UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

SÍNTESIS DE CORDIERITA A PARTIR DE HIDROXIHIDROGELES BAJO TRATAMIENTO HIDROTERMAL.

KATERINE QUINTERO ALVAREZ

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Escuela de Química

Medellín, Colombia

2012

SYNTHESIS OF CORDIERITE FROM HYDROTHERMALLY TREATED HYDROXYHYDROGELS.

SÍNTESIS DE CORDIERITA A PARTIR DE HIDROXIHIDROGELES BAJO TRATAMIENTO HIDROTERMAL.

KATERINE QUINTERO ALVAREZ

Trabajo presentado como requisito final para optar al título de
Magíster en Ciencias - Química

Director:
Carlos Guillermo Paucar Álvarez.
Geólogo, M.SC., Ph.D.

Codirectora:
Claudia Patricia García García
Ingeniera Geóloga, Ph.D.

Materiales refractarios.
Grupo de Cerámicos y Vítreos.

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias, Escuela de Química
Medellín, Colombia
2012

Dedico este trabajo a mi familia,
por el apoyo y compañía brindada en
el transcurso de mi maestría,
por confiar en mí como ser responsable
y merecedor de tener lo mejor cada día.

AGRADECIMIENTOS.

Al Grupo de Cerámicos y Vítreos porque a través de sus docentes, proyectos y asignaturas me encaminaron en el mundo de los materiales. Al Dr. Carlos Paucar y Dra. Claudia García por apoyarme en mi retorno a la academia y por el acompañamiento real e incansable desde el primer día. A mis compañeros del grupo de investigación quienes me colaboraron en las diversas actividades que el proyecto demandó.

Con gran aprecio y recuerdo al Dr. Alberto Scian, Dr. Esteban Aglietti y Dr. Gustavo Suárez por haber permitido el desarrollo de mi pasantía de investigación en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC), por el aporte académico y cultural. A los estudiantes, docentes y coterráneos que me acompañaron en el transcurso de la pasantía.

Agradezco a la empresa Erecos S.A., Ing. Carlos Mario Mesa y Guillermo Gallego, por la colaboración en el desarrollo de esta investigación. Asimismo al Laboratorio de Caracterización de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín y al Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica de la Universidad Nacional de La Plata.

También expreso mi gratitud por la financiación directa e indirecta de este proyecto de investigación a la Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Escuela de Física, Grupo de Cerámicos y Vítreos, Dirección de Investigación Medellín (DIME), de la Universidad Nacional de Colombia sede Medellín. Igualmente al programa Jóvenes Investigadores e Innovadores de Colciencias, programa Enlaza Mundos de la alcaldía de Medellín, y al Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica de la Universidad Nacional de La Plata.

Finalmente a los evaluadores, por la disponibilidad para realizar aportes y críticas al presente trabajo.

RESUMEN.

En este trabajo se presenta la síntesis de cordierita mediante la combinación de dos métodos no tradicionales, la ruta química de los hidroxihidrogeles y la técnica hidrotermal. Se parte de gel de hidróxido de magnesio, gel de hidróxido de aluminio y sílice coloidal, los cuales se transforman mediante las etapas de mezclado, tratamiento hidrotermal y tratamiento térmico. El material de cordierita se logra a 1300ºC y 1350ºC por la ruta propuesta; la caracterización estructural, química y morfológica da cuenta de los resultados de la síntesis realizada.

Además de la síntesis de la cordierita, en este trabajo se realizó una comparación entre los materiales logrados por la ruta propuesta y por el método tradicional. A la vez, se realizó la síntesis de mullita por la ruta de los hidroxihidrogeles, la cual junto con la cordierita obtenida, fue utilizada para mostrar de forma preliminar el uso potencial de ésta última para la elaboración de materiales compuestos cordierita – mullita, con miras a su desempeño a altas temperaturas. Asimismo se muestra el potencial de la cordierita para la fabricación de soportes catalíticos, los cuales se utilizan en procesos de depuración de gases contaminantes.

Palabras claves: Cordierita, hidroxihidrogeles, hidrotermal, cordierita – mullita, soporte catalítico.

ABSTRACT.

This work presents the synthesis of cordierita by the combination of two non-traditional methods, the chemical route of hydroxyhydrogels and the hydrothermal technique. Magnesium hydroxide gel, aluminium hydroxide gel, and colloidal silica, were used as raw materials. They were transformed by mixing, hydrothermal treatment and heat treatment. The cordierite material is achieved at 1300°C and 1350°C by the proposed route, and it was carried out its structural, chemical and morphological characterization.

In addition to the synthesis of cordierite, the comparison between the materials achieved by the proposed route and the traditional method was made. At the same time, mullite by the route of hydroxihidrogeles, was synthetized. The mullite and the cordierite were used to prepare materials composites cordierite – mullita and show preliminary results on their potential use in high temperatures applications. This work also shows the potential application of cordierite as catalytic supports which are used in purification processes of pollutant gases.

Keywords: Cordierite, hydroxyhydrogels, hydrothermal, cordierite – mullita, catalyst support.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN. **6**

LISTA DE FIGURAS. **11**

LISTA DE TABLAS. **13**

INTRODUCCIÓN. **14**

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA. **16**

JUSTIFICACIÓN. **17**

HIPÓTESIS. **18**

OBJETIVOS. **19**

1. MARCO TEÓRICO. **20**

1.1 CORDIERITA. **21**

1.1.1 Generalidades. **21**

1.1.2 Aplicaciones. **25**

1.1.3 Métodos de preparación. **30**

1.2 RUTA QUÍMICA DE HIDROXIHIDROGELES. **32**

1.3 SÍNTESIS HIDROTERMAL. **35**

2. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL. **41**

2.1 OBTENCIÓN DE CORDIERITA. **43**

2.1.1 Cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal. **43**

2.1.1.1 Cálculos estequiométricos. **44**

2.1.1.2 Mezclado. **45**

2.1.1.3 Tratamiento hidrotermal. **45**

2.1.1.4 Tratamiento térmico. **46**

2.1.2 Cordierita mediante reacción en estado sólido. 47

2.2 OBTENCIÓN DE MULLITA. 49

2.2.1 Mullita a partir de hidroxihidrogeles. 50

2.2.2 Mullita de tipo comercial. 51

2.3 PRUEBAS PARA APLICACIONES POTENCIALES. 52

2.3.1 Elaboración de materiales compuestos cordierita – mullita. 52

2.3.2 Cordierita como soporte catalítico. 54

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN. 56

2.4.1.1 Análisis térmico. 57

2.4.1.2 Difracción de rayos X. 57

2.4.1.3 Fluorescencia de rayos X. 58

2.4.1.4 Microscopía electrónica de barrido. 59

2.4.1.5 Medición de densidad y porosidad. 59

2.4.1.6 Dureza Vicker. 61

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. 63

3.1 OBTENCIÓN DE CORDIERITA. 64

3.1.1 Cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal. 64

3.1.1.1 Análisis térmico (DSC/TG). 64

3.1.1.2 Difracción de rayos X. 66

3.1.1.3 Fluorescencia de rayos X. 76

3.1.1.4 Microscopía electrónica de barrido. 78

3.1.2 Cordierita mediante reacción en estado sólido. 79

3.1.3 Comparación de la cordierita obtenida por las dos rutas de síntesis. 84

3.2 OBTENCIÓN DE MULLITA. 85

3.2.1 Mullita a partir de hidroxihidrogeles. 85

3.2.2 Mullita comercial. 89

3.2.3 Comparación de la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles y el material comercial. 91

3.3 PRUEBAS PARA APLICACIONES POTENCIALES. 91

3.3.1 Elaboración de materiales compuestos cordierita - mullita. 91

***3.3.1.1 Medición de densidad y porosidad.* 92**

***3.3.1.2 Difracción de rayos X.* 94**

***3.3.1.3 Dureza Vicker.* 95**

3.3.2 Cordierita como soporte catalítico. 97

***3.3.2.1 Difracción de rayos X.* 98**

***3.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido.* 99**

***3.3.2.3 Distribución química.* 100**

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES. 102

4.1 CONCLUSIONES. 102

4.2 RECOMENDACIONES. 103

PRODUCTOS ACADÉMICOS. 104

BIBLIOGRAFÍA. 106

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. a) Diagrama de fases del sistema ternario MgO - Al_2O_3 - SiO_2 a 1 atm [14]. b) Región de estabilidad de la cordierita [1].
Figura 2. Esquema estructural simplificado de la cordierita. a) Representación de la estructura hexagonal con la celda unitaria donde se aprecia la existencia de dos tipos de tetraedros T1 en verde forman los anillos de seis unidades, los tetraedros T2 en azul que están aislados pero que junto a los octaedros Oc en amarillo hacen la unión de los anillos; b) Se representa las láminas de tetraedros T2, los tetraedros T1 y octaedros Oc en diferentes niveles.[18]
Figura 3. Variedad de soportes catalíticos del tipo monolito [35].
Figura 4. Análisis térmicos (DTA y TGA) de un a) hidroxihidrogel y b) gel normal [75].
Figura 5. Estructura de: a) complejo polinuclear de un hidroxihidrogel [75] y b) macromolécula formada en un hidroxihidrogeles de sílice y alúmina [57].
Figura 6. Esquema de un sistema hidrotermal; presión, temperatura y volumen de llenado. Tomado de [81].
Figura 7. Procedimiento para la obtención de cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal.
Figura 8. Molde en acero inoxidable para la fabricación de monolitos.
Figura 9. Diagrama de flujo para la medición de densidad y porosidad de los materiales sinterizados.
Figura 10. Análisis Térmicos (DSC y TG) de la mezcla de materias primas para la síntesis de cordierita a partir de hidroxihidrogeles. (Curva verde: DSC y curva azul: TG).
Figura 11. Difractogramas de referencia para cordierita (00-013-0294) y safirina (00-011-0598). Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.
Figura 12. Difractograma del material obtenido a 1150ºC, a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal. **C**: Cordierita. **S**: Safirina.
Figura 13. Difractograma del material obtenido a 1300ºC, a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal. **C**: Cordierita.
Figura 14. Superposición de los difractogramas del material obtenido a 1300ºC, bajo condiciones hidrotermales y térmicas respectivas: a) 18 – 4 horas y b) 36 – 8 horas. **C**: Cordierita.
Figura 15. Difractograma del material obtenido a 1350ºC, a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal. **C**: Cordierita.
Figura 16. Comparación de los difractogramas de los materiales obtenidos a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal; a) 1300ºC y b) 1350ºC. **C**: Cordierita.
Figura 17. Evolución de las fases cristalinas bajo condiciones hidrotermales: 200ºC durante 18 horas, y térmicas: 1150ºC, 1300ºC y 1350ºC durante 4 horas. Comparación con los patrones de referencia de cordierita (**C**) (00-013-0294) y safirina (**S**) (00-011-0598). Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.
Figura 18. Refinamiento Rietveld de la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal a 1300ºC.
Figura 19. Refinamiento Rietveld de la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal a 1350ºC.

Figura 20. Diagrama de fases del sistema ternario MgO - Al_2O_3 - SiO_2 a 1 atm, con la composición del material obtenido a 1300ºC y 1350ºC. Notación, composición: teórica, a 1300ºC, 1350ºC.
Figura 21. Imágenes SEM de la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal a 1300ºC. a) 2000x, b) 1000x, c) 5000x.
Figura 22. Imágenes SEM de la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal a 1350ºC. a) 2000x, b) 5000x.
Figura 23. Difractograma de referencia para cordierita (00-013-0294). Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.
Figura 24. Difracción de rayos X de las muestras de cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a partir de minerales, a 1100ºC (CMI1100) y 1300ºC (CMI1300). **C**: Cordierita. **Cr**: Cristobalita. **E**: Espinela. **A**: α-Alúmina.
Figura 25. Difracción de rayos X de las muestras de cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a partir de óxidos, a 1100ºC (COX1100) y 1300ºC (COX1300). **C**: Cordierita. **Cr**: Cristobalita. **E**: Espinela. **A**: α-Alúmina.
Figura 26. Refinamiento Rietveld de la cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a 1300ºC a partir de materias primas minerales.
Figura 27. Refinamiento Rietveld de la cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a 1300ºC a partir de materias primas óxidos.
Figura 28. Imágenes SEM de la cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a 1300ºC a partir de minerales. a) 1000x, b) 5000x.
Figura 29. Imágenes SEM de la cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a 1300ºC a partir de óxidos. a) 1000x, b) 5000x.
Figura 30. Difracción de rayos X de la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles a 1500ºC (Mullita 1500ºC) y los patrones de referencia de mullita (**M**) 01-079-1454 y la α-alúmina (**A**) 00-043-1484. Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.
Figura 31. Refinamiento Rietveld de la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles a 1500ºC.
Figura 32. Imágenes SEM de la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles a 1500ºC. a) 2000x, b) 1000x, c) 5000x.
Figura 33. Difracción de rayos X de la mullita comercial (MCO) y el patrón de referencia de mullita (**M**) 01-079-1454. Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.
Figura 34. Imágenes SEM de la mullita comercial. a) 1000x, b) 5000x.
Figura 35. Difracción de rayos X de los sinterizados de mullita (M1500), cordierita - mullita (CM1400) y cordierita (C1400). Y los patrones de referencia de mullita (**M**) (01-079-1454) y cordierita (**C**) (00-013-0924). Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.
Figura 36. Resultados de porosidad y dureza de los sinterizados de cordierita (1400ºC x 2h), mullita (1500ºC x 2h) y cordierita - mullita (1400ºC x 2h).
Figura 37. Fotografías del proceso de fabricación de los monolitos de cordierita. a) Monolitos prensados, b) monolitos sinterizados.
Figura 38. Difracción de rayos X del monolito de cordierita (**C**) con partículas de CuO soportadas y el patrón de referencia de óxido cúprico (**Cu**) 00-003-0884 (CuO). Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.
Figura 39. Imágenes SEM del monolito de cordierita con partículas de CuO soportadas. a) 500x, b) 2000x, c) 5000x.
Figura 40. Distribución del cobre en el monolito de cordierita con partículas de CuO soportadas. a) Imagen SEM a 2000x, b) Distribución del Cobre.
Figura 41. Distribución del cobre sobre el monolito de cordierita.

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. Parámetros de red de los polimorfos α, β y μ – cordierita.
Tabla 2. Propiedades físico – químicas de la α - cordierita [1, 4, 7, 8, 23]
Tabla 3. Propiedades de la mullita [53].
Tabla 4. Estudios de obtención de cordierita por el método de reacción en estado sólido.
Tabla 5. Comparación de los resultados de DTA y TGA para un hidroxihidrogel y un gel normal y NHG [75].
Tabla 6. Ejemplos de crecimiento de cristales por vía hidrotermal [71].
Tabla 7. Materias primas para la síntesis de cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal.
Tabla 8. Condiciones experimentales utilizadas para la síntesis de cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal.
Tabla 9. Materias primas para la síntesis de cordierita mediante reacción en estado sólido.
Tabla 10. Condiciones experimentales para la síntesis de cordierita a partir de materias primas naturales.
Tabla 11. Aditivos para la síntesis de mullita a partir de hidroxihidrogeles.
Tabla 12. Condiciones de sinterización de los materiales: cordierita, mullita y material compuesto cordierita - mullita.
Tabla 13. Origen de algunos efectos exotérmicos y endotérmicos [53].
Tabla 14. Pérdidas de masa de la muestra de hidroxihidrogeles para la síntesis de cordierita.
Tabla 15. Condiciones de síntesis de cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal.
Tabla 16. Análisis cuantitativo de fases presentes, mediante refinamiento Rietveld para la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal a 1300ºC y 1350ºC.
Tabla 17. Análisis químico de cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal, a 1300ºC y 1350ºC.
Tabla 18. Análisis cuantitativo de fases de cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a 1300ºC a partir de materias primas minerales y óxidos.
Tabla 19. Análisis cuantitativo de fases presentes de la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles a 1500ºC.
Tabla 20. Análisis químico de mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles a 1500ºC.
Tabla 21. Porcentaje de porosidad y densidad de los materiales sinterizados de cordierita, mullita y el compuesto cordierita - mullita.
Tabla 22. Dureza Vicker de los sinterizados de cordierita, mullita y cordierita - mullita, obtenidos por la ruta de hidroxihidrogeles.

INTRODUCCIÓN.

La cordierita es un mineral perteneciente al sistema ternario MgO, SiO_2, Al_2O_3, funde incongruentemente a 1460ºC a condiciones normales de presión; este mineral se presenta en tres formas polimorfas, siendo la α – cordierita o indialita la más estable a altas temperaturas. Este aluminosilicato de magnesio considerado un material refractario exhibe propiedades tales como: alta estabilidad química y térmica, bajo coeficiente de expansión térmica y baja constante dieléctrica. Estas propiedades son la base de numerosas aplicaciones como material refractario, sustrato, soporte catalítico y material compuesto.

El uso de la cordierita se presenta en forma individual como material refractario y como material compuesto para la fabricación de elementos estructurales para hornos y otras aplicaciones a altas temperaturas. Asimismo se emplea como sustrato de circuitos integrados en microelectrónica y como soporte catalítico en procesos de depuración de gases contaminantes.

El mineral cordierita ocurre raramente en la naturaleza y dadas sus aplicaciones se obtiene industrialmente mediante el método tradicional de reacción en estado sólido a partir de materias primas naturales. Rutas químicas como sol – gel y la síntesis hidrotermal han surgido como alternativa para disminuir las desventajas de los procesos tradicionales.

Apoyados en la baja producción natural de la cordierita, las interesantes aplicaciones de ésta y las desventajas de las técnicas de obtención habituales; se ha despertado un gran interés tecnológico sobre la síntesis del material por métodos no tradicionales. La ruta química de hidroxihidrogeles y el tratamiento hidrotermal se muestran como técnicas facultadas para la síntesis de cordierita a menor temperatura y con mayor grado de pureza que la obtenida tradicionalmente.

En el presente estudio se realiza la síntesis de cordierita mediante la combinación de dos métodos no tradicionales, la ruta química de los hidroxihidrogeles y la técnica hidrotermal.

Además se muestra el uso de la cordierita obtenida para la elaboración de los materiales compuestos cordierita - mullita y la fabricación de soportes catalíticos.

La síntesis de cordierita se realiza a partir de gel de hidróxido de magnesio, gel de hidróxido de aluminio y sílice coloidal, los cuales se transforman mediante las etapas de mezclado, tratamiento hidrotermal y tratamiento térmico. Además de la síntesis de la cordierita por la ruta a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal, en este trabajo se obtiene y compara el material obtenido con el similar logrado mediante la tradicional ruta de reacción en estado sólido.

También se desarrolla la síntesis de mullita por la ruta química de hidroxihidrogeles. La cordierita y la mullita obtenidas se utilizan para mostrar de forma preliminar el uso de la primera en la elaboración de los materiales compuestos cordierita – mullita, los cuales presentan un buen desempeño a altas temperaturas. Igualmente, se muestra el uso potencial de la cordierita obtenida para la fabricación de soportes catalíticos los cuales se utilizan en procesos de depuración de gases contaminantes.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

La cordierita es un aluminosilicato de magnesio clasificado dentro de los materiales como un cerámico refractario, el cual además de poseer tal característica también presenta propiedades interesantes como bajo coeficiente de expansión térmica y alta estabilidad térmica y química. Con base en las propiedades de la cordierita, este material se utiliza frecuentemente como material refractario en la fabricación de hornos, sustrato en la elaboración de circuitos integrados y soporte catalítico para la depuración de gases contaminantes. La cordierita también se emplea en la fabricación de materiales compuestos de cordierita – mullita los cuales se destinan para uso donde se requieran buenas propiedades termomecánicas.

La baja ocurrencia natural de la cordierita ha conducido a la obtención sintética de esta a partir de materias primas naturales las cuales se transforman principalmente mediante el método tradicional de reacción en estado sólido. Métodos habituales como el anterior muestran desventajas tales como las altas temperaturas requeridas para el procesamiento y la obtención de materiales con baja pureza.

Ante los requerimientos industriales de cordierita, las desventajas de los métodos tradicionales por la cual se obtiene y la demanda del material para aplicaciones con requerimientos específicos de pureza, cristalografía y granulometría, se ha despertado gran interés tecnológico sobre la síntesis de este material. Las investigaciones referentes se enfocan en la obtención de cordierita mediante rutas que conduzcan a un material con características adecuadas para las numerosas aplicaciones y que además reduzcan las desventajas de los métodos actuales.

JUSTIFICACIÓN.

La ciencia de los materiales modernos ha orientado al desarrollo de nuevas rutas de síntesis denominadas no tradicionales tal como son el método sol - gel y la síntesis hidrotermal. Estas rutas han surgido como alternativa a las habituales con el fin de disminuir las elevadas temperaturas requeridas para la síntesis, aumentar la pureza y mantener el control microestructural del producto final.

Métodos no tradicionales como la ruta química de hidroxihidrogeles y la síntesis hidrotermal han permitido obtener diversos materiales cerámicos de interés comercial. Mediante la ruta de hidroxihidrogeles se ha logrado la síntesis del refractario mullita, con grado de pureza más elevado y a temperatura inferior que los métodos tradicionales. La síntesis hidrotermal se ha utilizado para la obtención de materiales cerámicos como las zeolitas, aluminosilicatos utilizados en procesos catalíticos.

Sumándose las ventajas de los métodos no tradicionales como la disminución de la temperatura de procesamiento y la obtención de materiales de mayor grado de pureza; y complementario a ello las interesantes aplicaciones que exhibe la cordierita en forma individual y como material compuesto, la ruta química de hidroxihidrogeles y síntesis hidrotermal se presentan como una alternativa atractiva para la obtención de este material.

HIPÓTESIS.

La propuesta de obtener cordierita mediante la combinación de la ruta química de los hidroxihidrogeles y la síntesis hidrotermal está fundamentada en aspectos experimentales y teóricos. Mediante el uso de la ruta de los hidroxihidrogeles se ha logrado la síntesis de aluminosilicatos de litio y del refractario mullita, con características de alto grado de pureza y a temperaturas inferiores que las utilizadas en métodos tradicionales. Asimismo, el método de síntesis hidrotermal se ha contextualizado en la práctica y en la literatura como un método aplicable para la preparación de materiales constituidos de aluminosilicatos.

El material que se pretende obtener puede tener aplicación potencial para la fabricación del material compuesto cordierita – mullita y como soporte catalítico. Esto dado que las propiedades que se brindan al producto final mediante el método de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal son mejores que las del material obtenido por métodos tradicionales, los habitualmente utilizados para estas aplicaciones.

Con base en lo anterior la se formula la siguiente hipótesis: la cordierita puede obtenerse a partir de hidroxihidrogeles utilizando tratamiento hidrotermal como etapa previa al tratamiento térmico de síntesis y puede utilizarse en la fabricación de los materiales compuestos cordierita - mullita y en forma individual como soporte catalítico.

OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL.

- Obtener cordierita a partir de hidroxihidrogeles utilizando tratamiento hidrotermal como etapa previa al tratamiento térmico de síntesis.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Evaluar el efecto del tiempo del tratamiento hidrotermal en la formación de la cordierita.
- Evaluar el efecto de la temperatura y tiempo del tratamiento térmico final en la cristalización de la cordierita.
- Caracterizar la cordierita obtenida en cuanto a estructura, composición y propiedades utilizando análisis químicos y físicos tales como difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica de barrido.
- Obtener mullita mediante la ruta química de hidroxihidrogeles realizada en estudios anteriores.
- Elaborar el material compuesto cordierita – mullita a partir de las fases obtenidas de cada uno de los componentes.
- Utilizar la cordierita obtenida como soporte catalítico de partículas de óxido cúprico.

1. MARCO TEÓRICO.

En este primer capítulo se muestran los aspectos fundamentales tomados como referencia para la elaboración y ejecución del presente trabajo de investigación. Se describen aspectos generales del mineral cordierita: composición, estructura, polimorfos y propiedades físicas y químicas. Seguidamente se presentan las interesantes propiedades de la cordierita y como consecuencia de ello las numerables aplicaciones que posee el material a nivel industrial. Se puntualiza el uso de la cordierita como soporte catalítico y en la elaboración de materiales compuestos cordierita - mullita.

Con base en las aplicaciones y la baja ocurrencia natural de la cordierita, se muestran las rutas desarrolladas para su síntesis. Se evidencia el uso de métodos tradicionales como reacción en estado sólido, y no tradicionales como el método sol - gel para la obtención de cordierita.

Finalmente, se describen con detalle los fundamentos y antecedentes de los métodos no tradicionales o alternativos: ruta química de hidroxihidrogeles y la síntesis hidrotermal. La combinación de estos métodos se utiliza en el presente estudio, por lo cual éstos se detallan para la síntesis de compuestos de tipo aluminosilicatos del tipo cordierita.

1.1 CORDIERITA.

1.1.1 Generalidades.

El nombre del mineral cordierita se atribuye en honor al geólogo *Pierre Louis Antoine Cordier* (1777-1861) quien lo identificó a partir de muestras procedentes de la zona de San Pedro de Pinatar (Murcia, España). La cordierita es un mineral que se presenta en la naturaleza en rocas metamórficas y graníticas ricas en aluminio; pero no se encuentra en concentraciones suficientemente importantes como para desarrollar grandes yacimientos minerales de ésta [1, 2].

La cordierita presenta como fórmula global más aceptada $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$, con composición 13,8% MgO, 34,8% Al_2O_3 y 51,4% SiO_2 [1, 3-5]. La cordierita natural no es pura en magnesio, presenta cationes de Mg^{2+}, Al^{3+}, Si^{4+} sustituidos o insertados en la estructura [2, 6]. Los minerales naturales de cordierita son muy escasos en forma natural [7] y tienen altos porcentajes de hierro, razón por la cual no son usados para la fabricación de cerámicos [3, 4].

La cordierita es un aluminosilicato de magnesio estable dentro del sistema ternario MgO - Al_2O_3 - SiO_2 y su cristalización ocurre en una zona reducida del diagrama de fases como se muestra en la figura 1. La zona de estabilidad de la cordierita está comprendida entre cinco puntos eutécticos [8] cuyas temperaturas varían entre 1355°C y 1440°C

La cordierita exhibe tres formas de polimorfismo (α, β y μ – cordierita) [2-4, 6]; los parámetros de red de estos se presentan en la tabla 1. La cordierita hexagonal ó α-cordierita es estable entre 1450°C y 1460°C, este polimorfo también es llamado cordierita de alta temperatura o indialita. La cordierita ortorrómbica ó β – cordierita es estable por debajo de 1450°C, también es denominada cordierita de baja temperatura. La forma metaestable ó μ – cordierita es una fase difícil de obtener y requiere de muchas horas para su cristalización la cual se da entre 800 y 900ºC. [1, 9-13].

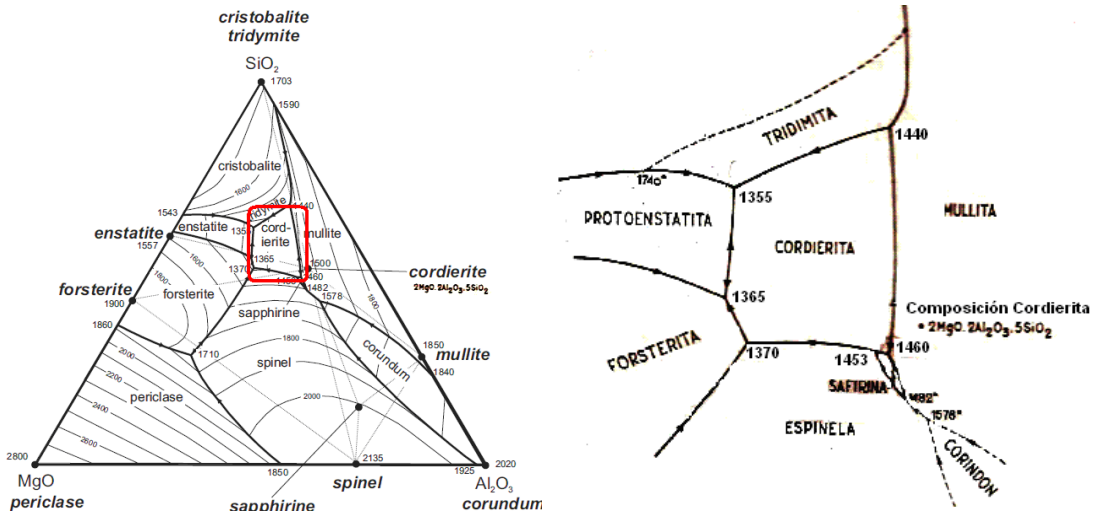


Figura 1. a) Diagrama de fases del sistema ternario MgO - Al_2O_3 - SiO_2 a 1 atm [14]. b) Región de estabilidad de la cordierita [1].

La α- cordierita se obtiene por reacción en estado sólido entre 950 ºC y 1460 ºC. Por encima de 1460 ºC la cordierita presenta un proceso de fusión incongruente ya que se da la aparición de la mullita en estado sólido. Los otros dos polimorfos (β y μ), son mucho menos comunes y se pueden preparar sólo bajo condiciones especiales. La β – cordierita es la forma estable a baja temperatura, siendo la temperatura de inversión β → α - cordierita de 830ºC. La μ -cordierita es metaestable y se forma por la lenta cristalización del vidrio alrededor de los 900 ºC [4, 15].

Tabla 1. Parámetros de red de los polimorfos α, β y μ – cordierita.

