

Proyecto Fin de Grado

Ingeniería en Tecnologías Industriales

Síntesis de piezas porosas de Fe_2O_3 / Al_2O_3 / TiO_2 para obtención eficiente de hidrógeno verde

Autor: Beatriz Guzmán Santos

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

**Dpto. Ingeniería y Ciencia de los Materiales y
del Transporte**

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Sevilla, 2022



Proyecto Fin de Carrera
Ingeniería en Tecnologías Industriales

Síntesis de piezas porosas de Fe_2O_3 / Al_2O_3 / TiO_2 para obtención eficiente de hidrógeno verde

Autor:

Beatriz Guzmán Santos

Tutor:

Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

Profesor titular

Dpto. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022

Proyecto Fin de Carrera: Síntesis de piezas porosas de Fe_2O_3 / Al_2O_3 / TiO_2 para obtención eficiente de hidrógeno verde

Autor: Beatriz Guzmán Santos

Tutor: Dr. Ing. Ranier Enrique Sepúlveda Ferrer

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2022

El Secretario del Tribunal

Agradecimientos

Comenzó todo un domingo de septiembre, en el cual mis padres me dejaron en una ciudad hasta ese momento totalmente nueva para mí. Ambos lloraban, porque sabían que su hija estaba empezando a caminar por sí sola, y hoy lloran porque saben que he alcanzado uno de mis objetivos. Gracias, papá y mamá.

Gracias a mi hermano por ser un ejemplo para seguir y ser el enlace de la persona que soy hoy en día.

Gracias a mis tíos y primos por animarme a continuar, y abrirme en muchas ocasiones los ojos a un mundo que ni yo veía.

Gracias a mis amigos por estar siempre sin estar presentes, y a los presentes por acompañarme en cada etapa.

Gracias a Ranier y a Javier por ser las guías de este proyecto y por brindarme todo lo que necesitaba.

Y por último gracias a Antonio por tener una paciencia infinita y por hacer de Sevilla mi casa.

El modelo energético actual es insostenible, debido a factores medioambientales y a la lenta regeneración o extenuación futura de los recursos disponibles. En adición, se han unido factores como la dependencia de recursos energéticos con otros países, que encarecen cada vez más los precios de las materias primas destinadas a producir energía. Es por esto, por lo que se hace necesario la exploración y desarrollo de otras vías alternativas, como las energías renovables. Una de las energías renovables con más potencial, es la conocida como hidrógeno verde.

Este escrito se inclina por un método de obtención de H_2 conocido como *steam iron process* (SIP), consistente en la reiteración de procesos redox a alta temperatura y baja presión, por su viabilidad existen abundantes líneas de investigación que persiguen las mejoras de este.

Por lo que, para lograr una atractiva eficiencia, se ha llevado a cabo un proceso experimental en el que se han fabricado materiales porosos dopados. Este proceso comienza con la síntesis de polvos de hematita, Fe_2O_3 y alúmina, Al_2O_3 para la fabricación de piezas porosas dopadas con distintos porcentajes de TiO_2 , seguidamente se aplicará del método de solidificación direccional *freeze casting* (FC) formando piezas porosas, que posteriormente serán analizadas.

El análisis de la morfología, estructura interna y propiedades en función de la composición de las piezas, se obtendrán realizando un conjunto de ensayos tales como el ensayo de Arquímedes, el uso de un microscopio óptico y el posterior procesado de la imagen con el software *JImage* y la obtención de parámetros característicos de las curvas de enfriamiento.

La información derivada de este estudio pondrá en juego la consecuente realización en otros estudios de ensayos redox con las muestras obtenidas, con el fin de valorar si la ejecución de este proceso es factible a la hora de obtención del hidrógeno verde.

The current energy model is unsustainable, due to environmental factors and the slow regeneration or future depletion of available resources. In addition, factors such as the dependence on energy resources with other countries have been added, which make the prices of raw materials used to produce energy more and more expensive. Therefore, it is necessary to explore and develop other alternative ways, such as renewable energies. One of the renewable energies with the most potential is known as green hydrogen.

This paper leans towards a method of obtaining H_2 known as the steam iron process (SIP), consisting of the repetition of redox processes at high temperature and low pressure, due to its viability there are abundant lines of research that pursue its improvements.

Therefore, to achieve an attractive efficiency, an experimental process has been carried out in which doped porous materials have been manufactured. This process begins with the synthesis of hematite, Fe_2O_3 and alumina, Al_2O_3 powders for the manufacture of porous pieces doped with different percentages of TiO_2 , then the freeze casting (FC) directional solidification method will be applied, forming porous pieces, which will later be analyzed.

The analysis of the morphology, internal structure and properties depending on the composition of the pieces, will be obtained by carrying out a set of tests such as the Archimedean test, the use of an optical microscope and the subsequent processing of the image with the JImage software. and the obtaining of characteristic parameters of the cooling curves.

The information derived from this study will put into play the consequent performance in other studies of redox tests with the samples obtained, to assess whether the execution of this process is feasible when obtaining green hydrogen.

Índice

Agradecimientos	vii
Resumen	ix
Abstract	xi
Índice	xiii
Índice de Tablas	xvi
Índice de Figuras	xviii
Notación	xxii
1 Introducción y objetivos	1
2 Marco teórico	5
2.1 <i>Freeze Casting</i>	5
2.2 <i>La solidificación de los materiales</i>	6
2.3 <i>Proceso de freeze casting</i>	10
2.3.1. Preparación de la dispersion	12
2.3.2. Solidificación controlada de la dispersión	13
2.3.3. Sublimación y Liofilización	13
2.3.4. Sinterización y reducción de la pieza en verde	13
2.3.5. Condiciones de porosidad	13
2.3.6. Factores que afectan a la porosidad	15
2.4 <i>Steam Iron Process</i>	17
2.4.1. Nociones conceptuales del proceso	18
2.4.2. Eficiencia del proceso	20
2.4.3. Chemical looping process	22
2.5 <i>Método de síntesis de la hematita</i>	23
3 Procedimiento experimental	11
3.1 <i>Materias primas y útiles de laboratorio usados.</i>	11
3.2 <i>Materias primas</i>	11
3.3 <i>Útiles de laboratorio</i>	11
3.4 <i>Etapas del procedimiento experimental</i>	16
3.5 <i>Mezcla de polvos nanométricos//Molienda</i>	18
3.6 <i>Proceso de freeze casting</i>	19
3.6.1. Preparación de la suspensión	19
3.6.2. Vertido de la suspensión y solidificación direccional.	20
3.6.3. Proceso de desmoldeo y posterior sublimación del canfeno	21
3.7 <i>Sinterización de las muestras</i>	22
3.8 <i>Análisis y caracterización de las muestras</i>	23
3.8.1. Ensayo de Arquímedes	23
3.8.2. Proceso previo a microscopía óptica	24
3.8.3. Microscopía óptica	25
3.8.4. Procesado de imágenes	25

3.8.5.	Validación de los resultados: Análisis de varianza de un factor y Test de Tukey	29
4	Discusión de los resultados obtenidos	30
4.1.	<i>Análisis de las curvas de enfriamiento durante freeze casting</i>	30
4.2.	<i>Caracterización de las muestras sinterizadas</i>	36
4.2.1.	Ensayo de Arquímedes	36
4.2.2.	Microscopía óptica	37
4.2.3.	Análisis de varianza de un factor y ensayo de Tukey	37
5	Conclusiones	40
6	Referencias	42

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Aditivos testados en FC y principales efectos observados. (Deville, 2008)	12
Tabla 3.1 Proporciones en tanto por ciento del peso de polvo y óxido de titanio.	19
Tabla 3.2 Masas de polvo y óxido de titanio que configuran la muestra.	19
Tabla 3.3 Masas de canfeno y ácido esteárico para elaborar la muestra.	20
Tabla 3.4 Relación entre el objetivo y los $\mu\text{m}/\text{PX}$.	27
Tabla 4.1 Nomenclatura designada.	30
Tabla 4.2 Velocidad de avance del frente de solidificación y gradiente de temperaturas.	32
Tabla 4.3 Cooling Rate.	32
Tabla 4.4 Diámetros de poro y pared para cada muestra.	33
Tabla 4.5 Valores del Ensayo de Arquímedes.	36
Tabla 4.6 Análisis de varianza del diámetro de poro de M-2.	38
Tabla 4.7 Análisis de diferencias significativas para diámetro de poro y diámetro de pared.	38
Tabla 4.8 Test de Tukey para M-2 (a) para el diámetro de poro (b) para el diámetro de pared.	38
Tabla 4.9 Test de Tukey para M-4 (a) para el diámetro de poro (b) para el diámetro de pared.	39
Tabla 4.10 Test de Tukey para M-6 (a) para el diámetro de poro (b) para el diámetro de pared.	39

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Evolución de las energías renovables entre el período de 2018 y 2022. (Red eléctrica española, 2022)	1
Figura 2.1 Micrografía realizada en SEM de la sección perpendicular al crecimiento direccional a 1550 °C con un 33,3 % vol. (Fukasawa et al., 2001)	5
Figura 2.2 Micrografía realizada en SEM de la sección paralela al crecimiento direccional 1550 °C. (Fukasawa et al., 2001)	6
Figura 2.3 Cambios de estado de la materia.	7
Figura 2.4 Espontaneidad termodinámica en función de la entalpía y entropía.	8
Figura 2.5 Formación de núcleos y crecimiento. (Universidad Tecnológica de Pereira, 2015)	8
Figura 2.6 Representación del cambio de fase de sólido a líquido con alta velocidad de nucleación. (Montes et al., 2014)	9
Figura 2.7 Representación del cambio de fase de sólido a líquido con baja velocidad de nucleación (Montes et al., 2014).	10
Figura 2.8 Crecimiento dendrítico simulado por medio de un ordenador, utilizando un método de autómatas celulares. (Dilthey et al., 1997)	10
Figura 2.9 Configuración de materiales porosos a través de solidificación direccional. (Deville et al., 2007)	11
Figura 2.10 Proceso esquematizado de freeze. (Gouws & Shortt, 2015)	11
Figura 2.11 Representación de una partícula al interaccionar con la fase líquida.	14
Figura 2.12 Evolución desde una interfaz celular a una plana.	15
Figura 2.13 Esquema de las técnicas del freeze casting y las microestructuras resultantes. (Shao et al., 2020)	16
Figura 2.14 Crecimiento con líquido vehicular canfeno. (Deville, 2008)	16
Figura 2.15 Evolución prevista en el consumo de energía.	17
Figura 2.16 Representación de la obtención del hidrógeno. (Norouzi & Fani, 2021).	18
Figura 2.17 Proceso de SIP (Peña et al., 2010).	19
Figura 2.18 Reactor de lecho fluido. (Lewandowski et al., 2019)	20
Figura 2.19 Pérdida de peso de la muestra tras la aplicación de 7 ciclos redox. (Lorente et al., 2008)	20
Figura 2.20 Representación de la variación de la masa de la muestra en ciclos redox a diferentes condiciones de temperatura. (Lorente et al., 2008)	21
Figura 2.21 Representación de la variación de la masa de la muestra en ciclos redox a diferentes condiciones de presión. (Lorente et al., 2008)	21

Figura 2.22 Cambios de peso de una muestra dopada de Fe ₂ O ₃ bajo condiciones isoterma. (Lorente et al., 2008)	21
Figura 2.23 Cambio de peso de una muestra dopada de Fe ₂ O ₃ bajo condiciones redox (Lorente et al., 2008).	22
Figura 2.24 Esquema del proceso de Chemical Looping. (F. Li et al., 2011)	22
Figura 2.25 (a)Variación del volumen específico de piezas de hierro dopadas con TiO ₂ (b) Velocidad de oxidación de piezas de hierro dopadas con TiO ₂ en múltiples ciclos.	23
Figura 2.26 Síntesis de la hematita a través del método de precipitación. (Lassoued et al., 2017)	23
Figura 2.27 Esquema del proceso sol-gel. (Sauceda, 2014)	24
Figura 3.1 Incubadora Incu-Line VWR.	11
Figura 3.2 Incubadora de laboratorio INCU-Line IL.	12
Figura 3.3 Molde cilíndrico para la muestra con una base de cobre.	12
Figura 3.4 Baño con termostato de inmersión DIGITERM 200.	12
Figura 3.5 Termómetro de cuatro canales con almacenamiento de datos HH-521BT.	13
Figura 3.6 Agitador magnético con placa calefactora IKAMAG RCT.	13
Figura 3.7 Calibre digital.	13
Figura 3.8 Baño de ultrasonidos USC-TH de VWR.	14
Figura 3.9 Balanza de precisión Ohaus AV212.	14
Figura 3.10 Esmerilladora Knuth-Rotor 2 y 3 de Struers.	14
Figura 3.11 Pulidora de disco Struers Labopol-6.	15
Figura 3.12 Microscopio óptico metalográfico Nikon MA100N.	15
Figura 3.13 Horno tipo mufla Carbolite.	15
Figura 3.14 Máquina de corte de precisión Struers.	16
Figura 3.15 Balanza de precisión Ohaus Explorer Pro.	16
Figura 3.16 Diagrama de bloques del procedimiento seguido en laboratorio.	17
Figura 3.17 Molino de bolas (a) cerrado (b) abierto.	18
Figura 3.18 Dispositivo para hacer rotar el molino de bolas.	19
Figura 3.19 Taladro del soporte en el que se realiza FC.	21
Figura 3.20 Muestra solidificando direccionalmente en el interior de la incubadora.	21
Figura 3.21 Etapas de la sinterización.	22
Figura 3.22 Pieza sinterizada.	23
Figura 3.23 Molde de empastillado.	24
Figura 3.24 Imagen extraída del telescopio.	26
Figura 3.25 Imagen recortada.	26
Figura 3.26 Imagen binarizada.	27
Figura 3.27 Imagen retocada.	28
Figura 3.28 Imágenes extraídas (a) tamaño de poro (b) tamaño de pared.	28
Figura 3.29 Histogramas (a) tamaño de poro (b) tamaño de pared.	28
Figura 4.1 Curva de enfriamiento de la muestra M-2.	31
Figura 4.2 Efecto causado por el gradiente de temperatura y la velocidad del frente de solidificación en la	

morfología y la microestructura. (Baghjari & AkbariMousavi, 2014).	35
Figura 4.3 Relación de la velocidad de avance y el gradiente de temperatura.	36
Figura 4.4 Micrografías de las distintas composiciones a distintas alturas.	37

Notación

Fe_2O_3	Hematita
Al_2O_3	Alúmina o óxido de Aluminio
TiO_2	Óxido de Titanio (IV) o dióxido de Titanio
SIP	<i>Steam Iron Process</i>
FC	<i>Freeze Casting</i>
ICFBR	<i>Internal Circulating Fluidized Bed Reactor</i>
D	Masa en seco
S	Masa sumergida
M	Masa mojada
h_0	Altura del Green Body
h_f	Altura de la muestra sinterizada
CR	Cooling Rate o velocidad de enfriamiento
v	Velocidad de avance del frente de solidificación
G	Gradiente de temperatura del frente de solidificación
Gb	Energía libre de Gibbs
H	Entalpía
S	Entropía
T_F	Temperatura de fusión
σ_{sp}	Energía libre entre la interfaz solido-partícula
σ_{lp}	Energía libre entre la interfaz líquido-partícula
σ_{lp}	Energía libre entre la interfaz sólido-líquido

1 INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El incremento de la energía demandada está satisfecha primordialmente por el uso de combustibles fósiles, que implican dificultades tales como vulnerabilidad energética a causa de la dependencia con otros países, agotamiento de los recursos, dificultad de abasto y problemas medioambientales. Desdibujándose gradualmente una escena futura de crisis energética. Por ello, como se observa en la Figura 1.1 la tendencia del uso de energías renovables está siendo cada vez mayor mientras que la de las no renovables decrece.

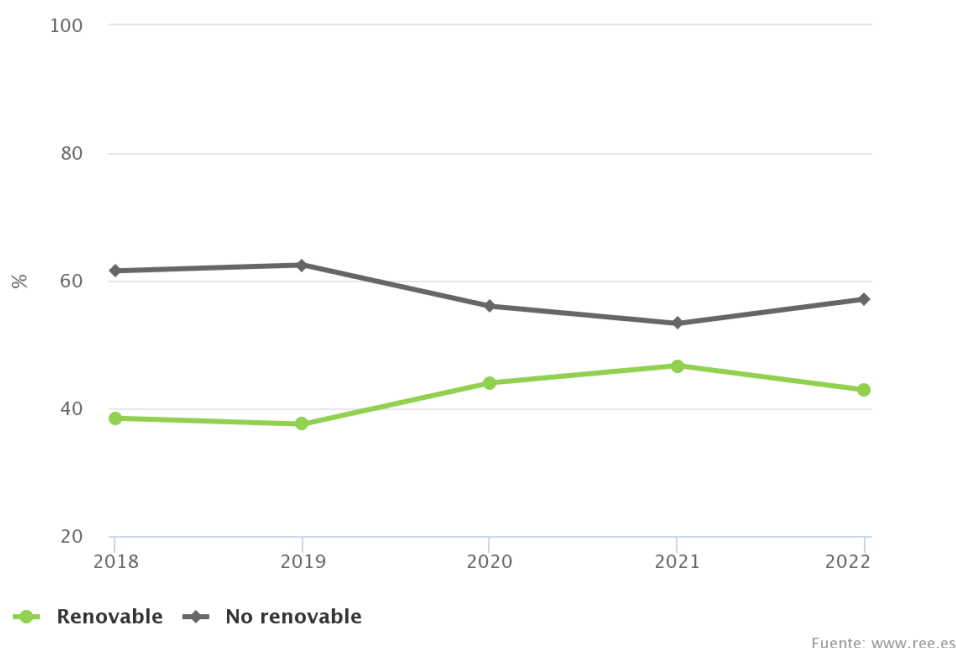


Figura 1.1 Evolución de las energías renovables entre el período de 2018 y 2022. (Red eléctrica española, 2022)

En este contexto se espera que las energías renovables sean capaces de un futuro satisfacer el consumo energético que demanda la población y paralelamente alcanzar el equilibrio medioambiental. Por lo que diferentes alternativas han ido surgiendo, en la que destaca el hidrógeno verde.

El hidrógeno puede conseguirse a través de diferentes vías, en las que destacan; la pirólisis y gasificación en la que a través de reacciones químicas transforman combustible en hidrógeno, pero estas liberando CO_2 en el proceso, conllevando a su captura y almacenamiento. No obstante, existen métodos cuyas emisiones de CO_2 son nulas como los procesos de electrólisis, electrolisis y termólisis en la que se produce la división de la molécula de agua a través de energía eléctrica, fotones y térmica respectivamente (Wang, 2012). Respecto a la termólisis, la descomposición de la molécula de agua aplicando temperatura es muy complicada, ya que se debe alcanzar temperaturas de aproximadamente 3000 K, por lo que se recurre a ciclos químicos.

En el presente texto se ha desarrollado un proceso termolítico químico para la obtención de energía, denominado como *Steam Iron Process* (SIP) consiste en un proceso cíclico químico gracias al cual podemos conseguir energía a través de la reducción de energía a través de una composición en este caso de partículas sol-gel de Fe_2O_3 y Al_2O_3 (Kierzkowska et al., 2010)

Este proceso presenta problemáticas debido a que durante el proceso químico la morfología y la reactividad del hematita usada se deteriora rápidamente, densificándose y perdiendo drásticamente superficie de reacción. Por ello, algunas investigaciones sujetan que la adición de sustancias como TiO_2 , incrementan la reactividad y la vida útil de la materia usada. Además, el uso de estas partículas combinado con *freeze casting* favorece la

creación de poros mejorando la resistencia a la sinterización conduciendo a la mejor difusión entre partículas (F. Li et al., 2011).

Con todo esto, el objetivo principal de este trabajo, empleando conocimientos desarrollados anteriormente, es la de obtener materiales porosos de hematita a través de la técnica FC, con la adición de distintos porcentajes de dopante inerte TiO_2 , para después someterlo al proceso SIP y analizar la eficiencia del proceso.

2 MARCO TEÓRICO

2.1 Freeze Casting

El *freeze casting* (FC) o también conocido como solidificación direccional es un método utilizado en la fabricación de materiales porosos, que consiste en el enfriamiento de una dispersión de partículas en el líquido vehicular, hasta que esta solidifique. La morfología y tamaño de los poros que configura la pieza vienen determinados por las variables que interceden en el proceso de elaboración.

