

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL.  
DIVISION POSGRADO



EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA Y CONTENIDO DE  
FASE VITREA EN LAS PROPIEDADES TERMICAS Y  
MECANICAS DE FILTROS CERAMICOS POROSOS A BASE  
DE  $Al_2O_3$  NEGRA.

POR

SANTIAGO IVAN SUAREZ VAZQUEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS  
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA AMBIENTAL

ENERO 2010

T

TA430

S9

2010

c.1



1090020237

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL U.A.M.L.  
BIBLIOTECA POSGRADO



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL

DIVISION POSGRADO



T  
TA430  
59  
2010  
c.1

EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA Y CONTENIDO DE  
FASE VITREA EN LAS PROPIEDADES TERMICAS Y  
MECANICAS DE FILTROS CERAMICOS POROSOS A BASE  
DE  $Al_2O_3$  NEGRA.

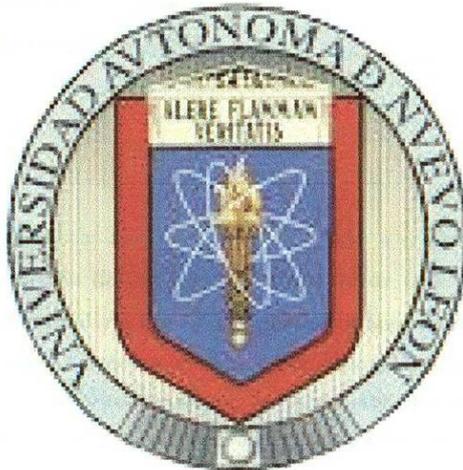
POR

SANTIAGO IVAN SUAREZ VAZQUEZ

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS  
CON ESPECIALIDAD EN INGENIERIA AMBIENTAL

ENERO 2010

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE INGENIERIA CIVIL  
DIVISION POSGRADO**



7/1/30

**EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA Y CONTENIDO DE FASE VÍTREA  
EN LAS PROPIEDADES TÉRMICAS Y MECÁNICAS DE FILTROS  
CERÁMICOS POROSOS A BASE DE  $Al_2O_3$  NEGRA.**

**POR:  
SANTIAGO IVAN SUAREZ VAZQUEZ**

**Como requisito parcial para obtener el grado de  
MAESTRO EN CIENCIAS  
con Especialidad en Ingeniería Ambiental.**

**ENERO 2010.**



**UANL**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

San Nicolás de los Garza, N. L., a 7 de enero de 2010

**DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ**  
Sub-Director de Estudios de Posgrado  
de la Facultad de Ingeniería Civil, UANL.  
**Presente.-**

Estimado Dr. Valdez:

Por este medio comunico a usted, que después de haber revisado nuevamente el trabajo de tesis titulado: **Efecto del tamaño de partícula y contenido de fase vítrea en las propiedades térmicas y mecánicas de filtros cerámicos porosos a base de  $Al_2O_3$  negra** que presenta el L.QI. **Santiago Iván Suárez Vázquez** tengo a bien informarle que ha atendido todas y cada una de las recomendaciones que le he hecho saber como director de su trabajo. Por lo anterior me permito informar que considero **aprobada** la tesis y solicito a usted que amablemente gire los oficios necesarios para dar paso a los trámites correspondientes ante la rectoría de la UANL para que el joven **Suárez Vázquez** pueda seguir cumpliendo con los requisitos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales de nuestra Institución y una vez terminado dicho proceso, realizar la defensa de su tesis para la obtención del grado de maestro en ciencias con especialidad en Ingeniería Ambiental

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me es grato despedirme, quedando a sus apreciables órdenes.

**ATENTAMENTE**

**DR. ISAÍAS JUÁREZ RAMÍREZ**  
**DIRECTOR DE TESIS**



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

San Nicolás de los Garza, N. L., a 6 enero 2010

**DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ**

Sub-Director de Estudios de Posgrado  
de la Facultad de Ingeniería Civil, UANL

Presente.-

Estimado Dr. Valdez:

Por este medio comunico a usted, que después de haber revisado nuevamente el trabajo de tesis titulado: **Efecto del tamaño de partícula y contenido de fase vítrea en las propiedades térmicas y mecánicas de filtros cerámicos porosos a base de  $Al_2O_3$  negra** que presenta el **LQI. Santiago Iván Suárez Vázquez** tengo a bien informarle que ha atendido todas y cada una de las recomendaciones que le he hecho saber como evaluador de su trabajo. Por lo anterior me permito informar que considero **aprobada** la tesis. Por lo tanto sugiero que el joven **Suárez Vázquez** puede seguir con los trámites necesarios para realizar la defensa de su tesis para la obtención del grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me es grato despedirme, quedando a sus apreciables órdenes.

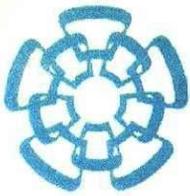
**ATENTAMENTE**

  
**MC ELVIRA ZARAZÚA MORÍN**

**CO-DIRECTOR DE TESIS**

Caj. Universitario-Agto. Postal No. 17  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. CP 66250  
Tels. 8352 4889 fax 8376 0477





**CENTRO DE INVESTIGACION Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL IPN  
UNIDAD SALTILLO**

Saltillo Coahuila, a 7 de Enero de 2010

**DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ**  
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación  
Facultad de Ingeniería Civil  
Universidad Autónoma de Nuevo León

Presente.-

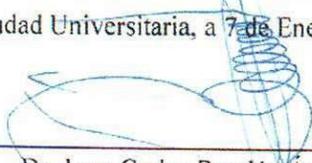
Por medio de la presente y en atención a la carta, en la que se me designa como evaluador de la tesis **“Efecto del tamaño de partícula y contenido de fase vítrea en las propiedades térmicas y mecánicas de filtros cerámicos porosos a base de  $Al_2O_3$  negra”** que fue presentada por el **LQI. Santiago Iván Suárez Vázquez**, como requisito preliminar para efectuar los tramites del examen de grado de **Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**. Por este conducto hago de su conocimiento que he leído y evaluado la calidad del manuscrito presentado como tesis, y le externe mis comentarios, sugerencias y correcciones de dicho documento al **LQI. Suárez Vázquez**. En virtud de que el alumno ha realizado todas las correcciones sugeridas, me permito informar a usted que el manuscrito actual **cuenta con mi aprobación** para que el alumno Ramos Garza pueda continuar con los trámites necesarios para que realice la presentación del examen de grado de Maestría en Ciencias.

Sin otro particular, me despido, enviándole un cordial saludo y quedando a sus órdenes para cualquier duda o aclaración que considere pertinente.

ATENTAMENTE

**“ALERE FLAMMAM VERITATIS”**

Ciudad Universitaria, a 7 de Enero de 2010



---

Dr. Juan Carlos Rendón Angeles  
Investigador Titular C-INVSTAV 3C



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
INSTITUTO DE INGENIERÍA CIVIL

**DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ.**  
**Subdirector de Estudios de Posgrado.**  
**Facultad de Ingeniería Civil, UANL.**  
**Presente.-**

Estimado Dr. Valdez:

Por este medio comunico a usted, que después de haber revisado el trabajo de tesis titulado: **"Efecto del tamaño de partícula y contenido de fase vítrea en las propiedades térmicas y mecánicas de filtros cerámicos porosos a base de  $Al_2O_3$  negra"** que presenta el LQI. **Santiago Iván Suárez Vázquez** tengo a bien informarle que ha atendido todas y cada una de las recomendaciones que le he hecho saber como evaluador de su trabajo. Por lo anterior me permito informar que considero **aprobada** la tesis. Por lo tanto considero que el joven **Suárez Vázquez** puede seguir con los trámites necesarios para realizar la defensa de su tesis para la obtención del grado de Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental.

Agradeciendo de antemano la atención brindada a la presente, me es grato despedirme, quedando a sus apreciables órdenes.

**ATENTAMENTE**

**"ALERE FLAMMAM VERITATIS"**

**Cd. Universitaria, a 6 de Enero de 2010**

**DR. ANTONIO ALBERTO ZALDÍVAR CADENA**  
**PROFESOR-INVESTIGADOR**



**UANL**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

Oficio SDEPI 005-2010

**ING. LÁZARO VARGAS GUERRA**  
Director del Departamento de Escolar y de  
Archivo de la UANL  
PRESENTE.-

Estimado Ing. Vargas:

Por este conducto me permito comunicarle que el **L.Q.I. Santiago Iván Suárez Vázquez**, pasante de la **Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**, ha solicitado su examen de grado, para lo cual a cubierto la totalidad de los requisitos académicos y administrativos que exige el Reglamento de Exámenes Profesionales y el Reglamento General de Estudios de Posgrado de nuestra Institución.

De la manera más atenta, le solicito su colaboración para que se de el trámite correspondiente en el Departamento a su digno cargo.

Sin más por el momento, quedo a sus apreciables órdenes para cualquier duda o aclaración.

ATENTAMENTE,  
"ALERE FLAMAM VERITATIS"  
Cd. Universitaria a 08 de enero del 2010.

**DR. PEDRO L. VALDEZ TAMEZ.**  
Subdirector de Estudios de Posgrado e Investigación



SUB DIRECCION DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACION

C.c.p. Archivo.  
Rtp.

Cd. Universitaria, CP 66450  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México  
Tels y Fax: (81) 8376 3970, 8332 1902



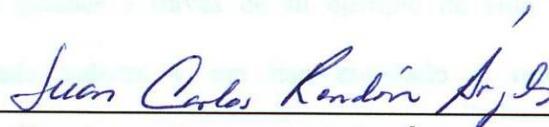
---

**Dr. Isaiás Juárez Ramírez**  
**Director de Tesis**



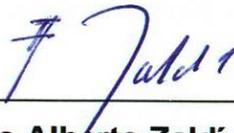
---

**MC Elvira Zarazúa Morín**  
**Co-Director de Tesis**



---

**Dr. Juan Carlos Rendón Ángeles**  
**Evaluador de Tesis**



---

**Dr. Antonio Alberto Zaldívar Cadena**  
**Evaluador de Tesis**



---

**Dr. Pedro Leobardo Valdez Tamez**  
**Subdirector de Posgrado FIC-UANL**

## DEDICATORIA

Este trabajo es dedicado con todo mi amor y cariño a mi

Señor Jesús el Altísimo y único Dios a quien le debo mi

vida, felicidad y salvación, ya que sin El yo estaría muerto

y perdido. También este trabajo esta dedicado a mis padres

Santiago Suárez Ávalos y María del Rosario Vázquez

Rocha quienes a través de su ejemplo de vida me han

inculcado valores y me han enseñado a vencer los

obstáculos que se presentan en la vida y saber levantarse de

las caídas.

## AGRADECIMIENTOS

En la presente sección quiero expresar uno de los sentimientos más saludables para nuestro existir, pero que a veces por la velocidad de la vida se nos olvida que existe quiero decir GRACIAS a:

- ✓ Dios por permitirme terminar este ciclo de mi vida con salud y rodeado de grandes personas que me impulsan a seguir adelante. Por darme la oportunidad de conocerlo y por haber dirigido mi vida hasta este momento.
- ✓ Mis padres Santiago Suárez Ávalos y María del Rosario Vázquez Rocha por su esfuerzo diario, por ser el motivo de mi inspiración, por acompañarme en mis fracasos y éxitos, por sus consejos y por darme la dicha de ser su hijo.
- ✓ A mi novia Brenda Yazmín Rodríguez Limón por su agradable compañía durante este ciclo, por su paciencia, comprensión y por darme la oportunidad de soñar con un gran futuro.
- ✓ Al Dr. Isaías Juárez Ramírez por ser el principal guía durante la realización de este trabajo, agradezco sus valiosos consejos profesionales pero principalmente la lección personal que he aprendido de usted.
- ✓ Al Dr. Antonio Zaldívar Cadena por ser un gran amigo, por sus valiosos consejos profesionales, por su confianza, por su ayuda desinteresada pero principalmente por darme la oportunidad de contar con su valiosa amistad.
- ✓ A MC. Elvira Zarazúa Morín y Dr. Juan Carlos Rendón Ángeles por sus valiosas aportaciones para la realización del presente trabajo, paciencia y comprensión.
- ✓ A la Dra. Leticia Myriam Torres Guerra por darme la oportunidad de pertenecer a su grupo de investigación, por sus valiosos consejos y por ser ejemplo de perseverancia y disciplina.
- ✓ A los Dres. Odilón Vázquez, Francisco Vázquez, Arquímedes Cruz, Vicente Rodríguez y Lorena Garza por sus aportaciones y asistencia técnica en la realización del presente trabajo.
- ✓ Al Ing. Manual Aranda Maltez, Dr. Pedro Valdez y Dr. Víctor Hugo Guerra Cobián así como también al personal académico y administrativo de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL división de posgrado (Ramiro, Senaido, Myriam y Jessi) por las facilidades otorgadas.
- ✓ A la Srita. Cristina Cisneros Laris por su apoyo para ingresar al grupo de investigación y por su amabilidad, atención y disponibilidad.

- ✓ A los profesores Kozo Ishizaki y Koji Matsumaru por sus valiosas aportaciones para la realización del presente trabajo, por el apoyo de infraestructura y por haberme aceptado en la estancia de investigación.
  
- ✓ A mis compañeros de la Universidad de Nagaoka (Ngan, Banzai, Anurat, Imai, Meguro, Yamada, Hanawa, Mizawa, Ann, Kurita, Zuruta, Shimizu, Kawano, Ikarachi, Terachi, Fu, Zhao Ting, Prof. Nankho, Pepe, Polo, Sebastián y Carlos) por quienes siento un gran aprecio, por haberme enseñado el uso de los equipos y por sus asesorías a la hora de elegir la comida.
  
- ✓ Por último pero no menos importante, quiero agradecer a todas aquellas personas que han aportado algo de alguna u otra manera para la completa realización del presente trabajo, aquellas personas que no las considero compañeros sino grandes amigos, los cuáles están escritos en la historia de mi vida y le dieron o le damos vida al Departamento de Ecomateriales y Energía. Gracias a (por orden de ingreso-egreso) Kary, Nena, el buen Checo, Lily, Pancho, Xio, Miguel, Astrid, Cecinha do nacimiento, Pepe, Anthón, Magda, Adrián y Claudia. También quiero agradecer a Urbano, Erik, Ángel, Josué, Aide, Laura y Daniel por su gran amistad. Así como a Martín, Bicho, Jasso, Salvador, Dr. Karim y Berna por su apoyo moral cuando lo necesite.

De verdad muchas gracias a todos ustedes y que Dios nos bendiga.

## RESUMEN

Alumno: Juan Andrés Martínez

Fecha de presentación: Enero 2016

Universidad: Universidad Nacional de Tucumán

Facultad: de Ingeniería Civil

Título del estudio: Efecto del tamaño de partícula y contenido de fase sólida en las propiedades térmicas y mecánicas de fibra carbonada porosa a base de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> negra.

Número de páginas: 96

Categoría: Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental

Área de estudio: Ingeniería Ambiental

Sigue el camino de la verdad solo así alcanzarás la verdadera sabiduría, pero recuerda, la verdad, es aquella que nunca cambia, siempre permanece por el simple hecho de que es la verdad. Busca la verdad a través de la ciencia, tal vez un día Dios nos permita ver un poco más de las maravillas que realizó para nosotros, algunos como Albert Einstein ya lo hicieron porque tu no.

**HAZ QUE LAS COSAS SUCEDAN.**

Anónimo.

## RESUMEN

Santiago Iván Suárez Vázquez

Fecha de graduación: Enero 2010.

Universidad Autónoma de Nuevo León.  
Facultad de Ingeniería Civil.

**Título del estudio:** Efecto del tamaño de partícula y contenido de fase vítrea en las propiedades térmicas y mecánicas de filtros cerámicos porosos a base de  $Al_2O_3$  negra.

**Número de páginas:** 96

**Candidato:** Maestría en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental.

**Área de estudio:** Ingeniería Ambiental.

**Propósito y método de estudio:** En la actualidad, los materiales multifuncionales porosos han encontrado gran variedad de aplicaciones tecnológicas en diversas áreas. En particular los materiales cerámicos presentan ventajas considerables sobre otro tipo de materiales como es el tener alta estabilidad química y térmica, así como buena resistencia mecánica. Entre los cerámicos porosos más utilizados podemos encontrar el SiC, AlN,  $Si_3N_4$ ,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , etc. Es por eso que en el presente trabajo de tesis se desarrollaron materiales porosos multifuncionales a base de Black- $Al_2O_3$ , lo anterior debido al interés por encontrar materiales alternos con mejores o similares propiedades a los ya existentes, en este caso en particular se busca sustituir a los materiales porosos a base de SiC. La fabricación de estos materiales se realizó utilizando como materia prima, Black- $Al_2O_3$ ,  $LiAlSiO_4$ , y una fase vítrea. La función de cada uno de ellos es primordial para la obtención de los materiales con las propiedades deseadas. La materia prima fue molida mecánicamente y se utilizaron diferentes tipos de prensado con la finalidad de buscar mejorar las propiedades del material poroso a fabricar. También se buscó utilizar una temperatura de fabricación menor a  $1000^\circ C$ , ya que por lo general la fabricación de materiales porosos cerámicos involucra procesos complejos y de alta temperatura. Una vez llevada a cabo la fabricación de estos materiales se midió, la porosidad por método de Arquímedes y porosimetría de mercurio, además del coeficiente de expansión térmica, el módulo de elasticidad, distribución de tamaño de poro, y se realizó el análisis de la microestructura por medio de técnicas como microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X. Se realizó además una comparación entre los modelos matemáticos que relacionan la porosidad con el módulo de elasticidad y el coeficiente de expansión térmica para establecer cual de ellas describe mejor el comportamiento de los materiales fabricados en este trabajo. Finalmente se realizaron pruebas de retención de metales pesados Pb y Cd para evaluar su comportamiento como filtro cerámico y ayudar a la limpieza del medio en el tratamiento de aguas residuales. Sin embargo su uso no se limita a lo anterior, ya que su aplicación puede extenderse a la industria electrónica, como sustratos en dispositivos semiconductores, dispositivos ópticos, dispositivos de vacío y pulido, maquinas de desbaste, entre otras.

**Contribuciones y conclusiones:** Con los resultados del presente trabajo se contribuyó a la fabricación de materiales porosos a base de Black- $Al_2O_3$  con baja expansión térmica y alto módulo de elasticidad que pueden ser considerados como alternativa a los materiales porosos fabricados a base de SiC. También, se logró determinar las mejores



condiciones experimentales para la fabricación de estos materiales. Asimismo, se determinó que la presencia del material vítreo es vital para la formación de regiones cuello entre las partículas de Black- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por otro lado se observó que al reducir el tamaño de partícula, se favoreció la formación de enlaces entre partículas provocando un incremento en el modulo de elasticidad. Además se determinó que la presión isostática en frío produjo un incremento en el módulo de elasticidad y una homogenización en el tamaño y forma de los poros. El módulo de elasticidad y coeficiente de expansión térmica en función de la cantidad de material vítreo obedeció comportamientos lineales y exponenciales en el rango entre 20-35% de este material. Por último se demostró que los materiales porosos a base de Black- $\text{Al}_2\text{O}_3$  pueden ser considerados para la retención de contaminantes presentes en aguas residuales como son el plomo y el cadmio.

**Firma de los Asesores:**

\_\_\_\_\_   
 Dr. Isaías Juárez Ramírez

\_\_\_\_\_   
 MC. Ma. Elvira Zarazúa Morín

**TABLA DE CONTENIDO.**

<b>Capítulo.</b>	<b>Página.</b>
1. Introducción y Antecedentes. ....	2
1.1 Introducción. ....	2
1.2 Antecedentes. ....	11
1.2.1 Relación de las Propiedades Térmicas y Mecánicas con la Porosidad. ....	15
1.2.1.1 Módulo de Young en Función de la Porosidad. ....	15
1.2.1.2 Relación de la Expansión Térmica en Función de la Porosidad. ....	16
1.3 Relevancia Científica. ....	20
1.4 Hipótesis. ....	23
1.5 Objetivo General. ....	23
1.6 Objetivos Específicos. ....	23
2. Materiales y Métodos. ....	25
2.1 Metodología. ....	25
2.1.1 Fabricación de materiales porosos a base de Black- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ....	25
2.1.1.1 Selección de materias primas. ....	26
2.1.1.2 Síntesis de $\text{LiAlSiO}_4$ . ....	26
2.1.1.3 Diseño de experimentos. ....	28
2.1.1.4 Mezcla de reactivos. ....	29
2.1.1.5 Prensado de la mezcla de polvos. ....	29
2.1.1.6 Sinterizado. ....	31
2.1.2 Preparación de muestras para caracterización y medición de propiedades térmicas y mecánicas. ....	31
2.1.3 Caracterización de los materiales porosos a base de Black- $\text{Al}_2\text{O}_3$ . ..	32
2.1.3.1 Difracción de Rayos X (DRX). ....	32
2.1.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB). ....	33
2.1.4 Medición de propiedades de los materiales porosos. ....	34
2.1.4.1 Porosidad. ....	34
2.1.4.1.1 Método de Arquímedes. ....	34
2.1.4.1.2 Porosímetro de mercurio. ....	36
2.1.4.2 Coeficiente de expansión térmica. ....	37
2.1.4.3 Módulo de Young. ....	37
2.1.5 Pruebas de retención de metales pesados. ....	38
3. Resultados y discusiones. ....	40
3.1 Fabricación de materiales porosos a base de Black- $\text{Al}_2\text{O}_3$ a diferentes temperatura de sinterizado. ....	40
3.1.1 Síntesis de $\text{LiAlSiO}_4$ por reacción en estado sólido. ....	41
3.2 Fabricación de materiales porosos en base a un diseño de experimentos factorial $3^2$ . ....	49
3.2.1 Difracción de rayos X. ....	52

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido. ....	55
3.2.3 Porosimetría de mercurio. ....	58
3.2.4 Módulo de Young. ....	59
3.2.5 Coeficiente de expansión térmica. ....	63
3.3 Materiales porosos fabricados a partir de prensado isostático en frío. CIP. ....	65
3.4 Patrones de las propiedades térmicas y mecánicas. ....	73
3.4.1 Determinación del coeficiente de expansión térmica. ....	77
3.5 Pruebas de retención de metales pesados. ....	81
4. Conclusiones y recomendaciones. ....	89
4.1 Conclusiones. ....	89
4.2 Recomendaciones. ....	91
Referencias. ....	93

**LISTA DE FIGURAS.**

<b>Figura.</b>	<b>Página.</b>
1. Diagrama del esqueleto de los materiales porosos multifuncionales a base de Black- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	9
2. Coeficiente de expansión térmica en función de la cantidad de $\text{LiAlSiO}_4$ desarrollada por Juárez-Ramírez <i>et al.</i> ....	12
3. a) Coeficiente de expansión térmica. b) Módulo de elasticidad en función de la porosidad con tamaños de partícula diferentes del $\text{LiAlSiO}_4$ .....	14
4. Reactor horizontal para pruebas de retención de metales pesados.....	39
5. a) Difractograma de rayos x de $\text{LiAlSiO}_4$ sintetizado por estado sólido. b) Estructura de $\text{LiAlSiO}_4$ .....	42
6. Difractogramas del material poroso sinterizado a diferentes temperaturas.....	43
7. Micrografías de los materiales porosos a base de Black- $\text{Al}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas. ....	45
8. Porosidad en función de la temperatura de sinterizado por método de Arquímedes. ....	46
9. Módulo de Young en función de la temperatura de sinterizado.....	48
10. Coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura de sinterizado	48
11. Porosidad en función de la fracción en volumen de material vítreo.....	51
12. Difractogramas de rayos x para experimentos del diseño $3^2$ . a) Mezcla a 800 RPM antes del tratamiento de sinterizado. b) Experimento con 20 %Vv de material vítreo. c) Experimento con 25% Vv de material vítreo. d) Experimento con 30% Vv de material vítreo.....	53
13. Difractogramas de rayos x para experimentos del diseño $3^2$ . a) Experimento con mezcla manual. b) Experimento con mezcla a 400 RPM. c) Experimento con mezcla a 800 RPM.....	54
14. Micrografías de MEB de las muestras del diseño de experimentos $3^2$ mezcladas con molienda mecánica (a) 800 RPM 30% Material vítreo. (b) 400 RPM 30% Material vítreo. (c) 800 RPM 25% Material vítreo.	

(d) 400 RPM 25% Material vítreo.	
(e) 800 RPM 20 % Material vítreo.	
(f) 400 RPM 20 % Material vítreo.....	56
15. Micrografías de MEB para las muestras mezcladas manualmente. Sinterizadas a 850 °C y mezcladas manualmente con:	
(a) 30% de Material vítreo.	
(b) 25% de Material vítreo.	
(c) 20% de Material vítreo.....	57
16. Distribución de tamaño de poro de experimentos del diseño 3 <sup>2</sup> .	
E1-800 RPM 30% Material vítreo	E2-400 RPM 30% Material vítreo
E3-Manual 30% Material vítreo	E4-800 RPM 25% Material vítreo
E5-400 RPM 25% Material vítreo	E6-Manual 25% Material vítreo.
E7-800 RPM 20% Material vítreo	E8-400 RPM 20% Material vítreo.
E9-Manual 20% Material vítreo	Temperatura de sinterizado 850°C.....
	59
17. Módulo de Young en función de cantidad de material vítreo.....	61
18. Módulo de Young en función de la porosidad.....	62
19. Coeficiente de expansión térmica en función de la cantidad de material vítreo diferentes condiciones de molienda.....	64
20. Histéresis de las curvas dilatométricas de los materiales porosos.	
a) 400 RPM	
b) 800 RPM.....	64
21. Difracción de rayos x de las muestras prensadas por CIP y sinterizadas a 850 °C.	
.....	66
22. Presencia de poros esféricos debido al prensado isostático en frío (CIP).....	67
23. Distribución de tamaño de poro medido por porosimetría de mercurio para muestras prensadas uniaxial e isostáticamente.....	69
24. Relación fuerza de enlace vs resistencia del material.....	72
25. Módulo de Young en función de la cantidad de Material vítreo.....	74
26. Módulo de Young en función del tamaño de partícula de la Black-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	75
27. Módulo de Young en función de la porosidad utilizando 20%Vv de material vítreo.....	76
28. Coeficiente de expansión térmica teórico y experimental en función de la porosidad.....	78

29. Coeficiente de expansión térmica en función de la porosidad para las muestras prensadas isostáticamente.....	79
30. Relación Modulo de Young-CET-Cantidad de material vítreo.....	80
31. Prueba de retención de Pb. ....	82
32. Espectros de EDS de los materiales porosos. a) Antes del ensayo de filtración. b) Después del ensayo de filtración. ....	84
33. Pruebas de retención de Pb y Cd utilizando el filtro cerámico a base de alúmina negra. ....	85
34. Retención de plomo utilizando materiales prensados isostática y uniaxialmente. ....	87

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla.</b>	<b>Página.</b>
1. Relaciones módulo de Young-porosidad reportadas anteriormente. ....	16
2. Diseño de experimentos factorial $3^2$ . ....	28
3. Porcentaje de porosidad del diseño $3^2$ por método de Arquímedes y porosimetría de mercurio. ....	49
4. Determinación del módulo de Young y del coeficiente de expansión térmica de los materiales porosos preparados mediante prensado uniaxial e isostático. ....	69
5. Porcentaje de retención de Pb y características del filtro. ....	83
6. Cantidades de metales pesados retenidos por gramo de material. ....	86

## CAPÍTULO 1

### 1.1 Introducción.

En la actualidad, los materiales multifuncionales porosos han encontrado una gran variedad de aplicaciones tecnológicas en diversas áreas. Considerando el interés que actualmente se tiene por los estudios relacionados a los materiales cerámicos porosos, se ha logrado manipular los átomos de los elementos en escala micro y nanométrica, logrando modificar las propiedades macroscópicas (físico-químicas, térmicas y mecánicas) de los materiales, sin que se altere su composición química. Lo anterior ha permitido diseñar, sintetizar y caracterizar materiales porosos multifuncionales que tienen aplicaciones tecnológicas como son los materiales de carburo de silicio (SiC), alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), y zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) [1-4]. Estos materiales presentan excelentes propiedades térmicas como por ejemplo buena resistencia al choque térmico, además de sus excelentes propiedades mecánicas y estabilidad química a elevadas temperaturas. Compuestos como Nexcera<sup>TM</sup> [5] y Zerudor<sup>TM</sup> [6], se caracterizan por su bajo coeficiente de expansión térmica, y se han desarrollado en los últimos años con una excelente aceptación en el mercado, sin embargo, su composición se caracteriza por ser muy compleja y además son materiales densos. Por lo tanto, la fabricación de materiales porosos que presenten propiedades similares es de gran interés, y esto es posible debido a que se ha encontrado que los poros formados pueden actuar como defectos permitiendo alterar, modificar o mejorar las propiedades del mismo material.