Parámetros de red	**α- cordierita**[a]	**β – cordierita**[b]	**μ – cordierita**[c,d]
Sistema cristalino	Hexagonal	Ortorrómbica	Hexagonal [c]
Grupo espacial	P 6/mcc	C ccm	$P6_222$ [c]
a - b – c (Å)	9,8 – 9,8 – 9,345	17,0830 – 9,7380 – 9,3350	5,200 – 5,200 – 5,345 [d]
α – β – γ (º)	90 - 90 -120	90 - 90 - 90	90 - 90 -120 [d]

[a,b]Mincryst - Crystallographic Database For Minerals: [a]Card 2181, [b]Card # 1006. [c][16], [d][17]

Un esquema estructural del polimorfo más estable (α-cordierita) se muestra en la figura 2. En la proyección según el eje “c”, que son coincidentes en las fases α y β (Fig. 2a), se aprecia que la estructura se puede describir como láminas formadas por anillos de seis

tetraedros (tetraedros T_2) unidos por octaedros (Oc) y otros tetraedros distorsionados (T_1). En la representación perpendicular a ésta se aprecia la secuencia de apilamiento con láminas de T_2, que alternan con otras formadas por T_1 y Oc (Fig. 2b). En la figura 2a) se ha representado la celda unitaria hexagonal, que corresponde a una distribución Si/Al desordenada en la que existen 9 posiciones tetraédricas, $3T_1$ y $6T_2$, que están ocupadas de la siguiente forma: T_1 contiene 2Al y 1Si distribuidos de forma aleatoria, T_2 contiene 2Al y 4Si con igual distribución. La transición hexagonal a ortorrómbica tiene lugar cuando se produce el ordenamiento de la distribución Si/Al de forma que en la posición T_2 se da una alternancia en los anillos del tipo Si Al Si Al Si Al y en la posición T_1 los cationes respetan la no formación de enlace de tipo Al-O-Al, y en consecuencia desaparece el eje de simetría “6”. En los huecos octaédricos podemos encontrar átomos de Mg.[18]

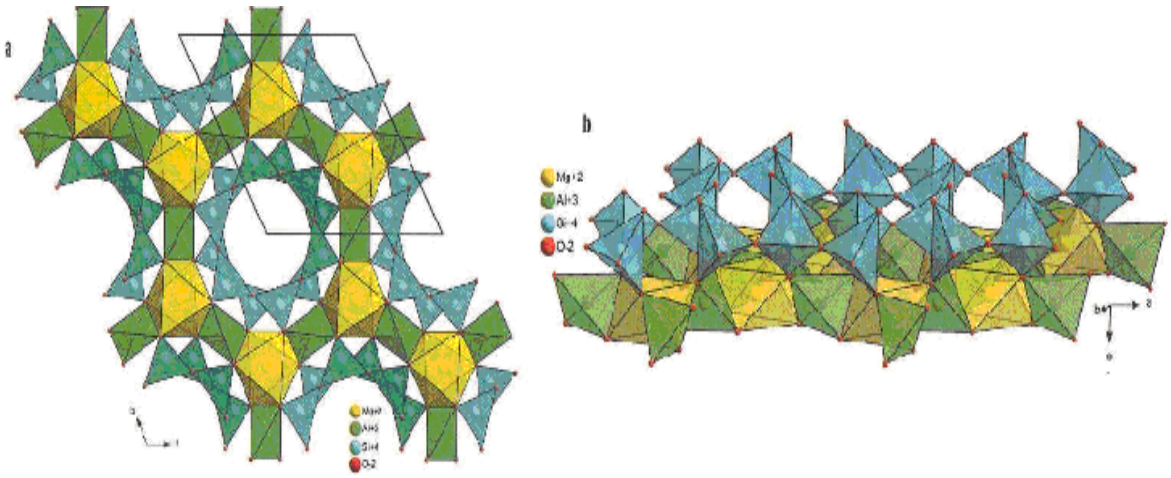


Figura 2. Esquema estructural simplificado de la cordierita. a) Representación de la estructura hexagonal con la celda unitaria donde se aprecia la existencia de dos tipos de tetraedros T1 en verde forman los anillos de seis unidades, los tetraedros T2 en azul que están aislados pero que junto a los octaedros Oc en amarillo hacen la unión de los anillos; b) Se representa las láminas de tetraedros T2, los tetraedros T1 y octaedros Oc en diferentes niveles.[18]

La cordierita posee valiosas propiedades y de gran atractivo comercial. Algunas de estas propiedades se muestran en la tabla 2; en forma general la cordierita presenta bajo coeficiente de expansión, alta resistencia al choque térmico, alta refractariedad y estabilidad química, baja conductividad térmica y constante dieléctrica y buenas propiedades mecánicas [1, 2, 9-11, 13, 19-22].

Tabla 2. Propiedades físico – químicas de la α - cordierita [1, 4, 7, 8, 23]

Propiedad	Valor
Peso fórmula	584,952 g/mol
Hábito cristalino	Cristales prismáticos cortos y pseudo hexagonales.
Punto de fusión	1460 °C
Densidad teórica	1,9 – 2,6 g/cm^3
Dureza (Mohs)	7 - 7,5
Índice de refracción	1,52 – 1,53
Coeficiente de expansión térmica	α = 1,0 – 2,0 (x 10^{-6}) / °C
Constante dieléctrica	ε = 5 – 6
Resistividad específica	ρ > 10^{12}Ωcm

En vista de las propiedades que exhibe de forma individual y como material compuesto, la cordierita se utiliza en la fabricación de refractarios, aislantes, filtros, soportes catalíticos, pigmentos, esmaltes, materiales resistentes a la corrosión, entre otros. [13, 19]

La cordierita se usa como material refractario para la conformación de elementos de calentamiento utilizados en la fabricación de equipos de calefacción, hornos, intercambiadores de calor, resistencias, fusibles, entre otros. [1, 9-11, 21, 24]. En el campo de la electrónica este material se emplea como sustrato para tarjetas de circuitos integrados y módulos electrónicos, absorbente de microondas y ondas electromagnéticas, asimismo como aislante en electrónica de alta frecuencia [1, 6, 9, 10, 21, 22, 25]. La cordierita también se utiliza en la elaboración de materiales compuestos como cordierita – mullita, los cuales son destinados para desempeño a alta temperatura como la fabricación de estructuras para hornos, aislante térmico, entre otros [16, 26, 27].

Los materiales de cordierita pueden ser porosos o no porosos, encontrando ambas formas diversas aplicaciones [4]. Una de las aplicaciones más amplias de la cordierita como material poroso es el uso como soporte catalítico conferido en la estructura monolítica de tipo panal (*honeycomb*) [1]. Dichas estructuras son cada vez más

empleadas en procesos de reacción como los desarrollados en la industria petroquímica, reducción selectiva de óxidos de nitrógeno, hidrogenación selectiva de alcoholes, control de emisiones de automóviles y control de compuestos orgánicos volátiles [1, 6, 10, 11, 21, 22, 24, 28-30].

Si bien los soportes monolíticos de cordierita son considerablemente utilizados en catálisis, se han propuesto y estudiado estructuras porosas alternativas tal como son las espumas cerámicas. El uso principal de éstas se da en procesos donde intervienen gases y líquidos tal como la absorción y la catálisis [31]. También se utilizan en procesos que requieren de aislamiento térmico, filtración de metales fundidos y descontaminación de gases de combustión.[32]

1.1.2 Aplicaciones.

- *Cordierita como soporte catalítico.*

Los catalizadores, definidos como sustancias que aceleran la velocidad de una reacción sin afectar la situación de equilibrio, han causado en los últimos años importantes desarrollos industriales. Los catalizadores soportados son muy utilizados a nivel industrial por su costo, actividad, selectividad y regenerabilidad. Estos catalizadores consisten en pequeñas cantidades de material con actividad catalítica depositadas sobre otro material denominado soporte catalítico. Los soportes más comunes están constituidos de compuestos de tipo óxido (de aluminio, de titanio, de magnesio), gel de sílice, aluminosilicatos, zeolitas, cerámicas, entre otros. Dentro de las características de un buen soporte catalítico están: la alta resistencia y estabilidad química, alta área superficial, óptima porosidad y resistencia mecánica [33].

Estructuras macroporosas de diversos materiales que son soportes catalíticos como la cordierita son obtenidos por diversos métodos mediante el uso de plantillas y agentes espumantes [34]. Sin embargo, para la aplicación como tal, estas estructuras macroporosas presentan varias limitantes como la caída de presión del fluido que la atraviesa. La estructura más familiar y aplicada de los soportes catalíticos se representa en la figura 3 y es del tipo panal (*honeycomb*) o monolítica. En esta figura se muestra un monolito compuesto de un gran número de rectas y canales paralelos que se extienden

por todo el cuerpo [35]. Como referente, las dimensiones de un monolito comercial cilíndrico con canales cuadrados son: longitud 25mm, diámetro 25mm, 62 celdas/cm^2 (400cpsi) [36].

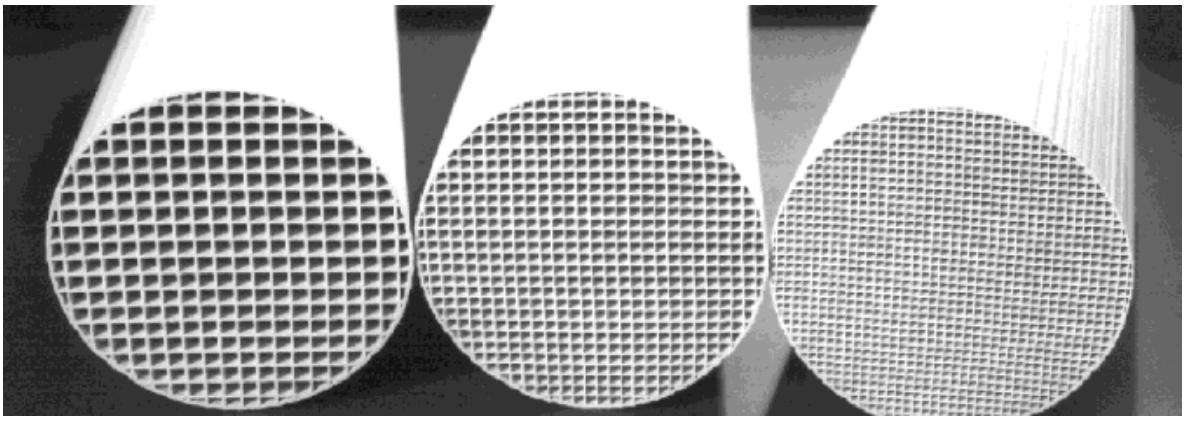


Figura 3. Variedad de soportes catalíticos del tipo monolito [35].

La alta resistencia química de la cordierita le permite la aplicación como soporte catalítico ya que es un material inerte frente a los catalizadores y a las capas de óxidos depositadas sobre la misma [1]. Sobre ella se soportan metales como níquel, cobalto, platino, cobre, paladio, rodio, rutenio, entre otros. [34, 35, 37, 38]. Generalmente la cordierita presenta buen desempeño en aplicaciones a temperaturas inferiores a 1200ºC; aunque en algunos casos pueda emplearse hasta su punto de fusión. La cordierita en el desempeño a altas temperaturas presenta una propiedad característica clave: el bajo coeficiente de expansión térmica, lo cual permite gradientes y ciclos rápidos de cambio de temperatura. Sin embargo, la cordierita presenta el limitante o debilitamiento en composición química cuando entra en contacto con elementos alcalinos y alcalinotérreos por encima de los 700ºC [35].

La cordierita en estructura monolítica ha sido utilizada como soporte de catalizadores debido a que posee una estructura con poros bien definidos, una buena resistencia mecánica, bajo coeficiente de expansión térmica y baja caída de presión [39]. Las principales aplicaciones se dan en el sector automotriz y en lugares de emisión fija en procesos de reducción catalítica selectiva [35].

Los monolitos de cordierita tienen mucha aplicación en el sector automotriz ya que son parte fundamental del catalizador de tres vías, en el cual ocurren reacciones de oxidación

de hidrocarburos, conversión de óxido de carbono, reducción de óxidos de nitrógeno y reconformado de hidrocarburos [40]. La aplicación de la cordierita en las emisiones de gases de automóviles se debe a su gran área superficial (estructura monolítica), resistencia al calor, estabilidad térmica y química [41].

Investigaciones presentadas en los últimos años muestran la aplicación de la cordierita como soporte catalítico en procesos de síntesis de compuestos orgánicos; por ejemplo el catalizador Pd-Fe/α-Al_2O_3/cordierita [36]. Asimismo, soportes de cordierita en estructura monolítica se utilizan para la remoción de sulfatos, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos [28, 29, 42-46]. Una muestra de ello son los estudios realizados a los catalizadores Pt/Rh/cordierita para la descomposición de hidrocarburos [37]. Otros compuestos metálicos como el óxido cúprico (CuO) también se utilizan como catalizadores soportados sobre cordierita en procesos aún más específicos como la reducción catalítica selectiva de óxido de nitrógeno y remoción de sulfatos [43, 47-50].

- *Materiales compuestos cordierita - mullita.*

Otra aplicación de interés además de la cordierita como material individual, se presenta mediante la combinación de esta con materiales similares como la mullita. La cordierita y la mullita hacen parte de los materiales de importante aplicabilidad en las diferentes áreas [51]. Al igual que la cordierita, la mullita ($3Al_2O_3.2SiO_2$) se presenta raramente en la naturaleza (en condiciones muy especiales de temperatura y presión) [52], es la única fase estable a altas temperaturas del sistema binario (Al_2O_3 - SiO_2) y funde incongruentemente a 1850°C. [53].

El aluminosilicato denominado mullita es de considerable importancia como material cerámico avanzado. Algunas de las propiedades de este material se presentan en la tabla 3; de forma general la mullita se caracteriza por tener una buena estabilidad térmica y química, resistencia a altas temperaturas, buena resistencia mecánica, bajo coeficiente de expansión térmica lineal y buenas propiedades dieléctricas [54-56].

La mullita se emplea principalmente como material refractario en la fabricación de ladrillos utilizados en las paredes de los hornos de fundición. Además se aplica en el campo de la

óptica, eléctrica, electrónica y en el desarrollo de materiales cerámicos compuestos como: cordierita – mullita y alúmina – mullita [53].

Tabla 3. Propiedades de la mullita [53].

Propiedad	**Valor**
Peso Fórmula	425,94 g/mol
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbam
Parámetros de red	a = 0,7584-0,003 nm
	b = 0,7693-0,003 nm
	c = 0,2890-0,001 nm
Densidad Teórica	3,16-3,22 g/cm^3
Punto de Fusión	1850 °C
Dureza (Mohs)	7,5
Índice de refracción	1,65
Hábito Cristalino	Acicular o prismática

Los métodos más usuales de obtención de polvos de mullita son la descomposición térmica de materiales similares a la caolinita y la fusión cerca de los 2000°C de mezclas de Al_2O_3 puro y SiO_2 puro, usualmente con mayor contenido de Al_2O_3. La obtención de la mullita se ha ido refinando con el desarrollo de nuevas rutas de síntesis tal como el método sol-gel y la deposición química de vapores, entre otras. En las nuevas rutas de síntesis se utilizan materias primas diferentes a las empleadas en los métodos tradicionales: se emplean óxidos, hidróxidos, minerales arcillosos, soles, alcóxidos, entre otros [52]. Estudios previos presentan la ruta química de hidroxihidrogeles como una ruta alternativa para la obtención de mullita cristalina con alto contenido de dicha fase [57].

La combinación de los materiales cordierita y mullita es posible dada la naturaleza y comportamiento de estos materiales. Los materiales cerámicos compuestos cordierita - mullita ofrecen propiedades que permiten en un extremo de composiciones (matrices de cordierita) mejorar las propiedades mecánicas de cordierita [3, 4, 58] y en el otro (matrices de mullita) aumentar la sinterabilidad de mullita, con control de las microestructuras finales [3].

Los compuestos cordierita – mullita presentan numerosos factores que deben controlarse para lograr las propiedades deseadas sin deterioro de aquellas propias de cada material [3]. Cada uno de los materiales presentes en el material compuesto desempeña un papel importante en cuanto a propiedades; la cordierita aporta resistencia al choque térmico y la mullita la resistencia mecánica [26, 59]. Las aplicaciones del material compuesto cordierita - mullita se encuentran ligadas a las propiedades individuales de estos dos materiales, se detalla el aporte de resistencia al choque térmico de la cordierita y la resistencia mecánica de la mullita [3].

La microestructura de los compuestos cordierita – mullita es compleja, en algunos estudios este hecho se basa en la diferencias de coeficiente de expansión térmica y módulo de elasticidad de las fases presentes, y a la existencia de una fase residual vítrea de silicato.[27, 60].

La cordierita es un material prometedor para usarse como empaquetamiento electrónico, por su baja constante dieléctrica y coeficiente de expansión térmica, pero a la vez posee propiedades mecánicas insuficientes [61]. Estas propiedades deben ser mejoradas con el fin de conferirle durabilidad estructural [54, 62] y para ello a una matriz de cordierita se adiciona mullita, la cual presenta altas propiedades mecánicas [61, 63]. Los compuestos cordierita – mullita presentan un amplio nivel de aplicación en el campo de la electrónica como reemplazo a los sustratos de alúmina [3, 6, 51, 58, 64, 65].

Los materiales cordierita - mullita también han sido destinados para el uso como material refractario en la fabricación de piezas para hornos [26, 27, 58]; dichos compuestos además de poseer aplicación y buenas propiedades a alta temperatura también se desempeñan como aislantes térmicos [16]. Otra aplicación de los compuestos cordierita - mullita, es su utilización como recubrimiento antioxidante de compuestos de carbono/carbono [66] y recubrimiento de carburo de silicio (libre de poros)/carburo de silicio [67].

Los estudios realizados sobre los compuestos cordierita – mullita presentan la síntesis, composición, el comportamiento mecánico y eléctrico de los mismos. La mayoría de los trabajos, utilizan proporciones 70-30% peso (o similares) para cordierita – mullita

respectivamente, como la composición que presenta mejor desempeño mecánico por la mayor proporción de cordierita [27, 51, 58, 60-64].

Las materias primas utilizadas para la elaboración del material compuesto cordierita – mullita suelen ser polvos comerciales de los materiales individuales. Algunas investigaciones presentan la fabricación del material compuesto desde la síntesis de cordierita y mullita por separado y la posterior obtención del compuesto[16, 26, 58, 68]. Otros estudios muestran la síntesis directa del material compuesto a partir de los precursores de cordierita y mullita [16, 26, 27, 51, 58, 60-64, 68].

1.1.3 Métodos de preparación.

La abundancia de la cordierita como mineral es escasa y su ocurrencia es altamente impura [3, 4], motivo por el cual se obtiene en forma sintética por distintas vías a partir de diversas y económicas materias primas que contengan sílice, magnesia y alúmina en las proporciones adecuadas (por ejemplo: óxidos puros, hidróxidos, carbonatos, caolines, arcillas, talco, esteatita, sepiolita, clorita) [4]. La reacción en estado sólido es un método de obtención en el cual el material se logra a partir de la mezcla de caolín, talco y carbonato de magnesio formulada en las proporciones adecuadas, seguido de un tratamiento térmico a un rango de temperaturas muy estrecho (1340ºC – 1450ºC). Cuando la reacción se lleva a cabo en estado sólido por debajo de estas temperaturas se requiere de tiempos prolongados por lo que deja de ser un método práctico [3].

Los cerámicos basados en cordierita se preparan generalmente por reacción en estado sólido a alta temperatura, a partir de materias primas que contienen magnesia, alúmina y sílice, MgO, Al_2O_3 y SiO_2, respectivamente. Estos cerámicos son muy difíciles de sinterizar en estado sólido [4, 58] debido a su compleja estructura cristalina y su constitución química. La síntesis por la vía de reacción en estado sólido normalmente requiere de aditivos que faciliten la sinterización y disminuyan el intenso consumo energético, sin embargo estos aditivos degradan las propiedades térmicas y eléctricas del producto final [4].

Existen varios estudios referentes a la síntesis de cordierita mediante métodos tradicionales de reacción en estado sólido y vía húmeda, algunos de ellos se resumen en

la tabla 4. En ellos se obtiene cordierita bien cristalizada a pesar de algunas desventajas como altas temperaturas de procesamiento y producto final de baja pureza. Otros estudios presentan la síntesis de cordierita mediante rutas no tradicionales como el método sol - gel [10, 13, 69].

Tabla 4. Estudios de obtención de cordierita por el método de reacción en estado sólido.

Materias primas	**Tratamiento térmico**	**Autor / Referencia**
Mezcla de sílice, gamma-alúmina, carbonato de magnesio. Producto: cordierita y sílice.	1200ºC x 1h	Ghitulica, C., et al., 2007. / [9]
Mezcla de pirofilita, magnesia y alúmina, en presencia de óxido de bismuto. Producto: α-cordierita pura.	930ºC x 10h	Maria Teresa, M., F. Jorge Eduardo, and E. Daniel Antonio, 2001. / [11]
Mezcla de materias primas: talco, diatomita y alúmina. Producto: cordierita, espinela y cristobalita.	1350ºC x 5h	Goren, R., H. Gocmez, and C. Ozgur, 2006. / [21]
Materias primas: alúmina, caolín, talco y sílice. Producto: α-cordierita, espinela y α-alúmina.	1400ºC	González-Velasco, J.R., et al., 1999. / [22]

Entre los métodos de sol – gel, reacción en estado sólido y cristalización vítrea, los últimos son los convencionalmente utilizados para la síntesis de óxidos. La producción industrial de cordierita para uso como refractario se realiza frecuentemente a partir de mezcla de materias primas naturales tales como: i) mezcla de compuestos de magnesio y caolinita, ii) vidrios de aluminosilicatos alcalinos, caolín y magnesita, iii) talco, alúmina calcinada y cenizas volantes, iv) caolín, talco, sílice y alúmina, v) talco, arcilla caolinítica y gibsita, vi) caolín, talco y óxido de magnesio, vii) talco, caolín, sílica, septiolita y feldespatos y viii) caolín y talco. Pocos estudios se han enfocado en la síntesis de cordierita pura, comúnmente se obtiene con cantidades minoritarias y/o fases secundarias

de mullita ($3Al_2O_3.2SiO_2$), corindón (α-Al_2O_3), espinela ($MgAl_2O_4$), forsterita (Mg_2SiO_4), clinoenstatita ($Mg_2Si_2O_{64}$) y cristobalita (SiO_2) [21].

Además del método sol – gel, en la actualidad se utilizan otros métodos no convencionales. Ejemplo de estos son la fusión y posterior cristalización vítrea, pirólisis y combustión de compuestos orgánicos e inorgánicos [2-4, 13, 19, 20].

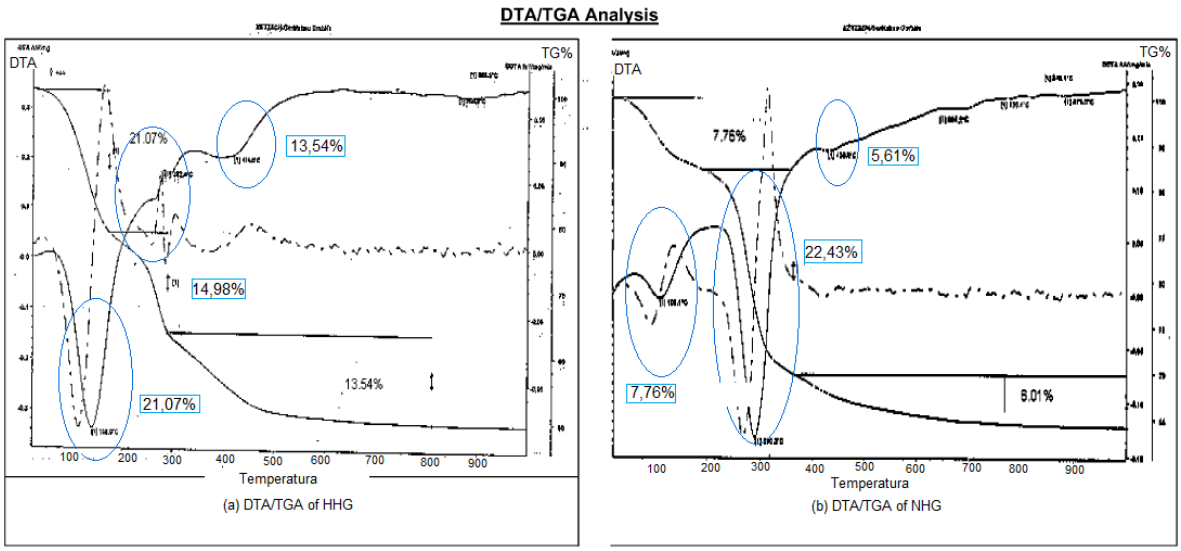
Métodos de síntesis no tradicionales como la ruta química de hidroxihidrogeles y síntesis hidrotermal se presentan como novedosos para la obtención de compuestos cerámicos. Investigaciones recientes muestran resultados interesantes acerca del uso de la ruta química de los hidroxihidrogeles para la síntesis de los materiales refractarios tal como la mullita y la cordierita [53, 70]. La síntesis hidrotermal es una vía retomada por el interés científico y tecnológico de diferentes disciplinas en las últimas décadas; esta vía propone que el método puede utilizarse para la obtención de compuestos cuyas materias primas presentan alto grado de insolubilidad tal como sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros, entre otros [71].

1.2 RUTA QUÍMICA DE HIDROXIHIDROGELES.

La ruta química de hidroxihidrogeles se presenta como una alternativa prometedora para la preparación de polvos cerámicos [72], con mayor grado de pureza, homogeneidad, cristalinidad, reactividad y menor consumo energético que los elaborados por sol - gel y otros métodos nuevos [57, 72]. Esta ruta química podría ser mejor que los procesos tradiciones en lo que refiere al costo de las materias primas, los largos tiempos y las altas temperaturas de procesamiento [53]. La técnica de hidroxihidrogeles puede ser un proceso ideal para el desarrollo de precursores reactivos en polvo para la síntesis final de cualquier material destinado para aplicaciones ingenieriles e industriales [73].

En forma general, la ruta de síntesis de hidroxihidrogeles se puede describir como la evolución hacia redes inorgánicas tridimensionales [53, 74], a partir de precursores que forman dispersiones coloidales o soluciones moleculares [53]. Esta vía de síntesis presenta similitudes con los compuestos convencionales de hidroxihidrogeles orgánicos [74].

Meher y colaboradores [75], mediante análisis termogravimétricos (DTA y TGA) realizados al hidróxido de aluminio tipo gel e hidroxihidrogel, presentaron la diferencia en cuanto al contenido de agua presente en estas estructuras. En los estudios realizados se evidenciaron tres regiones asociadas a la pérdida de agua que se encuentra en la estructura en diferentes formas. En la figura 4 y la tabla 5 respectivamente, se visualizan y cuantifican dichas regiones durante los tratamientos térmicos realizados al gel e hidroxihidrogel [75].



a) b)

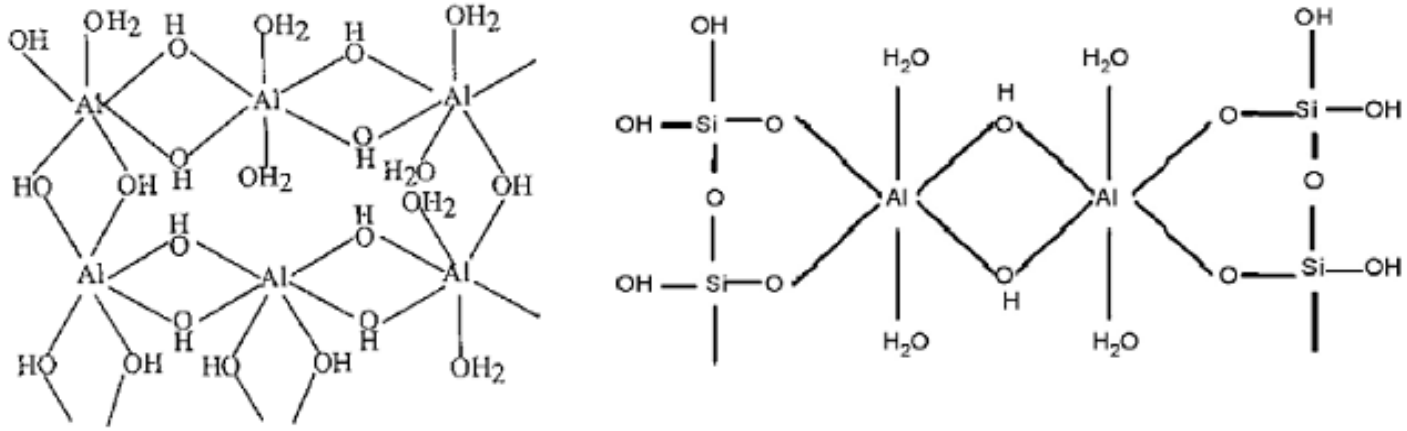
Figura 4. Análisis térmicos (DTA y TGA) de un a) hidroxihidrogel y b) gel normal [75].

En la figura 4, en el DTA para el hidroxihidrogel se observa un número mayor de picos que el correspondiente análisis del gel normal. Aunque para ambas muestras se presentan tres etapas marcadas de pérdida de agua, las cantidades de esta son considerablemente diferentes como se muestra en la tabla 5; sugiriendo así que las muestras gel e hidroxihidrogel son de naturaleza físico - química diferente [75].

La estructura o red inorgánica tridimensional del tipo hidroxihidrogel [57] se considera una estructura intermedia en la formación de precursores de materiales cerámicos [76, 77]. Las estructuras propuestas del hidroxihidrogel muestran una red compuesta por aniones y enlaces hidro, hidroxi y oxo [57, 75, 77-79]; algunas estructuras de este tipo se presentan en la figura 5 .

Tabla 5. Comparación de los resultados de DTA y TGA para un hidroxihidrogel y un gel normal y NHG [75].

Nombre de la muestra	**Contenido de agua en la red (p/p% pérdida en 1 g. muestra) (%)**	**Picos DTA (ºC)**	**Pérdida de agua en cada zona**			**Porcentaje del total de agua perdida en cada zona**		
			1ra	**2da**	**3ra**	**1ra**	**2da**	**3ra**
Hidroxihidrogel	50,22	139 - 262,4 - 416 - 860,3	21,07	14,98	13,54	41,95	29,82	29,26
Gel normal	35,8	106 - 290 - 430 - 695 - 820 - 843 - 878	7,76	22,43	5,61	21,67	62,65	5,61



a) b)

Figura 5. Estructura de: a) complejo polinuclear de un hidroxihidrogel [75] y b) macromolécula formada en un hidroxihidrogeles de sílice y alúmina [57].

Las muestras o estructuras de tipo hidroxihidrogel a medida que son sometidas a tratamiento térmico, presentan liberación gradual de agua ocurriendo fenómenos de deshidratación y deshidroxilación [80]. La eliminación del agua estructural de los hidroxihidrogles conduce a una estructura porosa, con cavidades lo cual produce el derrumbamiento total de la estructura, generando materiales en polvo [73, 79].

Las investigaciones realizadas que utilizan la estructura de tipo hidroxihidrogeles datan del año 2000 con los avances realizados en el "Central Glass & Ceramic Research Institute" Kolkata – India [72-80]; en América latina se ha incursionado con el uso de dichas estructuras en el Grupo de Cerámicos y Vítreos, Medellín - Colombia [57, 70].

Los estudios realizados sobre los hidroxihidrogeles se han enfocado principalmente en la síntesis de polvos precursores de compuestos cerámicos como aluminosilicatos de litio [73, 77, 80] que poseen bajo coeficiente de expansión térmica ($^oC^{-1}x10^{-7}$) y materiales YAG [72, 74-76] que presenta buenas propiedades ópticas. También en la elaboración de materiales refractarios en forma individual: mullita [53, 57] y cordierita [70], y como materiales compuestos de BN - mullita [78] y SiC - mullita [79].

En particular, el estudio realizado para la obtención del aluminosilicato refractario denominado mullita a partir de hidroxihidrogeles, describe toda una ruta de síntesis que combina la ruta química de hidroxihidrogeles con la química de los coloides. Se presenta la síntesis de dicho refractario en tres etapas: i) mezclado y dispersión, donde se confiere la red o estructura hidroxihidrogel; ii) gelación, donde se inmoviliza la red inorgánica tridimensional; y iii) secado y tratamiento térmico, donde se elimina el agua del hidroxihidrogel además de compuestos orgánicos, se proporciona rigidez y se sinteriza la mullita como tal [53, 57].