Las primeras observaciones realizadas de estructuras a consecuencia de una congelación tienen origen al menos un siglo atrás. Sin embargo, el primer caso analizado desde el rigor científico data en 1954 (Maxwell et al., 1954). En dicho artículo la meta es conseguir a partir de polvos refractarios, unas palas de turbocompresor. El experimento dio lugar a una pieza porosa a causa de la formación de carburo de titanio, que paradójicamente es contrario a la estructura densa que se deseaba conseguir. A pesar de no obtener los resultados esperados, se logró abrir una vía a una metodología capaz de desarrollar piezas porosas.

No fue hasta principios del siglo XXI cuando este proceso comienza a tomar relevancia en otras investigaciones. Aprovechando la porosidad resultante del FC Fukasawa elaboró un artículo que se basa en la configuración de fundiciones de alúmina direccionalmente porosas (Fukasawa et al., 2001).

Estas suspensiones tenían como base agua y una fracción en volumen de alúmina de rango entre el 30 y el 40%. La suspensión se introducía en un molde de fluorresina con una base metálica y tomándose el control del crecimiento a través de un baño de etanol con una temperatura que rondaba los $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. En la Figura 2.1 se puede observar la sección perpendicular al crecimiento direccional, mientras que en la Figura 2.2 se aprecia en cambio el crecimiento de forma paralela al plano del crecimiento a distintos aumentos.

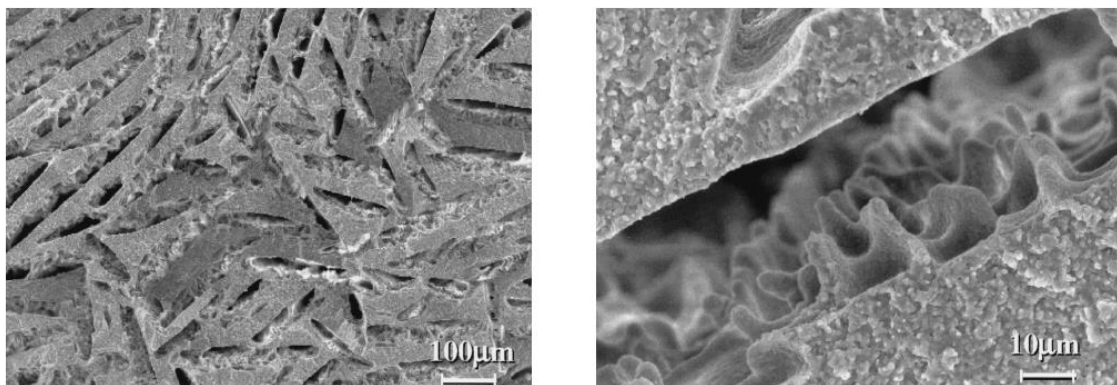


Figura 2.1 Micrografía realizada en SEM de la sección perpendicular al crecimiento direccional a $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un 33,3 % vol. (Fukasawa et al., 2001)

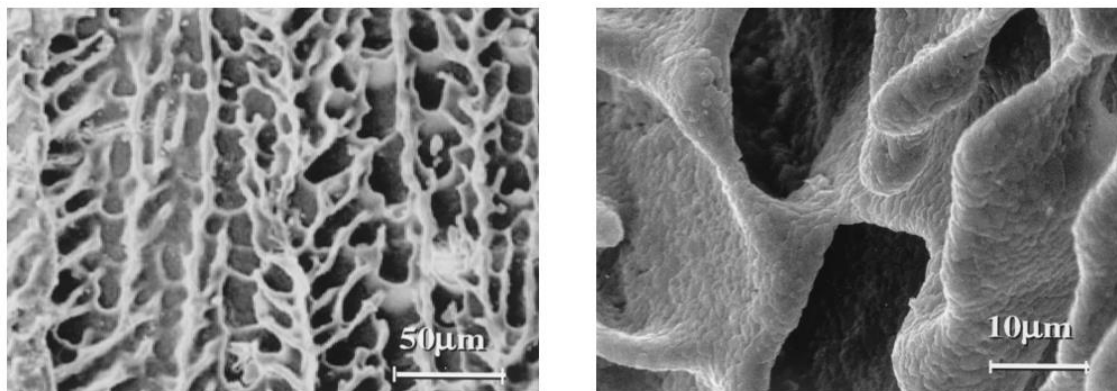


Figura 2.2 Micrografía realizada en SEM de la sección paralela al crecimiento direccional 1550 °C. (Fukasawa et al., 2001)

Desde entonces las investigaciones que involucran este proceso no han dejado de experimentar un crecimiento considerable, gracias a que la metodología de este proceso es de gran utilidad para otros campos de la ciencia.

Hay que destacar que, en los primeros experimentos ejecutados, el agua era usada como líquido vehicular. Pero diversas investigaciones desarrollaron que el canfeno presenta ventajas como una mayor temperatura de solidificación que capacita realizar el experimento a temperatura ambiente, además con su uso se puede eliminar la etapa del proceso de quemado del aglutinante y el período de tiempo del proceso es menor (Araki & Halloran, 2004).

Una investigación exhibe que el nácar con excelentes propiedades mecánicas, particularmente destacando la dureza a través del proceso de FC, como resultado del ensamblaje se puede conseguir estructuras porosas potencialmente similares al tejido óseo, pero mecánicamente mas resistentes, además de optimizar otras propiedades. (Hunger et al., 2013).

En adición, es importante señalar que la estructura porosa que se forma es consecuencia de factores críticos en el proceso de elaboración como el uso de un sistema acuoso o no, los efectos causados por los aditivos o las condiciones en las que se realiza el FC. (W. L. Li et al., 2012)

En la actualidad recientes estudios perpetúan este proceso a la hora de configurar piezas porosas como Lloreda-Jurado quien a partir de una suspensión de Fe_2O_3 dopada con Aluminio y Cesio y base acuosa de canfeno, efectúan FC para conseguir una pieza porosa solidificada unidireccionalmente. Este artículo experimental logra reducir significativamente la densificación, gracias a los dopantes y además la adición de Al_2O_3 evita la formación de una capa Fe_3O_4 , disminuyendo consigo la tasa de reoxidación en el proceso de redox. (Lloreda-Jurado et al., 2021).

2.2. La solidificación de los materiales

El asimilar los conocimientos físicos más básicos con relación al cambio de estado a la materia, logrará la consecución de un entendimiento pleno del proceso de *freeze casting*.

La materia puede presentarse en tres estados, estos estados son: sólido, líquido y gaseoso, representados en la Figura 2.3. El estado de agregación de la materia dependerá de las condiciones ambientales a la que se vean

sometidos, variando la temperatura o presión la materia puede presentar varios estados, esto es a causa de la unión de las partículas que la configuran.

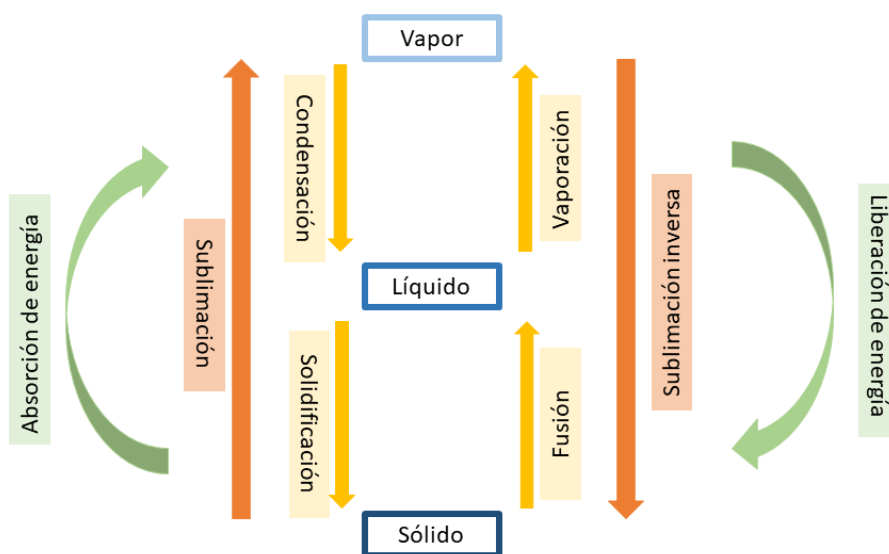


Figura 2.3 Cambios de estado de la materia.

En el freeze casting el proceso que se produce es el cambio de estado de sólido a líquido, conocido como solidificación. Y dependerá de parámetros como la microestructura que conforma el material, las propiedades, el tiempo, etc.

En concordancia con la teoría cinética-molecular, el aumento de la temperatura conlleva el aumento también de la energía cinética de sus partículas. Estas adquieren mas movilidad venciendo la cohesión de los enlaces de estas. Por lo que, se produce un cambio de estado, la temperatura se mantiene invariante, ya que el intercambio energético alimenta el paso de estado de uno a otro.

El proceso de transformación de fase será viable en términos termodinámicos cuando el estado que tiene lugar al final tenga una menor energía libre de Gibbs (G_b). La energía libre de Gibbs viene definida en la Ecuación 2.1 Siendo H , entalpía y S entropía.

$$\Delta G_b = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

Por lo cual siempre que se dé la condición de que la energía de Gibbs sea negativa el proceso será espontáneo, dándose diferentes situaciones de entalpías y entropías negativas y positivas. En la Figura 2.4 se representan los

casos posibles que se pueden dar en función del signo de la entropía y entalpía.

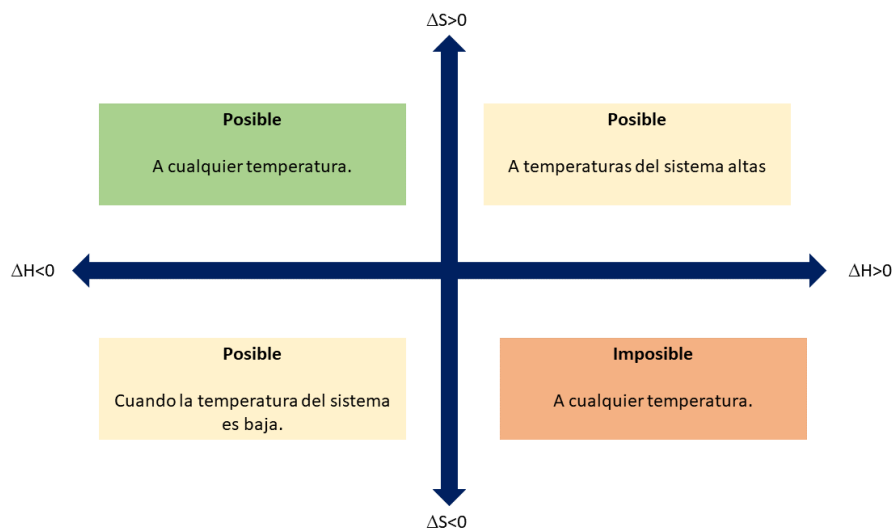


Figura 2.4 Espontaneidad termodinámica en función de la entalpía y entropía.

Durante el proceso de transformación de fases en la mayoría de los materiales podemos distinguir dos etapas claramente diferenciadas. Nucleación y crecimiento. Ambos procesos transcurren de manera simultánea en el mismo sistema, es decir en algunas partes del sólido se puede producir la nucleación mientras que en otros lugares transcurre el llamado crecimiento.

▪ Nucleación

En cuanto a la nucleación se van conformando colonias de átomos, con una estructura y disposición característica y a medida que transcurre el paso del tiempo crece, como puede verse representado en la Figura 2.5. Además, la nucleación puede ser homogénea o heterogénea.



Figura 2.5 Formación de núcleos y crecimiento. (Universidad Tecnológica de Pereira, 2015)

- Nucleación homogénea. Tiene lugar en cualquier punto del sistema. Si se trata de una solidificación cristalina, los átomos se encuentran en constante agitación y al enfriarse este movimiento se irá atenuando, formando pequeños agrupamientos denominados embriones, que comenzarán la etapa de crecimiento. (Montes et al., 2014)
- Nucleación heterogénea: son procesos que se ven favorecidos por heterogeneidades que están presente en el sistema, como son límites de grano, impurezas u otro tipo de defectos, recibiendo estos el nombre de agentes nucleantes. Esta nucleación es más complicada de estudiar y predecir. (Montes et al., 2014)

▪ Crecimiento

La etapa de crecimiento se inicia una vez que el embrión ha superado el radio crítico y ha pasado a ser estable. La fuerza impulsora de la etapa es la energía libre que conlleva el aumento de radio.

Como se ha comentado los procesos de nucleación y crecimiento, ocurren al mismo tiempo, a pesar de esto siempre dominará uno de los dos. A medida que se produce el crecimiento de los embriones, la fracción de volumen no transformada es menor, consecuentemente la nucleación es menor debido a que este proceso solo tiene lugar en las zonas no transformadas por lo cual la etapa de crecimiento será menor.

El proceso de crecimiento tiende a ser complejo y no implica un crecimiento regular y uniforme, dependiendo vigorosamente del modo de extracción de calor.

- a) Alta velocidad de nucleación. Cuando la aparición de núcleos se origina de una manera rápida, es a causa de que la temperatura del líquido en torno al núcleo es superior a la del líquido, y a su misma vez a T_F . Es decir, el núcleo se encuentra en el seno del líquido y cede calor latente al líquido del entorno inmediato. Al poseer todo el líquido una distribución térmica similar, el crecimiento del núcleo es el mismo en todas direcciones, es decir regular como se puede apreciar en la Figura 2.6 Además, el proceso será lento a causa de $T > T_F$.

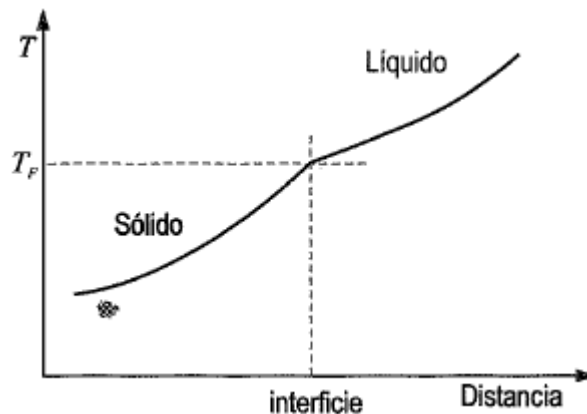


Figura 2.6 Representación del cambio de fase de sólido a líquido con alta velocidad de nucleación. (Montes et al., 2014)

Cuando la formación del núcleo es heterogénea, es decir la formación se origina en las paredes del recipiente, el crecimiento es un proceso acelerado.

- b) Baja velocidad de nucleación. Se produce a causa de un subenfriamiento previo a la formación del sólido, dando lugar a un crecimiento irregular y estructuras dendríticas. Al ser la cantidad de embriones formados pequeña, la cantidad absorbida por el líquido será menor, entonces habrá zonas que alcancen temperaturas inferiores a T_F y no solidifiquen. Se representa en la Figura 2.7

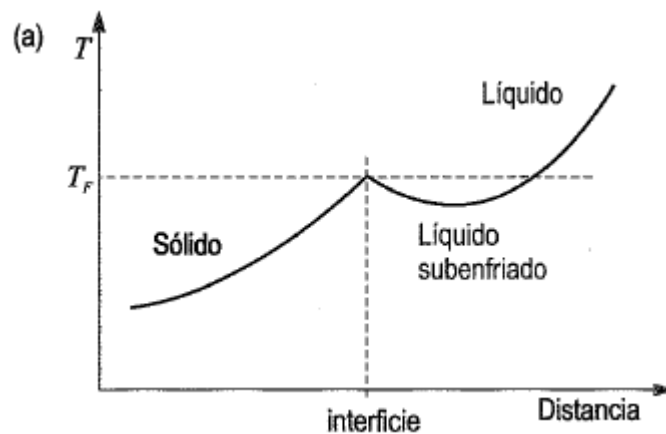


Figura 2.7 Representación del cambio de fase de sólido a líquido con baja velocidad de nucleación (Montes et al., 2014).

Este proceso de crecimiento da lugar a una estructura muy característica denominada *dendrita* reflejado en la Figura 2.8. El origen de esta estructura es causa a que el líquido subenfriado es capaz de absorber el calor latente que se produce durante la solidificación dando lugar a brazos, formados a causa del gradiente térmico.



Figura 2.8 Crecimiento dendrítico simulado por medio de un ordenador, utilizando un método de autómatas celulares. (Dilthey et al., 1997)

2.3. Proceso de freeze casting

El *freeze casting* es una técnica que se basa en el aprovechamiento de la solidificación de un solvente altamente anisotrópico, en una suspensión bien dispersa. El principal objetivo es dar forma a una cerámica porosa de una manera controlada, debido a que la microestructura interna y la porosidad pueden ser controladas a través de las distintas variables que intervienen.

Al someter la suspensión a un gradiente de temperatura en una dirección como se aprecia en la Figura 2.9, se forman núcleos en un lado de la suspensión y creciendo en dirección al gradiente (Krauss Juillerat et al., 2011). Los cristales serán capaces de distribuir las partículas de cerámica suspendidas existentes.

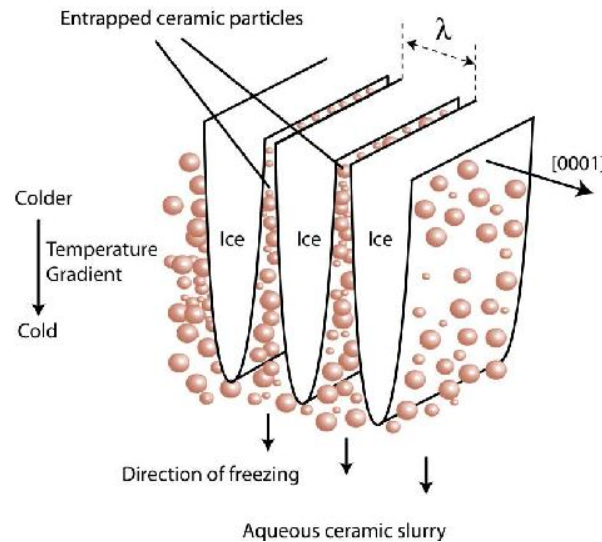


Figura 2.9 Configuración de materiales porosos a través de solidificación direccional. (Deville et al., 2007)

Esta técnica tiene cuatro etapas claramente diferenciadas. Estas son: la preparación de la suspensión, solidificación, sublimación y sinterización.

La primera etapa es la de suspensión, preparada con un líquido vehicular y partículas sólidas. Tras esto, comienza la etapa de solidificación, en la que se produce la formación de cristales del líquido vehicular en un ambiente controlado, resultando la denominada pieza verde. Posteriormente, sucede la sublimación del líquido vehicular, en la que se configura la estructura porosa a la que queremos llegar, al final de esta etapa la pieza recibe el nombre de estructura liofilizada. Por último, la pieza pasará a sintetizarse, en un horno, controlándose la temperatura y el tiempo en él, denominándose la pieza obtenida como pieza sinterizada. El proceso se esquematiza en la Figura 2.10.