Es importante mencionar que las propiedades en relación con la estructura y la composición requieren en la actualidad una especial atención, puesto que es a través de las modificaciones a nivel micro y nanoestructural que se pueden manipular las propiedades de los materiales porosos a desarrollar, y por tanto, orientar hacia una determinada aplicación. En particular, la expansión térmica es una de las propiedades que mayor atención ha recibido en los últimos años [7-15], y aunque se han logrado avances, no se ha obtenido información detallada que permita entender y resolver las problemáticas generadas por la expansión térmica en todos los niveles y en sus diferentes aplicaciones. Por ejemplo, la separación de soportes o sustratos en pantallas electrónicas, la separación de las losetas de un piso cerámico, las fracturas en los puentes o en las carreteras de concreto, la deformación en las varillas porosas de acero, la separación de las piezas soportadas en las máquinas de desbaste, las cubiertas de dispositivos que están en constante fricción, etc.

Por otro lado, es conocido que la porosidad está definida como los defectos o espacios presentes en un material [16-17], estos defectos se consideran de gran importancia debido a que a partir de estos, se puede presentar la formación de grietas y con ello reducir las propiedades mecánicas, sin embargo, la resistencia al choque térmico se ve favorecida. Esta porosidad se clasifica de diferentes maneras, porosidad abierta o aparente, porosidad cerrada y porosidad real, la porosidad abierta o aparente es aquella que está interconectada como canales internos dentro del material y de los cuales depende la permeabilidad de éste. La porosidad cerrada está definida como aquella que se

encuentra aislada o separada por paredes del mismo material, es decir, que no está interconectada, mientras que la porosidad real es la sumatoria de la porosidad cerrada y abierta [16-17]. Existen varios métodos para determinar la porosidad de los materiales estando dentro de los dos más empleados el método de Arquímedes y la porosimetría de intrusión de mercurio. El método de Arquímedes es aquel que se basa en las densidades teóricas y aparentes de los materiales, a partir de las cuáles es posible calcular los espacios (porosidad) presentes en los materiales por medio de la siguiente fórmula:

$$\%Pa = \frac{W_S - W_D}{W_S - W_{SS}} \times 100$$

Donde,

Pa = Porcentaje de porosidad aparente o abierta.

W<sub>S</sub> = Peso saturado.

W<sub>SS</sub> = Peso saturado suspendido.

W<sub>D</sub> = Peso seco.



Por otro lado, la porosimetría de intrusión de mercurio se basa en el equilibrio de las presiones que se genera al introducir el mercurio en los poros del mismo, siendo el tamaño de poro inversamente proporcional a la presión aplicada. De esta manera, el porosímetro de mercurio permite determinar el tamaño de poro y su distribución en un intervalo total (entre baja y alta presión) de 0.0036-360 micras, así como las densidades aparente y de empaquetamiento. El proceso reverse, la extrusión permite obtener datos adicionales incluyendo la caracterización de poros complejos.

Otra propiedad de interés dentro del área de los materiales porosos es la propiedad mecánica. En el presente proyecto el módulo de Young o módulo de elasticidad fue la propiedad mecánica evaluada. El módulo de elasticidad se define como la pendiente de la curva esfuerzo-deformación en la región elástica y físicamente se conoce como la medida de la rigidez de un material. Esta relación entre el esfuerzo y la deformación viene dada por la ley de Hooke que se muestra a continuación:

$$\sigma = E\varepsilon$$

En donde E = Módulo de elasticidad

$\sigma$  = Esfuerzo

$\varepsilon$  = Deformación

En la actualidad se han desarrollado técnicas para la determinación del módulo de elasticidad sin necesidad de llevar a cabo una destrucción parcial o total de la muestra analizada, dentro de estas técnicas se encuentra la de frecuencia resonante. Esta técnica consiste someter el material a una frecuencia que ocasiona una vibración en el material, la cual es monitoreada por el equipo y transformada a una señal eléctrica. Posterior a esto el valor del módulo de elasticidad se calcula usando la frecuencia de los picos de resonancia, las dimensiones y la densidad del material, aplicando la siguiente fórmula:

$$E = f \times d \times \rho.$$

Donde  $f$  = Área de los picos de frecuencia por resonancia.

$d$  = Dimensiones del material.

$\rho$  = Densidad del material.

Es importante mencionar que el módulo de elasticidad está relacionado directamente con la fuerza de los enlaces atómicos y por consecuencia con el punto de fusión y coeficiente de expansión térmica, además, utilizando la ecuación de Hooke podemos inferir que un módulo de elasticidad elevado significa que es necesaria una gran fuerza para separar los átomos y hacer que el material se estire en forma elástica. Un ejemplo de lo anterior se encuentra con los materiales cerámicos, los cuales poseen altos valores de “E” debido a los enlaces iónicos y covalentes que prevalecen en estos materiales. Además de la dependencia del valor de “E” con las fuerzas atómicas, influyen otros factores como: la porosidad, formas del poro, áreas del cuello, entre otras, sin embargo, cuando se presenta un material compuesto se considera otro factor que es la rigidez de los componentes individuales, debido a esto el módulo de elasticidad depende también de las fracciones volumétricas relativas de cada uno de los componentes de un material.

Por lo anterior, en el presente trabajo se pretende realizar la fabricación de materiales porosos a base de una nueva forma de alúmina, la alúmina negra (Black- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en inglés) que ha despertado el interés científico por su posible aplicación en dispositivos donde comúnmente se utiliza el SiC, principalmente por su propiedad óptica y resistencia mecánica. De esta manera, sería posible fabricar materiales a base de este nuevo tipo de alúmina que puedan ser usados alternativamente en lugar de materiales porosos preparados con el SiC con las aplicaciones mencionadas anteriormente, logrando reducir los costos de operación, debido a que el costo de la alúmina negra, es más bajo

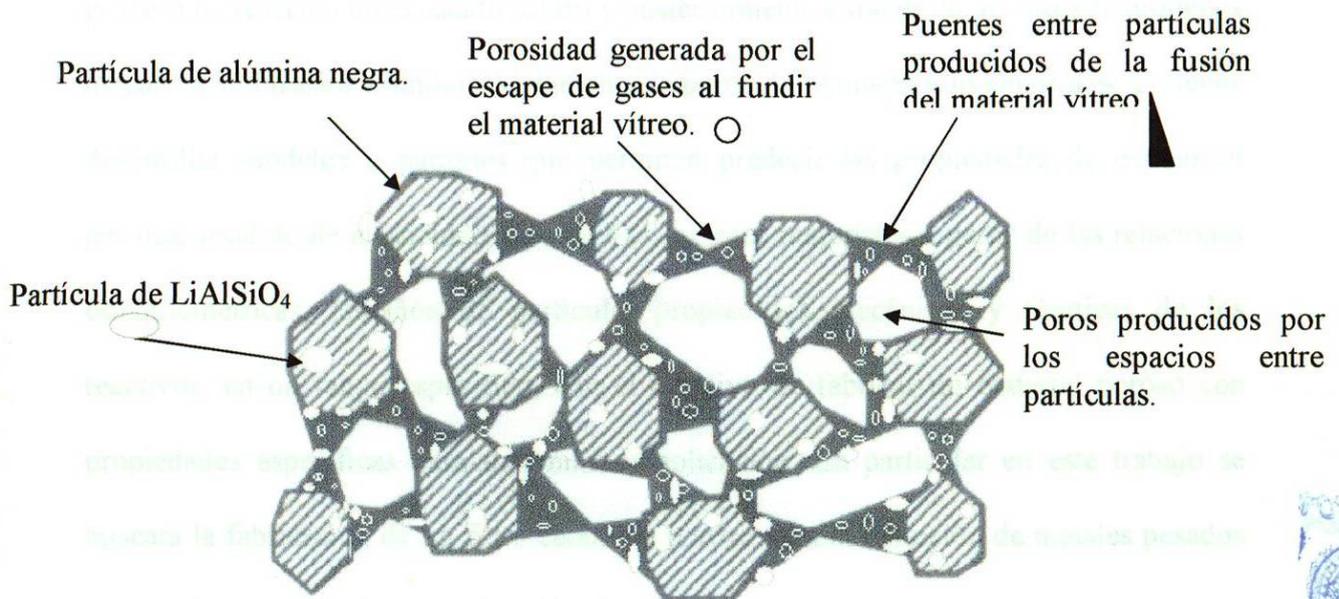
que el del SiC. Lo anterior es interesante sobre todo considerando la posibilidad de sustituir completamente al SiC, esto representaría un avance importante en el desarrollo de nuevos y mejores materiales multifuncionales. Los materiales a ser fabricados en este trabajo podrían ser considerados potenciales candidatos a ser utilizados como sustratos en dispositivos semiconductores, filtros para diesel, filtros para tratamiento de agua, refractarios, sensores de gases, dispositivos en placas electrónicas, dispositivos ópticos, catalizadores, fotocatalizadores, aislantes térmicos, soportes para discos de desbaste, entre otras [18-26]. Todo esto gracias a que estos materiales porosos a base de alúmina negra podrían presentar buenas propiedades ópticas, bajo coeficiente de expansión térmica y buena resistencia al choque térmico, además de sus excelentes propiedades mecánicas y estabilidad química a elevadas temperaturas.

La alúmina negra utilizada en el presente proyecto se caracteriza por ser una fase del óxido de aluminio conocida como el corindón. Es importante mencionar que dentro del óxido de aluminio se pueden encontrar diferentes fases como por ejemplo bauxita  $[\text{AlO}_3(\text{OH})]$ , gibosita  $[\text{Al}(\text{OH}_3)]$  y diásporo  $[\text{AlO}(\text{OH})]$  principalmente, las cuáles se caracterizan por presentar diferentes propiedades de dureza y estructura cristalina, sin embargo el corindón se caracteriza por ser la fase de mayor dureza, es por esto que se utiliza como abrasivo. Para el proceso de producción de la alúmina negra en la industria, se parte de la bauxita que contiene óxido de aluminio relativamente puro y se somete a calcinación con el objetivo de extraer aproximadamente un 30% de agua. Posteriormente el proceso de colado tiene lugar en el horno de arco eléctrico a más de  $2000^\circ\text{C}$  añadiendo

coque y virutas de hierro, en función del contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se distingue el color encontrando el negro cuando este se encuentra entre 70 y 85% [27].

Considerando la importancia que ha adquirido la alúmina en diversas aplicaciones, y puesto que puede producirse en un color oscuro similar al que presenta el SiC, en este trabajo de tesis se plantea la fabricación de materiales porosos en base a la alúmina negra, aunque de esta última se conoce muy poca información bibliográfica. La ventaja de fabricar materiales porosos se debe a que la presencia de los poros puede modificar sus propiedades [28-29], lo que permitirá extender sus aplicaciones. Por esta razón se utilizó como materia prima la alúmina negra, un material de enlace vitrificante (VBM), el cual consiste en una frita cerámica compuesta principalmente de óxido de silicio, y otros óxidos de metales de transición, y  $\text{LiAlSiO}_4$  ( $\beta$ -Eucryptita). La presencia del material vitrificante permitirá obtener un material funcional poroso, mientras que la presencia de  $\beta$ -Eucryptita ayudará a disminuir el coeficiente de expansión térmica (CET).

En la figura 1 se representa gráficamente el esqueleto del material poroso a base de alúmina negra. También será de gran interés en el presente proyecto determinar el efecto del tamaño de partícula de los reactivos, la sinergia en la mezcla de los reactivos, y el contenido de la fase vítrea, en relación a las propiedades físico-químicas, térmicas, y mecánicas del material, puesto que a la fecha no se conocen estudios que presenten información que relacionen dichas propiedades.



**Figura 1.** Diagrama del esqueleto de los materiales porosos multifuncionales a base de alúmina negra.

Debido a que a los materiales porosos se les considera que presentan propiedades mecánicas muy bajas y con muchas probabilidades de fracturarse, lo cual representa una desventaja comparados con los materiales densos, se ha encontrado un área de oportunidad al tratar de relacionar la expansión térmica con la porosidad y el módulo de elasticidad.

Dada la gran importancia de fabricar materiales porosos con cero expansión térmica a temperatura ambiente y buscando que estos materiales presenten alta resistencia mecánica, se ha puesto especial interés en el compuesto  $\text{LiAlSiO}_4$  ( $\beta$ -Eucryptita), que es el principal responsable de controlar la expansión térmica en este tipo de materiales. En este sentido, se plantea obtener el compuesto de  $\text{LiAlSiO}_4$  ( $\beta$ -Eucryptita) a través del

proceso de reacción en el estado sólido y posteriormente a través del método de molienda mecánica se buscará disminuir su tamaño de partícula. Aunado a lo anterior se pretende desarrollar modelos o patrones que permitan predecir las propiedades de expansión térmica, módulo de elasticidad y porosidad de estos materiales a partir de las relaciones estequiométricas, tamaños de partícula, propiedades mecánicas y térmicas de los reactivos, en un rango específico, con el objetivo de fabricar un material poroso con propiedades específicas para determinada aplicación. En particular en este trabajo se buscará la fabricación de un filtro cerámico poroso para la remoción de metales pesados en el tratamiento de descontaminación de agua.



Existe en la actualidad un creciente interés por la disminución de la contaminación en agua, suelo y aire, debido a la preocupación que existe en todos los niveles de la sociedad por la conservación del medio ambiente. Lo anterior se debe a que existen numerosas industrias que generan efluentes de agua y aire que contienen cantidades importantes de metales pesados que no pueden ser vertidos directamente a los cauces de aguas receptoras, reutilizados en diversos usos o liberados a la atmósfera. Para remediar lo anterior, en la actualidad se utilizan procesos llamados terciarios, los cuales representan costos elevados en su mantenimiento y dificultades para su aplicación. Por lo tanto, la ciencia de los materiales cerámicos y vítreos puede aportar una solución atractiva y útil [30].

En base a lo anterior, el empleo de este tipo de materiales porosos como filtros es una opción para los tratamientos avanzados de aire y agua residual en la remoción de

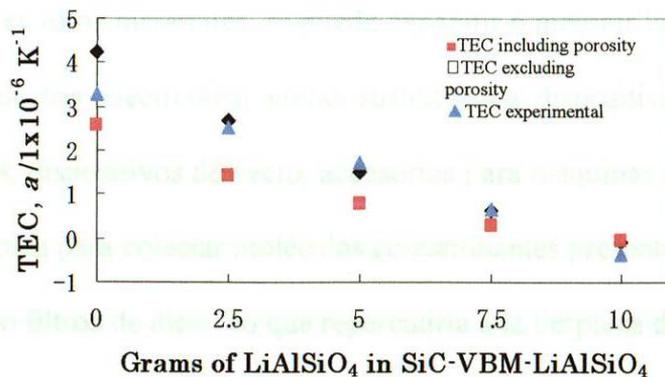
metales pesados, ya que permite la utilización de materiales que presenten un mayor tiempo de vida útil, y al mismo tiempo, reducir los costos de proceso, al ser comparados con los materiales poliméricos que se utilizan en la actualidad. Estos últimos carecen de estabilidad térmica y resistencia química, por lo que son susceptibles de ser dañados muy fácilmente. Sin embargo, una de las principales desventajas de los materiales porosos suele ser su fragilidad mecánica, por ello el presente trabajo busca revertir esta situación al tratar de obtener materiales porosos con alta resistencia mecánica y baja expansión térmica para lo cual se estará trabajando con la técnica de molienda mecánica para reducir el tamaño de partícula de la materia prima involucrada y determinar su efecto en la propiedades finales del material poroso. Asimismo, se estará variando la cantidad de fase vítrea en la composición de estos materiales con el mismo fin.



## 1.2 Antecedentes.

La fabricación de materiales porosos multifuncionales se ha incrementado considerablemente, debido a la importancia que tiene este material. En particular, Juárez-Ramírez y col. [8], encontraron que es posible desarrollar materiales híbridos porosos a base de SiC y alúmina negra con expansión térmica cercana a cero. En la figura 2 se muestra la variación del coeficiente de expansión térmica de materiales de SiC en función de la cantidad de  $\text{LiAlSiO}_4$  adicionada. En este caso, se observa que la adición de  $\text{LiAlSiO}_4$  controla el coeficiente de expansión térmica del SiC, de tal forma que los materiales conteniendo una cantidad de 7.5 g de  $\text{LiAlSiO}_4$  presentan valores de expansión

térmica cercanos a cero. Todos estos materiales presentaron porosidades de aprox. 50% y su resistencia mecánica fue cercana a los 15 GPa.



**Figura 2.** Coeficiente de expansión térmica en función de la cantidad de LiAlSiO<sub>4</sub> desarrollada por Juárez-Ramírez y col. [8].

De la misma forma, lograron fabricar materiales porosos utilizando alúmina negra como materia prima [9], encontrando que al hacer la comparación con los materiales porosos de SiC estos últimos conservan baja expansión térmica aún y cuando se presentan un aumento de 250°C en la temperatura. Es notorio que las muestras preparadas a temperaturas menores a 1000°C presentaron valores de expansión térmica cercanos a cero, y sus valores de porosidad y modulo de Young fueron muy similares, aprox., 50% y 12 GPa, respectivamente. Lo anterior es interesante considerando la posibilidad de que materiales porosos a base de alúmina negra logren ser utilizados alternativamente en lugar de materiales porosos de SiC en determinadas aplicaciones tecnológicas.

Para tener un mejor control sobre la distribución de la porosidad, tamaño y forma de poro, se han llevado a cabo varios estudios que involucran la variación de la

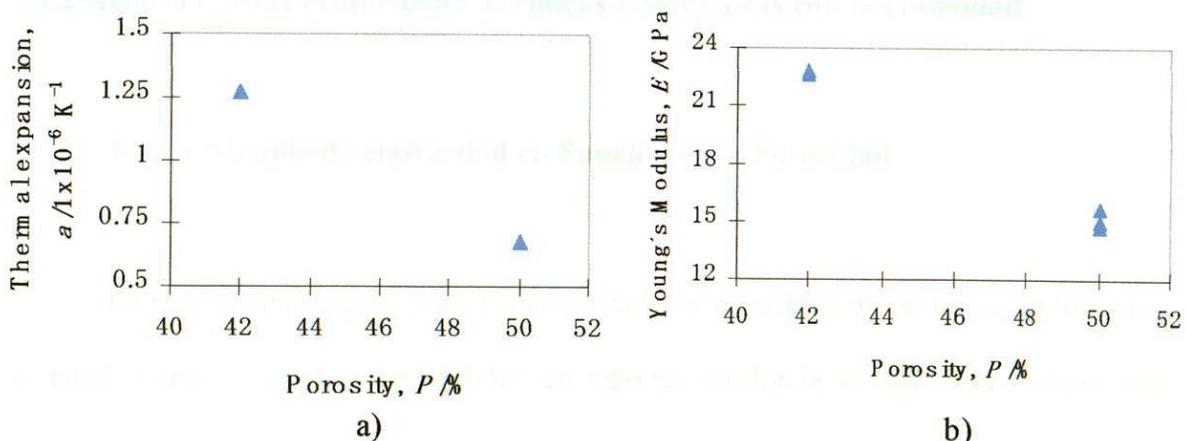
concentración de las materias primas, así como el manejar diferentes tamaños de partícula [13,31-32]. Lo anterior, debido a que si se logra tener un control sobre la forma y tamaño de poro en estos materiales, se puede expandir o mejorar las aplicaciones de los mismos en la industria electrónica, como sustratos en dispositivos semiconductores, placas electrónicas, dispositivos de vacío, accesorios para máquinas de desbaste, filtros o membrana monolítica para coleccionar moléculas contaminantes presentes en agua residual o en su defecto como filtros de diesel lo que repercutiría a la limpieza del medio ambiente.

La presencia del  $\text{LiAlSiO}_4$  en este tipo de materiales es muy importante debido a que permite disminuir el coeficiente de expansión térmica de materiales compuestos en los que se incorpora. Lo anterior debido a que al aplicarle calor a este material tiende a contraerse, este proceso de contracción se debe a que posee una estructura (tipo  $\beta$ -cuarzo) Lichtenstein y col. [33] reportaron un comportamiento anisotrópico producido porque el catión  $\text{Al}^{3+}$  sustituye un sitio del  $\text{Si}^{4+}$  en el  $\beta$ -cuarzo neutralizándose la carga con la incorporación del  $\text{Li}^+$ . Tomando en cuenta la diferencia que existe entre los radios del  $\text{Al}^{3+}$  y del  $\text{Si}^{4+}$  la sustitución de estos cationes produce un efecto térmico anisotrópico entre los ejes cristalográficos a, b y c, resultando en una expansión térmica promedio negativa o contracción al momento de aplicar calor.

Aunque se ha reportado que este material,  $\text{LiAlSiO}_4$ , puede ser obtenido a través de diversos métodos de síntesis, estado sólido [8-9], sol-gel [34-39], hidrotermica [40], el método más común para realizar la síntesis de este compuesto es la reacción en estado sólido, ya que por lo general en los otros métodos empleados se obtiene la fase  $\text{LiAlSiO}_4$

en conjunto con una mezcla de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  a las temperaturas de 500 y 800°C [34-40].

Juárez-Ramírez y col. [8,10], reportaron la síntesis de  $\text{LiAlSiO}_4$  por estado sólido, y su posterior uso como materia prima en la fabricación de materiales porosos de SiC. En ese trabajo se presentó un aumento considerable en las propiedades mecánicas del material al disminuir el tamaño de partícula de la materia prima. En la figura 3, se presenta el comportamiento de la expansión térmica de materiales porosos en los cuales se utilizó diferente tamaño de partícula del  $\text{LiAlSiO}_4$ . Como puede apreciarse, es claro que una disminución del tamaño de partícula del  $\text{LiAlSiO}_4$  afecta tanto los valores de expansión térmica, como los valores de módulo de elasticidad. Es importante resaltar que los valores de expansión térmica se mantuvieron bajos independientemente del tamaño de partícula utilizado, lo cual es un aspecto interesante desde el punto de vista térmico (figura 3a). Por otro lado, los valores de módulo de elasticidad se incrementaron en aprox., 50% (22 GPa cuando se utilizó  $\text{LiAlSiO}_4$  con tamaño de partícula de 4  $\mu\text{m}$ , y 15 GPa cuando se utilizó  $\text{LiAlSiO}_4$  con tamaño de partícula de 18  $\mu\text{m}$ ), ver la figura 3b.



**Figura 3.** a) Coeficiente de expansión térmica b) Módulo de elasticidad en

función de la porosidad con tamaños de partícula diferentes del  $\text{LiAlSiO}_4$  [10].

En otros trabajos relacionados con la fabricación de materiales porosos utilizando como materia prima, materiales como el SiC han sido encontrados recientemente en la literatura, sin embargo, en todos estos se utilizan métodos complejos de preparación, o incluso utilizan reactivos como templetos para la formación de poros siendo algunos de éstos muy costosos [20, 31, 41-46]. Uno de los trabajos más novedoso y reciente ha sido el de Fukushima y col. [31], en el cual se reportó la fabricación de materiales porosos utilizando nanopartículas de SiC. Aunque la temperatura de síntesis reportada en ese trabajo es por arriba de 1300°C, la importancia del trabajo radica en el uso de la materia prima en forma de nanopartículas, lo que provoca que haya una influencia considerable de las regiones del cuello sobre las propiedades mecánicas del material fabricado. Este fenómeno había sido observado previamente por Green y col. [47], quienes reportaron que el área del cuello tiene una gran influencia sobre los valores del módulo de elasticidad de los materiales independientemente de la composición química del compuesto.

## **1.2.1 Relación de las Propiedades Térmicas y Mecánicas con la Porosidad**

### **1.2.1.1 Módulo de elasticidad en Función de la Porosidad**

La relación entre el módulo de elasticidad y la porosidad no es nueva, en literatura se pueden encontrar una gran cantidad de reportes en donde se mencionan ecuaciones matemáticas que relacionan estos efectos, tal y como se muestra en la tabla 1. Incluso han sido reportadas relaciones entre las regiones del cuello, la rigidez individual de los

componentes, la porosidad, forma de poro entre otras con el módulo de elasticidad [38,31,47-54].

**Tabla 1.** Relaciones módulo de elasticidad-porosidad reportadas anteriormente. [48]

Autor	Ecuación	Año	Referencia
Dean	$E = E_o(1-bP)$	----	[49,50,51]
Knudsen	$E = E_o \exp(-bP)$	1959	[49,50,51]
Hasselman	$E = E_o(1-P)/(1+bP)$	1962	[49,50,51]
Martin-Haynes	$E = E_o(1-bP^{2/3})$	1971	[49,50]
Wang	$E = E_o \exp(-b_1P - b_2P^2)$	1987	[50,51]
Phani	$E = E_o(1 - b_1P + b_2P^2)$	1987	[50]
Lam	$E = E_o(1 - P/P_g)$	1994	[52]
Hashin	$E = E_o(1-P)/\{1 + (1 + \nu_o)(13 - 15\nu_o)P/[2(7 - 5\nu_o)]\}$	1962	[51,53]
Hashin-Rosen	$E = E_o(1-P)$	1964	[51,53,54]
Hashin-Rosen	$E = 4GK\{K + G + KG\nu_o^2/[E_o(1-P)]\}$	1964	[51,53,54]

### 1.2.1.2 Relación de la Expansión Térmica en Función de la Porosidad

El fenómeno de expansión térmica se debe a las vibraciones atómicas producidas por el incremento de la energía cinética de los electrones provocando un comportamiento con mayor radio atómico e incrementando la distancia promedio entre los átomos, lo que provoca un aumento en las dimensiones del material. Este incremento de dimensiones sucede en todos los ejes, expansión térmica volumétrica, sin embargo, en el presente proyecto se estará trabajando con la expansión térmica lineal, la cual mide un cambio en

la longitud del material por grado de temperatura incrementado. En la siguiente ecuación se representa la fórmula con que se determina la expansión lineal:

$$\alpha = \frac{l_f - l_o}{l_o [T_f - T_o]} = \frac{\Delta l}{l_o \Delta T} = \frac{\varepsilon}{\Delta T}$$

Donde,

$\alpha$  = Coeficiente de expansión térmica.