1.3 SÍNTESIS HIDROTERMAL.

Desde mediados del siglo XIX cuando la termodinámica quedó establecida como una de las áreas más rigurosas, se compendió que las variables "clásicas" que permiten describir el comportamiento de un sistema son: composición, temperatura y presión. Sin embargo,

en la mayoría de los casos, al menos en lo que a la síntesis de sólidos se refiere y por el hecho de trabajar a presión ambiente, los únicos campos que se suelen considerar son los composicionales o térmicos. La mayor parte de los diagramas de fases que se utilizan reflejan situaciones de equilibrio tan sólo en este sentido; es claro pues que queda una tercera dimensión por explorar: la presión [71].

Uno de los métodos que tienen como base la variable presión es la denominada síntesis solvotermal. Bajo este nombre se agrupan una serie de técnicas en las que un líquido en un recipiente cerrado se calienta por encima de su punto de ebullición, generando una presión superior a la atmosférica. Habitualmente el agua se utiliza como medio ó solvente, de ahí se deriva el nombre de "síntesis hidrotermal" [71]. Sin embargo cada vez se emplean con mayor frecuencia otros medios líquidos: disolventes orgánicos, amoniaco, entre otros, por lo que conviene manejar una denominación más general: síntesis solvotermal [81].

El método solvotermal, aunque no es realmente un método de muy altas presiones (ni de altas temperaturas), tiene ciertamente interesantes ventajas ya que se puede aplicar a la preparación de materiales que se descomponen a elevadas temperaturas, son muy poco solubles o reactivos, polimorfos de baja temperatura, especies con estados de oxidación controlados o no usuales, monocristales, entre otros [71].

En la literatura, el término "alta presión" se emplea para referirse a experimentos diferentes en cuanto a los rangos de presiones utilizados. Con el fin de unificar, se da una propuesta para calificar a experimentos realizados por encima de la presión atmosférica: a) presiones moderadas entre 1 y 100bar, b) presiones intermedias entre 100 y 10000bar, c) presiones altas entre 10 y 100Kbar, presiones muy altas por encima de 100Kbar [81].

El método hidrotermal ha encontrado lugar en varias ramas de la ciencia y la tecnología, esto ha llevado a la aparición de varias técnicas como la síntesis hidrotermal, crecimiento hidrotermal, deshidratación hidrotermal, tratamiento hidrotermal, extracción hidrotermal, sinterización hidrotermal, entre otros [82].

La técnica de síntesis hidrotermal hace referencia a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de los 100ºC y 1bar [81, 82]. Ésta técnica tiene como objetivo mejorar

la disolución de los componentes del sistema y así lograr disolver o hacer reaccionar especies muy poco solubles en condiciones habituales tales como: sílice, aluminosilicatos, titanatos, sulfuros, entre otros [81, 82]. La disolución de los reactivos durante el proceso de síntesis juega un papel fundamental [71].

Además de las especies de reacción, la síntesis hidrotermal permite el ingreso al sistema de otras especies como son los mineralizadores y las plantillas. Los primeros permiten modificar o propiciar las condiciones del sistema y pueden ser de carácter ácido o básico, oxidante o reductor, en presencia de agentes acomplejantes, entre otros. Y los segundos conducen a la generación de cavidades, porosidades específicas y nucleación del producto [71].

Existen variedad de dispositivos que permiten generar presiones superiores a la atmosférica, el autoclave es uno de los más utilizados en sistemas donde se requiere gran capacidad de disolución de líquidos por encima de la temperatura de ebullición. En este caso la presión del sistema se genera calentando hasta la temperatura prefijada un determinado líquido, esta presión es moderada y se conoce como presión autógena [81]. Según las condiciones de trabajo, los autoclaves pueden ser distintos en diseño (tipo de aleación, espesor de pared, con ó sin encamisado interno), pueden a su vez ser introducidos total o parcialmente en un horno, conectados a un sistema externo de control de presión, entre otros. [71, 81, 83, 84].

La presión autógena en los sistemas hidrotermales está determinada por la naturaleza de las especies volátiles introducidas o producidas durante el proceso y por el grado de llenado del recipiente de reacción [71, 81, 83, 84]. En la figura 6 se presenta un gráfico que relaciona la presión del sistema con base en su temperatura y el porcentaje de volumen de llenado del recipiente [81].

En los sistemas hidrotermales se debe tener en cuenta que sobre los 374,1ºC (218,3 atm), el agua se comporta como fluido supercrítico, lo cual indica que el aumento de la temperatura genera un aumento exponencial de la presión. En éstos sistemas las condiciones de temperatura y presión son las que orientan la forma, el tamaño y la estructura del producto final. La síntesis hidrotermal a condiciones supercríticas del agua encamina la formación de estructuras compactas, mientras que a condiciones subcríticas

se conduce a la formación de estructuras más abiertas como por ejemplo los aluminosilicatos porosos conocidos como zeolitas, los cuales presentan aplicación en la industria petrolera [81].

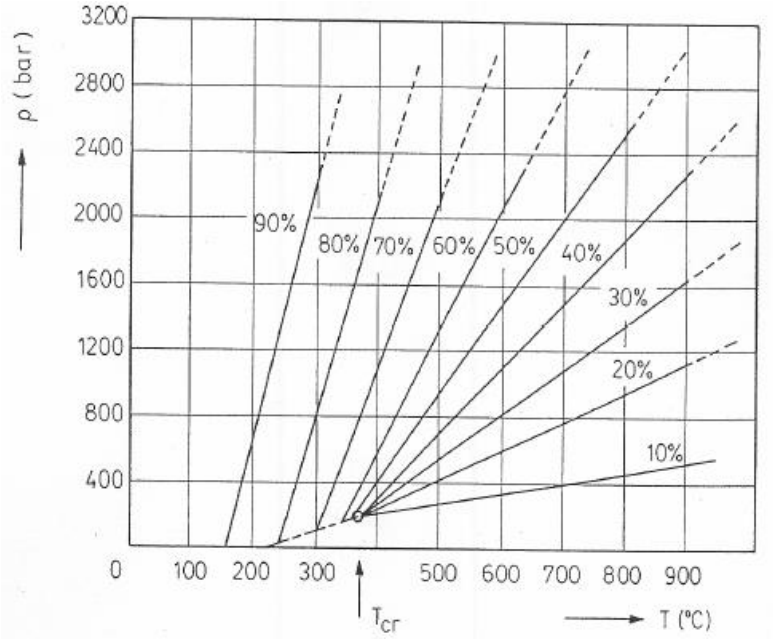


Figura 6. Esquema de un sistema hidrotermal; presión, temperatura y volumen de llenado. Tomado de [81].

Bajo condiciones subcríticas, a temperaturas moderadas (<150ºC), se suele recurrir a autoclaves con revestimiento interno en teflón y control externo de la presión. El uso de recipientes con este tipo de revestimiento permite trabajar tanto con ácido fluorhídrico como con medios alcalinos hasta los 250ºC y presión autógena de 30Kbar [81, 82].

La síntesis hidrotermal se ha esgrimido en las últimas décadas principalmente para el crecimiento de cristales, seguido del desarrollo de métodos para fines preparativos. El crecimiento de cristales se ha desarrollado mediante esta técnica con variación de temperatura (gradiente y decrecimiento), mientras que para fines preparativos se ha utilizado el método isotérmico [81].

La aplicación del método hidrotermal es de gran ayuda en la estabilización estructural de compuestos nuevos. Por ejemplo, los filosilicatos naturales caracterizados por la baja estabilidad térmica debido a la presencia de grupos OH^- grupos en la red; a través de un

tratamiento hidrotermal trae la sustitución de los grupos OH^- por átomos de oxígeno mejorándose así la estabilidad de dichos compuestos. Asimismo, la sustitución de los metales puede llevarse a cabo bajo condiciones hidrotermales para obtener nuevas estructuras [82].

Los estudios *in situ* de síntesis y transformación usualmente se realizan por el viejo método de prueba y error. En buena medida ello obedece a que las condiciones tan especiales de experimentación no permiten el acceso al interior del sistema. Sin embargo, se han ido atenuando estos inconvenientes mediante el diseño de dispositivos que permiten extraer información espectroscópica y difractométrica [81].

Los estudios referentes al método hidrotermal datan desde el siglo XIX y lo presentan como una alternativa novedosa para la obtención de materiales cerámicos. Entre los momentos más destacados de dicho siglo en síntesis hidrotermal se resaltan: la transformación de grafito en diamante y la síntesis del α – cuarzo (la única variedad polimórfica de la sílice que presenta piezoelectricidad). El interés científico despertado por este método durante los años ochenta y noventa encaminó la preparación de materiales de aplicabilidad actual tal como las zeolitas. Asimismo, se logró la síntesis de nuevos materiales como los denominados “superconductores de mercurio”; el campo de los superconductores de alta temperatura experimentó un notorio empuje mediante la utilización de las altas presiones [71]. La primera aplicación del método hidrotermal y que hoy en día está vigente se remonta a 1892, cuando fue desarrollado el proceso Bayer que consiste en la producción de alúmina a partir de bauxita lixiviada con hidróxido de sodio [82].

Al presente la síntesis hidrotermal es de gran importancia en la química preparativa del estado sólido y presenta aplicaciones significativas tal como la preparación de grandes monocristales de cuarzo y la síntesis de piedras preciosas como la esmeralda, rubí, zafiro, diamante; óxidos metálicos magnéticos, piezoeléctricos y zeolitas [81, 82]. Al igual, se utiliza en la obtención de nanomateriales [85], cristales porosos, conductores iónicos, óxidos complejos y fluorados, aluminofosfatos de baja dimensión, materiales híbridos y condensados [86]. Del mismo modo como se muestra en la tabla 6, esta técnica se aplica en el crecimiento de cristales de materiales inorgánicos [87].

Tabla 6. Ejemplos de crecimiento de cristales por vía hidrotermal [71].

Material	Disolvente	T°C (disolución)	T°C (crecimiento)	P (MPa)
α- SiO_2	NaOH 0,5-1M	350 - 400	325 – 335	80 - 150
Al_2O_3	Na_2CO_3 2-3M	460 - 535	390 – 450	110 – 160
$Y_3Fe_5O_{12}$	Na_2CO_3 2-3M	420	685 – 765	130
$Y_3Fe_5O_{12}$	KOH 20M	420	380	100 – 120
MS (S=Cd, Hg, Pb)	HCl 1M	410	430	240
$AlPO_4$	H_3PO_4 6,1M + $NH_4H_2PO_4$ 3,8M	--	250 – 400 (Calentamiento lento)	150

La técnica hidrotermal aplicada a materiales cerámicos data de mediados del siglo XIX según las publicaciones científicas. Éste tipo de divulgaciones se triplicaron entre 1989 y 1999; el 55% de las publicaciones sobre procesamiento hidrotermal en ciencia de materiales fueron contribuidas por Estados Unidos, Japón y China [84]. El incremento en el uso de esta técnica corresponde a las ventajas mostradas como: reactividad, facilidad en el control de la solución, formación de fases condensadas, disminución de la contaminación del aire y reducción de consumo energético [84, 86].

Algunos estudios desarrollados en la Universidad Nacional de Colombia, presentan el uso del método hidrotermal en la obtención de materiales mesoporosos SiO_2/TiO_2 utilizando la ruta sol - gel asistido por la técnica hidrotermal [88], la elaboración de materiales con aplicación biológica como nanopartículas de hidroxiapatita [83] y la síntesis de vitrocerámicos [89, 90].

2. METODOLOGÍA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En el presente capítulo se muestra la metodología utilizada para la síntesis de cordierita a partir de hidroxihidrogeles y el uso de este material en la elaboración de materiales compuestos cordierita - mullita y la fabricación de soportes catalíticos. El capítulo presenta cuatro divisiones: obtención de cordierita, obtención de mullita, pruebas para aplicaciones potenciales y técnicas de caracterización utilizadas en este estudio.

El desarrollo del capítulo inicia con la obtención de cordierita, la cual se realiza mediante dos rutas de síntesis: la propuesta en este estudio, a partir de hidroxihidrogeles, y la tradicional de uso industrial, reacción en estado sólido. En esta última vía, se utilizan dos tipos de materias primas nombradas como minerales y óxidos. Para las rutas de síntesis desarrolladas se muestra el proceso de forma general y se detallan las etapas del mismo.

Seguidamente se describe el método utilizado para la síntesis de mullita. La obtención de mullita se realiza a partir de hidroxihidrogeles con base en investigaciones previas [53, 57, 91]; se presenta una breve descripción del proceso utilizado. También se presentan las especificaciones de la mullita de tipo comercial, Mullita M72, VAW, Veremigte, Werke AG, Germany. La finalidad de la obtención de mullita es emplearla en la elaboración de materiales compuestos cordierita - mullita.

Una vez descritos los procesos de obtención de cordierita y mullita, se muestran las metodologías para esbozar el uso potencial de la cordierita obtenida en la elaboración de materiales compuestos cordierita - mullita y de forma individual como soporte catalítico.

La elaboración de los materiales compuestos cordierita - mullita se realiza utilizando como materias primas los obtenidos por hidroxihidrogeles, reacción en estado sólido y de tipo comercial. El objetivo de este proceso es comparar el desempeño mecánico de la cordierita con y sin la adición de una porción de mullita.

La fabricación de soportes catalíticos de cordierita se realiza con el material obtenido a partir de hidroxihidrogeles; se describen las etapas desarrolladas para la fabricación de

piezas monolíticas de cordierita. Además se presenta el proceso de síntesis y soporte del compuesto óxido cúprico sobre los monolitos fabricados.

Finalmente, se muestra una breve descripción de las técnicas de caracterización que se utilizan en esta investigación para la identificación estructural, química, morfológica y física de los materiales obtenidos o utilizados.

2.1 OBTENCIÓN DE CORDIERITA.

Las vías de obtención de cordierita que se utilizan en el presente estudio son la síntesis a partir de hidroxihidrogeles y mediante la ruta tradicional de reacción en estado sólido [21].

2.1.1 Cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal.

La ruta de obtención de cordierita a partir de hidroxihidrogeles se desarrolla mediante la combinación de esta ruta con la síntesis hidrotermal. En la figura 7 se muestra un esquema general del proceso, que involucran tres etapas: mezclado, tratamiento hidrotermal y tratamiento térmico.

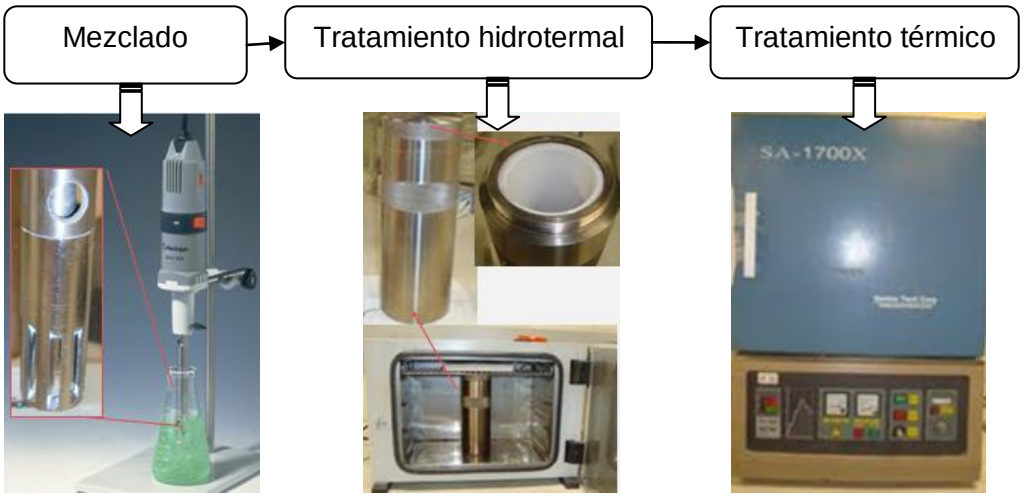


Figura 7. Procedimiento para la obtención de cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal.

Previo a la descripción de cada una de las etapas, se presentan las materias primas utilizadas. Todas las materias primas empleadas son de tipo comercial y de acceso en el mercado Colombiano, en la tabla 7 se presentan las especificaciones de estas.

Con base en las especificaciones de las materias primas en lo referente al contenido de los compuestos de interés; la fórmula, relación molar y peso de la cordierita ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$, 584,9g/mol), se cuantifican las cantidades requeridas de cada material inicial.

Tabla 7. Materias primas para la síntesis de cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal.

Materia prima	Aspectos técnicos*
Gel de hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$: 29,0 – 33,0% pH 7,75%: 9,5 – 10,5 Viscosidad 7,75%: 1500 – 3500cP
Gel de hidróxido de aluminio	$Al(OH)_3$: 13,6 – 16,6% Al_2O_3: 8,9 – 10,8% pH: 5,5 – 8,0 Viscosidad, suspensión al 6,12% $Al(OH)_3$: 500 – 2000cP
Sílice coloidal	SiO_2 anhidra: mínimo 98% Área superficial (BET): 170 – 200 m^2/g pH (5% en agua): 6,0 – 7,0 Residuo de tamizado > 45 µm. Máximo 5%

* Información tomada de las fichas técnicas.

2.1.1.1 Cálculos estequiométricos.

Gel de hidróxido de magnesio.

En la fórmula molecular de la cordierita se observa que por cada 1 mol de esta se requieren 2 moles de magnesia (MgO). La relación entre el gel de hidróxido de aluminio y la magnesia está dada por la ecuación química: $MgO + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2$; se observa una relación 1:1 entre la magnesia y el hidróxido de aluminio. Con base en lo anterior y realizando los respectivos cálculos de estequiometría, por cada 1 mol de cordierita se requieren 362,2g de gel de hidróxido de magnesio.

Gel de hidróxido de aluminio.

La fórmula de la cordierita indica que por cada 1 mol de esta, se encuentran presentes 2 moles de alúmina (Al_2O_3). Este último se encuentra en 10,5% de la materia prima gel de

hidróxido de aluminio. Según lo anterior y los cálculos realizados, por cada 1 mol de cordierita son necesarios 1942,0g de gel de hidróxido de aluminio.

Sílice coloidal.

Con base en la fórmula de la cordierita, por cada 1 mol de esta hay presentes 5 moles de sílice (SiO_2). Basados en la pureza de la sílice coloidal (98%) y según los cálculos realizados, por cada 1 mol de cordierita se requieren 306,5g de sílice coloidal.

Descritas las materias primas y determinadas las cantidades necesarias para la obtención de un mol de cordierita, se detallan cada una de las etapas mostradas en la figura 7.

2.1.1.2 Mezclado.

La etapa de mezclado se realiza con el fin de predisponer las materias primas para la formación de la estructura de tipo hidroxihidrogel. Se busca entrecruzar las materias primas y propiciar la formación de enlaces hidro, hidroxi y oxo, característicos de los hidroxihidrogeles. Para ello se mezclan cantidades estequiométricas de los materiales iniciales en medio acuoso, en proporción en peso 50:50. La mezcla se realiza durante un lapso aproximado de tres minutos, mediante la acción mecánica de un equipo de alta cizalla del tipo “rotor - stator”, Heidolph DIAX 900.

2.1.1.3 Tratamiento hidrotermal.

Una vez obtenida la mezcla acuosa de las materias primas y con el fin de consolidar e inmovilizar la estructura lograda, la mezcla se lleva a tratamiento hidrotermal en un autoclave con revestimiento interno en teflón. Una vez depositada la muestra en el autoclave, este se ingresa totalmente a una estufa de laboratorio.

El sistema de tratamiento hidrotermal que se crea, opera bajo un volumen de llenado del autoclave de 16% y condición isotérmica a 200ºC. Con base en la literatura, bajo esta temperatura, la presión generada o autógena del sistema es 15,34 atmósferas [92]. El tiempo al cual se deja el sistema hidrotermal es variable (18 - 36 horas) y esto se realiza con el fin de determinar la influenza de dicho tiempo en la formación de la cordierita.

Las condiciones de esta etapa se fundamentan en los aspectos teóricos de la síntesis hidrotermal para la generación de presiones moderadas; además de análisis térmicos previos donde se busca una temperatura ajustada para la formación de hidroxihidrogeles. Asimismo está presente la limitante del sistema por el uso del autoclave con revestimiento interno en teflón [81, 82] y las experiencias previas en el grupo de investigación con el uso de esta técnica [83, 89].

2.1.1.4 Tratamiento térmico.

Previo al tratamiento térmico, el material obtenido en la etapa anterior se desagrega manualmente en un mortero de alúmina. El tratamiento térmico de sinterización que se realiza tiene como objetivo la formación de cordierita a una temperatura inferior al punto de fusión; ello fundamentado en la predisposición y preparación que tienen las materias primas. En este tratamiento se da la remoción térmica de los grupos hidro, de los compuestos orgánicos, de los grupos hidroxi, además de la sinterización y transformaciones de fases hasta lograr la cristalización de la cordierita.

El tratamiento térmico se lleva a cabo a temperaturas inferiores al punto de fusión (1150ºC - 1300ºC y 1350ºC), en un horno de alta temperatura: Sentro Tech Corp SA-1700X. El tiempo del tratamiento térmico es variable (4 - 8 horas) y se realiza con el fin de determinar la influencia de este en el producto final. La rampa de calentamiento utilizada es 2,5ºC/min.

Las condiciones del tratamiento térmico se basa en estudios previos realizados en el grupo de investigación para la síntesis aluminosilicatos (cordierita y mullita) [1, 52, 53, 57, 70, 91].

En la tabla 8 se resumen las condiciones utilizadas (temperatura y tiempo) para el tratamiento hidrotermal y tratamiento térmico; los experimentos realizados permiten clasificar las muestras en tres grupos.

Los productos obtenidos al finalizar el proceso de síntesis descrito en la figura 7 se caracterizan mediante las técnicas y los equipos que se describen en el numeral 2.4 Técnicas de caracterización.

Tabla 8. Condiciones experimentales utilizadas para la síntesis de cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal.

Muestra	Tratamiento hidrotermal		Tratamiento térmico	
	Temperatura. (°C)	Tiempo. (h)	Temperatura. (°C)	Tiempo. (h)
Grupo A				
CH18hx1150cx4h	200	18	1150	4
CH18hx1150cx8h				8
CH36hx1150cx4h		36		4
CH36hx1150cx8h				8
Grupo B				
CH18hx1300cx4h	200	18	1300	4
CH18hx1300cx8h				8
CH36hx1300cx4h		36		4
CH36hx1300cx8h				8
Grupo C				
CH18hx1350cx4h	200	18	1350	4
CH18hx1350cx8h				8
CH36hx1350cx4h		36		4
CH36hx1350cx8h				8

2.1.2 Cordierita mediante reacción en estado sólido.

La ruta de obtención de cordierita mediante reacción en estado sólido se realiza en tres etapas: molienda en húmedo, secado y tratamiento térmico.

Las materias primas que se utilizan para la síntesis de cordierita por esta vía son de origen natural. En este estudio se utilizaron fuentes primarias diferentes que se han clasificado en dos grupos denominadas minerales (talco, arcilla, alúmina) y óxidos

(hidróxido de magnesio, sílice, alúmina). En la tabla 9 se muestran las características de estas materia primas.

Con base en las cantidades de magnesia (MgO), alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2) disponibles en las materias primas y con base en la fórmula y peso molecular de la cordierita ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$, 584,9g/mol); se calcularon las cantidades necesarias para la síntesis de cordierita. A partir de minerales se debe utilizar 40,280 % del talco, 33,668 % de arcilla y 26,054 % de alúmina; a partir de óxidos se requieren 19,942 % de hidróxido de magnesio, 51,358 % de sílice y 34,861 % de alúmina.

Tabla 9. Materias primas para la síntesis de cordierita mediante reacción en estado sólido.

Materia prima	**Aspectos técnicos**	**Origen / Fabricante**
Talco	Composición química: SiO_2 59,83%, MgO 31,87%, Al_2O_3 1,44%, LOI: 5,37%. Tamaño de partícula menor a 75 µm.	Departamento de Carmelo (República Oriental del Uruguay).
Arcilla (atinkar)	Composición química: SiO_2 65,70%, Al_2O_3 21,10%, LOI: 7,77%.	Mendoza (Argentina). / ALS Chemex, ALS Argentina.
Alúmina (A-2G)	Composición química: Al_2O_3 99,0%. Área superficial $2m^2/g$.	(Argentina). / ALCOA.
Hidróxido de magnesio	Composición química: $Mg(OH)_2$ 100,0%.	(Argentina). / Mallinckrodt Chemicals.
Sílice	Composición química: SiO_2 100,0%.	(Argentina). / Elkem microsilica ® 965. Elkem materials.

El proceso de síntesis de cordierita mediante reacción en estado sólido tanto a partir de minerales y óxidos es el siguiente:

Las materias primas se someten a molienda con el fin de realizar un mezclado y disminución del tamaño de partícula de las mismas. La molienda se realiza en un molino de bolas con 100% de cuerpos moledores con respecto a la masa total de las materias

primas. Las bolas son de alúmina de diámetro 22,64mm y 6,56mm. El molino opera a 140 rpm durante 6 horas.

El material molido se lleva a secado en una estufa de laboratorio a 110ºC para eliminar el agua utilizada en la etapa anterior. El secado se realiza hasta lograr masa constante. Una vez seco el material, se realiza el tratamiento térmico de reacción química y sinterización a temperaturas de 1100ºC y 1300ºC durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de 5ºC/min.

Las condiciones experimentales y la notación utilizada para la síntesis de cordierita mediante reacción en estado sólido se resumen en la tabla 10.

Tabla 10. Condiciones experimentales para la síntesis de cordierita a partir de materias primas naturales.

Muestra	**Materias primas**	**Tratamiento térmico**	
		Temperatura (°C)	**Tiempo (h)**
Cmi1100ºC	Minerales	1100	2
Cmi1300ºC		1300	
Cox1100ºC	Óxidos	1100	2
Cox1300ºC		1300	

Los productos obtenidos al finalizar el proceso de síntesis de cordierita se caracterizan estructuralmente y morfológicamente mediante las técnicas y los equipos que se describen más adelante.

2.2 OBTENCIÓN DE MULLITA.

La obtención y uso de mullita en el presente trabajo se realiza para mostrar la elaboración de materiales compuestos cordierita - mullita como una aplicación potencial de la cordierita. La mullita que se utiliza para tal fin proviene de la síntesis de esta a partir de hidroxihidrogeles y una de tipo comercial.

2.2.1 Mullita a partir de hidroxihidrogeles.

La síntesis de mullita a partir de hidroxihidrogeles se realiza con base en estudios previos desarrollados en el grupo de cerámicos y vítreos [52, 53, 57, 91]. La síntesis de la mullita se realiza en tres etapas: i) dispersión y mezclado, ii) gelación y iii) secado y tratamiento térmico.

Las materias primas que se emplean son las mismas utilizadas para la síntesis de cordierita: gel de hidróxido de aluminio y sílice coloidal. La descripción de estas se encuentra en la tabla 7. Además se usan otros compuestos a modo de aditivos, los cuales son de acceso a nivel nacional y cuyas características se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Aditivos para la síntesis de mullita a partir de hidroxihidrogeles.

Materia prima	Aspectos técnicos*
Antiespumante. (Indol 111)	pH al 5%: 6,0 – 8,0 Densidad a 25°C: 0,853 – 0,925 g/cm^3 Solubilidad al 5%: dispersión en agua. Viscosidad a 25°C: 600 – 1150 cps.
Dispersante. (Silano Z-6011)	Pureza: mínimo 98,50% Densidad específica a 25°C: 0,943 Punto de ebullición a 760 mmHg: 217°C
Floculante. (Superfloc® A-130 HMW)	pH al 0,5%: 7,0 – 9,0 Densidad específica: 0,75 – 0,95 Viscosidad a 25°C, solución al 0,10%: 250 cps , al 0,25% : 550 cps, al 0,50%: 1000 cps

* Información tomada de las fichas técnicas.

Con base en la fórmula y peso molecular de la mullita ($3Al_2O_3.2SiO_2$, 425,9g/mol) y mediante relaciones estequiométricas similares a las presentadas en el numeral 2.1.1; se determinaron las cantidades requeridas de cada una de las materias primas y aditivos. Para obtener una mol de mullita se deben colocar en reacción 122,6g de sílice coloidal, 1635,7g de gel de hidróxido de aluminio y cantidades suficientes de antiespumante, dispersante y floculante.

Las materias primas gel de hidróxido de aluminio y sílice coloidal en medio acuoso junto con el agente antiespumante y dispersante, se llevan a un molino de bolas; allí se realiza la mezcla y dispersión de las materias primas. El molino que se utiliza opera a 880 rpm, con 70% en peso de carga con bolas de circona (diámetro promedio: 0,1 cm); los diámetros del recipiente y del agitador son respectivamente: 5,0cm y 4,0cm.

Una vez el material es molido, se procede a adicionar el agente floculante e inmovilizar la dispersión lograda anteriormente. Para lograr la estructura tipo gel, se utiliza la acción mecánica de un homogenizador del tipo “rotor-stator”, durante 5 minutos.

Luego el material se seca en una estufa de laboratorio a 100ºC hasta lograr masa constante. Seguidamente el material se lleva a tratamiento térmico de sinterización en un horno de alta temperatura Sentro Tech Corp SA-1700X, a 1500ºC durante 4 horas, con una velocidad de calentamiento de 5ºC/min hasta 310ºC y 8ºC/min hasta los 1500ºC.

El producto obtenido al finalizar el proceso de síntesis de mullita se caracteriza estructural, química y morfológicamente mediante las técnicas y los equipos que se describen al final del presente capítulo.

2.2.2 Mullita de tipo comercial.

El material de mullita comercial que se utiliza en la elaboración de los materiales compuestos cordierita - mullita corresponde a Mullita M72, VAW, Veremigte, Werke AG, Germany. Las especificaciones de este material son: contenido de mullita 90-95% peso, fase vítrea 5-10%, densidad aparente 2,80 g/cm^3, densidad real 3,13 g/cm^3 composición Al_2O_3 = 72%, SiO_2 = 20%, Fe_2O_3 = 0,2%, CaO–MgO = 0,3%, K_2O–Na_2O = 0,5% y diámetro (D50) de 2mm [93].

La mullita de tipo comercial se caracteriza en cuanto a estructura mediante difracción de rayos X y morfológicamente utilizando la microscopía electrónica de barrido; éstas técnicas se describen posteriormente en el numeral 2.4.

2.3 PRUEBAS PARA APLICACIONES POTENCIALES.

En el presente trabajo se plantea un interés comercial por la cordierita, por ello las pruebas de aplicaciones potenciales se presentan como un acercamiento para el posible desempeño de la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles.

Teniendo en cuenta las propiedades y el amplio rango de aplicaciones de la cordierita [1, 6, 9-11, 16, 21, 22, 24, 26, 27], este segmento del presente estudio se centra en realizar pruebas iniciales que dan lugar al uso eventual de la cordierita como material compuesto cordierita – mullita [3-7, 26, 27, 51, 58-60, 64, 65] y de forma individual como soporte catalítico [1, 33-37, 39-41, 43, 47, 49, 50].