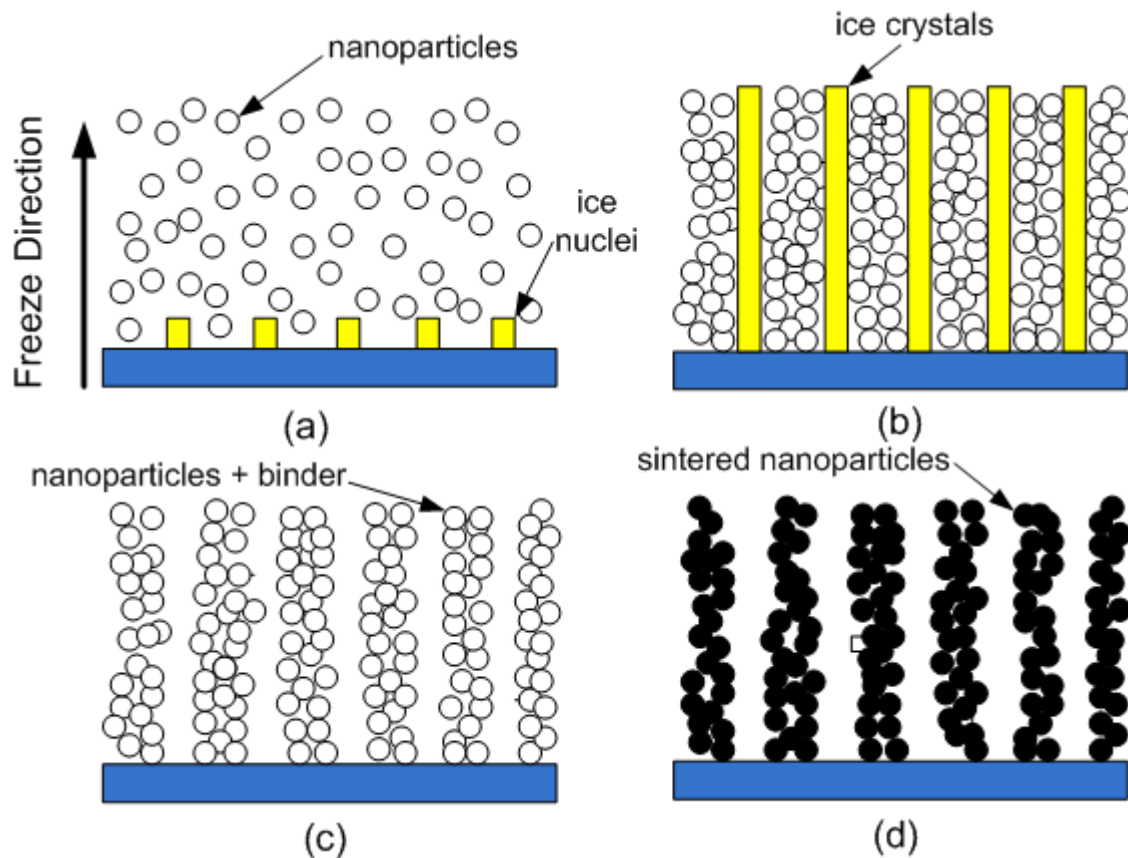


Figura 2.10 Proceso esquematizado de freeze. (Gouws & Shortt, 2015)

2.3.1. Preparación de la dispersion

La dispersión se conforma con el polvo del material, el líquido vehicular y para modificar las propiedades se pueden introducir aditivos. En la Tabla 2.1 podemos observar algunos aditivos usados para la configuración de piezas.

Tabla 2.1 Aditivos testados en FC y principales efectos observados. (Deville, 2008)

Additive	Solvent	Effect
1-propanol	Water	Change of ice crystals morphology
Antifreeze protein	Water	Reduction of ice crystal size, control of ice nucleation
Dextran	Water	Reduce ice crystal size, probably due to an increase of viscosity
Block copolymers	Water	Change of ice lattice parameters. Inhibition of recrystallisation
Ethanol	Water	Change crystals dimensions and spacing
γ -cyclodextrin	Water	Reduce ice crystal size
Gelatin	Water	Suppress dendritic growth of ice crystals. Reduce ice crystals size
Glycerol	Water	Reduction of ice crystal size
PEG	Water	Minor effect on ice crystals size
PS	Camphene	Change camphene crystals morphology
PVA	Water	Reduction of ice crystals size
Sodium chloride	Water	Change the morphology of ice crystals
Sucrose	Water	Suppress dendritic growth of ice crystals
Trehalose	Water	Change the morphology of ice crystals
Zirconium acetate	Water	Faceting of ice crystals

En esta etapa recae la relevancia, a que se han de seguir ciertas consideraciones para que el proceso FC tenga éxito. Inicialmente, una de las características que ha de cumplir es que la mezcla tiene que ser homogénea, es decir deben de estar uniformemente distribuidas.(Marçal & Louro, 2016). Además, el líquido vehicular es también un factor determinante para la obtención de la pieza y el resultado será función de este.

El proceso de preparación es similar a otro tipo de experimentos en los cuales se utilizan suspensiones coloidales, las porosidades de la pieza pueden ser controladas a través de la variación de cantidad de sólidos incluida en la suspensión para obtener la viscosidad de la mezcla deseada, el punto de solidificación adecuado y unas propiedades óptimas del material.

Es común usar valores entre el 10 y el 40 % de polvo nanométrico, en función de la porosidad que se desea conseguir en el experimento (Deville et al., 2007).

El líquido vehicular comúnmente usado para la formación de los materiales porosos ha sido el agua, como se refleja en investigaciones anteriores (Zhang et al., 2013) Aunque también se sigue usando en artículos recientes (Qi et al., 2021). En este documento el líquido vehicular usado será canfeno ya que la elección del líquido vehicular determinará tendrá influencia en la solidificación y sublimación.

2.3.2. Solidificación controlada de la dispersión

En la etapa conocida como solidificación se produce la formación de la arquitectura porosa que va a conformar la pieza.

En el transcurso de esta fase se produce la formación de cristales de solvente que, con las condiciones dadas, crecen en el interior de la suspensión. En cuanto a las partículas cerámicas que se encuentran en la suspensión, son expulsadas por el frente de solidificación del disolvente, quedando atrapadas entre los cristales.

Para llevar a cabo este proceso, se vierte la dispersión en un molde al cual se le induce un enfriamiento que lleva a una solidificación direccional.

Las condiciones para que se produzca la solidificación vienen determinadas por el disolvente elegido. Por ejemplo, en el caso del agua se requieren temperaturas inferiores a los 0 °C, mientras que para el canfeno es suficiente con temperatura ambiente, debido a que su punto de fusión se encuentra en un rango de entre 44 y 48 °C. (Deville et al., 2007)

2.3.3. Sublimación y Liofilización

Cuando se alcanza la solidificación completa, la muestra que se obtiene se encuentra en unas condiciones de temperatura y presión reducidas, vienen determinadas por el solvente usado. El solvente es transformado al estado gaseoso, generando porosidad donde estaban los cristales de solvente y obteniendo a su vez una estructura porosa.

Con el uso de agua se puede utilizar un liofilizador convencional, se permite la congelación y deshidratación de las muestras para que se conserven de forma prolongada sus características organolépticas. En el caso del canfeno, la presión de vapor es de 1,3 kPa, es decir es bastante alta para sublimar a temperatura ambiente, no requiriendo ningún equipo concreto. (Deville et al., 2007).

La muestra que se obtiene de esta etapa se conoce como en verde.

2.3.4. Sinterización y reducción de la pieza en verde

Una vez que ha desaparecido todo el disolvente de la pieza en verde, se recurre a la sinterización cuyo objetivo es densificar la muestra que se ha obtenido durante el proceso, en el transcurso de este se dan temperaturas próximas a la de la fusión del material, pero sin llegar a él con el objetivo es conseguir la difusión de las partículas, que funden sus paredes, y al enfriar las paredes cohesionan y adquieren la resistencia mecánica necesaria. (Wu et al., 2022)

El cuerpo en verde se sinteriza convencionalmente generalmente, ya que la pieza en verde no es capaz de resistir la sinterización asistida. Durante esta etapa, se eliminan también las microporosidades de las zonas de las paredes, pero se conservan las microporosidades generadas por los cristales del solvente

El material contiene una cantidad generalmente inferior al 5% de aditivos, por lo que no es necesario la mayoría de las veces el quemado del aglutinante, que en ocasiones presenta daños en el material a la hora de removerlos en el horno. (Deville et al., 2007).

2.3.5. Condiciones de porosidad

En primer lugar, trataremos las dos condiciones que se deben de dar para la formación de piezas porosas creadas por el método de FC.

Las partículas de la dispersión tienen que ser rechazadas por el frente de solidificación del líquido vehicular o disolvente, que en nuestro caso puede tratar de agua, canfeno, etc. Estas partículas quedan atrapadas entre sus

cristales. Por lo que, desde el punto de vista de la termodinámica, la tensión superficial que existe entre partículas ha de ser mayor que el sumatorio de las tensiones entre sólido-líquido y las de partícula líquido, que se refleja en la Ecuación 2.2. Esta expresión es válida para bajas velocidades de solidificación cuando el sistema se acerca ligeramente al equilibrio. (Deville et al., 2007)

$$\Delta\sigma = \sigma_{sp} - (\sigma_{pl} + \sigma_{sl}) \quad (2.2)$$

Donde

- σ_{sp} : energía libre entre la interfaz sólido-partícula
- σ_{lp} : energía libre entre la interfaz líquido-partícula
- σ_{sl} : energía libre entre la interfaz sólido-líquido

Este proceso se refleja esquematizado en la Figura 2.11

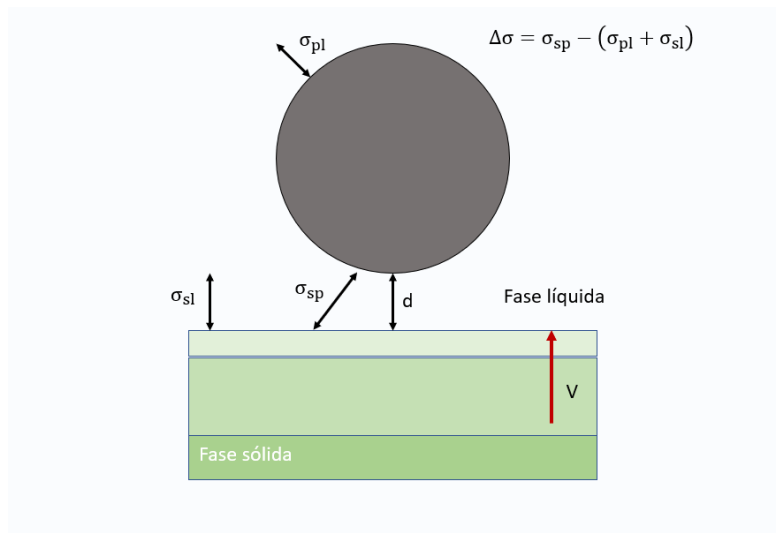


Figura 2.11 Representación de una partícula al interactuar con la fase líquida.

Cuando se dan altas velocidades de solidificación debe tenerse en cuenta la cinética. Ya que existe una película en estado líquido entre el frente y la partícula, cuya meta es mantener un transporte constante de las moléculas incorporadas. (Deville et al., 2007)

En el proceso de incremento de la velocidad, el espesor de la película d , decrementará a causa de las fuerzas de arrastre. Llegando a alcanzar un parámetro conocido como la velocidad de crecimiento del frente sólido, v_c , que puede ser calculada con la Ecuación 2.3. Cuando la velocidad de crecimiento toma un valor por encima del espesor de la película no es suficiente y no permite el flujo necesario de partículas suficientes para tener al cristal incrementándose tras la partícula, por lo que se queda atrapada por el cristal.

$$v_c = \frac{\Delta\sigma d}{3 \eta R} \left(\frac{a_0}{d} \right)^z \quad (2.3)$$

Siendo función del tamaño de partícula (radio, r), viscosidad de la película, grosor de la película y variación de la energía descrita.

Otra condición de notoria relevancia es la morfología que presenta el frente del sólido. La manera de interactuar del frente sólido con las partículas será determinante para el éxito o fracaso del experimento. Existiendo dos tipos de frente, que se observa su evolución en la Figura 2.12.

- Interfaz plana: este frente se caracteriza por presentar una geometría plana, su comportamiento se basará en rechazar las partículas y estas se consolidarán al lado de la muestra al finalizar la solidificación.

- Interfaz celular: presenta una morfología irregular y si las partículas son expulsadas por el frente de solidificación, es necesario que queden introducidas en los brazos del frente, quedando una forma celular, lamelar o detritica. Estas irregularidades tienen como origen el efecto Mullins- Serenka (Sekerka, 1965).

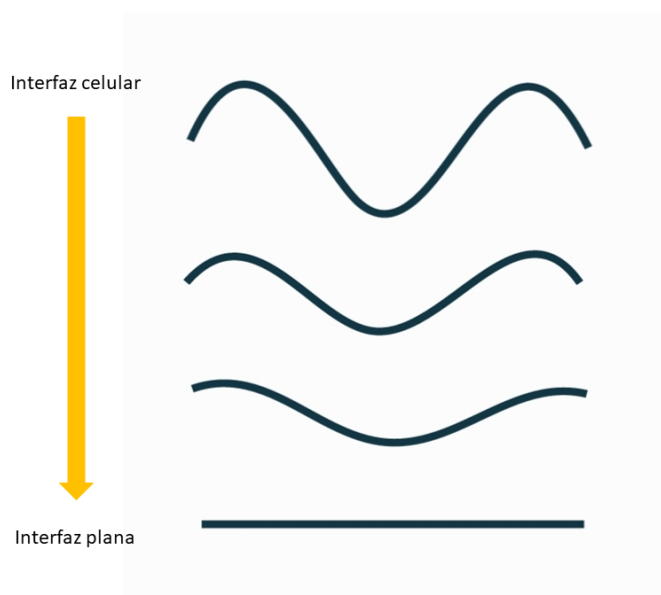


Figura 2.12 Evolución desde una interfaz celular a una plana.

2.3.6. Factores que afectan a la porosidad

Un punto fuerte de esta técnica es su flexibilidad, ya que variando algunas características de la suspensión, como puede ser la fracción de partículas o los aditivos, o cambiando la forma de solidificación, ya sea la técnica, temperatura o molde, el tamaño y forma de los poros pueden ser ajustados. Se puede distinguir dos grandes categorías de factores que determinan la configuración de la porosidad que ha de tener la muestra.

- Factores químicos: ellos son los que por su elección afectan la composición química de la muestra tales como el líquido vehicular, las partículas, cualquier aglutinante o incluso un aglutinante o un aditivo adicional.
- Condiciones operativas: son las acciones que se llevan a cabo en el proceso de FC. Destacan el perfil de temperaturas, la atmósfera, el material y diseño del molde, etc.

Los factores vienen determinados en función de la estructura final que se desea obtener. Una vez que se establece los materiales a usar, el control recae sobre todo en las condiciones operativas que configurarán la pieza.

Ahora vamos a desarrollar algunas de las más destacables.

Diseño del molde

La influencia del molde sobre la pieza es importante, debido a que el diseño y propiedades que lo caracterizan tendrán una función importante en el enfriamiento y la estructura de este. La solidificación que sufre el disolvente libera una cantidad de calor latente importante. En adición, las tensiones residuales originadas en la congelación pueden tener un comportamiento crítico. Por todo esto, se persigue el control durante la solidificación a través del uso de materiales aislantes y termoconductores durante el diseño del molde.

En la Figura 2.13 se pueden apreciar distintos tipos de moldes usados durante la solidificación direccional, en función de la microestructura que se desea conseguir.

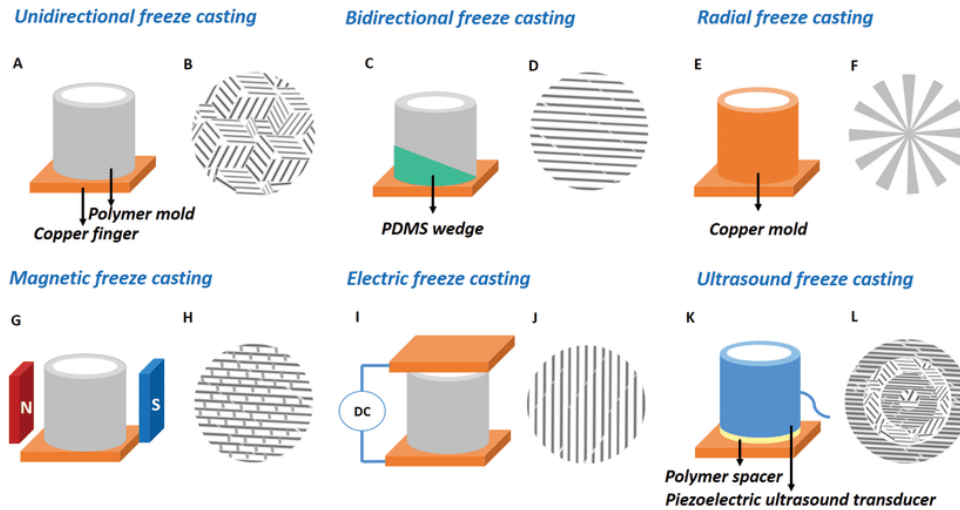


Figura 2.13 Esquema de las técnicas del freeze casting y las microestructuras resultantes. (Shao et al., 2020)

Composición de la suspensión coloidal

El disolvente desempeña una función importante en la pieza que se desea fabricar. Uno de los medios mas usados ha sido el agua debido a su bajo coste y a su bajo impacto ambiental. El canfeno también es ampliamente usado, siendo el disolvente usado en esta línea de investigación presentando características diferentes a las presentadas por el agua, en la Figura 2.14 se puede observar el crecimiento descrito.

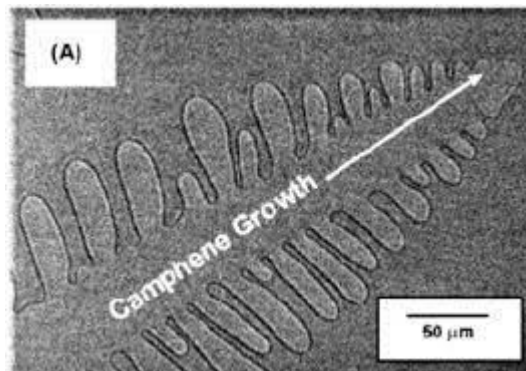


Figura 2.14 Crecimiento con líquido vehicular canfeno. (Deville, 2008)

La concentración de las partículas adicionadas en la suspensión influye en la formación de la porosidad de la pieza, afectando a la viscosidad que tomará partida en el rechazo o encapsulación en el entorno del frente sólido.

Velocidad de solidificación y gradiente térmico

La velocidad del frente sólido es uno de los parámetros con mayor peso en cuanto a la formación de la estructura porosa.

La relación que se establece entre la velocidad del frente de solidificación se refleja en la siguiente Ecuación 2.4.(Scotti & Dunand, 2018)

$$\lambda = C_1 \cdot v^k \quad (2.4)$$

Donde

- λ : espesor entre las láminas del cristal.
- k : rango entre (-0.03,-1.3).
- C_1 : es una constante.

Por lo que de la Ecuación 2.4, se puede concluir que el espesor de la lámina será menor al aumentar la velocidad del frente de solidificación.

2.4. Steam Iron Process

El hidrógeno ha sido como una solución potencial para el futuro como un combustible limpio. Pero sus intentos de alzarse se vieron frustrados a causa de las abundantes reservas de petróleo, y su precio bajo y el progreso de los coches eléctricos.

Sin embargo, la situación ha dado un giro dirigiéndose por la vía del uso de gases energéticos sostenibles que como se prevé, la segunda mitad del S.XXI experimentará un cambio drástico como se observa en la Figura 2.15 (Guilera et al., 2020).

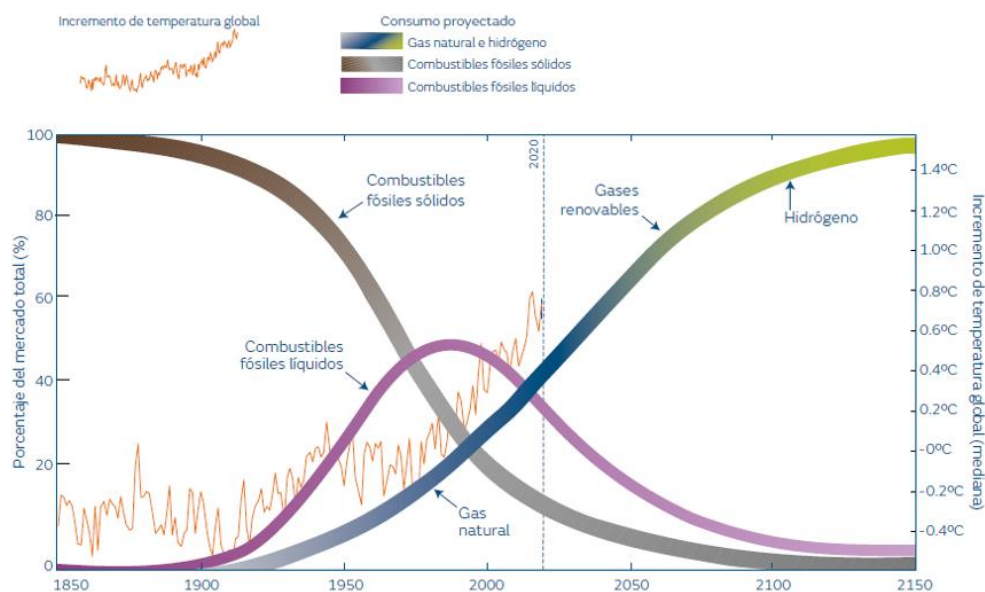


Figura 2.15 Evolución prevista en el consumo de energía.

El hidrógeno se puede conseguir a través de metodologías diferentes. En la que destaca el reformado de hidrocarburos y metanol. Actualmente, es la metodología más barata que existe, y es la usada en la producción, y consiste en hacer reaccionar metano CH₄ con vapor de agua H₂O, como se refleja en la Ecuación 2.5.