$l$  = Longitud final e inicial.

$T$  = Temperatura final e inicial.

$\varepsilon$  = Deformación.

Las unidades de dicha ecuación se deducen de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{mm}{(mm)(^{\circ}K)} = \frac{1}{^{\circ}K}$$

Quedando al final, como unidades de expansión térmica  $1/^{\circ}K$ .

La relación existente entre la porosidad y el coeficiente de expansión térmica se encuentra debido a que la porosidad ayuda a reducir los niveles de concentración de esfuerzos y mejora la resistencia al choque térmico debido al espacio que esta disponible por la porosidad y que permite la libre expansión de los átomos sin generar esfuerzos por choque con los demás átomos vecinos. No se conocen muchos reportes que relacionen la porosidad con la expansión térmica ya que por definición se cree que la expansión es un fenómeno independiente y que por lo tanto la porosidad no influye de manera

significativa. Juárez-Ramírez y col. [8] recientemente reportaron que la porosidad en un cierto intervalo de temperatura ocasiona un efecto considerable en la expansión de un material poroso. Dicha relación estuvo sustentada en la siguiente fórmula que relaciona el coeficiente de expansión térmica y la porosidad:

$$\alpha = (\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \alpha_3 v_3) (1-P)$$

Donde,

$\alpha$  = Coeficiente de expansión térmica.

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  = Coeficiente de expansión térmica individual de los componentes del material.

$v_1, v_2, v_3$  = Fracción volumétrica de los componentes.

$P$  = Fracción de porosidad.

Por lo anterior, un área atractiva esta relacionada con la fabricación de materiales cerámicos porosos cuya composición pueda ser inferida en función de obtener un material con mejores propiedades. En ese sentido, recientemente Ono y col. desarrollaron un modelo matemático que permite obtener resultados experimentales de módulo de elasticidad y expansión térmica cercanos a los calculados [48,55]. Incluso encontraron que existe una relación directa entre cantidad de material vítreo con el área del cuello en el sistema SiC-VBM-LiAlSiO<sub>4</sub>, para lo cual establecieron la siguiente ecuación:

$$t_g = \frac{m_g}{D_g} \left( \frac{1}{A_1 m_1} + \frac{1}{A_2 m_2} \right)$$

Donde,

$t_g$  = Área del cuello.

$m_g$  = Masa del material vítreo.

$D_g$  = Densidad del material vítreo.

$A_1$  y  $A_2$  = Área superficial del  $\text{LiAlSiO}_4$  y alúmina negra, respectivamente.

$m_1$  y  $m_2$  = Masa del  $\text{LiAlSiO}_4$  y alúmina negra, respectivamente.

Lo anterior confirma el hecho de que las propiedades como son el módulo de elasticidad y la expansión térmica, están relacionadas con las fuerzas de enlace entre los átomos, y que esto depende de la cantidad de material, su densidad y sus características superficiales. De esta manera, cuando la fuerza de enlace es mayor el coeficiente de expansión térmica decrece, esto sucede con los enlaces iónicos y covalentes presentes en los materiales cerámicos, mientras que sucede lo contrario con los enlaces metálicos, ya que son más débiles y por lo tanto los metales presentan altos coeficientes de expansión térmica.



Tomando en consideración lo mencionado anteriormente, el presente proyecto consiste en la fabricación de un material poroso a base de alúmina negra,, buscando la sustitución del SiC, utilizando como base las ecuaciones reportadas anteriormente y las variables que influyen sobre las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales porosos. El objetivo es desarrollar un material poroso con baja expansión térmica, y alto módulo de elasticidad, cuya matriz principal sea la alúmina negra, para aprovechar sus características físico-químicas, ópticas, y mecánicas de este.

En particular se busca desarrollar materiales que puedan ser multifuncionales, debido a la necesidad de emplearlos en una gran diversidad de aplicaciones tradicionales

y avanzadas, como es el utilizarlos como dispositivos electrónicos u ópticos, dispositivos para placas de vacío, soportes para catalizadores o fotocatalizadores, así como filtros cerámicos para la remoción de partículas provenientes del diesel, y la retención de metales pesados como son el plomo y el cadmio, presentes comúnmente en aguas contaminadas provenientes de la industria química, electrónica, metalúrgica, etc. [56-61]. Incluso su aplicación podría extenderse al área de la filtración, en particular como filtros para el tratamiento de aire contaminado o atmósferas agresivas. Como información adicional, desde algunos años los materiales porosos se han contemplado para ser utilizados en el almacenamiento de gas hidrógeno como fuente alterna de energía [62-67].

Como puede apreciarse, el interés por los materiales cerámicos porosos multifuncionales se ha ido incrementando en los últimos años, principalmente debido a las propiedades que estos materiales presentan, alta resistencia química, alta resistencia mecánica, alta estabilidad térmica, y alta resistencia a la corrosión producida por agentes físicos y químicos. Lo anterior le da ventajas considerables en comparación con los materiales comúnmente utilizados en la mayoría de los dispositivos comerciales cuya base son materiales metálicos y polímeros.

### **1.3 Relevancia Científica.**

La insuficiencia de nuevos materiales que satisfagan las necesidades que los avances tecnológicos requieren, ha llevado a los investigadores a enfocar sus esfuerzos al

desarrollo de nuevos y mejores materiales cerámicos. En particular los materiales cerámicos porosos a base de materiales como son los fabricados con SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WC, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub>, etc., han cobrado un auge considerable debido principalmente a sus características físico-químicas, ópticas, térmicas y mecánicas, además de su fácil manejo y transportación por ser sumamente ligeros.

Por ello, el desarrollo de este trabajo de tesis esta enfocado a contribuir a la fabricación de materiales porosos multifuncionales, y en un intento por sustituir el SiC, el cual es muy costoso y sus procesos de fabricación muy complicados, se pretende utilizar la alúmina negra,, un material de coloración oscura con propiedades ópticas, mecánicas y térmicas optimas.

La posibilidad de fabricar materiales porosos a base de alúmina negra, permitirá su aplicación en la industria electrónica, como sustratos en dispositivos semiconductores, dispositivos ópticos, también se buscará aplicar el material desarrollado como membrana monolítica para atrapar metales pesados presentes en aguas residuales provenientes de la industria química, automotriz, electrónica y metalúrgica, etc., para ayudar a la limpieza del medio ambiente.

La motivación de realizar este trabajo de tesis surge debido a que aunque existen una gran cantidad de estudios relacionados a la fabricación de materiales porosos y a la determinación de sus propiedades, son muy pocos los que presentan información

concreta sobre el efecto de la materia prima en su fabricación o sobre las propiedades de los mismos, así como el efecto de la porosidad en la propiedad de expansión térmica.

Recientemente se han encontrado otros trabajos que indican que al utilizar materia prima con tamaño de partícula pequeño se pueden mejorar las propiedades de los materiales porosos en general. Esta situación ocurre debido a que es a nivel microestructural que se pueden manipular las propiedades de un material y con ello provocar cambios drásticos en las propiedades macroscópicas de los mismos. Dos propiedades interesantes desde el punto de vista científico y tecnológico son las propiedades térmicas (expansión térmica) y las propiedades mecánicas (módulo de elasticidad), ya que ambas son las causantes de accidentes que han ocurrido en construcciones civiles como son las fracturas en los puentes, separación de placas electrónicas en pantallas, fracturas en carreteras de concreto, así como en la deformación en las varillas de acero, también en la separación de sustratos en dispositivos electrónicos u ópticos, separación de cubiertas de aviones, todo ello debido a que en la mayoría de los casos los materiales están en movimiento en constante fricción. De antemano se sabe que si un material es poroso automáticamente es débil y con probabilidad de fracturarse, lo cual es una desventaja de éstos comparados con los materiales densos. Sin embargo, esta situación representa un área de oportunidad para contribuir y llenar la carencia de información relacionada con el efecto de la porosidad, el tamaño de partícula, el tipo de materia prima, etc., sobre las propiedades que presentan estos materiales y que les puede permitir potenciarse a otras aplicaciones.

### **1.4 Hipótesis**

La disminución de tamaño de partícula de las materias primas utilizadas en la fabricación de materiales porosos, en conjunto con la cantidad de fase vítrea adecuada aumentará la fuerza total de los enlaces entre partículas, afectando con ello sus propiedades físicas, térmicas y mecánicas. Con lo anterior se podrá predecir el comportamiento de los materiales porosos en su potencial aplicación como filtros cerámicos para la retención de metales pesados.

### **1.5 Objetivo General.**

Determinación del efecto del tamaño de partícula de la materia prima y contenido de la misma en el desarrollo de materiales porosos a base de alúmina negra, con potencial aplicación como filtros cerámicos en la remoción de metales pesados presentes comúnmente en agua residual como son el plomo y el cadmio.

### **1.6 Objetivos específicos.**

Desarrollar las condiciones óptimas experimentales, tiempo de molienda, temperatura de sinterizado y tipo de prensado, para el desarrollo de materiales porosos con bajo coeficiente de expansión térmica y alto módulo de elasticidad a base de alúmina negra.

Caracterizar estructuralmente los materiales porosos fabricados utilizando para ello las técnicas de difracción de rayos-X (DRX), y microscopía electrónica de barrido (SEM).

Determinar la porosidad de los materiales porosos mediante el método de Arquímedes y Porosimetría de intrusión de mercurio.

Determinar el módulo de elasticidad de los materiales porosos utilizando el método de frecuencia resonante.

Determinar la expansión térmica de cada uno de los materiales porosos utilizando la técnica de dilatometría lineal.

Determinar el efecto de la molienda mecánica de la materia prima, el contenido de la misma, y el tipo de prensado sobre la porosidad, la expansión térmica y el módulo de elasticidad de los materiales porosos fabricados.

Correlación de las propiedades de los materiales porosos fabricados y comparar con los modelos matemáticos existentes para predecir el comportamiento de los materiales porosos.

Evaluar los materiales porosos fabricados como filtros cerámicos en procesos de descontaminación de aguas residuales principalmente en la remoción de metales pesados como son el plomo y el cadmio.

## CAPÍTULO 2

### 2.1 Metodología.

En el presente capítulo se describen los procedimientos realizados para la síntesis y caracterización de los materiales porosos a base de alúmina negra, desarrollados en el presente trabajo. Básicamente se describe la metodología empleada para la síntesis por reacción en el estado sólido del compuesto  $\text{LiAlSiO}_4$ , la mezcla de los reactivos alúmina negra,  $\text{LiAlSiO}_4$  y un material enlazante vitrificante (VBM) necesarios para la fabricación de materiales porosos, la metodología utilizada para la medición de las propiedades físicas, térmicas y mecánicas además de las técnicas y equipos utilizados para su caracterización antes y después de la sinterización. Cabe mencionar que uno de los objetivos del presente trabajo es la fabricación de materiales porosos por un método sencillo, rápido y económico, debido a que en la actualidad la fabricación de estos materiales involucra procesos lentos y/o económicamente poco costosos, además de ser en algunos casos muy complejos.

#### 2.1.1 Fabricación de materiales porosos a base de alúmina negra.

La fabricación de los materiales porosos se realizó mediante 4 pasos que incluyeron la selección de las materias primas, la mezcla de los reactivos, prensado, y el sinterizado. A continuación, se describe cada uno de los pasos realizados.

### 2.1.1.1 Selección de materias primas.

La fabricación de los materiales porosos se realizó con alúmina negra, un material vítreo (VBM) y  $\text{LiAlSiO}_4$  los dos primeros fueron proporcionados por la empresa NanoTem Co. (Japón), con un tamaño de partícula alrededor de  $150 \mu\text{m}$  y  $10 \mu\text{m}$ , respectivamente. Mientras que el  $\text{LiAlSiO}_4$  fue preparado por estado sólido.

### 2.1.1.2 Síntesis de $\text{LiAlSiO}_4$ .

Desde que Schulz y col. [68] establecieron que en el comportamiento térmico del  $\text{LiAlSiO}_4$  se presentaba un efecto anisotrópico que a su vez se traduce en una expansión térmica negativa, se han reportado diferentes métodos de síntesis de este compuesto. Sin embargo, en la actualidad el método de reacción en el estado sólido es el más efectivo, ya que presenta alto grado de pureza del producto final comparado con los métodos de química suave en los cuales se reportan mezclas de fases pertenecientes al sistema  $\text{LiO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [34-40], debido a lo anterior la vía del estado sólido fue seleccionada para la preparación del  $\text{LiAlSiO}_4$ . Considerando la definición de síntesis por estado sólido como el proceso realizado a alta temperatura para la obtención de compuestos termodinámicamente estables, se realizó la síntesis del  $\text{LiAlSiO}_4$  siguiendo la metodología de Juárez-Ramírez [8] y aplicando molienda intermitente partiendo de  $\text{SiO}_2$  (Fluka, 99.6%),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Fermont, 99.2%) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aldrich, 99.7%). Este proceso de

síntesis del  $\text{LiAlSiO}_4$  consiste de 3 tratamientos térmicos y se basa en la siguiente reacción:



Los materiales de partida fueron colocados en un mortero de ágata y se realizó la molienda manualmente por 10 minutos agregando una pequeña cantidad de acetona para homogenizar la mezcla. Posteriormente se puso la mezcla de los reactivos en un crisol de alúmina y se sometió a tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  en atmósfera de aire por un tiempo de reacción de 1 h, siguiendo una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , utilizando un horno marca Lindberg blue para producir la descarbonatación del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y su transformación a  $\text{Li}_2\text{O}$  para que pueda reaccionar con los otros reactivos. Una vez terminado el tratamiento térmico, la muestra fue retirada del horno y molida de forma manual nuevamente durante 10 min. Posteriormente esta mezcla se sometió a un tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  durante 12 hrs. con una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Al terminar el tratamiento térmico la muestra fue retirada del horno y molida nuevamente para su homogenización. Finalmente, la mezcla se sometió a un tratamiento térmico a  $1200^\circ\text{C}$  durante 12 h con una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Una vez terminado el tratamiento térmico la muestra fue retirada del horno y guardada para su posterior análisis. La caracterización de este material se llevó a cabo por DRX.

### 2.1.1.3 Diseño de experimentos.

Se elaboró un diseño de experimentos factorial  $3^2$  manteniendo constante la temperatura de sinterizado a  $850^{\circ}\text{C}$ . Esta temperatura fue determinada en base a los reportes de Juárez Ramírez y col. [8-10], y corroborada con experimentos preliminares a  $750$ ,  $800$  y  $850^{\circ}\text{C}$ . En la tabla 2 se muestra el diseño de experimentos factorial utilizado para la fabricación de materiales porosos, en el cual se estableció como factores la cantidad de material vítreo en unidades de fracción en volumen además del mecanismo de la mezcla. También se utilizaron tres niveles identificados como nivel alto, medio y bajo, los cuales se muestran con mayor claridad en la tabla 2.

**Tabla 2.** Diseño de experimentos factorial  $3^2$ .

Experimento	Niveles (Variables)	
	Material vítreo	Mezclas
	% Vv	RPM
1	30	800
2	30	400
3	30	Manual
4	25	800
5	25	400
6	25	Manual
7	20	800
8	20	400
9	20	Manual

#### 2.1.1.4 Mezcla de reactivos.

La mezcla de los reactivos se considera un factor importante que influye en las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales porosos, es por esto que en el presente proyecto se realizó la mezcla utilizando molienda mecánica (molino de bolas) a diferentes revoluciones por minuto (RPM) y la mezcla manual en un mortero de ágata. La molienda mecánica se realizó durante 1 h a 400 y 800 RPM, respectivamente, utilizando un molino Fritsch pulverisette 7, equipado con tazones y bolas de ágata de 15 mm de diámetro. Las mezclas fueron preparadas en base al diseño de experimentos  $3^2$  mencionado anteriormente, y posteriormente colocadas en los tazones con las bolas de ágata para que de manera simultánea ocurra la mezcla y molienda de la materia prima. Por otro lado, la molienda manual se llevó a cabo en un mortero de ágata durante 10 min. de forma constante, utilizando acetona para homogeneizar la mezcla. El objetivo de la molienda manual es únicamente homogeneizar la mezcla ya que tanto las partículas de  $\text{LiAlSiO}_4$  y del VBM presentan un grado de finura que difícilmente se puede reducir su tamaño de partícula manualmente, mientras que la alta resistencia que presenta la alúmina negra, hace muy difícil reducir su tamaño de partícula.

#### 2.1.1.5 Prensado de la mezcla de polvos.

La técnica de prensado también es un factor importante que influye en las propiedades de los materiales poros multifuncionales, por esta razón, en el presente

proyecto se realizó el prensado de dos formas diferentes, de manera uniaxial y de forma isostática. Para el prensado uniaxial, una vez terminada la mezcla, se colocó en un molde de acero inoxidable, posteriormente se aplicó presión uniaxial de 15 MPa por 30 segundos retirando esta presión para liberar el aire atrapado que estuvieran dentro de la mezcla, posterior a esto, se aplicó una presión de 30 MPa por espacio de 1 min para obtener una barra rectangular en verde con dimensiones aproximadas de 7 x 2 x 1.5 cm, la cual fue colocada en una base de  $Al_2O_3$  y llevada para su posterior sinterización. Para aplicar el prensado anterior se utilizó una prensa hidráulica Carver modelo 3351-0.

Además de la presión uniaxial en algunos experimentos se aplicó sobre las muestras presión isostática, de esta manera, una vez prensada bajo las condiciones de presión uniaxial anteriormente mencionadas la barra en verde se colocó dentro de una bolsa de látex y se aplicó vacío cuidando que no se presentarán burbujas de aire dentro de la bolsa. Una vez realizado el vacío, la bolsa de látex con la muestra en su interior se colocó en una canasta utilizada como portamuestras y se introdujo dentro del equipo de presión isostática en frío (CIP), para someter la barra en verde a una presión de 300 MPa por espacio de 1 min. Posteriormente la muestra fue retirada del equipo, se limpió la bolsa de látex en su exterior por los residuos de aceite que pudieran estar presentes evitando con ello la contaminación de la muestra, se cortó la bolsa y se retiró la muestra, la cual fue guardada para su posterior sinterización.



### 2.1.1.6 Sinterizado.

Una vez realizada la mezcla y prensado de los reactivos como se mencionó anteriormente, se procedió a la sinterización de los materiales porosos. El proceso de sinterización se conoce como el tratamiento térmico que se da a un material o mezcla de materiales, a una temperatura ligeramente inferior a la fusión, creando enlaces fuertes entre las partículas. Como se mencionó anteriormente, para determinar la temperatura de sinterizado adecuada, se procedió a realizar algunas pruebas preliminares a diferentes temperaturas en un horno eléctrico a 750, 800 y 850°C, manteniendo la muestra a esta temperatura por espacio de 1 h y siguiendo una rampa de calentamiento de 1.7 °/min. Una vez sinterizada cada una de las muestras, se realizó la caracterización y medición de las propiedades físicas, térmicas y mecánicas.

### 2.1.2 Preparación de muestras para caracterización y medición de propiedades térmicas y mecánicas.

La preparación de las muestras para análisis se llevó a cabo cortándola en las dimensiones requeridas para cada análisis. Para realizar el corte se utilizó una cortadora de disco de diamante, marca Buehler, la cual permite obtener muestras de hasta de 1 mm de espesor.

### 2.1.3 Caracterización de los materiales porosos a base de alúmina negra,.

Dentro de cualquier investigación, al momento de producir un nuevo material es importante conocer a fondo las características fisicoquímicas y estructurales que presenta el nuevo material. Para lograr dicha caracterización es importante conocer que fase presenta nuestro material, además de su morfología o composición elemental, tamaños de poro (para nuestro caso de materiales porosos), entre otras. Para lo anterior, en el presente trabajo se utilizaron las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). A continuación se describen las técnicas anteriormente mencionadas.

#### 2.1.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).

El análisis de DRX se realizó tanto a la materia prima como a los materiales porosos multifuncionales a base de alúmina negra, obtenidos al final del sinterizado. Para ello se utilizó un difractómetro de rayos x Bruker D8 advance con una configuración de ejes paralelos, detector de centelleo, un tiempo de paso de 1 segundo y un incremento de  $0.05^\circ$  en 2 theta con un voltaje de 40 KV y una corriente de 40 mA. Para el análisis de Rayos X de la materia prima, la muestra utilizada fue en polvo, mientras que para el caso de los materiales sinterizados, se utilizó una placa de 1 mm de espesor previamente cortada de la barra original. Para la interpretación y análisis de los resultados de Rayos X,

se comparó con la base de datos ICSD, PDF-maint, que contiene una gran cantidad de patrones de difracción estándar.

### **2.1.3.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).**

El conocer la microestructura de los materiales sinterizados es de suma importancia, ya que a través de esta caracterización, se puede llegar a explicar en muchos casos el comportamiento de las propiedades que presentan los materiales. Adicionalmente, por medio de esta técnica podemos comprobar visualmente resultados que otras técnicas nos revelan, tal es el caso de la presencia de los poros, su tamaño y distribución, tamaño de grano, entre otras. El análisis se llevó a cabo utilizando un microscopio JEOL JSM-6490LV recubriendo previamente la muestra con una capa fina de oro para asegurar una buena conductividad y tener una mejor resolución en la observación de la muestra. Una vez recubierta la muestra, se colocó en el MEB y se procedió a su análisis en el modo alto vacío del equipo. El voltaje de aceleración utilizado fue de 20 keV. Por otro lado, con la finalidad de complementar químicamente lo observado en las micrografías, se procedió al microanálisis químico elemental en varias zonas de las muestras, para ello se utilizó el análisis de dispersión de energía (EDS), el cual viene acoplado al equipo de microscopía electrónica. El análisis se llevó a cabo tanto de manera puntual como por zona. El sistema de EDS del equipo consiste de un detector WAFER de silicio dopado con litio de 3.5-6 mm de diámetro y 3 mm de espesor, el cuál es controlado por un software de INCA-sight instruments de OXFORD. Los análisis se realizaron manteniendo el tiempo muerto entre 5 y 30% con el objetivo de obtener buena

resolución y evitar dañar el filamento. Es importante mencionar que tanto para obtener imágenes nítidas y hacer un buen análisis de EDS se debe tener una distancia de trabajo cercana a 10 mm, un voltaje de aceleración mínimo de 15 KV, y la muestra recubierta homogéneamente por una fina capa de un material conductor, oro, plata ó carbón.

#### 2.1.4 Medición de propiedades de los materiales porosos.

Una vez obtenido y caracterizado el material poroso, se procedió a la medición de sus propiedades tales como la porosidad, coeficiente de expansión térmica y el módulo de Young o módulo de elasticidad. En esta sección se describe la metodología para la determinación de cada una de estas propiedades.

##### 2.1.4.1 Porosidad.

###### 2.1.4.1.1 Método de Arquímedes.

Considerando la porosidad absoluta como el porcentaje de huecos o espacios presentes (aislados o interconectados) en un material, se determinó la porosidad de los materiales sinterizados. Para ello se utilizó el método de Arquímedes, el cual consiste en la determinación de las densidades aparente y real obteniendo por diferencia los espacios del material. El material poroso fue sumergido en agua desionizada en ebullición durante 3 horas, una vez alcanzado este tiempo se retiró el calentamiento y se dejó enfriar gradualmente hasta temperatura ambiente por 24 h, manteniendo el material sumergido en el agua. Una vez transcurrido el tiempo de permanencia, se procedió a determinar el

peso en el líquido ( $W_l$ ); utilizando agua desionizada en un vaso de precipitados se sumergió el material poroso en el agua (soportado sobre un alambre de cobre), cuidadosamente para que no tocara las paredes del vaso, el peso del material en el agua (fuerza de empuje del agua) fue registrado 5 veces, un vez registrado este valor se procedió a la determinación del peso húmedo ( $W_w$ ) del material el cuál también fue medido 5 veces. Terminado este proceso se colocó el material poroso en la estufa a  $105^{\circ}\text{C}$  por un tiempo de 24 h y se procedió a determinar el peso seco ( $W_d$ ) del material 5 veces. Cuando se obtuvieron los tres pesos se calculó un promedio de cada uno y con las siguientes ecuaciones matemáticas se determinó el porcentaje de porosidad:

$$\% \text{ Porosidad} = (1 - (V_t / V_b)) \times 100$$

Donde  $V_t$  = Volumen verdadero.

$V_b$  = Volumen del bulto.

$$V_t = W_d / D_t$$

Donde  $D_t$  = Densidad teórica.

$$V_b = V_{ap} - V_{op}$$

Donde  $V_{ap}$  = Volumen aparente.

$V_{op}$  = Volumen de poro abierto.

$$V_{ap} = (W_d - W_l) / D_l$$

$$V_{op} = (W_w - W_d) / D_l$$

Donde  $D_I$  = Densidad del agua desionizada.

#### 2.1.4.1.2 Porosímetro de mercurio.

La intrusión de mercurio en un material está basada en el equilibrio de las presiones tras introducir el mercurio en los poros del mismo, siendo el tamaño de poro inversamente proporcional a la presión aplicada. De esta manera, el porosímetro de mercurio permite determinar el tamaño de poro y su distribución en un intervalo total (entre baja y alta presión) de 0.0036-360  $\mu\text{m}$ , así como las densidades aparente y de empaquetamiento. El proceso reverso (la extrusión de mercurio) permite obtener datos adicionales incluyendo la caracterización de poros complejos. Para llevar a cabo la determinación del tamaño promedio de poro, se utilizó un equipo Shimadzu Autopore IV 9500. Se pesó entre 1.21 – 4.35 g del material a analizar y se colocó en el portamuestras del equipo, el cuál fue introducido al equipo. Se procedió a realizar el análisis sometiendo el material a bajas presiones con mercurio para la intrusión de éste en los poros de mayor tamaño y posteriormente a altas presiones para la determinación de los poros de menor tamaño. El análisis fue realizado en un rango de presiones total de 0.035 MPa hasta 207 MPa. Posteriormente para conocer la distribución de tamaño de poro se graficó el logaritmo de intrusión de mercurio en mg/L contra el tamaño de poro ( $\mu\text{m}$ ) obteniendo una gráfica similar a la campana de Gauss. Con los resultados de este análisis también fue posible obtener el % de porosidad de los materiales.