El interés en la elaboración de los materiales compuestos cordierita - mullita reside en mejorar la durabilidad estructural de la cordierita, mejorar el desempeño mecánico mediante la adición de la mullita. La finalidad de éstos compuestos es el uso como refractario, en la fabricación de piezas para hornos.

La motivación por aportar a los problemas ambientales conlleva al estudio del uso potencial de la cordierita de forma individual como soporte catalítico. Actualmente la cordierita se utiliza en elementos de depuración de gases contaminantes; principalmente se desempeña como soporte catalítico del convertidor de tres vías, que se encuentra en los automóviles.

2.3.1 Elaboración de materiales compuestos cordierita – mullita.

Las pruebas que se realizan para la elaboración de los compuestos cordierita - mullita se orientan hacia la conformación y propiedades mecánicas de los mismos. A la vez, se pretende compararlos con los materiales individuales. Esto se concreta al observar lo descrito en la literatura en cuanto a la mejoraría estructural de la cordierita mediante la adición de la mullita. Se espera que el material compuesto presente dureza Vicker mayor que la cordierita; además que su resistencia térmica supere los 1400ºC.

La elaboración del material compuesto cordierita - mullita se realiza mediante tres etapas: molienda, prensado y sinterización. Las materias primas que se utilizan son las logradas

anteriormente: la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal y por reacción en estado sólido a 1300ºC (minerales y óxidos), y la mullita obtenida por la ruta de hidroxihidrogeles y de tipo comercial.

El proceso de elaboración del material compuesto inicia con la molienda en medio alcohólico de las materias primas por separado. Luego se seca el material a 100ºC hasta lograr peso constante.

Una vez los materiales están secos se procede a conformar pastillas de masa 1,50g y diámetro 1,50cm. Con este propósito se realiza un prensado uniaxial a 54 MPa seguido de prensado isostático a 200 MPa durante 10 minutos. Los prensados se realizan con el fin de brindar la forma, mejorar la compactación y disminuir la porosidad de las pastillas.

Las pastillas conformadas se llevan a un horno de alta temperatura con el objetivo de propiciar la sinterización. En la tabla 12 se muestran los materiales y condiciones de sinterizado: materiales individuales cordierita y mullita a partir de hidroxihidrogeles, cordierita por reacción en estado sólido a 1300ºC tanto minerales como óxidos y mullita comercial. También se muestran los materiales compuestos cordierita - mullita.

Las materias primas que se mezclan para elaborar el material compuesto cordierita – mullita son las siguientes: i) cordierita y mullita obtenidas por la ruta de los hidroxihidrogeles y ii) cordierita sintetizada por reacción en estado sólido a 1300ºC y mullita de tipo comercial. La composición de los materiales compuestos cordierita - mullita utilizada en este estudio es 70-30% en peso, la elección de esta proporción está fundamenta en las referencias citadas donde se concluye que dicha composición mejora notablemente las propiedades de la cordierita con la adición de la mullita [27, 51, 58, 62-64].

Las pastillas sinterizadas obtenidas como resultado de este proceso y referidas en la tabla 12, se caracterizaron estructural y físicamente. Este último análisis consiste en la medida de densidad y porosidad, caracterización estructural, y mecánica mediante la medida de dureza Vicker. Los métodos y equipos utilizados se describen al ultimar el presente capítulo.

Tabla 12. Condiciones de sinterización de los materiales: cordierita, mullita y material compuesto cordierita - mullita.

Materiales prensados	Materias primas utilizadas	Notación	Sinterización
			Temperatura (ºC) / tiempo (h)
Cordierita	Cordierita (hidroxihidrogeles)	C (H)	1400ºC / 2h
	Cordierita (estado sólido, minerales a 1300ºC)	Cmi1300ºC	
	Cordierita (estado sólido, óxidos a 1300ºC)	Cox1300ºC	
Mullita	Mullita (hidroxihidrogeles)	M (H)	1500ºC / 2h
	Mullita comercial	Mco	
Cordierita - mullita (70 - 30%)	Cordierita - mullita (ambas hidroxihidrogeles)	C-M (H)	1400ºC / 2h
	Cordierita (estado sólido, minerales a 1300ºC) - mullita (comercial)	Cmi1300ºC-Mco	
	Cordierita (estado sólido, óxidos a 1300ºC) - mullita (comercial)	Cox1300ºC-Mco	

2.3.2 Cordierita como soporte catalítico.

El uso de la cordierita como soporte catalítico hace parte de la gran industria automotriz a nivel mundial; la cordierita hace parte de la depuración de gases contaminantes generados en los automóviles. Los ensayos que se describen a continuación están enfocados en mostrar el uso del material de cordierita obtenido a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal en la fabricación de soportes catalíticos [1, 6, 10, 11, 21, 22, 24, 28-32].

En este fragmento del presente estudio, además de mostrar el proceso de fabricación del monolito de cordierita, se presenta la síntesis y soporte de óxido cúprico (CuO). Este último es un compuesto que presenta actividad catalítica utilizado en la reducción catalítica selectiva de óxido de nitrógeno y remoción de sulfatos [43, 47-50]

Fabricación de monolitos de cordierita.

La fabricación de los monolitos de cordierita se realiza utilizando el material obtenido a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal. El material de cordierita con tamaño de partícula inferior a 75 µm se moldea en forma de monolito utilizando un molde en acero inoxidable (figura 8) y aplicando sobre este un prensado uniaxial a 13,79MPa durante 20 minutos. Los monolitos de cordierita se fabrican con 2,0g de corderita y 0,3g de alcohol polivinílico al 7%, el cual se utiliza como agente aglutinante.

Una vez conformado el monolito, se seca a 100ºC hasta lograr masa constante. Seguidamente el material se somete a sinterización a 1350ºC durante 4 horas; la rigidez y propiedades del monolito se alcanzan en este tratamiento térmico.

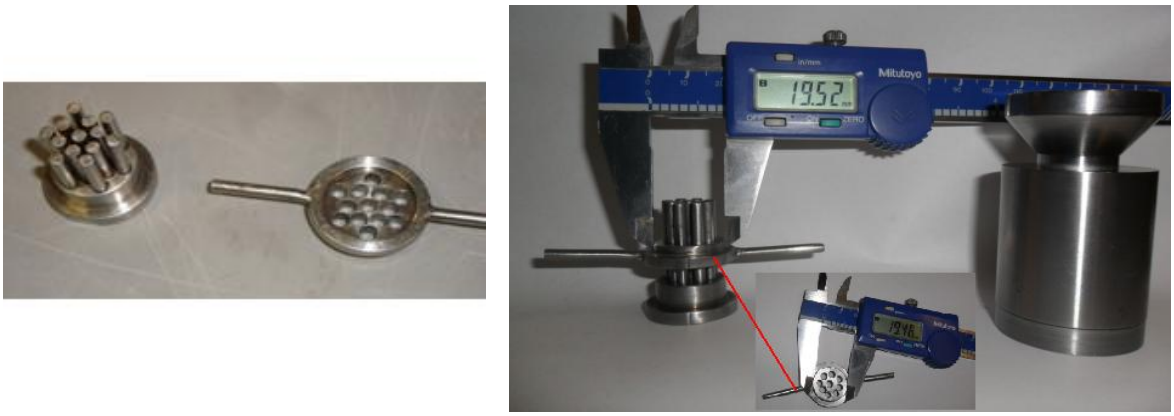


Figura 8. Molde en acero inoxidable para la fabricación de monolitos.

Síntesis y soporte del compuesto óxido cúprico (CuO).

La síntesis de óxido cúprico suele realizarse por descomposición térmica de sales de cobre tal como nitrato y carbonato de cobre. En este estudio la descomposición se realiza a partir de carbonato básico de cobre $CuCO_3.Cu(OH)_2$ (Mallinckrodt Baker, Inc.), y pureza del 99%. La transformación del carbonato en óxido de cobre (II) se describe mediante la reacción:

$$CuCO_3.Cu(OH)_{2\ (s)} \xrightarrow{\Delta} CuO_{\ (s)} + CO_{2\ (g)} + H_2O_{\ (g)}$$

El seguimiento de esta reacción se realiza de forma visual mediante el cambio de color. El verde azulado del carbonato básico de cobre se torna anaranjado indicando la formación de óxido cuproso (Cu_2O) y finalmente aparece una coloración de color negro característico del óxido cúprico (CuO).

Con base en la pureza del carbonato básico de cobre y la reacción química presentada, la síntesis de óxido cúprico se realiza en pequeñas cantidades utilizando un montaje común de laboratorio para la descomposición térmica a bajas temperaturas.

Una vez logradas las partículas de CuO, se procede al soporte físico de estas sobre el monolito de cordierita fabricado. Para ello, el monolito de cordierita se sumerge en un recipiente donde están las partículas de CuO en medio acuoso bajo agitación constante. Estando el monolito impregnado con óxido cúprico, este se lleva a secado a 120ºC y posteriormente se coloca en ultrasonido durante 20 minutos con el objeto de remover las partículas que no se adhirieron al monolito. El ciclo de impregnación, secado y remoción de partículas en exceso se repite hasta lograr una masa constante de óxido cúprico soportado sobre el material de cordierita; la cuantificación del CuO soportado se realiza por diferencia de masa.

El sistema de óxido cúprico soportado sobre el monolito de cordierita (CuO/cordierita) se caracteriza estructuralmente para comprobar la síntesis y presencia de CuO. También se describe la morfología y la distribución del cobre mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido. Los equipos utilizados y las condiciones de funcionamiento se presentan en el siguiente numeral.

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

A continuación se muestran las técnicas utilizadas y referidas a lo largo del presente capítulo. Se presenta una breve reseña del principio de la técnica, además de los equipos y condiciones de análisis; en orden se describen las técnicas: análisis térmico, difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X, microscopía electrónica de barrido. Posteriormente se refieren las metodologías que se utilizan para la medición de densidad, porosidad y dureza Vicker.

2.4.1.1 Análisis térmico.

Un material cuando cambia física o químicamente absorbe o libera calor, presentando cambios endotérmicos o exotérmicos. Dichos cambios también se reflejan como cambios de entalpía. El análisis térmico muestra gráficamente los cambios de entalpía que ocurren en una muestra con relación a otra inerte, cuando se calientan o enfrían bajo ciertas condiciones preestablecidas. Los modos de análisis térmicos conocidos como calorimetría diferencia de barrido (DSC) y termogravimétrico (TG) permiten identificar respectivamente los cambios energéticos y másicos del material de análisis. En la tabla 13 se presentan algunos cambios físicos y químicos y su efecto energético.

Tabla 13. Origen de algunos efectos exotérmicos y endotérmicos [53].

Fenómenos físicos	**Efectos térmicos**		**Fenómenos químicos**	**Efectos térmicos**	
	Exo	Endo		Exo	Endo
Absorción	X		Oxidación, degradación	X	
Desorción		X	Oxidación (atm. Gas)	X	
Transición cristalina	X	X	Reducción (atm. Gas)		X
Cristalización	X		Descomposición	X	X
Fusión		X	Deshidratación		X
Vaporización		X	Desolvatación		X
Sublimación		X	Quimisorción	X	
			Reacción redox	X	X
			Reacción estado sólido	X	X

El equipo utilizado para el análisis DSC/TG es un Instrument 2920 DSC V2.2ª con módulo DTA 1600ºC Delta-T Cell. Las condiciones de realización del análisis son: atmósfera de nitrógeno y rango de temperatura de 22ºC a 1490ºC.

2.4.1.2 Difracción de rayos X.

La técnica de difracción de rayos X permite identificar estructuralmente una muestra determinando su grado de cristalinidad y las fases cristalinas presentes en ella. Esta

técnica se basa en la medición de la distancia entre planos sucesivos de un cristal y la determinación de la posición exacta de los átomos. La difracción de rayos X se utiliza principalmente para determinar de forma cualitativa, las fases presentes. El uso de la herramienta del análisis de datos por refinamiento estructural Rietveld, permite cuantificar únicamente las fases cristalinas presentes en una muestra. En este caso las fases amorfas no son tenidas en cuenta por lo cual para la cuantificación es necesario utilizar medidas indirectas o métodos alternativos.

Se utilizaron dos equipos para el análisis de difracción de rayos X. El utilizado para el análisis estructural cualitativo es el difractómetro de rayos X marca Panalytical, modelo X´Pert Pro MPD, con radiación de cobre (Cu) y filtro de niquel (Ni). Las condiciones de los análisis realizados son: radiación de cobre Kα, ángulo de barrido $5 < 2\theta < 70$, a 20mA y 45kV. El equipo utilizado para la cuantificación de fases, es decir, para el análisis por refinamiento estructural Rietveld es un difractómetro Phillips PW3710; este equipo se operó con radiación de cobre (Kα), ángulo de barrido $5 < 2\theta < 70$, a 20mA, 45kV, con paso y tiempo de recolección de 0,04º (2θ) y 3 s, respectivamente.

Los resultados del análisis de difracción de rayos X se estudian de forma comparativa en el programa X'Pert HighScore. Para ellos se utiliza como fichero de referencia el "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.

2.4.1.3 Fluorescencia de rayos X.

La técnica de fluorescencia de rayos X se utiliza para analizar químicamente una muestra. La fluorescencia de rayos X se fundamenta en la excitación de los electrones de una muestra mediante el uso de una fuente de rayos X. La fuente excita los electrones de los elementos que constituyen la muestra ocasionando que algunos de estos abandonen sus niveles orbitales originales. Luego, otros electrones ocupan los lugares dejados, emitiendo un fotón con una energía característica y propia de cada elemento. La concentración o cantidad de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición electrónica.

El equipo utilizado para el análisis químico es un Oxford MDX 1000, los resultados a su vez se compararon con la curva de referencia de una muestra comercial con alto contenido de óxido de magnesia (MgO) de la empresa Erecos S.A.

2.4.1.4 Microscopía electrónica de barrido.

La técnica de microscopía electrónica de barrido se utiliza principalmente para observar la morfología de una muestra. En esta técnica la muestra a analizar es barrida con un haz de electrones que es reflejado, colectado y mostrado a la misma velocidad de barrido sobre un tubo de rayos catódicos. La información que se obtiene de la microscopía electrónica es una imagen, producto de la interacción del haz de electrones con la muestra; esta imagen muestra las características superficiales de la muestra analizada.

Se utilizaron dos equipos de microscopía electrónica de barrido, estos son: JEOL JSM-5910LV y FEI, tipo FP 2012/13, Quanta 200. Los equipos se caracterizan porque el primero requiere de una preparación previa de la muestra mediante un recubrimiento con un material conductor. En el segundo equipo el análisis se realiza de forma directa a la muestra, funciona a bajo vacío.

Mediante el uso de la microsonda del primer equipo de microscopía electrónica de barrido descrito, se observa la distribución del cobre en sistema (haciendo referencia al numeral 2.3.2).

2.4.1.5 Medición de densidad y porosidad.

En la figura 9 se describe el método para la medición de la densidad y porosidad de los materiales sinterizados del numeral 2.3.1, este procedimiento tiene como base la norma ASTM C373 – 88 [94].

Las relaciones utilizadas para el cálculo de la densidad y la porosidad son las siguientes:
Se determina el volumen aparente de la muestra mediante la ecuación 1, el volumen aparente incluye los poros abiertos del material.

$$V_{ap} = \frac{Mh - Ms}{\rho_f} \qquad \text{(Ecuación 1)}$$

Donde:

V_{ap}: es el volumen aparente (incluye los poros). (cm^3)

Mh: masa de la muestra en húmeda. (g)

Ms: masa de la muestra sumergida en agua. (g)

ρ_f: densidad del líquido de inmersión. (g/cm^3)

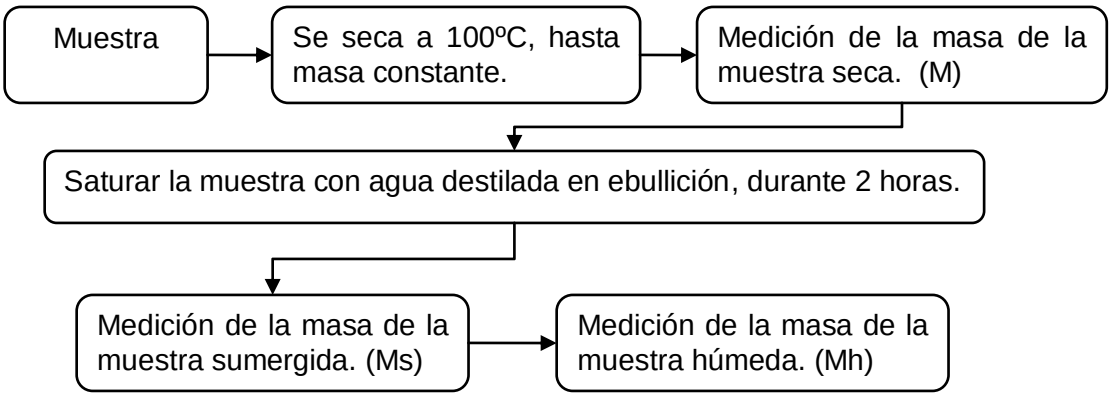


Figura 9. Diagrama de flujo para la medición de densidad y porosidad de los materiales sinterizados.

Se determina la densidad aparente (*bulk density*) de la muestra, incluye los poros; para ello se emplea la ecuación 2.

$$\rho = \frac{M}{V_{ap}} \qquad \text{(Ecuación 2)}$$

Donde:

ρ: densidad aparente de la muestra. (g/cm^3)

M: masa de la muestra seca. (g)

V_{ap}: Volumen aparente de la muestra

La densidad aparente específica, se determina con la ecuación 3. Esta densidad se basa en la cantidad de material permeado por el agua; es decir, es la densidad del material sólido incluyendo los poros cerrados.

$$D = \frac{M}{\frac{M - Ms}{\rho_f}}$$ (Ecuación 3)

Donde:

D: gravedad aparente específica, en g/cm^3.

La porosidad aparente de la muestra se calcula utilizando la ecuación 4 y expresa la relación entre el volumen de poros abiertos de la muestra y su volumen exterior.

$$\%P = \frac{\frac{(Mh - M)}{\rho_f}}{V_{ap}} * 100\%$$ (Ecuación 4)

Donde:

%P: porcentaje de porosidad. (%)

La balanza utilizada para las medidas de masa es una balanza Mettler Toledo, modelo AB204-S, con resolución de 0,01 g. Las mediciones se realizaron utilizando agua destilada como líquido de inmersión, cuya densidad se asume como 1g/cm^3.

2.4.1.6 Dureza Vicker.

La dureza se define como la resistencia que opone un material a ser rayado o penetrado. Esta resistencia puede ser medida en diversas escalas dentro de las cuales se destacan las durezas “mecánicas” y la dureza de Mohs. Esta última hace referencia a una escala comparativa mientras que las durezas mecánicas son cuantitativas. En éstas últimas se utiliza un indentador sobre la superficie del material, se ejerce una carga conocida sobre el indentador y luego este se presiona a 90º de la superficie de la muestra de análisis. De acuerdo a la geometría de la huella y la carga se utilizan diferentes expresiones matemáticas para determinar el valor de la dureza.

La dureza Vicker es una de las escalas de dureza mecánica. Esta dureza se determina mediante el uso de un indentador de diamante en forma de pirámide de base cuadrada con un ángulo incluido de 136º. La carga aplicada sobre el indentador y el tamaño de la impresión resultante en el material de prueba son la información requerida para el cálculo

de la dureza Vicker. El rango de esta dureza es proporcional, es decir que una dureza Vicker (HV) de 400, es 2 veces más grande que una HV de 200. La expresión matemática para el cálculo de la dureza Vicker se presenta en la ecuación 5.

$$HV = 1{,}854\ \frac{F}{d^2} \qquad \text{(Ecuación 5)}$$

Donde:

HV: dureza Vicker.

F: carga aplicada, en kgf.

d: promedio de las diagonales del cuadrado indentado, en mm.

La medición de la dureza Vicker presenta como limitantes el tamaño de la impresión y la preparación de la superficie de la muestra [95]. Las recomendaciones para lograr una medición óptima de las impresiones dejadas por el indentador de diamante se dan en la norma ASTM C1327 – 08 [96]; éstas sugerencias se tienen en cuenta en el presente estudio.

El equipo utilizado para la medición de dureza es un durómetro marca Buehler modelo 1124, el cual arroja de forma directa el resultado de dureza Vicker. Sin embargo, las mediciones se revisan utilizando la ecuación 5, para lo cual se midieron las diagonales de la huella dejada por el indentador mediante el uso de un microscopio óptico marca Olympus Optical Co., Ltd, modelo BX60F-3 con cámara integrada y el software Image-Pro Express.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En el presente capítulo se muestran consecutivamente los resultados alcanzados mediante el uso de las metodologías descritas en el capítulo anterior. En la primera parte, se muestran los resultados, el análisis y la discusión sobre la obtención de cordierita, luego los referentes a la obtención de mullita y finalmente los pertenecientes a las pruebas para aplicaciones potenciales.

Al inicio se presentan los resultados y discusión del análisis térmico realizado a la mezcla de las materias primas utilizadas para la síntesis de cordierita. Luego se analizan los resultados para la cordierita obtenida, a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal y mediante reacción en estado sólido. Se muestra la caracterización estructural, la descripción general del material, y luego la caracterización química y morfológica del mismo.

Luego se muestran y discuten los resultados de la obtención de mullita, se presentan las generalidades y la caracterización estructural, química y morfológica, realizada a la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles y al material comercial.

Finalmente se exponen y discuten los resultados de las pruebas de aplicaciones potenciales de la cordierita, es decir, la elaboración del material compuesto cordierita - mullita y la fabricación de monolitos de cordierita. En primera instancia se describen los materiales compuestos cordierita - mullita obtenidos y los resultados estructurales, de medición de densidad y porosidad, y de dureza Vicker. Luego se muestran las características, los resultados estructurales y de distribución química realizada a los monolitos de cordierita con partículas de óxido cúprico soportadas sobre este.

3.1 OBTENCIÓN DE CORDIERITA.

A continuación se presentan los resultados y la respectiva discusión para la cordierita obtenida mediante las metodologías descritas en el capítulo anterior (numerales: 2.1.1 y 2.1.2). Inicialmente se muestran los resultados para la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal y luego los correspondientes a la obtenida mediante la reacción en estado sólido.

3.1.1 Cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal.

En seguida se muestran los resultados de los análisis realizados al material obtenido para la síntesis de cordierita mediante la ruta química propuesta en esta investigación. Se presentan en forma consecutiva los resultados de los análisis térmico, estructural por difracción de rayos X con refinamiento Rietveld, químico y morfológico.

3.1.1.1 Análisis térmico (DSC/TG).

La muestra analizada térmicamente se preparó a partir de las materias primas: gel de hidróxido de magnesio, gel de hidróxido de aluminio y sílice coloidal. Para ello se mezclaron las materias primas en un equipo de alta cizalla de tipo rotor - stator, y luego dicha mezcla fue sometida a tratamiento térmico previo a 500ºC durante 4 horas.

El resultado del análisis térmico de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimétrico (TG) se muestran gráficamente en la figura 10.

En la gráfica del análisis termogravimétrico (TG) se observan tres zonas bien definidas entre 150ºC y 400ºC, las cuales están asociadas principalmente a la pérdida de agua y por ende a pérdida de masa, tal como se presenta en la tabla 14. La existencia de estas zonas y la pérdida total de masa (47,67%) se asemejan a lo reportado por Meher y colaboradores [75] y Ribero [53] en el estudio de materiales de tipo hidroxihidrogeles.

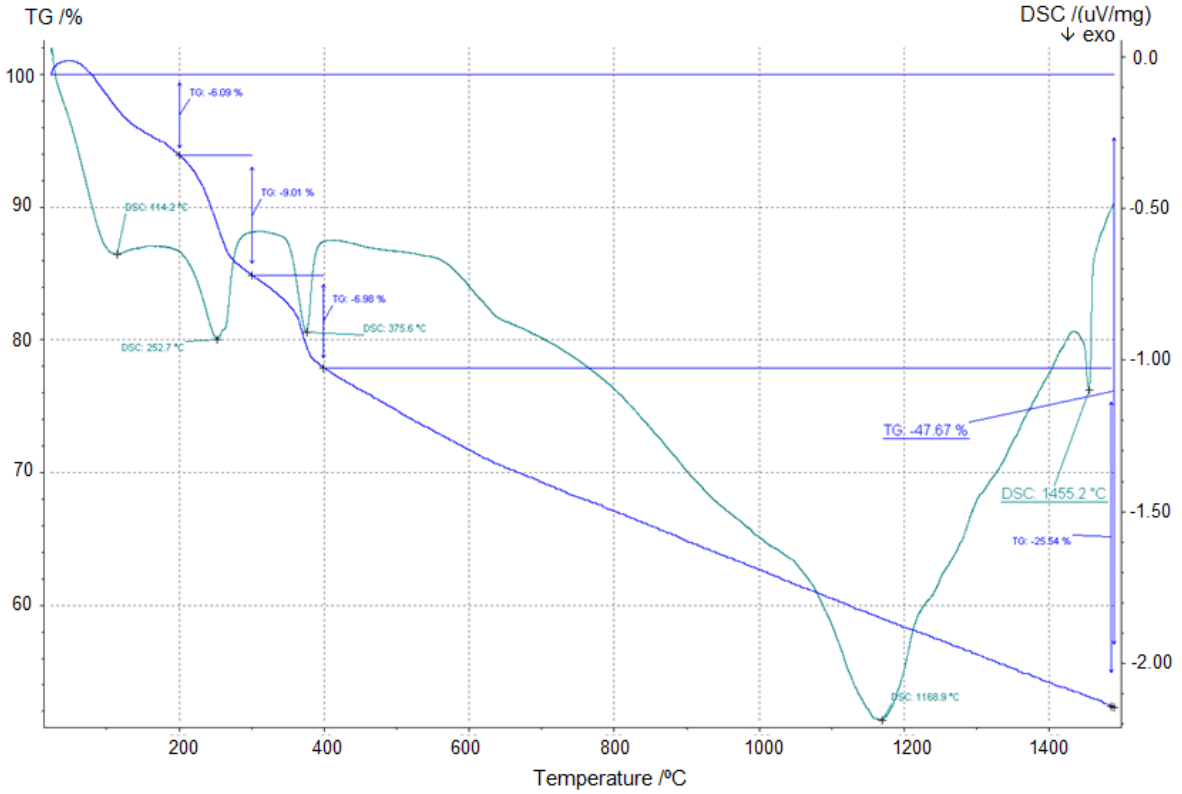


Figura 10. Análisis Térmicos (DSC y TG) de la mezcla de materias primas para la síntesis de cordierita a partir de hidroxihidrogeles. (Curva verde: DSC y curva azul: TG).

Tabla 14. Pérdidas de masa de la muestra de hidroxihidrogeles para la síntesis de cordierita.

Picos DTA (ºC)	Pérdida de masa total (%)	Pérdida de agua en cada zona		
		1ª	2ª	3ª
120 - 250 - 380	47,67%	6,09	9,01	6,98

Los resultados de los análisis térmicos (DSC y TG) mostrados en la figura 10 dejan ver que alrededor de los 400ºC se registra una pérdida de masa constante, relacionada con la descomposición de compuestos volátiles, la deshidratación y deshidroxilación de la red del hidroxihidrogel. Dando paso a la formación de enlaces tipo oxo entre los metales presentes: magnesio, aluminio y silicio (Mg, Al, Si).

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) muestra diferentes cambios térmicos asociados a fenómenos físicos y químicos tal como: deshidratación, descomposición, cristalización, fusión y otros descritos en la tabla 13. En la gráfica DSC

se observa que a 150ºC ocurre un cambio endotérmico asociado al fenómeno de deshidratación; a partir de 400ºC se presentan otros cambios similares correspondientes a vaporizaciones y descomposición de los grupos hidroxilo presentes en la muestra de análisis. Los cambios exotérmicos que se registran a 573ºC y 1300ºC podrían estar relacionados a la cristalización del α–cuarzo y α–alúmina respectivamente. El cambio exotérmico a 1168,9ºC se refiere a la cristalización de la cordierita y el fenómeno endotérmico a 1455,2ºC a la fusión de la misma [1, 4, 8].

A partir del análisis anterior se definió realizar el tratamiento hidrotermal a 200ºC ya que previo a esta temperatura se da una pérdida pequeña de agua del sistema, permaneciendo allí otra cantidad acuosa la cual mantiene la estructura y predispone las materias primas para una mejor reacción. Asimismo se decidió incluir en el tratamiento térmico una etapa sostenida a 400ºC durante 3 horas, esto para permitir la liberación lenta y controlada del agua y algunos compuestos orgánicos presentes en la estructura hidroxihidrogel.

3.1.1.2 Difracción de rayos X.

Los resultados de difracción de rayos X se analizan de modo comparativo con los patrones de referencia mostrados en la figura 11, para la cordierita y la safirina.

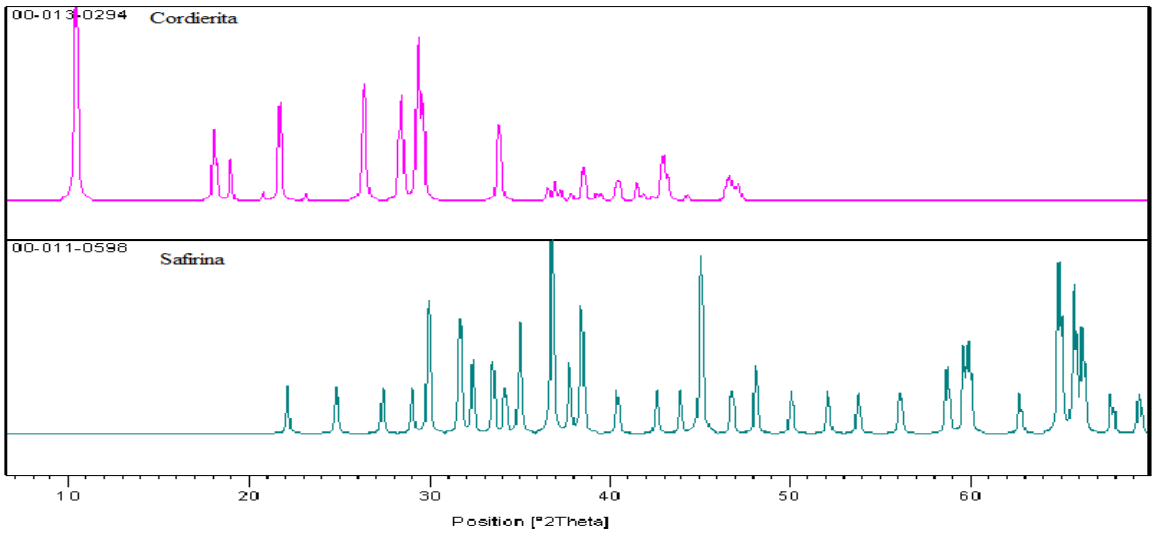


Figura 11. Difractogramas de referencia para cordierita (00-013-0294) y safirina (00-011-0598). Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.

