



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Centro de Investigaciones en Ciencias de la Tierra y Materiales



Síntesis de nanocompositos NTC/caolín y NTC/mullita.

TESIS

Que para obtener el título de

Doctora en Ciencias de los Materiales

PRESENTA:

M. en C. Elda Marlem Lozada Ascencio

DIRECTOR:

Dr. Felipe Legorreta García

Diciembre 2015.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Institute of Basic Sciences and Engineering
Dirección
Dean

M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el Comité Revisor asignado a la M. en C. Eida Marlem Lozada Ascencio, de Doctorado en Ciencias de Los Materiales.", con número de cuenta 092790, que presenta el manuscrito de tesis titulado "Síntesis de Nanocompositos NTC/caolín y NTC/mullita", después de revisar el trabajo antes referido, ha decidido autorizar la impresión del mismo hechas las correcciones que fueron acordadas.

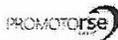
A continuación se registran las firmas de conformidad de los integrantes del Comité Revisor.

PRESIDENTE Dra. Leticia E. Hernández Cruz
SECRETARIO Dr. Felipe Legorreta García
VOCAL Dra. Antonia Martínez Luévanos
SUPLENTE Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
"Amor, Orden y Progreso"
Mineral de la Reforma, Hgo., 23 de noviembre de 2015

Dr. Orlando Ávila Pozos
Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
Colonia Carboneras
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 4218
Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
direccion_icbi@uaeh.edu.mx

www.uaeh.edu.mx

CONTENIDO

Lista de Figuras	<i>i</i>
Lista de Tablas	<i>iii</i>
Resumen	<i>iv</i>
Abstract	<i>v</i>
Introducción	1
Objetivo General	2
Objetivos Específicos	3
Capítulo I: Estado del Arte	5
1.1 Marco Teórico	6
1.1.1 Definición de nanocomposito	6
1.1.2 Cerámicos utilizados en la preparación de nanocompositos	7
1.1.3 Caolín y mullita como matrices cerámicas de nanocompositos	11
1.1.3.1 Caolín: Propiedades y estabilidad térmica	11
1.1.3.2 Mullita: Propiedades y síntesis	14
1.1.4 Nanotubos de Carbono como materiales de refuerzo de nanocompositos.	17
1.1.4.1 Propiedades y métodos de síntesis	17
1.1.4.2 Estructura química	18
1.1.5 Nanocompositos de matriz cerámica con NTC.	19
1.1.5.1 Métodos de preparación de nanocompositos NTC/cerámicos	19
1.1.5.2 Dispersión de NTC	21
1.1.5.3 Uso de surfactantes para la dispersión de NTC	22
1.2 Antecedentes	24
1.2.1 Síntesis, caracterización y propiedades de nanocompositos NTC/cerámicos.	24
1.2.2 Propiedades estructurales y morfológicas de los materiales de partida.	28

Capítulo II: Metodología Experimental	30
2.1 Procedimiento Experimental	30
2.1.1 Preparación del caolín	31
2.1.1.1 Caracterización de caolín.	32
2.1.2 Síntesis de mullita	33
2.1.2.1 Caracterización de la mullita	34
2.1.3 Preparación de nanocompositos NTC/caolín y NTC/mullita.	35
2.1.3.1 Purificación de NTC	35
2.1.3.2 Dispersión de NTC y formación de los nanocompositos NTC/caolín y NTC/mullita.	35
2.1.3.3 Caracterización de NTC y nanocompositos.	36
2.2 Técnicas de Caracterización	37
2.2.1 Difracción de Rayos X de polvos (DRX)	37
2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	39
2.2.3 Espectroscopía de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP) para el Análisis Químico	40
2.2.4 Medición del potencial zeta	41
2.2.5 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	44
2.2.6 Espectroscopía Raman	4
2.2.7 Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)	49
Capítulo III: Discusión de resultados	50
3.1 Caracterización de la materia prima.	50
3.1.1 Composición mineralógica del caolín	50
3.1.2 Dispersión de caolín con hexametáfosfato de sodio (NaPO ₃) _n	53
3.1.3 Estudio térmico del caolín.	56
3.2 Síntesis de mullita a partir de caolín y diferentes precursores de aluminio	58
3.2.1 Sistema caolín – α -Al ₂ O ₃	58
3.2.2 Sistema caolín – Al(NO ₃) ₃	60
3.2.3 Comparación de los dos métodos de síntesis de mullita	63
3.3 Preparación y caracterización de nanocompositos de NTC con caolín y mullita.	65

3.3.1 Propiedades de los NTC	65
3.3.2 Formación de nanocompositos.	67
3.3.2.1 Estructura y morfología de nanocompositos NTC/caolín	69
3.3.2.2 Estructura y morfología de nanocompositos NTC/mullita	73
Conclusiones Generales	78
Referencias Bibliográficas	80

Lista de Figuras

Figura

1.1 Microestructura laminar de las arcillas	7
1.2 Estructuras básicas de arcillas: a) capa tetraédrica y b) capa octaédrica	8
1.3 Vista superior de los planos formados por la unión de las capas tetraédrica y octaédrica.	8
1.4 Estructura correspondiente a la lámina 1:1	9
1.5 Plano superior de los planos a) trioctaédrico y b) dioctaédrico	10
1.6 Estructura correspondiente a la lámina 2:1	10
1.7 Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) de caolinita.	12
1.8 Transformaciones del SiO ₂ en un intervalo de temperatura de 500 a 1500°C.	13
1.9 Diagrama de fases Al ₂ O ₃ -SiO ₂ propuesto por Bowen y Greig en 1924 (- - -) y modificado por Amarakı y Roy en 1962 (—).	16
1.10 (A) Parámetros geométricos de una hoja de grafeno, la cual al enrollarse forma tres tipos de estructuras básicas de NTC de pared simple: (Ba) Armchair, (Bb) Zig-zag y (Bc) Quiral.	18
1.11 Tipos de surfactantes	23
2.1 Diagrama experimental. EDS= espectroscopía de energía dispersiva, IR= espectroscopía infrarroja, DRX= difracción de rayos X de polvos, ATP= análisis de tamaño de partícula y MEB= microscopía electrónica de barrido.	31
2.2 Preparación de nanocompositos	36
2.3 Geometría de la difracción de rayos X	38
2.4 Difractómetro de rayos X de polvos; T= fuente de rayos X, S= muestra, C= detector y O= eje de rotación.	38
2.5 Esquema general de un MEB	40
2.6 Antorcha con un plasma confinado.	41
2.7 Capa difusa.	42
2.8 a) Variación en la concentración de iones y b) Variación en la densidad de carga.	43
2.9 Potencial ζ vs potencial superficial.	44
2.10 Modos normales de vibración	45

2.11 Representación esquemática de las transiciones cuánticas involucradas en los fenómenos de dispersión: a) Rayleigh, b) Anti-Stokes y c) Stokes	47
2.12 Espectro de resonancia paramagnética.	49
3.1 Difractogramas expandidos de caolín: a) 15 a 30°, b) 29 a 53° y c) 52 a 70°, donde K=caolinita, Q=cuarzo, C=cristobalita, t=tridimita, F=FeO _x , T=TiO _x y TF=TiFeO _x .	51
3.2 Correlación de Scherrer para determinar el tamaño de la cristalita de caolinita.	52
3.3 Imagen de MEB de una muestra de caolín.	53
3.4 Difractogramas de caolín de mina (CM), disperso (CD) y asentado, donde K=caolinita, Q=cuarzo, C=cristobalita y TF=TiFeO _x .	54
3.5 Espectros de IR de caolín de mina (CM) y disperso (CD).	55
3.6 Difractogramas de diferentes muestras de CM calcinadas en un rango de 100 a 1500°C, donde K=caolinita y M=mullita.	57
3.7 Difractogramas de mullita sintetizada a partir de CM (MCM) y CD (MCD) con α -Al ₂ O ₃ calcinadas a 1500°C, donde M=mullita, C=cristobalita y A=corindón.	59
3.8 Espectros IR de mullita obtenida a partir de CM y CD con α -Al ₂ O ₃ , calcinadas a 1500°C.	60
3.9 Difractogramas de mullita obtenida a partir de CM y Al ₂ O ₃ calcinada a diferentes temperaturas, donde M=mullita, C=cristobalita y A=corindón.	61
3.10 Difractogramas de mullita obtenida a partir de CM /MCMn) y CD (MCDn) con Al(NO ₃) ₃ , calcinadas a 1500°C. M=mullita y C=cristobalita.	62
3.11 Difractogramas de mullita obtenida a partir de caolín y Al(NO ₃) ₃ . M=mullita y C=cristobalita.	63
3.12 Difractogramas de mullita obtenida a partir de caolín- α -Al ₂ O ₃ y caolín- Al(NO ₃) ₃ .	64
3.13 Imagen de MEB de mullita sintetizada a partir de Al(NO ₃) ₃ .	64
3.14 EPR de NTC a) antes y b) después de su purificación con HNO ₃ .	65
3.15 Espectro Raman de NTC después de su digestión con HNO ₃ .	66
3.16 Imagen de MEB de NTC grado reactivo	66
3.17 Difractograma de NTC grado reactivo	67
3.18 Medición del potencial ζ de caolín.	68
3.19 Difractogramas de nanocompositos NTC _x /CM donde x=1, 2 y 3% en peso de NTC comparados con la materia prima CD.	70

3.20 Análisis térmico gravimétrico de nanocompositos NTC _x /CD, donde $x= 1, 2$ y 3% en peso de NTC.	71
3.21 Imágenes de MEB de nanocompositos NTC _x /CD, donde $x= 1, 2$ y 3% en peso de NTC	72
3.22 Imagen de MET de un nanocomposito NTC/CD	73
3.23 Difractogramas de nanocompositos NTC _x /Mu donde $x=1, 2$ y 3% en peso de NTC comparados con la materia prima Mu.	74
3.24 Análisis térmico gravimétrico de nanocompositos NTC _x /Mu, donde $x= 1, 2$ y 3% en peso de NTC	75
3.25 Imágenes de MEB de nanocompositos NTC _x /Mu, donde $x= 1, 2$ y 3% en peso de NTC.	76

Lista de Tablas

Tabla

1.1 Propiedades físicas y químicas del caolín.	11
1.2 Propiedades típicas de NTC	17
3.1 Composición química del caolín de mina, disperso y asentado.	53

Resumen

En este trabajo de investigación se estudió la síntesis de nanocompositos a base de caolín y mullita, utilizando nanotubos de carbono (NTC) como material de refuerzo a fin de analizar la influencia de estos últimos en las propiedades estructurales y morfológicas de la matriz; así como averiguar la forma en que interaccionan ambos componentes. Para ello, se utilizó un caolín procedente de la región de Tenango de Doria, Hgo., el cual se caracterizó y dispersó con ayuda de hexametáfosfato de sodio a fin de reducir la cantidad de sílice libre. A partir de la caracterización cristalográfica, se observó un alto contenido de caolinita, seguido de sílice en forma de cuarzo, cristobalita y tridimita, así como algunas trazas de óxidos de hierro y titanio, los cuales le daban la tonalidad beige a dicha arcilla. Igualmente se usó la espectroscopía de infrarrojo con el objetivo de estudiar los modos vibracionales de los enlaces Si-O y Al-O presente, al igual que sus geometrías espaciales.

Posteriormente, esta arcilla se utilizó como materia prima para la síntesis de mullita, utilizando dos precursores de aluminio: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, y mediante los métodos de reacción en estado sólido normal y con combustión, respectivamente, finalizando con una calcinación a 1500°C . Este cerámico refractario también se caracterizó física y químicamente, observándose la formación de cristobalita como subproducto de la calcinación, el cual se redujo al emplear caolín disperso. De la misma manera, se estudiaron diversos factores como la cantidad de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ empleada, la cantidad de solvente y la temperatura de calcinación, en la estructura y pureza de la mullita resultante.

Finalmente, la preparación de los nanocompositos fue el paso más crítico en este trabajo de investigación, ya que al no disponer con la infraestructura adecuada para promover la interacción NTC-cerámico, y con ello obtener nanocompositos estables. Por lo que después de probar varios métodos de síntesis, sin tener resultados favorables, se retomó la sonicación, la cual además de garantizar una buena dispersión de los NTC dentro de la matriz cerámica, provee de energía calorífica procedente de las ondas ultrasónicas, con lo cual fue posible forzar la interacción de los NTC con la superficie cerámica y, con ello, formar nanocompositos estables. A partir de los estudios espectroscópicos y las imágenes obtenidas mediante MEB, se determinó que la interacción NTC-matriz es mayor en los que contienen mullita que en los que contienen caolín.

Abstract

In this research, the synthesis of nanocomposites based on kaolin and mullite ceramics was studied. Carbon nanotubes (NTC) were used as a reinforcing nanomaterial in order to analyze their influence on the structural and morphological properties of the matrix and find out how the two components interact. For this, a kaolin from Tenango region Doria, Hidalgo was used, which was characterized and dispersed using sodium hexametaphosphate to reduce the amount of free silica. From the crystallographic characterization, a high content of kaolinite, silica followed as quartz, cristobalite and tridymite, and trace amounts of iron and titanium oxides, which gave a beige tone to clay, was determined. Infrared spectroscopy was also used with the aim of studying the vibrational modes of the Si-O and Al-O bonds, as well as their spatial geometries.

Subsequently, the kaolin was used as raw material for the synthesis of mullite, using two precursors of aluminum: α -Al₂O₃ and Al(NO₃)₃, and by the methods of solid state reaction, standard and with combustion, respectively, ending with its calcination at 1500°C. This refractory ceramic was also characterized physically and chemically, showing the formation of cristobalite as a byproduct of the calcination step, which was reduced by employing dispersed kaolin. Similarly, it was studied the influence of various factors such as the α - Al₂O₃ concentration, the amount of solvent and the calcination temperature, in the structure and purity of the resulting mullite.

Finally, the preparation of the nanocomposites was the most critical step in this research, since the absence of adequate infrastructure to promote the NTC-ceramic interaction and thus obtain stable nanocomposites. So, after trying several methods of synthesis, without favorable results, sonication was resumed, which in addition to ensure a good dispersion of the CNTs in the ceramic matrix provides heat energy from ultrasonic waves, which force the interaction of NTC-ceramic surface and thereby, form stable nanocomposites. From spectroscopic studies and images from MEB, it was determined that the NTC-matrix interaction is greater in mullite containing nanocomposites than those containing kaolin.



INTRODUCCIÓN

La ciencia de los materiales establece tres tipos de materiales fundamentales: polímeros, metales y cerámicos, los cuales poseen propiedades inherentes a su estructura y composición. Si se combinan dos o más componentes de estos grupos, se obtienen entonces materiales compuestos o compositos, los cuales presentan propiedades superiores a las de los materiales de partida por separado [1]. No obstante, se ha observado que las propiedades de los compositos van cambiando conforme el tamaño de sus partículas alcanza un nivel denominado “tamaño crítico” [2]. Así, en el nivel nanométrico (10-100 nm) las interacciones interfaciales mejoran notablemente, lo que potencializa sus propiedades e incluso pueden presentarse nuevas.

Generalmente, los materiales compuestos contienen dos fases: una continua o matriz y una discontinua o refuerzo. Esta última es la que aporta resistencia mecánica, rigidez y dureza, por lo que es determinante en la definición de las propiedades mecánicas. En este trabajo de investigación, se utilizó caolín de mina como materia prima de los nanocompositos sintetizados. Esta arcilla es extraída de la región de Tenango de Doria, ubicada al este del Estado de Hidalgo. Sin embargo, debido a su alto contenido de sílice y la presencia de una cantidad significativa de óxidos de hierro y titanio, se considera un caolín de baja calidad por lo cual está muy depreciado (~\$200/ton) [3]. Por consiguiente, al proponer una aplicación alternativa para este mineral es posible pensar en un incremento de su valor agregado y con ello, contribuir al mejoramiento de la economía Hidalgo; así como, impulsar el desarrollo tecnológico de los materiales compuestos con matriz cerámica en México.

Por otro lado, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas, los nanotubos de carbono (NTC) son considerados como elementos de refuerzo ideales para preparar nanomateriales compuestos avanzados. Así, en los materiales cerámicos, éstos tienen el objetivo principal de incrementar su dureza, su tenacidad a la fractura y de reducir su alta sensibilidad a la presencia de microgrietas en su microestructura, ya que estas desventajas impiden el uso de estos materiales en aplicaciones estructurales y a altas temperaturas o en condiciones de choque térmico [2,4]. Por otro lado, la inclusión de NTC puede aportar una segunda función al



nanocomposito como la de impartir conductividad eléctrica y térmica o mejorar la resistencia al desgaste por rozamiento, a la abrasión y al impacto [5].

En los últimos años, se han propuesto numerosas aplicaciones de nanocompositos NTC/cerámicos, debido a su gran capacidad para formar materiales nanoparticulados porosos [4], así como su capacidad para reemplazar otras fibras, por ejemplo las fibras de carbono o carburo de silicio, como refuerzo en matrices poliméricas y cerámicas [6, 7]. No obstante, a pesar de manejar proporciones pequeñas de NTC, la sinterización de los nanocompositos generalmente se lleva a cabo mediante tratamiento térmico, el cual además de ser costoso puede degradar a los NTC, por lo que la implementación de un método más práctico, económico y que garantice la dispersión de los NTC así como la formación del nanocomposito.

Por lo anterior, en este trabajo de investigación se llevó a cabo la síntesis y caracterización de nanocompositos de NTC/caolín y NTC/mullita (sintetizada a partir del mismo caolín) por medio de sonicación, con la finalidad de estudiar su estructura, composición y efecto de los NTC en la estabilidad térmica de los nanocompositos mediante diversas técnicas fisicoquímicas.

De esta forma que, para cubrir las expectativas planteadas para este trabajo, se plantearon los siguientes objetivos:

Objetivo General

Sintetizar nanocompositos NTC/caolín y NTC/mullita por medio del método de sonicación química y caracterizar mediante técnicas espectroscópicas de infrarrojo (IR) y Raman; así como microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos X, con la finalidad de estudiar su estructura, composición y morfología.



Objetivos Específicos

- ✚ Preparar mecánicamente y caracterizar caolín beige por medio de DRX, MEB, IR, Raman, potencial ζ y análisis químico a fin de conocer sus propiedades físicas y químicas, las cuales puedan influir en la estructura y composición final tanto de la mullita como de los nanocompositos.
- ✚ Dispersar al caolín de mina con hexametafosfato de sodio y asentamiento, con la finalidad de separar las partículas de caolín mayores a $10\ \mu\text{m}$, a fin de remover la mayor cantidad de sílice, el cual es característico de dicha arcilla.
- ✚ Sintetizar mullita a partir de caolín, de mina y dispersado, y dos precursores de aluminio: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$, por medio de los métodos de reacción en estado sólido (RES) y reacción en estado sólido – combustión (RES-C), respectivamente, seguidos de tratamiento térmico, y caracterizar mediante DRX, MEB e IR, a fin de analizar su estructura y composición química, las cuales puedan afectar a las propiedades finales de los compositos.
- ✚ Tratar químicamente los NTC comerciales mediante una digestión ácida y caracterizarlos mediante espectroscopía Raman, resonancia paramagnética (EPR) y microscopio electrónico de barrido (MEB).
- ✚ Sintetizar nanocompositos NTC/caolín y NTC/mullita por medio del método de sonicación química, usando un modificador de superficie para dispersar a los NTC en la matriz cerámica, y caracterizar mediante DRX, MEB, MET y Raman, a fin de estudiar la influencia de los NTC en las propiedades físicas y químicas de los nanocompositos.

Este trabajo de investigación se divide en cuatro partes que abarcan los siguientes puntos: el Capítulo I hace referencia al estado del arte del tema investigado, así como a los principios teóricos que sirvieron de base para su realización. En el Capítulo II, se describe la metodología experimental y las técnicas de caracterización fisicoquímica utilizadas para explicar y conseguir



cada uno de los objetivos planteados. El Capítulo III, trata sobre los resultados obtenidos a partir de la caracterización fisicoquímica de los materiales de partida por medio de técnicas espectroscópicas de IR, Raman, así como DRX, MEB, potencial Z y análisis químico; la síntesis de mullita a partir de caolín y dos precursores de aluminio: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3$; y la preparación y caracterización de nanocompositos NTC/caolín y NTC/mullita, por medio de DRX, MEB e IR. Finalmente, se redactan las conclusiones generales del trabajo y sus posibles perspectivas.