#### 2.1.4.2 Coeficiente de expansión térmica.

Como ya se mencionó anteriormente la propiedad térmica a evaluar en este proyecto es el coeficiente de expansión térmica, el cual se puede definir como la relación entre la expansión del material por grado de temperatura incrementado. La preparación de la muestra se llevó a cabo de la siguiente manera: se cortó una muestra con dimensiones de 50 x 5 x 5 mm utilizando una cortadora Isomet 1000 con disco de diamante. La medición de expansión térmica se realizó con un equipo DLY-965 Ulvac-Riko con portamuestras de cuarzo en un rango de temperatura de -19 a 190 °C siguiendo una rampa de 5°C/min en atmósfera de helio. Una vez realizada la medición con los datos obtenidos y utilizando la siguiente fórmula se calculó el coeficiente de expansión térmica:

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_o \Delta T}$$

Donde:  $\alpha$  = Coeficiente de expansión térmica lineal.

$\Delta L$  = Longitud final – Longitud inicial.

$L_o$  = Longitud inicial.

$\Delta T$  = Temperatura final – Temperatura inicial.

#### 2.1.4.3 Módulo de Young.

Para la determinación del módulo de Young se utilizó un equipo JE-RT3 Nippon Techno Plus Co. Ltd. La preparación de la muestra consistió en realizar un corte ayudado

con una cortadora Isomet 1000 con disco de diamante para obtener una muestra con dimensiones de 50 x 5 x 1 mm. La muestra se recubrió con spray de grafito, Aerodag G, para favorecer la conductividad electrónica debido a que el método de medición del Modulo de Young utilizado en este trabajo se basa en un método no destructivo como es la frecuencia resonante. Posteriormente la muestra fue colocada en el equipo y sometida a un rango de frecuencia entre 600 y 3000 Hz. Esta frecuencia ocasiona una vibración en el material, la cual es monitoreada por el equipo y transformada a una señal eléctrica. El valor del módulo de elasticidad ó módulo de Young fue calculado usando la frecuencia de los picos de resonancia, las dimensiones y la densidad del material, aplicando la siguiente fórmula:

$$E = f \times d \times \rho.$$

Donde  $f$  = Área de los picos de frecuencia por resonancia.

$d$  = Dimensiones del material.

$\rho$  = Densidad del material.

### 2.1.5 Pruebas de retención de metales pesados.

Una vez caracterizado el material poroso se realizaron pruebas preliminares para la retención de metales pesados presentes comúnmente en agua residual proveniente de la industria química, metalúrgica y electrónica, siendo dos de los elementos más contaminantes y dañinos, el plomo (Pb) y cadmio (Cd). Para ello, se prepararon soluciones estándar con 20 mg/L de estos metales y se hizo circular a flujo constante de 170 gal/hora sobre el material poroso a base de alúmina negra, el cual fue colocado dentro

de un reactor horizontal de vidrio (figura 4) con dimensiones de 2.5 cm de diámetro por 27 cm de largo durante 12 h, tomando muestra cada hora para su análisis mediante la técnica de absorción atómica utilizando un equipo Thermo electron Corporation SS series AA Spectrometers. Aunado a lo anterior se analizó cualitativamente por EDS de MEB el contenido de Pb y Cd retenido en el material poroso utilizado como filtro.



**Figura 4.** Reactor horizontal para pruebas de retención de metales pesados.

### 3.1 Fabricación de materiales porosos a base de alúmina negra a diferentes temperaturas de sinterizado.

La fabricación de materiales porosos a base de alúmina negra se llevó a cabo utilizando como materia prima alúmina negra (YBM y LiAlSiO<sub>4</sub>). Como se mencionó anteriormente, los poros de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron provistos por la empresa Kavifem

## CAPITULO 3

En el presente capítulo se analizan y discuten los resultados obtenidos del presente proyecto de tesis. Primeramente se muestran los resultados obtenidos de los experimentos preliminares realizados a diferentes temperaturas de sinterizado para determinar la temperatura óptima de fabricación de los materiales porosos a base de alúmina negra. Posteriormente, se explicarán a detalle los resultados obtenidos de los experimentos que se llevaron a cabo mediante el diseño de experimentos  $3^2$ . Cabe mencionar que en todos ellos, se determinó la porosidad y las propiedades térmicas y mecánicas, cuyos resultados fueron discutidos para determinar el efecto de la molienda sobre la materia prima, la cantidad de cada uno de ellos, así como las condiciones de prensado utilizadas. Lo anterior permitió comparar y ajustar los resultados con los modelos matemáticos, publicados hasta la fecha y que relacionan la porosidad y las propiedades térmicas y mecánicas. Finalmente, se muestran los resultados de los materiales porosos fabricados en su función como filtros para la retención de metales pesados como son el plomo y el cadmio.

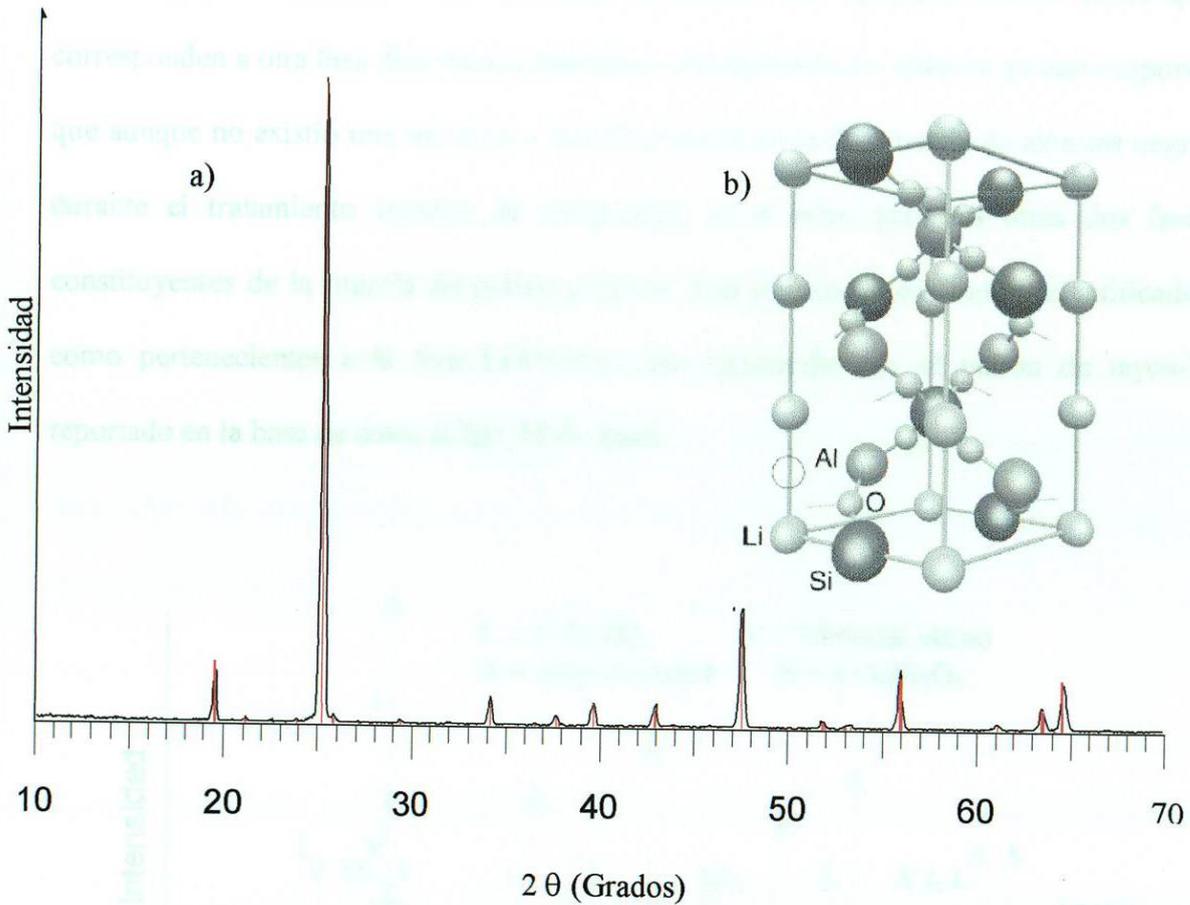
### **3.1 Fabricación de materiales porosos a base de alúmina negra a diferentes temperatura de sinterizado.**

La fabricación de materiales porosos a base de alúmina negra se llevó a cabo utilizando como materia prima alúmina negra, VBM y  $\text{LiAlSiO}_4$ . Como se mencionó anteriormente, los primeros dos reactivos fueron proveídos por la empresa NanoTEM

Co., Japón, mientras que el  $\text{LiAlSiO}_4$  tuvo que ser preparada por reacción en estado sólido.

### 3.1.1 Síntesis de $\text{LiAlSiO}_4$ por reacción en estado sólido.

El  $\text{LiAlSiO}_4$  utilizado en el presente proyecto fue preparado por reacción del estado sólido como se mencionó anteriormente, obteniendo al final un polvo de color blanco con un tamaño de partícula aproximado de  $18 \mu\text{m}$ , el cual fue determinado por medio de un analizador de tamaño de partícula. La caracterización del  $\text{LiAlSiO}_4$  se llevó a cabo por difracción de rayos-X, en donde se observó que el difractograma de rayos-X obtenido concuerda con el patrón de rayos-X reportado para esta fase en la base de datos ICSD, PDF-maint [69], ver la figura 5. De acuerdo con estos resultados, se concluye que fue factible obtener la fase  $\text{LiAlSiO}_4$  sin la presencia de fases secundarias por el método de reacción en el estado sólido. La estructura del  $\text{LiAlSiO}_4$  obtenida es de tipo hexagonal con iones de litio ocupando sitios en los planos de Al y Si en relación 3:1. Una vez preparada y caracterizada la fase  $\text{LiAlSiO}_4$ , ésta se utilizó como materia prima junto con la alúmina negra y el material vítreo. La síntesis de estos materiales se llevo a cabo a diferentes temperaturas  $750$ ,  $800$  y  $850^\circ\text{C}$ , y su caracterización estructural fue mediante difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido.

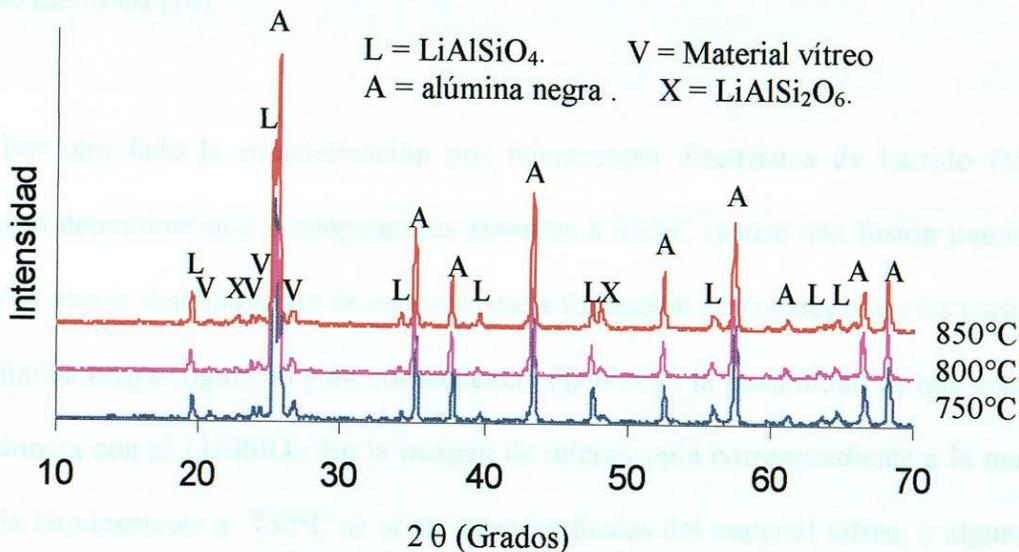


**Figura 5.** a) Difractograma de rayos-X de  $\text{LiAlSiO}_4$  sintetizado por estado sólido.

b) Estructura de  $\text{LiAlSiO}_4$ .

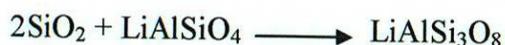
En la figura 6 se muestran los difractogramas de los materiales porosos fabricados a cada una de las temperaturas mencionadas. Se puede observar que a  $750$  y  $800^\circ\text{C}$  se mantienen los picos correspondientes a los productos utilizados como materia prima para la fabricación de estos materiales porosos. Es decir, no ocurrió ninguna reacción o transformación de fase durante el tratamiento térmico. Sin embargo, tal situación no fue igual a  $850^\circ\text{C}$ , en donde se observa que las señales características de la alúmina negra (Corindón), se mantienen, pero hay una disminución considerable en los picos de la fase

$\text{LiAlSiO}_4$ , y del material vítreo, además se detecto que aparecen nuevos picos que corresponden a otra fase distinta a la materia prima utilizada. Lo anterior permite suponer que aunque no existió una reacción o transformación de la fase matriz de alúmina negra, durante el tratamiento térmico de sinterizado, si la hubo para las otras dos fases constituyentes de la mezcla de polvos original. Los nuevos picos fueron identificados como pertenecientes a la fase  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , que concuerda con el patrón de rayos-X reportado en la base de datos ICSD, PDF-maint.



**Figura 6.** Difractogramas del material poroso sinterizado a diferentes temperaturas.

En un trabajo previo de materiales porosos utilizando SiC y alúmina negra como materia prima principal, Juárez Ramírez y col. reportaron que la presencia de la fase  $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$  ocurre por encima de  $900^\circ\text{C}$ , este comportamiento se debe a que durante el tratamiento térmico la fase del material vítreo, rica en  $\text{SiO}_2$ , se funde, y reacciona con la fase  $\text{LiAlSiO}_4$  por medio de la siguiente reacción:

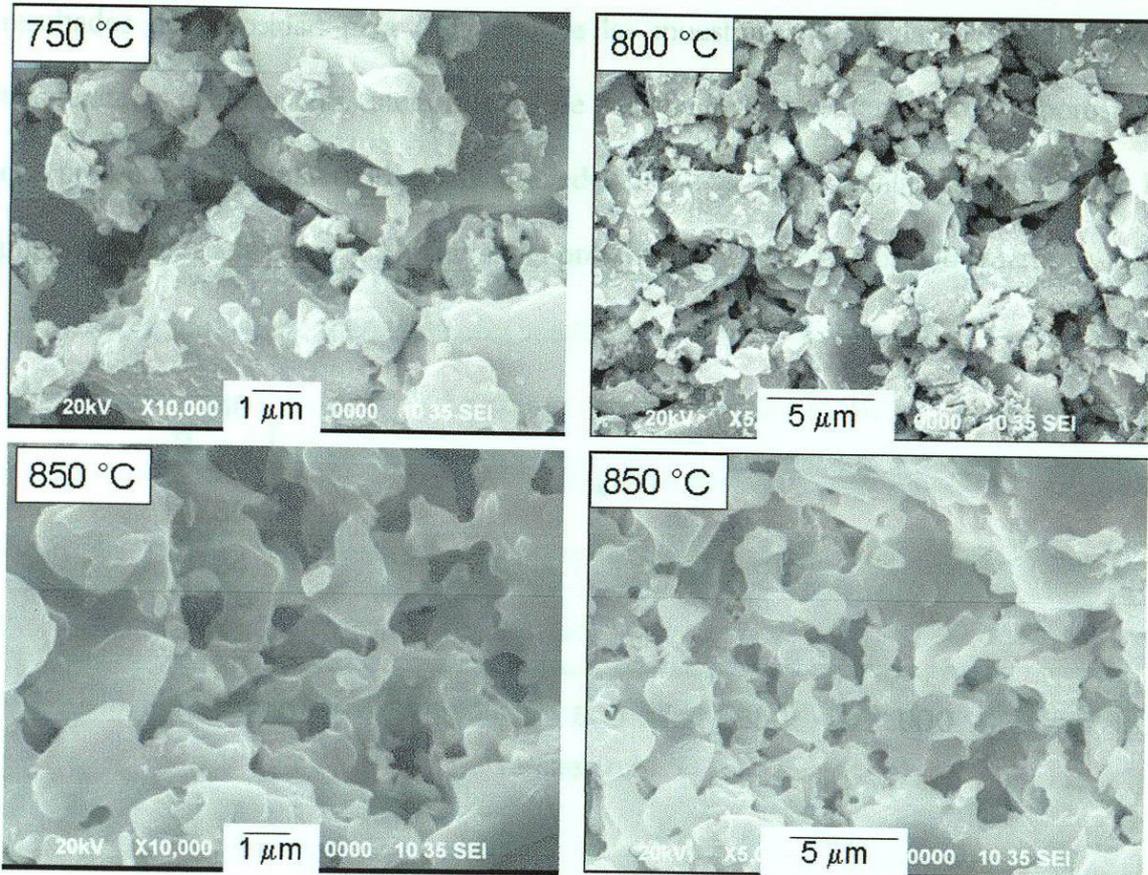


En este caso, tal parece que también ocurrió la reacción entre la fase vítrea y el  $\text{LiAlSiO}_4$ , sin embargo a  $850^\circ\text{C}$  solamente se forma solamente la fase  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ . De acuerdo a datos reportados relacionados con las propiedades de esta fase, se considera que no se afectarían los objetivos que se persiguieron en el presente proyecto, ya que la fase  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , se caracteriza por presentar propiedades térmicas y mecánicas similares a la fase  $\text{LiAlSiO}_4$  [70].

Por otro lado la caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB), permitió determinar que a temperaturas menores a  $850^\circ\text{C}$  ocurre una fusión parcial del material vítreo, disminuyendo de esta manera la formación de puentes entre las partículas de alúmina negra (figura 7) y en consecuencia disminuyó la posibilidad de que esta fase reaccionara con el  $\text{LiAlSiO}_4$ . En la imagen de microscopía correspondiente a la muestra tratada térmicamente a  $750^\circ\text{C}$  se observaron partículas del material vítreo, y algunas de estas comienzan a sufrir una fusión parcial, lo que da como resultado su unión con las partículas de alúmina negra. Lo anterior ocasiona que la formación de puentes se vea afectada debido a que la cantidad de material vítreo que se funde a  $750^\circ\text{C}$  es incipiente. Por otro lado, cuando se aplicó el tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}$  se observó una mayor fusión de la fase vítrea, y comienzan a formarse una mayor cantidad de puentes entre las partículas de alúmina negra. Sin embargo, este fenómeno no se lleva a cabo de manera homogénea en todo el material, provocando que la fusión del material vítreo ocurra en

zonas aisladas, además de que siguen permaneciendo partículas de material vítreo sin fundir. Por otro lado, a 850°C se observa que hay una fusión homogénea y en mayor grado del material vítreo, lo que genera una mayor cantidad de enlaces entre las partículas de alúmina negra Black-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

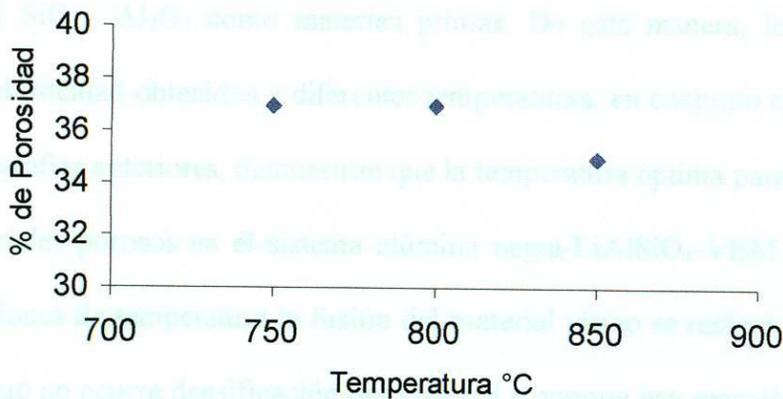
formando una gran cantidad de poros en el material. En la Figura 8 se muestran los



**Figura 7.** Micrografías de los materiales porosos a base de Alúmina negra a diferentes temperaturas.

Por otro lado, de acuerdo con lo observado en las micrografías de la figura 7, la presencia de poros de diferente forma y tamaño, indica que su formación se llevó a cabo por diferentes mecanismos. El primero de los mecanismos propuestos, indica que los

poros son formados por los espacios o huecos presentes entre dos partículas de alúmina negra. Por otro lado, el segundo mecanismo de formación de los poros se debe a la liberación de gases del material vítreo que ocurre cuando éste llega a su punto de fusión. Esta liberación de gases produce canales internos que se encuentran interconectados formando una gran cantidad de poros en el material. En la figura 8 se muestran los resultados de porosidad para cada una de las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas mencionadas anteriormente. Se puede apreciar que los valores de porosidad que presentan estos materiales es de alrededor del 35%. Cabe señalar que el 99% de la porosidad reportada para cada material del presente proyecto es porosidad abierta.

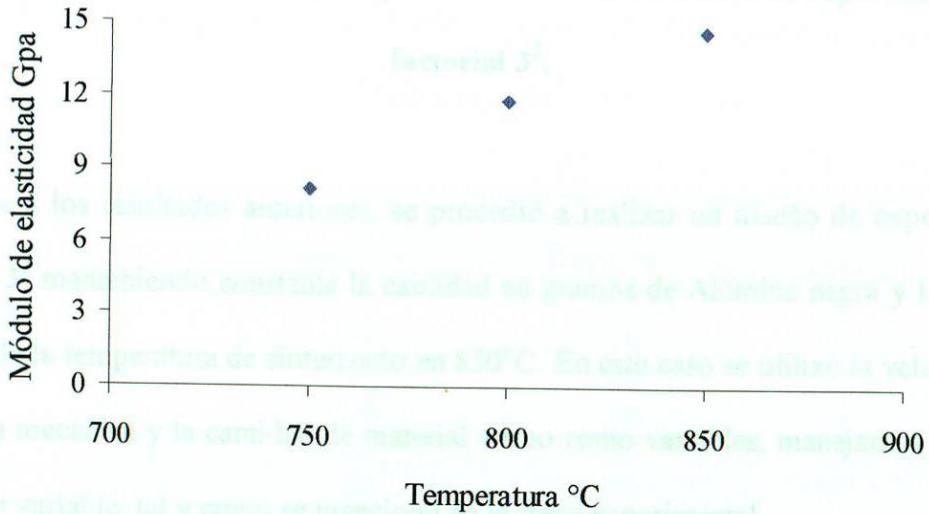


**Figura 8.** Porosidad en función de la temperatura de sinterizado por método de Arquímedes.

Con el propósito de evaluar el comportamiento del módulo de elasticidad y la expansión térmica de los materiales fabricados, éstos fueron analizados encontrando los siguientes resultados. En la figura 9 se muestra el comportamiento del módulo de

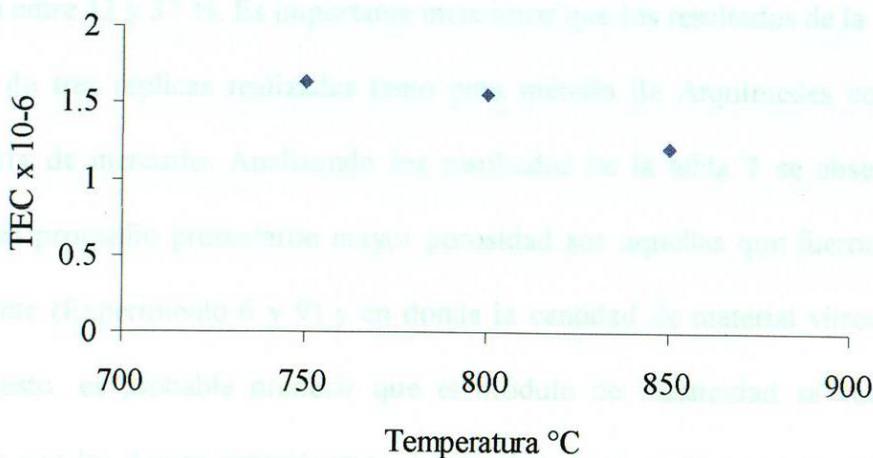
elasticidad en función de la temperatura de sinterizado, observando que a medida que se incrementa la temperatura de sinterizado también se incrementa el valor de módulo de elasticidad. Lo anterior es debido a que a menores temperaturas se tiene la ausencia de puentes de material vítreo entre las partículas de alúmina negra, mencionada anteriormente. Esta situación demuestra la importancia de la formación de puentes (formación de cuello) entre las partículas de alúmina negra formados por el material vítreo.

Cabe hacer énfasis también, que los valores de módulo de elasticidad obtenidos en este trabajo fueron superiores, a los obtenidos por Juárez-Ramírez y col. [9], quienes utilizaron el SiC y  $Al_2O_3$  como materias primas. De esta manera, los resultados de módulo de elasticidad obtenidos a diferentes temperaturas, en conjunto con lo observado en las micrografías anteriores, demuestran que la temperatura óptima para la sinterización de los materiales porosos en el sistema alúmina negra-LiAlSiO<sub>4</sub>-VBM es a 850°C, en estas condiciones de temperatura la fusión del material vítreo se realizó completamente, además de que no ocurre densificación del material y aunque hay reacción de algunas de las materias primas, no afecto considerablemente en los valores del modulo de elasticidad.



**Figura 9.** Módulo de Elasticidad en función de la temperatura de sinterizado.

Por otro lado, los valores de expansión térmica obtenidos para estos materiales indican que se logro obtener materiales con bajo coeficiente de expansión térmica, ver la figura 10. En esta figura se puede apreciar que independientemente de la temperatura de sinterizado, todos los valores del coeficiente de expansión térmica obtenidos mantienen un valor cercano a  $1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .



**Figura 10.** Coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura de sinterizado.

### 3.2 Fabricación de materiales porosos en base a un diseño de experimentos

#### factorial $3^2$ .

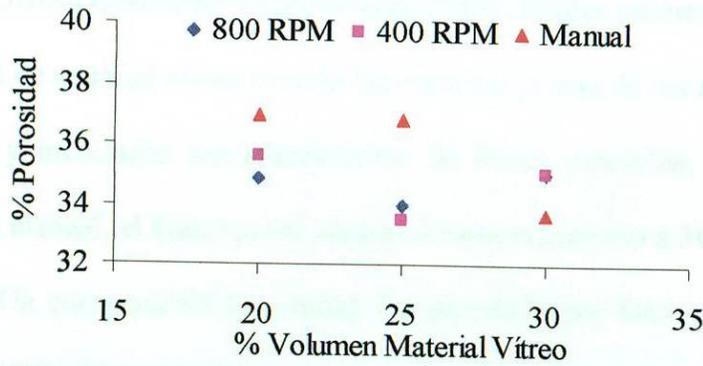
Con base a los resultados anteriores, se procedió a realizar un diseño de experimentos factorial  $3^2$  manteniendo constante la cantidad en gramos de Alúmina negra y  $\text{LiAlSiO}_4$ , además de la temperatura de sinterizado en  $850^\circ\text{C}$ . En este caso se utilizó la velocidad de molienda mecánica y la cantidad de material vítreo como variables, manejando 3 niveles para cada variable, tal y como se mencionó en la parte experimental.