Sin embargo, el alto precio del petróleo y el gas natural, que no deja de incrementarse, hace necesario la búsqueda de otras fuentes capaces de satisfacer la demanda energética que hoy en día recae sobre la sociedad. Una técnica que se presenta como prometedora es la gasificación de carbón en combinación con la reacción de desplazamiento del agua (Water Gas Shift Reaction), pero para la producción de hidrógeno a mayor escala se hace necesario la purificación del hidrógeno que se haya obtenido, lo que hace elevar el precio exponencialmente, además de los peligros medioambientales que presenta. Por tanto, es necesario abordar otros procesos.

Uno de los procesos, con mayor éxito en la actualidad del cual hay numerosos estudios es conocido como el *steam iron process*, siendo uno de los más antiguos para la producción de oxígeno. El proceso comenzó su desarrollo entre finales del siglo XIX y principios del XX, pretendiendo conseguir hidrógeno a partir de carbono,

en el ámbito aeronáutico (Messerschmitt, 1911). Y entorno a finales de siglo el proceso se comenzó a aplicar en el ámbito energético.

El carbón en combinación con vapor y aire consigue gasificarse en un gas reductor o de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno. Este gas hace reacción con el óxido de hierro (hematita Fe_2O_3 , magnetita Fe_3O_4 , wuestita FeO). Este óxido que se reduce con vapor para formar magnetita, en la Figura 2.16 se refleja el proceso de obtención de hidrógeno.

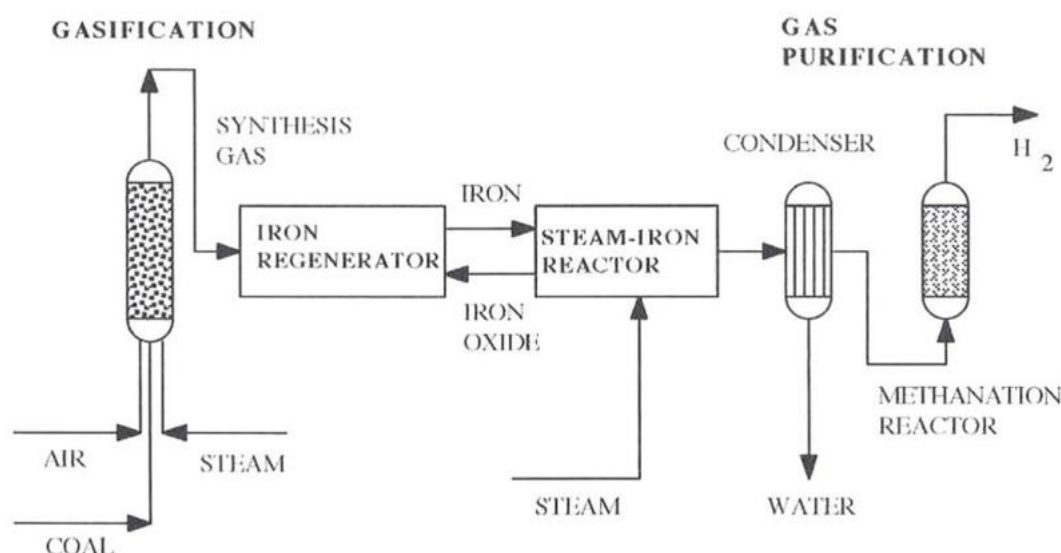


Figura 2.16 Representación de la obtención del hidrógeno. (Norouzi & Fani, 2021).

Este proceso alberga algunas limitaciones teóricas siendo estudiado durante varias décadas, un ejemplo es el estudio Hacker en 2000, el cual ya vio el potencial de esta técnica e intentó optimizar el proceso para la generación de corriente eléctrica (Hacker et al., 2000).

No se ha dejado de investigar en el ámbito, por ello han sido numerosas las investigaciones que pretenden optimizar esta técnica como la investigación de Lachén para evitar la obstrucción del coque en el reactor, se puso a prueba una estrategia que consistía en intercalar etapas de la combustión del coque con oxígeno diluido dentro de los ciclos de reducción de biogás y reoxidación con vapor produciendo hidrógeno (Lachén et al., 2020).

Actualmente numerosas investigaciones pretenden incrementar la estabilidad del proceso. En un artículo presentado por Benedetta se trata sobre cómo la adición de sustancias promotoras como Al_2O_3 , MgO y CeO_2 , optimiza las reacciones redox para la producción de H_2 puro, en la que Fe_xO_y se reduce mediante un gas de síntesis de carbono a hierro y luego se oxida con un vapor. El experimento se realiza sintetizando las partículas por el método de coprecipitación y se prueban en un reactor de lecho fijo a 675° y 1 bar. Los resultados prueban que los promotores no solo incrementan la estabilidad térmica, sino que afectan también a la actividad redox u reaccionan con el hierro formando estructuras de espinela. El MgO condujo a la mayor reactividad (de Caprariis, 2021).

2.4.1. Nociones conceptuales del proceso

Al mismo par de la electricidad, el hidrógeno es un conveniente portador de energía, ya que es capaz de originarse, a partir de diversos precursores distintos y en abundancia, tales como carbón, gas natural, agua y energías renovables. El hidrógeno tiene capacidad de operar en un ciclo que sea cerrado e inagotable, siendo una de las sustancias abundantes, limpias y elementales.

El SIP es uno de los métodos más pretéritos desarrollados para la producción de hidrógeno. Es un proceso cíclico que consiste en la escisión de la molécula de agua, que necesita carbón para iniciar el proceso. Se basa en las reacciones de reducción y oxidación cuando empleando óxido de hierros, en una serie de ciclos redox. En la Figura 2.17 se muestran las dos reacciones en cadena del proceso.

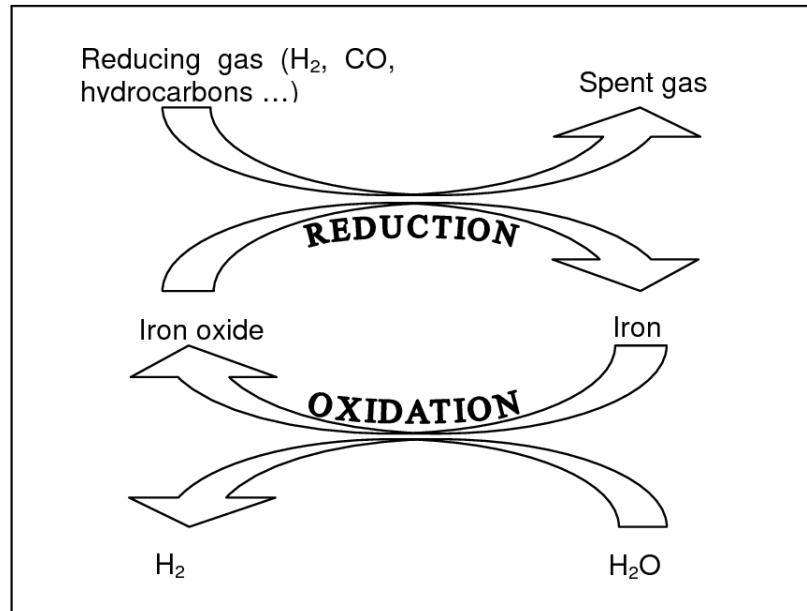


Figura 2.17 Proceso de SIP (Peña et al., 2010).

Destacan dos etapas, como se ha indicado anteriormente. A pesar de que, en la práctica, el proceso se presenta con mayor complejidad a causa de la presencia de óxidos reducidos de hierro y las reacciones simultaneas que afectan a la eficiencia y cinética de las reacciones redox que acontecen en el proceso.

- Etapa de reducción: se combina una corriente de gas con carácter reductor (gas de síntesis, biogás o hidrocarburos) con el óxido metálico, con el objetivo de conseguir un estado de menor reducción.
- Etapa de oxidación: se basa en la reoxidación del material que se ha reducido en la etapa de reducción y se emplea vapor de agua para llevar a cabo el proceso, dando como resultado el hidrógeno de alta pureza que no contiene óxidos de carbono. El hidrógeno es fácilmente separable del agua sin reaccionar, por condensación, mientras que el óxido es reciclado parcialmente y reutilizado en la siguiente etapa (Nieva Moreno & others, 2013)

Las reacciones que caracterizan este proceso se reflejan con las Ecuaciones 2.5 y 2.6



Este proceso puede realizarse de forma continua o discontinua. En el caso de proceder como un proceso discontinuo, las etapas asociadas a la reducción y oxidación se dan en reactores y tiempos distintos, las aplicaciones que se engloban en los procesos discontinuos son el de almacenamiento, transporte entre otros. Por otro lado, tenemos el caso continuo, en el que se necesita un desplazamiento entre las áreas de reducción y oxidación. Se utiliza el reactor de lecho fluidizado circulante interno ICFBR (*Internal Circulating Fluidized Bed*

Reactor). Que aparece representado esquemáticamente en la Figura 2.18. La aplicación del caso continuo es de la de separar selectivamente el hidrógeno de otros gases.

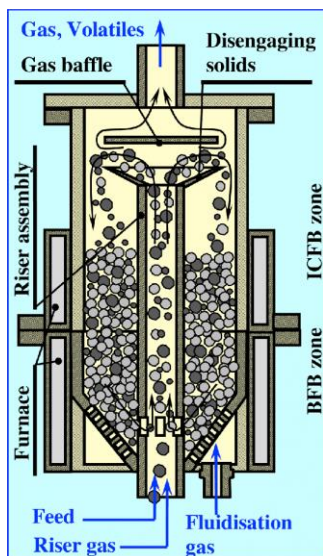


Figura 2.18 Reactor de lecho fluido. (Lewandowski et al., 2019)

2.4.2. Eficiencia del proceso

El principal inconveniente que se presenta es la pérdida de la reactividad de los sólidos utilizados en el ciclo redox, esto es causa de la sinterización o la alteración de la estructura de los procesos durante las etapas cíclicas de oxidación y reducción. El óxido metálico utilizado es reducido y oxidado un alto número de etapas, siendo este reciclado en la industria metalúrgica cuando haya perdido la capacidad que le permite separar y almacenar el hidrógeno, no obstante, es importante que la materia prima sea lo más duradera posibles desde el punto de vista económico (Lorente et al., 2008).

En la Figura 2.19 se representa la variación de peso absoluto del óxido de hierro tras la realización del ensayo redox durante 7 ciclos, siendo de esperar que la masa de la muestra decremента a medida que suceden los procesos de oxidación y reducción de la muestra en el rango de 0 a 6 mg.

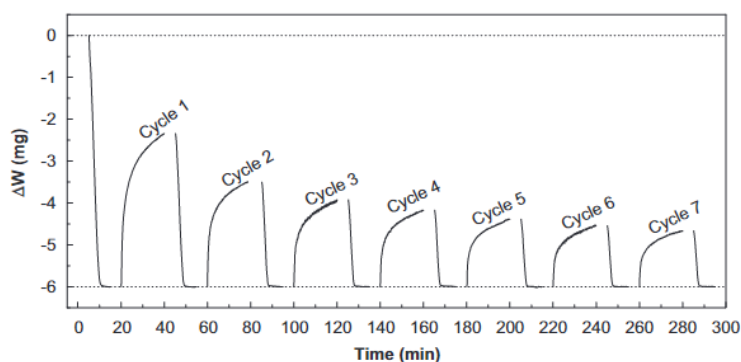


Figura 2.19 Pérdida de peso de la muestra tras la aplicación de 7 ciclos redox. (Lorente et al., 2008)

En el estudio también se menciona el hecho de que ni la temperatura, ni la presión de vapor a la que se ven realizados los ciclos afecta de manera directa a las reacciones redox que se suceden, a pesar de que si se vea reflejado el hecho de la pérdida de reactividad.

En la Figura 2.20 se observa la variación de la masa al sucederse ciclos redox alterando las condiciones de temperatura y en la Figura 2.21 se muestra alterando las condiciones de presión.

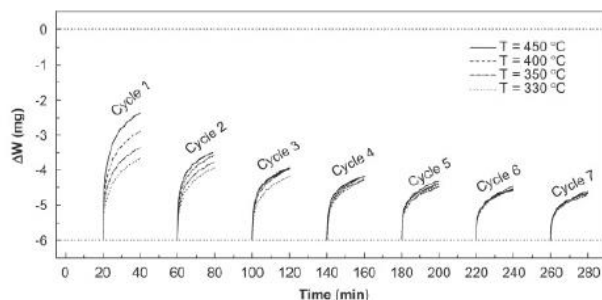


Figura 2.20 Representación de la variación de la masa de la muestra en ciclos redox a diferentes condiciones de temperatura. (Lorente et al., 2008)

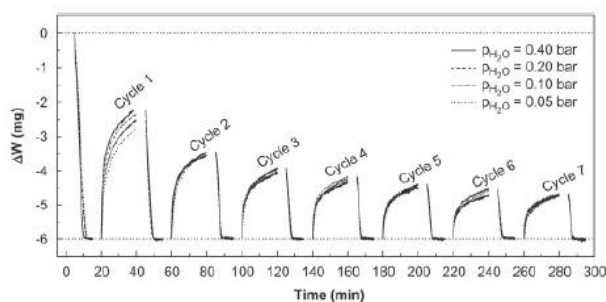


Figura 2.21 Representación de la variación de la masa de la muestra en ciclos redox a diferentes condiciones de presión. (Lorente et al., 2008)

Así también cabe señalar el trabajo de Lloreda, que se vuelca en desarrollar transportadores de oxígeno estables caracterizados por tener una alta área específica, con el objetivo de aumentar la eficiencia de las reacciones. Estos se encuentran dopados con elementos como aluminio (Al) y cesio (Ce), tras analizar la morfología de la estructura obtenida y el rendimiento de la reacción redox, obteniéndose muestras con una reducción considerable del fenómeno de la densificación y capaces de prolongar su vida útil en los ciclos redox. (Lloreda-Jurado et al., 2021).

En la línea de investigación el proceso redox isotérmico alcanza los 750 °C en la reacción de reducción convirtiendo el Fe_2O_3 en Fe metálico, mientras que en la de reoxidación con vapor ocurre a 450 °C permitiendo la conversión a Fe_3O_4 . En la Figura 2.22 se muestra el porcentaje de peso perdido frente al tiempo transcurrido bajo condiciones isotermas.

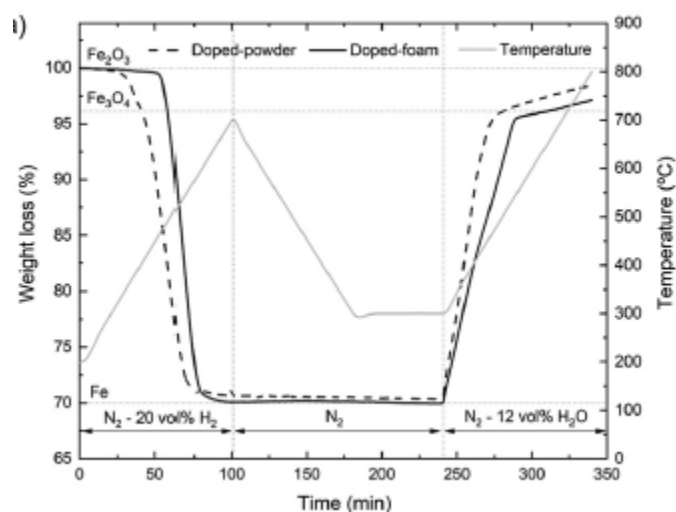


Figura 2.22 Cambios de peso de una muestra dopada de Fe_2O_3 bajo condiciones isotermas. (Lorente et al., 2008)

En adición se analiza el proceso redox dinámico en el que la muestra dopada inicia su reducción a 448 °C, y el transcurso de la reacción desde hematita a magnetita se inhibe. La figura 2.23 también se representa el porcentaje de peso perdido en el transcurso del tiempo en condiciones redox.

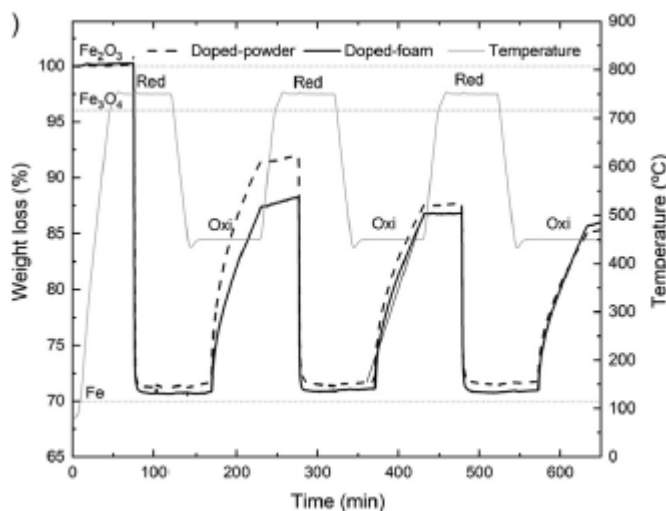


Figura 2.23 Cambio de peso de una muestra dopada de Fe_2O_3 bajo condiciones redox (Lorente et al., 2008).

2.4.3. Chemical looping process

Una técnica destacable que nace a raíz del proceso de SIP es la de Chemical Looping, esta técnica tiene la capacidad de realizar la transformación de hidrocarburos en energía al mismo par que es capaz de captar el CO_2 , con la colaboración de las partículas portadoras de oxígeno, siendo potencialmente una técnica efectiva. Su éxito tiene como epicentro el funcionamiento de las partículas.

La partícula consiste en óxido metálico, que se encuentra dopada con materia inerte, esta tiene como objetivo ser la portadora de oxígeno que combustiona indirectamente o es la encargada de gasificar con vapor y/o aire el carbón. La demanda energética que conlleva la separación molécula de CO_2 no es necesaria con este modelo debido a que tiene el rol de capturar dichas moléculas, este proceso se refleja en la Figura 2.24. Es importante destacar que si las partículas han sido dopadas aumentará drásticamente la reciclabilidad y reactividad de los ciclos en los que se ven envueltas, haciendo más eficiente el proceso.

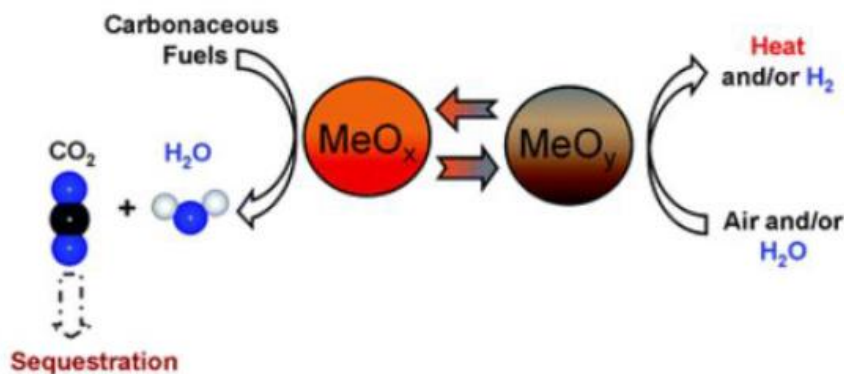


Figura 2.24 Esquema del proceso de Chemical Looping. (F. Li et al., 2011)

Por ello investigadores como Fanxing, han realizado líneas de investigación acerca de esta técnica en la que analizan el efecto de la adición de un compuesto inerte, en este caso TiO_2 , a polvos de óxido de hierro Fe_2O_3 de tamaño nanométrico, para después a proceder a realizar ensayos redox sobre estas. (Fan & Li, 2010)

Se puede observar en la Figura 2.25 (a) que a pesar de que el volumen del poro en el estado inicial de la muestra dopada es superior al del óxido sin dopar. Pero una vez alcanzadas las temperaturas de la reacción redox, la tendencia es la de que las partículas sinterizan y se elimina la micro y mesoporosidad. Mientras que en la Figura 2.25 (b) podemos ver que la reactividad ni reciclabilidad no son factores afectados por el deterioro del tamaño del poro, por lo tanto, se puede deducir que a causa del aumento de la difusividad iónica mejora la reactividad tras los ciclos redox.

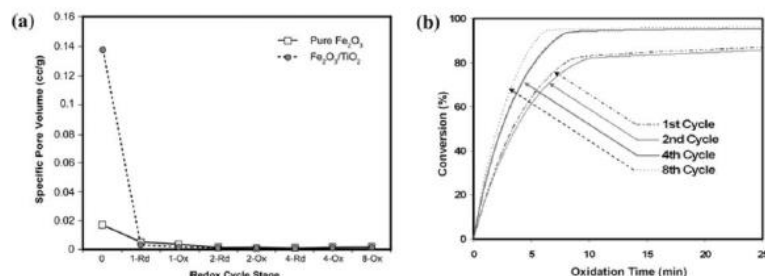


Figura 2.25 (a) Variación del volumen específico de piezas de hierro dopadas con TiO_2 (b) Velocidad de oxidación de piezas de hierro dopadas con TiO_2 en múltiples ciclos.