CAPITULO I: Estado del Arte

Gracias a las propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas, el uso de NTC como elementos de refuerzo se ha implementado en una gran diversidad de nanocompositos, ya sea de tipo polimérico, metálico o cerámico. En el caso de los nanocompositos de matriz cerámica, la presencia de NTC generalmente propicia el mejoramiento de las propiedades mecánicas como la dureza, la tenacidad a la fractura y el desgaste por rozamiento; sin embargo, en algunas ocasiones se ha observado también una contribución negativa, cuya explicación suele relacionarse con una mala densificación de los materiales compuestos en relación a los materiales puros, la posible aglomeración de NTC que conduce a defectos en la microestructura y la falta de una interfase con la resistencia adecuada para inducir mecanismos que absorban energía durante la fractura, por ejemplo deflexión de grieta, separación de NTC en la interfase, etc. Por lo tanto, es importante estudiar las interacciones presentes a nivel molecular y su influencia en la microestructura del nanocomposito, de tal forma que haya un mejor entendimiento respecto a las propiedades resultantes en los nanocompositos NTC/cerámicos. Asimismo, considerando que las propiedades de los nanocompositos muestran una influencia importante por parte de la estructura y morfología de los cerámicos empleados como materiales de partida, es fundamental tener en cuenta diversos factores tales como la presencia de diferentes fases cristalinas, porosidad, carga superficial, así como tamaño y forma de sus partículas, característicos de estos. En este sentido, el presente Capítulo contiene los fundamentos teóricos necesarios para entender tanto los objetivos como los resultados de este trabajo de investigación, los cuales están descritos en el primer apartado referente al *Marco Teórico*; mientras que en el segundo apartado se presenta la revisión bibliográfica de los trabajos publicados sobre la síntesis, caracterización y propiedades tanto de los compositos NTC/cerámicos como de la mullita, la cual se empleó como material cerámico de partida.



1.1 Marco Teórico

1.1.1 Definición de nanocomposito.

Un composito o material compuesto, se define como un material formado por dos o más componentes distintos sin que se produzca reacción química entre ellos. El prefijo *nano* se emplea para denotar que uno o más componentes del composito están en un rango de 1 a 100 nm (10^{-9} m). Las propiedades de los materiales compuestos son dependientes de las propiedades de los materiales que los constituyen así como de su distribución e interacción entre ellos. Estas suelen ser superiores, y posiblemente únicas en algún aspecto específico, a las propiedades de los componentes por separado [1].

Generalmente, los materiales compuestos constan de dos fases: una continua, denominada *matriz*, y otra discontinua, que usualmente es la más fuerte y dura, por lo que se conoce como *refuerzo*. Una primera clasificación de los materiales compuestos, se basa en la naturaleza química de la matriz, en la cual se distinguen los siguientes grupos [4]:

- Materiales compuestos de matriz *metálica*.
- Materiales compuestos de matriz *cerámica*.
- Materiales compuestos de matriz *orgánica* o *polimérica*.

Las matrices cerámicas se caracterizan por su resistencia al desgaste y alta estabilidad química y térmica; sin embargo, su fragilidad intrínseca suele ser un obstáculo para su uso en la industria [8]. Con la finalidad de superar esta limitación y mejorar sus propiedades mecánicas, en general, se han incorporado componentes disipadores de energía, tales como filamentos, fibras, plaquetas o partículas, originando así un aumento del índice de fractura hasta el triple de su valor original [9]. Esto debido a que los refuerzos desvían la grieta y/o proporcionan elementos puente, que dificultan la apertura de las mismas. Además, los elementos de refuerzo pueden aportar una segunda función al nanocomposito, con lo que se pueden obtener nuevas y mejores propiedades que en un principio no se tenían.



1.1.2 Cerámicos utilizados en la preparación de nanocompositos

Los cerámicos empleados en la preparación de nanocompositos abarcan tanto tradicionales como avanzados. Dentro de los cerámicos avanzados destaca el Al_2O_3 de alta pureza, SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 y algunos carburos. Por su parte, los cerámicos tradicionales se basan principalmente en arcillas minerales pertenecientes a la familia de filosilicatos 1:1 o 2:1. En su aspecto primario, las partículas de estas arcillas están formadas por varias láminas que forman agregados irregulares, ver figura 1.1. Estas láminas, a su vez tienen una estructura molecular basada en el apilamiento de capas [10]. La primera capa está conformada por cristales regulares cuya unidad básica es el tetraedro de silicio y oxígeno, el cual está eléctricamente descompensado, ya que el silicio aporta cuatro cargas positivas (Si^{4+}) frente a las ocho cargas negativas de los cuatro oxígenos (O^{2-}) dispuestos en los vértices, por lo que debe unirse a otros cationes para neutralizar sus cargas. Para ello, cada vértice de la cara basal pertenece a dos tetraedros vecinos, ya que cada oxígeno está en coordinación con dos silicios, formando capas tetraédricas que se distribuyen bajo la configuración de hexágonos, ver figura 1.2a [11].

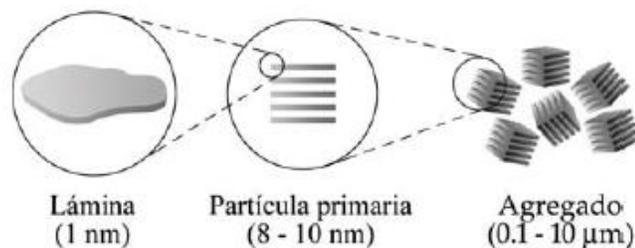


Figura 1.1 Microestructura laminar de las arcillas [11].

La segunda capa está constituida por octaedros de magnesia o alúmina, cuyos vértices están conformados por oxígenos. Similar a los tetraedros, los octaedros se encuentran eléctricamente descompensados ya que se tienen dos cargas positivas (si el catión es Mg^{2+}) o bien, tres cargas positivas (si el catión es Al^{3+}) frente a las doce cargas positivas aportadas por sus seis vértices. Para neutralizarse, los vértices tienen que compartirse entre sí formando una capa octaédrica, tal como se aprecia en la figura 1.2b. Los octaedros se disponen apoyados en una de sus caras, la cual representa al plano basal octaédrico.

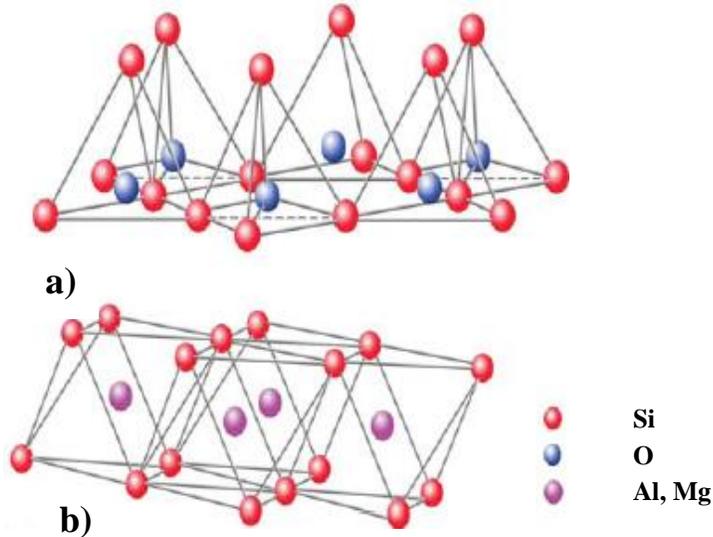


Figura 1.2 Estructuras básicas de arcillas: a) capa tetraédrica y b) capa octaédrica [11].

La disposición de ambas capas puede comprenderse mejor si se representa a través de planos atómicos, tal como se esquematiza en la figura 1.3. El primer plano corresponde al plano basal de la capa tetraédrica. En el segundo plano se colocan los átomos de silicio, ocupando parte del espacio que deja la cara basal de cada tetraedro. En un tercer plano, los oxígenos sin compartir (llamados también apicales) se sitúan justo por encima del silicio, terminando de ocupar el espacio restante.

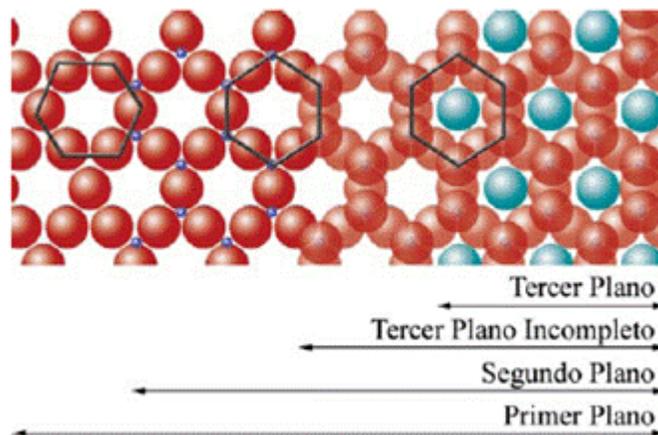


Figura 1.3 Vista superior de los planos formados por la unión de las capas tetraédrica y octaédrica [11].



El plano de unión entre las capas tetraédrica y octaédrica se compone de los oxígenos apicales, unidos a un Mg^{2+} o a un Al^{3+} octaédricos. Sin embargo, no todos los vértices del plano basal octaédrico, conformado en parte por los oxígenos apicales, estarían compartiéndose con los átomos de silicio contenidos en los tetraedros, por lo que para compensar su carga se unen a un protón (H^+), con lo cual se forman grupos hidroxilo (OH), tal como se representa en la figura 1.4.

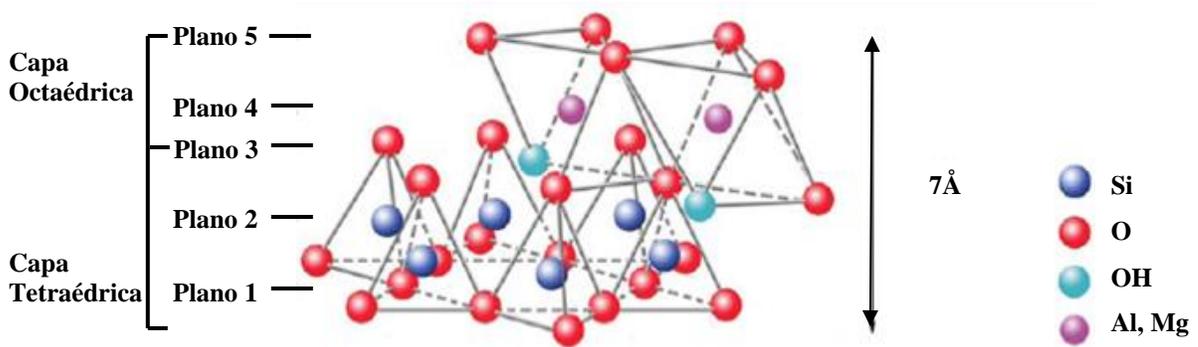


Figura 1.4 Estructura correspondiente a la lámina 1:1 [11].

Así, el plano basal del octaedro forma parte del plano superior de los tetraedros y completan el tercer plano. Cabe destacar que todos los planos representan a una red hexagonal, mientras que el tercer plano completo (plano de unión) forma una red hexagonal centrada, como se observa en la figura 1.3.

El cuarto plano está constituido por la disposición de iones Mg^{2+} y/o Al^{3+} octaédricos, los cuales se sitúan en los pequeños espacios libres que dejan cada dos oxígenos apicales y un OH, como se muestra en la figura 1.5. Con el Mg^{2+} todas las posiciones estarían ocupadas; por lo que se denomina plano trioctaédrico, ya que ocupa tres espacios de tres disponibles, ver figura 1.5a. Pero si el catión es Al^{3+} , algunas posiciones de la red quedarían vacías debido a la mayor carga que posee. De esta manera, el Al^{3+} , ocuparía dos posiciones de tres posibles, denominándose plano dioctaédrico, ver figura 1.5b.

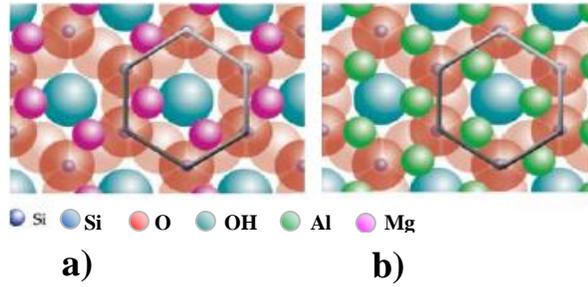


Figura 1.5 Plano superior de los planos a) trioctaédrico y b) dioctaédrico [11].

El siguiente plano, el quinto, corresponde al plano superior de los octaedros. Si la estructura terminara en ese plano, las arcillas estarían conformadas por dos capas: una tetraédrica (T) y otra octaédrica (O), denominándose T:O; o bien estructura 1:1, ver figura 1.4. Ahora bien, si se añade una capa tetraédrica formando una estructura tipo *sandwich* – donde una capa octaédrica está flanqueada por dos tetraédricas– se formaría una estructura T:O:T, denominada estructura 2:1, como se indica en la figura 1.6.

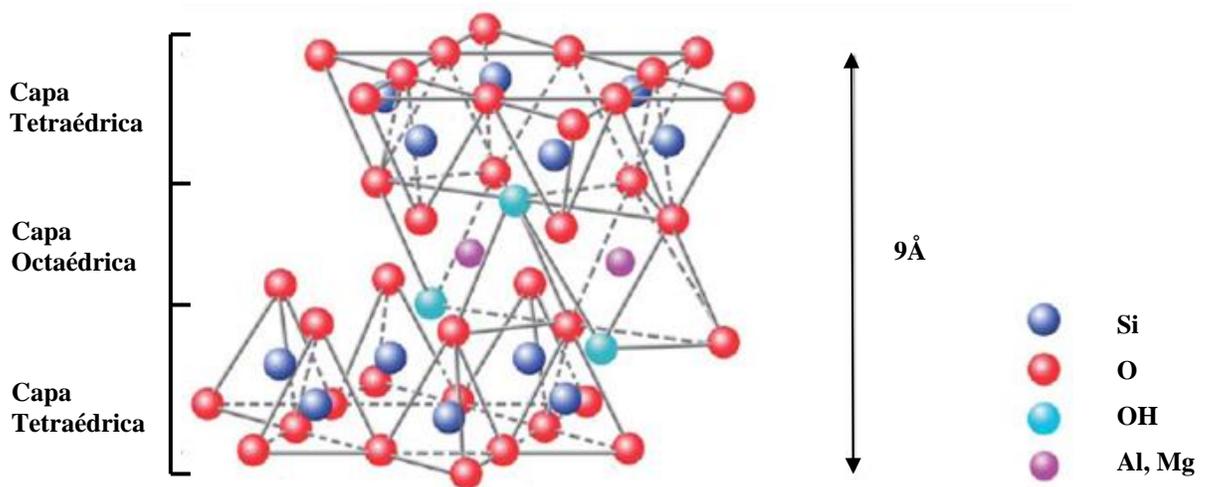


Figura 1.6 Estructura correspondiente a la lámina 2:1 [11].

A la unidad formada por la unión de capas tetraédricas y octaédricas se le denomina lámina. La lámina 1:1 tiene un espesor de 7Å , mientras que la lámina 2:1 mide 9Å aproximadamente.



Así, las láminas de arcilla se originan por el apilamiento de planos alternos de iones (O, OH) y cationes (Si^{4+} , Mg^{2+} y Al^{3+}).

1.1.3 Caolín y mullita como matrices cerámicas de nanocompositos

1.1.3.1 Caolín: Propiedades y estabilidad térmica

El caolín contiene un componente principal que es la caolinita, que es una arcilla silico aluminosa hidratada, cuya fórmula es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Esta arcilla pertenece a la familia de los filosilicatos con estructura 1:1. Sus propiedades físicas y químicas se resumen en la Tabla 1.1. Gracias a su estructura apilada, su área superficial ($10 - 100 \text{ m}^2/\text{g}$) y la naturaleza de su superficie puede formar suspensiones coloidales con el agua, las cuales al secarse, forman cerámicos plásticos con alta resistencia mecánica [12].

Tabla 1.1 Propiedades físicas y químicas del caolín [12].

Propiedad	Descripción
Estructura de sus láminas	1:1
Color	Blanco o casi blanco
Sustitución de iones en su estructura	Muy limitada
Carga Superficial	Mínima
Capacidad de Intercambio Catiónico	Muy baja
Forma de Partículas	Platos hexagonales
Área Superficial	Relativamente baja
Capacidad de Absorción	Baja
Refractariedad	Muy buena
Plasticidad	Muy buena

Los minerales del caolín son tres politipos del $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ denominados caolinita, nacrita y dickita; la hallosita, de igual fórmula pero con 4 H_2O estructurales; y otros poco conocidos y abundantes como la imogolita y la alófana. En el caolín se pueden encontrar otros minerales de la arcilla como ilita, esmectitas, clorita y vermiculita, cuarzo, feldespatos alcalinos, biotita,



moscovita, óxidos de hierro y de titanio, y algunas trazas de turmalina, zircón, pirita, alunita, crandallita, zeolitas, etc. [13]. En Hidalgo, el caolín que se extrae contiene un alto porcentaje de caolinita y, en menor proporción, sílice. Su tonalidad beige es gracias a la presencia de impurezas de óxidos de hierro y titanio, por lo que su uso se reduce solo a la fabricación de pintura, cerámicos estructurales y cemento tipo portland [3].

La caolinita permanece estable hasta los 400°C. A partir de esta temperatura y hasta los 650°C, se observa una pendiente negativa en su análisis termogravimétrico (ATG), ver figura 1.7, la cual se atribuye a la pérdida de grupos hidroxilos superficiales y estructurales, lo que ocasiona su deshidratación [14]. Alrededor de 570°C, se transforma a metacaolinita, indicado en el análisis térmico diferencial (ATD), la cual posee un bajo orden estructural debido a que es una fase metaestable [7]. Después de los 950°C, la metacaolinita se descompone en una espinela de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [15]. Si se continúa calentando, por encima de los 1000°C, comienza a formarse un tipo de mullita, llamada en ocasiones pseudomullita, la cual posee una cristalinidad pobre, pero se mejora conforme se incrementa la temperatura. Así, a 1400°C, se observa la formación de mullita acicular, que es la estructura cristalina con mayor actividad de la mullita debido a su alta cristalinidad [7].

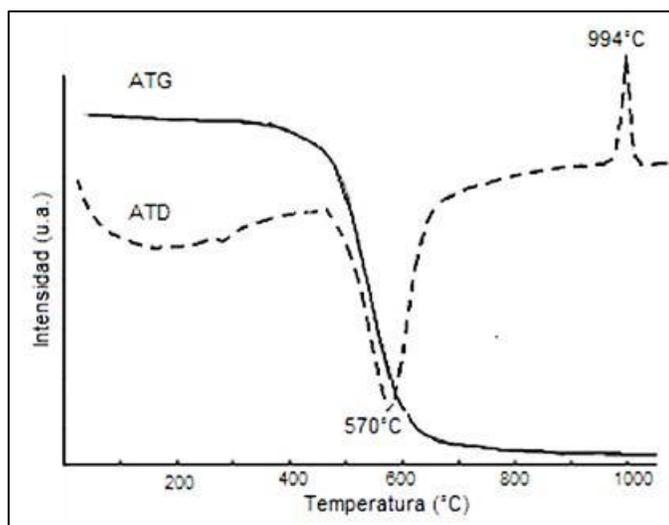
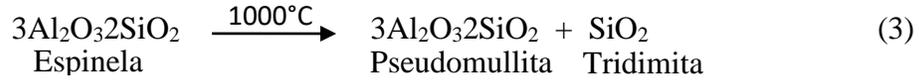
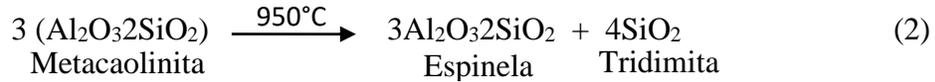
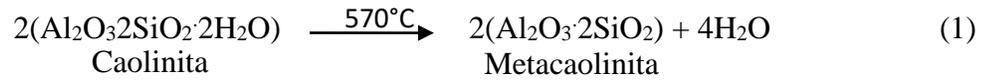


Figura 1.7 Análisis termogravimétrico (ATG) y análisis térmico diferencial (ATD) de caolinita [7].



Las reacciones que representan estas transformaciones se denotan a continuación:



Belloto y col. [15, 17] establecieron por medio de un estudio cinético, que la primera reacción – el proceso de deshidroxilación de la caolinita – está controlada por la difusión a través de la partícula de la caolinita, lo que a su vez depende de los defectos presentes en su estructura. En la segunda reacción – la formación de la espinela – la formación de una u otra espinela depende básicamente de la composición de la caolinita. En la tercera reacción – la formación de la mullita – el paso limitante es la nucleación de la misma, que a su vez, depende de las condiciones que promuevan la difusión y solubilidad de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dentro de la matriz del SiO_2 . Finalmente, la cuarta reacción – la formación de mullita acicular – se favorece al incrementar la temperatura.

Como se observa la formación de SiO_2 como subproducto desde la transformación de la caolinita a metacaolinita, el cual pasa por las siguientes formas alotrópicas: de cuarzo- α a cuarzo- β ($\sim 571^\circ\text{C}$), de cuarzo- β a tridimita- β ($\sim 867^\circ\text{C}$) y de tridimita- β a cristobalita- β ($\sim 1370^\circ\text{C}$).