A continuación se muestran los resultados de difracción de rayos X realizados a las muestras presentadas en la tabla 8 para la síntesis de cordierita a 1150ºC, 1300ºC y 1350ºC. La notación utilizada en dichas figuras para identificar los difractogramas es:

CH◆___h x ✚___ºC x ◣___h

Temperatura de tratamiento hidrotermal, 200ºC.
◆ Tiempo del tratamiento hidrotermal, horas.
✚ Temperatura del tratamiento térmico, ºC.
◣ Tiempo del tratamiento térmico, horas.

Así CH18hx1150ºCx4h corresponde al resultado de difracción de rayos X realizado al material obtenido a condiciones de tratamiento hidrotermal de 200ºC durante 18 horas y tratamiento térmico a 1150ºC durante 4 horas.

Síntesis a 1150ºC.

En la figura 12 se presentan los difractogramas correspondientes a la síntesis a realizada a 1150ºC. Éstos presentan mayor coincidencia con el patrón de referencia de la safirina ($4MgO.5Al_2O_3.2SiO_2$). Lo anterior indica que con las materias primas utilizadas, realizando tratamiento hidrotermal y tratamiento térmico a 1150ºC, se obtiene principalmente la fase safirina.

Independientemente de las condiciones hidrotermales y térmicas utilizadas, la temperatura de 1150ºC es insuficiente para la formación de cordierita como fase única. En el análisis se observan varios picos correspondientes a los picos de la cordierita (10,4º. 21,7º. 26,4º. 28,4º. (2Θ)), esto se da bajo las condiciones de síntesis de tratamiento térmico a 1150ºC durante 4 horas, más notoriamente bajo tratamiento hidrotermal a 200ºC durante 18 horas.

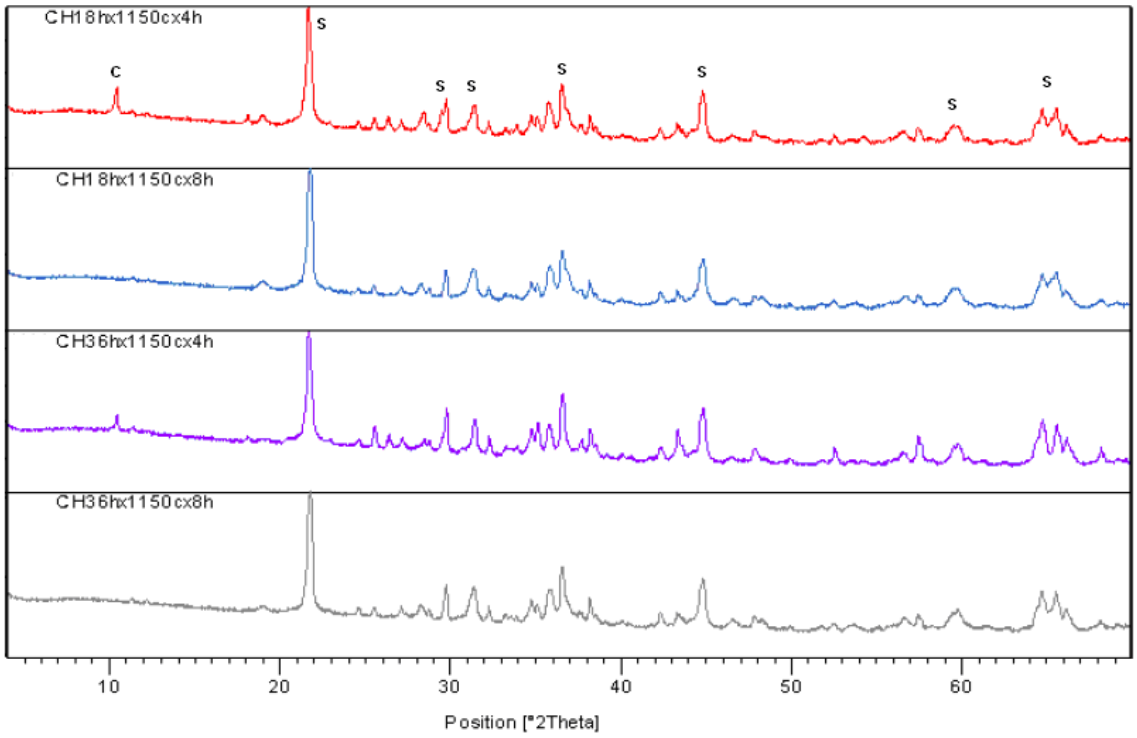


Figura 12. Difractograma del material obtenido a 1150ºC, a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal. **C**: Cordierita. **S**: Safirina.

Síntesis a 1300ºC.

En la figura 13 se muestran los difractogramas para la síntesis a condiciones de tratamiento térmico de 1300ºC, los cuales en comparación con los patrones de referencia (figura 11), presentan coincidencia con la cordierita.

Al comparar los dos difractogramas superiores de la figura 13, correspondiente a la síntesis bajo tratamiento hidrotermal de 18 horas, se observa una mejor definición de los picos de difracción cuando se realiza tratamiento térmico durante 4 horas.
Sin embargo, el hecho contrario se da cuando se comparan dos difractogramas inferiores de la figura 13, es decir bajo tratamiento hidrotermal de 36 horas. Allí se observa que las señales de difracción son más definidas cuando se realiza tratamiento térmico durante 8 horas.

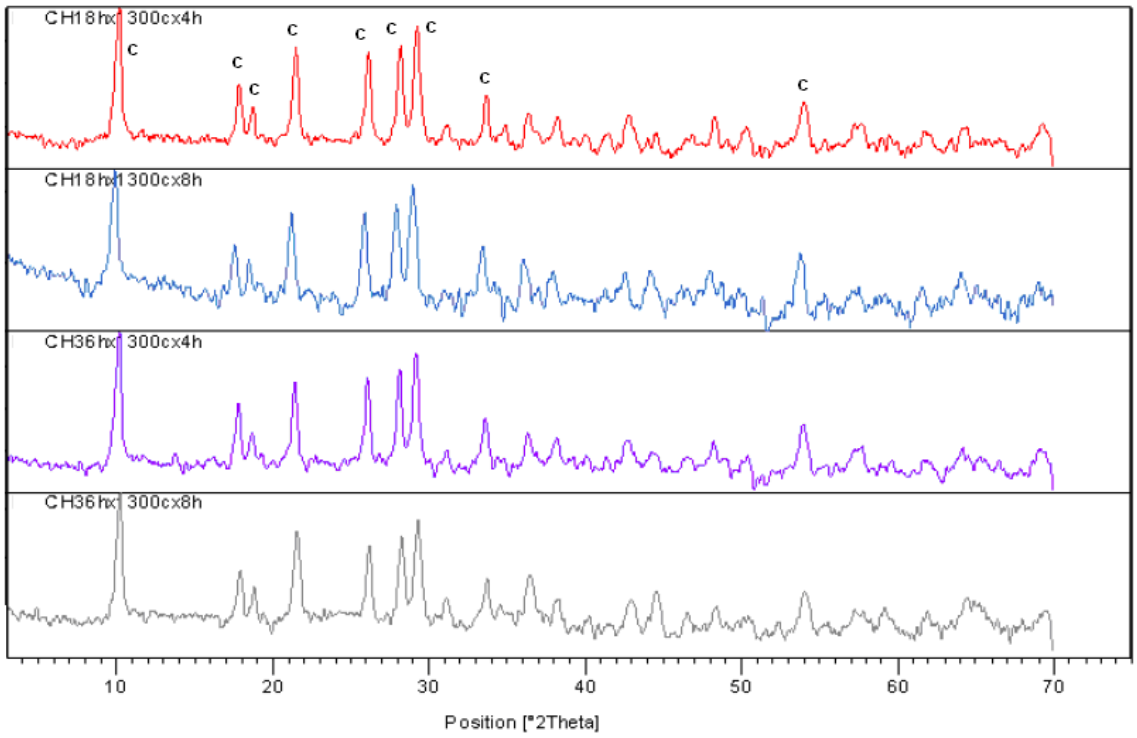


Figura 13. Difractograma del material obtenido a 1300ºC, a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal. **C**: Cordierita.

En la figura 14 se presenta la superposición de los difractogramas a 1300ºC, con tratamientos hidrotermales y térmicos respectivos a 18 - 4 horas y 36 - 8 horas, en primera instancia no representa una diferencia significativa. Ambas condiciones pueden considerarse para la síntesis de cordierita a la temperatura 1300ºC, a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal. Sin embargo, desde el criterio de menor consumo energético para la síntesis del material a 1300ºC, las condiciones más adecuadas son tratamiento hidrotermal a 200ºC durante 18 horas y tratamiento térmico durante 4 horas.

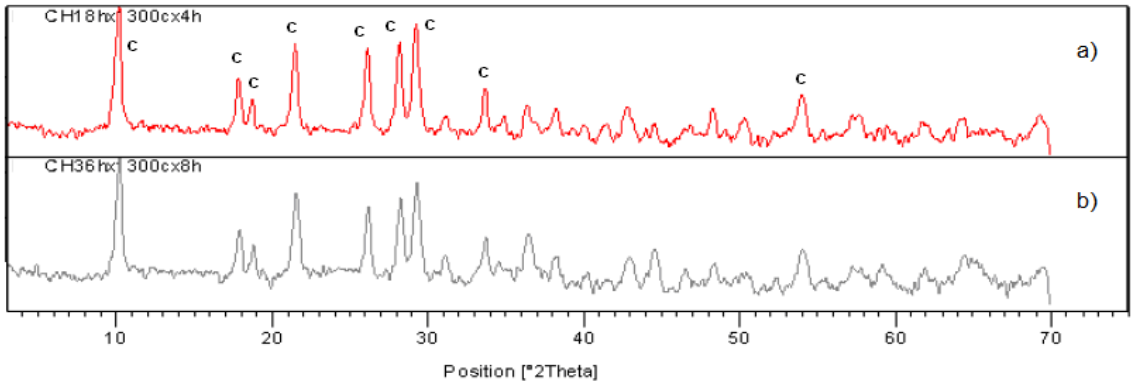


Figura 14. Superposición de los difractogramas del material obtenido a 1300ºC, bajo condiciones hidrotermales y térmicas respectivas: a) 18 – 4 horas y b) 36 – 8 horas. **C**: Cordierita.

Síntesis a 1350ºC.

En la figura 15 se muestran los resultados de difracción de rayos x para la síntesis de cordierita a 1350ºC, los cuales al ser comparados con los patrones de referencia (figura 11), presentan gran similitud con la cordierita.

Los difractogramas de la figura 15 entre sí presentan una aproximación muy amplia en cuanto a los picos presentes en cada uno de éstos. Aunque en dicha figura no se detalla, los datos de análisis muestran que la intensidad de los picos del material con tratamiento hidrotermal de 36 horas y térmico de 8 horas son aproximadamente 25% menores que los otros tres difractogramas.

Según lo anterior y al observar los dos difractogramas superiores de la figura 15, las condiciones hidrotermales a 200ºC durante 18 horas con tratamiento térmico durante 4 y 8 horas son las adecuadas para la obtención de cordierita a 1350ºC. Con base en el criterio de menor consumo energético, se tendrían que las condiciones para la síntesis de cordierita a 1350ºC son: tratamiento hidrotermal a 200ºC durante 18 horas y tratamiento térmico durante 4 horas.

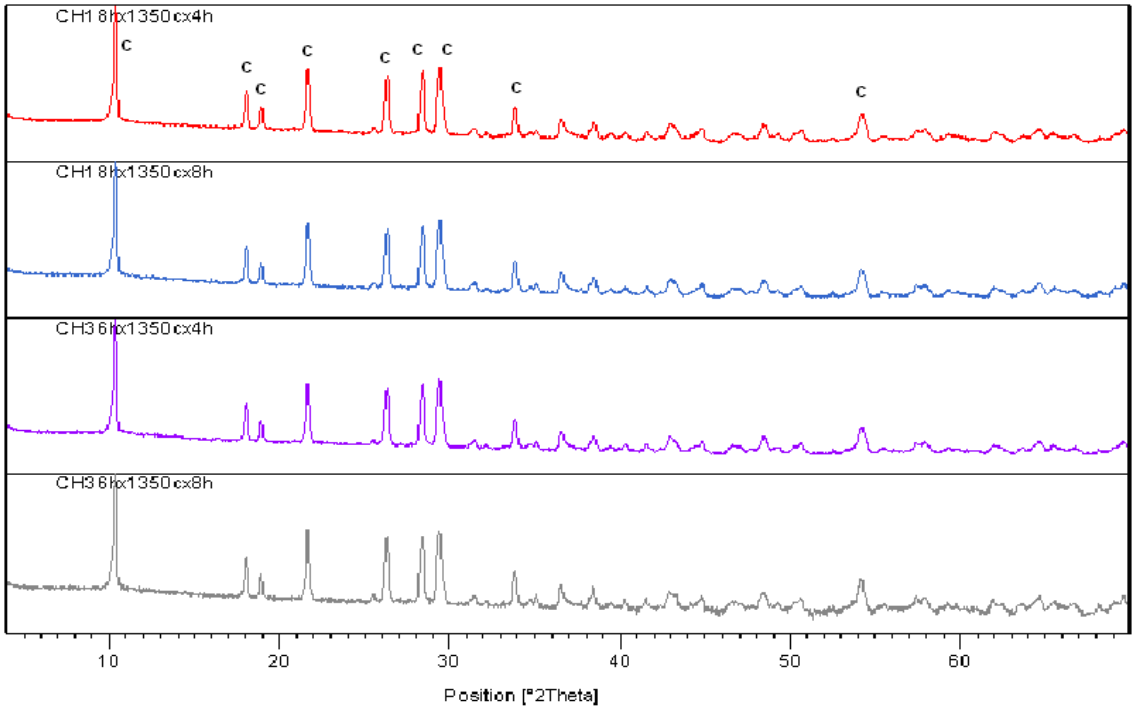
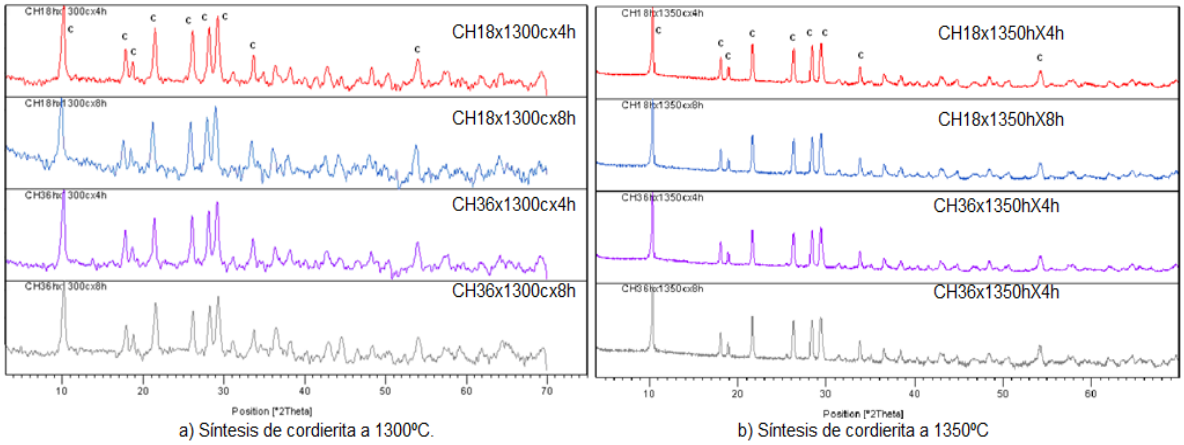


Figura 15. Difractograma del material obtenido a 1350ºC, a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal. **C**: Cordierita.

En la figura 16 se comparan los resultados de difracción obtenidos para la síntesis de cordierita a 1300ºC y 1350ºC manteniendo iguales los tiempos hidrotermales y térmicos. Se observa que el material de cordierita obtenido a la temperatura de 1350ºC presenta mayor cristalinidad; ello apoyado en la definición e intensidad de los picos o señales de difracción.



a) Síntesis de cordierita a 1300ºC. b) Síntesis de cordierita a 1350ºC

Figura 16. Comparación de los difractogramas de los materiales obtenidos a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal; a) 1300ºC y b) 1350ºC. **C**: Cordierita.

Evolución del material con el aumento de la temperatura.

Utilizando lo descrito anteriormente y teniendo en cuenta solamente las condiciones de menor consumo de energía (tratamiento hidrotermal a 200ºC durante 18 horas, y térmico durante 4 horas), en la figura 17 se presenta la evolución del material a medida que se trata térmicamente a 1150ºC, 1300ºC y 1350ºC.

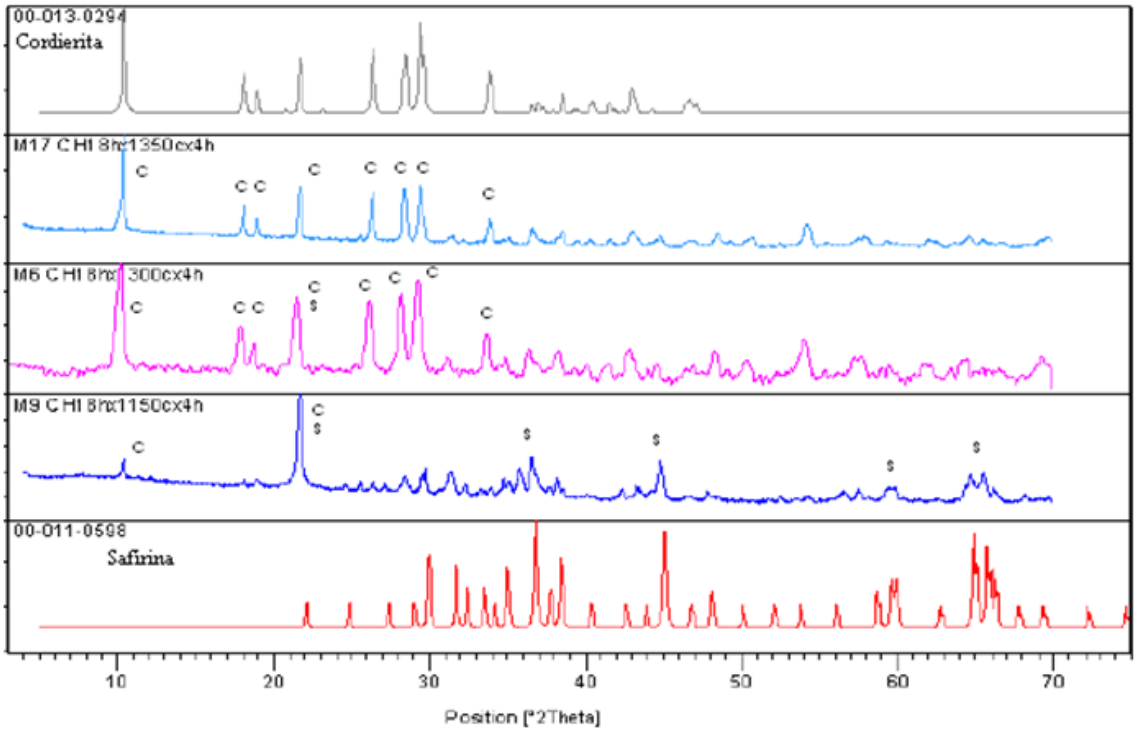


Figura 17. Evolución de las fases cristalinas bajo condiciones hidrotermales: 200ºC durante 18 horas, y térmicas: 1150ºC, 1300ºC y 1350ºC durante 4 horas. Comparación con los patrones de referencia de cordierita (**C**) (00-013-0294) y safirina (**S**) (00-011-0598). Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.

A partir de la figura 17 se puede evidenciar la formación de safirina a 1150ºC y el proceso de transformación de esta en cordierita al aumentar la temperatura de tratamiento térmico a 1300ºC. Asimismo se observa el proceso de cristalización de la cordierita entre 1300ºC y 1350ºC.

En la tabla 15 se especifican las mejores condiciones para la obtención de cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal. Éstos materiales se utilizan posteriormente para mostrar el uso potencial de la cordierita en la elaboración de los materiales compuestos cordierita - mullita y la fabricación de soportes catalíticos; las metodologías utilizadas se describieron previamente en el capítulo 2, numeral 2.3 pruebas para aplicaciones potenciales.

Tabla 15. Condiciones de síntesis de cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal.

Muestra	Tratamiento hidrotermal		Tratamiento térmico	
	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
CH18hx1300cx4h	200	18	1300	4
CH18hx1350cx4h	200	18	1350	4

A continuación se realiza una descripción física del material durante la síntesis, en las etapas de mezclado, tratamiento hidrotermal y tratamiento térmico. Posterior a la etapa de mezclado de las materias primas se observa un material poco fluido; después del tratamiento hidrotermal se ve el material conformado en una pieza en forma rocosa el cual se desagrega fácilmente mediante molienda manual. Realizado el tratamiento térmico se detallan granos porosos de cordierita. En el transcurso de la síntesis el material permanece de color blanco, característico de todas las materias primas utilizadas. Lo descrito aplica para el material logrado a 1300ºC y 1350ºC.

Los materiales de cordierita obtenidos a 1300ºC y 1350ºC como se denominará en adelante haciendo referencia a las condiciones mostradas en la tabla 15, se han caracterizado complementariamente mediante difracción de rayos X con análisis de datos por refinamiento Rietveld, fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica de barrido; dicha caracterización se presenta a continuación.

Difracción de rayos X con refinamiento Rietveld.

Las figuras 18 y 19 muestran respectivamente de forma gráfica el refinamiento Rietveld realizado a las muestras cordierita a 1300ºC y 1350ºC. La convención utilizada en este análisis es:

- Y obs. Los puntos rojos corresponden al valor de la intensidad observada en cada posición de 2θ (eje y), obtenidos en el análisis de difracción de rayos X.
- Y calc. La línea negra continua corresponde al valor de la intensidad calculado con base en un patrón teórico de un difractograma obtenido a partir de los datos cristalográficos de las fases presentes en la muestra.
- La línea azul corresponde a la diferencia entre el patrón teórico y el de la muestra (Y obs - Y calc).
- Las líneas verticales verdes corresponden a las reflexiones teóricas de cada una de las fases, que serían las posiciones cristalográficas de los planos según la ley de Bragg [53].

En las figuras 18 y 19 las líneas verdes hacen referencia en orden descendente a las fases: cordierita, α-alúmina, espinela y safirina.

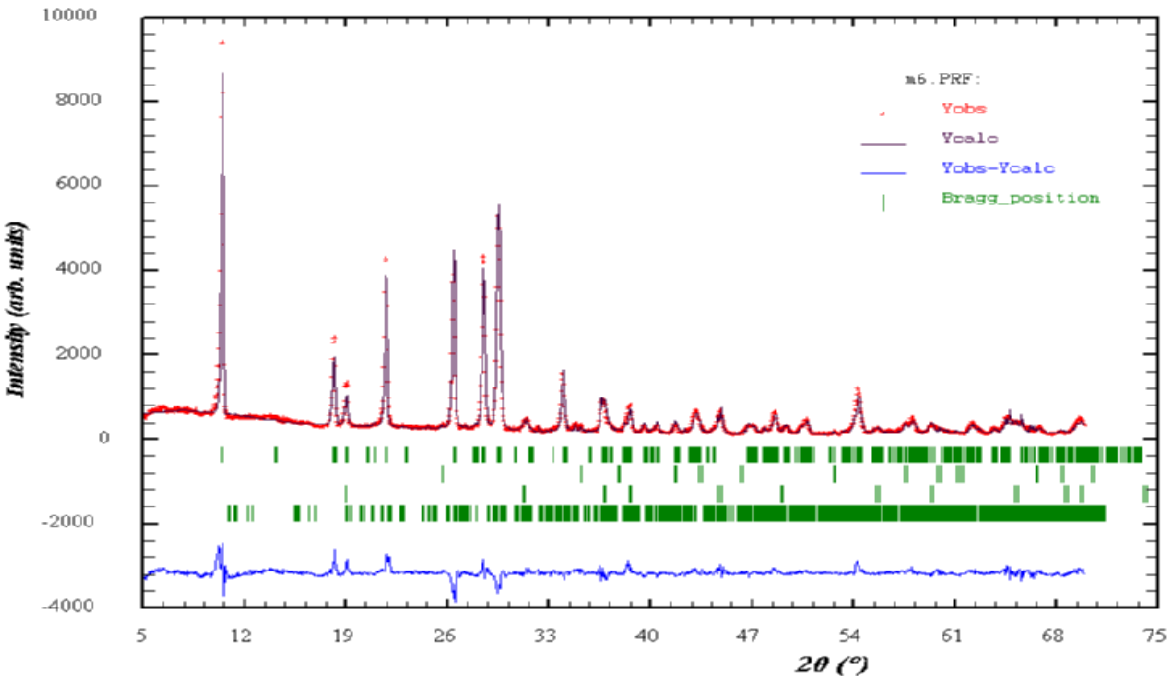


Figura 18. Refinamiento Rietveld de la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal a 1300ºC.

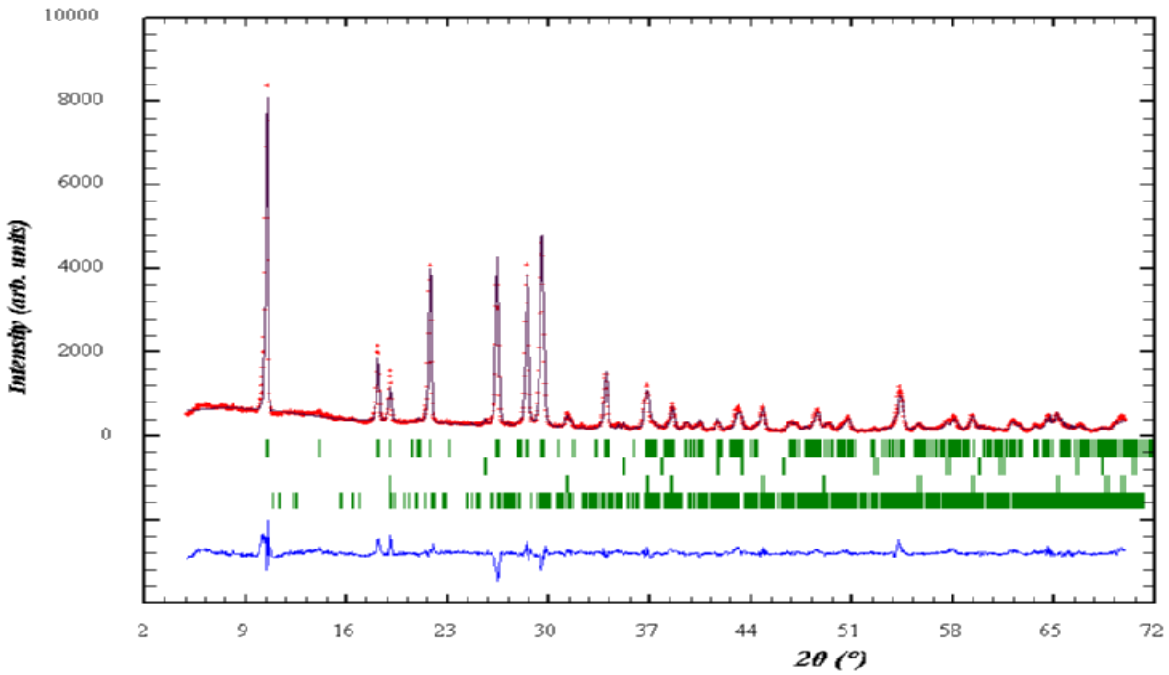


Figura 19. Refinamiento Rietveld de la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal a 1350ºC.

Analizando la línea azul del refinamiento Rietveld que representa la diferencia entre la muestra analizada y el patrón de referencia, se observa que los materiales obtenidos a 1300ºC y 1350ºC son muy semejantes. El resultado de difracción a 1350ºC tiene un mejor acercamiento al patrón de difracción calculado (Y calc), ya que la línea azul se hace más plana.

La realización del análisis de datos por refinamiento estructural Rietveld también permitió cuantificar el contenido en la muestra de las fases: cordierita, α-alúmina, espinela y safirina. Los resultados de ello se muestran en la tabla 16.

En la tabla 16 se detalla que para ambas condiciones de síntesis (1300ºC y 1350ºC), la cordierita contenida en la muestra es la fase principal con más del 80%. A la vez se identifica que el contenido de α-alúmina es igual en ambas muestras, lo cual posiblemente corresponda a un exceso de la materia prima gel de hidróxido de aluminio.

A medida que se aumenta la temperatura de síntesis de cordierita de 1300ºC a 1350ºC, se observa aumento de fase espinela y disminución de safirina, lo cual podría verse como

la transformación de safirina en espinela ya que las cantidades de disminución del primero y aumento del otro son parecidas [97].

Tabla 16. Análisis cuantitativo de fases presentes, mediante refinamiento Rietveld para la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal a 1300ºC y 1350ºC.

Fases presentes	**Cordierita a 1300ºC**	**Cordierita a 1350ºC**
Cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)	83,2%	82,1%
α-Alúmina (Al_2O_3)	2,6%	2,6%
Espinela ($MgAl_2O_4$)	7,3%	11,3%
Safirina ($Mg_4Al_{10}Si_2O_{23}$)	6,7%	3,9%

3.1.1.3 Fluorescencia de rayos X.

Los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X realizados a la cordierita obtenida a 1300ºC y 1350ºC se presentan en la tabla 17. Ambas muestras son muy similares en cuanto al porcentaje de MgO, Al_2O_3 y SiO_2, sin embargo la cordierita a 1300ºC se acerca más a la composición teórica del material: 13,8% MgO, 34,8% Al_2O_3 y 51,4% SiO_2 [3, 4, 20].

Tabla 17. Análisis químico de cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal, a 1300ºC y 1350ºC.

	Cordierita a 1300ºC	**Cordierita a 1350ºC**
Analito	**Concentración**	**Concentración**
Na_2O	0,10%	0,03%
MgO	11,57%	10,60%
Al_2O_3	36,06%	36,03%
SiO_2	51,65%	52,77%
K_2O	0,04%	<0,00
CaO	0,14%	0,16%
TiO_2	0,45%	0,41%
Fe_2O_3	<0,00	<0,00

Lo anterior también se observa de forma gráfica en la figura 20 mediante la ubicación de los resultados composicionales de la tabla 17 en el diagrama de fases del sistema ternario MgO - Al_2O_3 - SiO_2. Allí se visualiza que el material obtenido a 1300ºC tiene una composición más cercana a la teórica. Tanto en la tabla 17 como en la figura 20 se observa que al aumentar la temperatura de síntesis de 1300ºC a 1350ºC se da la pérdida de MgO y el enriquecimiento de SiO_2.