2.5. Método de síntesis de la hematita

En las últimas décadas ha crecido exponencialmente el interés referido a las nanopartículas en la síntesis de la hematita, a causa de las propiedades de gran interés que derivan de estas además de la aplicación en distintos campos de la ciencia.

Hay diversos métodos para originar nanopartículas, siendo más viables aquellos que se desarrollan por las vías acuosas (Shubhashree et al., 2022) como que por las no acuosas (Z. Zhang et al., 2022) que se dan en los experimentos citados.

La precipitación es una técnica característica de la síntesis de la hematita. La técnica se base en someter una muestra formada por una base alcalina y una solución de sales metálicas a altas temperaturas. Este método ha sido usado durante varias décadas, destacando por ejemplo el estudio de Abdelmajid Lassoued, en el que sintetizan nanopartículas de óxido de hierro, haciendo alteraciones parámetros tales como la fase cristalina, el tamaño y la morfología de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Lassoued et al., 2017).

En la técnica de precipitación el productor que se somete sufre una precipitación a causa de la sobresaturación. En adicción es necesario aplicar un lavado y secado térmico y también una molienda y calcinación. Los pasos se esquematizan en la Figura 2.26.

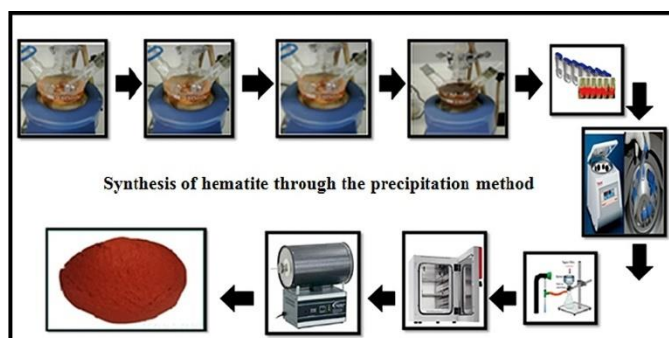


Figura 2.26 Síntesis de la hematita a través del método de precipitación. (Lassoued et al., 2017)

Otra técnica destacable es la hidrotérmica, esta técnica se caracteriza por las reacciones químicas heterogéneas en presencia de disolvente que puede ser acuoso o no acuoso, que habitualmente es agua y tienen lugar se producen en condiciones de altas temperaturas y presión, concretamente superiores a la temperatura ambiente y a una atmósfera, respectivamente. También es frecuente el uso del autoclave.

La técnica se basa en la precipitación de los precursores, además el calentamiento alcanza temperaturas entre los

100 y 200° C y es necesario el lavado y secado.

Esta técnica sigue siendo usada, por ejemplo, como destaca el estudio de Zhu, en el que se indaga en las propiedades electroquímicas de los materiales. En el que se desarrolló un proceso hidrotérmico para la producción de nanoestructuras de hematita caracterizadas por una distribución de tamaños estrecha y usando PVP como tensioactivo y NaAc de agente de precipitación. Los resultados arrojaron que las capacitancias del material están relacionadas con el tamaño (Zhu et al., 2012).

Otra técnica destacable es el método de Pechini, datándose en 1967 y consiste en un método para la formación de películas delgadas con el uso de ácidos orgánicos multifuncionales con la capacidad de quelar iones de origen metálico en complejos estables. (Pechini, 1967)

Y por último se desglosa el método sol-gel, el método más interesante desde el punto que engloba este trabajo. Siendo uno de los factores más determinantes que involucra este método el tamaño de los nanomateriales y la forma de estos.

El método sol-gel se caracteriza por estar comprendido dentro de los métodos de la química suave con el objetivo de conseguir materiales orgánicos que pueden incluir películas de poco espesor, fibras partículas, etc.

A causa de que la técnica permite la manipulación a un nivel molecular de las etapas de la reacción sol-gel, es posible la síntesis de materiales con alta pureza a través del control de la microestructura. En las últimas etapas del proceso se puede tomar control de las interfaces y superficies del material, para la generación de gradientes adecuados.

Una de las mayores ventajas es que el método ofrece grandes ventajas para la formación de estructuras homogéneas en escalas nanométricas. Además, necesita unas condiciones que exigen menor temperatura en comparación a otros métodos

El método sol-gel se inicia con la etapa de la síntesis de la suspensión coloidal conformada por partículas sólidas combinada con un líquido (sol). Y a través de la hidrólisis y condensación se configura el material denominado gel, que es un material sólido lleno de solvente. Dicho solvente se extra dejando reposar el gel a temperatura ambiente, este período se conoce como envejecimiento, en el que el gel se reducirá dando lugar a la expulsión del solvente y el agua residual. Cuando finaliza la etapa del envejecimiento, generalmente aún se pueden encontrar solventes y agua en el interior del material, siendo también el tamaño de poro considerable, por lo que es necesario someterlo a una última etapa de procesamiento térmico (Sauceda, 2014). El proceso se esquematiza en la Figura 2.27.

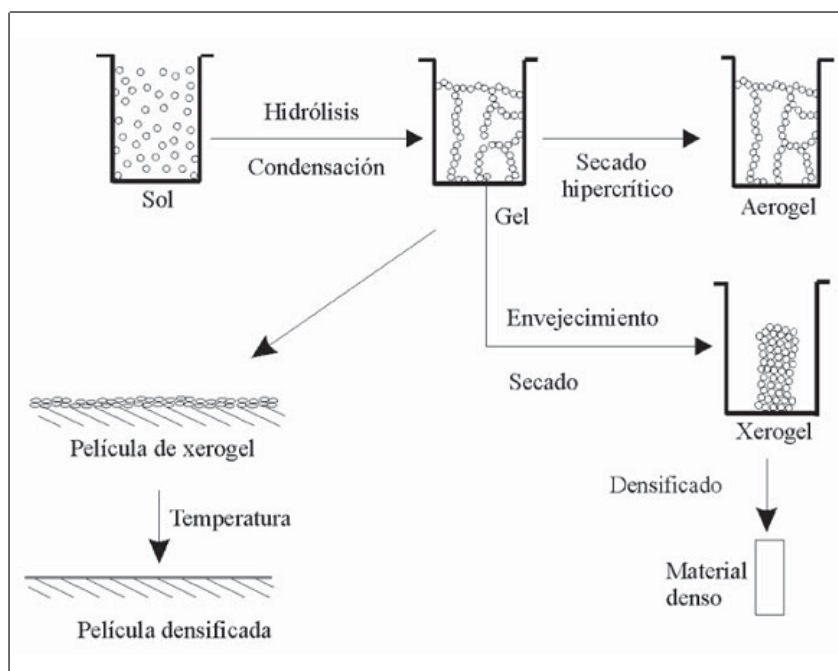


Figura 2.27 Esquema del proceso sol-gel. (Sauceda, 2014)

El método alberga dos etapas que son la dispersión de partículas en estado sólido (de tamaño entre 1-100 nm) dentro de un líquido, y la segunda etapa que es la gelificación del sol.

Muchas investigaciones han empleado este método como vía en sus investigaciones, por ejemplo, IrfanKhan utilizó el método sol-gel en una matriz de sílice amorfa con nanopartículas de $\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sin el uso de un precursor. (IrfanKhan, 2021).

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materias primas y útiles de laboratorio usados.

El estudio desarrollado se ha realizado a nivel experimental, por lo que es necesario la puesta conjunta de equipos y materias primas para la ejecución de este. Por lo que a continuación, se describirá los útiles empleados.

3.2. Materias primas

Aquí se presentan las materias primas necesarias para proceder a la ejecución del estudio que involucra este escrito:

- Polvos nanométricos de Fe_2O_3 – 3% peso de Al_2O_3 sintetizado en el laboratorio.
- Polvos micrométricos de TiO_2 . Su tamaño medio es de 21 nm y la densidad que lo caracteriza es de $4,23\text{ g/cm}^3$. La pureza es del 99.5%.
- Ácido esteárico $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$. Es el dispersante usado para obtener una muestra más homogénea. La densidad de este es de $0,94\text{ g/cm}^3$. Cuya pureza se encuentra en el 98%.
- Canfeno $C_{10}H_{16}$. Es el líquido vehicular empleado. La densidad es de $0,85\text{ g/cm}^3$. La pureza es superior al 90%.

3.3. Útiles de laboratorio

a) Incubadora Incu-Line VWR, Figura 3.1

Esta incubadora tiene como función mantener la temperatura dada. Además, incluye un soporte que permite a la muestra estar en continuo movimiento rotacional.

Se utilizó en el proceso de elevar la temperatura del canfeno, hasta que el material de estado sólido a estado líquido, es decir para producir la fusión del material.



Figura 3.1 Incubadora Incu-Line VWR.

b) Incubadora de laboratorio INCU-Line IL 68R, Figura 3.2

La incubadora es el medio que proporciona el entorno adecuado, en cuanto a temperatura. Con el objeto de evitar variables de pérdida de temperatura. En él, se realiza la solidificación direccional regulada.



Figura 3.2 Incubadora de laboratorio INCU-Line IL.

c) Molde cilíndrico para la muestra con una base de cobre, Figura 3.3

Consiste en un molde con morfología cilíndrica y paredes de un material aislante conocido como PTFE, que reducen las pérdidas de calor, teniendo como función forzar el flujo de calor por las bases de las piezas y conseguir un solidificamiento direccional. En adición, las paredes están cubiertas por una lámina flexible cuya función es facilitar el desmoldado de la pieza. A través de la base hay un taladro circular, que permite la refrigeración de la pieza, al conducir un líquido refrigerante de menor temperatura.

La base está fabricada con cobre, que es un excelente conductor del calor, permitiéndose así la evacuación del calor. Este se recubre con papel de aluminio, que facilita la extracción de la pieza.



Figura 3.3 Molde cilíndrico para la muestra con una base de cobre.

d) Baño con termostato de inmersión DIGITERM 200, Figura 3.4

Es un recipiente que contiene líquido refrigerante, siendo este líquido el que pasa por debajo de la superficie de la base de cobre, es decir donde se encuentra el taladro con el objeto de conseguir la solidificación direccional de la muestra. El baño se encuentra inicialmente a una temperatura constante fijada con el termostato de inmersión, según las condiciones en las que comencemos a solidificar nuestra pieza y el enfriamiento comienza a ocurrir una vez que el flujo comience a moverse por la base del molde de cobre.

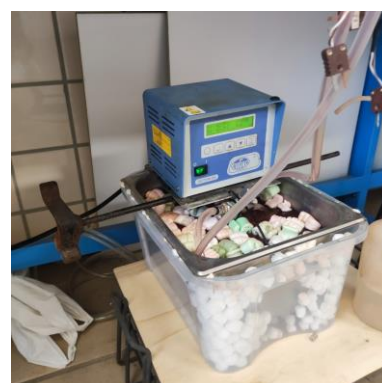


Figura 3.4 Baño con termostato de inmersión DIGITERM 200.

e) **Termómetro de cuatro canales con almacenamiento de datos HH-521BT, Figura 3.5**

Este aparato electrónico es el encargado de registrar las temperaturas en las distintas alturas de la muestra, una vez que se haya vertido al molde. Permite la conexión de hasta 4 termopares. Cuando el proceso llega a su fin, se guarda el fichero de datos generado por el elemento, con el soporte de un software y comienza el análisis.



Figura 3.5 Termómetro de cuatro canales con almacenamiento de datos HH-521BT.

f) **Agitador magnético con placa calefactora IKAMAG RCT, Figura 3.6**

Este dispositivo cumple la función de llevar el material a la temperatura requerida para proceder en el proceso experimental.



Figura 3.6 Agitador magnético con placa calefactora IKAMAG RCT.

g) **Calibre digital, Figura 3.7**

Se emplea para medir las dimensiones de la pieza obtenida, tanto diámetros como alturas. El rango que puede alcanzar va desde los 0 a los 150 mm, y la resolución es de 0.01mm.



Figura 3.7 Calibre digital.

h) Baño de ultrasonidos USC-TH de VWR, Figura 3.8

Cumple la función de evitar la solidificación de las muestras a través de ultrasonidos aplicados que sirven para desgasificarlas y eliminar las burbujas que pudieran haber sido originadas durante la molienda, el equipo dispone de un termostato cuya temperatura se puede ajustar hasta los 80 °C. Además, cumple la función también de limpiador.



Figura 3.8 Baño de ultrasonidos USC-TH de VWR.

i) Balanza de precisión Ohaus AV212, Figura 3.9.

La balanza tiene un rango de medición que embarca entre los 0 y 100 mg, con una precisión de $\pm 1,5\%$.



Figura 3.9 Balanza de precisión Ohaus AV212.

j) Esmerilladora Knuth-Rotor 2 y 3 de Struers, Figura 3.10

Este dispositivo desbasta la pieza. La muestra pasa por cuatro etapas de mayor a menor devastación, primero en una posición de 0° y luego a 90°. Las lijas de los cuatro paños se caracterizan por tener diferente grano, con el objeto de desbatar la pieza de un grado mayor a menor. Los platos giran a una velocidad constante y se refrigeran con agua.



Figura 3.10 Esmerilladora Knuth-Rotor 2 y 3 de Struers.

k) Pulidora de disco Struers Labopol-6, Figura 3.11

Las muestras han de acabar con un acabado final tipo espejo, por lo que se emplea esta pulidora combinada con alúmina de un micrómetro, para dar el acabado final y poder observarlas en el microscopio. El disco es un Microcloth PSA de 8 pulgadas y tiene una velocidad de giro de entre 120 y 1200 rpm.



Figura 3.11 Pulidora de disco Struers Labopol-6.

l) Microscopio óptico metalográfico Nikon MA100N, Figura 3.12

El microscopio tiene un foco de iluminación de LED de alta intensidad, los aumentos de los que consta son de (x5, x10, x20, x50, x100). Y las imágenes se adquieren a través de una cámara digital DS-FI3 que son procesadas posteriormente en el ordenador.



Figura 3.12 Microscopio óptico metalográfico Nikon MA100N.

m) Horno tipo mufla Carbolite, Figura 3.13

Este horno consta de un panel de programación en el cual se ajusta la temperatura que se desea en el interior y se mantiene constante en su interior. La temperatura es controlada a través de un PID y se caracteriza por su alta capacidad para calentar.

Tiene la capacidad de poder programar rampas y tramos a cierta temperatura. El funcionamiento se basa en un sistema con entradas de aire o con gases. En el estudio se ha empleado para los ciclos térmicos a las piezas porosas liofilizadas para conseguir extraer las partículas orgánicas que contienen y lograr la sinterización de la pieza. Y también para secar el polvo que se consigue tras la molienda.



Figura 3.13 Horno tipo mufla Carbolite.

n) Máquina de corte de precisión Struers, Figura 3.14

Es la encargada del corte, permitiendo el uso de discos de entre 75 y 200 mm. Y la velocidad de giro es de entre 300 y 5000 rpm.



Figura 3.14 Máquina de corte de precisión Struers.

o) Balanza de precisión Ohaus Explorer Pro, Figura 3.15

Es una balanza que permite hacer la medición del peso en muestras de entre 0 y 110g, incluyendo 4 decimales. Se ha empleado para obtener los datos del ensayo de Arquímedes, gracias al cual se puede obtener la densidad aparente y la porosidad interconectada una vez que se haya realizado la sinterización de este.



Figura 3.15 Balanza de precisión Ohaus Explorer Pro.

3.4. Etapas del procedimiento experimental

Se presenta en la Figura 3.16 un diagrama de bloques del proceso para llevar a cabo la fabricación y análisis de las piezas.

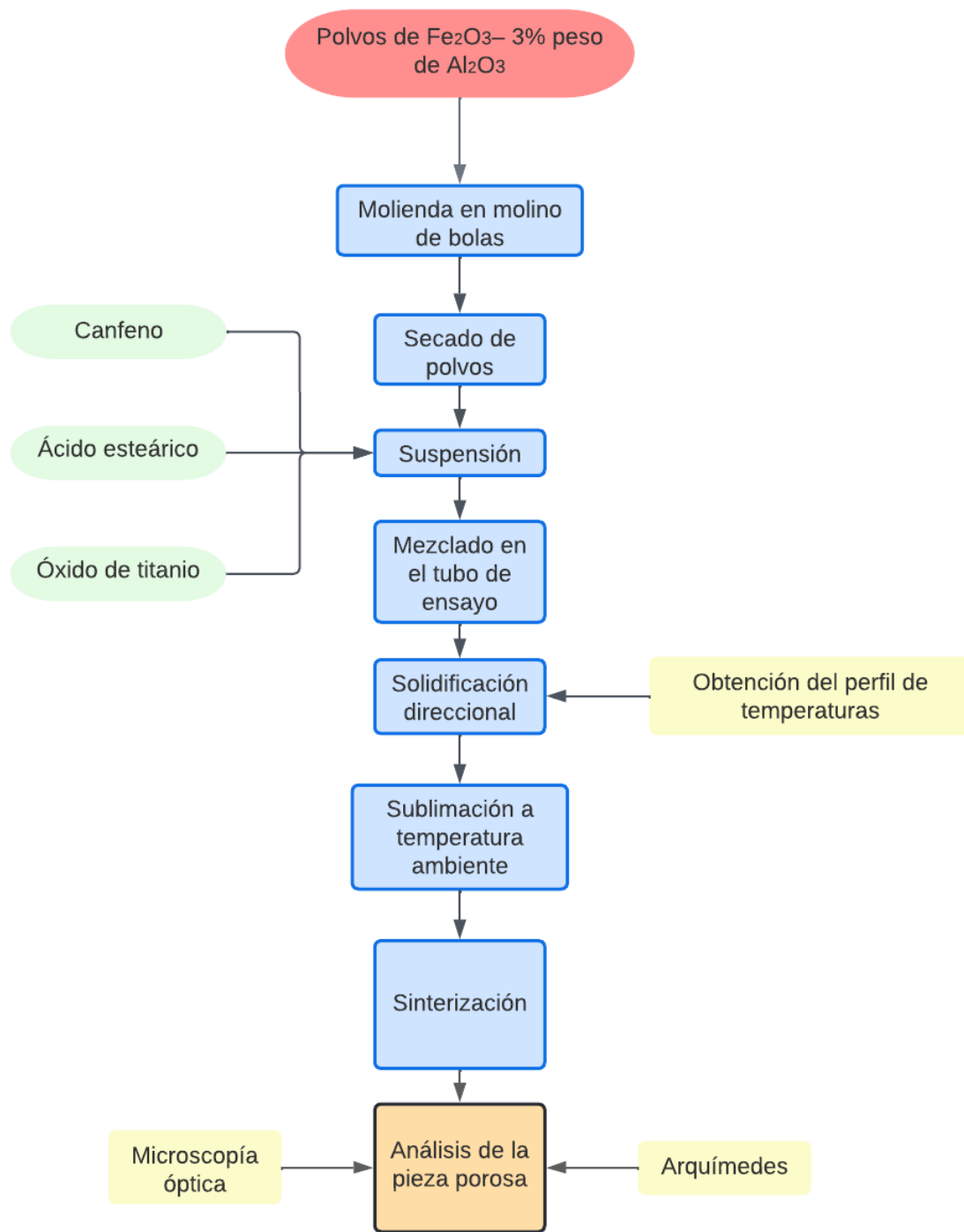


Figura 3.16 Diagrama de bloques del procedimiento seguido en laboratorio.

3.5. Mezcla de polvos nanométricos//Molienda

Es muy importante el tamaño de las partículas que van a configurar la muestra, así como la distribución de estas dentro de la muestra, ya que repercutirá con gran influencia en el proceso de FC. Por ello, para obtener la muestra se procede a emplear, polvos nanométricos de Fe_2O_3 con el 3% en peso de Al_2O_3 , con el objetivo de reducir el tamaño de estas y lograr una unión íntima entre las partículas tras combinarlo con polvos de detalles microestructurales de tamaño micrométrico de TiO_2 .

Es necesario que se dé una distribución del tamaño lo suficientemente homogénea, ya que si esto no sucede la pieza final será no homogénea. Por lo que es totalmente necesario la realización de una correcta molienda.