Figura 1.8 Transformaciones del SiO_2 en un intervalo de temperatura de 500 a 1500°C .



1.1.3.2 Mullita: Propiedades y síntesis

La mullita es una cerámica con excelentes propiedades donde se combina una alta estabilidad térmica y química con un coeficiente de expansión térmica bajo y alta resistencia al desgaste mecánico, por lo que es un excelente candidato para la fabricación de materiales estructurales que trabajan bajo carga térmica y mecánica importante [7]. No obstante, sus propiedades dependen en gran medida de la naturaleza de sus precursores: su estructura y composición, así como del método de síntesis y temperatura de calcinación que se aplique [14].

En la elección del método de síntesis de mullita, es importante conocer el uso que se dará a esta. Por ejemplo, para aplicaciones estructurales a temperaturas moderadas, la mullita final debe poseer una microestructura con el tamaño de cristal pequeño y la mínima cantidad de poros, además la presencia de una pequeña cantidad de fase vítrea es aceptable. Por el contrario, si se requiere mullita para aplicaciones estructurales a temperaturas altas, ésta no debe contener ninguna fase vítrea y el tamaño de los cristales debe ser mayor. Por lo anterior, la preparación y diseño de los precursores debe basarse en la naturaleza, grado de sinterización o composición de la mullita que desee obtenerse y que mejor se ajuste a sus futuras aplicaciones.

En general, existen dos tipos de precursores de mullita: uno de ellos presenta mullitización (transformación a la fase mullita) directa a temperaturas bajas ($\sim 950^{\circ}\text{C}$), mientras que el otro tipo presenta mullitización por encima de los 1200°C , a partir de la reacción de una espinela de alúmina transitoria con sílice. El primer precursor se conoce como monofásico, polimérico o tipo I, mientras que el segundo es difásico, coloidal o tipo II. El tipo de precursor que se genere depende de los materiales de partida y las condiciones de síntesis. De esta forma, las suspensiones coloidales de compuestos de silicio y aluminio dan lugar a precursores difásicos, mientras que las soluciones reales de sales o compuestos organometálicos usualmente generan precursores monofásicos. No obstante, algunas soluciones homogéneas de los compuestos de partida también pueden producir precursores difásicos, los cuales son amorfos por debajo de los 950°C , luego forman un tipo de espinela de aluminio, la cual finalmente, reacciona con el silicio para dar lugar a la mullitización por encima de los 1200°C .

A pesar de que los precursores monofásicos reaccionan a temperaturas bajas ($<1000^{\circ}\text{C}$), éstos presentan problemas de densificación durante la sinterización de la mullita debido a la lenta



difusión de los componentes, lo cual no ocurre con los precursores difásicos. Esto debido a que los precursores difásicos generalmente consisten de alúmina transicional o sílice no cristalina, cuyos tamaños de partícula van de unos pocos a varios cientos de nanómetros, lo que facilita su difusión. Usualmente, se preparan mediante técnicas sol-gel o precipitación, o bien, a partir de suspensiones bien homogéneas de polvos ricos en alúmina o sílice.

Por otra parte, es importante señalar que la formación de mullita pura no es tan factible, ya que depende en gran medida de la cantidad de Al_2O_3 y SiO_2 presentes en el sistema. De acuerdo con el diagrama de fases Al_2O_3 - SiO_2 , ver figura 1.8, solo es posible obtener mullita pura cuando se tiene un 60-63 % mol de Al_2O_3 con 37-40% mol de SiO_2 [7, 18]. De lo contrario, la síntesis de mullita se ve acompañada por otros subproductos, ya sea de SiO_2 en forma de tridimita o cristobalita, o bien, Al_2O_3 con estructura alfa. Sin embargo, este equilibrio puede favorecerse si se controla la temperatura de calcinación, la cual contribuye a la velocidad de reacción y la formación de mullita acicular. Por lo anterior, varios autores han estudiado su influencia en la estructura de la mullita. Por ejemplo, Chen y col. [18] mezclaron una cantidad estequiométrica de α -alúmina con caolín y estudiaron sus propiedades texturales y estructurales en función de la temperatura y el tiempo de calcinación, observando la formación completa de mullita hasta después de 1400°C . Otros autores han reportado que la sinterización de mullita se lleva a cabo entre 1500 y 1600°C , usando caolín y α -alúmina, para lo cual, previamente al tratamiento térmico por 8 h, se lleva a cabo una molienda con bolas de zirconia o alúmina en un medio húmedo, que puede ser de agua desionizada o etanol, con la finalidad de lograr un mayor contacto entre las partículas de los reactantes [19-20]. En consecuencia, bajo estas condiciones es posible obtener una mayor cantidad de mullita con forma acicular, la cual puede lavarse con una solución caliente (50°C) de ácido fluorhídrico 1-5% en peso con la finalidad de eliminar residuos adheridos a las caras de los cristales.

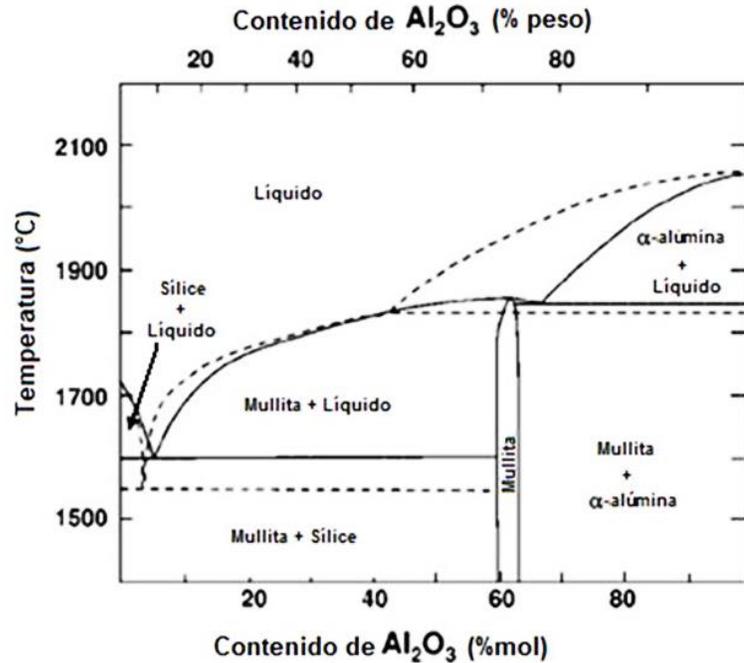


Figura 1.9 Diagrama de fases Al_2O_3 - SiO_2 propuesto por Bowen y Greig en 1924 (- - -) y modificado por Amaraki y Roy en 1962 (—) [7].

Finalmente, existen otros estudios que hacen referencia a la influencia de la estructura cristalina de los materiales de partida, ya sea de Al_2O_3 o SiO_2 , en las propiedades de la mullita. Chandrán y col. [21] observaron que la relación mullita-cordierita tienen un efecto importante en la superficie específica de la mullita obtenida a partir de nitratos de aluminio y magnesio, sílice y urea calcinados a 1500°C . Babkina y col. [22] sustituyeron la cordierita por corindón (α - Al_2O_3) para quitar la contaminación con magnesio, elevando la temperatura de calcinación a 1540°C , con lo que la porosidad del cerámico disminuyó. Khranaskova y col. [23] emplearon también corindón y caolín pero usando una suspensión acuosa y un recubrimiento granular, con lo que obtuvieron un material refractario con alta resistencia mecánica, térmica y a la corrosión; sin embargo, la temperatura de calcinación se mantuvo en un rango de 1450 a 1550°C .

En base a lo anterior, la caracterización de la materia prima para la preparación de mullita así como la determinación del método y las condiciones de síntesis son fundamentales en el estudio de las propiedades estructurales y morfológicas de este cerámico.



1.1.4 Nanotubos de Carbono como materiales de refuerzo de nanocompositos.

1.1.4.1 Propiedades y métodos de síntesis

Desde su descubrimiento en 1991 por Iijima [24], los NTC han recibido mucha atención gracias a su potencial aplicación en diversos sistemas como dispositivos fotovoltaicos y nanoelectrónicos, superconductores, capacitores electroquímicos, biosensores y materiales compuestos [4, 25-29]. Generalmente, se clasifican como NTC de pared simple (SWNT, del inglés single walled nanotube) o múltiple (MWNT, del inglés multiple walled nanotube), de acuerdo al número de capas de grafeno que se acomodan en forma de cilindros concéntricos, y cuyas características físicas se resumen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Propiedades típicas de NTC [5]

Propiedad	NTC		
	Pared Simple (SWNT)	Pared Doble	Pared Múltiple (MWNT)
Resistencia a la tensión (GPa)	50 - 500	23 – 63	10 - 60
Módulo de Elasticidad (GPa)	~1	-	0.3 - 1
Densidad (g/cm ³)	1.3 – 1.5	1.5	1.8 – 2.0
Conductividad Eléctrica (S/m)		~10 ⁶	
Diámetro (nm)	1	~5	~20
Área Superficial (m ² g ⁻¹)		10 – 20	

Los métodos de síntesis más comunes para la obtención de NTC son: arco eléctrico, ablación láser y deposición de vapor química (CVD) [5, 32]. En el método de arco eléctrico, se usan dos electrodos de carbono con o sin catalizador para generar vapor a través de un arco eléctrico, a partir del cual se forman los NTC. En el método de ablación láser, se hace incidir un láser de alta potencia sobre una fuente de gas que contiene carbono (como metano o monóxido de carbono), con lo cual se generan NTC de pared simple de alta pureza, a diferencia de los NTC obtenidos mediante arco eléctrico. Por su parte, el método CVD se utiliza comúnmente para sintetizar NTC de pared múltiple, o bien, de pared simple pero de muy baja calidad debido a que difícilmente se



puede controlar el diámetro de estos. No obstante, este método puede escalarse más fácilmente, lo que favorece la producción comercial de NTC [4].

1.1.4.2 Estructura química

Los NTC poseen propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y magnéticas extraordinarias, las cuales dependen drásticamente de dos parámetros: diámetro y ángulo quiral (θ) llamado también ángulo de helicidad. A partir de estos dos parámetros se obtienen dos números enteros (n, m) denominados índices de Hamada, los cuales describen el número de vectores unitarios a lo largo de las direcciones a_1 y a_2 , ver figura 1.9A. El vector quiral, denominado C_h , el cual define la posición relativa entre dos puntos en la lámina de grafeno que será enrollada (n, m) está dado por:

$$C_h = na_1 + ma_2 \quad (5)$$

Dependiendo de los valores que tome n y m , se pueden tener tres tipos de estructuras básicas de NTC de pared simple: armchair o tipo sillón ($m=n, \theta = 30^\circ$), zig-zag ($m=0, \theta = 0^\circ$) y quiral ($m \neq n, 0^\circ < \theta < 30^\circ$) [4]. Las dos primeras estructuras poseen un alto grado de simetría y le dan características metálicas a los NTC que las contienen; mientras que los NTC quirales tienden comportarse como semiconductores, ver figura 1.9B [31].

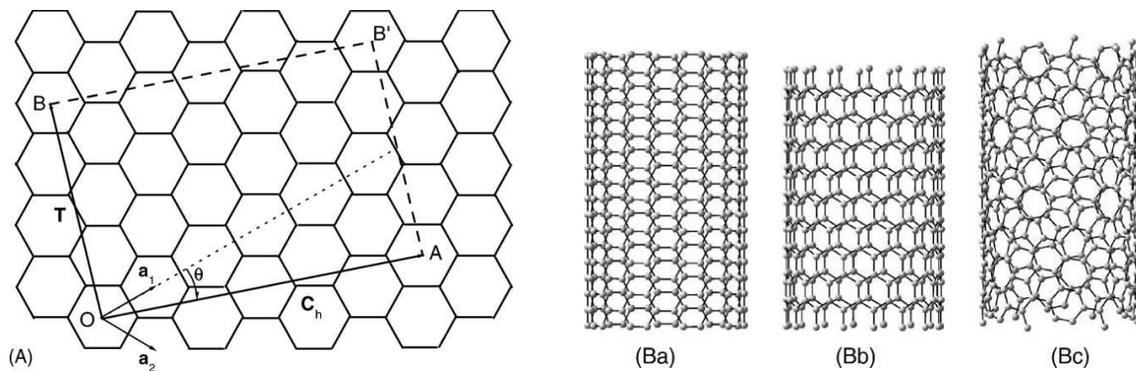


Figura 1.10 (A) Parámetros geométricos de una hoja de grafeno, que al enrollarse forma tres tipos de estructuras básicas de NTC de pared simple: (Ba) Armchair, (Bb) Zig-zag y (Bc) Quiral [31].



1.1.5 Nanocompositos de matriz cerámica con NTC.

Se sabe que en tanto los NTC tengan un número pequeño de defectos a lo largo de sus paredes, poseen hasta 500 veces más de área superficial por gramo que un volumen similar de fibra típica de carbono, alto módulo de Young (~1500 GPa), alta resistencia mecánica a la tracción (~100 GPa) y excelente conductividad tanto térmica como eléctrica [34]. Así, la adición de NTC a una matriz cerámica prevé mejorar notablemente sus propiedades mecánicas y térmicas [28, 33-36]. No obstante, en el estudio de estos nanocompositos existen tres factores importantes a considerar: i) Lograr una dispersión uniforme de los NTC (que tienen tendencia a aglomerarse debido a las fuerzas de Van der Waals entre ellos); ii) Lograr una apropiada interfase entre los NTC y la matriz cerámica; iii) Obtener la densificación completa de la matriz cerámica sin dañar los NTC [5].

1.1.5.1 Métodos de preparación de nanocompositos NTC/cerámicos

La preparación de nanocompositos de matriz cerámica reforzados con NTC incluye muchas variantes, las cuales son responsables de la estructura y distribución de los NTC en la matriz, así como la morfología y las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los nanocompositos resultantes [5, 29]. En este sentido, se pueden diferenciar dos tipos de métodos, dependiendo de si los NTC se forman in situ, o bien, se agregan a la matriz de forma manual. El primer grupo incluye los métodos de deposición química (CVD) y deposición química y catalítica (CCVD), en los cuales se utiliza una fuente de carbono, la cual se descompone por encima de los 1000°C sobre una matriz cerámica sola o impregnada con un metal de transición (catalizador), respectivamente, obteniendo así NTC, generalmente de pared múltiple, ordenados y distribuidos de manera homogénea a lo largo de la matriz cerámica [4, 37-39].

Por otro lado, cuando se cuenta con NTC previamente sintetizados, el proceso de fabricación consiste de dos pasos básicamente: 1) mezclado de los NTC con el polvo cerámico y 2) sinterización o densificación del nanocomposito [5]. En la primera etapa, el reto más importante es la dispersión homogénea de los NTC debido a que de ello dependerán las propiedades mecánicas resultantes [8, 40], lo cual se discute en la siguiente sección. En la etapa final, el nanocomposito generalmente se somete a un tratamiento térmico exhaustivo, para lo cual se emplea el método de prensado en caliente, que utiliza un rango de temperatura de 1300-2000°C y



presiones de 20-40 MPa, bajo una atmósfera de N_2 . No obstante, el uso de temperaturas tan altas puede dañar estructuralmente a los NTC [41-42]. Por tal motivo, este método se ha reemplazado por el método de sinterización por plasma de chispa (del inglés Spark Plasma Sintering, SPS), el cual permite sinterizar al nanocomposito a temperaturas relativamente más bajas (1000-1800°C) y en tiempos más cortos (500-600°Cmin⁻¹), además proporciona los medios para controlar la cinética de los diversos procesos implicados en todo el ciclo de sinterización como la densificación, reacción química y el crecimiento del grano [40]. Asimismo, la reducción de los tiempos de calentamiento y la temperatura de sinterización ayuda a minimizar la pérdida de NTC, lo que contribuye al mejoramiento de las propiedades mecánicas de los nanocompositos. Otro método menos común es el solvotérmico, en el cual se agrega el cerámico a una suspensión homogénea de NTC y se calienta a 200°C durante 50 h, seguido de enfriamiento a temperatura ambiente, con lo que se obtiene una solución sólida [43].

No obstante, los dos primeros métodos requieren de infraestructura sofisticada, lo cual repercute directamente en el costo del nanocomposito. Mientras que el último método no es suficiente para garantizar una interacción adecuada entre los NTC y la matriz cerámica y, por ende, la formación del nanocomposito. Por consiguiente, un método alternativo es la sonicación química o sonoquímica, el cual consiste en aplicar la energía del sonido para agitar y dispersar diversas nanopartículas dentro de un medio con el cual se desea promover una interacción ya sea física o química. Sin embargo, los efectos químicos inducidos por ultrasonidos (20 kHz-10MHz) no provienen de la interacción directa del sonido con las moléculas del medio, ya que en la fase líquida, la longitud de onda de la onda sonora está en el intervalo de un centímetro a micrómetros, que no es una dimensión molecular. El origen de la sonoquímica está en los efectos que produce la cavitación acústica, la cual ocurre debido a la tensión inducida por el paso de las ondas del sonido a través del líquido [44-45]. Las ondas de sonido pasan por ciclos de compresión y descompresión. La presión durante la descompresión es lo suficientemente baja como para que las burbujas que se forman se separen del líquido y lo abandonen. Sin embargo, son estas burbujas de cavitación la principal fuerza del procesamiento de la sonoquímica. Las burbujas crecen durante los ciclos de descompresión y posteriormente, implosionan durante los ciclos de compresión con lo que se llenan de gases de vapor y producen radicales durante la implosión. Cada una de las implosiones representa un tipo de micro reactor con una temperatura muy alta y presiones de varios cientos de atmósferas, por lo que la concentración de energía



durante el colapso de varias burbujas es enorme y en el interior de la burbuja se pueden alcanzar hasta varios miles de grados Celsius [46]. En consecuencia, durante la sonicación química se tienen varios efectos en diferentes sistemas químicos, por ejemplo, se pueden reducir las velocidades de reacción debido a la formación de especies altamente reactivas; en suspensiones donde se emplean surfactantes, se puede producir su descomposición térmica en la región interfacial de las burbujas que colapsan; y finalmente, las reacciones sonoquímicas de compuestos no volátiles que ocurren en medios líquidos, dan lugar a nanopartículas, ya sea amorfas o cristalinas, dependiendo de la temperatura que se alcance [47].

1.1.5.2 Dispersión de NTC

Uno de los retos más desafiantes en el procesamiento de nanocompositos cerámicos reforzados con NTC es conseguir una buena dispersión [48]. Es importante que los NTC se distribuyan de manera uniforme a lo largo de la matriz y bien separados unos de otros, ya que la presencia de aglomerados puede actuar como defectos que conducen a la concentración de esfuerzos y el fallo prematuro, particularmente si la matriz no penetra totalmente el aglomerado durante el procesamiento. Además, con una buena dispersión, existirá una mayor área superficial de contacto entre los NTC y la matriz, de modo que los NTC podrán soportar parte de las cargas externas y absorber energía de fractura [40]. Por otro lado, el uso de fracciones altas de carga favorece la aglomeración de NTC, no solo porque entran en contacto más a menudo sino porque no hay suficiente material de la matriz que cubra su extraordinaria área superficial. Por consiguiente, es común que las propiedades de los nanocompositos mejoren con pequeñas fracciones de carga, pero no puedan aumentarse aún más debido a la aglomeración de NTC por encima de unas cuantas unidades de porcentaje.

A partir de lo anterior, numerosos métodos son investigados con la finalidad de lograr una dispersión uniforme, que garantice el acoplamiento adecuado de los NTC con la matriz cerámica. Estos métodos incluyen desde los tradicionales que se basan en el uso de fuerzas de cizallamiento como mezclado de polvos, por ejemplo utilizando molinos de bolas, y dispersión por ultrasonido; sin embargo, no son suficientes para lograr una buena dispersión, además que pueden dañar los NTC [49]; o bien, métodos químicos avanzados que se basan en la modificación superficial o



recubrimiento de los NTC, con lo cual se inhiban las fuerzas de Van der Waals existentes entre ellos, dándoles estabilidad en el solvente y mejorando su compatibilidad con la matriz, por ejemplo mediante su funcionalización o utilizando surfactantes [40]. En este último caso, la adición de una pequeña cantidad de polímero (surfactante) promueve una buena dispersión después de un proceso de sonicación, aunque también mueve el punto isoeléctrico hacia valores de pH más altos o más bajos, dependiendo de la naturaleza del dispersante [36]. Así, los dispersantes catiónicos tienden a incrementar el pH, mientras que los aniónicos lo disminuyen. Otros métodos alternativos incluyen la síntesis de NTC sobre la superficie de las partículas cerámicas o dentro de los poros predefinidos por medio de CVD, CCVD y pirolisis [34, 39, 50], y la deposición electroforética dirigida [51].