La presencia de óxidos metálicos como impurezas en la cordierita a 1300ºC y 1350ºC puede deberse a la presencia de Na_2O en la materia prima gel de hidróxido de aluminio el cual es obtenido mediante el proceso Bayer. La presencia de K_2O y CaO puede explicarse por la sustitución catiónica del sodio con cationes de potasio y calcio (K^+, Ca^{2+}) los cuales pueden estar contenidos en el agua utilizada en la etapa de mezclado y probablemente en las materias primas gel de hidróxido de aluminio y magnesio. La existencia de TiO_2 y Fe_2O_3 puede atribuirse a la fijación de estos como impureza durante la etapa de mezclado, a causa del equipo utilizado durante el proceso.

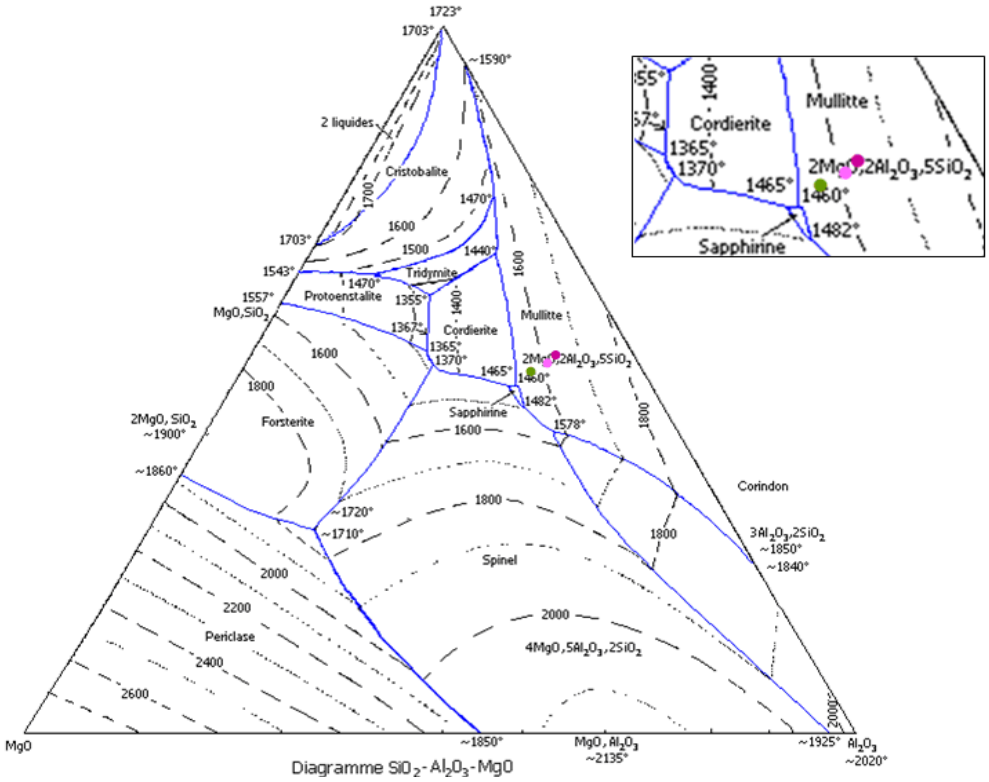
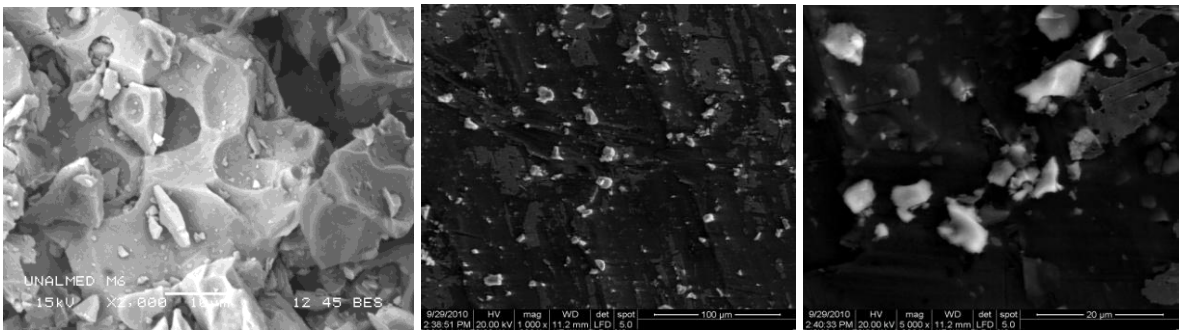


Figura 20. Diagrama de fases del sistema ternario MgO - Al_2O_3 - SiO_2 a 1 atm, con la composición del material obtenido a 1300ºC y 1350ºC. Notación, composición: ● teórica, ●a 1300ºC, ●1350ºC.

3.1.1.4 Microscopía electrónica de barrido.

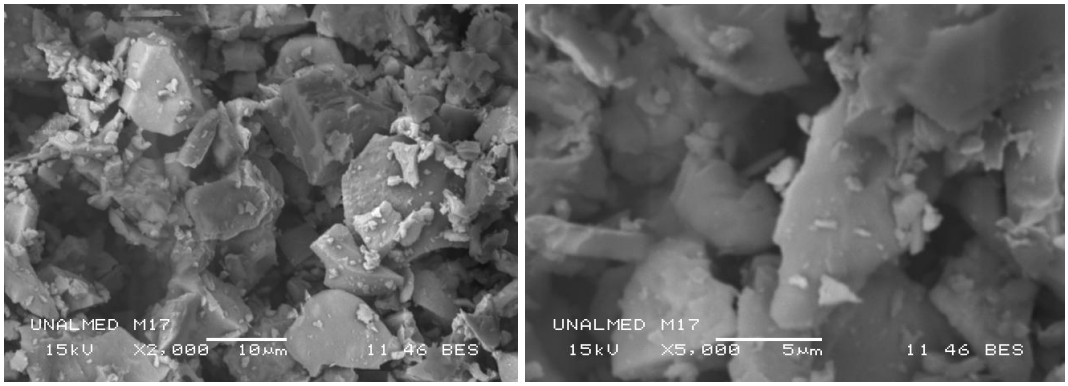
Las imágenes de microscopía electrónica de barrido presentadas en las figuras 22 y 23, muestran las características morfológicas de la cordierita a 1300ºC y 1350ºC, respectivamente.

En la figura 21a), se observa que los granos de cordierita obtenida a 1300ºC tienen un tamaño de partícula que oscilan entre 1µm y 30µm. Su morfología es irregular y asimétrica. En las imágenes de la figura 21b) y 21c) se observan partículas de la misma forma que en la imagen anterior y el tamaño de los granos está por debajo de los 20 µm.



a) b) c)

Figura 21. Imágenes SEM de la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal a 1300ºC. a) 2000x, b) 1000x, c) 5000x.



a) b)

Figura 22. Imágenes SEM de la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal a 1350ºC. a) 2000x, b) 5000x.

En las imágenes de la cordierita obtenida a 1350ºC mostradas en la figura 22, se observan granos irregulares y asimétricos, con tamaño de partícula entre 1µm y 20µm; similares a los observados a 1300ºC.

3.1.2 Cordierita mediante reacción en estado sólido.

Los resultados que se muestran a continuación corresponden a los análisis realizados al material obtenido mediante la ruta de reacción en estado sólido. Se presentan los resultados estructurales de difracción de rayos X con refinamiento Rietveld, y morfológicos a través de las imágenes de microscopía electrónica de barrido.

Difracción de Rayos X.

Los resultados de difracción de rayos X se analizan comparativamente con el patrón de referencia de cordierita mostrado en la figura 23.

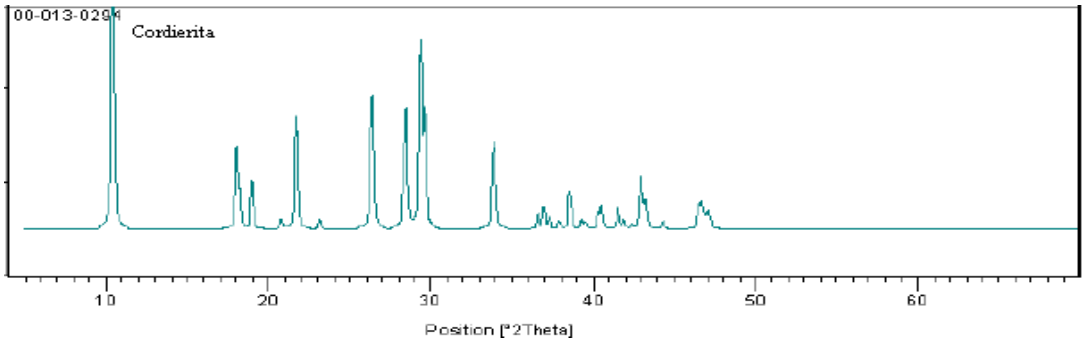


Figura 23. Difractograma de referencia para cordierita (00-013-0294). Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.

En la figuras 24 y 25 se muestran los difractogramas realizados al material obtenido mediante reacción en estado sólido a 1100ºC y 1300ºC; a partir de las materias primas descritas en la tabla 9 y agrupadas como minerales (talco, arcilla, alúmina; figura 24) y óxidos (hidróxido de magnesio, sílice, alúmina; figura 25).

La información mostrada en la figuras 24 y 25 para las muestras logradas mediante la reacción en estado sólido a partir de los dos tipos de materias primas (minerales y óxidos)

a 1100ºC, no reflejan la formación de la cordierita. En dichas muestras se observa la presencia de otras fases tal como cristobalita, espinela y α-alúmina.

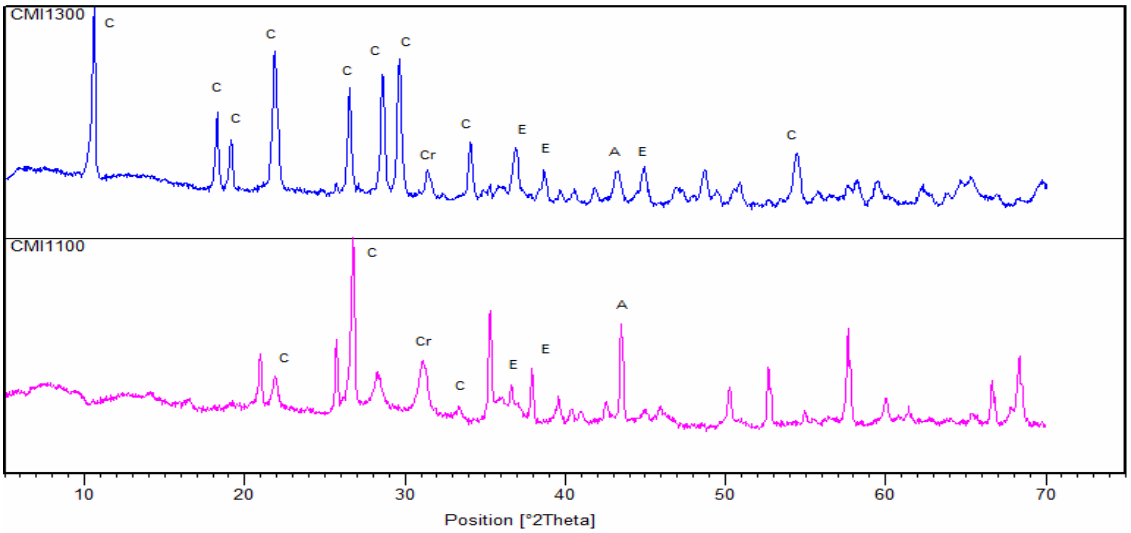


Figura 24. Difracción de rayos X de las muestras de cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a partir de minerales, a 1100ºC (CMI1100) y 1300ºC (CMI1300). **C**: Cordierita. **Cr**: Cristobalita. **E**: Espinela. **A**: α-Alúmina.

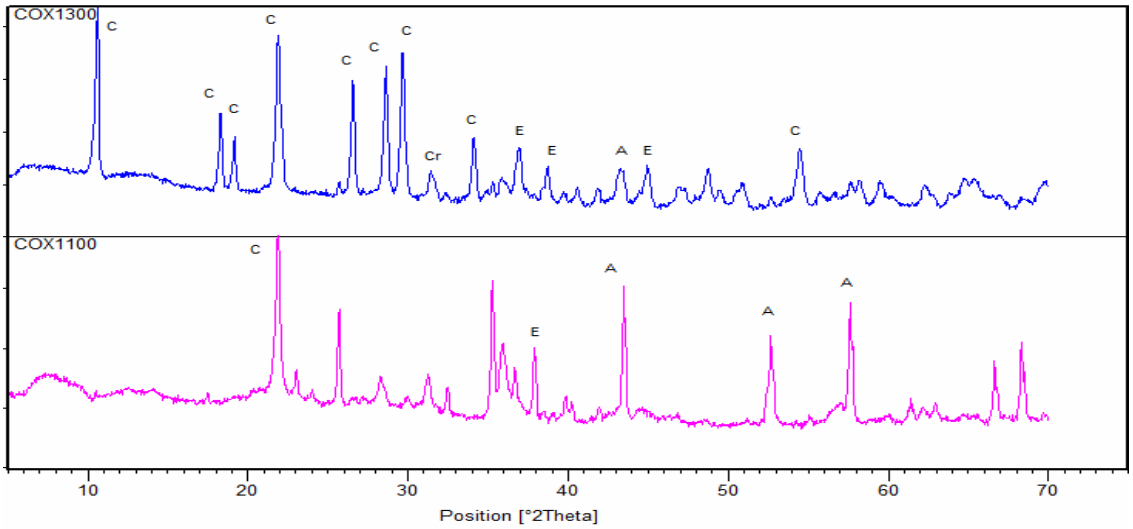


Figura 25. Difracción de rayos X de las muestras de cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a partir de óxidos, a 1100ºC (COX1100) y 1300ºC (COX1300). **C**: Cordierita. **Cr**: Cristobalita. **E**: Espinela. **A**: α-Alúmina.

En comparación con los resultados obtenidos a 1100ºC, los difractogramas a 1300ºC para ambas materias primas (minerales y óxidos) dan cuenta de la presencia de la fase

cordierita. En estos últimos difractogramas se observan algunos picos o señales características del patrón de cordierita mostrado en la figura 23.

A continuación se realiza una descripción del material durante las etapas de molienda en húmedo, secado y tratamiento térmico. Las mezclas preparadas y secas son visualmente diferentes, la de minerales es de color claro mientras que la de óxidos es gris, color característico de la sílice utilizada. Los materiales después del tratamiento térmico presentan colores entre amarillo y blanco, son difíciles de diferenciar. Además el material sometido a 1300ºC es más difícil de desagregar que el obtenido a 1100ºC, ya que el primero se encuentra más sinterizado.

En adelante se hace referencia como cordierita minerales y cordierita óxidos al material obtenido mediante reacción en estado sólido a partir dichas materias primas con tratamiento térmico a 1300ºC durante 2h. La caracterización de estos dos materiales se ha complementado con las técnicas de difracción de rayos X con refinamiento estructural Rietveld y microscopía electrónica de barrido; los resultados de ello se presentan a continuación.

Difracción de rayos X con refinamiento Rietveld.

En las figuras 26 y 27 muestran respectivamente el refinamiento Rietveld realizado a las muestras cordierita minerales y cordierita óxidos. En este caso las líneas verdes hacen referencia en orden descendente a las fases: cordierita, α-alúmina, espinela, safirina y cristobalita.

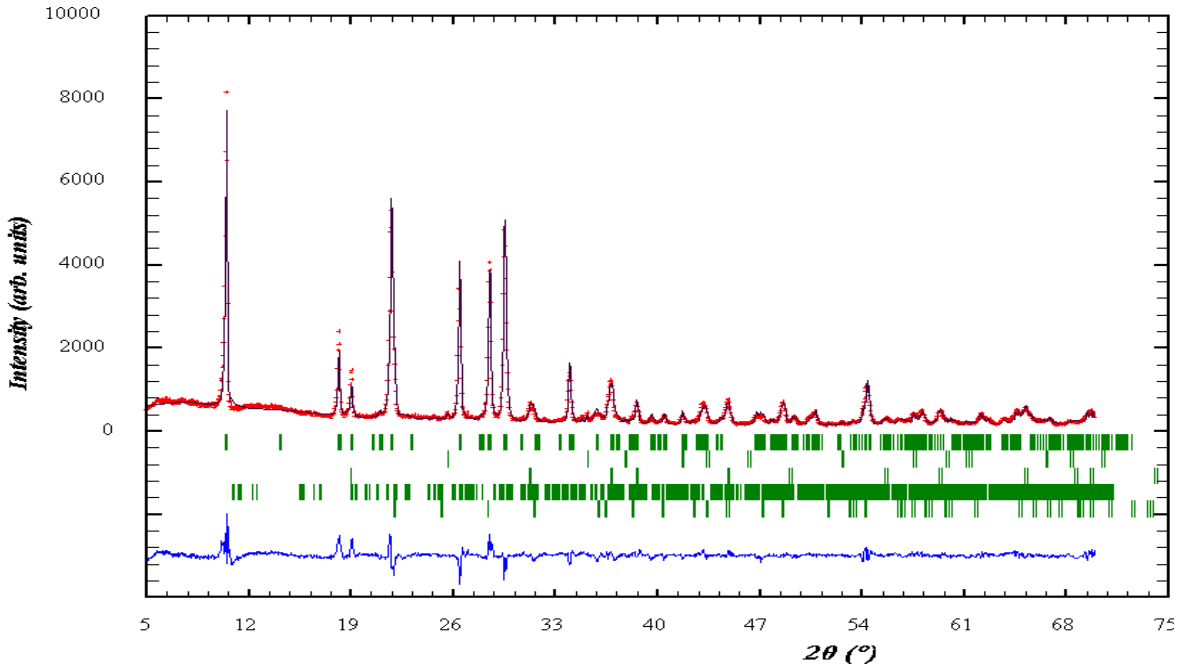
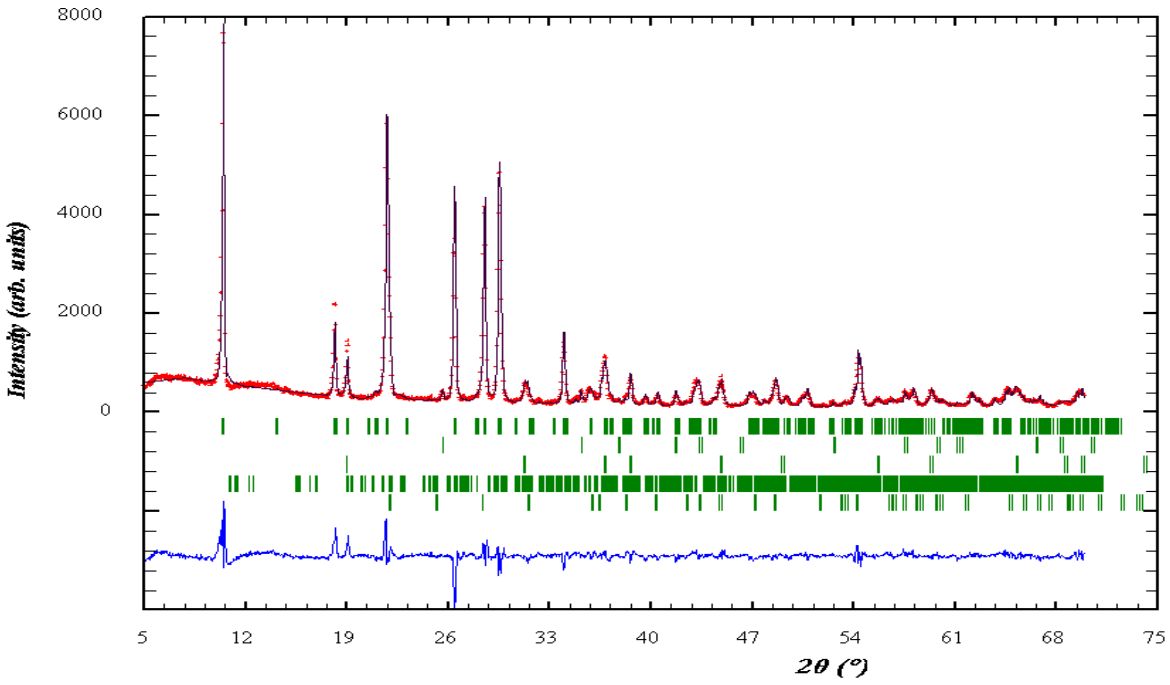


Figura 26. Refinamiento Rietveld de la cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a 1300ºC a partir de materias primas minerales.



b)

Figura 27. Refinamiento Rietveld de la cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a 1300ºC a partir de materias primas óxidos.

Al realizar la superposición de los difractogramas de las figuras 26 y 27 se observa que las lineas azul presentan poca diferencia. Este hecho también se observa al comparar el análisis cuantitativo de las fases: cordierita, α-alúmina, espinela, safirina y cristobalita; el cual se muestra en la tabla 18.

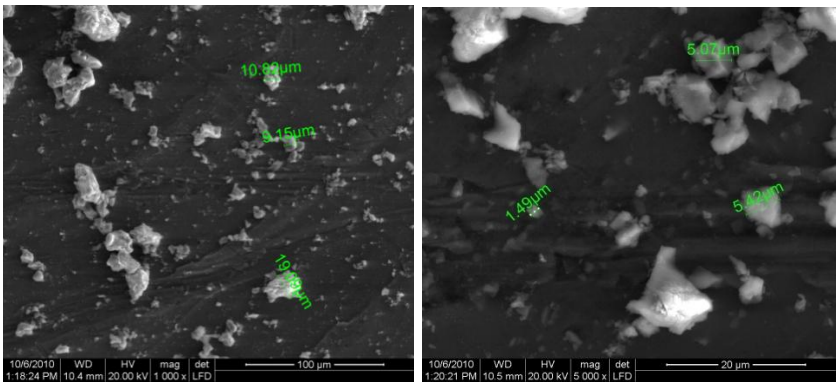
Tabla 18. Análisis cuantitativo de fases de cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a 1300ºC a partir de materias primas minerales y óxidos.

Fases presentes	Cordierita minerales	Cordierita óxidos
Cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$)	70,5%	70,4%
α-Alúmina (Al_2O_3)	2,8%	4,1%
Espinela ($MgAl_2O_4$)	11,0%	9,7%
Safirina ($Mg_4Al_{10}Si_2O_{23}$)	2,9%	3,3%
Cristobalita (SiO_2)	12,8%	12,5%

En la tabla 18 se nota que la reacción en estado sólido de materias primas minerales y óxidos a 1300ºC conduce a la formación de cordierita como fase principal, donde el contenido de esta en las muestras analizadas es similar y está alrededor del 70,5%. A la par se identifica en ambas muestras un contenido similar de safirina y cristobalita; y diferencias más notorias en cuanto al contenido de α-alúmina y espinela.

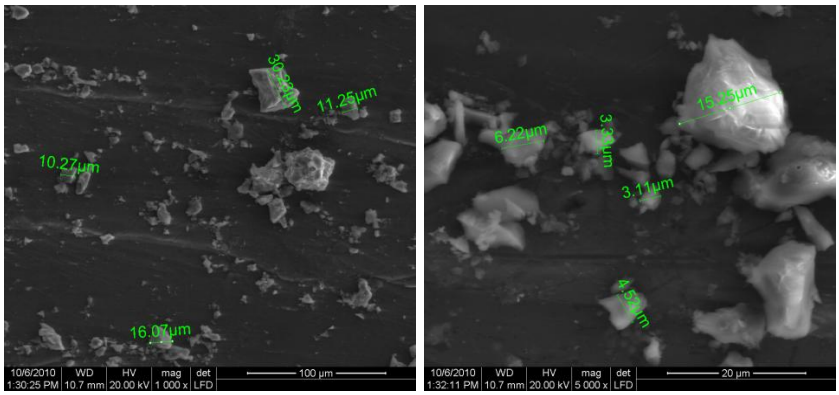
Microscopía electrónica de barrido.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido correspondientes a la cordierita obtenida a 1300ºC a partir de minerales y óxidos se presentan respectivamente en las figuras 28 y 29. En dichas imágenes se detallan granos con morfología irregular y asimétrica; el tamaño de los granos fotografiados es inferior a 30µm tal como se visualiza en las figuras 28b) y 29b).



a) b)

Figura 28. Imágenes SEM de la cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a 1300ºC a partir de minerales. a) 1000x, b) 5000x.



a) b)

Figura 29. Imágenes SEM de la cordierita obtenida mediante reacción en estado sólido a 1300ºC a partir de óxidos. a) 1000x, b) 5000x.

3.1.3 Comparación de la cordierita obtenida por las dos rutas de síntesis.

A continuación se comparan algunos aspectos de los resultados presentados de la obtención de cordierita a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal y mediante la reacción en estado sólido de materias primas minerales y óxidos.

Fue posible obtener cordierita mediante ambas rutas a la temperatura de 1300ºC; durante 4h para la ruta a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal, y durante 2 h mediante la vía de reacción en estado sólido. Lo anterior colocaría la ruta de reacción en estado sólido en mejor lugar que la otra ruta ya que demanda menos consumo energético

(ahorro térmico de 2 horas a 1300ºC). Sin embargo, si en cuanto a consumo de energía se refiere, la ruta de hidroxihidrogeles requiere de menor tiempo de molienda, aventajando en este caso a la ruta tradicional.

Aunque lo anterior no es un criterio concluyente para determinar la mejor ruta para la síntesis de cordierita, se nota una gran diferencia entre ambos métodos en cuanto a la cantidad presente de cordierita en el material obtenido. Mientras que por la ruta de reacción en estado sólido se logra 70,5% de la fase cordierita, utilizando la ruta de los hidroxihidrogeles se obtiene más del 80% de contenido de la misma. En ambas rutas además de la cordierita se presentan las fases: α-alúmina, espinela y safirina, ello podría ser fruto de transformaciones inconclusas hacia la cordierita, o secundarias de las materias primas.

En lo concerniente a la morfología del material, por ambas rutas de síntesis se evidenciaron partículas irregulares y asimétricas, con tamaño de partícula por debajo de 30μm (con base en los granos fotografiados).

3.2 OBTENCIÓN DE MULLITA.

A continuación se presentan los resultados y la discusión de éstos referente a la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles mediante la metodología descrita en el capítulo anterior (numeral 2.2.1). Seguidamente se muestran los resultados de la caracterización realizada a la mullita comercial descrita previamente (numeral 2.2.2).

3.2.1 Mullita a partir de hidroxihidrogeles.

Los resultados que se muestran en este aparte son los obtenidos para la síntesis de mullita utilizando la ruta a partir de hidroxihidrogeles. A continuación se presentan los resultados estructurales medidos por difracción de rayos X con refinamiento Rietveld. Seguidamente se muestran los resultados del análisis químico realizado por fluorescencia de rayos X y finalmente se presentan las imágenes morfológicas logradas mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido.

Difracción de rayos X.

En la figura 30 se presentan los resultados de difracción de rayos X de la mullita obtenida por la metodología descrita en el capítulo anterior a 1500ºC. A la vez en dicha figura se muestran los patrones de referencia tomaros para la mullita y la α-alúmina.

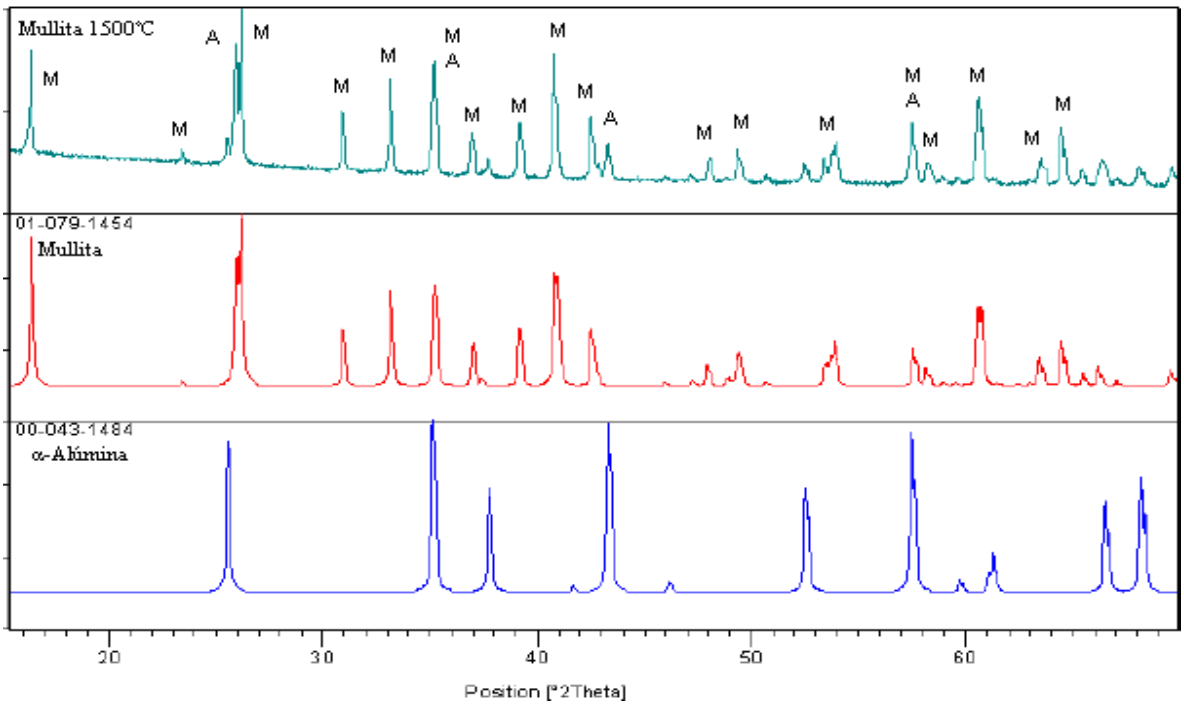


Figura 30. Difracción de rayos X de la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles a 1500ºC (Mullita 1500ºC) y los patrones de referencia de mullita (**M**) 01-079-1454 y la α-alúmina (**A**) 00-043-1484. Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.

En la figura 30, se observa una coincidencia alta de los picos del material obtenido a 1500ºC con el patrón de mullita y la presencia de algunos picos de α-alúmina. Esta último puede atribuirse a la falta de dispersión de las materias primas o al posible exceso de la materia prima fuente de Al_2O_3; lo cual conduciría a la deshidratación y transformación del material primario hasta la fase α-alúmina [53, 57]. Los resultados obtenidos están acorde a los presentados en estudios anteriores en los cuales se fundamentó la metodología utilizada [52, 53, 57, 91]. A partir de estos resultados se presenta el análisis cuantitativo de las fases presentes mediante la herramienta de análisis de datos de refinamiento estructural Rietveld.

Difracción de rayos X con refinamiento Rietveld.

En la figura 31 se presenta el refinamiento Rietveld realizado a la mullita obtenida a 1500ºC. En este caso las líneas verticales verdes superiores corresponden a la fase mullita y las inferiores a la α-alúmina.