La porosidad de cada uno de los materiales porosos fabricados fue determinada mediante el método de Arquímedes y la técnica de porosimetría de intrusión de mercurio. En la tabla 3 se muestran los resultados de porosidad obtenidos, observando que no existe diferencia substancial entre ambos resultados. Además, se puede hacer mención de que existe reproducibilidad con el resultado obtenido en los experimentos preliminares, donde la porosidad estuvo alrededor del 35%, y en este caso los porcentajes de porosidad estuvieron entre 33 y 37 %. Es importante mencionar que los resultados de la tabla 3 es el promedio de tres replicas realizadas tanto para método de Arquímedes como para la porosimetría de mercurio. Analizando los resultados de la tabla 3 se observa que las muestras en promedio presentaron mayor porosidad son aquellas que fueron mezcladas manualmente (Experimento 6 y 9) y en donde la cantidad de material vítreo es menor, debido a esto, es probable predecir que el módulo de elasticidad se verá reducido comparado con los demás experimentos. En cambio, las muestras que mostraron menor porosidad son aquellas que fueron mezcladas y molidas mecánicamente.

**Tabla 3.** Porcentaje de porosidad del diseño 3<sup>2</sup> por método de Arquímedes y porosimetría de mercurio.

Experimento	Método de Arquímedes (%)	Porosimetría de Mercurio (%)	Promedio (%)
1	35	35	35
2	36	34	35
3	33	34	33.5
4	34	34	34
5	33	34	33.5
6	36	38	37
7	35	35	35
8	35	36	35.5
9	36	37	36.5

Por otro lado, en la figura 11 se muestran los resultados de la porosidad en función de la fracción en volumen de material vítreo agregado bajo diferentes condiciones de molienda mecánica. En esta figura se observa un comportamiento similar para las muestras que fueron mezcladas con molienda mecánica. Además, se observa que la mayor porosidad para todas las muestras se presenta cuando la fracción en volumen de material vítreo es menor (20 %), aunque la diferencia es muy pequeña, esto puede deberse al mecanismo de formación de poros que se mencionó anteriormente, ya que, cuando la cantidad de material vítreo es mínima, la formación de poros ocurre debido a los espacios presentes entre partículas y también debido a la liberación de gases de óxidos de sodio y potasio producidos por el material vítreo durante su fusión.



**Figura 11.** Porosidad en función de la fracción en volumen de material vítreo.

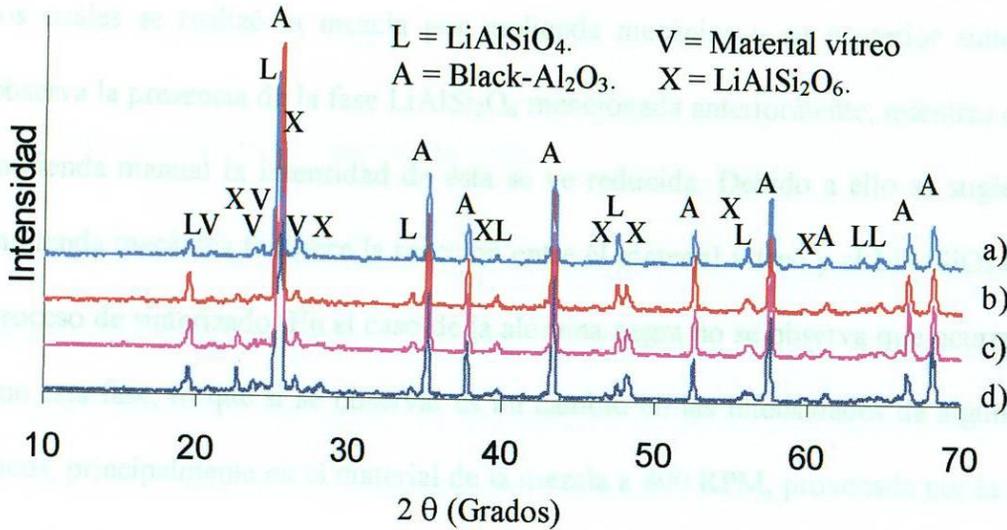
Por otro lado, cuando se agregó mayor volumen de material vítreo al fundir comienza a cubrir espacios que estaban presentes entre partículas favoreciendo la formación de poros que es ocasionada por la liberación de gases del material vítreo. Lo anterior fue corroborado con las muestras mezcladas manualmente ya que en este caso, al incrementar la cantidad de material vítreo la porosidad disminuyó debido a que el tiempo para que ocurra la fusión completa es ligeramente mayor y al fundir cubrió los espacios entre partículas y por consecuencia, la porosidad disminuyó. También se observó que las muestras tratadas con molienda mecánica presentan un mínimo cuando la fracción de material vítreo es 25 %. Este comportamiento puede ser explicado considerando que una cantidad de material vítreo es consumida en recubrir las partículas de alúmina negra, obteniendo por consecuencia, la porosidad asociada a los espacios existentes entre las partículas. Al incrementar la cantidad de material vítreo se comienzan a recubrir las partículas de alúmina negra y al mismo tiempo a tapar los espacios entre las partículas, obviamente mientras más pequeño sea el tamaño de partícula de la alúmina negra, es menor la cantidad de fase vítrea necesaria para recubrirlas y la liberación de gases con

porosidad interconectada se ve favorecida. De acuerdo a estos resultados, para el sistema alúmina negra -LiAlSiO<sub>4</sub>-Material Vítreo se encontraron límites mínimos de porosidad en 25% en volumen de material vítreo cuando las materias primas de los materiales porosos fueron molidas y mezcladas simultáneamente de forma mecánica, mientras que, al utilizar molienda manual, el límite se encuentra en valores mayores a 30% en volumen de material vítreo. Un comportamiento similar fue reportado por Ono y col. [28] para el sistema SiC-LiAlSiO<sub>4</sub>-Material vítreo, utilizando molienda manual y diferentes tamaños de partícula del SiC, los límites reportados son 20 y 25% en volumen de material vítreo

### 3.2.1 Difracción de rayos x.

Después del sinterizado y la determinación de la porosidad a las muestras obtenidas del diseño de experimentos 3<sup>2</sup>, los materiales fueron caracterizados estructuralmente por difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido. En la figura 12 se muestran los difractogramas para los experimentos en los cuales se trabajó con muestras mezcladas a 800 RPM en molino de bolas variando el porcentaje en volumen del material vítreo y sinterizadas a 850°C. En las muestras sinterizadas con 30% en volumen de material vítreo se observa la aparición de nuevo picos en 23, 28 y 48 en  $2\theta$ , los cuales fueron identificados como correspondientes de la fase LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. En particular, se observa que en los picos presentes en 23 y 48 en  $2\theta$  su intensidad va disminuyendo conforme la cantidad de material vítreo se va reduciendo. La presencia de estos picos es considerable en comparación con el difractograma de la mezcla resultante a

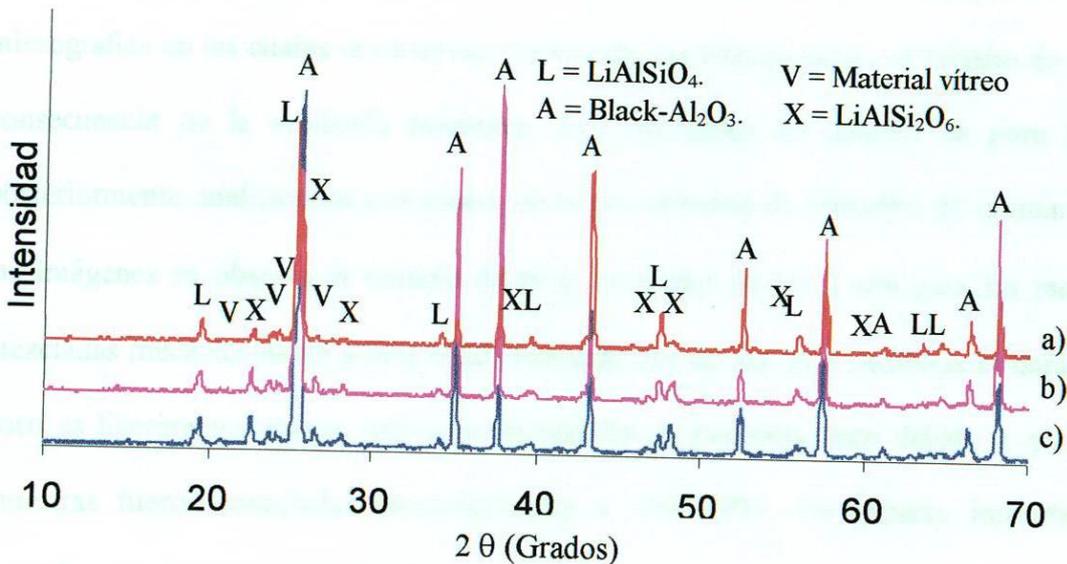
800 RPM sin haberla sometido al tratamiento de sinterizado, en este difractograma se observa que posterior a la molienda no ocurre reacción entre las materias primas.



**Figura 12.** Difractogramas de rayos X para experimentos del diseño 3<sup>2</sup>. a) Mezcla a 800 RPM antes del tratamiento de sinterizado, b) Experimento con 20 % en volumen de material vítreo, c) Experimento con 25% en volumen de material vítreo, d) Experimento con 30% en volumen de material vítreo.

Este comportamiento fue detectado previamente en los experimentos preliminares donde se determinó la temperatura de 850°C como la óptima para la fabricación de este tipo de materiales, en donde se mencionó que la presencia de la fase  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  no afectará las propiedades de los materiales porosos ya que sus propiedades son similares a las de la fase  $\text{LiAlSiO}_4$  utilizada como materia prima.

Por otra parte, en la figura 13 se muestran los difractogramas de los experimentos en donde se trabajó con 30% en volumen de material vítreo mezcladas a 800 RPM, 400 RPM y manualmente. De acuerdo con lo observado en esta figura, en los experimentos en los cuales se realizó la mezcla por molienda mecánica y su posterior sinterizado se observa la presencia de la fase  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  mencionada anteriormente, mientras que con la molienda manual la intensidad de ésta se ve reducida. Debido a ello se sugiere que la molienda mecánica favorece la reacción entre el material vítreo y el  $\text{LiAlSiO}_4$  durante el proceso de sinterizado. En el caso de la alúmina negra no se observa que ocurra reacción con esta fase, lo que si se observar es un cambio en las intensidades de algunos de sus picos, principalmente en el material de la mezcla a 800 RPM, provocada por la presencia de orientación preferencial, lo cual es típico de la alúmina.



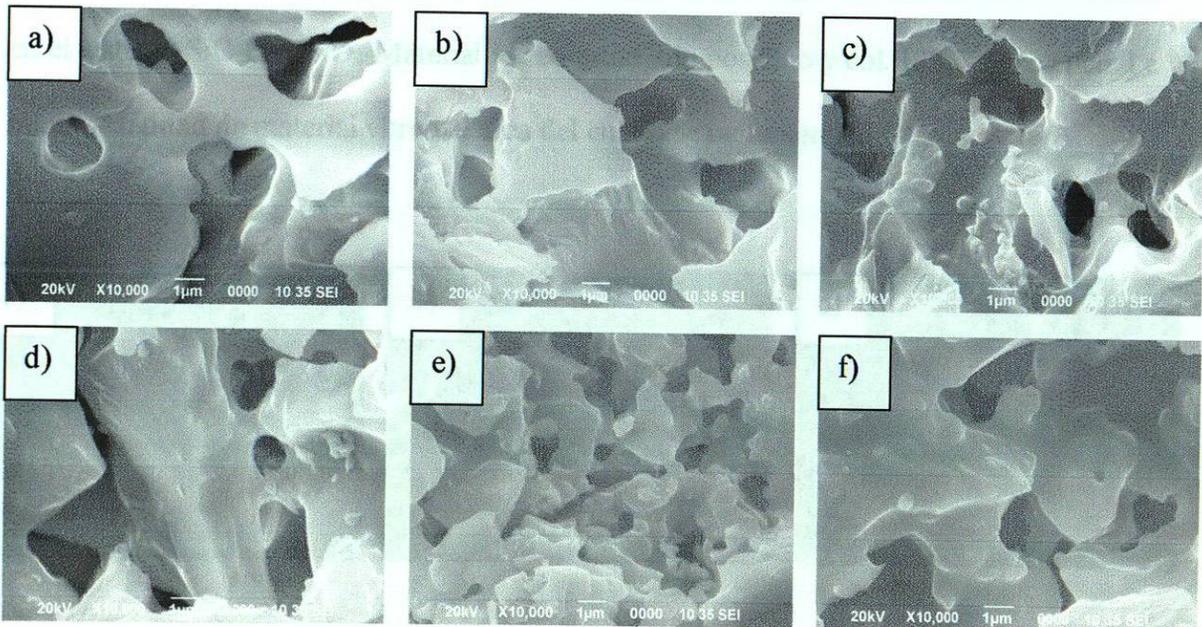
**Figura 13.** Difractogramas de rayos x para experimentos del diseño 3<sup>2</sup>. a) Experimento con mezcla manual, b) Experimento con mezcla a 400 RPM, c) Experimento con mezcla a 800 RPM.

Debido a lo mencionado anteriormente, se concluye que ocurre una reacción a 850°C entre la fase  $\text{LiAlSiO}_4$  y el material vítreo, dando paso a la formación de la fase  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , y que esta reacción se ve favorecida por la molienda mecánica.

### 3.2.2 Microscopía electrónica de barrido.

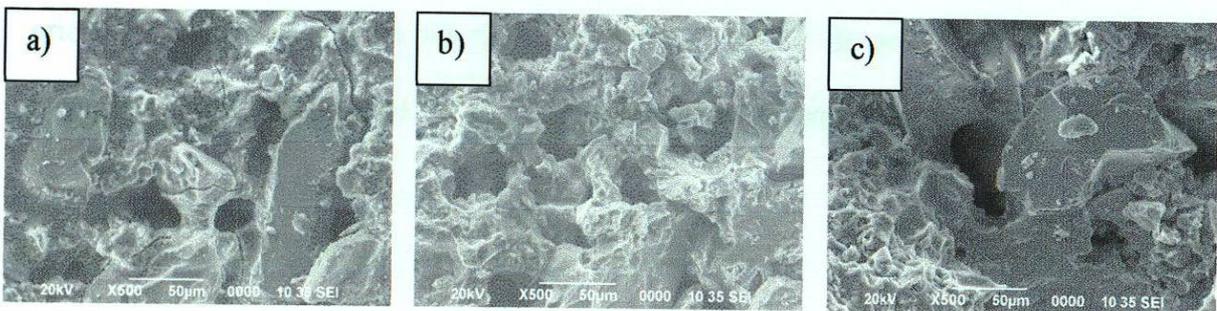
Como se ha mencionado anteriormente en el diseño factorial  $3^2$  se trabajó con molienda mecánica a diferentes revoluciones por minuto (RPM), esto por consecuencia ocasionó una mezcla homogénea de los reactivos de partida y la reducción en el tamaño de partícula, lo anterior fue comprobado con el análisis por microscopía electrónica. Esto se considera de suma importancia ya que es bien sabido que el tamaño de partícula es directamente proporcional al tamaño de poro. En la figura 14 se muestra una serie de micrografías en las cuales se observan claramente las diferencias en el tamaño de poro a consecuencia de la molienda mecánica. Los resultados de tamaño de poro fueron posteriormente confirmados por medio de la porosimetría de intrusión de mercurio. En las imágenes se observa el tamaño de poro alrededor de las 2  $\mu\text{m}$  para las muestras mezcladas mecánicamente a 800 RPM, mientras que en las otras muestras el tamaño de poro es ligeramente mayor, así como el tamaño de partícula, esto debido a que estas muestras fueron mezcladas mecánicamente a 400 RPM. Un aspecto importante a considerar en la preparación de los materiales porosos es el área del cuello que se forma cuando el material vítreo funde y provoca la unión de partículas de alúmina negra. Se observa la presencia de partículas de alúmina negra que han sido recubiertas por el material vítreo y posterior a ello han formado enlaces con otras partículas, siendo mayor

en la muestra molida a 800 RPM, ya que se tiene menor tamaño de partícula de la alúmina negra, por lo que cantidad de cuellos presentes en una misma zona es mayor comparada con las muestras mezcladas a 400 RPM y manual respectivamente. Esta mayor cantidad de enlaces entre partículas o áreas del cuello en una misma área puede provocar un incremento en las propiedades mecánicas del material poroso [31], el cual es uno de los objetivos del presente proyecto de tesis. Por otro lado un aspecto importante a considerar es la forma de los poros, se observa que hay una heterogeneidad en la forma de los poros en las micrografías. Esto puede deberse a la forma de compactación de los polvos ya que para este caso fue de manera uniaxial y como se mencionó anteriormente el gradiente de presión dentro del mismo material es elevado [29] lo que lleva a la formación de poros heterogénea.



**Figura 14.** Micrografías de MEB de las muestras del diseño de experimentos  $3^2$  mezcladas con molienda mecánica (a) 800 RPM 30% Material vítreo (b) 400 RPM 30% Material vítreo (c) 800 RPM 25% Material vítreo (d) 400 RPM 25% Material vítreo (e) 800 RPM 20 % Material vítreo (f) 400 RPM 20 % Material vítreo.

Por otro lado, en los materiales que fueron preparados con molienda manual se observa un tamaño de poro de aproximadamente  $20\ \mu\text{m}$ , sin embargo aunado a los defectos que llevan a la formación de poros se observó en el material la presencia de microgrietas, véase la figura 15, las cuales de antemano, sabemos que van provocar que las propiedades térmicas y mecánicas se vean afectadas. Es importante resaltar que en la muestra donde se utilizó mayor cantidad de material vítreo, se observa que el tamaño de área cuello o el enlace entre partículas de alúmina negra es mayor, comparado con las muestras donde se utilizó 25 y 20 % en volumen de material vítreo. Este resultado lleva a suponer que la presencia de la fase vítrea es determinante en la formación de cuello entre las partículas de la alúmina negra, y como se verá más adelante también afectará de manera favorable las propiedades térmicas y mecánicas de igual manera a como ocurrió en el sistema SiC-LiAlSiO<sub>4</sub>-Material vítreo estudiado por Ono y col. [28,55], en el cual a mayor cantidad de material vítreo el área del cuello se incrementó.



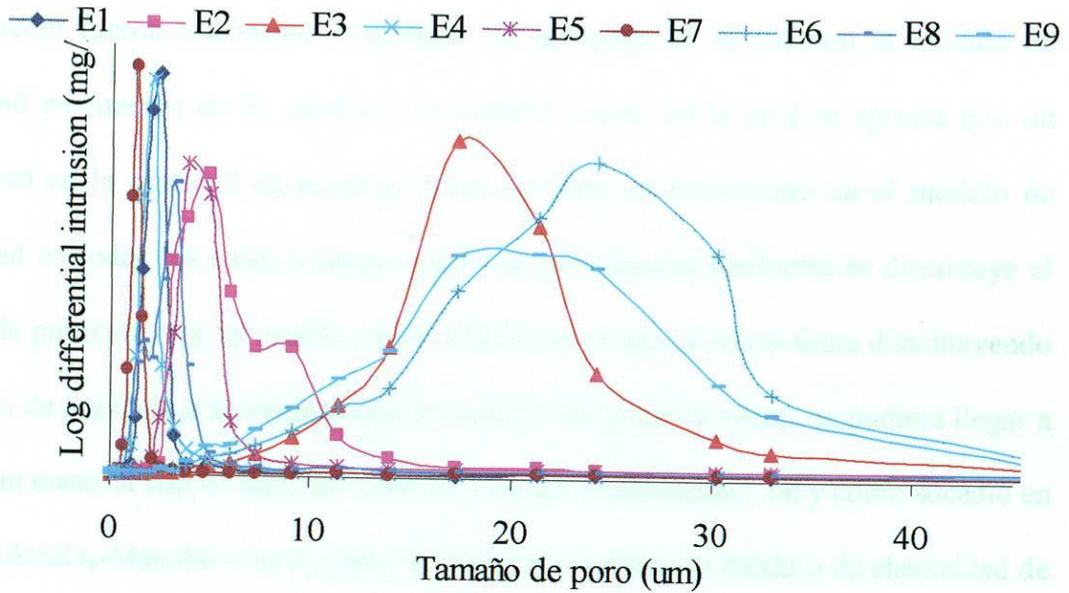
**Figura 15.** Micrografías de MEB para las muestras mezcladas manualmente. Sinterizadas a  $850\ ^\circ\text{C}$  y mezcladas manualmente con (a) 30% de Material vítreo, (b) 25% de Material vítreo y (c) 20% de Material vítreo.

### 3.2.3 Porosimetría de mercurio.

Las pruebas de porosimetría de mercurio permitieron corroborar los resultados del análisis de microscopía electrónica. En este caso, la distribución del tamaño de poro de cada muestra analizada se muestra en la figura 16. Los resultados indican que las muestras mezcladas mecánicamente a 800 RPM presentan una distribución de tamaño de poro de aproximadamente  $2 \mu\text{m}$ , mientras que las muestras que fueron mezcladas mecánicamente a 400 RPM el tamaño de poro se encuentra alrededor de  $3.5 \mu\text{m}$ . Estos valores de tamaño de poro confirman lo observado en las imágenes del MEB mostradas anteriormente. Por otro lado, la porosimetría de mercurio arroja valores alrededor de las  $20 \mu\text{m}$  de tamaño de poro para las muestras que fueron mezcladas manualmente. Estos resultados también coinciden con lo observado por MEB y que se mencionó anteriormente para este tipo de mezclas. Con base en los resultados anteriores, y dado que el tamaño de poro está relacionado directamente con el área del cuello y el tamaño de las grietas se esperaría que las muestras con mayor tamaño de poro y grieta presenten menores valores de módulo de elasticidad y coeficiente de expansión térmica.

### 3.2.4 Módulo de elasticidad.

La medición del módulo de elasticidad que representa la propiedad mecánica de cada muestra, se llevó a cabo mediante el método no destructivo de frecuencia resonante. De acuerdo a los resultados obtenidos después de analizar cada muestra, se encontró que hay un comportamiento similar para las muestras mezcladas mecánicamente.



**Figura 16.** Distribución de tamaño de poro de experimentos del diseño 3<sup>2</sup>.

E1-800 RPM 30% Material vítreo

E2-400 RPM 30% Material vítreo

E3-Manual 30% Material vítreo

E4-800 RPM 25% Material vítreo

E5-400 RPM 25% Material vítreo

E6-Manual 25% Material vítreo.

E7-800 RPM 20% Material vítreo

E8-400 RPM 20% Material vítreo.

E9-Manual 20% Material vítreo

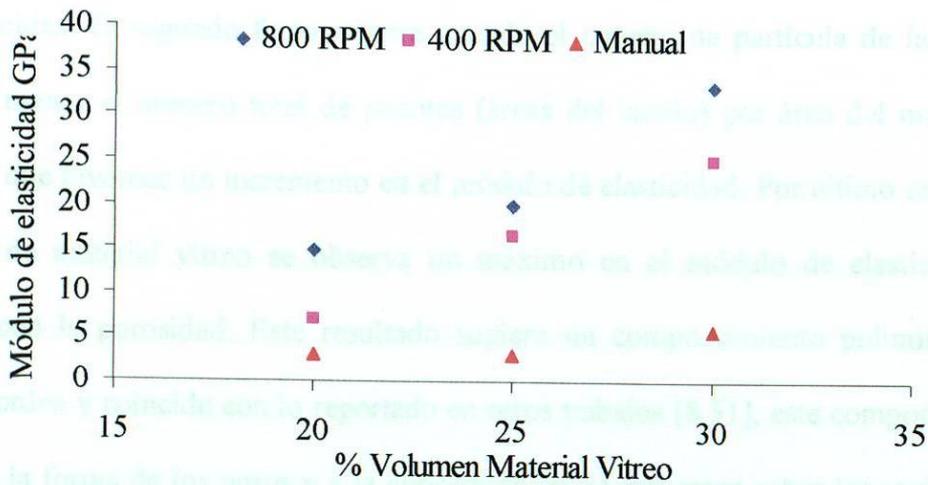
Temperatura de sinterizado 850°C

### 3.2.4 Módulo de elasticidad.

La medición del módulo de elasticidad que representa la propiedad mecánica de cada muestra, se llevó a cabo mediante el método no destructivo de frecuencia resonante. De acuerdo a los resultados obtenidos después de analizar cada muestra, se encontró que hay un comportamiento similar para las muestras mezcladas mediante molienda

mecánica, mientras que los resultados de las muestras en donde se prepararon manualmente fueron totalmente diferentes. En la figura 17 se muestra el módulo de elasticidad en función de la cantidad de material vítreo, en la cual se aprecia que un incremento en la cantidad de material vítreo produce un incremento en el módulo de elasticidad en todos los casos y estos valores se incrementan conforme se disminuye el tamaño de partícula. Por tal motivo, es factible suponer que si se continua disminuyendo el tamaño de partícula o incrementando la cantidad de material vítreo, se pudiera llegar a obtener un material con un máximo valor de módulo de elasticidad, tal y como sucedió en el SiC-LiAlSiO<sub>4</sub>-Material vítreo donde se reportaron valores de módulo de elasticidad de aproximadamente 80 GPa, encontrando un punto máximo de módulo de elasticidad cuando se utilizó 20% de material vítreo, sin embargo, este límite se desplazó a 25% cuando el tamaño de partícula del SiC se vio reducido [28,55]. Lo anterior se atribuye al incremento en el número de regiones cuello o enlaces por área de material, ocasionado por el menor tamaño de partícula, tal y como lo determino Fukushima y col. [31], en este trabajo se reportó que al agregar partículas de menor tamaño (nanopartículas) la resistencia de los materiales, a base de SiC, se ve incrementada debido a la difusión de masa de la superficie de las partículas hacia las regiones del cuello incrementando con esto los enlaces entre partículas en conjunto con las propiedades mecánicas del material. Una situación similar fue reportada por Green y col. [47], donde se encontró que el módulo de elasticidad esta relacionado directamente con el área del cuello, corroborando la explicación mencionada anteriormente para el sistema alúmina negra-LiAlSiO<sub>4</sub>-material vítreo, estudiado en el presente trabajo de tesis.