1.1.5.3 Uso de surfactantes para la dispersión de NTC

Los surfactantes o tensoactivos son sustancias que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases. El término surfactante proviene de la palabra *surfactant*, que a su vez se obtiene de *surface active agent* (agente activo de superficie). Generalmente, se componen de compuestos orgánicos anfifílicos, es decir, que poseen una parte hidrófoba y otra hidrofílica, como se muestra en la figura 1.10 [52].

A la parte hidrófila se le conoce como cabeza y define el tipo de surfactante porque puede ser:

- ✓ No iónica (sin carga) en los *surfactantes no iónicos*.
- ✓ Iónica:
 - Con carga negativa, en *surfactantes aniónicos*.
 - Con carga positiva, en *surfactantes catiónicos*.
 - Con ambas cargas, en *surfactantes anfóteros o zwitteriónicos*.

La cola es la parte hidrófoba y puede ser:

- ✓ Una cadena hidrocarbonada (hidrocarburos aromáticos, alcanos, alquenos y cicloalcanos).
- ✓ Una cadena alquil éter:
 - Etoxi (que aumenta el carácter hidrófilo del surfactante).



- Propoxi (que aumenta el carácter lipófilo del surfactante).
- ✓ Una cadena fluorocarbonada
- ✓ Una cadena de siloxano.

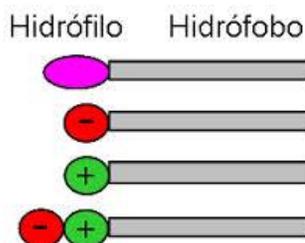


Figura 1.11 Tipos de surfactantes [52].

Cabe señalar que la dispersión de NTC a baja temperatura, se establece mediante la manipulación de la naturaleza química de la superficie de las dos fases y que ésta se mantiene hasta la formación del nanocomposito. Entonces, el proceso de recubrimiento se lleva a cabo comúnmente por la llamada heterocoagulación de las nanopartículas, la cual se produce cuando dos suspensiones (la de NTC y la de partículas cerámicas) estabilizadas se mezclan [40]. Este proceso puede estimularse si la carga de las dos suspensiones es opuesta.

Teóricamente, los NTC perfectos son intrínsecamente inertes con carga superficial mínima; sin embargo, en la práctica, los NTC comerciales, particularmente los que se producen mediante CVD, tienen un grado de funcionalización superficial (normalmente con oxígeno), aunque siguen siendo de pobre dispersión, por lo que usualmente, las muestras vienen con aglomerados de NTC, además de contener impurezas tales como partículas de carbono o metal catalítico amorfos. Por lo tanto, frecuentemente es necesario llevar a cabo un pretratamiento para purificar y dispersar a los NTC en un disolvente adecuado. De esta forma, los NTC se oxidan en ácido nítrico concentrado solo o mezclado con ácido sulfúrico también concentrado para purificar, acortar y funcionalizarlos [53]. Este ataque agresivo ataca los defectos de los NTC, cortándolos y decorando su superficie con ácidos carboxílicos y otros grupos oxigenados, los cuales estabilizan electrostáticamente a los NTC en agua u otros solventes polares, mediante el desarrollo de una carga superficial negativa, lo que conduce a un notable incremento de la estabilidad de las suspensiones coloidales [54]. Del mismo modo, los NTC funcionalizados pueden producirse



usando otros oxidantes en fase líquida, así como tratamientos térmicos simples en aire u otros gases oxidantes [55].

Por otro lado, el uso de surfactantes permite adaptar las propiedades de superficie tanto de los NTC como de la matriz cerámica, y así promover la interacción de sus partículas. Así, dependiendo de la naturaleza (aniónica o catiónica) del surfactante, es posible manipular la carga superficial tanto de los NTC como del cerámico de positivo a negativo y viceversa; sin embargo, igualmente, los surfactantes tienen el potencial de introducir impurezas indeseables al nanocomposito, ya que la inclusión de NTC en matrices cerámicas se opone a una etapa de calcinación con la cual sería posible eliminarlo. De cualquier modo, la interacción NTC-matriz tiende a variar de manera significativa dependiendo de la naturaleza tanto de los componentes del composito como del surfactante, atempero hasta el momento no se han reportado mediciones de la adhesión interfacial y su influencia en las propiedades resultantes del nanocomposito [40].

1.2 Antecedentes

A continuación se describen los trabajos más representativos sobre la síntesis y caracterización de nanocompositos NTC/cerámicos, así como la influencia de las propiedades estructurales y morfológicas de los materiales de partida, bases fundamentales para la realización de este trabajo de investigación.

1.2.1 Síntesis, caracterización y propiedades de nanocompositos NTC/cerámicos

Los materiales cerámicos se caracterizan por su rigidez y estabilidad térmica aunque también por su baja resistencia a la fractura. Incorporando NTC a la matriz cerámica, se espera que los materiales resultantes posean ambas propiedades tanto resistencia mecánica como estabilidad térmica. En este sentido, muchos científicos han estudiado la influencia de los NTC en las propiedades mecánicas de diferentes cerámicos. Siegel y col. (2001) [56] utilizaron el método de prensado en caliente para preparar nanocompositos NTC/ Al_2O_3 , no encontrándose nuevas fases producidas por la interacción entre la alúmina y los NTC, aún con densidades relativas superiores a 97%. Sin embargo, los resultados de dureza Vickers mostraron una disminución de esta propiedad con el aumento de la concentración de NTC, ya que de 18 GPa para cerámicos con 0%



de NTC pasó a 13 GPa para las muestras cerámicas con 20 % de NTC. No obstante, los valores de tenacidad a la fractura para los materiales conteniendo 10 % de NTC mostraron un aumento del 24% con respecto a los compuestos de alúmina sin reforzar. Por otro lado, Peigney y col. (Desde 2002) [33, 34, 37] fueron de los primeros en sintetizar nanocompositos NTC/óxidos metálicos por medio del método CCVD. Para ello hicieron pasar una corriente de $\text{CH}_4\text{-H}_2$ sobre el catalizador $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, para formar el precursor óxido NTC/ $\text{Fe-Al}_2\text{O}_3$, que posteriormente, se sinterizó por el método de prensado en caliente para obtener el nanocomposito. Estos resultados se pudieron comprobar con ayuda de observaciones realizadas con MEB. Posteriormente An y Lim (2002) [57], quienes cambiaron la fuente de carbono por C_2H_2 y usaron contenidos de NTC entre 5-12% en peso, logrando un efecto de refuerzo importante.

Por otro lado, Peigney y col. (2002) [60] demostraron que cuando el tamaño de partícula es lo suficientemente pequeña ($< 1\mu\text{m}$), los cerámicos policristalinos llegan a ser superplásticos, permitiendo el uso de procesos termomecánicos durante la preparación de nanocompositos con NTC formados in situ. De esta forma, sintetizaron una serie de nanocompositos mediante CCVD, usando cerámicos con partículas inferiores a los 100 nm. Con esta metodología es posible sintetizar NTC altamente alineados, característica fundamental que permite explicar la anisotropía de la conductividad eléctrica de dichos nanocompositos, la cual es posible controlar con el contenido de NTC.

No obstante, en algunas ocasiones los NTC pueden dañarse por las altas temperaturas empleadas en el proceso de sinterización (generalmente por prensado en caliente). Por lo que, la técnica SPS vino a revolucionar la síntesis de NTC en nanocompositos de matriz cerámica. Uno de los primeros en reportar la síntesis de NTC de pared simple (SWNT) fue Zhan y col. (2003) [41], quienes usaron la técnica SPS para preparar nanocompositos con Al_2O_3 , observando que solamente los compuestos fabricados a temperaturas entre 1150 y 1200°C por 3 minutos alcanzaron densidades relativas superiores a 98% en volumen. Los valores de micro-dureza Vickers de estos nanocompositos no fueron superiores con respecto a los valores obtenidos con probetas de alúmina pura. Sin embargo, su tenacidad a la fractura – determinada mediante el método de la longitud de la grieta de indentación – mejoró considerablemente. Los valores obtenidos en los materiales con 5 y 10 % de SWNT fueron 2 a 3 veces mayores que los



correspondientes a alúmina pura sugiriendo que estas mejoras se deben a las extraordinarias propiedades y a la casi perfecta estructura de los NTC de pared simple y al hecho de que el uso de SPS permitió temperaturas más bajas de sinterizado y tratamientos breves dando como resultado NTC sin daños estructurales. Además, la resistencia al desgaste por rozamiento también mejoró notablemente debido a propiedad de lubricación que ofrecen los NTC [56]. Un estudio posterior mostró que estos nanocompositos poseían altas conductividades eléctricas [59].

Más adelante, Wang y col. (2004) [62], prepararon nanocompositos SWNT/ Al_2O_3 al igual que el grupo de Zhan [41], y midieron la tenacidad a la fractura pero con el método de muesca única en V (single edge V-notched beam). Los resultados sin embargo, no evidenciaron una mejora de la tenacidad a la fractura de los materiales compuestos con respecto a las muestras de alúmina pura respecto a los nanocompositos de alúmina con 10 % en volumen de partículas de grafito. Con lo cual, indicaron que las pruebas de indentación Vickers realizadas en los nanocompositos no muestran una formación adecuada de grietas sugiriendo que este método no es conveniente para medir la tenacidad a la fractura en este tipo de materiales. Basándose en estos resultados, Wang y col. [60] criticaron los valores medidos por Zhan y col. [41], argumentando que los nanocompositos SWNT/ Al_2O_3 no son duros ni altamente tenaces pero si resistentes al daño por cargas de contacto o indentación. Esta resistencia de contacto está relacionada con la presencia de NTC o grafito en el cerámico, que le confieren capacidad local de deformación.

Otro nanocomposito de matriz alúmina conteniendo NTC fue preparado por Sun y col. (2005) [61] mediante procesamiento coloidal y SPS. Este material no presentó grandes mejoras en los valores de dureza (~4%) comparado con compuestos de alúmina pura. La tenacidad de fractura del compuesto, también medida mediante el método de indentaciones Vickers, mostró un aumento del 31%. Otros materiales compuestos fabricados con matrices de 3Y-TZP no tuvieron ninguna mejora en la dureza ni en la tenacidad de fractura con la inclusión de NTC, aun habiendo alcanzado densidades mayores del 99% [28]. La tenacidad a la fractura para nanocompositos con concentraciones de NTC de hasta 0.5% en volumen no fue relevante y disminuyó un 15% para el compuesto con 1% de NTC. Esta disminución de las propiedades mecánicas puede atribuirse a falta de refuerzo en la microestructura como consecuencia de la unión débil entre los NTC y la matriz cerámica, o bien a la aglomeración de NTC.



Seeger y col. (2002) [49] sintetizaron nanocompositos NTC/SiO₂ a partir de la sinterización a 1150°C de un gel formado por MWNT y tetraetoxisilano (TEOS), resultando un material con cristalinidad y homogeneidad pobre, por lo que más adelante, se propuso un método alternativo para obtener nanocompositos más uniformes [62]. Este consistía en la densificación del nanocomposito con ayuda de un láser ND:YAG, que rápidamente calentaba la mezcla NTC-TEOS, con lo cual se fundía parcialmente la matriz, resultando un nanocomposito con matriz de sílica amorfa. Recientemente, Han y col. (2003) [63] describieron la síntesis de películas compuestas por esferas de SiO₂, sobre las cuales se depositan partículas de un catalizador Mo/Co, para formar SWNT mediante CCVD, los cuales a ser no lineales y de rápida conmutación, le confieren propiedades ópticas al nanocomposito a niveles relativamente bajos de intensidad láser.

Existen pocos estudios de nanocompositos con matrices distintas a Al₂O₃ y SiO₂. Por ejemplo, Ma y col. (1999) [64] desarrollaron materiales de SiC reforzados por NTC logrando densidades relativas entre 95 y 98% en volumen correspondientes a temperaturas de consolidación entre 2000 y 2200°C, respectivamente. Estos materiales fueron caracterizados mediante ensayos de resistencia mecánica y tenacidad de fractura a temperatura ambiente, demostrando un aumento de ~10% respecto a muestras de SiC monolítico. Así mismo, se observó la deflexión de grietas en la interfase y la separación de NTC de la matriz, revelando la posible existencia de mecanismos que mejoran la tenacidad a la fractura similares a los obtenidos en materiales compuestos convencionales reforzados por fibras. Vincent y col. (2002) [65] reportaron la preparación de nanocompositos NTC/TiO₂ mediante la técnica sol-gel con posibles aplicaciones para guías ópticas no lineales y películas unidimensionales conductoras. Usando la misma técnica, Sakamoto y Dunn (2002) [66] prepararon nanocompositos SWNT/V₂O₅ para usarse como electrodos en baterías secundarias de litio. Balazsi y col. (2003) [67] prepararon nanocompositos NTC-Si₃N₄ mediante el método de prensado isostático en caliente (del inglés hot isostatic pressure, HIP), agregando Al₂O₃ y Y₂O₃ con lo que mostraron una mejora de 15-37% en los valores de resistencia mecánica y módulo elástico comparado con materiales equivalentes pero conteniendo partículas o fibras de grafito en lugar de NTC. Sin embargo, el material sin refuerzos mostró las mejores propiedades mecánicas, atribuidas a su alta densificación. Otros materiales compuestos con matriz de SiCN han sido fabricados a partir de precursores poliméricos [68]. Estos nanocompositos presentan densidades hasta del ~99% en volumen, sin encontrarse indicios



de reacciones en la interfase. No obstante, propiedades como el módulo de Young y la microdureza mejoraron notablemente al aumentar la densidad de NTC, hasta en un 150% para el nanocomposito con 6.4 vol % en volumen de NTC.

Recientemente, diferentes autores han reportado la preparación de nanocompositos basados en cerámicos del grupo de los filosilicatos por medio del método CCVD. Por ejemplo, Gournis y col. (2002) [69] utilizaron montmorilonita con partículas inferiores a 2 μm y con alta capacidad de intercambio catiónico (CIC). Los resultados de MET mostraron a los NTC con distintas orientaciones y formando puentes uniendo a las plaquetas de la arcilla, sin alterar la CIC del cerámico. Zong y col. (2005) [70] utilizaron el método CCVD para sintetizar nanocompositos NTC/caolín, usando cobalto como catalizador. Los resultados de DRX y MET indicaron que la formación de diversas estructuras de carbono, ya sea en forma de nanotubos o esferas, tiene una influencia importante de la naturaleza del sustrato. Este hecho fue corroborado por Kadlecíková y col. (2012) [73], quienes desarrollaron nanocompositos basados en filosilicatos y NTC por medio del método CVD usando un filamento caliente, en los cuales se observó una influencia importante de la naturaleza del cerámico en la estructura y distribución de los NTC formados. A partir de estas observaciones, se precisó la necesidad de revisar los trabajos reportados sobre las características propias tanto del caolín como la mullita; así como los factores que afectan las propiedades resultantes de la mullita durante su proceso de síntesis, siendo estos los materiales de partida de los nanocompositos que aquí se estudian.

1.2.2 Propiedades estructurales y morfológicas de los materiales de partida

En la sección 1.1.2 se describió la estructura 1:1 de los filosilicatos, grupo al cual pertenece el caolín, que a su vez es precursor de la mullita. Las propiedades de ambos cerámicos dependen de su composición y estructura. En el caso del caolín, existe un número extraordinario de libros y artículos referentes al estudio de sus propiedades [9-13, y las referencias ahí citadas], las cuales se resumen en la tabla 1.1. De estas, la carga superficial, reología y forma de las partículas son primordiales para el estudio de suspensiones coloidales, las cuales desempeñan un papel importante en la preparación de nanocompositos de matriz cerámica. Así, Besra y col. (2002) [73] estudiaron la influencia de tres surfactantes: uno catiónico, otro aniónico y el último no



iónico, en la floculación de caolín con un polímero no iónico. Las observaciones mostraron una disminución en la absorción del polímero sobre la superficie del caolín tratado con cualquiera de los surfactantes, lo que disminuyó el proceso de floculación, debido a que las moléculas de los surfactantes bloquearon los sitios de la superficie caolinítica, manteniendo a las partículas del caolín dispersas. Más tarde, Acevedo y col. (2009) [75] determinaron el efecto de la cantidad de dos surfactantes aniónicos y el pH del medio en la carga superficial y el punto isoeléctrico de dos muestras de cerámico a base de filosilicatos (montmorilonita, illita y caolinita), observándose que en un intervalo de 0.5 a 1.5% en peso de surfactante no hay diferencias significativas en el punto isoeléctrico de las muestras; sin embargo, su carga superficial se hace más negativa, sobretodo, a valores de pH~10, lo que mantiene dispersas a las partículas de los cerámicos. No obstante, la fracción del cerámico en la suspensión puede influir en la disminución de la carga superficial, cuando se trabaja con concentraciones pequeñas del dispersante (< 0.5%), como lo demostraron Amoros y col. (2010) [74].

Por otra parte, sobresale la gran cantidad de estudios referentes al tratamiento térmico del caolín y sus cambios estructurales con respecto a la temperatura [16, 17, 75-78]. Por ejemplo, Belloto y col. (1995) [16, 17] determinaron la cinética de la transformación de caolín a mullita en dos etapas: la deshidroxilación del caolín y la formación de mullita; Blair y col. [75] investigaron la aplicación de presión durante la transformación de metacaolinita a espinela, a fin de reducir la temperatura de calcinación; González y col. [76] utilizaron una fuente de cloro para remover las impurezas de hierro y titanio presentes en el caolín, al mismo tiempo que su estructura se modificaba térmicamente; y Wang y Edomwonvi-Otu [77-78], utilizaron las técnicas ATG-ATD, DRX, fisisorción de N₂ y MEB para estudiar tanto la estructura como la morfología del caolín durante sus transformaciones térmicas.

Finalmente, en el caso de la mullita se pueden observar diferentes características estructurales y morfológicas dependiendo del método de síntesis empleado, temperatura de calcinación y naturaleza de los precursores, entre otros.



CAPITULO II: Metodología Experimental

En el presente Capítulo se describe la metodología experimental llevada a cabo durante el desarrollo de este trabajo de investigación, la cual se dividió en tres etapas: 1) Procesamiento mecánico y caracterización del caolín, 2) Síntesis de mullita a partir de caolín y dos precursores de aluminio: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, y 3) Preparación de los nanocompositos NTC/caolín y NTC/mullita, detallándose los procedimientos experimentales y los equipos empleados en cada una de ellas. Por otro lado, se presenta una breve explicación del funcionamiento y los principios teóricos de las técnicas de caracterización que sirvieron para estudiar las propiedades físicas y químicas tanto de los materiales de partida como de los productos elaborados.

2.1 Procedimiento Experimental

La figura 2.1 muestra el diagrama general del procedimiento experimental donde se describen las actividades realizadas en cada una de las etapas de este trabajo, las cuales se detallan posteriormente. Asimismo, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas como control de estudio de las distintas propiedades físicas y químicas de los materiales representativos de cada etapa.

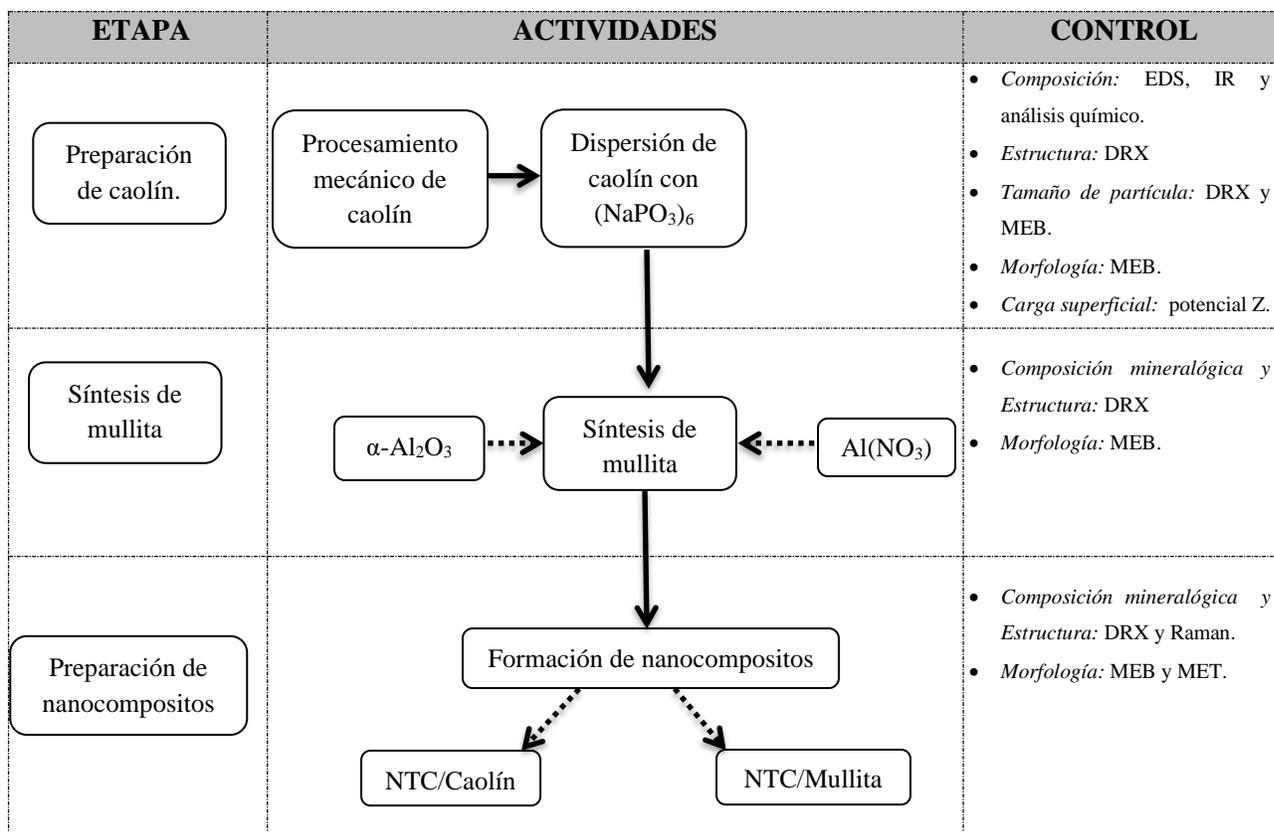


Figura 2.1 Diagrama experimental. EDS= espectroscopía de energía dispersiva, IR= espectroscopía infrarroja, DRX= difracción de rayos X de polvos, MEB=microscopía electrónica de barrido y MET= microscopía electrónica de transmisión.