Se ha realizado solo una molienda con un molino de bolas (Véase Figura 3.17), para conseguir unos polvos con un tamaño lo suficientemente adecuado para realizar el experimento, es decir del orden de los nanómetros.



Figura 3.17 Molino de bolas (a) cerrado (b) abierto.

En el recipiente del molino de bolas se han introducido bolas de acero en función del polvo como indica la relación 3.1.

$$\frac{m_{bolas}}{m_{polvo}} = 20 \quad (3.1)$$

El caso que involucra este escrito se han pretendido conseguir 24,28 g de polvo, por lo que la masa de bolas aproximadamente introducida ha sido de 485,6 g.

Por tanto, en la vasija del molino se han introducido las bolas de acero inoxidable, el polvo sintetizado del laboratorio de Fe_2O_3 y un 3% Al_2O_3 y agua destilada, hasta sobrepasar la altura de las bolas. La vasija será colocada en el molino, que toma una velocidad constante de 100 rpm girando sobre sí misma durante unas 24 horas aproximadamente. Tras este tiempo se extrae la vasija del soporte (Véase Figura 3.18) y se procede a verter la mezcla de agua destilada y polvo en un vaso de precipitado con la intención de que estos polvos se depositen en el fondo del vaso de precipitado. Finalmente, el último paso consiste en un baño de arena caliente, cuyo objetivo es que casi toda el agua restante se evapore y se obtenga el polvo deseado.



Figura 3.18 Dispositivo para hacer rotar el molino de bolas.

3.6. Proceso de freeze casting

3.6.1. Preparación de la suspensión

Una vez realizadas las moliendas es necesario preparar la suspensión con las convenientes cantidades de material prestablecidas antes de la realización del trabajo en este caso, se han realizado tres muestras en las que se varía la proporción de TiO_2 , y se presentan en la Tabla 3.1 de a continuación.

Tabla 3.1 Proporciones en tanto por ciento del peso de polvo y óxido de titanio.

	Muestra	Polvo	TiO_2
Porcentajes en peso (%)	#1	98	2
	#2	96	4
	#3	94	6

Previamente antes de la parte experimental se calculó el volumen aproximado de polvo para cada muestra.

Siendo la altura y diámetro de la pieza cilíndrica que se perseguía de 17 mm y 30 mm respectivamente. En el proceso experimental, una de las piezas no consiguió ser útil para realizar el estudio que se recoge y conlleva a una pérdida de cantidad de materia usada. La falta de polvo hizo que la tercera pieza fuese preparada con menos volumen de polvo del supuesto en el primer momento. Por lo que las masas usadas de hematita con un 3% de Al_2O_3 y TiO_2 de en la preparación han sido las mostradas en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Masas de polvo y óxido de titanio que configuran la muestra.

m_{polvo} (g)	Muestra	m_{polvo} (g)	m_{TiO_2} (g)
24,28	#1	6,419	0,131
	#2	6,288	0,262
	#3	5,20	0,3318

En adición, la suspensión final a verte en el *freeze casting* también contendrá canfeno y ácido esteárico. Las proporciones que presenta la suspensión son

- 90% en volumen de canfeno
- 10% en volumen de los polvos anteriormente descritos. Y tomando como referencia, este 10%, se añade:
 - 3% de ácido esteárico, que es el dispersante.

En resumen, la cantidad a añadir al polvo de canfeno ácido esteárico va a ser mostrada, en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Masas de canfeno y ácido esteárico para elaborar la muestra.

m_{polvo} (g)	Muestra	m_{canfeno} (g)	$M_{\text{ácido esteárico}}$ (g)
24,28	#1	9,56	0,1965
	#2	9,56	0,1965
	#3	8,07	0,1659

Una vez pesado todo en la balanza de precisión Ohaus AV212, descrita en el Apartado 3.3, se procede a introducir el canfeno y el ácido esteárico en el tubo de ensayo que contiene bolas de acero de 3 mm, tomando como la referencia una proporción de mezcla-bolas en volumen de 2:1. Estos se mantienen en la incubadora Incu-Line VWR a una temperatura próxima a los 60°C y rotando a una velocidad de 100 rpm gracias al rodillo giratorio de la misma, unos 30 minutos para que el canfeno consiga pasar de estado sólido a estado líquido.

Pasado el tiempo, se añade la cantidad de polvo correspondiente y el óxido de Titanio citado en la Tabla 3.2, y se vuelve a introducir nuevamente el bote usado en la incubadora anterior durante 24 horas, para que los componentes de la suspensión queden lo mejor distribuidos posible. Para terminar, transcurridas las 24 horas mencionadas se extrae y se pasa al vertido.

3.6.2. Vertido de la suspensión y solidificación direccional.

Una vez completadas las etapas de preparación de la suspensión, se dan las condiciones para proceder a la del vertido. Pero previamente antes de llevarlo a cabo, la mezcla ha de pasar por el baño de ultrasonidos que se encontrará a una temperatura de 60 °C, para eliminar de forma efectiva y conveniente las burbujas que se han podido originar. Como se ha mencionado el molde se caracteriza por tener un taladro por la base (Figura 3.19), el cual se encontrará conectado al líquido de refrigeración, que evacuará el calor de la base de la muestra para favorecer la solidificación direccional que se desea realizar.



Figura 3.19 Taladro del soporte en el que se realiza FC.

El molde necesita una preparación previa, que consiste en cubrir la base de este, con papel de aluminio para facilitar el desmoldeo, y se debe de sellar el cordón con un cordón de teflón para evitar que la suspensión en estado líquido se filtre y haya pérdidas cuando se vierta la mezcla. Una vez se haya preparado el molde, las paredes son cerradas con una abrazadera.

Cuando el molde este listo, se introduce dentro de la incubadora de la Figura 3.2 mencionada en el apartado 3.3 de materias primas y útiles de laboratorio. Esta incubadora se encuentra en unas condiciones de temperatura de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por lo que es necesario introducir rápido el molde, para evitar pérdidas de calor. En adicción se debe conectar la recirculación, en la que el líquido que fluye circula a una temperatura de $43,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, que es la temperatura en la que la suspensión pasará a estado sólido. En la Figura 3.20 se muestra la disposición de dentro de la incubadora cuando se realiza el proceso de FC.



Figura 3.20 Muestra solidificando direccionalmente en el interior de la incubadora.

3.6.3. Proceso de desmoldeo y posterior sublimación del canfeno

Una vez la pieza haya alcanzado la temperatura de $43,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a lo largo de su volumen, se cierra la llave del circuito de recirculación que ha sido el encargado de enfriar la pieza, y se saca fuera de la incubadora. Se desmoldea la pieza, y tras este proceso la pieza recibirá el nombre de *Green Body*. La pieza ha de pesarse en la balanza, cuando aún alberga canfeno en ella.

La pieza se mantiene a temperatura ambiente hasta que haya perdido todo el canfeno, el cual puede ser calculado trivialmente. Este proceso puede estimarse con una duración de entre 48 y 72 horas, dependiendo de las condiciones de la pieza.

Una vez se ha sublimado todo el canfeno con éxito, tiene que realizarse la sinterización de las muestras.

3.7 Sinterización de las muestras

La siguiente etapa que tiene lugar es la de la sinterización de la muestra, antes debe ser pesada para comprobar que ha perdido todo lo necesario y posteriormente se introduce en el horno tubular de la Figura 3.21 Para realizar el ciclo de sinterización que es explicado a continuación. Este proceso se realiza debido a la necesidad de dotar a la pieza de resistencia mecánica y también con el objetivo de hacer desaparecer los elementos orgánicos que han podido quedar atrapados en la muestra, en el caso que engloba este experimento el ácido esteárico.

El proceso de sinterización se desglosa en los siguientes procesos:

1. Rampa que asciende constantemente $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ el minuto hasta alcanzar los $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.
2. Se mantiene la temperatura de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un período de tiempo de 2 horas.
3. Rampa que asciende constantemente $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ el minuto hasta alcanzar los $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$.
4. Se mantiene la temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un período de tiempo de 3 horas.
5. Rampa que desciende constantemente $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ el minuto hasta alcanzar los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.
6. Rampa que desciende constantemente $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ el minuto hasta alcanzar los $30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Estas etapas se representan gráficamente en la Figura 3.21.

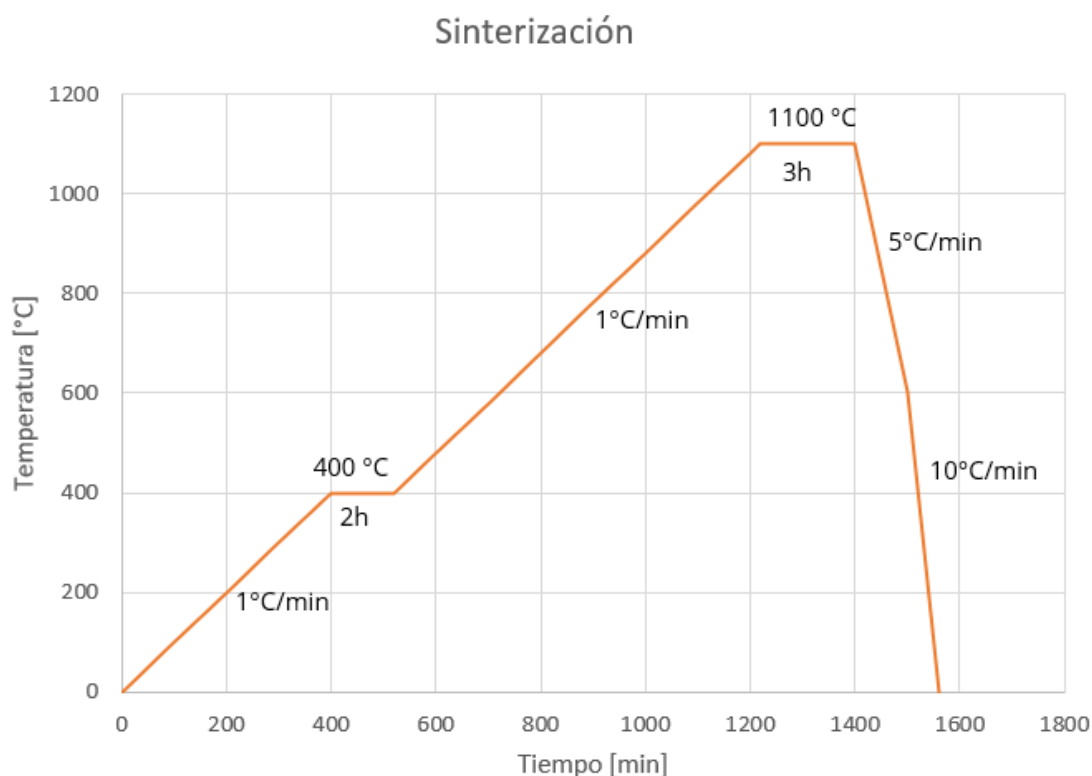


Figura 3.21 Etapas de la sinterización.

En la Figura 3.22 se ilustra como resulta la pieza después del sinterizado.



Figura 3.22 Pieza sinterizada.

3.8 Análisis y caracterización de las muestras

El análisis y la caracterización de las piezas es un enclave fundamental ya que arrojarán resultados que llevarán a analizar y discutir los procesos experimentales llevados a cabo. Para ello las muestras se han sometido a ensayos de Arquímedes y posteriormente a microscopía óptica.

3.8.1. Ensayo de Arquímedes

El objeto del ensayo de Arquímedes es el de caracterizar la densidad aparente y la porosidad abierta. Por lo que, en primer lugar, se han tomado las masas de las muestras en seco, que se denotará con la letra D (masa en seco).

Posteriormente las piezas son sumergidas en agua destilada en estado de ebullición durante 5 horas, para evitar que en los poros quede aire atrapado. Tras estas 5 horas las muestras quedan sumergidas otras 24 horas más en agua, con esto se asegura que los poros internos que configuran la estructura de la pieza a los que les ha podido entrar agua, dejen de contenerla y no modifiquen los resultados obtenidos durante el ensayo.

Una vez realizado el proceso anterior se procede a retirar los excesos de agua de la pieza con un papel humedecido y se mide la masa en la báscula de precisión mencionada en la Figura 3.15 siendo S (masa sumergida) y M (masa mojada). Una vez obtenidas las tres medidas, se realizan los cálculos pertinentes para hallar la densidad aparente y la porosidad, para ello se requerirán las siguientes expresiones:

$$\rho_{aparente} = \frac{D}{M - S} \quad (3.2)$$

$$Porosidad\ abierta\ (\%) = \frac{M - D}{M - S} \times 100 \quad (3.3)$$

Una vez obtenidos estos valores, en adición se puede conocer la porosidad total y la porosidad cerrada. Permitiendo saber el porcentaje de poro cerrado, que no es deseable.

$$\text{Porosidad total (\%)} = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3}}\right) \quad (3.4)$$

$$\text{Porosidad cerrada(\%)} = \text{Porosidad total} - \text{Porosidad abierta} \quad (3.5)$$

3.8.2. Proceso previo a microscopía óptica

El paso previo a analizar las muestras con microscopías se conoce como preparación metalográfica. El objetivo de este paso es la correcta observación en microscopio de la pieza. Por ello dentro de esta etapa se realizan distintos pasos como empastillado, corte y pulido para conseguir una superficie que se pueda apreciar en el microscopio con la mayor precisión posible.

1) Encerado de la muestra

La muestra previamente debe de someterse a un proceso de encerado para el cual se emplea una cera de “*Pelco Quickstick Mounting Wax*”, esto tiene el objetivo de que los poros se encuentren rellenos de cera manteniendo su morfología y no se densificandose cuando se produzca el corte.

En primer lugar, con un trozo de papel de aluminio se elabora un recipiente que será el que contendrá la cera y la muestra que se desea empastillar, en el recipiente construido se introduce la cera en estado sólido. El rango de temperatura de la cera en servicio ronda el rango de 100 a 200 °C. Usando la placa calefactora la cera pasará a estado a líquido progresivamente, cuando se llegue a este estado se introduce la muestra y se espera un tiempo a que la cera sea capaz de entrar en todos los poros posibles. Y, por último, se retira de la placa calefactora, y se deja enfriar el conjunto muestra-cera hasta que esta solidifique. La cera sobrante se elimina con unas tijeras, para que la pieza encerada tenga un menor volumen y entre en el molde del empastillado.

2) Empastillado de la muestra

A continuación, para el empastillado se utiliza una resina acrílica “*Mekton DMT*”. Esta resina se prepara añadiendo unos 20 mililitros aproximadamente de polvo de resina y unos 10 mililitros de endurecedor, es decir la proporción es 2:1 en volumen. Después se remueve la mezcla hasta que tome cierto espesor y tras esto se vierte en un molde (Véase Figura 3.23) en el cual previamente se ha echado aerosol desmoldeante y se ha puesto la pieza, de forma que recubra la pieza y quede totalmente empastillada. Una vez que se haya endurecido el conjunto se procede a desmolear la pieza.



Figura 3.23 Molde de empastillado.

3) Corte

La muestra empastillada ha de ser cortada, el corte realizado es transversal, debido a que interesa ver el corte transversal y las alturas a las que se situaron los distintos termopares cuando se realizó la solidificación direccional. El medio usado para llevar a cabo el corte es el útil de corte de precisión “*SECOTOM-10*” de la Figura 3.14 que está equipado con un disco de diamante, encargado de realizar el corte. Las variables como velocidad de avance y velocidad de disco son elegidas previamente, siendo para el caso que se tiene unas velocidades de 0.025mm/s y 2500 rpm, respectivamente.

4) Proceso de desbaste y pulido

La última es la etapa que consiste en el desbastado, y posterior pulido. Para realizar el desbaste se emplean 4 discos de lija de carburo de silicio con diferentes tamaños de granos que se sitúan en las esmeriladoras y los hacen girar Figura 3.10. En el proceso la pieza va pasando del disco de mayor debaste al de menos, y en el cambio de una a otra se gira la pieza 90 °, con el objeto de conseguir una superficie prácticamente lisa y libre de posibles impurezas.

En último lugar, se debe emplear la pulidora de la Figura 3.11 en la cual se añade alúmina sobre el paño de pulido para que tenga un brillo mayor y poder observar correctamente en el microscopio la superficie. En la Figura 3.24 se muestra la pieza lista para ser observada en el microscopio.

3.8.3. Microscopia óptica

Realizados todos los pasos previos, ya se tiene la muestra preparada para realizar una observación microscópica. Para la observación se utiliza el microscopio óptico “*Nikon Eclipse MA100N*” que se ve representado en la Figura 3.12, este dispone de una cámara digital capaz de obtener las imágenes para poder ser visualizadas y trabajadas en un ordenador. El software utilizado para analizar las imágenes es el “*NIS elements BR*”. Con este software se puede visualizar el corte transversal de la muestra con distintos ajustes y hacer medidas sobre la misma.

A lo largo de la altura de la muestra se situaron 4 termopares al realizar FC, por lo que se toman 5 imágenes de esta para cada altura ya que es necesario caracterizar la muestra de una forma correcta. Estas alturas son medidas desde la base de 0-4-8-12 mm.

Para realizarlo, se toma la altura de la muestra cuando se obtiene el Green Body, (Green Body, h_0) y la altura tras la sinterización, es decir de la muestra sinterizada (Muestra sinterizada, h_f). Y se obtiene el coeficiente C (Fórmula 3.6), que multiplicado por la altura en la que se sitúan los termopares se obtiene el valor adecuado para la toma de imágenes de la muestra.

$$C = \frac{h_f}{h_0} \quad (3.6)$$

El cambio de alturas es a causa de la contracción de las muestras por haberlas introducidas en el horno durante la sinterización de las muestras

3.8.4. Procesado de imágenes

Las imágenes de microscopio son tomadas y guardadas para posteriormente procesarlas en el software JImage, y realizar la caracterización de la microestructura.

1. Se parte de la imagen extraída del telescopio. (Véase Imagen 3.24)

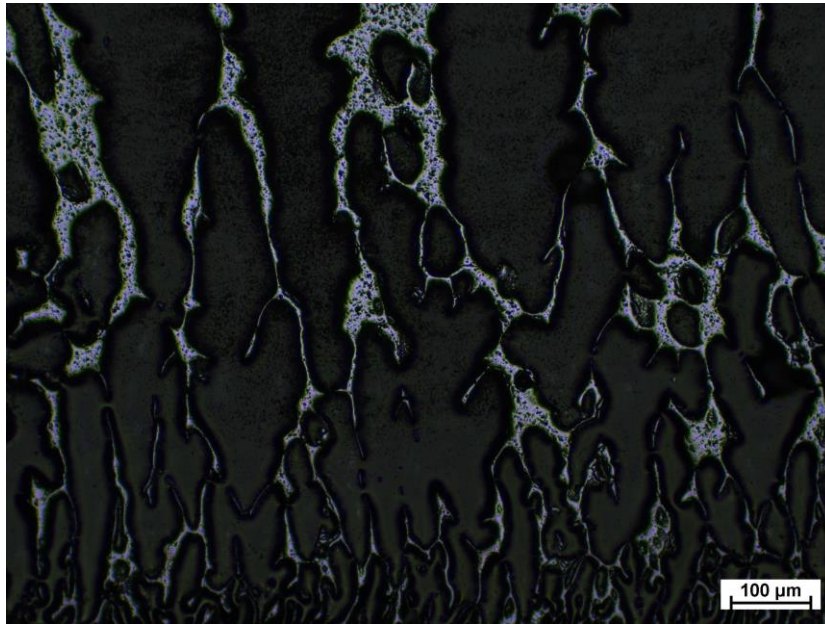


Figura 3.24 Imagen extraída del telescopio.

2. Posteriormente se ha de cortar la imagen para procesarla en el programa. (Véase Imagen 3.25)

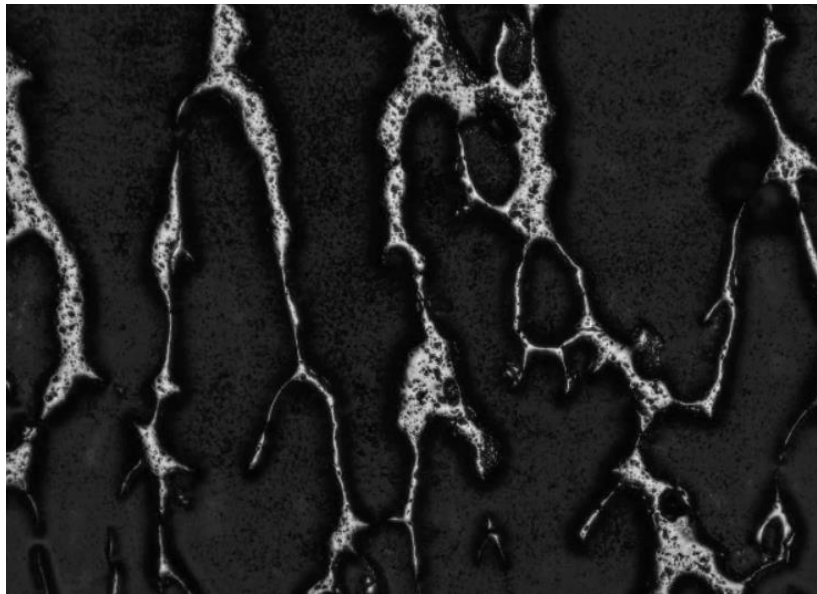


Figura 3.25 Imagen recortada.