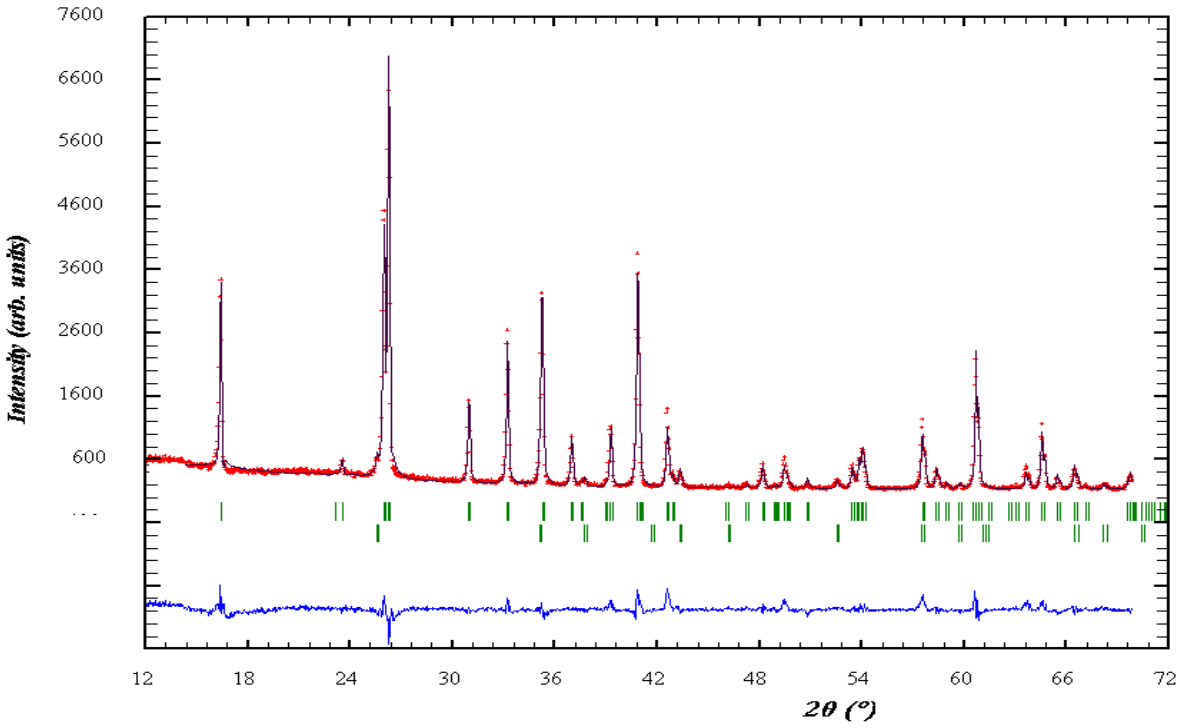


Figura 31. Refinamiento Rietveld de la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles a 1500ºC.

Los resultados de la cuantificación de las fases mullita y α-alúmina se presentan en la tabla 19. Allí se nota que el material obtenido posee alrededor de 94% de la fase deseada.

Tabla 19. Análisis cuantitativo de fases presentes de la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles a 1500ºC.

Fases presentes	**Mullita a 1500ºC**
Mullita ($3Al_2O_3.2SiO_2$)	94,1%
α-Alúmina (Al_2O_3)	5,9%

Fluorescencia de rayos X.

En la tabla 20 se presentan los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X realizados a la mullita obtenida a 1500ºC. Éstos resultados en comparación con la composición teórica de la mullita ($3Al_2O_3.2SiO_2$) la cual varía desde 71,8% hasta 74% de Al_2O_3 [3] ratifican la identidad del material obtenido. En este análisis al igual que los realizados a la cordierita, se detectan las trazas o impurezas de óxidos metálicos mencionadas y explicadas previamente.

Tabla 20. Análisis químico de mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles a 1500ºC.

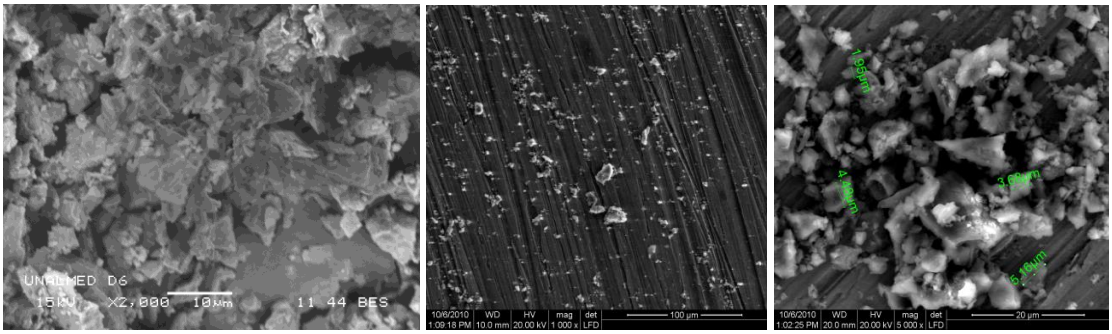
	Mullita a 1500ºC
Analito	**Concentración**
Na_2O	<0,00
MgO	0,41%
Al_2O_3	71,66%
SiO_2	27,18%
P_2O_5	<0,00
K_2O	0,14%
CaO	0,29%
TiO_2	0,21%
Fe_2O_3	0,10%

Microscopía electrónica de barrido.

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles se presentan en la figura 32. En esta se aprecian granos asimétricos con superficies planas y tamaño de partícula alrededor de 10µm. El material de mullita obtenido presenta morfología similar al obtenido en estudios previos [53].

En comparación con estudios anteriores, el ejercicio de obtención del material por la ruta descrita se ha desarrollado de forma exitosa en tanto se ha logrado la síntesis de mullita. La cantidad de mullita presente en el material final logrado en el presente estudio (94,1%) es menor a la determinada en estudios previos (99,12% [53]). Sin embargo la

composición de la mullita obtenida en el presente es más cercana a la teórica en comparación con la de estudios previos; hecho que puede atribuirse al control realizado en las etapas del proceso de síntesis. En los estudios previos y en el actual, las características morfológicas de las partículas son las mismas.



a) b) c)

Figura 32. Imágenes SEM de la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles a 1500ºC. a) 2000x, b) 1000x, c) 5000x.

3.2.2 Mullita comercial.

A continuación se presentan los resultados correspondientes a la mullita comercial cuyas características fueron presentadas en el numeral 2.2.2. Se muestra consecutivamente los resultados de difracción de rayos X y las imágenes obtenidas mediante Microscopía electrónica de barrido.

Difracción de rayos X.

Los resultados de la difracción de rayos X realizada a la muestra de mullita comercial se presentan en la figura 33 y a la vez se comparan con el patrón de referencia de mullita 01-079-1454.

Mediante el análisis estructural mostrado en la figura 33, se confirma que el material en efecto es mullita. Aunque no se realizó el análisis estructural por refinamiento Rietveld se asume, según lo reportado por el fabricante, que el contenido de dicha fase está entre 90-95%, y la composición es Al_2O_3 72%, SiO_2 20% , según lo reportado por el fabricante [93].

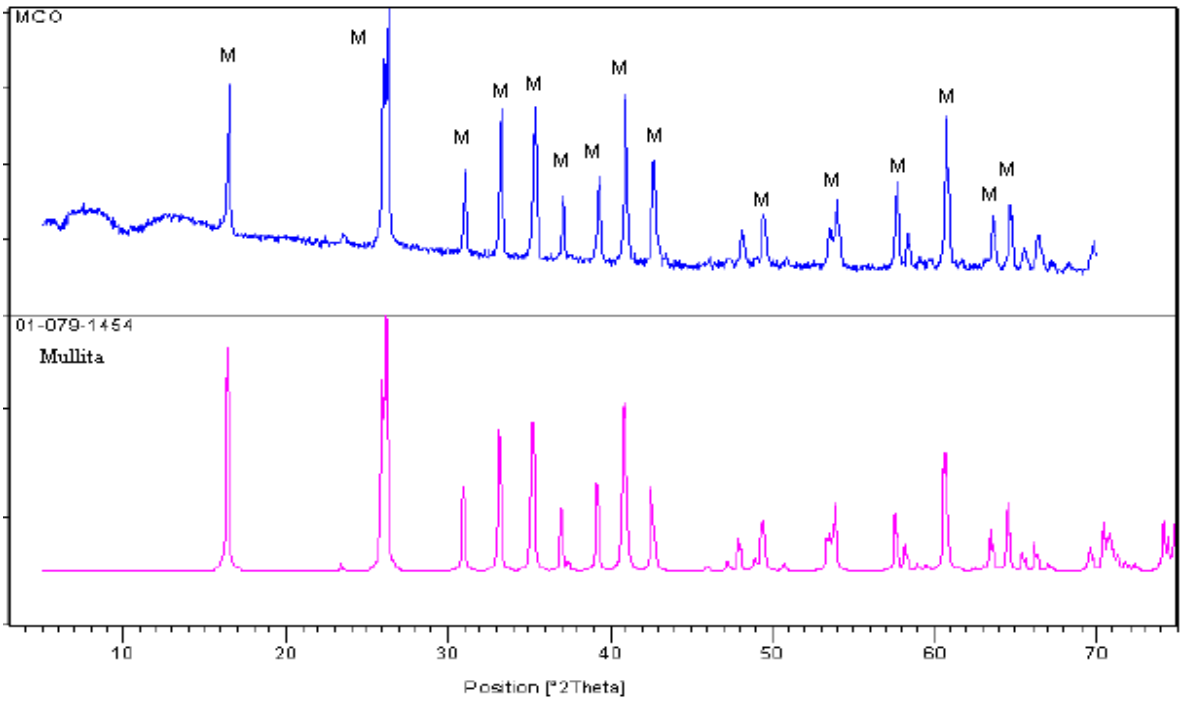
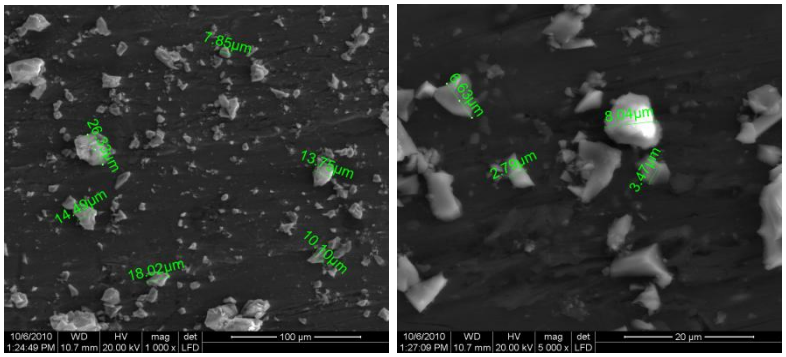


Figura 33. Difracción de rayos X de la mullita comercial (MCO) y el patrón de referencia de mullita (**M**) 01-079-1454. Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.

Microscopía electrónica de barrido.

En la figura 34 se presentan imágenes del análisis de microscopía electrónica de barrido realizado a la mullita comercial; los granos de las imágenes presentadas son irregulares, asimétricos y poseen un tamaño inferior a 26µm.



a) b)

Figura 34. Imágenes SEM de la mullita comercial. a) 1000x, b) 5000x.

3.2.3 Comparación de la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles y el material comercial.

A continuación se comparan algunos aspectos observados en los resultados mostrados para la mullita obtenida a partir de hidroxihidrogeles y los de la mullita comercial.

El material obtenido a partir de hidroxihidrogeles presenta un contenido de mullita de 94,1%, el cual está dentro del rango de mullita reportado por el fabricante del material comercial (90-95%); el contenido de mullita presente en ambas muestras es muy similar.

En cuanto a la composición del material, el obtenido por la metodología desarrollada (Al_2O_3 = 71,66% y SiO_2 = 27,18%) presenta una composición más cercana a la composición teórica de la mullita ($3Al_2O_3.2SiO_2$, [3]), que la reportada por el fabricante del material comercial (Al_2O_3 = 72%, SiO_2 = 20%, [93]).

La mullita obtenida por la ruta de hidroxihidrogeles y la mullita comercial poseen una morfología similar de tipo irregular y asimétrica.

3.3 PRUEBAS PARA APLICACIONES POTENCIALES.

El resultado acertado del presente estudio para la obtención de cordierita ha permitido realizar pruebas preliminares para su aplicación potencial. A continuación se presentan consecutivamente los resultados obtenidos en referencia al uso de la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles en la elaboración del material compuesto cordierita - mullita y de forma individual en la fabricación de monolitos cerámicos.

3.3.1 Elaboración de materiales compuestos cordierita - mullita.

A partir de la cordierita obtenida a 1300ºC (a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal y mediante reacción en estado sólido a partir de minerales y óxidos) y la mullita disponible (obtenida a partir de hidroxihidrogeles y el material comercial), se

procedió a ejecutar la metodología descrita en el capítulo anterior (numeral 2.3.1) para la elaboración de compuestos cordierita - mullita.

Las condiciones de sinterización y materiales utilizados se presentaron previamente en la tabla 12. Los materiales sinterizados se caracterizaron inicialmente en cuanto a porosidad y densidad, esto se presenta a continuación.

3.3.1.1 Medición de densidad y porosidad.

Los resultados de la medida de densidad y porosidad de los sinterizados realizados mediante la metodología descrita en el numeral 2.3.1 se presentan en la tabla 21; explicando que la densidad aparente se refiere al material incluyendo todos los poros y la densidad aparente específica se refiere al material incluyendo solamente los poros cerrados.

Los resultados mostrados en la tabla 21 son similares para los sinterizados de cordierita a 1400ºC que se elaboraron con el material obtenido por reacción en estado sólido tanto de minerales como de óxidos, ambos a 1300ºC. Este hecho se presenta igualmente para los sinterizados de cordierita - mullita a 1400ºC realizados con la cordierita obtenida por reacción en estado sólido y la mullita comercial.

Al observar en la tabla 21 los resultados de los materiales sinterizados a 1400ºC de composición cordierita y cordierita - mullita elaborados con materias primas obtenidas por la ruta química de hidroxihidrogeles, se detalla que éstos poseen menor porosidad, y mayor densidad aparente, en comparación con los demás sinterizados correspondientes. Ello visto desde una aplicación mecánica, los materiales compuestos obtenidos los individuales logrados en este estudio podría tener mejor desempeño medido como dureza Vicker que los demás; ya que la carga aplicada sobre este material podría ser mejor absorbida por el material.

La densidad aparente específica de todos los sinterizados individuales de cordierita y mullita son similares y correspondientes al rango reportado en la literatura para estos materiales: 1,9 – 2,6 g/cm^3 [1, 3, 7, 23] y 3,16-3,22 g/cm^3 [3, 23, 53], respectivamente. Los resultados de la tabla 21 para los sinterizados de mullita a 1500ºC, consideran un

comportamiento similar para los sinterizados elaborados con el material obtenido a partir de hidroxihidrogeles y el material comercial.

Tabla 21. Porcentaje de porosidad y densidad de los materiales sinterizados de cordierita, mullita y el compuesto cordierita - mullita.

Materiales / Condiciones de sinterización	**Materias primas utilizadas**	**% Porosidad**		**Densidad aparente**	
		Promedio	**Desviación estándar**	**Promedio**	**Desviación estándar**
Cordierita	Cordierita (hidroxihidrogeles)	7,96%	0,001	2,370	0,0203
1400ºC x 2 h	Cordierita (estado sólido, minerales a 1300ºC)	17,42%	0,003	2,390	0,0361
	Cordierita (estado sólido, óxidos a 1300ºC)	19,04%	0,007	2,430	0,0196
Mullita	Mullita (hidroxihidrogeles)	23,73%	0,018	2,950	0,0027
1500ºC x 2h	Mullita comercial	24,65%	0,007	3,040	0,0115
Cordierita - mullita (70 - 30%)	Cordierita - mullita (ambas hidroxihidrogeles)	1,21%	0,002	2,470	0,0347
1400ºC x 2h	Cordierita (estado sólido, minerales a 1300ºC) - mullita (comercial)	23,11%	0,001	2,640	0,0199
	Cordierita (estado sólido, óxidos a 1300ºC) - mullita (comercial)	25,01%	0,005	2,580	0,0008

Los sinterizados de cordierita, mullita y cordierita - mullita que presentaron menor porosidad, se caracterizaron estructural y mecánicamente utilizando la difracción de rayos

X y mediante la medida de dureza Vicker. Estos sinterizados, según la tabla 21 y el análisis anterior corresponden a los elaborados con materias primas cordierita y mullita obtenidos por la ruta de hidroxihidrogeles. Éstos materiales presentan una sinterización más temprana, la cual se refleja en la baja porosidad. La caracterización realizada tiene como finalidad identificar las fases presentes y comparar el desempeño mecánico de los materiales individuales y del compuesto cordierita - mullita.

3.3.1.2 Difracción de rayos X.

En la figura 35 se presentan los difractogramas de los sinterizados de cordierita y cordierita - mullita, ambos a 1400ºC y mullita a 1500ºC. Allí mismo se muestran los patrones de referencia presentados anteriormente.

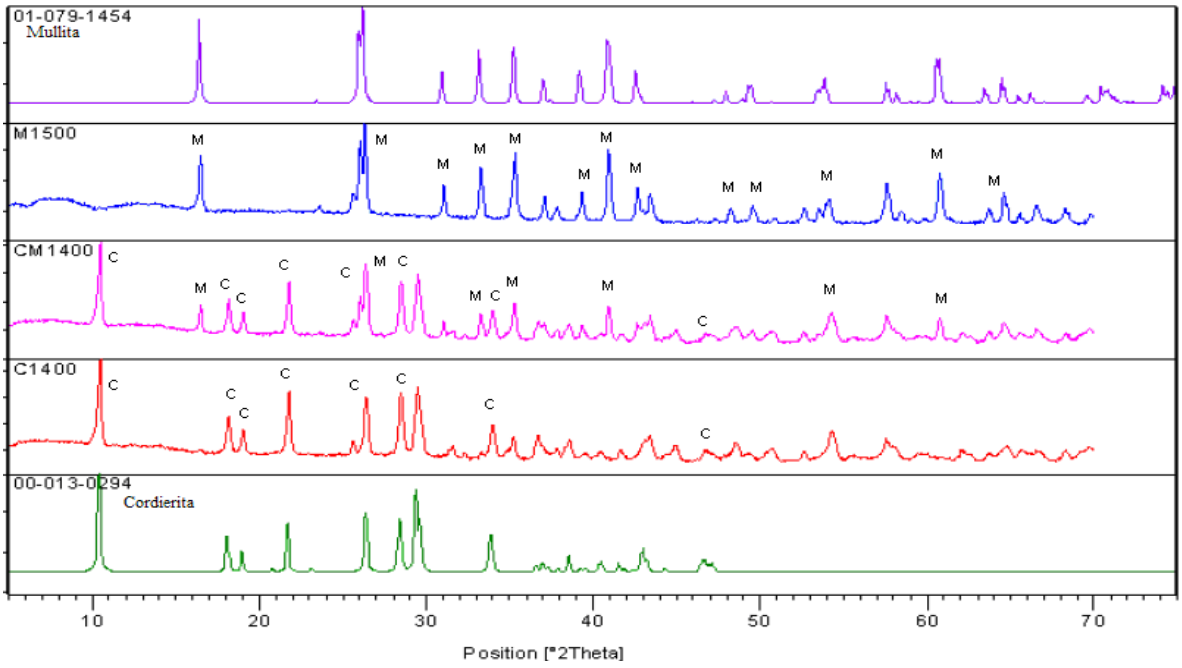


Figura 35. Difracción de rayos X de los sinterizados de mullita (M1500), cordierita - mullita (CM1400) y cordierita (C1400). Y los patrones de referencia de mullita (**M**) (01-079-1454) y cordierita (**C**) (00-013-0924). Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.

En la figura 35 se observa la coincidencia de los picos o señales de cordierita y mullita con sus respectivos patrones de referencia. Asimismo se aprecia en el difractograma del

material compuesto cordierita - mullita los picos principales tanto de la cordierita como de la mullita, dando cuenta de la presencia de las dos fases en el material compuesto.

3.3.1.3 Dureza Vicker.

La medición de la dureza Vicker que se muestra a continuación se realizó a los sinterizados cordierita, mullita y cordierita - mullita logrados con los materiales obtenidos a partir de hidroxihidrogeles. Los resultados de la medición de la dureza se presentan en la tabla 22 y en la figura 36. Los datos allí reportados corresponden a los arrojados por el durómetro y que posteriormente fueron verificados utilizando la ecuación 5 descrita en el capítulo 2 (numeral 2.4.1.6).

Tabla 22. Dureza Vicker de los sinterizados de cordierita, mullita y cordierita - mullita, obtenidos por la ruta de hidroxihidrogeles.

Materiales / Condiciones de sinterización	**Materias primas utilizadas**	**% Porosidad**		**Dureza Vicker (HV5/15)**	
		Promedio	**Desviación estándar**	**Promedio**	**Desviación Estándar**
Cordierita 1400ºC x 2 h	Cordierita (hidroxihidrogeles)	7,96%	0,001	566,5	61,18
Mullita 1500ºC x 2 h	Mullita (hidroxihidrogeles)	23,73%	0,018	336,1	21,92
Cordierita - mullita (70 - 30%) 1400ºC x 2 h	Cordierita - mullita (Ambos hidroxihidrogeles)	1,21%	0,002	607,8	70,63

En la tabla 22 se identifica que el orden creciente de dureza Vicker es para los materiales: mullita, cordierita y cordierita - mullita. El resultado del bajo desempeño de la mullita va en contravía de lo reportado en otros estudios donde se presenta este material con muy buenas propiedades mecánicas con uso en el reforzamiento de materiales como la cordierita [3, 4, 58]. La mullita presenta mayor porosidad ya que esta requiere de mayor temperatura de sinterización que la cordierita. Los resultados obtenidos podrían deberse al alto porcentaje de porosidad del material (23,73%), el cual disminuye la resistencia

mecánica de las muestras y aumenta la probabilidad de la aparición de defectos tales como grietas y fracturas.

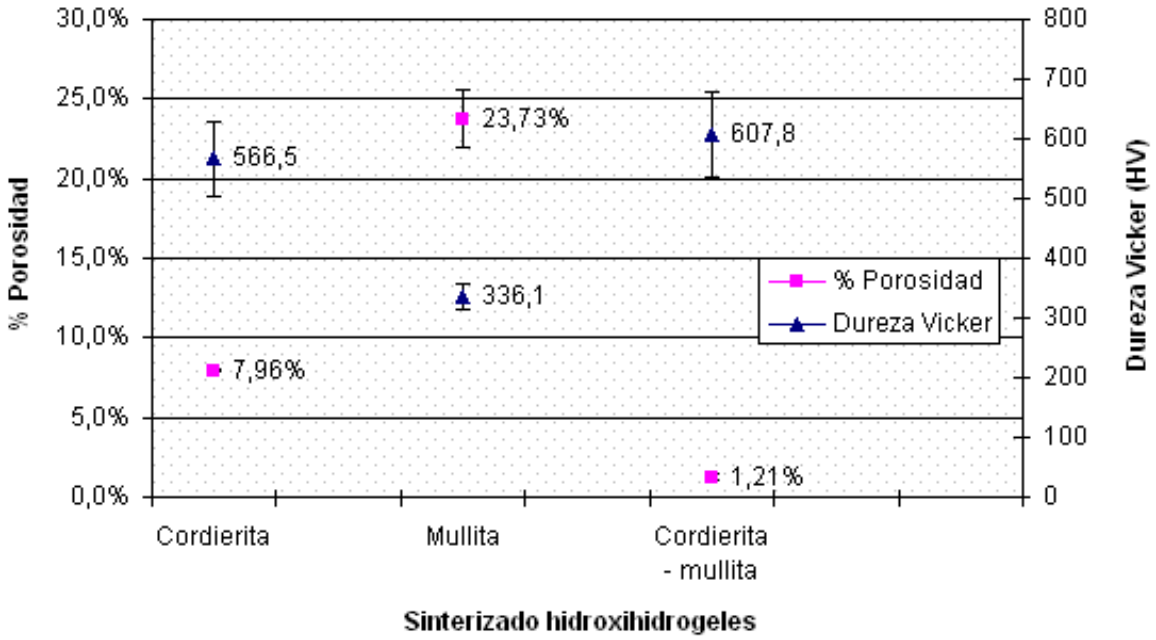


Figura 36. Resultados de porosidad y dureza de los sinterizados de cordierita (1400ºC x 2h), mullita (1500ºC x 2h) y cordierita - mullita (1400ºC x 2h).

En la figura 36, los resultados reflejan que las propiedades mecánicas aumentan ascendentemente en el orden mullita, cordierita y compuesto cordierita – mullita. Este hecho presenta a la mullita como responsable de la mejoría en las propiedades mecánicas del compuestos cordierita – mullita [3, 4, 58]. La poca diferencia en estos resultados puede corresponder a la alta porosidad de la mullita utilizada.

Los resultados de la medida de la dureza Vicker del compuesto cordierita - mullita (70 - 30%) muestran una superioridad del 7,29% de dureza respecto a la dureza de la cordierita de forma individual. A pesar de las diferencias en la porosidad de los materiales en comparación, esto puede mostrarse como un acercamiento a lo presentado en otros estudios en lo que se refiere a la mejora del desempeño mecánico de la cordierita mediante la adición de mullita [27, 51, 58, 62-64]. Sin embargo, las desviaciones de ambas medidas no permiten concluir al respecto.

Con base en lo presentado anteriormente, la cordierita obtenida a partir de hidroxihidrogeles se perfila según los análisis estructurales, como un material de posible aplicación en la elaboración de materiales compuestos cordierita - mullita. Según los resultados de análisis preliminares, este material compuesto presenta una dureza Vicker ligeramente mayor a la de la cordierita como material individual, sin embargo, se requiere de un estudio más profundo para confirmar tal comportamiento.

3.3.2 Cordierita como soporte catalítico.

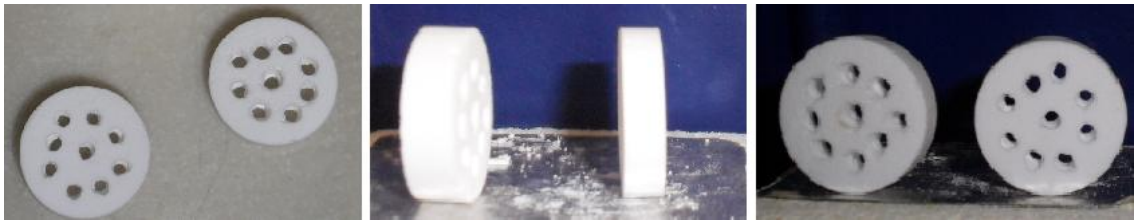
La finalidad de lo que se presenta a continuación es mostrar de forma preliminar el uso potencial de la cordierita obtenida a 1350ºC a partir de hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal, como soporte catalítico. Además de la fabricación de monolitos de cordierita, se presenta la síntesis y soporte de partículas de óxido cúprico, compuesto que se utiliza en procesos catalíticos para la descontaminación ambiental [43, 47-50].

En la figura 37 se muestran fotografías del procesos de fabricación de los monolitos. En la figura 37a) se muestra el material conformado en la estructura monolítica mediante el prensado uniaxial con el molde presentado anteriormente. En la figura 37b) se aprecian las estructuras monolíticas rígidas logradas después de la sinterización a 1300ºC.

Una vez obtenidos los monolitos de cordierita se continuó con la preparación el óxido cúprico (CuO) por descomposición térmica del carbonato básico de cobre ($CuCO_3.Cu(OH)_2$). El carbonato básico de cobre de coloración verde azul cambió de tonalidad al ser calentado. La coloración negra del producto final es característica del óxido cúprico. En el proceso de descomposición también se observó el desprendimiento de vapores, que se asocian al dióxido de carbono y al agua.

Elaborados los monolitos de cordierita y sintetizadas las partículas de óxido cúprico, se realizó la impregnación del monolito con estas últimas, tal como se describió en el numeral 2.3.2. La cantidad de partículas de CuO soportadas sobre el monolito de cordierita lograda con cinco ciclos de impregnación, secado y remoción del exceso de CuO con ultrasonido, es aproximadamente 0,6% en peso.

a)



b)

Figura 37. Fotografías del proceso de fabricación de los monolitos de cordierita. a) Monolitos prensados, b) monolitos sinterizados.

En comparación con otros estudios [43, 46, 47], la cantidad de CuO soportada es pequeña; hecho que podría deberse a las características superficiales del monolito y al reactivo fuente del óxido cúprico. Con el fin de aumentar el área superficial del monolito de cordierita, se le realizó un tratamiento ácido, previo a la impregnación [42-44, 47]. Sin embargo, la cantidad de CuO soportada sobre el monolito de cordierita continuó alrededor de 0,6% en peso.

Logrado el soporte de 0,6% en peso de partículas de CuO sobre los monolitos de cordierita, este sistema se caracterizó estructural y morfológicamente como se presenta a continuación.

3.3.2.1 Difracción de rayos X.

El sistema monolito de cordierita con partículas de óxido cúprico soportadas sobre este, fue analizado mediante difracción de rayos X. El resultado de dicha difracción se presenta en la figura 38 y allí mismo se muestra en el patrón de óxido cúprico.

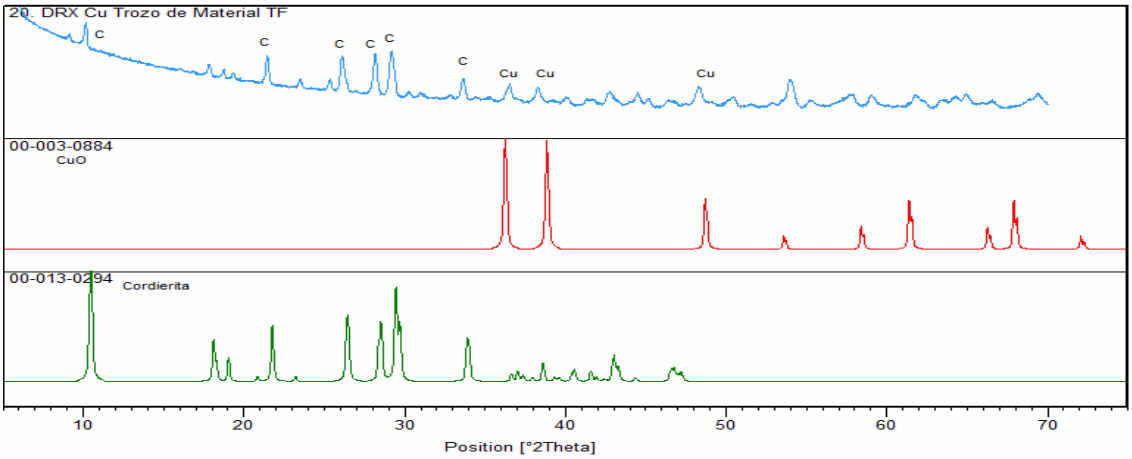


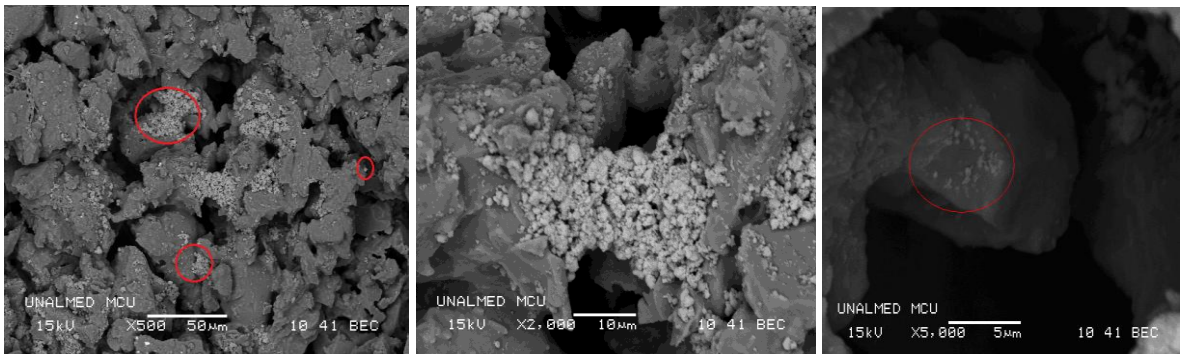
Figura 38. Difracción de rayos X del monolito de cordierita (**C**) con partículas de CuO soportadas y el patrón de referencia de óxido cúprico (**Cu**) 00-003-0884 (CuO). Fichero "JCPDS" del International Centre for Diffraction Data, PDF-2 año 1998.