2.1.1 Preparación del caolín

En este trabajo de investigación se utilizó caolín de mina (CM), el cual se obtuvo de la empresa Molinos y Moliendas de Pachuca, S.A. de C.V., extraído del municipio de Agua Blanca, perteneciente a la región de Tenango de Doria, Hidalgo. Esta arcilla debe tratarse física y químicamente con la finalidad de obtener una materia prima homogénea. Por consiguiente, la primera etapa de este trabajo se refiere a la preparación del caolín, la cual consistió en:

a) *Procesamiento mecánico de caolín*

El caolín se molió en un mortero de ágata y se cribó en húmedo con un tamiz de la serie Tyler de -400 mallas con el fin de obtener partículas con un tamaño inferior a los 37µm. Posteriormente,



se secó a 100°C durante 12 h y se molió nuevamente en un mortero de ágata para destruir los aglomerados formados en el secado.

b) Dispersión de caolín con hexametáfosfato de sodio

En una celda de flotación (marca Denver), se agregó agua desionizada y la cantidad adecuada de caolín a fin de obtener una pulpa con 45% en peso de sólidos. Una vez generada la pulpa, se añadió 1 KgTon⁻¹ de hexametáfosfato de sodio (NaPO₃)₆ (96%, Aldrich), el cual se utilizó como dispersante. La pulpa se agitó a 300 rpm durante 30 min, para lo cual se utilizó el aditamento del atricionador para mezclar la pulpa y se cubrió la parte superior de la celda para evitar pérdidas producidas por la agitación tan vigorosa. Posteriormente, se adicionó otro tanto de agua desionizada a fin de diluir la pulpa a una concentración de 20 % en peso de sólidos, se agitó un min y se vació en una probeta de 1 L. Después de asentarse durante 30 min, se obtuvieron dos productos: la pulpa que queda en la parte superior de la probeta, la cual después de secarse se le denominó *caolín disperso* (CD) y la pulpa que se asienta, nombrada *asentado*.

2.1.1.1 Caracterización de caolín

La estructura del caolín se estudió mediante difracción de rayos X (DRX) de polvos y espectroscopía infrarroja (IR). Para la DRX se utilizó un difractómetro marca Bruker, modelo D2 Phaser con fuente de radiación Cu K α y un detector LYNXEYE. Las muestras secas se pulverizaron en un mortero de ágata y se dispusieron en los portamuestras para analizarse en un intervalo $5^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$, con una velocidad de 0.05°s⁻¹. Los análisis de IR se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Frontier FTIR/FIR marca Perkin Elmer, el cual contaba con un aditamento para colocar muestras sólidas marca Pike Technologies modelo GladiART, y se analizó en el IR medio y lejano. La morfología, textura y tamaño de las partículas se analizaron mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo Jeol JSM 6300, el cual estaba equipado con un detector de energía dispersiva (EDS), con el cual fue posible realizar el análisis químico puntual de las muestras, que previamente se recubrieron con oro con el objetivo de hacerlas conductoras. Por otro lado, la composición química se determinó con ayuda de un espectrómetro de plasma por acoplamiento inductivo (ICP) marca Perkin Elmer, modelo Optima 3000XL, usando estándares multielementales de alta pureza. Las muestras líquidas se obtuvieron a partir



de la digestión de 0.25 g de caolín con HF caliente y H_3BO_3 , las cuales se filtraron y diluyeron con agua desionizada. Finalmente, el comportamiento térmico se estudió mediante un equipo Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA 851, mientras que la carga superficial se determinó a partir de la medición del potencial Z de caolín suspendido con ayuda de un baño ultrasónico en agua destilada, en un intervalo de pH entre 1 y 8, utilizando un equipo marca Malvern Instruments.

2.1.2 Síntesis de mullita

La síntesis de mullita se realizó a partir de caolín (CM y CD) y dos precursores de aluminio: $\alpha-Al_2O_3$ y $Al(NO_3)_3$, utilizando los métodos de reacción en estado sólido (RES) y reacción en estado sólido con combustión (RES-C), respectivamente. El método de reacción en estado sólido se denomina así debido al estado físico en que se encuentran los reactivos y consiste en la molienda de estos, ya sea secos o en un medio líquido (agua o solventes orgánicos), a fin de obtener una suspensión homogénea; la cual se seca y comprime, simultáneamente, hasta formar una pastilla. Esta pastilla se sinteriza a través de un tratamiento térmico exhaustivo y por tiempo prolongado, logrando así la obtención de un material refractario. No obstante, el tamaño promedio de las partículas de los precursores es importante, ya que favorece la interacción entre ellos, por lo que en este trabajo de investigación, los materiales de partida se homogenizaron a $\sim 10 \mu m$, siendo innecesario el paso de la formación de la pastilla.

La síntesis de mullita a partir del sistema caolín- $Al(NO_3)_3$ se llevó a cabo mediante el método RES-C, el cual involucra reacciones redox altamente exotérmicas entre un combustible (urea, ácido cítrico, glicina, etc.) y oxidantes (generalmente nitratos metálicos) para obtener sólidos cristalinos [21]. La síntesis por combustión es un método eficaz, fiable, económico y rápido para la obtención de cerámicos, vidrios, cementos, catalizadores, etc., debido a que este método involucra la autogeneración de elevadas temperaturas, tiempos de reacción cortos y rápidas velocidades de calentamiento. Además los productos obtenidos ofrecen pureza superior a los sintetizados por otros métodos; la elevada pureza se ha atribuido a la expulsión de las impurezas volátiles debido a la elevada temperatura alcanzada. Finalmente, la síntesis por combustión permite la obtención de fases metaestables, productos relativamente porosos y utilización de equipo simple. A partir de los resultados obtenidos en el grupo de trabajo, se propuso la síntesis



de mullita usando $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y caolín, usando urea como combustible y una temperatura de calcinación de 1500°C .

A continuación se describen las condiciones de reacción empleadas en cada uno de los métodos de síntesis de mullita.

a) A partir de caolín y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

5 gr de caolín seco y una cantidad de alúmina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (99.2%), consistente con las relaciones molares $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = 0.5, 1$ y 2 , se molieron en seco, en un molino de bolas de zirconia (ZrO_2) a 600 rpm durante 1 h. Posteriormente, la mezcla se calcinó a 1500°C durante 2 h, con una rampa de calentamiento de 20°min^{-1} .

b) A partir de caolín y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

A una cantidad mínima de agua destilada (5, 10 y 20 mL) se le agregó una cantidad estequiométrica (respecto a la composición del caolín usado) de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (99.99%, Aldrich) junto con urea (96%, Bayer) y se agitó hasta su disolución. Enseguida se agregaron 5 gr de caolín seco, sin quitar la agitación, formando así una suspensión homogénea, la cual se dispuso en una mufla, previamente calentada a 600°C , para llevar a cabo la combustión. Finalmente, el producto de la combustión se calcinó a 1500°C durante 2 h, con una rampa de calentamiento de $20^\circ/\text{min}$.

2.1.2.1 Caracterización de la mullita

Las propiedades estructurales de todas las muestras de mullita se analizaron mediante DRX e IR y las morfológicas por medio de MEB. El detector EDS de esta última técnica permitió determinar la composición química puntual de las mismas. Por otro lado, la carga superficial se estipuló a partir de la medición del potencial Z. Los parámetros operativos de los equipos, así como la preparación de las muestras están descritos en la sección 2.1.1.1



2.1.3 Preparación de nanocompositos NTC/caolín y NTC/mullita.

En este trabajo de investigación se utilizaron NTC de pared múltiple comerciales: los primeros marca Nanocyl, con diámetros en un rango de 5 a 50 nm, altamente contaminados con hierro y níquel, provenientes de los catalizadores empleados en su producción. Por lo tanto, a fin de eliminar estas impurezas, estos NTC se purificaron mediante una digestión ácida exhaustiva con ácido nítrico (HNO_3) concentrado y se enjuagaron con agua desionizada. De la misma forma, se hizo la comparación con NTC grado reactivo (99%, Aldrich), los cuales se emplearon sin purificar.

2.1.3.1 Purificación de NTC

Los NTC se digestaron con HNO_3 (99%, Aldrich) concentrado. Por cada 100 mg de NTC, se adicionaron 100 mL de HNO_3 3M, formándose una suspensión negra, la cual se mantuvo en reflujo durante 12 h. Una vez que se enfrió, se agregó una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) (98%, Baker) 3M para neutralizarla, dejándose reposar alrededor de 1 h para que los NTC se sedimentaran y eliminándose la solución sobrenadante. Posteriormente, se agregó una solución de hidróxido de sodio (NaOH) (99%, Baker) 4M y se agitó (por duplicado) en un baño por ultrasonido durante 7 min a fin de promover la dispersión de los NTC. Por último, estos se filtraron y lavaron con agua desionizada. Los NTC así purificados, pueden mantenerse dispersos en agua desionizada por varios días.

2.1.3.2 Dispersión de NTC y formación de los nanocompositos NTC/caolín y NTC/mullita.

La dispersión de los NTC se realizó en 2 mL de etanol con una gota de Kemerlix D503 (Croda), el cual actúa como un agente demulsificante. Posteriormente, se agregaron cantidades de NTC equivalentes a 1, 2 y 3% en peso (respecto a la arcilla). La preparación de los nanocompositos tanto de caolín como de mullita se realizó mediante sonicación química con ayuda de un equipo marca Sonics and Materials (ver figura 2.2), el cual se ajustó a 30 V durante 12-15 min.

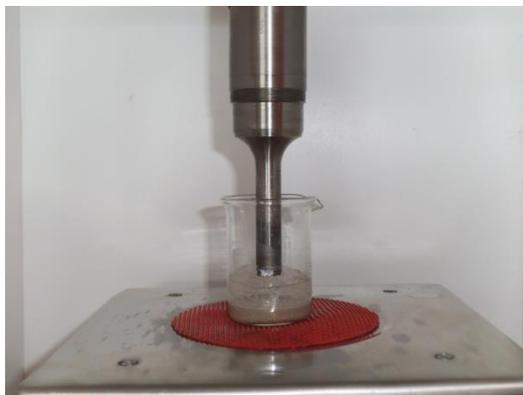


Figura 2.2 Preparación de nanocompositos.

2.1.3.3 Caracterización de NTC y nanocompositos.

Los NTC se caracterizaron mediante un espectrómetro Raman dispersivo (marca Nicolette Almega XR) acoplado a un microscopio Olympus BX51, el cual utiliza un láser (Nd:YVO_4) como fuente de excitación, con una longitud de onda de 532 nm, que opera a una potencia de 10 mW y puede enfocarse sobre la superficie de la muestra mediante el microscopio acoplado al espectrómetro. La luz dispersada se colecta en una geometría de 180° , a través del mismo objetivo del microscopio, y se detecta en un arreglo CCD termoelectricamente enfriado a -50°C . A fin de evaluar el grado y naturaleza de las impurezas adheridas a sus paredes, los NTC se analizaron mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR).

Por otra parte, las propiedades estructurales y morfológicas de los nanocompositos se determinaron mediante DRX y MEB, respectivamente. El contenido de NTC se corroboró por medio de EDS, tomando al azar tres puntos de cada muestra. La carga superficial se determinó a partir de la medición del potencial Z. Por último, a través del análisis espectroscópico con IR fue posible estudiar la composición de los nanocompositos, así como las interacciones moleculares presentes. Los parámetros operativos de los equipos y la preparación de las muestras se describieron en la sección 2.1.1.3.



2.2 Técnicas de caracterización

En este trabajo de investigación se emplearon diferentes técnicas de caracterización dependiendo de las propiedades físicas y químicas a analizar. A continuación se describe la utilidad y los principios teóricos de cada una de ellas.

2.2.1 Difracción de Rayos X de polvos (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Este fenómeno se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia que actúa como una rejilla de difracción, cuyas distancias interplanares son del orden de la longitud de onda de los rayos X, y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Por lo tanto, la información obtenida de esta técnica permitió estudiar la estructura química tanto de la materia prima como de los materiales obtenidos en cada una de las etapas de este trabajo de investigación.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg [1, 79], que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal (ver figura 2.3):

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (6)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos cristalinos (hkl) y θ es el ángulo de incidencia entre el haz de rayos X y los planos (hkl) del cristal.

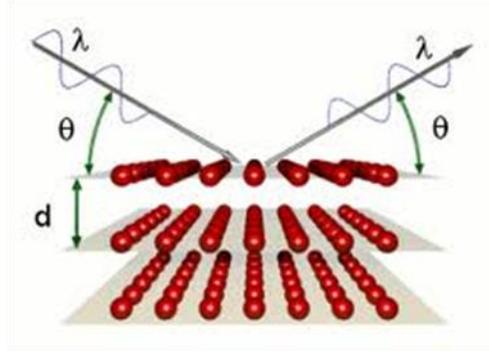


Figura 2.3 Geometría de la difracción de rayos X [79].

El difractómetro de polvos, normalmente posee una geometría tipo Bragg-Brentano (ver figura 2.4) en el que el contador electrónico puede formar un ángulo variable ($2\theta = 3^\circ - 110^\circ$) con el haz incidente de rayos X. Así, cuando la muestra, localizada en el centro del eje del goniómetro, gira un ángulo θ el contador gira 2θ .

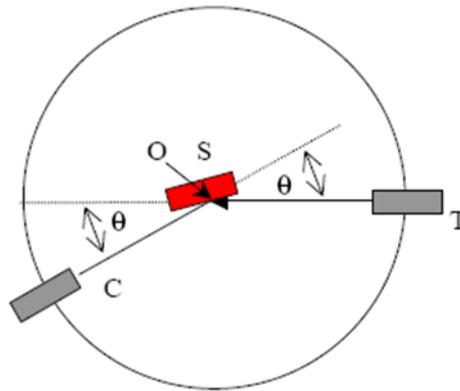


Figura 2.4 Difractómetro de rayos X de polvos; T= fuente de rayos X, S= muestra, C= detector y O= eje de rotación [79].

El registro gráfico o difractograma se compone de picos distribuidos en función de los valores angulares, 2θ , los cuales corresponden a las reflexiones suscitadas. Las alturas de estos máximos y, más concretamente, sus áreas constituyen magnitudes muy representativas de las intensidades de las reflexiones correspondientes, las cuales pueden ser medidas con gran exactitud y reproducibilidad. La identificación de una fase cristalina se hace por comparación de su difractograma con los patrones de difracción (ó *Powder Diffraction File*, PDF) registrados en bases de datos del Comité Conjunto sobre Estándares de Difracción de Polvos (*del inglés Joint*



Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Esta técnica permitió visualizar la morfología, tamaño de partícula y composición química puntual de las muestras analizadas. Se basa en el principio de la microscopía óptica, en la que se sustituye el haz de luz por uno de electrones, con lo cual se consiguen resoluciones muy altas, de hasta 100 Å. Su funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre una muestra conductora, con lo cual se generan dos tipos de partículas principalmente: electrones retrodispersados ($e1$) y electrones secundarios ($e2$); además de radiación electromagnética (rayos X) y otras partículas menos significativas (ver figura 2.5). En el caso de que la muestra no sea conductora, ésta se recubre con una capa fina de oro o carbono.

El microscopio se encuentra internamente equipado con diferentes detectores que recogen la energía y la transforman en las siguientes imágenes y datos:

- a) *Detector de electrones secundarios (SEI – Secondary Electron Image)* con el que se obtiene las imágenes de alta resolución.
- b) *Detector de electrones retrodispersados (BEI – Backscattered Electron Image)* con menor resolución de imagen pero mayor contraste para obtener la topografía de la superficie.
- c) *Detector de energía dispersiva (EDS – Energy Dispersive Spectrometer)* detecta los rayos X generados y permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

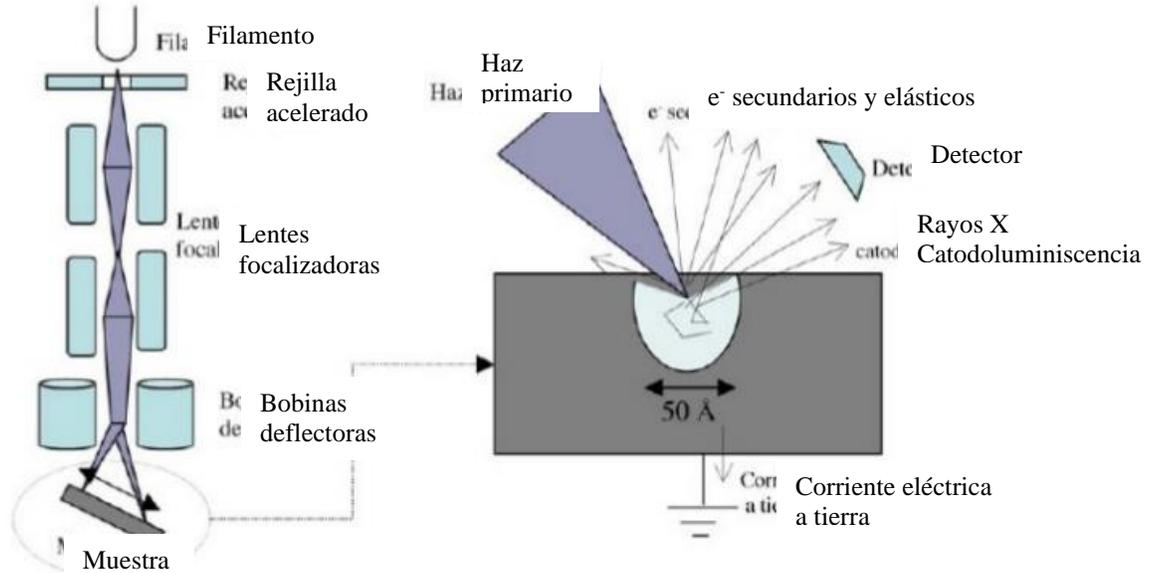


Figura 2.5 Esquema general de un MEB [80].

2.2.3 Espectroscopía de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP) para el Análisis Químico

Por medio de esta técnica se determinó la composición química de la materia prima, que previamente fue digerida con HF y H_3BO_3 , como se describió en la sección 2.1.1.3. Se le denomina *plasma* a un gas ionizado, eléctricamente neutro, confinado en un tubo de descarga. En su aplicación espectroscópica basta con que sólo el 1% del gas este ionizado, existiendo un equilibrio entre partículas cargadas y neutras, y su confinamiento se hace en un campo magnético, con el cual el plasma interacciona por acoplamiento inductivo.

En el plasma ICP, la ionización se realiza mediante corriente inducida de alta frecuencia. Esto se logra haciendo circular el gas por una serie de tupos concéntricos que constituyen la *antorcha*, al final de la cual se encuentra una bobina de inducción, alimentada por un generador de alta frecuencia (ver figura 2.6). En principio, es necesario iniciar la ionización del gas utilizando un medio auxiliar, chispa Tesla, que luego se mantiene por la corriente de alta frecuencia que fluye a través de la bobina de inducción. El efecto es la aparición de un campo magnético, cuyas líneas de fuerza se orientan axialmente a la bobina, e induce a los iones y electrones a moverse en órbitas circulares, creando corrientes eléctricas, que a causa del efecto Joule ocasionan un calentamiento de los gases y proporcionan la continuidad del plasma.



En el extremo de la antorcha aparece una especie de llama debido a los átomos ionizados y es debido a su diseño, que las zonas axiales son relativamente frías en comparación con las circundantes, por lo que es a través de ellas por donde se inyectan las muestras dentro de la fuente de excitación y atomización en forma de aerosol.