Después se tiene que tomar escala, para ello hay que apoyarse de la siguiente tabla ya que indica lo que equivale un píxel al tamaño real.

Tabla 3.4 Relación entre el objetivo y los $\mu\text{m}/\text{PX}$.

Objetivo	$\mu\text{m}/\text{PX}$
$\times 5$	0,76
$\times 10$	0,38
$\times 20$	0,19
$\times 50$	0,0763
$\times 100$	0,038

3. Hay que binarizar la imagen para continuar el proceso y ponerla a 16 Bit. (Véase Imagen 3.26)

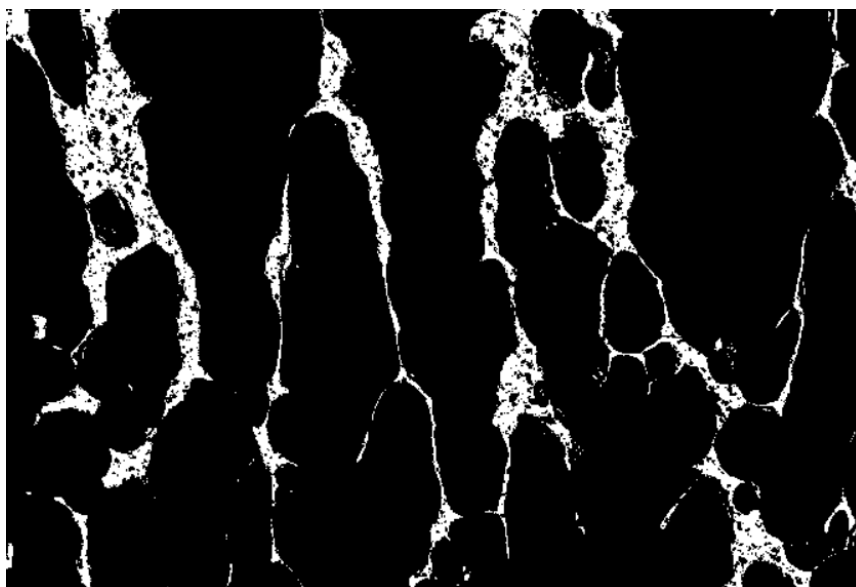


Figura 3.26 Imagen binarizada.

4. Se retoca la imagen con el uso de algunas herramientas que contiene el software, para eliminar el ruido que esta puede contener. (Véase Imagen 3.27)

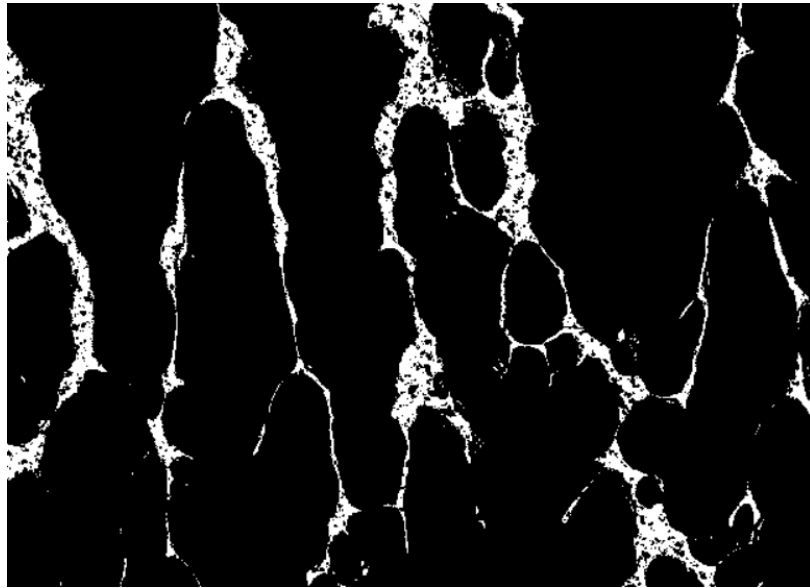


Figura 3.27 Imagen retocada.

5. A partir del comando de BoneJ y Thickness extraemos las imágenes que aportarán el tamaño de pared y de poro. (Véase Imagen 3.28)

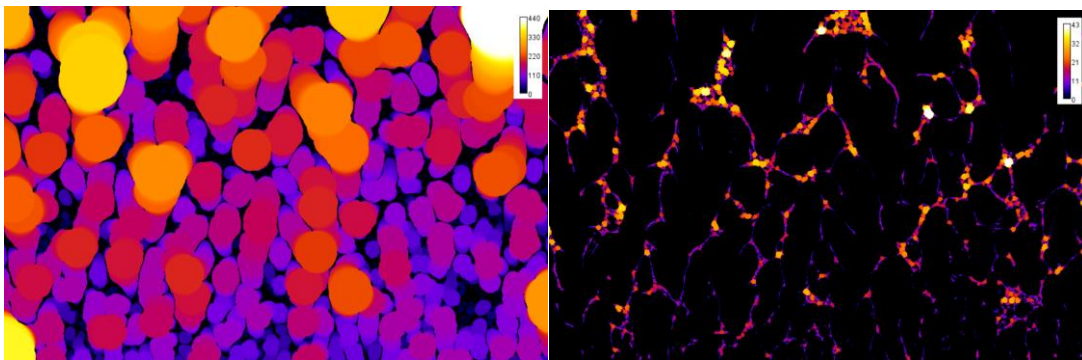


Figura 3.28 Imágenes extraídas (a) tamaño de poro (b) tamaño de pared.

6. Tras esto se extraen los resultados con la ayuda de los histogramas (Véase Imagen 3.29)

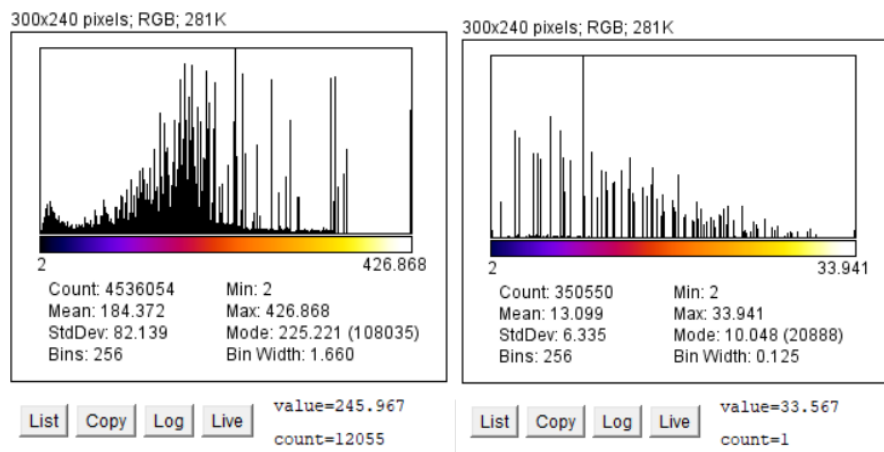


Figura 3.29 Histogramas (a) tamaño de poro (b) tamaño de pared.

3.8.5. Validación de los resultados: Análisis de varianza de un factor y Test de Tukey

Una vez recogidos los datos de los histogramas para cada muestra, se introducen en un Excel. Este Excel devuelve como resultado el tamaño medio de pared y poro. Para cada muestra tendremos 4 datos de tamaño de poro y de pared asociados a las alturas de la pared, concretamente 0-2-4-8 mm, los resultados a su vez serán una media de 5 imágenes tomadas a esa altura para lograr un resultado realista y representativo, por lo que se deriva una desviación de los resultados de la muestra.

Para realizar la comparación de las medidas, se puede aplicar la prueba de diferencia significativa honesta (DSH) de *Tukey* o también denominado *Tukey Test* y realiza una comparación múltiple de los datos. La prueba consiste en la comparación de los resultados obtenidos según una ley estudentizada y permite hacer un contraste entre las diferentes medidas, y concluyendo si la diferencia de las medias es significativa o similar.

El objetivo es analizar si el tamaño de pared/poro tiene una variación significativa a lo largo de la altura o por el contrario la porosidad llega a ser constante en la pieza.

La prueba se ha realizado con Excel, usando la herramienta análisis de varianza de un factor que se encuentra dentro de análisis de datos que se han activado previamente en las opciones del programa. El análisis de varianza permite contrastar si las poblaciones de datos son iguales o si difieren de manera significativa de las demás en cuanto al valor esperado.

Excel arroja una tabla con los resultados del análisis, si la probabilidad que arroja la tabla es menor que el nivel de confianza quiere decir que al menos en un grupo el promedio es distinto, con una confiabilidad dependiente del nivel de confianza.

Para ejecutar la prueba de Tukey se necesitan los valores extraídos de la tabla. Y se aplica la Fórmula 3.7.

$$HSD = Q_{\alpha} * \sqrt{\frac{MSE}{n}} \quad (3.7)$$

Siendo:

- Q_{α} : el multiplicador que se extrae de las tablas de Tukey, y α es el nivel de confianza.
- MSE: es el cuadrado del error medio que es la suma de los cuadrados dentro de los grupos, entre los grados de libertad.
- N: es el número de grupos que se utilizan en el análisis.

Una vez sacado el índice, se compara con la diferencia de los promedios entre dos grupos. Y si la diferencia es mayor se considera que hay variabilidad entre los grupos y si es menor no.

4 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS

Una vez tratado ya el procedimiento experimental realizado en laboratorio, se tiene que presentar y analizar los resultados que derivan del mismo. Para ello vamos a distinguir entre los que se han desprendido de realizarle el FC a la muestra y los asociados tras haber sido sinterizadas las muestras, es decir los resultados obtenidos en el Ensayo de Arquímedes y microscopía óptica.

Los resultados tienen que ser presentados de una manera clara y concisa por lo cual es necesario establecer una nomenclatura para cada pieza. Se ha comentado previamente que se han estudiado un total de 3 muestras, cuyas proporciones de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y TiO_2 con 98/2, 96/4, 94/6, respectivamente. Por lo que las muestras recibirán la designación de la Tabla 4.1 para evitar confusión.

Tabla 4.1 Nomenclatura designada.

% Peso TiO_2	Designación
2	M-2
4	M-4
6	M-6

4.1. Análisis de las curvas de enfriamiento durante freeze casting

Una vez definida la nomenclatura de manera unívoca se van a comentar los resultados extraídos del proceso de FC asociados a las curvas de enfriamiento. Se ha realizado la representación de la temperatura medida en °C frente al tiempo en minutos, cada curva representa la temperatura de uno de los termopares colocados en la muestra durante el proceso que se situaron a distintas alturas desde la base, concretamente en 0-4-8-12 mm (Véase Figura 4.1). Además, se conoce que la muestra solidifica a 43.5 °C. Se ha decidido solo incluir una gráfica en el escrito ya que de estas no estriba un interés visual, si no más bien de los parámetros que se obtienen de ellas, siendo el procedimiento realizado para su obtención como el procedimiento análogo en las tres muestras estudiadas.

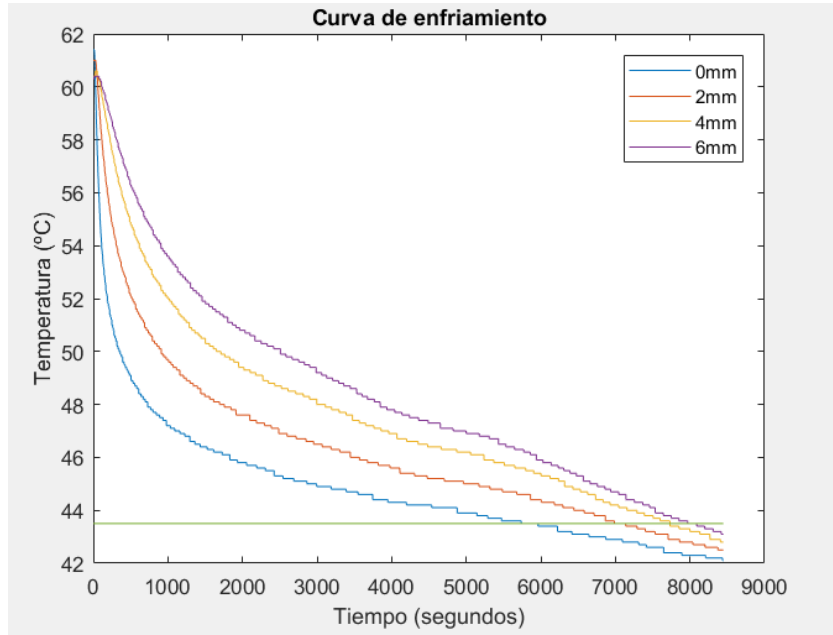


Figura 4.1 Curva de enfriamiento de la muestra M-2.

De la Figura 4.1 Se obtienen los siguientes parámetros característicos que son la velocidad de enfriamiento (*Cooling Rate*, CR), la velocidad de avance del frente de solidificación (v) y el gradiente de temperatura del frente de solidificación (G). Los parámetros que se han descrito se pueden definir con las Ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3. Donde la T es la temperatura que registra el termopar, t se refiere al instante del tiempo mientras que la h es la altura de este.

$$CR_h = \frac{60 - 43.3}{t_{sol_h}} \quad (4.1)$$

$$v_h = \frac{4 \text{ mm}}{t_{sol_{h+4}} - t_{sol_h}} \quad (4.2)$$

$$G_h = \frac{T_{t_{h+4}} - T_{t_h}}{4 \text{ mm}} \quad (4.3)$$

Donde

$$t_h = \frac{t_{sol_{h+4}} - t_{sol_h}}{2} \quad (4.4)$$

Tabla 4.2 Velocidad de avance del frente de solidificación y gradiente de temperaturas.

Muestra	Altura (mm)	v(mm/min)	G(°C/mm)
M-2	0-4	0,2	0,2
	4-8	0,31	0,15
	8-12	1,2	0,075
M-4	0-4	0,25	0,15
	4-8	0,66	0,1
	8-12	0,96	0,075
M-6	0-4	0,4	0,125
	4-8	0,76	0,125
	8-12	0,51	0,1

Como se observa en la Tabla 4.2 la velocidad de avance del frente de solidificación aumenta a medida que aumenta la posición en la que se situaron los termopares, el comportamiento es común en todas las muestras que se han estudiado. Esto se debe a que en la etapa inicial la muestra se encuentra en torno a unos 60 °C, y recibe directamente la temperatura del flujo de 43,5 °C, pero en el resto del proceso la muestra va enfriándose conjuntamente y no parte de los 60 °C iniciales. En cuanto al gradiente de temperaturas descende a causa del razonamiento explicado con anterioridad, ya que la diferencia de temperaturas entre un termopar y otro a medida que aumente la altura será menor, también es fácilmente observable en la Figura 4.1.

En la Tabla 4.3 se va a presentar la velocidad de enfriamiento, designada como CR.

Tabla 4.3 Cooling Rate.

Muestra	Altura (mm)	CR
M-2	0	0,173
	4	0,142
	8	0,127
	12	0,124
M-4	0	0,155
	4	0,135
	8	0,129
	12	0,125
M-6	0	0,156
	4	0,142
	8	0,136

	12	0,128
--	----	-------

En esta Tabla 4.4 se observa como disminuye el cooling rate, o velocidad de enfriamiento a medida que la altura aumenta, esto es causa de que el flujo refrigerante contacta con la base de la pieza por lo cual tiene sentido que los termopares más cercanos a la base experimenten una mayor velocidad de enfriamiento que los más alejados.

Tabla 4.4 Diámetros de poro y pared para cada muestra.

Muestra	Altura pieza (mm)	Imagen	Diámetro poro por imagen (μm)	Diámetro pared por imagen (μm)	Diámetro poro y desviación (μm)	Diámetro pared y desviación (μm)
M-2	0-4	# 1	254,6	15,025	127,550	15,179
		# 2	183,249	14,548	±119,374	±7,592
		# 3	165,719	17,977		
		# 4	65,31	13,235		
		# 5	66,845	15,493		
M-2	4-8	# 1	141,921	13,392	158,544	15,801
		# 2	139,592	14,360	±77,973	±7,242
		# 3	142,393	15,140		
		# 4	197,783	17,785		
		# 5	179,540	18,281		
M-2	8-12	# 1	195,707	15,744	150,319	15,132
		# 2	127,751	13,159	±84,753	±6,902
		# 3	149,479	15,356		
		# 4	131,908	14,548		
		# 5	155,684	17,142		
M-4	0-4	# 1	164,181	10,398	77,728	5,536
		# 2	47,468	4,670	±40,273	±2,913
		# 3	66,033	5,456		
		# 4	78,900	4,224		
		# 5	69,877	4,646		
M-4	4-8	# 1	142,618	6,299	163,869	6,225
		# 2	165,268	6,887	±85,169	±2,613
		# 3	192,828	6,015		
		# 4	169,640	5,322		
		# 5				

			153,258	6,733		
M-4	8-12	# 1	170,590	12,091	151,031	7,551
		# 2	163,726	6,984	±91,703	±3,733
		# 3	138,846	6,795		
		# 4	163,361	8,972		
		# 5	124,044	4,769		
M-6	0-4	# 1	92,036	3,538	86,255	3,7
		# 2	84,832	3,506	±55,532	±1,167
		# 3	77,999	3,881		
		# 4	98,542	3,563		
		# 5	79,560	4,045		
M-6	4-8	# 1	62,072	2,744	74,295	2,914
		# 2	68,297	3,092	±35,886	±1,02
		# 3	80,783	2,877		
		# 4	84,001	3,045		
		# 5	77,965	2,824		
M-6	8-12	# 1	52,701	3,371	65,151	3,443
		# 2	66,835	3,665	±34,477	±1,401
		# 3	78,621	3,109		
		# 4	74,519	3,766		
		# 5	56,882	3,346		

Teniendo en cuenta los datos expuestos en las tablas anteriores se extraen ciertas conclusiones a poner en común:

- A medida que se va tomando mas altura en la pieza, el valor de CR es menor.
- Se puede destacar que la velocidad de avance del frente de solidificación sufre un aumento considerable a medida que se toma distancia con la base de la pieza. Y el gradiente se ve sometido al efecto contrario en este caso.
- Al aumentar de altura en la pieza, el diámetro del poro tiende a disminuir. A pesar de esto, se observa ciertos datos que difieren de esta afirmación.
- El diámetro de la pared exhibe un comportamiento distinto al descrito anteriormente, aumentando en resonancia al aumento de altura. Observándose discrepancias en los datos citados.
- Si relacionamos el diámetro de poro con CR y la velocidad de avance del frente de solidificación se puede apreciar que aumentan, si el diámetro aumenta mientras que el gradiente de este disminuye.

Relación de los parámetros de la curva de enfriamiento.

A la vista de los datos comentados anteriormente ligados a los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio durante la realización del estudio, resulta de cierto interés profundizar en una cuestión relacionada

entre los parámetros del gradiente de temperaturas, G y la velocidad del frente de solidificación v .

El producto de los parámetros citados permite conocer el tamaño de la microestructura, mientras que el cociente entre ellos da información sobre la morfología. Se aprecia en la Figura 4.2 a cuando se produce un aumento de la relación G/v la estructura es planar y cuando esta decreciente la morfología será equiaxial, existiendo zonas en las que el comportamiento dominante es dendrítico, columnar o también puede ser celular.