En la figura 38 se aprecia la presencia de los picos o señales características del óxido cúprico, específicamente las emitidas a 35,6º y 38,8º (2θ). Lo anterior corrobora el proceso de síntesis de CuO y el soporte de estas partículas sobre el monolito de cordierita.

3.3.2.2 Microscopía electrónica de barrido.

El sistema monolito con partículas de CuO soportadas también se analizó mediante microscopía electrónica de barrido. La microsonda de este equipo se utilizó para tomar las imágenes morfológicas y determinar la distribución de los elementos presentes en dicho sistema.

En la figura 39 se muestra la microscopía electrónica de barrido realizada al monolito de cordierita con partículas de CuO soportadas. Allí se observa un material continuo de fondo correspondiente al soporte de cordierita; también se detallan partículas sobre este material. Dichas partículas se relacionan con el óxido cúprico y se encuentran en la superficie y poros del soporte, en forma de aglomerados e individualmente como se señala en la figura 39 a) y c).

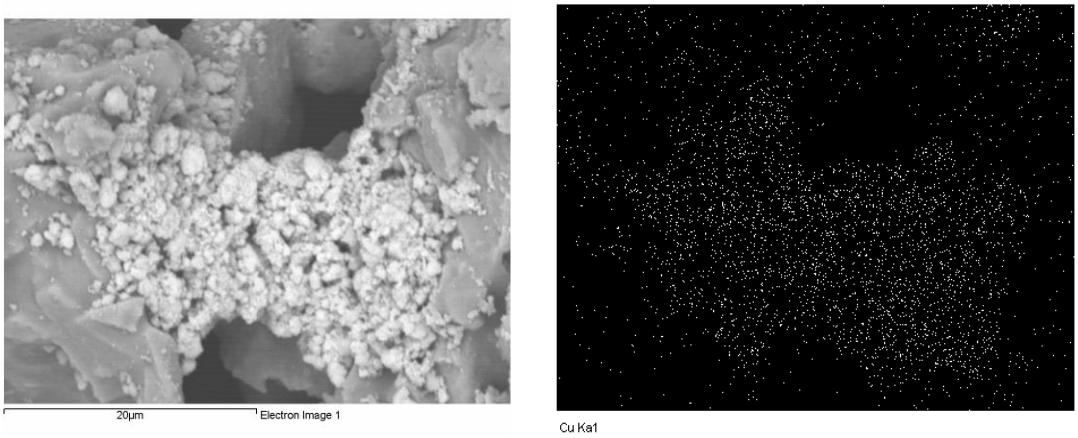


a) b) c)

Figura 39. Imágenes SEM del monolito de cordierita con partículas de CuO soportadas. a) 500x, b) 2000x, c) 5000x.

3.3.2.3 Distribución química.

En la figura 40 se muestra la imagen de microscopía electrónica de barrido del monolito de cordierita con partículas de CuO soportadas sobre el mismo. En las figuras 40a) y 40b) se observa respectivamente la región analizada y la distribución del elemento cobre (Cu).



a) SEM b) Cobre

Figura 40. Distribución del cobre en el monolito de cordierita con partículas de CuO soportadas. a) Imagen SEM a 2000x, b) Distribución del Cobre.

En la figura 41 se presenta la superposición de la región de análisis y la distribución del cobre en esta. Allí se observa que el cobre se encuentra en el aglomerado de partículas ubicadas sobre un material de fondo el cual se asocia a la cordierita. Con base esta

figura, se concreta que las partículas de óxido cúprico se encuentran soportadas sobre el monolito de cordierita.

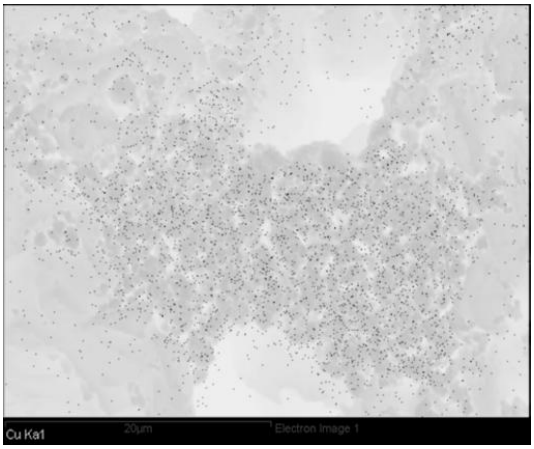


Figura 41. Distribución del cobre sobre el monolito de cordierita.

Investigaciones referenciadas utilizan monolitos de tipo comercial con procesos de elaboración y materias primas diferentes al realizado en este trabajo [42-47], Los resultados obtenidos de 0,6% en peso de CuO soportado con distribución superficial en aglomerados y en forma individual, podrían acercarse a la aplicación real de depuración de gases [43, 46, 47]. Sin embargo, esta aplicación amerita un estudio más detallado.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

4.1 CONCLUSIONES.

En la presente investigación se obtuvo cordierita a partir de hidroxihidrogeles utilizando tratamiento hidrotermal como etapa previa al tratamiento térmico de síntesis a 1300ºC. Se utilizó la cordierita obtenida elaboración del material compuesto cordierita - mullita y en la fabricación de soportes catalíticos del material individual.

La realización de la etapa hidrotermal durante dos lapsos de tiempo diferentes: 4 y 8 horas, no generó diferencias estructurales significativas en la formación de cordierita, tal como se puede observar en las figuras 13 y 15. Sin embargo, la realización de esta etapa a 200ºC condujo a la disminución en el tiempo de obtención de cordierita, en comparación con los métodos tradicionales [21, 22].

La variación en el tiempo del tratamiento térmico bajo condiciones semejantes de temperatura en esta etapa y en la hidrotermal, no ocasionó un efecto relevante en cuanto a la estructura de los materiales obtenidos. El incremento de la temperatura del tratamiento térmico ocasiona un efecto directo en la cristalización de la cordierita. Es decir, bajo iguales condiciones hidrotermales y tiempo de tratamiento térmico, el material de cordierita obtenido a 1350ºC presenta mayor cristalización que el logrado a 1300ºC. Lo anterior se puede apreciar en los resultados de difracción de rayos X en la figura 17. Lo anterior indica que la etapa de tratamiento térmico final se encuentra más influenciada por la temperatura que por el tiempo de la misma.

Los materiales sintetizados a 1300ºC y 1350ºC poseen un contenido de cordierita superior al 80% y su composición de óxidos es similar a la composición teórica de la cordierita [3, 4, 20], tal como se observa en las tablas 16 y 17.

Los materiales obtenidos por la ruta de los hidroxihidrogeles a 1300ºC presenta un contenido superior de la fase cordierita, en comparación con los obtenidos mediante reacción en estado sólido.

Se obtuvo mullita mediante la ruta química de hidroxihidrogeles con características similares a las descritas en estudios anteriores [52, 53, 57, 91]. El material obtenido presenta un contenido de mullita superior a 90% y se asemeja al material de tipo comercial. El material obtenido en este estudio, posee una composición más cercana a la teórica para el compuesto con composición $3Al_2O_3.2SiO_2$ [3].

El material compuesto cordierita – mullita en proporción 70-30% peso que se sintetiza por primera vez en Colombia, una ligera mejoría en el desempeño mecánico medido con la dureza Vicker, con respecto a los materiales individuales obtenidos por la metodología del presente estudio.

Se conformaron estructuras porosas monolíticas con la cordierita obtenida a 1350ºC por la metodología expuesta. El material de cordierita permitió el soporte de 0,6% de óxido cúprico (CuO) las estructuras conformadas.

4.2 RECOMENDACIONES.

Profundizar el estudio de las propiedades mecánicas de la cordierita en forma individual y como material compuesto cordierita – mullita. El estudio cinético de sinterización de estos materiales ayudaría a comprender el comportamiento mecánico de los mismos.

Enfocar las futuras investigaciones en el desempeño de la cordierita como soporte catalítico. Se recomienda el estudio de las propiedades superficiales de los monolitos fabricados y el soporte de partículas de óxido cúprico a partir de nitrato de cobre, tal como se presenta en diferentes investigaciones [42, 43, 46, 47, 49]. Además, realizar pruebas de depuración de gases con el sistema catalítico CuO/cordierita.

PRODUCTOS ACADÉMICOS.

PROYECTOS:

- "Síntesis del Compuesto Cordierita – Mullita a partir de Hidroxihidrogeles (continuación del proyecto obtención de un material cerámico altamente refractario (mullita) a partir de hidroxihidrogeles). Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Convocatoria Darwin 2009, proyecto 20101008124.

- "Obtención de Espumas Cerámicas de Cordierita para Soporte de Partículas de CuO". Colciencias (Programa jóvenes investigadores e innovadores "Virginia Gutiérrez de Pineda", Convocatoria Nacional año 2009) – Universidad Nacional del Colombia, proyecto 20101008397.

PASANTÍA:

- Pasantía de investigación en materiales cerámicos refractarios por rutas tradicionales y caracterización de materiales. Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CETMIC). La Plata, Argentina. Septiembre – Octubre de 2010.

Apoyo:
Programa Enlaza Mundos, primera Convocatoria 2010. Alcandía de Medellín.
Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.

PUBLICACIONES:

- Paucar Carlos, Díaz Ana, Ribero Daniel, Quintero Katerine, García Claudia. Cordierita $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ Sintetizada Por La Ruta De Los Hidroxigeles. Boletín de Ciencias de la Tierra, v. 26, p.39-46, 2010.

PARTICIPACIONES EN EVENTOS:

- Paucar Carlos, Diaz Ana, Ribero Daniel, Quintero Katerine. Materiales Cerámicos de Cordierita $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ a partir de hidroxihidrogeles. En: V Congreso Internacional de Materiales. Santiago de Cali, Colombia. Octubre 12 al 16 de 2009.

- Paucar Carlos, Quintero Katerine, García Claudia. Efecto del Tiempo del Tratamiento Hidrotermal en la Obtención de Cordierita $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ a partir de hidroxihidrogeles. En: XXIX Congreso Latinoamericano de Química. Cartagena de Indias, Colombia. Septiembre 27 al 01 de Octubre de 2010.

- Quintero Katerine, Paucar Carlos, García Claudia. Cordierita $2MgO•2Al_2O_3•5SiO_2$ obtenida por hidroxihidrogeles bajo tratamiento hidrotermal. En: VI Congreso Argentino de Ingeniería Química. Mar del Plata, Argentina. Septiembre 26 al 29 de 2010.

- Quintero Katerine. Materiales Cordierita y Cordierita – Mullita: síntesis y sinterización. En: Día del Químico, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. Medellín, Colombia. Noviembre 08 de 2010.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Diaz, A.I., *Síntesis y conformación de cordierita ($2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$), para posibles aplicaciones como soporte catalítico*, in *Facultad de Minas*. 2007, Universidad Nacional de Colombia: Medellín. p. 60.
2. El-Shobaky, H.G. and Y.M. Fahmy, *Cordierite as catalyst support for nanocrystalline CuO/Fe_2O_3 system.* Materials Research Bulletin, 2006. **41**(9): p. 1701-1713.
3. Camerucci, M.A., *Desarrollo y Evaluación de Materiales Cerámicos de Cordierita y Cordierita-Mullita.*, in *Facultad de Ingeniería.* 1999, Universidad Nacional de Mar del Plata: Mar del Plata.
4. Hipediger, N., *Liga Química Magnesia-Fosfato. Desarrollo y Aplicación en Cementos y Hormingones Refractarios.*, in *Área Departamental Construcciones. Facultad de Ingeniería*. 2007, Universidad Nacional de La Plata: La Plata. p. 252.
5. Malaiskiene, J., R. Maciulaitis, and A. Kicaite, *Dependence of ceramics physical-mechanical properties on chemical and mineralogical composition.* Construction and Building Materials, 2011. **25**(8): p. 3168-3174.
6. Radwan, N.R.E., G.A. El-Shobaky, and Y.M. Fahmy, *Cordierite as catalyst support for cobalt and manganese oxides in oxidation-reduction reactions.* Applied Catalysis A: General, 2004. **274**(1-2): p. 87-99.
7. Acimovic-Pavlvic, Z., et al., *Application effects of refractory linings based on cordierite and talc during the lost foam casting process.* Interceram, 2000. **49**(6): p. 438-441.
8. Galindo, F.Z. and I. Bernal, *Obtención de cordierita y algunas de sus propiedades.* Revista Colombiana de Física, 1994. **23**(1): p. 49.
9. Ghitulica, C., et al., *Preparation and characterization of cordierite powders.* Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(2-3): p. 711-713.
10. Jankovic-Castvan, I., et al., *Phase transformation in cordierite gel synthesized by non-hydrolytic sol-gel route.* Ceramics International, 2007. **33**(7): p. 1263-1268.
11. Maria Teresa, M., F. Jorge Eduardo, and E. Daniel Antonio, *Preparation of Synthetic Cordierite by Solid-State Reaction via Bismuth Oxide Flux.* Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(7): p. 1575-1577.
12. Fyfe, C.A., G.C. Gobbi, and A. Putnis, *Elucidation of the mechanism and kinetics of the silicon, aluminum ordering process in synthetic magnesium cordierite by silicon-29 magic angle spinning NMR spectroscopy.* Journal of the American Chemical Society, 2002. **108**(12): p. 3218-3223.
13. Moon, K.-T. and D.-P. Kim, *Preparation of Porous Cordierite with Thermally Stable Pore Structure.* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2003. **26**(1): p. 229-234.
14. Levin, E.M., C.R. Robbins, and H.F. McMurdie, *Phase diagrams for ceramists* ed. M.K. Reser. 1964: American Ceramic Society in Columbus, Ohio.
15. Karkhanavala, M.D. and F.A. Hummel, *The Polymorphism of Cordierite.* Journal of the American Ceramic Society, 1953. **36**(12): p. 389-392.
16. Ebadzadeh, T. and W.E. Lee, *Processing-microstructure-property relations in mullite-cordierite composites.* Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(7): p. 837-848.
17. Ziemath, E.C., N. Díaz-Mora, and E.D. Zanotto, *Crystal morphologies on a cordierite glass surface.* Physics and chemistry of glasses, 1997. **38**(1): p. 1-5.
18. Sánchez-Muñoz, L. and J.B. Carda Castelló, *Materias primas y aditivos cerámicos*. Enciclopedia Cerámica, ed. F.E.I. s.l. Vol. II.1. 2002, Castellón.

19. Balakirev, V.F., *Cordierite: A Promising Ceramic Material, by E. G. Avvakumov and A. A. Gusev, Novosibirsk: Nauka, 1999.* Inorganic Materials, 2001. **37**(8): p. 868-869.
20. Dupon, R.W., A.C. Tanous, and M.S. Thompson, *Kinetics and mechanism of the crystallization of $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (cordierite) from magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) and silica in the presence of a bismuth oxide flux.* Chemistry of Materials, 2002. **2**(6): p. 728-731.
21. Goren, R., H. Gocmez, and C. Ozgur, *Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina.* Ceramics International, 2006. **32**(4): p. 407-409.
22. González-Velasco, J.R., et al., *Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides.* Journal of Materials Science, 1999. **34**(9): p. 1999-2002.
23. Jankovic-Castvan, I., et al., *Electrical properties of cordierite obtained by non-hydrolytic sol-gel method.* Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(13-15): p. 3659-3661.
24. He, Y., W. Cheng, and H. Cai, *Characterization of α -cordierite glass-ceramics from fly ash.* Journal of Hazardous Materials, 2005. **120**(1-3): p. 265-269.
25. Novakovic, R., et al., *Influence of the cordierite phase on electic properties of the MgO-Al_2O_3-SiO_2 cermic system.* Interceram, 1994. **43**(6): p. 464-465.
26. Ibrahim, D.M., et al., *Cordierite-mullite refractories.* Ceramics International, 1995. **21**(4): p. 265-269.
27. Chotard, T., et al., *High temperature characterisation of cordierite-mullite refractory by ultrasonic means.* Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(11): p. 2129-2135.
28. Bueno-López, A., M.J. Illán-Gómez, and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Effect of NO_x and C_3H_6 partial pressures on the activity of Pt-beta-coated cordierite monoliths for de NO_x C_3H_6-SCR.* Applied Catalysis A: General, 2006. **302**(2): p. 244-249.
29. Bueno-López, A., et al., *Preparation of beta-coated cordierite honeycomb monoliths by in situ synthesis: Utilisation as Pt support for NO_x abatement in diesel exhaust.* Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **58**(1-2): p. 1-7.
30. Nath Das, R., C.D. Madhusoodana, and K. Okada, *Rheological studies on cordierite honeycomb extrusion.* Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(16): p. 2893-2900.
31. Maldonado-Hodar, F.J., et al., *Development of Carbon Coatings for Cordierite Foams: An Alternative to Cordierite Honeycombs.* Langmuir, 2008. **24**(7): p. 3267-3273.
32. Oliveira, F.A.C., et al., *Behaviour of open-cell cordierite foams under compression.* Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(1-2): p. 179-186.
33. Huidoro Pahissa, A., *Telas de carbón como soporte de catalizadores bimetálicos Pt-Sn. Efecto promotor de TiO_2*, in *Facultad de Ciencias*. 2003, Universidad de Alicante: Alicante. p. 217.
34. Studart, A.R., et al., *Processing Routes to Macroporous Ceramics: A Review.* Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(6): p. 1771-1789.
35. Boger, T., A.K. Heibel, and C.M. Sorensen, *Monolithic Catalysts for the Chemical Industry.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004. **43**(16): p. 4602-4611.
36. Gao, X., et al., *A Pd-Fe/α-Al_2O_3/cordierite monolithic catalyst for CO coupling to oxalate.* Chemical Engineering Science, 2011. **66**(15): p. 3513-3522.
37. Rönkkönen, H., et al., *Precious metal catalysts in the clean-up of biomass gasification gas Part 1: Monometallic catalysts and their impact on gasification gas composition.* Fuel Processing Technology, 2011. **92**(8): p. 1457-1465.
38. Klinghoffer, N.B., F. Barrai, and M.J. Castaldi, *Autothermal reforming of JP8 on a Pt/Rh catalyst: Catalyst durability studies and effects of sulfur.* Journal of Power Sources, 2011. **196**(15): p. 6374-6381.

39. Yao, J., et al., *Vapor phase transport synthesis of SAPO-34 films on cordierite honeycombs.* Materials Chemistry and Physics, 2008. **112**(2): p. 637-640.
40. Gutiérrez O, M.A., et al., *Catálisis, automóviles y medio ambiente.* Anales de la Real Sociedad Española de Química, 2002. **4**: p. 24-35.
41. Armor, J.N., *Materials Needs for Catalysts To Improve our Environment.* Chemistry of Materials, 1994. **6**(6): p. 730-738.
42. Liu, Q., et al., *Regeneration of Al_2O_3-Coated Cordierite Supported CuO for Simultaneous SO_2 and NO Removal.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(4): p. 651-657.
43. Liu, Q., et al., *A honeycomb catalyst for simultaneous NO and SO_2 removal from flue gas: preparation and evaluation.* Catalysis Today, 2004. **93-95**: p. 833-837.
44. Zhou, T., et al., *Fe-mordenite/cordierite monolith for the catalytic decomposition of nitrous oxide.* Ceramics International, 2009. **35**(8): p. 3097-3101.
45. Wang, J., et al., *Preparation and Characterization of Carbon Nanotubes-Coated Cordierite for Catalyst Supports.* Journal of Natural Gas Chemistry, 2006. **15**(3): p. 211-216.
46. El-Shobaky, H.G. and Y.M. Fahmy, *Nickel cuprate supported on cordierite as an active catalyst for CO oxidation by O_2.* Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **63**(3-4): p. 168-177.
47. Liu, Q., et al., *Al_2O_3-Coated Honeycomb Cordierite-Supported CuO for Simultaneous SO_2 and NO Removal from Flue Gas: Effect of Na_2O Additive.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004. **43**(15): p. 4031-4037.
48. Liu, Q., Z. Liu, and Z. Huang, *CuO Supported on Al_2O_3-Coated Cordierite-Honeycomb for SO_2 and NO Removal from Flue Gas: Effect of Acid Treatment of the Cordierite.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(10): p. 3497-3502.
49. Dong, L., et al., *Dispersion Behaviors of Copper Oxide on the Mixed "CeO_2 + γ - Al_2O_3" Support* Chemistry of Materials, 2001. **13**(11): p. 4227-4232.
50. Centi, G. and S. Perathoner, *Nature of active species in copper-based catalysts and their chemistry of transformation of nitrogen oxides.* Applied Catalysis A: General, 1995. **132**(2): p. 179-259.
51. Camerucci, M.A., G. Urretavizcaya, and A.L. Cavalieri, *Evaluacion termica, mecanica y electrica de materiales compuestos cordierita-mullita.* Materials Research, 2000. **3**: p. 124-130.
52. Quintero, K. and D. Ribero, *Obtención de un material cerámico altamente refractario, Mullita, por el método sol-gel a partir de hidrosoles.*, in *Facultad de Minas*. 2005, Universidad Nacional de Colombia: Medellín. p. 66.
53. Ribero, D., *Obtención de un material cerámico altamente refractario (mullita) a partir de hidroxihidrogeles*, in *Facultad de Minas*. 2008, Universidad Nacional de Colombia: Medellín. p. 112.
54. Aklouche, N., S. Achour, and N. Tabet, *Mullite and alumina composites preparation from cordierite and aluminium hydroxide.* Materials Research Bulletin, 2008. **43**(5): p. 1297-1306.
55. Ribeiro, M.J. and J.A. Labrincha, *Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodising sludge.* Ceramics International, 2008. **34**(3): p. 593-597.
56. Talou, M.H., et al., *Rheology of aqueous mullite-starch suspensions.* Journal of the European Ceramic Society, 2011. **31**(9): p. 1563-1571.
57. Ribero, D., et al., *Highly refractory mullite obtained through the route of hydroxyhydrogels.* Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**(2): p. 986-990.

58. Ozel, E. and S. Kurama, *Effect of the processing on the production of cordierite-mullite composite.* Ceramics International, 2010. **36**(3): p. 1033-1039.
59. Marghussian, V.K., O.U. Balazadegan, and B. Eftekhari-yekta, *Crystallization behaviour, microstructure and mechanical properties of cordierite-mullite glass ceramics.* Journal of Alloys and Compounds, 2009. **484**(1-2): p. 902-906.
60. Boccaccini, D.N., et al., *Microstructural investigations in cordierite-mullite refractories.* Ceramics International, 2005. **31**(3): p. 417-432.
61. Camerucci, M.A., A.L. Cavalieri, and R. Moreno, *Slip casting of cordierite and cordierite- mullite materials.* Journal of the European Ceramic Society, 1998. **18**(14): p. 2149-2157.
62. Takahashi, J., M. Natsuisaka, and S. Shimada, *Fabrication of cordierite-mullite ceramic composites with differently shaped mullite grains.* Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(4): p. 479-485.
63. Camerucci, M.A., G. Urretavizcaya, and A.L. Cavalieri, *Mechanical behavior of cordierite and cordierite-mullite materials evaluated by indentation techniques.* Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(9): p. 1195-1204.
64. Camerucci, M.A., et al., *Electrical properties and thermal expansion of cordierite and cordierite-mullite materials.* Journal of the European Ceramic Society, 2001. **21**(16): p. 2917-2923.
65. Camerucci, M.A. and A.L. Cavalieri, *Wetting and penetration of cordierite and mullite materials by non-stoichiometric cordierite liquids.* Ceramics International, 2008. **34**(7): p. 1753-1762.
66. Lan, F.-t., et al., *A cordierite-mullite anti-oxidation coating for carbon/carbon composites.* Carbon, 2007. **45**(13): p. 2708-2710.
67. Ferraris, M., M. Salvo, and F. Smeacetto, *Cordierite-mullite coating for SiC_f/SiC composites.* Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(13): p. 2343-2347.
68. Takahashi, J., Y. Kawai, and S. Shimada, *Hot corrosion of cordierite/mullite composites by Na-salts.* Journal of the European Ceramic Society, 2002. **22**(12): p. 1959-1969.
69. Yamuna, A., et al., *Synthesis, sintering and thermal shock resistance estimation of porous cordierite by IR heating technique.* Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **85**(1-2): p. 169-175.
70. Paucar A, C.G., et al., *Cordierita $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ Sintetizada Por La Ruta De Los Hidroxigeles.* Bol. cienc. tierra, 2010. **26**(July/Dec. 2009): p. 39-46.
71. Miguélez, E.M. and M.A. Alario y Franco, *Materiales inorgánicos bajo presión.* Anales de la Real Sociedad Española de Química, 2002. **98**(2): p. 5-15.
72. Samanta, A.K., et al., *SiC-YAG sintered composites from hydroxy hydrogel powder precursors.* Ceramics International, 2000. **26**(8): p. 831-838.
73. Mandal, S., et al., *Sintering characteristics of in situ formed low expansion ceramics from a powder precursor in the form of hydroxy hydrogel.* Ceramics International, 2004. **30**(8): p. 2147-2155.
74. Bhattacharyya, S. and S. Ghatak, *Synthesis and characterization of YAG precursor powder in the hydroxyhydrogel form.* Ceramics International, 2009. **35**(1): p. 29-34.
75. Meher, T., A.K. Basu, and S. Ghatak, *Physicochemical characteristics of alumina gel in hydroxyhydrogel and normal form.* Ceramics International, 2005. **31**(6): p. 831-838.
76. Samanta, A.K., K.K. Dhargupta, and S. Ghatak, *Decomposition reactions in the SiC-Al-Y-O system during gas pressure sintering.* Ceramics International, 2001. **27**(2): p. 123-133.
77. Mandal, S., et al., *Synthesis of low expansion ceramics in lithia-alumina-silica system with zirconia additive using the powder precursor in the form of hydroxyhydrogel.* Ceramics International, 2007. **33**(2): p. 123-132.

78. Basu, A.K., A. Mitra, and S. Ghatak, *Synthesis of a powder precursor in the form of hydroxyhydrogel for reaction sintering of BN-mullite composite.* Ceramics International, 2006. **32**(2): p. 213-219.
79. Samanta, A.K., K.K. Dhargupta, and S. Ghatak, *Near net shape SiC-mullite composites from a powder precursor prepared through an intermediate Al-hydroxyhydrogel.* Ceramics International, 2001. **27**(2): p. 195-199.
80. Mandal, S., S. Chakrabarti, and S. Ghatak, *Preparation and characterization of a powder precursor, consisting of oxides of Li-Al-Si in the form of hydroxyhydrogel for synthesis of β-spodumene ceramics.* Ceramics International, 2004. **30**(3): p. 357-367.
81. Mesa, J.L. *Síntesis Hidrotermal*. 2011 [cited; Available from: http://www.joseluismesarueda.com/documents/TEMA_3.pdf.
82. Byrapaa, K. and M. Yoshimura, *Handbook of hydrothermal technology*, ed. L. William Andrew Publishing. 2001, Norwich, New York.
83. García, C., *Síntesis de nanopartículas de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ y Al_2O_3 para el desarrollo de sólidos porosos de interés biomédico*, in *Facultad de Ciencias*. 2009, Universidad Nacional de Colombia: Medellín. p. 89.
84. Palmer, D.A., R. Fernández-Prini, and A.H. Harvey, *Aqueous systems at elevated temperatures and pressures*, ed. E. Ltd. 2004, Kidlington, Oxford.
85. Knauth, P. and J. Schoonman, *Nanostructured Materials Selected Synthesis Methods, Properties and Applications*, ed. Springer. 2002, Verlag.
86. Feng, S. and R. Xu, *New Materials in Hydrothermal Synthesis.* Accounts of Chemical Research, 2000. **34**(3): p. 239-247.
87. Byrappa, K. and T. Ohachi, *Crystal Growth Technology*, ed. W.A. Inc. 2003, Norwich, New York.
88. Borja, S.M., *Síntesis y caracterización de materiales híbridos porosos de potencial uso en catálisis*, in *Facultad de Ciencias*. 2008, Universidad Nacional de Colombia: Medellín. p. 93.
89. Paucar A, C.G., et al., *Sinterización y cristalización de vitrocerámicos con expansión térmica negativa a partir de finos de lavado de carbón.* Bol. cienc. tierra, 2005. **17**: p. 27-34.
90. Paucar A, C.G., *Caracterización, usos y mitigación ambiental en los sólidos de rechazo de la planta de lavado de carbón del Cerrejón zona norte*, in *Facultad de Minas*. 1998, Universidad Nacional de Colombia: Medellín. p. 86.
91. Ribero, D., et al., *Influencia del tipo de dispersión mecánica en la síntesis de mullita cristalina.* Scientia et Technica, 2007(36): p. 637-642.
92. Felder, R.M. and R.W. Rousseau, *Principios elementales de los procesos químicos.* 1991, Wilmington, Delaware: Addison-Wesley Iberoamericana, S.A.
93. Rendtorff, N.M., L.B. Garrido, and E.F. Aglietti, *Thermal shock resistance and fatigue of Zircon-Mullite composite materials.* Ceramics International, 2011. **37**(4): p. 1427-1434.
94. ASTM, I., *ASTM C373 - 88. Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products.* 2006. p. 2.
95. García, C. *Propiedades mecánicas de los materiales*. 2011 [cited; Available from: http://www.unalmed.edu.co/~cpgarcia/mecanicas.PDF.
96. ASTM, I., *ASTM C1327 - 08. Standard test method for Vickers hardness of advanced ceramics.* 2008. p. 8.
97. Foster, W.R., *Synthetic Sapphirine and Its Stability Relations in the System MgO-Al_2O_3-SiO_2.* Journal of the American Ceramic Society, 1950. **33**(3): p. 73-84.