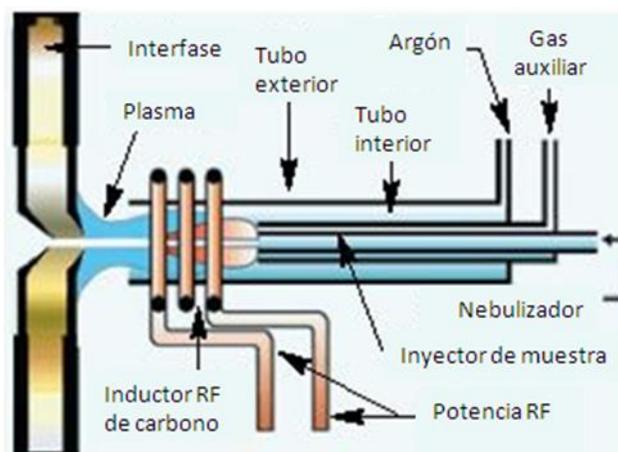


Figura 2.6 Antorcha con un plasma confinado [83].

En el plasma, debido a las altas temperaturas generadas (4000 – 10000 K), los analitos son atomizados e ionizados generándose los espectros de emisión atómicos de líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y el detector sensible a la luz se encarga de medir las intensidades de las líneas. Finalmente, esta información es procesada por el sistema informático.

2.2.4 Medición del potencial ζ

La medición del potencial ζ permite determinar la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula y desestabilizarla. Por lo tanto, podemos asociar el potencial ζ a la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula [84].

Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente separados (ver figura 2.7).

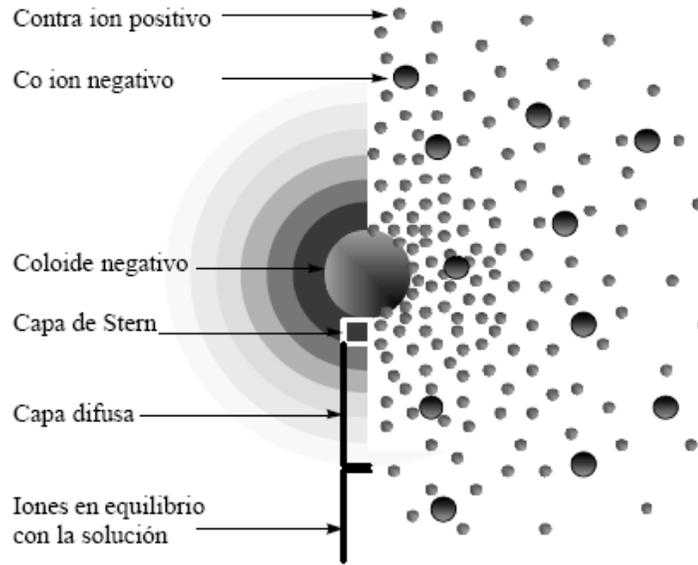


Figura 2.7 Capa difusa.

Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una capa rígida adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contraiones es conocida como la *capa de Stern*. Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una *capa difusa* de contraiones, cuya concentración es alta cerca de la superficie, pero disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución.

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados *coiones* pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La



densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

Los contraiones de la capa de Stern y de la capa difusa juntos se denominan *la doble capa*. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

La variación de la densidad de iones en la capa difusa se muestra en las figuras 2.8a y 2.8b. La primera muestra la variación en la concentración de iones positivos y negativos con la distancia de un coloide negativo, la segunda el efecto neto, esto es, la diferencia en la densidad de carga positiva y negativa.

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene su valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego.

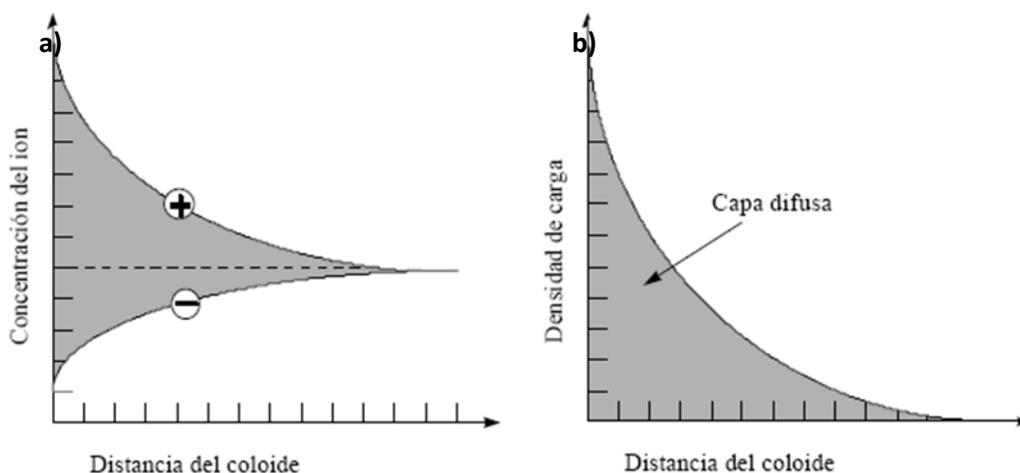


Figura 2.8 a) Variación en la concentración de iones y b) Variación en la densidad de carga.

Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial ζ , el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no se pueden medir. El potencial ζ puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que



indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. La relación entre el potencial ζ y el potencial de superficie depende del nivel de iones en la solución. Así, en el agua, la doble capa hace que el potencial ζ sea una buena aproximación del potencial de superficie (ver figura 2.9)

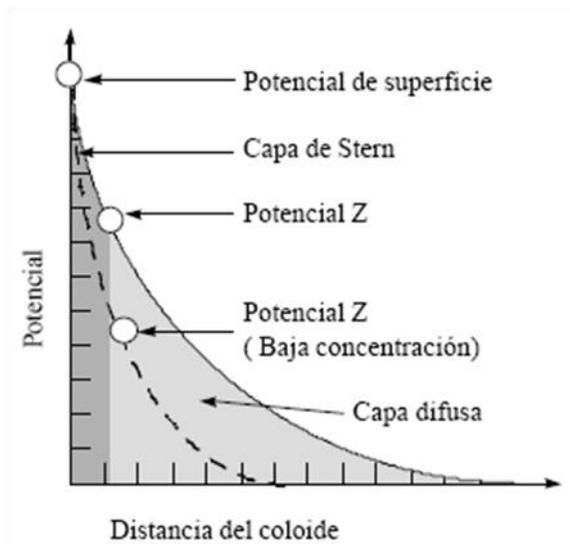


Figura 2.9 Potencial ζ vs potencial superficial.

2.2.5 Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Esta técnica fue útil para estudiar la composición química y las interacciones moleculares presentes en las muestras analizadas. La espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas experimentan movimientos de rotación y vibración de sus enlaces, los cuales tienen frecuencias o niveles de energía discretos (modos normales de vibración). Estas frecuencias vibracionales dependen de las masas de los átomos que constituyen los enlaces y la fuerza de unión entre ellos. Sin embargo, para que un modo de vibración sea visible en el IR, este debe originar un cambio en el dipolo molecular permanente [85].

En términos generales, las vibraciones pueden ser de dos tipos: de tensión o estiramiento (stretching, ν) y de flexión (bending, δ). Las vibraciones de estiramiento son aquellas en las que los átomos de un enlace oscilan alargando y acortando la distancia del mismo sin modificar el eje ni el ángulo de enlace. Las vibraciones de flexión son aquellas que modifican continuamente el ángulo de enlace (ver figura 2.10).

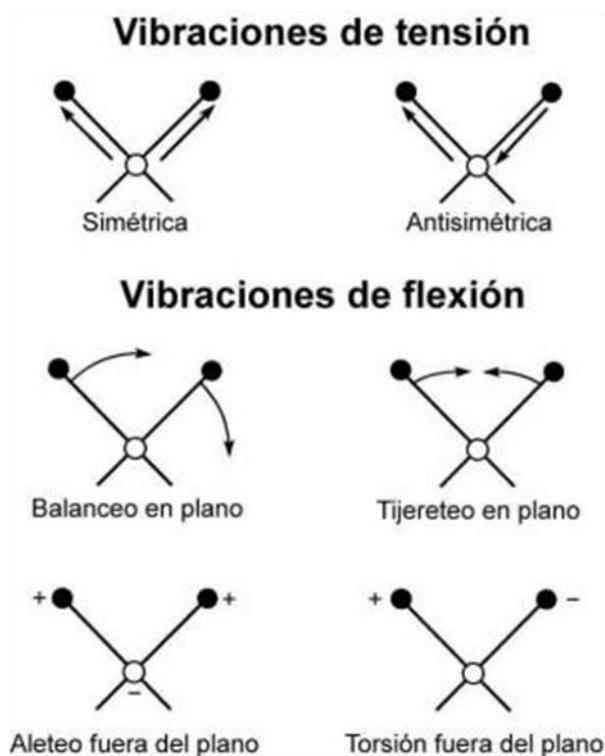


Figura 2.10 Modos normales de vibración [85].

La radiación infrarroja se divide en tres regiones: infrarrojo cercano (*del inglés nearest infrared radiation*, NIR), infrarrojo medio (*del inglés medium infrared radiation*, MIR) y el infrarrojo lejano (*del inglés farthest infrared radiation*, FIR). En el NIR ($14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) se pueden observar sobretonos o vibraciones armónicas, en el MIR ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) aparecen las vibraciones fundamentales (de estiramiento) asociadas a los distintos enlaces químicos orgánicos, y en el FIR ($400 - 10 \text{ cm}^{-1}$), que es la de menor energía, se tienen las vibraciones de alargamiento como de flexión. En esta última región, cada compuesto tiene una absorción característica por lo que esta parte del espectro se conoce como la *de las huellas dactilares*.

Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra. Cuando la frecuencia de excitación de un enlace (o grupo e enlaces) coincide con alguna de las frecuencias incluidas en las ondas componentes del rayo, se produce absorción, registrándose la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. El escaneado puede realizarse con un rayo monocromático, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o bien, usando una transformada de



Fourier para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia contra el número de onda, que es una unidad de frecuencia que indica el número de veces que vibra una onda en una unidad de distancia, asociado a la longitud de onda donde la muestra absorbe el IR, lo que permite una interpretación de qué enlaces están presentes.

2.2.6 Espectroscopía Raman

Por medio de esta técnica fue posible estudiar la naturaleza química y estructura de los NTC. A grandes rasgos, el efecto Raman consiste en la dispersión inelástica de la luz que incide sobre un material, la cual sufre un cambio en su frecuencia debido al intercambio de energía entre los fotones de la luz y los fonones asociados a los estados vibracionales del material [85]. Es por esta razón que también se conoce como dispersión combinatoria de la luz, pues surge como resultado de la combinación entre las frecuencias de los fotones y los fonones.

Desde el punto de vista cuántico, la dispersión Raman es un proceso que involucra dos fotones: un fotón incidente con energía inicial $E_0 = h\nu_0$, que es absorbido por el material; y un fotón dispersado, que es emitido con una energía final $E_f = h\nu_f$. Descartando el fenómeno de fluorescencia, durante la dispersión de la luz pueden observarse los siguientes fenómenos en función de la energía del fotón dispersado (ver figura 2.11):

- a) $E_f = E_0$ El material, que inicialmente se encuentra en su estado vibracional basal ($E_{vib} = h\nu_{vib}$), absorbe un fotón incidente con energía E_0 y es excitado hasta un nivel virtual. Al decaer, el material regresa a su estado basal emitiendo un fotón de la misma frecuencia que el fotón incidente. Este fenómeno corresponde a la dispersión elástica o dispersión Rayleigh.
- b) $E_f < E_0$ El material, que inicialmente se encuentra en su estado vibracional basal ($E_{vib} = h\nu_{vib}$), absorbe un fotón incidente con energía E_0 y es excitado hasta un nivel virtual. Al decaer, el material regresa a un estado vibracional excitado cuya energía $E_{vib}^* > E_{vib}$. El fotón que es emitido posee una menor energía que el fotón incidente debido a que transfirió parte de esta al material $E_f = h(\nu_0 - \nu_{vib})$. Debido a este intercambio



energético, se observa un corrimiento hacia el rojo en la luz dispersada. Este fenómeno de dispersión inelástica corresponde a la dispersión Raman de tipo Stokes.

- c) $E_f > E_0$ El material, que inicialmente se encuentra en su estado vibracional basal ($E_{vib} = hv_{vib}$), absorbe un fotón incidente con energía E_0 y es excitado hasta un nivel virtual. Al decaer, el material regresa a un estado vibracional basal cuya energía $E^*_{vib} < E_{vib}$. El fotón que es emitido posee una mayor energía que el fotón incidente debido a que absorbió energía vibracional del material $E_f = h(\nu_0 + \nu_{vib})$. Por esta razón, se observa un corrimiento hacia el azul en la luz dispersada. Este fenómeno de dispersión inelástica corresponde a la dispersión Raman de tipo Anti-Stokes.

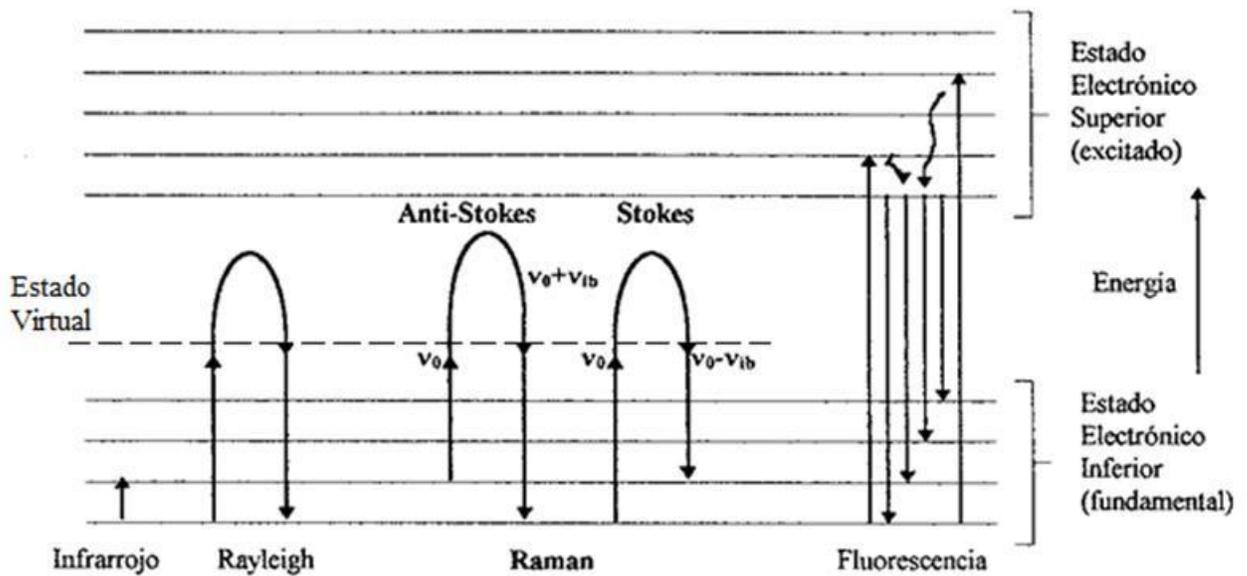


Figura 2.11 Representación esquemática de las transiciones cuánticas involucradas en los fenómenos de dispersión: a) Rayleigh, b) Anti-Stokes y c) Stokes [85].

Como se observa, la espectroscopía Raman es un fenómeno independiente de la longitud de onda del haz de luz empleado para la excitación del material, pues al final únicamente importa la diferencia de energías entre el fotón incidente y el dispersado. Por otro lado, este fenómeno constituye solamente una fracción minoritaria (~0.001%) del total de la luz dispersada por un material, que en su mayoría es dispersada elásticamente. No obstante, permite obtener



información importante de los estados vibracionales de un material, la cual está relacionada directamente con su estructura y composición químicas.

2.2.7 Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)

Esta técnica se utilizó con la finalidad de determinar la presencia de iones metálicos presentes como impurezas de los NTC. Se basa en la propiedad del espín electrónico no apareado de un radical libre o un ion ubicado en un campo magnético y sometido a radiación electromagnética. Este electrón gira, generando un momento magnético que puede alinearse a favor o en contra del campo magnético externo. La energía necesaria para cambiar el estado del espín electrónico, desde el alineamiento con el campo magnético al alineamiento menos estable contra el campo, es proporcionada por la absorción de radiación de la frecuencia adecuada, por lo que se produce un espectro de absorción (ver figura 2.12) llamado *espectro de resonancia del espín electrónico* o *espectro de resonancia paramagnética (EPR)*[86].

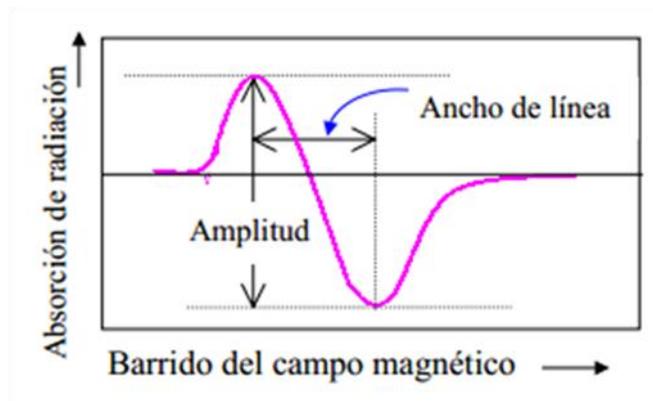


Figura 2.12 Espectro de resonancia paramagnética.

Los espectros EPR son análogos a los de resonancia magnética nuclear (RMN) pero la absorción EPR ocurre a frecuencias mucho más altas. Estos espectros pueden ser de dos tipos: curva lorentziana y curva gaussiana, su diferencia estriba en que la primera presenta una caída más suave y sus alas son mucho más largas. La concentración de radicales o iones es proporcional al área bajo la curva de absorción.





Capítulo III: Discusión de resultados

Este Capítulo se dividió en tres partes, la primera trata sobre la preparación, dispersión y caracterización del caolín empleado como materia prima principal de este trabajo de investigación; en la segunda parte se discuten los resultados referentes a la síntesis y propiedades de la mullita obtenida por medio de dos métodos distintos; finalmente, en la tercera parte se describe la preparación de nanocompositos NTC/caolín y NTC/mullita, así como su caracterización física y química.

3.1 Caracterización de la materia prima.

A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización mediante DRX, MEB, ATP, potencial ζ y análisis químico del caolín de mina, empleado como materia prima de este trabajo de investigación, así como del caolín disperso, obtenido a partir del tratamiento con hexametáfosfato de sodio $(\text{NaPO}_3)_n$, los cuales de ahora en adelante y a lo largo de este capítulo se denominan CM y CD, respectivamente. Además, se presenta un estudio sobre la influencia de la temperatura de calcinación en la estructura de esta arcilla y su importancia en las propiedades de los materiales sintetizados con la misma.

3.1.1 Composición mineralógica del caolín

La composición mineralógica del caolín se determinó mediante DRX, a partir de la cual se obtuvo el difractograma de la figura 3.1, donde se denotan los picos correspondientes a la caolinita (PDF 29-1488), la cual fue la fase cristalina mayoritaria. Por otro lado, se observan picos correspondientes a dos formas de sílice libre (SiO_2): cuarzo (PDF 33-1161) y cristobalita (PDF 82-0512), las cuales le dan una consistencia vidriosa al caolín.