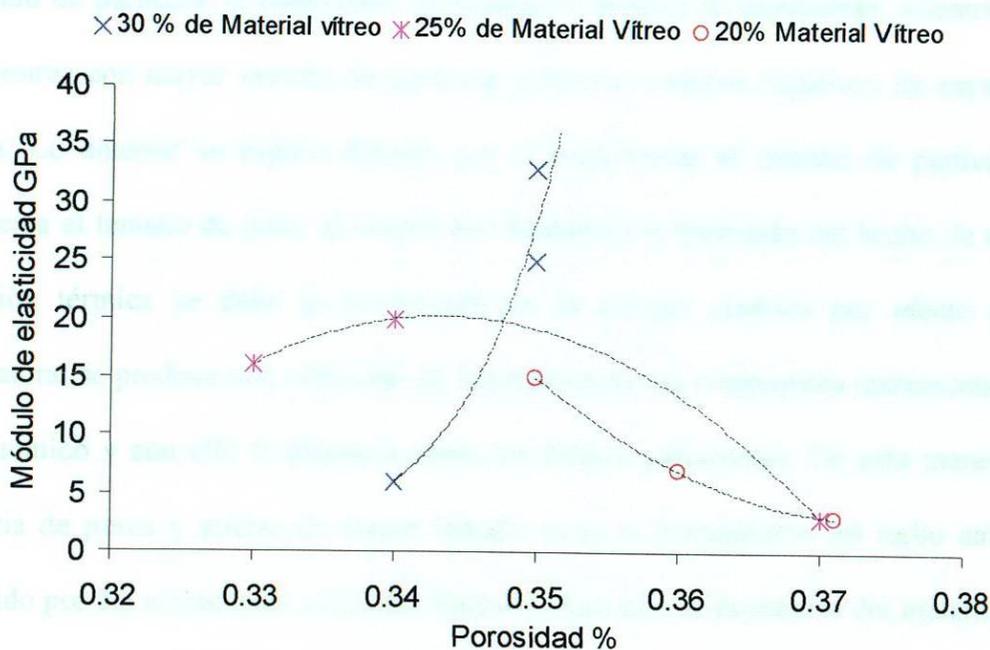
desprendimiento de gas del material vítreo ya que la cantidad de este material es



**Figura 17.** Módulo de elasticidad en función de cantidad de material vítreo.

En la figura 18 se muestra el módulo de elasticidad en función de la porosidad cuando se agregó diferentes cantidades de material vítreo y la mezcla se realizó de diferentes formas. En esta figura se observa que al agregar 20% de material vítreo, el módulo de elasticidad decrece al incrementar la porosidad. Esto es debido a que la porosidad en este caso se debe a los espacios que se generan entre las partículas de alúmina negra ya que la cantidad de material vítreo apenas recubre estas partículas y solo provoca la formación de cuellos muy débiles o en su defecto zonas con ningún enlace entre partículas. Sin embargo, al agregar 30% de material vítreo el efecto de la porosidad sobre el módulo de elasticidad se ve disminuido y se refleja en un aumento en el módulo de elasticidad cuando se reduce el tamaño de partícula. Este comportamiento se debe a dos factores, al mecanismo de porosidad y al tamaño de partícula de la alúmina negra, el primero porque la porosidad que se genera en estos materiales es debido al desprendimiento de gases del material vítreo ya que la cantidad de este material es

suficiente como para recubrir las partículas de alúmina negra y formar áreas de cuello bien definidas. El segundo factor ocurre cuando el tamaño de partícula de la alúmina negra es menor el número total de puentes (áreas del cuello) por área del material es mayor lo que favorece un incremento en el módulo de elasticidad. Por último en 25% en volumen de material vítreo se observa un máximo en el módulo de elasticidad, en relación con la porosidad. Este resultado sugiere un comportamiento polinómico de segundo orden y coincide con lo reportado en otros trabajos [8,51], este comportamiento se debe a la forma de los poros y a la concentración de esfuerzos sobre las regiones del cuello, comprobando lo anterior porque cuando el tamaño de partícula es menor se observa mayor módulo de elasticidad, mientras que cuando el tamaño de partícula se incrementa el módulo de elasticidad decrece.

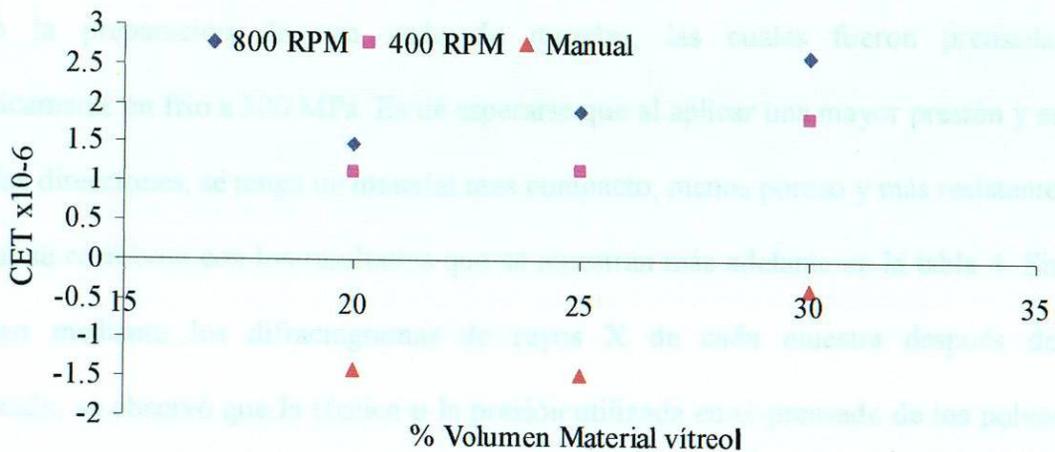


**Figura 18.** Módulo de elasticidad en función de la porosidad.

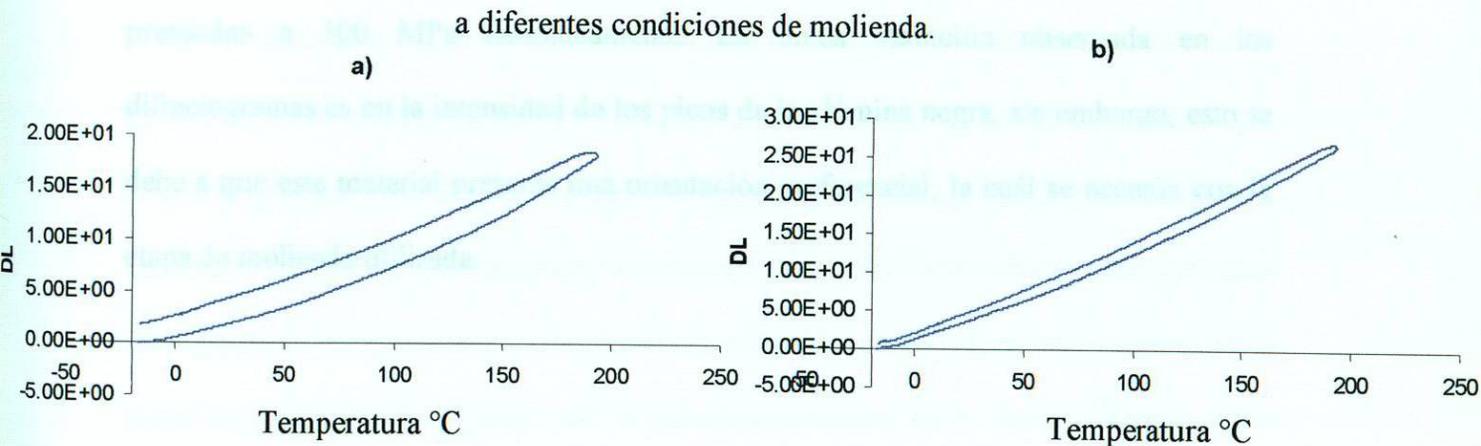
### 3.2.5 Coeficiente de expansión térmica.

Uno de los principales objetivos del presente trabajo es la obtención de materiales con baja expansión térmica. Debido a esto, se utilizó como materia prima  $\text{LiAlSiO}_4$ , con el cual fue posible obtener materiales porosos a base de alúmina negra con bajo coeficiente de expansión térmica (CET). Sin embargo, con la finalidad de observar el efecto del  $\text{LiAlSiO}_4$ , se redujo su tamaño de partícula mediante molienda mecánica. De esta manera, aunque la cantidad en peso de  $\text{LiAlSiO}_4$  fue la misma para todas las muestras, se observa diferencia en los resultados de coeficiente de expansión térmica. Estas diferencias son ocasionadas por los tamaños de poro, porcentajes de porosidad y presencia de microgrietas en algunas muestras. En la figura 19 se observa que al reducir el tamaño de partícula, el coeficiente de expansión térmica se incrementa, mientras que las muestras con mayor tamaño de partícula presentan valores negativos de expansión térmica. Lo anterior se explica debido que al incrementar el tamaño de partícula se incrementa el tamaño de poro, al ocurrir este fenómeno y partiendo del hecho de que la expansión térmica se debe al incremento de la energía cinética por efecto de la temperatura, se produce una vibración en los átomos de los compuestos incrementado el radio atómico y con ello la distancia entre los átomos adyacentes. De esta manera, la presencia de poros y grietas de mayor tamaño evita la propagación del radio atómico producido por las vibraciones atómicas, limitando con ello la expansión del material. En la figura 20 se puede corroborar lo anterior al observar el comportamiento de expansión lineal producido al aplicar temperatura y la contracción del material durante el proceso de enfriamiento (curvas de dilatación). En dichas gráficas se observa la presencia de

histéresis entre la curva de calentamiento y enfriamiento, la cual se debe a la presencia de microgrietas en el material. Esta diferencia entre el proceso de calentamiento y el enfriamiento (histéresis) es mayor conforme el tamaño de partícula aumenta, y es importante resaltar que la curva que presenta la menor histéresis muestra una expansión relativa mayor que la que presenta mayor histéresis.



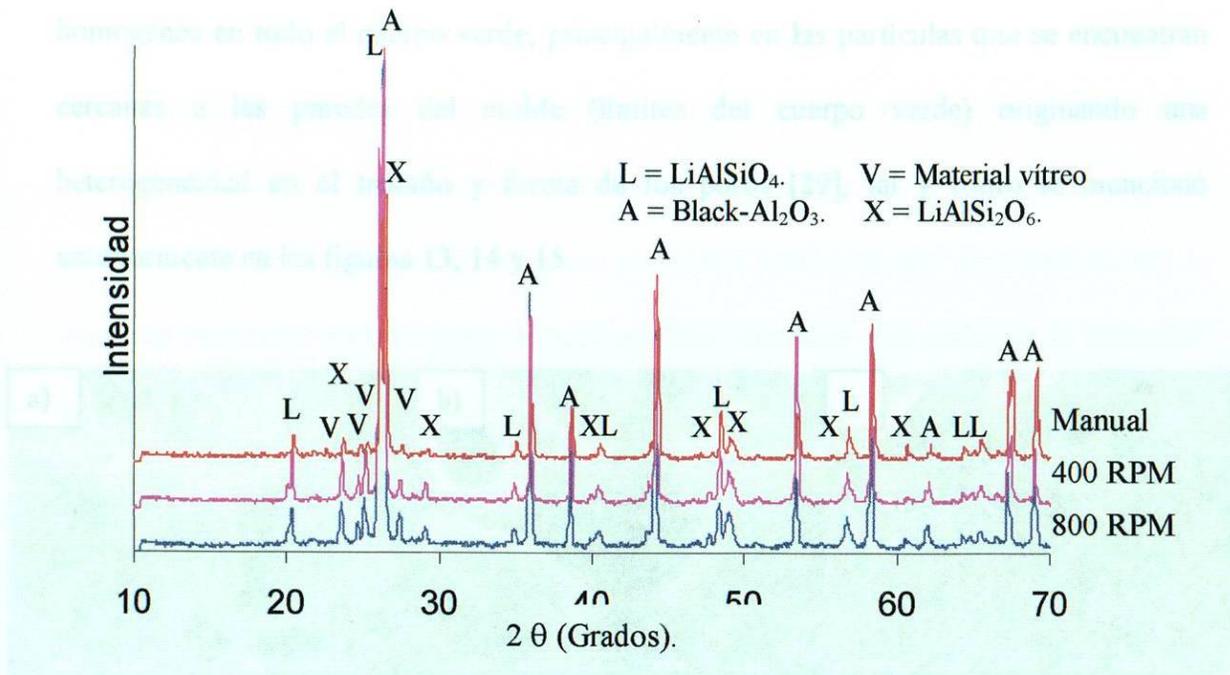
**Figura 19.** Coeficiente de expansión térmica en función de la cantidad de material vítreo a diferentes condiciones de molienda.



**Figura 20.** Histéresis de las curvas dilatométricas de los materiales porosos. a) 400 RPM b) 800 RPM.

### 3.3 Materiales porosos fabricados a partir de prensado isostático en frío. CIP

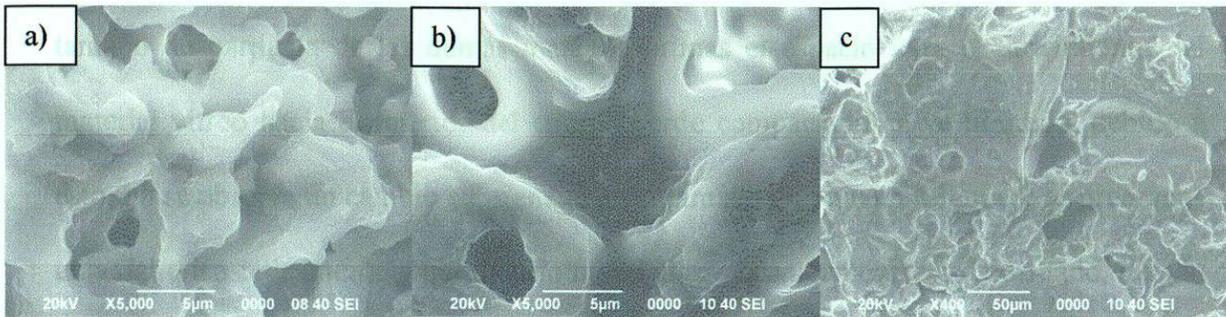
Con el objetivo de buscar el incremento en el módulo de elasticidad de las muestras mencionadas anteriormente, se decidió llevar a cabo el prensado de las mismas bajo condiciones más drásticas como es el prensado isostático en frío (CIP). Para ello, se realizó la preparación de una serie de mezclas, las cuales fueron prensadas isostáticamente en frío a 300 MPa. Es de esperarse que al aplicar una mayor presión y en todas las direcciones, se tenga un material más compacto, menos poroso y más resistente. Lo cual se corrobora con los resultados que se muestran más adelante en la tabla 4. Sin embargo mediante los difractogramas de rayos X de cada muestra después del sinterizado, se observó que la técnica o la presión utilizada en el prensado de los polvos no ejerce efecto substancial en la formación o reacción de las fases presentes, ya que las fases son las mismas entre las muestras prensadas a 30 MPa uniaxialmente y las muestras prensadas a 300 MPa isostáticamente. La única variación observada en los difractogramas es en la intensidad de los picos de la alúmina negra, sin embargo, esto se debe a que este material presenta una orientación preferencial, la cuál se acentúa con la etapa de molienda utilizada.



**Figura 21.** Difracción de rayos x de las muestras prensadas por CIP y sinterizadas a 850 °C.

Por otro lado, en comparación con las muestras prensadas uniaxialmente, las muestras prensadas por CIP presentan mayor homogeneidad en el tamaño y forma de poro, tal y como se puede observar en las micrografías de la figura 22. Independientemente de las condiciones de molienda utilizadas, se obtuvo la presencia de poros con forma esférica de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de tamaño. Lo anterior se debe a que al aplicar prensado isostático el prensado ocurre de forma homogénea en todos los puntos del cuerpo verde, logrando una mejor compactación de este. Debido a esta homogeneidad en el grado de compactación, se logró una mejor distribución en el tamaño y forma de los poros logrando reducir el grueso de la campana de Gauss, tal y como se aprecia en la figura 23. Este proceso de homogenización de la forma de los poros no se observa en las muestras prensadas uniaxialmente, debido al gradiente de presión que se origina al momento del prensado uniaxial. Este fenómeno ocasiona que la compactación no sea

homogénea en todo el cuerpo verde, principalmente en las partículas que se encuentran cercanas a las paredes del molde (límites del cuerpo verde) originando una heterogeneidad en el tamaño y forma de los poros [29], tal y como se mencionó anteriormente en las figuras 13, 14 y 15.



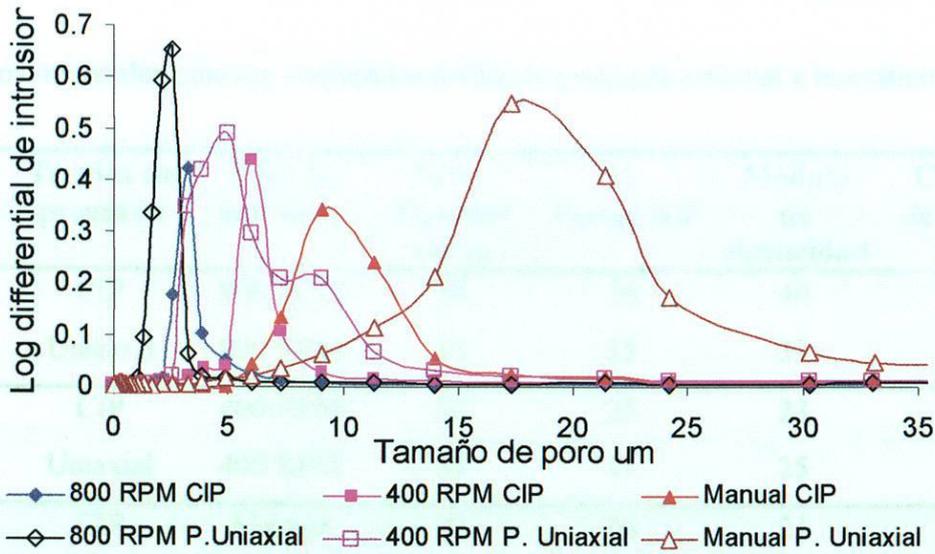
**Figura 22.** Presencia de poros esféricos debido al prensado isostático en frío (CIP).

a) 800 RPM, b) 400 RPM, y c) Manual

Otro efecto que se observó está relacionado con las muestras molidas manualmente y prensadas, tanto uniaxial como isostáticamente, las cuales presentan una distribución de tamaño de poro mayor. Esto es debido al gran tamaño inicial que tienen las partículas de alúmina negra (aprox. 120 µm). Sin embargo, cuando las mezclas fueron molidas mecánicamente, el tamaño de las partículas de la alúmina negra se redujo considerablemente y con ello se obtuvo una menor distribución de tamaño de poro en los materiales sinterizados. De esta manera, se observó que cuando la molienda fue mayor menor fue la distribución de tamaño de poro. Incluso también se puede observar que el efecto de la molienda es tal que en todas las muestras molidas mecánicamente y prensadas uniaxial e isostáticamente la diferencia en la distribución de tamaño de poro es

mucho menor, que la observada en las muestras molidas manualmente. Es importante resaltar que la presencia de los poros en estas muestras se debe principalmente al material vítreo, por lo que al realizar la presión isostática el número de espacios se redujo quedando el tamaño y forma de los poros solamente en función del desprendimiento de los gases cuando el material vítreo alcanza su punto de fusión. Sin embargo, al reducir el tamaño de partícula de las demás materias primas el espacio para el movimiento del material vítreo hacia el interior del cuerpo verde compactado se ve limitado, debido a esto, no se observa un cambio substancial en el tamaño de poro en las muestras prensadas uniaxial e isostáticamente y que fueron mezcladas mecánicamente. Por otro lado, debido a las condiciones de molienda mecánica, se favoreció la formación de aglomerados y estos estuvieron compuestos de las tres diferentes materias primas por efecto de la molienda mecánica. Este efecto no ocurriría si se agregarán partículas muy pequeñas por separado ya que los aglomerados se formarían de un solo compuesto y a su vez, el aglomerado trabajaría como una sola partícula pero de mayor tamaño, logrando introducir de esta forma y de manera homogénea partículas de material vítreo entre las partículas de alúmina negra, por lo que el efecto de la presión isostática sobre el tamaño de poro se vio reducido [29].

Tabla 4. Distribución de tamaño de poro medido por porosimetría de mercurio para muestras prensadas uniaxial e isostáticamente.



**Figura 23.** Distribución de tamaño de poro medido por porosimetría de mercurio para muestras prensadas uniaxial e isostáticamente.

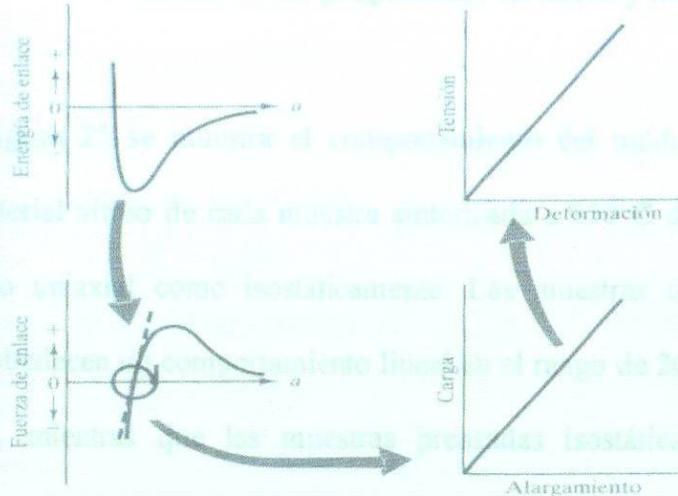
Considerando lo anterior, es de esperarse un efecto favorable en las propiedades de módulo de elasticidad y el coeficiente de expansión térmica al utilizar el prensado isostático en frío. Lo anterior debido a que estas propiedades están directamente relacionadas con la porosidad, la forma y tamaño de los poros [48]. Además, al controlar el prensado isostático en frío, se puede lograr una mayor homogeneidad en el tamaño y forma de poro de los materiales porosos, se puede favorecer su aplicación como filtros cerámicos para la remoción de metales pesados.

**Tabla 4.** Determinación del módulo de elasticidad y del coeficiente de expansión térmica de los materiales porosos preparados mediante prensado uniaxial e isostático.

Experimento	Técnica de prensado	Tipo de molienda	% Vv Material vítreo	% Porosidad	Módulo de elasticidad	Coficiente de expansión térmica
1	CIP	800 RPM	30	26	40	2.1
1	Uniaxial	800 RPM	30	35	33	2.6
2	CIP	400 RPM	30	25	23	1.4
2	Uniaxial	400 RPM	30	35	25	1.8
3	CIP	Manual	30	26	21	-1.4
3	Uniaxial	Manual	30	34	6	-0.4
4	CIP	800 RPM	25	27	24	1.3
4	Uniaxial	800 RPM	25	34	20	1.9
7	CIP	800 RPM	20	27	17	1.3
7	Uniaxial	800 RPM	20	35	15	1.5

Al analizar mecánica y térmicamente cada uno de los materiales porosos fabricados, se encontró que los materiales preparados mediante molienda mecánica y prensado isostático en frío, muestran los mejores resultados, obteniendo valores de módulo de elasticidad alrededor de 40 GPa, y coeficientes de expansión térmica cercanos a  $2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Mientras que las muestras preparadas mediante molienda manual presentaron los valores más bajos con módulos de elasticidad de aproximadamente 10 GPa y además coeficientes de expansión térmica muy bajos, e incluso negativos. Esta situación como se mencionó anteriormente, se debe al tamaño de las partículas de alúmina negra lo que provoca la presencia de microgrietas y altos valores de porosidad. Por otro lado, es importante resaltar que a mayor cantidad de material vítreo, se tiene un

mayor módulo de elasticidad, principalmente en las muestras preparadas mediante molienda mecánica a 800 RPM. Estos resultados indican que la técnica de prensado ejerce un efecto substancial sobre el módulo de elasticidad y el coeficiente de expansión térmica, principalmente en las muestras que fueron mezcladas manualmente ya que este efecto está relacionado con la fuerza de los enlaces del material vítreo [72]. En la figura 24 se puede apreciar que el módulo elástico está directamente relacionado con la derivada de la energía de enlace, cerca de la parte inferior de la curva de energía, y se deduce que cuando más profunda es la curva de energía, mayor es la derivada y en consecuencia el módulo elástico. Algunos materiales como los cerámicos (utilizados en este proyecto) y vidrios generalmente poseen mayores energías de enlace asociados (puentes de material vítreo), en relación a sus enlaces de tipo covalentes e iónico. El resultado es un pozo de energía más simétrico, con un menor incremento de la distancia interatómica a medida que aumenta la temperatura, provocando una disminución en el coeficiente de expansión térmica. Como se mencionó anteriormente, este efecto solo se observa en las mezclas que fueron mezcladas manualmente. Lo anterior debido a que al existir espacios más grandes entre partículas y mejor compactación por medio de la presión isostática, se favorece el movimiento de las partículas de material vítreo hacia el interior de los espacios formando poros de tamaño y forma homogénea, incrementando la fuerza de los enlaces y por consecuencia incrementando el módulo de elasticidad y reduciendo el coeficiente de expansión térmica.



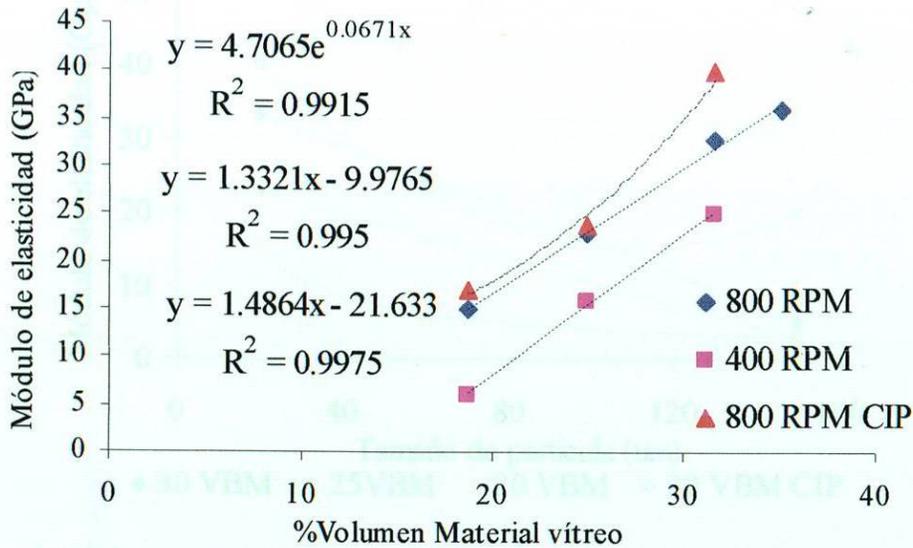
**Figura 24.** Relación fuerza de enlace vs resistencia del material [72].

Otra manera de explicar el comportamiento de las propiedades de cada material poroso fabricado es a través del uso de modelos matemáticos. Sin embargo, mucho de ellos aunque establecen relaciones entre porosidad y módulo de elasticidad se ven limitados si no se incluye el área del cuello. Los resultados de la tabla 4 concuerdan con lo mencionado por Fukushima y col. [31] y Green y col. [47] quienes mencionaron anteriormente esta relación entre área del cuello y módulo de elasticidad. Por este motivo en este trabajo una parte importante fue el revisar los diferentes modelos matemáticos existentes para la relación de propiedades como el módulo de elasticidad y la expansión térmica con la porosidad y área del cuello. Lo anterior con la finalidad de conocer el efecto de cada uno de ellos y a la vez poder predecir estas propiedades desde antes de hacer la mezcla.