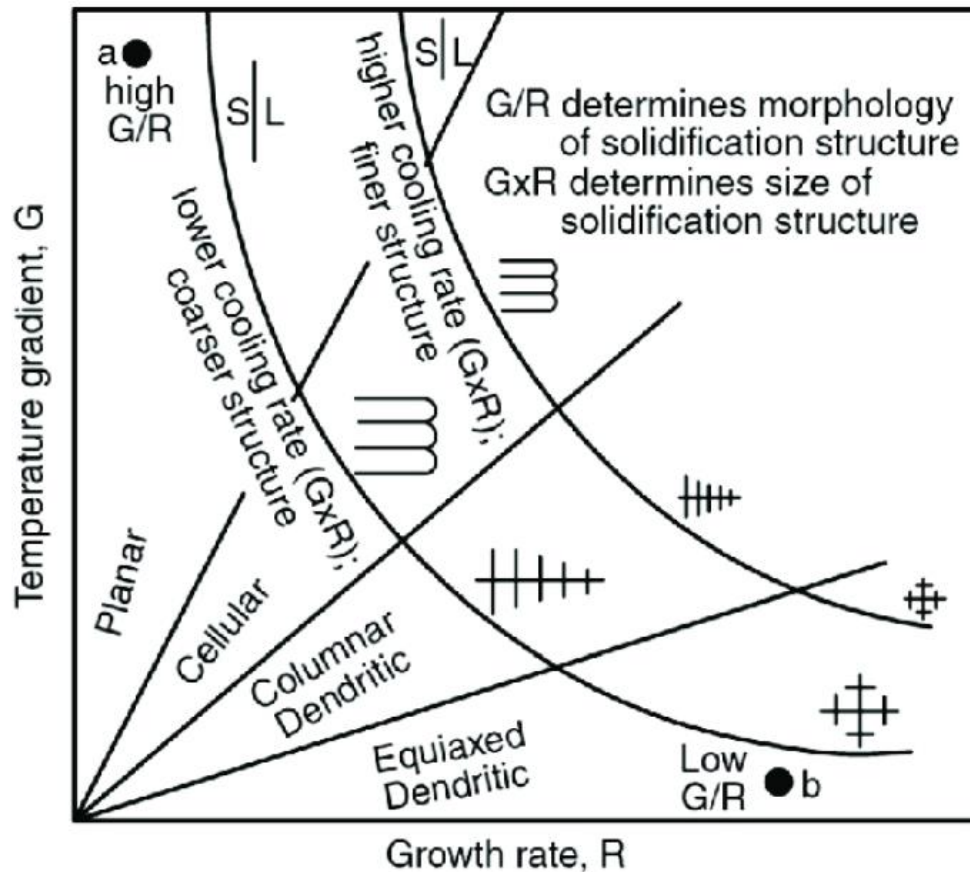


Figura 4.2 Efecto causado por el gradiente de temperatura y la velocidad del frente de solidificación en la morfología y la microestructura. (Baghjari & AkbariMousavi, 2014).

En la Figura 4.3 se presentan los resultados de la relación de la velocidad de avance y el gradiente de temperatura de las muestras resultantes de este estudio.

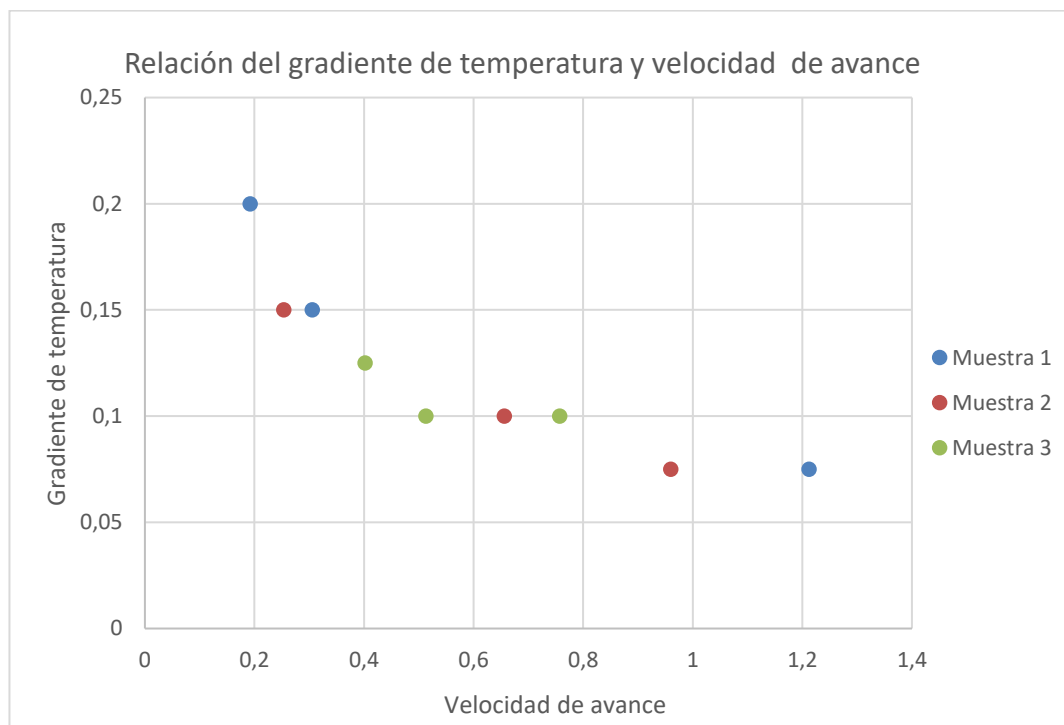


Figura 4.3 Relación de la velocidad de avance y el gradiente de temperatura.

Se extraen algunas conclusiones asociadas a los datos del gráfico:

- En las zonas más próximas a la base, el gradiente de temperaturas es mayor a causa de que la zona mas afectada por la recirculación de refrigerante es la base. Este hecho se debe a que la pieza inicialmente está a 60 °C y entra en contacto con el flujo refrigerante a 43,5 °C por lo que la primera altura sufrirá una mayor variación de temperatura en un tiempo menor que las alturas más alejadas.
- En cuanto a la velocidad de avance del frente de solidificación se ve afectada por el efecto contrario, en el que a medida que se separa de la base, esta aumenta.
- En las zonas cercanas a la base se pueden presentar una morfología planar o celular. En la intermedia podría darse un crecimiento detrítico columnar y en las zonas de mayor altura se espera un crecimiento equiaxial.

4.2. Caracterización de las muestras sinterizadas

4.2.1. Ensayo de Arquímedes

Tras la toma de los datos experimentales, se han realizado los cálculos que se presentan en la Tabla 4.10.

Tabla 4.5 Valores del Ensayo de Arquímedes.

% peso de TiO ₂	Muestra	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad abierta (%)	Porosidad total (%)	Porosidad cerrada (%)

2	M-2	1,130	77	78,4	1,5
4	M-4	1,145	69	78,1	9,2
6	M-6	1,141	76,3	78	1,9

Se observa que la porosidad total de la pieza disminuye con el aumento de la proporción de TiO₂ añadida, consecuentemente la densidad de la muestra es mayor. Provocado por el carácter regulador del aditivo durante el proceso de configuración de la muestra. Cabe destacar que la muestra con un 4 % la densidad es superior a las dos anteriores, pudiendo ser causa de que el experimento se realiza con rango de valores muy pequeños o una toma errónea de los datos, a la hora de realizar el experimento de Arquímedes

4.2.2. Microscopía óptica

A través de microscopía óptica se ha llevado a cabo la caracterización estructural, tras la toma de un conjunto de imágenes en las que se va a poder apreciar la morfología y el tamaño de estas. Se presentan la sección de transversal a cada altura y de las 3 composiciones estudiadas en la Figura 4.4.

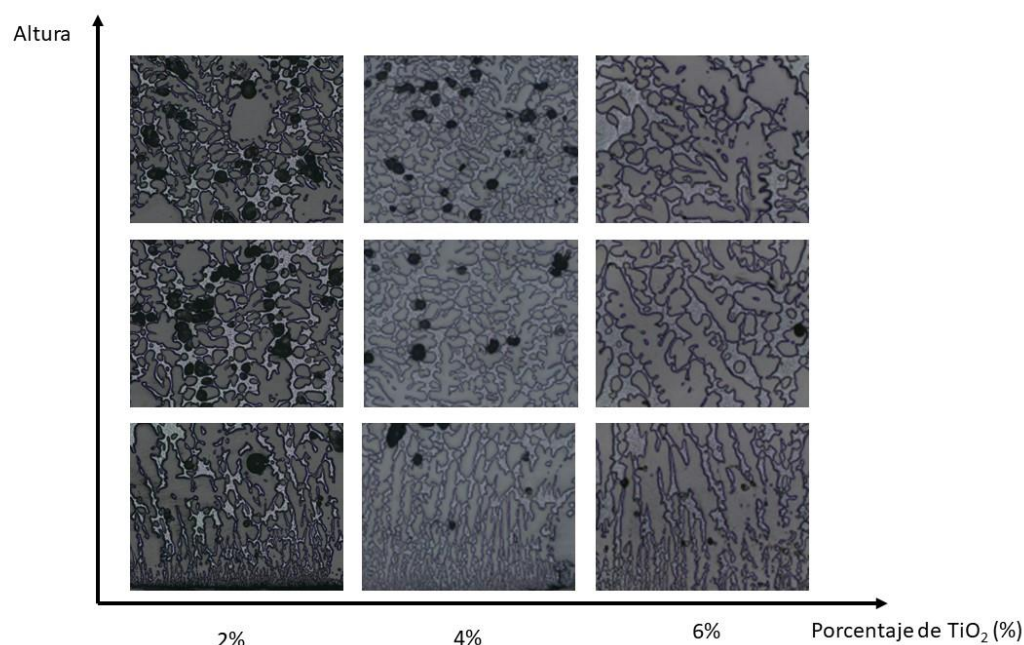


Figura 4.4 Micrografías de las distintas composiciones a distintas alturas.

Los resultados que se reflejan tienen concordancia con lo comentado a lo largo del apartado. Apreciándose en la base un crecimiento planar o celular, pasando a un crecimiento dendrítico columnar y por último en las zonas más altas se aprecia la morfología equiaxial citada.

4.2.3. Análisis de varianza de un factor y ensayo de Tukey

Tras ejecutar el análisis de varianza en el Excel, como se ha comentado. Los datos que arroja para la muestra M-2 analizando el diámetro de poro se presentan en la siguiente tabla. Para un nivel de confianza del 95%, es decir alfa toma un valor de 0,05.

Tabla 4.6 Análisis de varianza del diámetro de poro de M-2.

Análisis de varianza de un factor							
RESUMEN							
Grupos		Cuenta	Suma	Promedio	Varianza		
254,6495307		4	481,1235021	120,2808755	3968,901892		
141,9206494		4	635,4522014	158,8630503	722,5199164		
195,7066681		4	564,8220587	141,2055147	181,8509856		
ANÁLISIS DE VARIANZA							
Origen de las variaciones		Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos		2984,284404	2	1492,142202	0,918566802	0,43348729	4,256494729
Dentro de los grupos		14619,81838	9	1624,424265			
Total		17604,10279	11				

Para cada muestra se ha realizado el análisis de los diámetros de poro y de pared y como el dato de interés que se debe de comparar con el valor de confianza es el de probabilidad, presentamos un resumen en la Tabla 4.6.

Tabla 4.7 Análisis de diferencias significativas para diámetro de poro y diámetro de pared.

	Probabilidad del diámetro de poro	¿Difiere significativamente? ($P < 0,05$)	Probabilidad del diámetro de pared	¿Difiere significativamente? ($P < 0,05$)
M-2	0,43348729	NO	0,58146274	NO
M-4	2,28595E-05	SÍ	0,06214216	NO
M-6	0,0752494	NO	0,00372998	SÍ

Tras esto se aplicará el Test de Tukey, para conocer las diferencias significativas que existen entre los grupos. A continuación, se muestran los resultados, existiendo diferencia significativa entre los valores resaltados en naranja. En la Tabla 4.7 no hay diferencia significativa, ya que ninguna diferencia entre grupos supera el valor HSD, por lo que no existe diferencia significativa en los diámetros de poros y de pared para la muestra M-2. En cuanto a la Tabla 4.8, existe diferencia significativa para el diámetro de los poros, pero para el diámetro de pared no. Y por último la Tabla 4.9 denota una diferencia significativa para el diámetro de pared, pero no para el diámetro de poro según el Test de Tukey.

Tabla 4.8 Test de Tukey para M-2 (a) para el diámetro de poro (b) para el diámetro de pared.

HSD=71,2	A	B	C	HSD=3,31	A	B	C
A		38,582	20,925	A		0,644	0,066
B			17,658	B			0,710
C				C			

Tabla 4.9 Test de Tukey para M-4 (a) para el diámetro de poro (b) para el diámetro de pared.

HSD=29,369	A	B	C
A		104,679	81,925
B			22,754
C			

HSD=1,970	A	B	C
A		1,490	2,131
B			0,640
C			

Tabla 4.10 Test de Tukey para M-6 (a) para el diámetro de poro (b) para el diámetro de pared.

HSD=15,153	A	B	C
A		7,314	16,019
B			8,705
C			

HSD=0,425	A	B	C
A		0,789	0,227
B			0,512
C			

5 CONCLUSIONES

La realización del proceso experimental abordando la fabricación de muestras porosas configuradas con partículas de tamaño nanométrico de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y dopadas con partículas de TiO_2 ha arrojado una serie de conclusiones que deben ser comentadas y concluir el proceso de aprendizaje que ha llevado el estudio.

En primer lugar, se ha de otorgar una gran importancia a la molienda elegida, en este caso la del molino de bolas, dando lugar a un polvo uniforme y homogéneo, características totalmente necesarias a la hora de realizar exitosamente la técnica de *freeze casting* y la obtención de las muestras de análisis.

En cuanto a la preparación de la suspensión, la elección del líquido vehicular ha sido canfeno, presentando grandes ventajas como su bajo punto de fusión y facilitando el proceso experimental de manera considerable,

Referenciado al proceso de *freeze casting*, los datos extraídos en la solidificación de la muestra de sus curvas de enfriamiento son particularmente interesantes debido a la información que arrojan. Los parámetros obtenidos son la velocidad de enfriamiento, el gradiente de temperatura o la velocidad de avance del frente sólido. Gracias a ellos, se ha podido predecir la morfología y el tamaño de las estructuras que posteriormente se han observado a través del microscopio. Se puede apreciar conforme para las menores alturas el gradiente de temperatura es mayor que en las mayores alturas, en la que el gradiente disminuye. El caso contrario es el de la velocidad de avance que aumenta a alturas mayores. Estos hechos se dan en las muestras estudiadas como tendencia general, y es a causa de que la refrigeración se produce desde la base hacia arriba, mientras las paredes están aisladas, provocando inicialmente la solidificación en las zonas de menos altura y extendiéndose a lo largo de la pieza.

En lo relativo al ensayo de Arquímedes realizado, entran los resultados en consonancia con el resto de los resultados y conclusiones mencionadas, teniendo las piezas un rango de porosidad abierta que se encuentra entre el 50 y 75 %.

Cabe destacar que el objeto de estudio del trabajo es la obtención de piezas porosas, concibiéndose que la propiedad en la que va a recaer mayor importancia es la porosidad. Esta propiedad persigue el beneficio de que el material sea capaz de conseguir una mayor eficiencia a nivel práctico en la obtención de hidrógeno puro, ya que tener una mayor porosidad repercute en la acción de llevar a cabo más ciclos redox sin que el material empleado pierda su efectividad. No obstante, se ha de tener en cuenta que esta porosidad se mantenga durante un tiempo, para alcanzar esta condición es necesario que los poros sean grandes y capaces de resistir las contracciones y expansiones que sufren durante el proceso redox, evitando a toda costa la sinterización de los materiales. Por ello, se ha empleado TiO_2 , demostrándose experimentalmente que la porosidad de las muestras con una proporción superior de dopante presenta una porosidad mayor. Además, adicionalmente los polvos TiO_2 no solo aportan una mejora a la porosidad de la muestra, sino que también se consigue una mejora en la difusividad del oxígeno, que hace aumentar la reactividad de la muestra.

Por otro lado, las micrografías han resultado de gran interés a la hora de extraer valores para el tamaño de poro y pared tras la sinterización de las muestras. Tras haber realizado el Test de Tukey se observa que la única muestra que muestra una variación significativa es la que contiene un 4 % de TiO_2 . Se puede observar con agilidad y facilidad que el recorrido de la base hasta el final de la muestra el tamaño disminuye progresivamente lo cual concuerda con los resultados descritos.

No se ha llegado a realizar los ensayos redox a las muestras de estudio, por lo que no se ha analizado el rendimiento de estas bajo la influencia de las distintas cantidades de dopantes. Dejándose propuesto este estudio como base de investigaciones realizadas en el futuro.

6 REFERENCIAS

- Araki, K., & Halloran, J. (2004). New Freeze-Casting Technique for Ceramics with Sublimable Vehicles. *Journal of the American Ceramic Society*, 87, 1859–1863. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06331.x>
- Deville, S. (2008). Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues. *Advanced Engineering Materials*, 10, 155–169. <https://doi.org/10.1002/adem.200700270>
- Deville, S., Saiz, E., & Tomsia, A. P. (2007). Ice-templated porous alumina structures. *Acta Materialia*, 55(6), 1965–1974. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.11.003>
- Fukasawa, T., Ando, M., Ohji, T., & Kanzaki, S. (2001). Synthesis of Porous Ceramics with Complex Pore Structure by Freeze-Dry Processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(1), 230–232. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00638.x>
- Hunger, P. M., Donius, A. E., & Wegst, U. G. K. (2013). Platelets self-assemble into porous nacre during freeze casting. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 19, 87–93.
- Kierzkowska, A. M., Bohn, C. D., Scott, S. A., Cleeton, J. P., Dennis, J. S., & Müller, C. R. (2010). Development of iron oxide carriers for chemical looping combustion using Sol-Gel. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(11), 5383–5391. <https://doi.org/10.1021/ie100046f>
- Krauss Juillerat, F., Gonzenbach, U. T., Elser, P., Studart, A. R., & Gauckler, L. J. (2011). Microstructural control of self-setting particle-stabilized ceramic foams. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(1), 77–83. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04040.x>
- Li, F., Sun, Z., Luo, S., & Fan, L.-S. (2011). Ionic diffusion in the oxidation of iron - Effect of support and its implications to chemical looping applications. *Energy and Environmental Science*, 4(3), 876–880. <https://doi.org/10.1039/c0ee00589d>
- Li, W. L., Lu, K., & Walz, J. Y. (2012). Freeze casting of porous materials: Review of critical factors in microstructure evolution. *International Materials Reviews*, 57(1), 37–60. <https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000011>
- Lloreda-Jurado, P. J., Hernández-Saz, J., Chicardi, E., Paúl, A., & Sepúlveda, R. (2021). Pore morphology evolution and atom distribution of doped Fe₂O₃ foams developed by freeze-casting after redox cycling. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 1887–1898. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.06.008>
- Lorente, E., Peña, J. A., & Herguido, J. (2008). Kinetic study of the redox process for separating and storing hydrogen: Oxidation stage and ageing of solid. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(2), 615–626.
- Marçal, R., & Louro, L. H. L. (2016). Freeze casting: uma alternativa moderna ao processamento cerâmico. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, 33, 28–32.
- Maxwell, W. A., Gurnick, R. S., & Francisco, A. C. (1954). *Preliminary Investigation of the 'freeze-casting' Method for Forming Refractory Powders*.
- Montes, J. M., Cintas, J., & Cuevas, F. G. (2014). *Ciencia e ingeniería de los materiales / J.M. Montes, F.G. Cuevas, J. Cintas*. Paraninfo.
- Nieva Moreno, D., & others. (2013). *Proceso steam-iron para la producción de hidrógeno*.
- Qi, Y., Jiang, K., Zhou, C., Han, W., & Du, Z. (2021). Preparation and properties of high-porosity ZrB₂-SiC ceramics by water-based freeze casting. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(4), 2239–2246. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.009>

- Scotti, K. L., & Dunand, D. C. (2018). Freeze casting – A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, FreezeCasting.net. *Progress in Materials Science*, 94, 243–305. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.01.001>
- Shao, G., Hanaor, D., Shen, X., & Gurlo, A. (2020). Freeze Casting: From Low-Dimensional Building Blocks to Aligned Porous Structures-A Review of Novel Materials, Methods, and Applications. *Advanced Materials*, 32. <https://doi.org/10.1002/adma.201907176>
- Wang, Q. (2012). Hydrogen Production. In W.-Y. Chen, J. Seiner, T. Suzuki, & M. Lackner (Eds.), *Handbook of Climate Change Mitigation* (pp. 1091–1130). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7991-9_29
- Zhang, R., Fang, D., Chen, X., Pei, Y., Wang, Z., & Wang, Y. (2013). Microstructure and properties of highly porous Y₂SiO₅ ceramics produced by a new water-based freeze casting. *Materials and Design*, 46, 746–750. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.11.020>