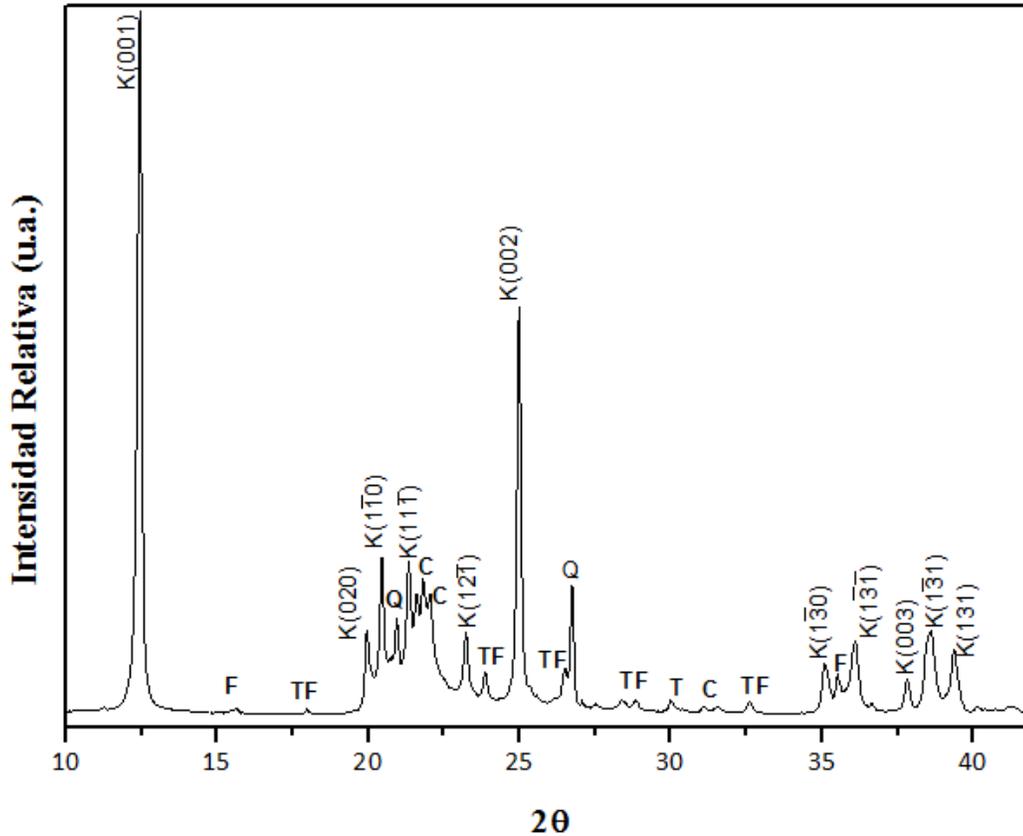


Figura 3.1. Difractograma del caolín. Donde K= caolinita, Q= cuarzo, C= cristobalita, F= FeO_x , T= TiO_x y TF= FeTiO_x .

Así mismo, se observan algunas impurezas representadas por óxidos metálicos tanto de hierro (FeO_x) como titanio (TiO_x) y algunas combinaciones de estos (FeTiO_x), los cuales ocasionan que la tonalidad del caolín sea beige. Entre los óxidos de hierro, se encontraron picos asociados a las fases hematita (PDF 33-0664) y maghemita (PDF 01-089-5892); mientras que los óxidos de titanio corresponden a las fases de rutilo (PDF) y anatasa (PDF 88-1175).

Por otra parte, a partir de los picos en 12.45° , 24.97° y 37.80° de la caolinita y que corresponden a los planos (001), (002) y $(1\bar{3}1)$, respectivamente, se determinó el tamaño de su cristalita por medio de la ecuación de Scherrer (ecuación 6).

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (6)$$



Donde d representa el tamaño de la cristalita, $k\lambda$ es un valor constante expresado en (\AA) para $\lambda=0.154$ nm, β es el ancho a la altura media del pico, en (rad). De esta forma se determinó que el tamaño de la cristalita de la caolinita oscila entre 52 y 79 nm. Sin embargo, al ajustar mediante una correlación de los datos de β contra $1/\cos(\theta)$, se observó que el tamaño promedio de la cristalita es de 66 nm (ver figura 3.2).

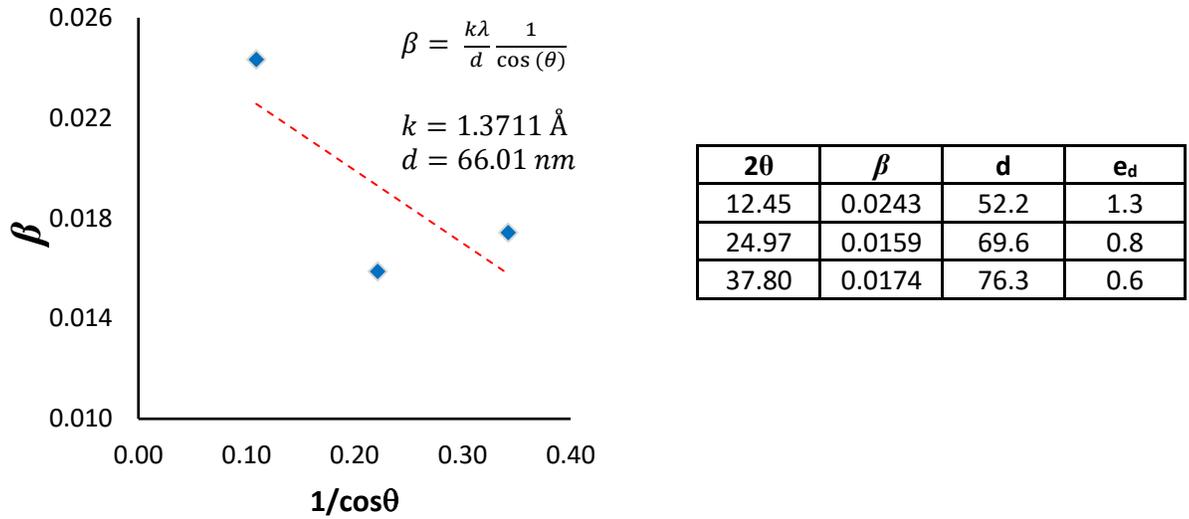


Figura 3.2 Correlación de Scherrer para determinar el tamaño de la cristalita de caolinita.

No obstante, la imagen obtenida por medio de MEB (ver figura 3.3) muestra partículas planas con formas hexagonales, las cuales se superponen una encima de otra en forma de sándwich. Este comportamiento es característico de las partículas de caolinita [12-14]; sin embargo, como se observa en la fotografía, el tamaño de estas partículas oscila entre 0.5 y 5 μm , lo que indica la policristalinidad o aglomeración de varias cristalitas de caolinita.

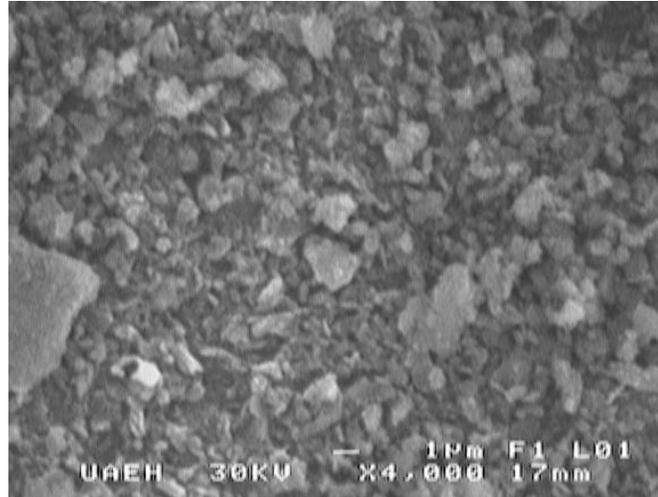


Figura 3.3 Imagen de MEB de una muestra de caolín.

3.1.2 Dispersión de caolín con hexametáfosfato de sodio (NaPO_3)₆

Con la finalidad de reducir la cantidad de sílice en el CM, éste se dispersó con $(\text{NaPO}_3)_n$, siguiendo el procedimiento experimental descrito en la sección 2.1.1.2, obteniendo así CD, al cual se analizó su estructura y composición química mediante DRX, ICP e IR.

Inicialmente, el CM mostró un exceso de 5.5% aproximadamente de SiO_2 de acuerdo con la estequiometría de la caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ver Tabla 3.1. Este exceso se atribuyó a la presencia de sílice libre en forma de cuarzo y cristobalita, principalmente, como ya se discutió anteriormente en la sección 3.1.1. No obstante, después del proceso de dispersión, se observa una disminución importante de SiO_2 en la muestra CD, mientras que en el asentado se incrementa, lo que indica que se ha removido gran parte de la sílice libre presente en el CM, corroborando lo reportado por Legorreta y col. [87].

Tabla 3.1. Composición química del caolín de mina, disperso y asentado.

Muestra	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	ZrO_2	TiO_2
Mina	34.850	49.577	1.913	0.171	1.078
Disperso	46.301	37.734	1.424	0.177	1.039
Asentado	32.569	51.390	1.800	0.122	0.853



A partir de los difractogramas mostrados en la figura 3.4, se corrobora la remoción de SiO_2 del CM después del proceso de dispersión, debido al aumento de la intensidad de los picos correspondientes tanto a la cristobalita como al cuarzo en el asentado.

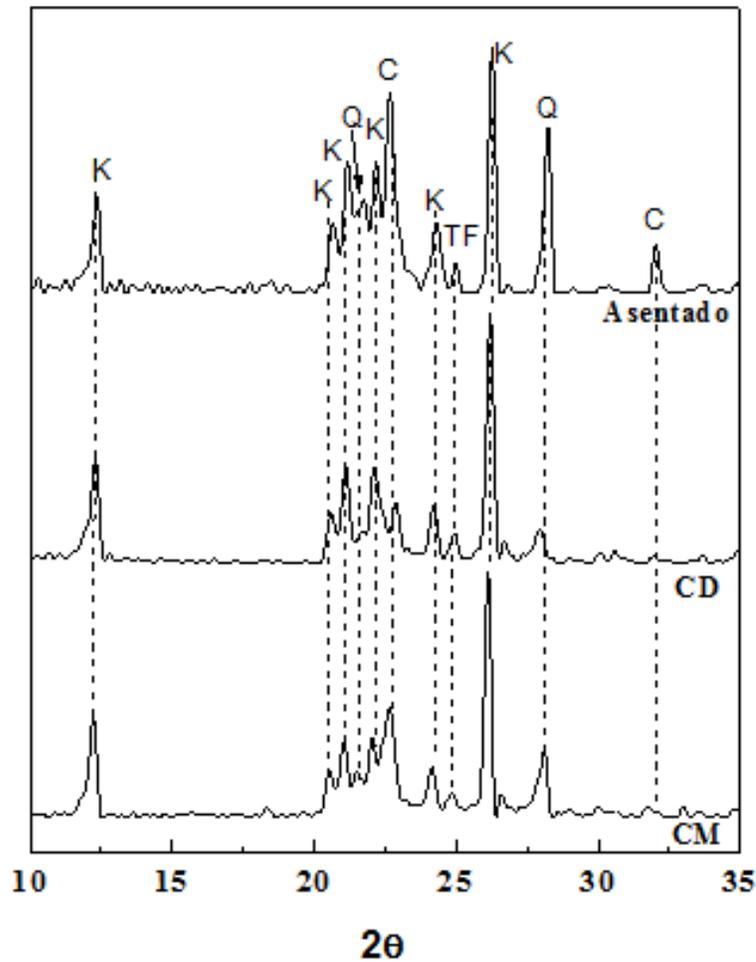


Figura 3.4 Difractogramas de caolín de mina (CM), disperso (CD) y asentado, donde K=caolinita, Q=cuarzo, C=cristobalita y TF= TiFeO_x .

Por otra parte, el estudio de las muestras CM y CD mediante espectroscopia de infrarrojo (ver figura 3.5) mostró similitudes en el desplazamiento de las bandas asociadas con los modos de vibración de las especies de Al y Si presentes en la caolinita, cuya identificación permitió determinar su geometría espacial, así como su influencia en el comportamiento de los grupos hidroxilo (OH) adyacentes a estas. De esta forma, se observan cuatro bandas de absorción Al-O-H, características de la caolinita y localizadas entre 3692 y 3620 cm^{-1} . Las primeras tres



corresponden a los OH superficiales, los cuales forman puentes de hidrógeno débiles con los enlaces Si-O-Si de la superficie inferior de la siguiente capa. La banda más intensa que aparece alrededor de 3692 cm^{-1} se atribuye a la vibración de estiramiento simétrica en fase y las otras dos que aparecen en 3669 y 3653 cm^{-1} , corresponden a vibraciones de estiramiento fuera del plano. La última banda, alrededor de 3620 cm^{-1} , corresponde a los OH presentes entre las capas octaédricas y tetraédricas de la caolinita [88]. No obstante, su intensidad varía de una muestra a otra, lo cual según lo reportado en diversos estudios [89-90], se atribuye a la cristalinidad de esta capa, que en este caso es mejor en la muestra CM. Lo anterior sugiere que las especies de silicio que, inicialmente se encontraban interaccionando con los grupos OH superficiales de la capa octaédrica de la caolinita, fueron removidas en el proceso de dispersión. Por otro lado, en la región de la huella digital del IR, se observan dos bandas alrededor de 748 y 791 cm^{-1} , atribuidas al modo de traslación de especies AlO-H.

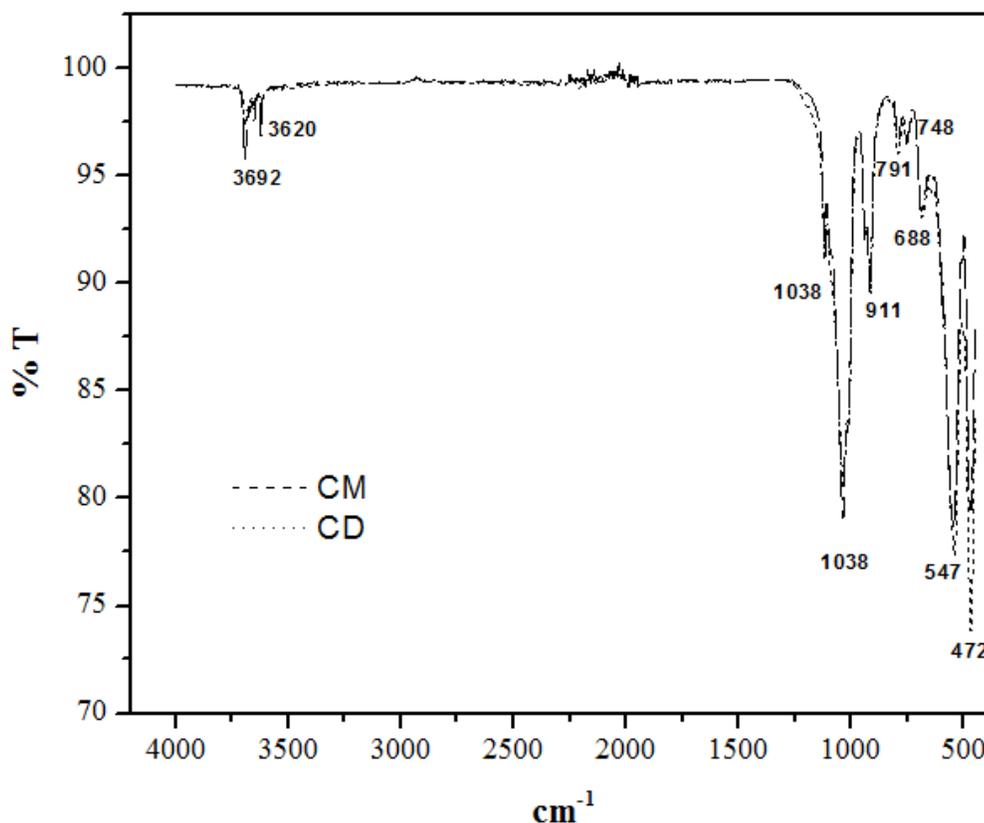


Figura 3.5 Espectros de IR de caolín de mina (CM) y disperso (CD).



Así mismo, entre 1300 y 400 cm^{-1} se observan las bandas de absorción características de los enlaces Si-O. Así, la banda intensa observada en 1038 cm^{-1} , corresponde al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si; mientras que las bandas localizadas alrededor de 547 y 472 cm^{-1} se atribuyeron a los doblamientos de los enlaces Si-O-Al y Si-O-Si, respectivamente. La diferencia en las intensidades de estas bandas, sugiere que pertenecen a las especies de silicio y aluminio de la caolinita, las cuales se favorecen por la dispersión de la sílice libre. Finalmente, en esa misma región se observan las bandas de absorción asociadas al doblamiento de los grupos OH presentes en la capa octaédrica de la caolinita, cuyo desplazamiento depende del tipo de estructura, ya sea 1:1 o 2:1, de la arcilla. En este caso, las bandas alrededor de 911 y 688 cm^{-1} , sugieren la presencia de ambas estructuras; sin embargo, de acuerdo a su intensidad, se determinó la prevalencia de arcilla 1:1, que es la que caracteriza a la caolinita.

3.1.3 Estudio térmico del caolín.

A partir del análisis de diferentes muestras de CM calcinadas en un rango de 100 a 1500°C, por medio de DRX (ver figura 3.6) se estudiaron los cambios estructurales de esta arcilla en función de la temperatura de calcinación.

Originalmente, a 100°C se observan los picos característicos de la caolinita (PDF 29-1488) en 12, 20.6, 22.9, 24.7, 35.1, 35.8 y 38.6°, sobresaliendo además dos picos alrededor de 21.3 y 26.5° correspondientes a SiO₂ libre. Conforme se incrementa la temperatura de calcinación, la cristalinidad de los picos correspondientes a la caolinita se afectan notablemente, lo cual se denota por la disminución en la intensidad y definición de los mismos, hasta alcanzar una temperatura de 600°C, donde ya no se observan más indicios de esta fase. Esto se debe al proceso de deshidroxilación que sufre a partir de los 100°C y hasta los 475°C, cuando la caolinita comienza su transformación a metacaolinita, lo cual se representa en los diagramas de análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA) [90], descritos en la sección 1.1.3.1. No obstante, los picos asociados con SiO₂ libre prevalecen hasta el final, aludiendo a la obtención de esta especie como subproducto de las transformaciones de la caolinita a metacaolinita y finalmente a mullita. De 600 a 1000°C, estos picos se ensanchan, indicando el traslape con alguna otra especie, la cual se presume puede ser la metacaolinita [91-92]. Posteriormente,



alrededor de los 1000°C comienza su transformación a mullita, la cual de acuerdo con reportes registrados [93-94], después de los 1400°C adopta una estructura acicular (en forma de agujas), que se caracteriza por tener una alta área superficial. Por lo tanto, a partir de estos datos se puede afirmar que la muestra calcinada a 1500°C fue la de mayor superficie activa, además de que su alta cristalinidad es evidente.

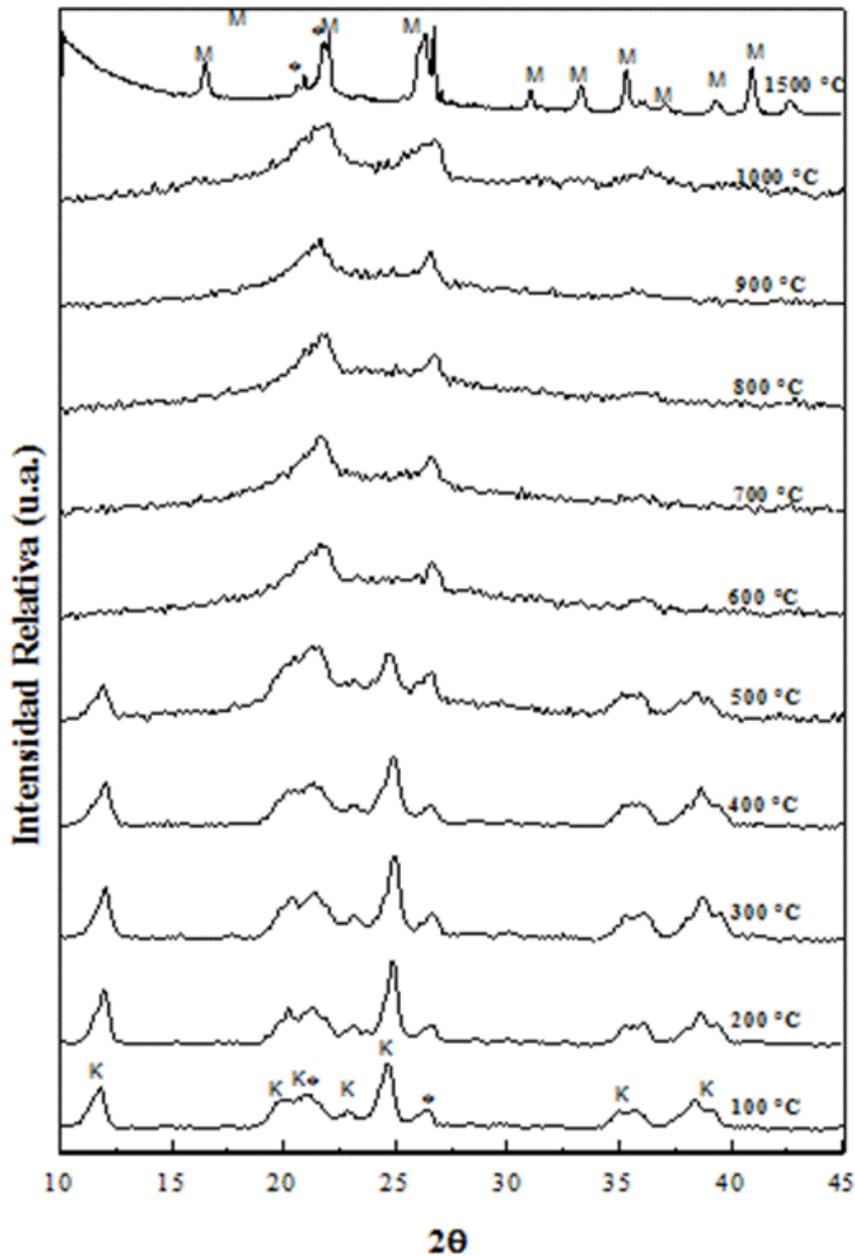


Figura 3.6 Difractogramas de diferentes muestras de CM calcinadas en un rango de 100 a 1500°C, donde K=caolinita y M=mullita



A partir de este estudio, se llegó a la conclusión de que al tener siempre la presencia de SiO_2 libre, era necesario adicionar una fuente de Al_2O_3 , la cual pudiera hacerse reaccionar con el mismo a fin de generar más mullita. Por lo tanto, se propusieron dos precursores de aluminio: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, los cuales se combinaron estequiométricamente tanto con CM como con CD para obtener mullita de distintas calidades y cuyas propiedades se describen en la siguiente sección.