### 3.4 Patrones de las propiedades térmicas y mecánicas.

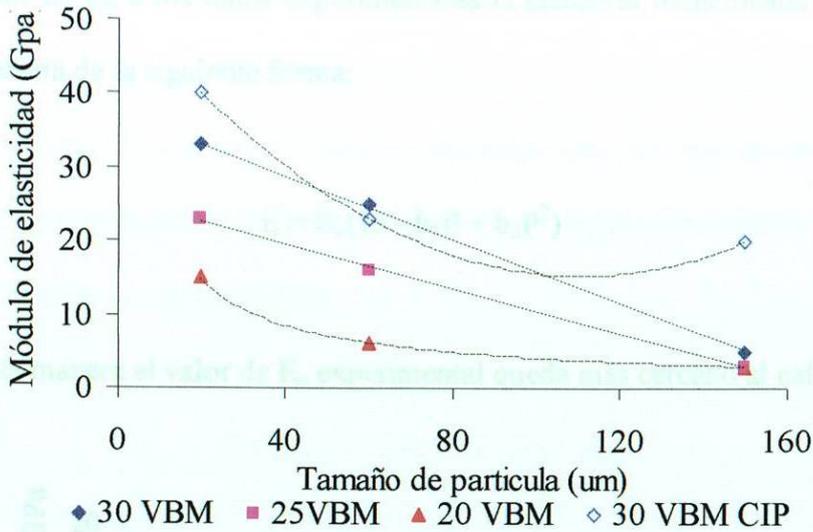
En la figura 25 se muestra el comportamiento del módulo de elasticidad en función del material vítreo de cada muestra sinterizada a 850°C después de haber sido prensadas, tanto uniaxial como isostáticamente. Las muestras que fueron prensadas uniaxialmente obedecen un comportamiento lineal en el rango de 20-35% en volumen de material vítreo, mientras que las muestras prensadas isostáticamente obedecen un comportamiento exponencial. En las gráficas con tendencia lineal se observa que al reducir el tamaño de partícula se reduce la cantidad de material vítreo necesaria para obtener un mínimo valor de módulo de elasticidad. Este comportamiento es debido a que parte del material vítreo se utiliza para recubrir las partículas de alúmina negra y al reducir el tamaño de ésta, menor es la cantidad necesaria para que inicie la formación de enlaces. Por otro lado, la diferencia en el comportamiento entre las muestras mezcladas a 800 RPM puede deberse al efecto que la porosidad ejerce sobre el módulo de elasticidad, ya que los experimentos se realizaron a las mismas condiciones de tamaño de partícula modificando únicamente la técnica de prensado y por consecuencia la porosidad.

obtienen valores más altos de módulo de elasticidad. Además, se observa que para el caso de las muestras prensadas uniaxialmente y cuya porosidad es mayor a 30%, el comportamiento tiende a la linealidad, muestra que los materiales con porosidad menor a 30% muestran un comportamiento diferente. Lo anterior indica que la porosidad juega un papel muy importante en relación al módulo de elasticidad, y tanto la forma como el tamaño de partícula influyen de manera considerable.



**Figura 25.** Módulo de elasticidad en función de la cantidad de material vítreo.

La relación entre el área del cuello y el módulo de elasticidad en función de la cantidad de material vítreo, tal y como lo menciona Ono y col. [28,45], También ocurrió en estos experimentos y su efecto quedó comprobado en los resultados mostrados en la gráfica anterior. Por otro lado, en la figura 26 se muestra el módulo de elasticidad en función del tamaño de partícula de la alúmina negra, observando que a medida que se incrementa el tamaño de partícula de la alúmina negra y la cantidad de material vítreo, se obtienen valores más altos de módulo de elasticidad. Además, se observa que para el caso de las muestras prensadas uniaxialmente y cuya porosidad es mayor a 30%, el comportamiento tiende a la linealidad, mientras que los materiales con porosidad menor a 30% muestran un comportamiento diferente. Lo anterior indica que la porosidad juega un papel muy importante en relación al módulo de elasticidad, y tanto la forma como el tamaño de poro influyen de manera considerable.



**Figura 26.** Módulo de elasticidad en función del tamaño de partícula de la alúmina negra.

Con el objetivo de determinar en detalle el efecto de la porosidad se muestra en la figura 27 los resultados de módulo de elasticidad en función de la porosidad para las muestras en las cuales se agregó 20% en volumen de material vítreo y que fueron molidos bajo diferentes condiciones. En esta gráfica se observa un comportamiento polinomial similar al reportado por Phani y col. [50,54] ellos reportan la propiedad elástica E (módulo de elasticidad) en relación con la P (porosidad) de la siguiente forma:

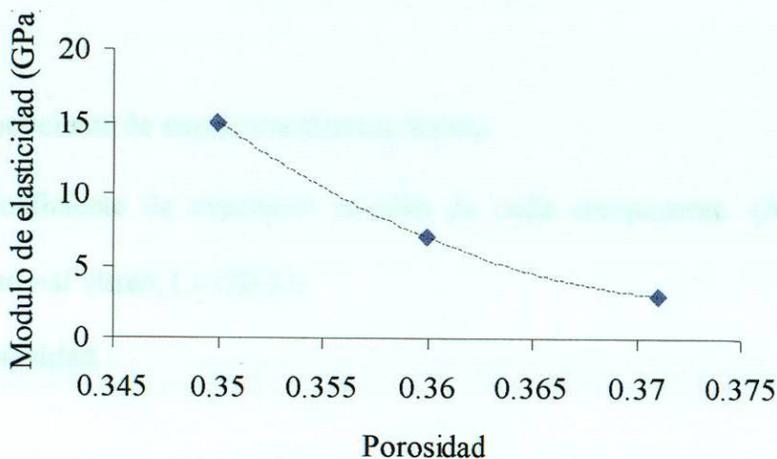
$$E = E_0(1 - b_1P + b_2P^2)$$

Este mismo comportamiento había sido observado por Juárez-Ramírez y col. [8], en el sistema SiC-Material vítreo-LiAlSiO<sub>4</sub>, con lo cuál queda de manifiesto que para los materiales porosos a base de alúmina negra con 20% Vv de material vítreo el comportamiento es polinómico similar al reportado por Phani [54]. Sin embargo, para

ajustar el valor de  $E_0$  a los datos experimentales la ecuación mencionada por Phani en este caso quedaría de la siguiente forma:

$$E = E_0(13 - b_1P + b_2P^2)$$

De esta manera el valor de  $E_0$  experimental queda más cercano al calculado.



**Figura 27.** Módulo de elasticidad en función de la porosidad utilizando 20% en volumen de material vítreo.

Las diferencias observadas se deben principalmente a que el material poroso fabricado en este trabajo es una mezcla de tres reactivos y por lo tanto cada uno de ellos ejerce una determinada influencia sobre el módulo de elasticidad.

### 3.4.1 Determinación del coeficiente de expansión térmica.

Los valores de expansión térmica de cada uno de los materiales porosos fabricados fueron calculados teóricamente a partir de la siguiente ecuación, que relaciona la expansión térmica con la porosidad:

$$\alpha = (\alpha_1 v_1 + \alpha_2 v_2 + \alpha_3 v_3) (1-P)$$

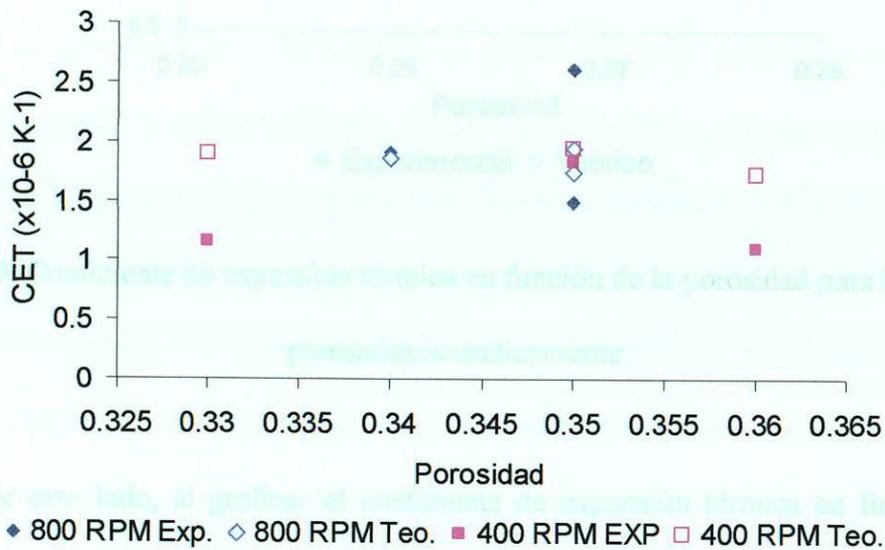
Donde  $\alpha$  = Coeficiente de expansión térmica teórico.

$\alpha_x$  = Coeficiente de expansión térmica de cada componente. (Alúmina negra, Material vítreo,  $\text{LiAlSiO}_4$ ).

P = Porosidad.

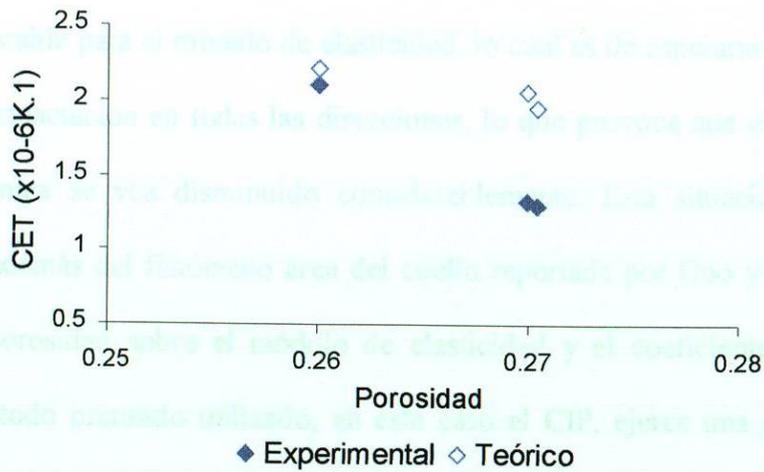
En la figura 28 se muestra la relación entre los resultados teóricos y experimentales en función de la porosidad. En esta gráfica se observa que los valores experimentales se encuentran cercanos a los teóricos, cuando se trabajó con tamaños de partícula pequeños. Por otro lado, el coeficiente de expansión térmica de las muestras que fueron mezcladas manualmente (no se muestran en la figura 28) se encuentran más alejadas del valor teórico. Lo anterior se debe a la presencia de microgrietas en la muestra que influyen en los resultados de expansión térmica obteniendo resultados experimentales por debajo de los teóricos calculados. Se observa que en todos los casos se tienen materiales con bajos valores de expansión térmica. Sobre todo considerando que la alúmina negra presenta una expansión alta ( $8.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Además, se encontró que a

medida que disminuye el tamaño de partícula de la alúmina negra, el coeficiente de expansión térmica aumenta. Lo anterior debido a que hay una mayor concentración de partículas de alúmina negra cercanas entre sí, de tal forma que reduce la influencia del  $\text{LiAlSiO}_4$ , quien es el responsable de disminuir la expansión del material.



**Figura 28.** Coeficiente de expansión térmica teórico y experimental en función de la porosidad.

En la figura 29 se muestra la relación teórica-experimental del coeficiente de expansión térmica en función de la porosidad, observando una dependencia del coeficiente de expansión con la porosidad. De tal forma que un aumento de 1% en la porosidad causa una disminución considerable en el coeficiente de expansión térmica experimental.



**Figura 29.** Coeficiente de expansión térmica en función de la porosidad para las muestras prensadas isostáticamente.

Por otro lado, al graficar el coeficiente de expansión térmica en función de la cantidad de material vítreo se observó un comportamiento exponencial similar al observado con el módulo de elasticidad, figura 30, en este caso las muestras que fueron mezcladas mecánicamente, presentan un incremento exponencial similar para ambas propiedades, siguiendo un comportamiento de la siguiente manera:

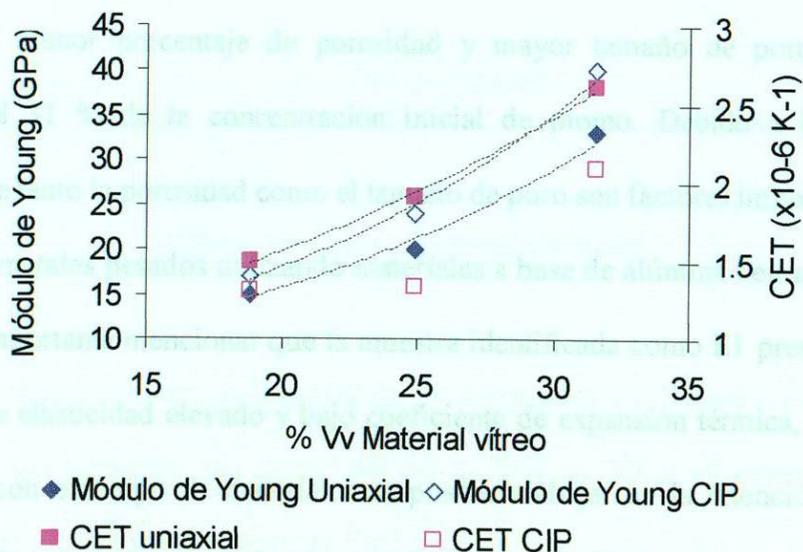
$$E = A \text{ Exp}(-bV) ; \alpha = L \text{ Exp} (-cV)$$

Donde E = Módulo de elasticidad de los materiales porosos.

$\alpha$  = Coeficiente de expansión térmica de los materiales porosos.

A, L, b, c = Coeficientes experimentales.

Es importante mencionar que la presión isostática en frío (CIP), ejerce una influencia favorable para el módulo de elasticidad, lo cual es de esperarse ya que se tiene una mayor compactación en todas las direcciones, lo que provoca que el coeficiente de expansión térmica se vea disminuido considerablemente. Esta situación nos lleva a suponer, que además del fenómeno área del cuello reportada por Ono y col. [28] y del efecto de la porosidad sobre el módulo de elasticidad y el coeficiente de expansión térmica, el método prensado utilizado, en este caso el CIP, ejerce una gran influencia sobre ambas propiedades para este tipo de materiales porosos a base de alúmina negra. Por supuesto este efecto se observa con mayor claridad cuando la cantidad de material vítreo se incrementa, ya que es la principal responsable de la porosidad en estos materiales. Incluso puede apreciarse que cuando la cantidad de material vítreo es menor al 20%, los valores de módulo de elasticidad y de expansión térmica son muy similares independientemente del método de prensado utilizado.



**Figura 30.** Relación Modulo de elasticidad-CET-Cantidad de material vítreo.

### 3.5 Pruebas de retención de metales pesados.

Como se mencionó anteriormente se realizaron pruebas de retención de metales pesados como son el plomo y el cadmio utilizando los materiales porosos obtenidos de los experimentos del diseño factorial  $3^2$  mencionado anteriormente. En la figura 31 se muestran los resultados de una prueba realizada durante 10 h para la retención de plomo partiendo de una concentración de 10 mg/L y utilizando como filtro un material poroso a base de alúmina negra con 34-35% de porosidad. En esta figura se observa que la concentración de plomo decrece conforme transcurre el tiempo de recirculación. Además en la tabla 5 se observa la relación de tamaño de poro, porosidad y porcentaje de retención del plomo, en la cual se observa que las muestras con menor tamaño de poro y mayor porosidad (E1 y E7) presentaron mayor porcentaje de retención de plomo logrando retener alrededor de 88% de la concentración inicial. Mientras que la muestra con menor porcentaje de porosidad y mayor tamaño de poro (E3) retuvo alrededor del 31 % de la concentración inicial de plomo. Debido a lo anterior se considera que tanto la porosidad como el tamaño de poro son factores importantes para la retención de metales pesados utilizando materiales a base de alúmina negra. Aunado a lo anterior es importante mencionar que la muestra identificada como E1 presentó un valor de módulo de elasticidad elevado y bajo coeficiente de expansión térmica, por lo que se sugiere que con este tipo de materiales es posible trabajar en la retención de metales pesados utilizando altas presiones y elevados gradientes de temperatura. La concentración de plomo fue detectada por el método de absorción atómica y aunado a los

experimentos de filtración se corrieron blancos, los cuales consistieron en realizar la recirculación del metal analizado a las mismas condiciones de los experimentos pero en ausencia del filtro cerámico a base de alúmina negra. En estas pruebas se observa que la concentración de Pb se mantiene durante las primeras 4 horas, después de este tiempo comienza a decrecer ligeramente. Sin embargo se observó un comportamiento totalmente diferente a las pruebas experimentales. Debido a lo anterior se considera que la disminución de Pb se debe al efecto de retención o inmovilización que ejerce el material cerámico.

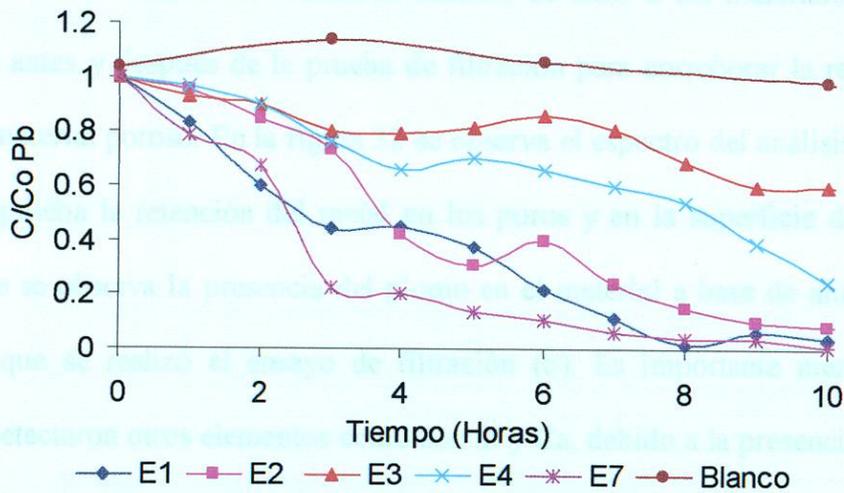


Figura 31. Prueba de retención de Pb.

Estos resultados están por encima de los reportados por Villora y col. [58], donde se encontró una retención de plomo del 60 y 70% en 10 h utilizando como filtro materiales cerámicos porosos a base de CaO y SiO<sub>2</sub>.

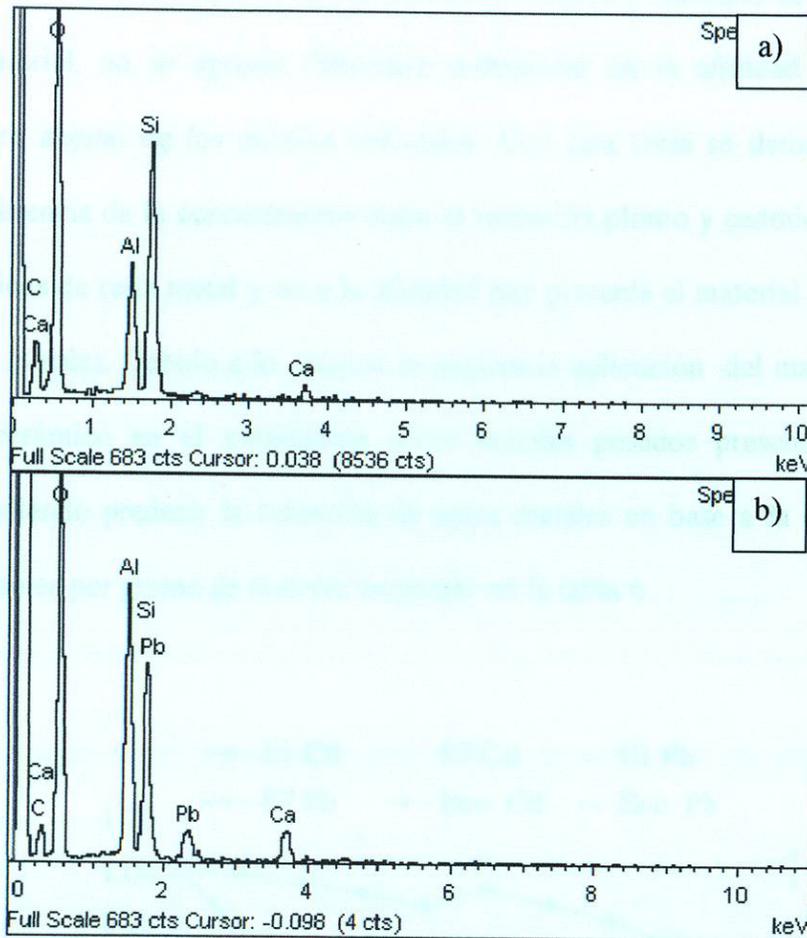
**Tabla 5. Porcentaje de retención de Pb y características del filtro.**

Experimento de diseño factorial.	% Volumen de material vítreo.	Molienda	Porosidad %	Tamaño de poro ( $\mu\text{m}$ )	Retención %
1	30	800 RPM	35	2.5	87
2	30	400 RPM	35	7.2	81
3	30	Manual	34	17.3	31
4	25	800 RPM	34	2.0	82
7	20	800 RPM	35	1.3	88

Aunado a lo anterior se realizaron análisis de EDS a los materiales utilizados como filtros antes y después de la prueba de filtración para corroborar la retención del metal en el material poroso. En la figura 32 se observa el espectro del análisis EDS en el cual se comprueba la retención del metal en los poros y en la superficie del material, debido a que se observa la presencia del plomo en el material a base de alúmina negra después de que se realizó el ensayo de filtración (b). Es importante mencionar que también se detectaron otros elementos como son Si y Ca, debido a la presencia de la fase vítrea en los enlaces entre las partículas de alúmina negra (a).

a) Antes del ensayo de filtración. b) Después del ensayo de filtración.

Con base en los resultados anteriores se seleccionaron los materiales que presentaron mejor retención con Pb y se llevaron a cabo pruebas de retención de cadmio, los resultados se muestran en la figura 33. En esta figura se observa aparentemente mayor eficiencia del material para la retención de Pb debido a que se observó 31% de retención de

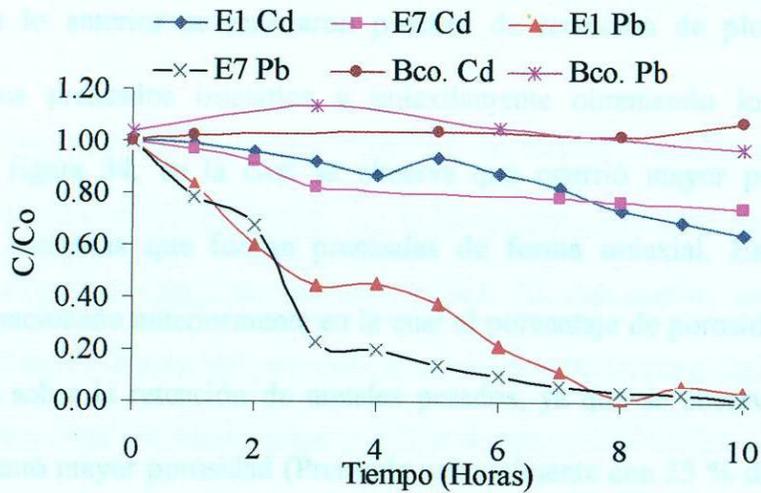


**Figura 32.** Espectros de EDS de los materiales porosos.

a) Antes del ensayo de filtración. b) Después del ensayo de filtración.

Con base en los resultados anteriores, se seleccionaron los materiales que presentaron mejor retención con Pb y se llevaron a cabo pruebas de retención de cadmio, los resultados se muestran en la figura 33. En esta figura se observa aparentemente mayor afinidad del material para la retención de Pb debido a que se observa 35% de retención de

la concentración inicial de Cd, comparado con 88% que se obtuvo con Pb. Sin embargo en la tabla 6 se observa que al realizar la conversión a moles retenidos de Pb y Cd por gramo de material, no se aprecia diferencia substancial en la afinidad del material cerámico sobre alguno de los metales utilizados. Con esta tabla se demuestra que la apreciable diferencia de la concentración entre la retención plomo y cadmio es debido a las características de cada metal y no a la afinidad que presenta el material poroso sobre alguno de los metales. Debido a lo anterior se sugiere la aplicación del material poroso como filtro cerámico en el tratamiento sobre metales pesados presentes en aguas residuales, pudiendo predecir la retención de estos metales en base a la capacidad de retención en moles por gramo de material mostrado en la tabla 6.



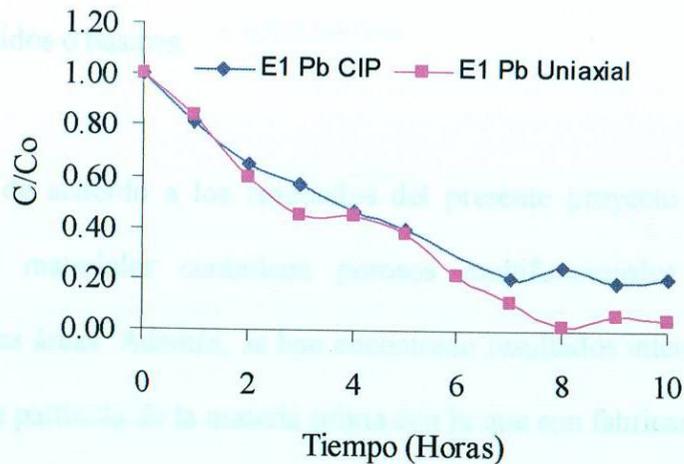
**Figura 33.** Pruebas de retención de Pb y Cd utilizando el filtro cerámico a base de alúmina negra.

**Tabla 6.** Cantidades de metales pesados retenidos por gramo de material.

	Cd	Pb
Co	10	10
Cf max	6.47	1.2
mg retenidos	3.53	8.8
gr de material	7.7	6.9
mg ret/g material	0.46	1.28
Moles retenidos	3.14E-05	4.25E-05
Moles ret/gr mat.	4.08E-06	6.16E-06

Aunado a lo anterior se realizaron pruebas de retención de plomo con los materiales porosos prensados isostática y uniaxialmente obteniendo los resultados mostrados en la figura 34, en la cual se observa que ocurrió mayor porcentaje de retención en las muestras que fueron prensadas de forma uniaxial. Este resultado comprueba lo mencionado anteriormente en la cual el porcentaje de porosidad ejerce un factor importante sobre la retención de metales pesados, ya que se observó que en la muestra que presentó mayor porosidad (Prensada uniaxialmente con 35 % de porosidad) ocurrió mayor porcentaje de retención de Pb que en la muestra con menor porosidad (prensada isostáticamente obteniendo como resultado 26% de porosidad).

Debido a lo anterior, se considera que este tipo de materiales porosos cerámicos pueden ser utilizados como filtros para la remoción de metales pesados y que por sus características térmicas y mecánicas podrían ser empleados bajo condiciones drásticas



**Figura 34.** Retención de plomo utilizando materiales prensados isostática y uniaxialmente.

Estos resultados demuestran que la retención de metales pesados sucede debido a la interacción entre los componentes del material cerámico y el metal analizado, ya que la detección de metales se realizó tanto en la superficie del material como en los poros del mismo. Reportes anteriores [58] mencionan que ocurre interacciones tipo Van Der Waals entre materiales cerámicos compuestos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaO}$ . Por este motivo, se sugiere que la interacción de Van Der Waals esta presente en la retención de metales realizada por los materiales porosos a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  negra y que esta interacción es favorecida con el incremento en la porosidad del material.

Debido a lo anterior, se considera que este tipo de materiales porosos cerámicos pueden ser utilizados como filtros para la remoción de metales pesados y que por sus características térmicas y mecánicas podrían ser empleados bajo condiciones drásticas

como son a alta temperatura, a altas presiones, o en condiciones de ambientes agresivos como son medios ácidos o básicos.

Finalmente, de acuerdo a los resultados del presente proyecto de tesis, se ha logrado desarrollar materiales cerámicos porosos multifuncionales con potencial aplicación en diversas áreas. Además, se han encontrado resultados interesantes sobre el efecto del tamaño de partícula de la materia prima con la que son fabricados, así como la cantidad de material vitrificante como enlace entre las partículas de la alúmina negra requerido para tener materiales con excelentes propiedades.

## CAPITULO 4.

### 4.1 Conclusiones.

En base a los resultados mostrados y discutidos anteriormente se puede concluir lo siguiente:

- Se logró el desarrollo de materiales porosos a base de alúmina negra con baja expansión térmica y alto módulo de elasticidad, por lo que se considera factible su uso como alternativa de los materiales porosos fabricados a base de SiC.
- Se determinó que la presencia de la fase vítrea es vital para la formación de regiones cuello entre las partículas de alúmina negra, y que la temperatura óptima de fabricación de estos materiales porosos a base de alúmina negra es de 850°C.
- Se encontró que tanto la molienda mecánica de la materia prima como la cantidad de fase vítrea utilizada favorecen la formación de regiones cuello entre las partículas de alúmina negra provocando un incremento en su módulo de elasticidad.
- Se determinó que el prensado isostático en frío en combinación con un tamaño de partícula menor de la materia prima y un mayor contenido de fase vítrea tiene un efecto positivo en la obtención de materiales porosos con alto módulo de

elasticidad. Incluso se tiene mayor homogenización en el tamaño y forma de poro.

- Se determinó que al utilizar molienda manual de los reactivos el efecto de la presión isostática sobre el módulo de elasticidad se ve favorecido debido a la mejor compactación del cuerpo verde incrementando en más de tres veces el módulo de elasticidad comparado con las muestras prensadas uniaxialmente, mientras que con la molienda mecánica el incremento en el módulo de elasticidad es más discreto debido a que la diferencia en compactación con prensado uniaxial e isostático es menor debido al mejor acomodo y distribución sobre el material de las partículas pequeñas durante el prensado.



#### 4.3 Recomendaciones

- Se determinó que al aplicar molienda mecánica el incremento del módulo de elasticidad en función de la cantidad de material vítreo obedece comportamientos lineales y exponenciales en el rango de 20 a 35% de material vítreo.
- Se determinó que la porosidad ejerce una influencia considerable en los valores de módulo de elasticidad y expansión térmica para este tipo de materiales porosos a base de alúmina negra, y dicho comportamiento puede ser explicado utilizando las siguientes ecuaciones matemáticas:  $E = E_0(13 - b_1P + b_2P^2)$ , y  $\alpha = (\alpha_1v_1 + \alpha_2v_2 + \alpha_3v_3)(1-P)$ .

- Se logró retener el 88% de la concentración inicial de plomo y el 35% de la concentración inicial de cadmio utilizando como filtro cerámico los materiales porosos fabricados en este trabajo, observando que no existe diferencia substancial en la afinidad del filtro cerámico sobre alguno de los metales.
- Se determinó que el plomo y cadmio retenido se encuentra en los poros y en la superficie de los filtros utilizados y que tanto el tamaño de poro como la porosidad son factores que influyen en la retención de metales pesados.

#### **4.2 Recomendaciones.**

- Los materiales porosos a base de alúmina negra fabricados en este trabajo pueden ser considerados como filtros alternativos para el tratamiento de agua residual en la remoción de metales pesados.
- También en base a sus propiedades, estos materiales multifuncionales podrían ser utilizados como filtros de aire para retener partículas de gases contaminantes con altas presiones y temperaturas, o filtros de diesel. Igualmente su uso se puede extender a dispositivos de vacío, sustratos en placas electrónicas, o como soporte para fotocatalizadores.

- El lavado de estos materiales después de ser utilizados como filtros puede ser bajo ambientes agresivos sin preocupación de que se puedan dañar.

- Los metales retenidos pueden ser removidos posteriormente para su reutilización o total eliminación.

1.- Fabrication of Durable Micron Ceramic Membranes, Japan (2007) <http://www.filmtec.com>

2. Tsuruta, S. Yoshimura, Yasuyuki C. De Jonghe, and Shiroshi Matsuda/Tsuruta, *Journal of Solid State Electrochem.* (2004) 207-218.

3.- K. Tsuruta, *Japan. Pat.* Vol. 41 (2004) p. 529

4.- Nippon Steel Technical Report No. 34 (2001)

5.- Nippon Steel Technical Report No. 34 (2001)

6.- Technical Glass, Types of Technical Glasses, Res. and Tech. Dev. Schott Glass Company, Germany (2000).

7.- L.-Z. Zhou, M.J. Zhao, X.M. Cao, C. Tian, W.P. Hu and J.S. Zhang, "Thermal expansion of a novel Hybrid SiC/SiCN-SiC porous-Al composite", *Comp. Sci. and Tech* 67, (2007) 3404.

8.- J. Jairo-Ramirez, K. Mizumoto and K. Ishizaki, Development of a Near Zero Thermal Expansion Porous Materials, *Proc. of the Ceram. Soc. of Jap.* 154 (17) (2000), p. 1111.

9. Jairo Jairo Ramirez, Koji Mizumoto, Kazu Ishizaki and Lourdes M. Torres-Martinez, *Materials Science Forum*, Elsevier, Proc. and Des. IX, Vol 569 (2008), 321

10. Jairo-Ramirez Jairo, Mizumoto Koji, Ishizaki Kazuo, and Torres-Martinez Lourdes M. Particle Size Effect of LiAlSiO<sub>4</sub> on the Thermal Expansion of SiC Porous Materials, *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 9 (2008).

11.- Nadawa et al. "Collective thermal expansion of heterogeneous materials with application to low temperature measurements", *Mech. of Mat.* 36 (2004) 201.

12.- Sivori et al. "Zero thermal expansion materials", *United States Patent*, No. 6,812,174 (2004)

13.- L.-Z. Zhou, M.J. Zhao, X.M. Cao, C. Tian, W.P. Hu and J.S. Zhang, "Thermal expansion of a novel Hybrid SiC/SiCN-SiC porous-Al composite", *Comp. Sci. and Tech* 67, (2007) 3404.

14.- S. Masuda, S. Chakrabarti, Roshen Das, E. Givoli, "Sintering characteristics of in situ formed low expansion ceramic from a powder precursor in the form of hydrogen sulfide", *Ceram. Int.* 30 (2004) 2147.

15.- Stefano Muraolo, Alessandro Babilonia, Tito Lucchesi, and Sergio Brackmann: "Synthesis, Sintering and Thermal Expansion of Porous Low Expansion Composites", *Proc. of the Ceram. Soc. of Jap.*, 38 (2004) 2333.

16.- Javier Ombraño Carlos, Arángel Zorobá Viscuña, Libro: Tecnología de Membranas, Ed. Alhambra, Universidad Politécnica de Valencia.

17.- Daniel R. Adelfang, Francisco F. Plaza, *Química e Ingeniería de los Materiales*, 4ª Edición, Ed. Thomson.

18.- Santiago Filon (2005) [www.ceracofilters.com/technology.htm](http://www.ceracofilters.com/technology.htm)

19.- Scott Roberts, Technical Report, National Research Council, Herzberg Institute of Astrophysics, Canada (2001)

20.- Wenguang Chai, Douglang Peng, Zhongxin Huang and Shuibong Tan, Sintering Behavior of Porous SiC ceramic, *Ceram. Internat.* 30 (2004) 869.

21.-Product Information: Pall Corporation Isorganic membranes (2004) <http://www.pall.com/Actoflex.asp>

## Referencias.

- 1.- J. C. Zolper, and M. Skowronki; MRS Bulletin, 30, (2005) 273.
- 2.- Fabrication of Dicing blades devices. NanoTem Inc., Japan (2007). <http://www.nano-tem.com/>
3. Timothy J. Perham, Lutgard C. De Jonghe, and Warren J. MoberlyChan; "Joining of Silicon Carbide with a Cordierite Glass-Ceramic". Jour. of the Ame. Cer. Soc. 82, 2, (1999) 297-305.
- 4.- K. Ishizaki; Ceramics Japan, Vol. 41 (2006), p. 529 5.- Nippon Steel Technical Report No. 84 (2001).
- 5.- Nippon Steel Technical Report No. 84 (2001).
- 6.- Technical Glases; Types of Technical Glasses. Res. and Tech. Dev. Schott Glass Company. Germany (2000).
- 7.- L.Z. Zhao, M.J. Zhao, X.M. Cao, C. Tian, W.P. Hu and J.S. Zhang. "Thermal expansion of a novel Hybrid SiC foam-SiC particles-Al composites". Comp. Sci. and Tech. 67, (2007) 3404.
- 8.- I. Juárez-Ramírez, K. Matsumaru and K. Ishizaki, Development of a Near Zero Thermal expansion Porous Materials, Jour. of the Ceram. Soc. of Jap. 114 [12] (2006), p. 1111.
9. Isaías Juárez Ramírez, Koji Matsumaru, Kozo Ishizaki and Leticia M. Torres-Martínez; Materials Science Forum: Ecomat. Proc. and Des. IX, Vol. 569 (2008), 321.
10. Juárez-Ramírez Isaías, Matsumaru Koji, Ishizaki Kozo, and Torres-Martínez Leticia M. Particle Size Effect of LiAlSiO<sub>4</sub> on the Thermal Expansion of SiC Porous Materials. Journal of Ceramic Processing Research, vol. 9 (2008).
- 11.- Nadeau et al. "Effective thermal expansion of heterogeneous materials with application to low temperature environments"; Mech. of Mat. 36 (2004) 201.
- 12.- Suzuki et al. "Zero thermal expansion materials"; United States Patent, No. 6,812,178 (2004).
- 13.- L.Z. Zhao, M.J. Zhao, X.M. Cao, C. Tian, W.P. Hu and J.S. Zhang. "Thermal expansion of a novel Hybrid SiC foam-SiC particles-Al composites". Comp. Sci. and Tech. 67, (2007) 3404.
- 14.- S. Mandal, S. Chakrabarti., Sukhen Das, S. Ghatak. "Sintering characteristics of in situ formed low expansion ceramics from a powder precursor in the form of hydroxy hydrogel". Ceram. Int. 30 (2004) 2147.
- 15.- Stefano Maschio, Alessandro Bachiorrini, Elio Lucchini, and Sergio Bruckneret; "Synthesis, Sintering and Thermal Expansion of Porous Low Expansion Ceramics". Jour. of the Eur. Ceram. Soc., 24, (2004) 3535.
- 16.- Ferrer Gimenez Carlos, Amigó Borrás Vicente, Libro: Tecnología de Materiales, Ed. Alfaomega, Universidad Politecnica de Valencia.
- 17.- Donald R. Askeland, Pradeep P. Phulé, Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 4ª Edición, Ed. Thomson.
- 18.- Exchange Filters (2006). [www.notoxfilters.com/technology.htm](http://www.notoxfilters.com/technology.htm)
- 19.- Scott Roberts. Technical Report. National Research Council, Herzberg Institute of Astrophysics, Canada (2001).
- 20.- Weiguang Chi, Dongliang Jiang, Zhengren Huang and Shouhong Tan; Sintering Behavior of Porous SiC ceramics. Ceram. Internat. 30, (2004) 869.
- 21.-Product Information: Pall Corporation Inorganic membranes (2004). <http://www.pall.com/AccuSep.asp>

- 22.- Ruishou Li; Temperature-Induced Direct Casting of SiC. Doctor Thesis Dissertation, Max-Planck Institut Für Metallforschung, Stuttgart, Germany (2001).
- 23.- M. Fukushima, Y. Zhou, Y. Iwamoto, S. Yamazaki, T. Nagano, H. Miyazaki, Y. Yoshikawa, K. Hirao "Preparation of mesoporous silicon carbide" Jour.nal of Aamer.ican Ceram. Soc. 89 (2006) 1523.
- 24.- E.J. Connolly, B. Timmer, H.T.M. Pham, J. Groeneweg, P.M. Sarro, W. Olthuis, P.J. French. A porous SiC Ammonia Sensor. Sens. and Act. B 109 (2005) 44.
- 25.- Y. H. Parka, A. Kohyamab and T. Hinoki. Development of Multi-Functional NITE-Porous SiC for Ceramic Insulators. Technical Report on Functional Materials Ceramic insulators. 13th International Conference on Fusion Reactor Materials, (2007).
- 26.- M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T Klopprogge and O. Carmody, and S. Kokot. Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. Jour. of Por. Mat. 10, (2003) 159.
- 27.-Accesorios Bosch para herramientas eléctricas 09/10, lijara y pulir resumen, pag 284.
28. Ono Tatsuya, Matsumaru Koji, Juárez-Ramírez Isaías, Torres-Martínez Leticia and Ishizaki Kozo Young's Modulus Of Porous Ceramics For SiC-Glassy Material-LiAlSiO<sub>4</sub> System, Adv. In Tech. Of Mat. Proc. J. 11,[1] (2009) 25.
- 29.- K. Ishizaki, S. Komarneni, and M. Nanko; Porous Materials. Proc. Tech. and App. Kluwer Academic Publishers. The Netherlands (1998).
- 30.- J. M. Villora, P. Callejas, M. F. Barba, Influencia del procesamiento de materiales cerámicos en su comportamiento como adsorbente de iones en aguas industriales, Bol. de la Soc. Esp. de Cer.y Vid., 43 [1] (2004) 75.
- 31.- M. Fukushima, Y. Zhou, Yu-Ichi Yoshizawa, "Fabrication and microstructural characterization of porous silicon carbide with nano-sized powders" Mat. Sci. & Eng. B 148 1-3 (2008) 211.
- 32.- F. Tang, H. Fudouzi, T. Uchikoshi and Y. Sakka "Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity" Jour. Eur. Ceram. Soc. 24, (2004), 341.
- 33.- A. I Lichtenstein and R. O. Jones, Anisotropic thermal expansion in the silicate  $\beta$ -Eucryptite: A neutron diffraction and density functional study. Phy. Rev. B 58 [10] 1998, 6219.
- 34.-Ghosh N. N. and Pramanik P., "Synthesis of eucryptite and eucryptite-zirconia composite powders using aqueous sol-gel technique" Mat. Sci. and Eng. B, 49, 1, (1997) 79.
- 35.-Ghosh N. N. and Pramanik P., "Aqueous sol-gel synthesis of nanosized ceramic composite powders with metal-formate precursors" Mat. Sci. and Eng. C, 16,1-2,(2001) 113.
- 36.-Mohammadpour Amini M., Mehraban Z. and Sabounchei.S.J.S. "Sol-gel processing of  $\beta$ -eucryptite: an <sup>27</sup>Al nuclear magnetic resonance investigation in sol stage" Mat. Chem. and Phys. 78 (2003) 81.
- 37.- S. Mandal, S. Chakrabarti., Sukhen Das, S. Ghatak. "Sintering characteristics of in situ formed low expansion ceramics from a powder precursor in the form of hydroxy hydrogel". Ceram. Int. 30 (2004) 2147.
- 38.-Kanti Naskar M. and Chatterjee M. "A novel process for the synthesis of lithium aluminum silicate powders from rice husk ash and other water-based precursor materials" Mat. Lett. 59, 8-9, (2005) 998.
- 39.-Chatterjee M. and Kanti Naskar M. "Sol-gel synthesis of lithium aluminum silicate powders: The effect of silica source" Ceram. Int. 32, 6 (2006) 623.
- 40.- Norby P., Hanson J. C., Fitch A. N., Vaughan G., Flaks L., Gualtieri A., Formation of  $\alpha$ -Eucryptite, LiAlSiO<sub>4</sub>: An In-Situ Synchrotron X-ray Powder

- Diffraction Study of a High Temperature Hydrothermal Synthesis, *Chem. Mater.* 12, (2000), 1473.
- 41.-Jung-Hye Eom, Young-Wook Him, In-Hyuck Song and Hai-Doo Kim, "Microstructure and properties of porous silicon carbide ceramics fabricated by carbothermal reduction and subsequent sintering process" *Mat. Sci. & Eng. A* 464,(2007) 129.
- 42.- Jun-Ming Qian, Ji-Ping Wang and Zhi-Hao Jin "Preparation and properties of porous microcellular SiC ceramics by reactive infiltration of Si vapor into carbonized basswood" *Mat. Chem. and Phys.* 82,(2003) 648.
- 43.- S. Kitaoka, Y. Matsushima, C. Chen, H. Awaji, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 906.
- 44.- Weiguang Chi, Dongliang Jiang, Zhengren Huang and Shouhong Tan; Sintering Behavior of Porous SiC ceramics. *Ceram. Int.* 30, (2004) 869.
- 45.- Fumihiko Kawamura, Hisanori Yamanew Takahiro Yamada, Shu Yin, and Tsugio Sato. Low-Temperature Fabrication of Porous b-SiC Ceramics in Sodium Vapor. *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 [1] (2008) 51.
- 46.- Hao Wang, Inkyung Sung, Xiaodong Li, Dongpyo Kim. Fabrication of Porous SiC Ceramics with Special Morphologies by Sacrificing Template Method. *Jour. of Por. Mat.* 11:, (2004) 265.
- 47.-Green, D. J., Naber C. and Brezny R., *The Elastic Behaviour of Partially-sintered Alumina, Sintering Of Advanced Ceramics*, (1990) 345.
- 48.-Yoshimura Humberto N., Molisani André L., Narita Nilson E., Cesar Paulo F., Goldestein H. Porosity Dependence Of elastic Constants in Aluminum Nitride Ceram, *Mat. Res.* 10 [2] (2007) 127.
- 49.-Dean EA, Lopez JA, *Empirical Dependence of Elastic Moduli On Porosity for Ceramic Materials*, *Jour. Am. Ceram. Soc.* 66, [5], (1983) 366.
- 50.-Phani K. K., Niyogi S. K., *Young's Modulus Of Porous Brittle Solids*. *J. Mater Sci.* 22, [12], (1987) 257.
- 51.-Yoshimura HN, Molisani AL, Siqueira GR, Camargo AC, Narita NE, Cesar PF, Efeito da porosidade nas propiedades mecanucas de uma alumina de elevada pureza. *Cerâmica* 51 [319] (2005) 239.
- 52.-Lam D. C. Lange F. F., Evans A. G. Mechanical properties of partially dense alumina produced from powder compacts *Jour. Am. Ceram. Soc* 77 [8] (1987) 2113.
- 53.-Rice RW, *Microstructure Dependence Of Mechanical Behavior Of Ceramics*. In:MacCrone RK editor *Properties and Microstructure*. New York, Ac. Press *Treat. on Mat. Sci. and Tech.* 11, (1977) 199.
- 54.-Phani KK. Porosity-Dependence of Elastic Properties and ultrasonic velocity in polycrystalline alumina a model based on cylindrical pores. *J. Mater Sci* 31 [1], (1996) 262.
- 55.- Ono Tatsuya, Matsumaru Koji, Juárez-Ramírez Isaías, Torres-Martínez Leticia and Ishizaki Kozo, Development of Porous Material With High Young's Modulus and Low Thermal Expansion Coefficient in SiC-Vitrified Bonding Material-LiAlSiO<sub>4</sub> System, *Mater. Sci. Forum* in Print. (2008).
- 56.- Baker, R. W. *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Chichester, (2004).
- 57.- A. M. Urtiaga, E.D. Gorri, C. Casado, I. Ortiz, "Funcionamiento de una membrana de zeolita 4-A comercial en la deshidratación de disolventes industriales mediante pervaporación" *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 43, 1 (2004) 35-37.
- 58.- J. M. Villora, P. Callejas y M. F. Barba "Influencia en el procesamiento de materiales cerámicos en su comportamiento como adsorbente de iones en aguas industriales". *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 1 (2004) 75-79.

- 59.- T. Kato, K. Ohashi, M. Fuji, and M. Takahashi, "Water absorption and retention of porous ceramics fabricated by waste resources" Jour. Ceram. Soc. Jap. 116, 2, (2008) 212-215.
- 60.- Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu, Qisheng Huo, Jiasheng Chen. Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure. Env. Eng. and Man. Jour., (2008), Vol.7, No.1, 73-75.
- 61.- Sandu Ion, Nitescu Eftimmie, Calu Nicolaé, Berdan Ioan, Smcot Rodica, Bialus Amediu, Popa Grabel, Viscu Vasile, Stanila Alexandru: Method and apparatus for producing drinking water, Patente No. Ro. 77382.
- 62.- V.V. Simonyan and J.K. Johnson, "Hydrogen storage in carbon nanotubes and graphitic nanofibers" Jour. of all. and comp. 330-332, 17, (2002) 659-665.
- 63.- P. Bénard, R. Chahine, P.A. Chandonia, D. Cossement, G. Dorval-Douville, L. Lafi, P. Lachance, R. Paggiaro, and E. Poirier. "Comparison of hydrogen adsorption on nanoporous materials" Jour. of all. and comp. 446-447, (2007) 380-384.
- 64.- DOE Technical targets: On-board hydrogen storage systems, US Department of Energy (2006). [www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen).
- 65.- P. Bénard and R. Chahine, "Storage of hydrogen by physisorption on carbon and nanostructured materials" Scri. Mater. 56 (2007) 803-808.
- 66.- Yi-Hyun Park, Tatsuya Hinoki and Akira Kohyama, Development of NITE-Porous SiC Ceramics for Advanced Energy Systems. The 2<sup>nd</sup> Joint International Conference on "Sustainable Energy And Environment 2006" Bangkok, Thailand.
- 67.- K. M. Thomas. "Hydrogen adsorption and storage on porous materials" Cat. Tod. 120 (2007) 389-398.
68. H. Shulz, Thermal Expansion of  $\beta$ -Eucryptite, J. American Society, [57], 313, (1974).
- 69.- ICSD, PDF-Maint 2005 No. de tarjeta 01-073-0252.
- 70.- Sakamoto A., Asano H., Wada M., Takeuchi H., Yamamoto S., Durability of glass ceramic jacketed optical fibre, Porc. VII Symp. of crystallization in glasses and liquids, Sheffield (2003), Glass Technol. [45] 84-87 (2004).
- 71.- S. Mandal, S. Chakrabarti, S.K. Das, S. Ghatak, Synthesis of low expansion ceramics in lithia-alumina-silica system with zirconia additive using the powder precursor in the form of hydroxyhydrogel, Ceram. Int. [33] 123-132 (2007).
- 72.- F. Shackelford James, Ciencia de materiales para Ingenieros 3era edición Pearson Educación Pag. 335 (1995).

Escuela de Ingeniería Civil, UANL

2005-2007

Unidad de Control de Calidad

TINAMEX, SA de CV

2006-2007

Sistema de Investigación

Laboratorio de Instrumentación Ambiental

Departamento de Microbiología

Facultad de Medicina, UANL

2005-2006

## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

**Santiago Iván Suárez Vázquez**

Candidato para el grado de

**Maestro en Ciencias con Especialidad en Ingeniería Ambiental**

**Tesis:** Efecto del tamaño de partícula y contenido de fase vítrea en las propiedades térmicas y mecánicas de filtros cerámicos porosos a base de  $Al_2O_3$  negra.

**Campo de estudio:** Ingeniería y Tecnología.

**Educación:** Licenciado en Química Industrial  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Autónoma de Nuevo León  
2001-2006.

### Experiencia

**Profesional:** Asistente de Investigación  
Departamento de Ecomateriales y Energía  
Facultad de Ingeniería Civil, UANL  
2008-2010.

Jefe de control de calidad  
ITRAMEX, SA de CV  
2006-2007

Asistente de Investigación  
Laboratorio de Biorremediación Ambiental  
Departamento de Microbiología  
Facultad de Medicina, UANL  
2005-2006

### **Congresos Internacionales:**

-Congreso Internacional Biomonterrey 2006, participación en poster "Evaluation of biodegradation pattern of gasoline under nitrate conditions in a continuous-upflow biofilm reactor." Suárez-Vázquez S.I., Acuña-Askar K., Garza-González MT, Tijerina-Menchaca R. y Barrera-Saldaña H.A.

-5 th IWA specialised conference on assessment and control of micropollutants/hazardous substances in water" organized by Internacional Water Association, Frankfurt Alemania, Poster presentation "Biodegradation kinetics of gasoline under nitrate reducing conditions in a continuous-upflow biofilm reactor", K. Acuña-Askar, S. I. Suarez-Vazquez, C. D. Gomez-Ibarra, R. Tijerina-Menchaca, M. T. Garza-Gonzalez, B. Chavez-Gomez, and H. A. Barrera-Saldana.

-International Materials Research Congress 2008 Presentación oral, Agosto 2008 Symposium Hybrid and composite materials "Porous materials using black- $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles" Zaldívar-Cadena Antonio A., Astrid I. Sanchez Vazquez, Juárez-Ramírez Isaías, Torres-Guerra Leticia, Ishizaki Kozo, Matsumaru Koji, Suarez-Vazquez Santiago Ivan.

-Third International Workshop for R/D Networking among Mexican and Korean Universities in Eco-Materials Processing, Chihuahua, Chihuahua, México. Enero 31 – Febrero 6, 2009 Presentación oral "Porous materials with low thermal expansion and high Young Modulus using Black  $\text{Al}_2\text{O}_3$  or SiC" Juárez Ramirez I., Suárez Vázquez S.I., Zaldívar Cadena A. Sanchez Vázquez A., Torres Guerra L., Ishizaki K., Matsumaru K.

-International Materials Research Congress 2009 presentación oral , Agosto 2009 Symposium Hybrid and composite materials "Heavy metal removal by use of a porous material based in nanoparticles of SiC or Black- $\text{Al}_2\text{O}_3$  " Suarez-Vazquez Santiago Ivan, Juárez-Ramírez Isaías, Zaldívar-Cadena Antonio A., Torres-Guerra Leticia, Ishizaki Kozo and Matsumaru Koji.

### **Congresos nacionales**

-XLII Congreso Mexicano de Química Guadalajara, Jalisco. Presentación oral "Evaluation of biodegradation pattern of gasoline under nitrate conditions in a continuous-upflow biofilm reactor" Suárez Vázquez S. I., Acuña-Askar, K., García Reyna O. A., Tijerina Menchaca, R., Garza González, M. T. y Alfaro Barbosa J. M. Septiembre 2007.