3.2 Síntesis de mullita a partir de caolín y diferentes precursores de aluminio

A continuación se discuten los resultados obtenidos mediante DRX, IR y MEB de diferentes muestras de mullita sintetizadas a partir de CM y CD con diferentes precursores de aluminio, así como la influencia de diversos factores en sus propiedades estructurales, morfológicas y químicas.

3.2.1 Sistema caolín – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

El estudio cristalográfico de la mullita obtenida a partir de tanto con CM como con CD y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, usando una temperatura de calcinación de 1500°C , se muestra en la figura 3.7. Las muestras fueron denominadas como MCM y MCD, respectivamente, dependiendo del tipo de caolín empleado. Como se observa, la intensidad y deficiencia de los picos alrededor de $2\theta = 26, 31, 33.2, 40.8$ y 60.7 , correspondientes a la fase mullita (PDF 15-0766), de la muestra MCD son superiores que los de la muestra MCM, lo que sugiere la existencia de una mejor cristalinidad en la primera. No obstante, también se observa un pico intenso en $2\theta = 21.7^\circ$, asociado con la fase cristobalita (PDF 82-0512), cuya intensidad es mayor en la muestra MCM; además, la presencia de una cantidad significativa de los picos alrededor de $2\theta = 25.6, 37.8, 42.4, 52.6, 66.5$ y 68.2 , bien definidos y asociados con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, sugiere que la síntesis de mullita no fue completa.

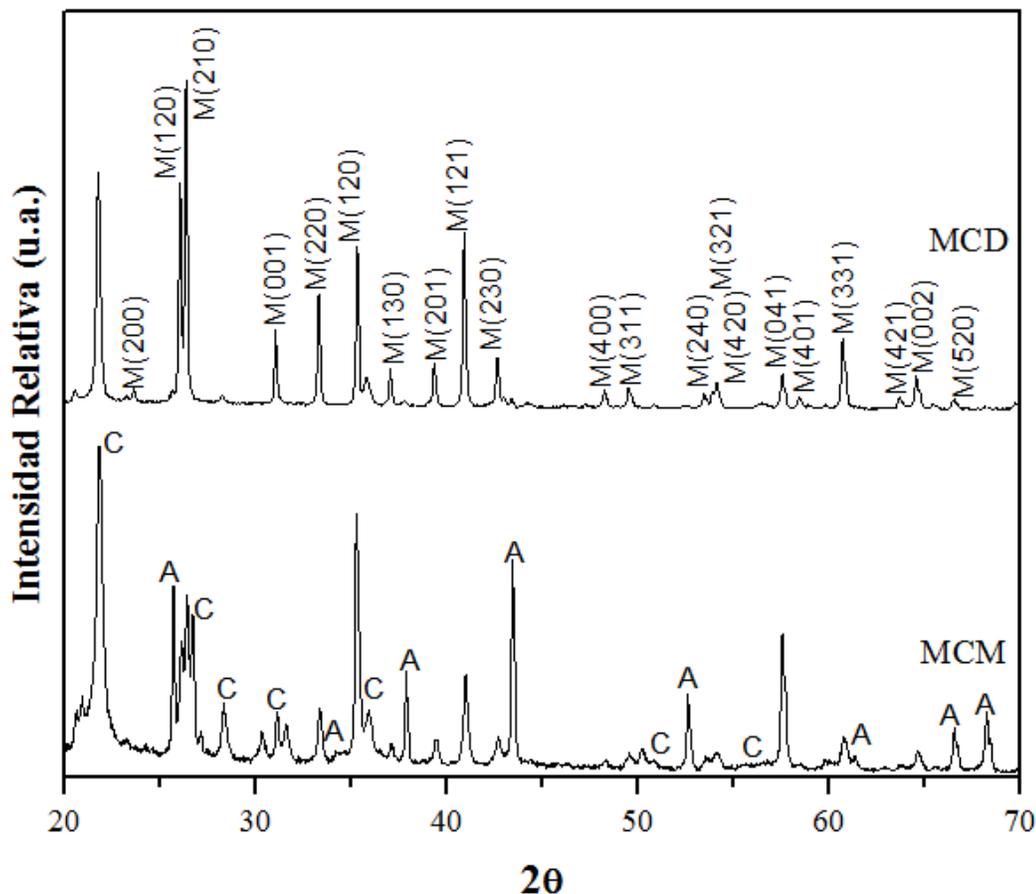


Figura 3.7 Difractogramas de mullita sintetizada a partir de CM (MCM) y CD (MCD) con α - Al_2O_3 calcinadas a 1500°C , donde M=mullita, C=cristobalita y A=corindón.

La figura 3.8 muestra los espectros de los cerámicos MCM y MCD calcinados a 1500°C , en los cuales se puede apreciar la desaparición de las bandas entre 3692 y 3620 cm^{-1} , asociadas con los modos de vibración de los grupos OH superficiales unidos con las especies de Al octaédrico. Esto debido a la eliminación de agua durante el proceso de calcinación. La banda alrededor de 1106 cm^{-1} observada en ambos espectros corresponde al estiramiento del enlace Si-O, mientras que las bandas alrededor de 556 y 467 cm^{-1} se atribuyeron a los doblamientos de los enlaces Si-O-Al y Si-O-Si. Lo anterior sugiere que las bandas detectadas mediante IR corresponden a las especies tanto de Si como de Al presentes en la estructura química de la mullita.

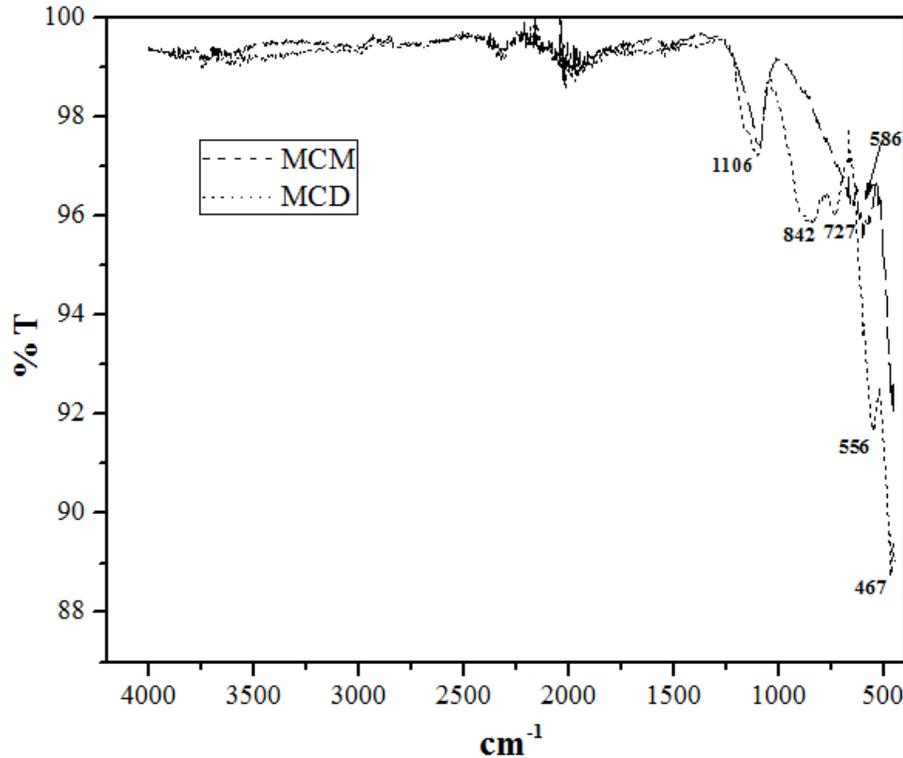


Figura 3.8 Espectros IR de mullita obtenida a partir de CM y CD con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, calcinadas a 1500°C .

a) Efecto de la temperatura de calcinación en la estructura y morfología de la mullita.

Con la finalidad de suprimir un poco la cantidad de cristobalita formada en la síntesis de mullita y verificar si era posible que por medio del tratamiento térmico se pudiera favorecer la combinación del SiO_2 con la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se realizó un estudio del efecto de la temperatura de calcinación en la preparación de mullita a partir del CM, adicionando la cantidad de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ estequiométricamente necesaria para preparar mullita pura. La figura 3.9 muestra los difractogramas de las muestras calcinadas en un rango de 1200 a 1500°C , en los cuales se puede observar un aumento de la cristalinidad de la mullita conforme aumenta la temperatura. No obstante, el pico alrededor de 22° , correspondiente a la cristobalita, y los picos alrededor de 27 , 36 , 54 , 58 , 67 y 69° , correspondientes a la fase corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), sugieren que la temperatura de calcinación no tuvo influencia alguna en la reacción entre el SiO_2 y Al_2O_3 . Por tal motivo, se



optó por probar otro método de síntesis a fin de promover una interacción más íntima entre estas especies químicas.

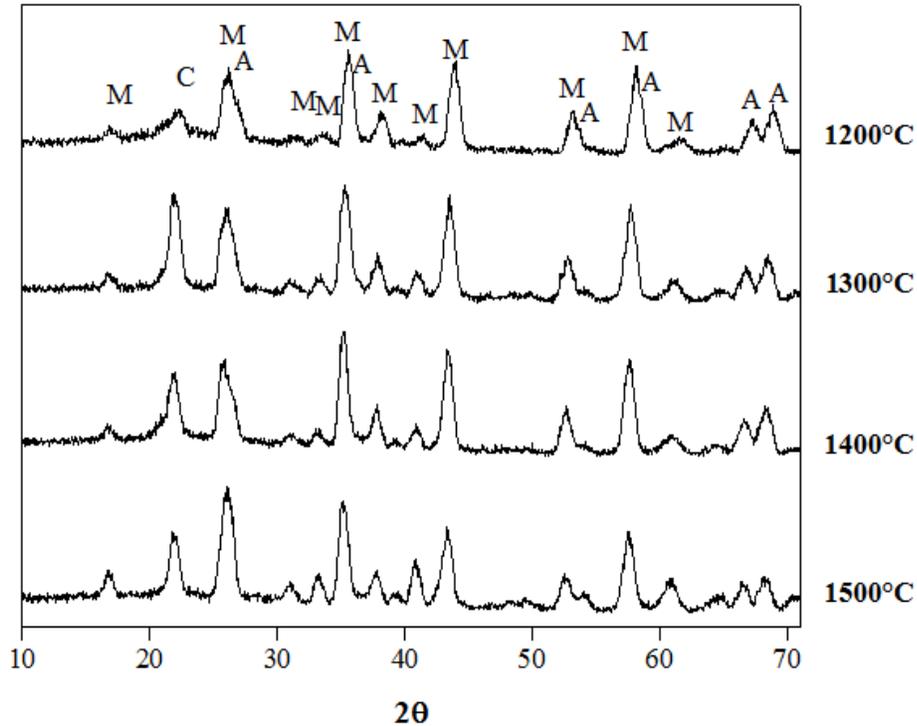


Figura 3.9 Difractogramas de mullita obtenida a partir de CM y Al_2O_3 calcinada a diferentes temperaturas, donde M=mullita, C=cristobalita y A=corindón.

3.2.2 Sistema caolín – $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

La figura 3.10 muestra los difractogramas de mullita obtenida a partir de CM y CD con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Igualmente, las muestras obtenidas se denominaron como MCMn y MCDn, de acuerdo al tipo de caolín empleado, agregando la letra *n* (de nitrato) para diferenciar el tipo de precursor de aluminio. Como se observa, en la muestra MCMn, la intensidad y definición de los picos correspondientes a la mullita sugieren la formación de un cerámico altamente cristalino; sin embargo, la intensidad del pico alrededor de 22° , asociado a la cristobalita, indica la presencia de una cantidad importante de este subproducto. Por otra parte, en la muestra MCDn, este pico muestra una disminución significativa, lo cual demuestra que el proceso de dispersión realizado al CM favorece la obtención de mullita con mayor pureza.

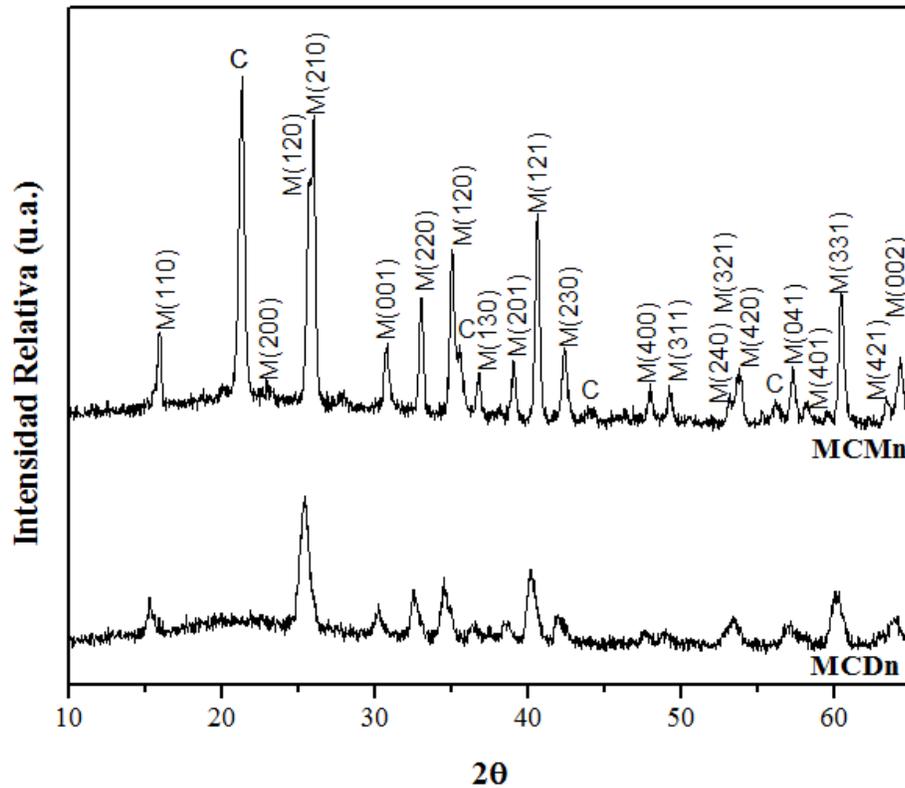


Figura 3.10 Difractogramas de mullita obtenida a partir de CM /MCMn) y CD (MCDn) con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, calcinadas a 1500°C . M=mullita y C=cristobalita.

a) *Efecto de la cantidad de solvente durante la combustión en la estructura y morfología de la mullita.*

La figura 3.11 muestra la influencia de la cantidad de solvente en las propiedades estructurales de la mullita, utilizando el método C-RES. Como se observa, a medida que se incrementa la cantidad de solvente, la definición e intensidad de los picos es mejor, lo que sugiere que la cristalinidad de la mullita se favorece con la solvatación de los materiales de partida, lo que favorece una mayor interacción entre sus partículas. Atemporo, se observan picos alrededor de 22° , 67° y 69° , asociados a la fase cristobalita, la cual se forma en la misma proporción que la mullita, sugiriendo así que es un subproducto difícil de eliminar de las impurezas de esta última.

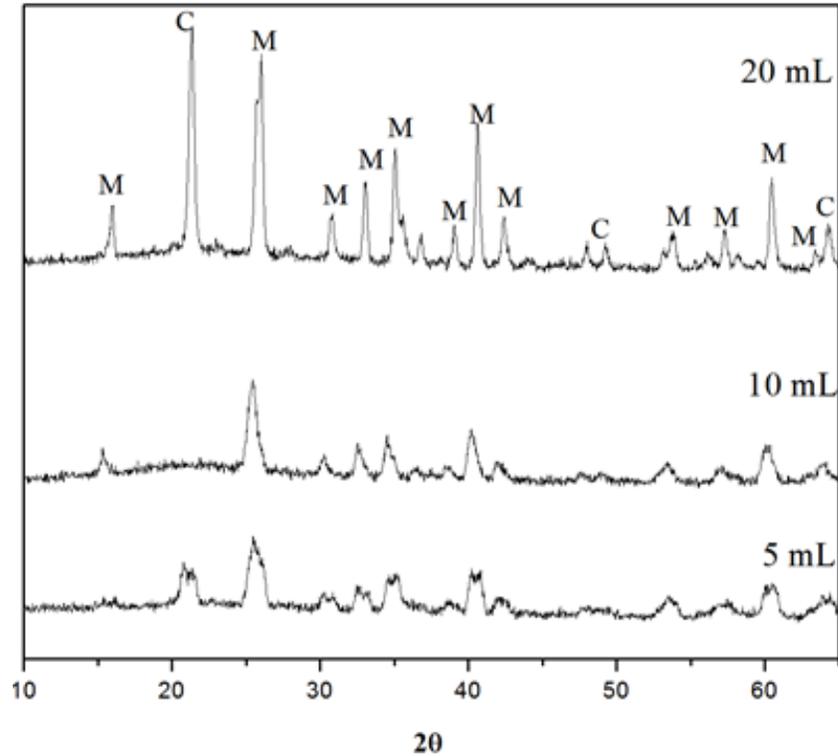


Figura 3.11 Difractogramas de mullita obtenida a partir de caolín y $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. M=mullita y C=cristobalita.

3.2.3 Comparación de los dos métodos de síntesis de mullita

La figura 3.12 muestra la comparación entre la mullita obtenida a partir de CD con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MCDa) y caolín con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (MCDn). La angostura de los picos de la muestra Ca- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ denota la formación de mullita con mayor cristalinidad. Además, la ausencia de picos asociados a la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, demuestra que el método de combustión-reacción en estado sólido es factible para la síntesis de mullita con alta pureza, como se puede apreciar en la figura 3.13, la cual muestra la formación de partículas afiladas características de la mullita acicular. Sin embargo, en ambos casos aparecen picos asociados a la fase cristobalita, lo que corrobora que el cuarzo presente en el caolín de partida afecta de manera importante la pureza de la mullita.

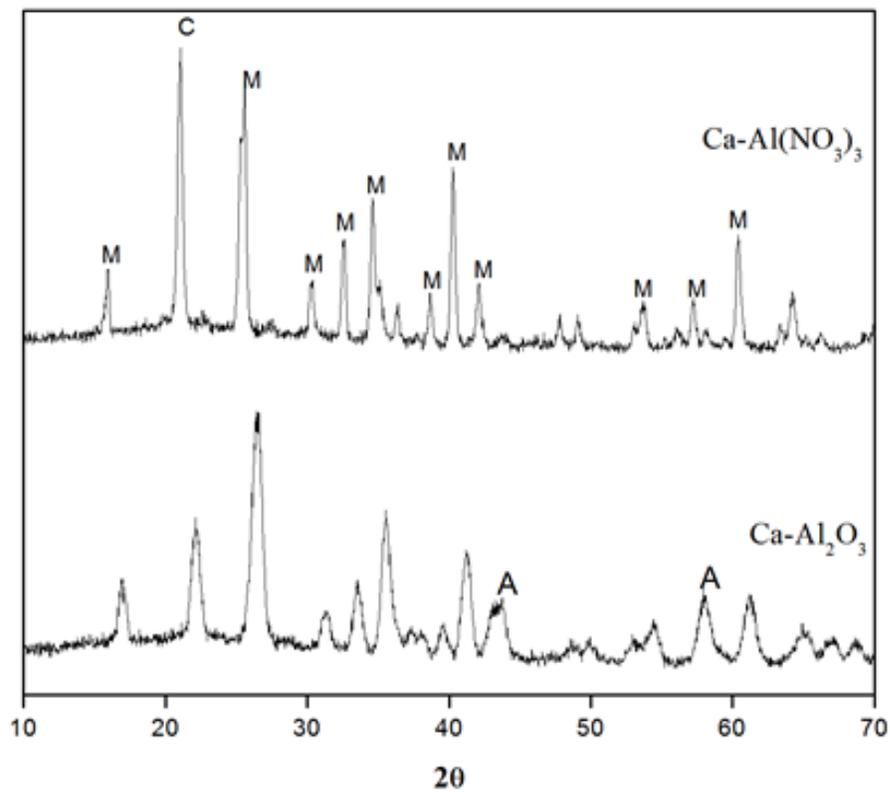


Figura 3.12 Difractogramas de mullita obtenida a partir de caolín- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y caolín- $\text{Al(NO}_3)_3$.

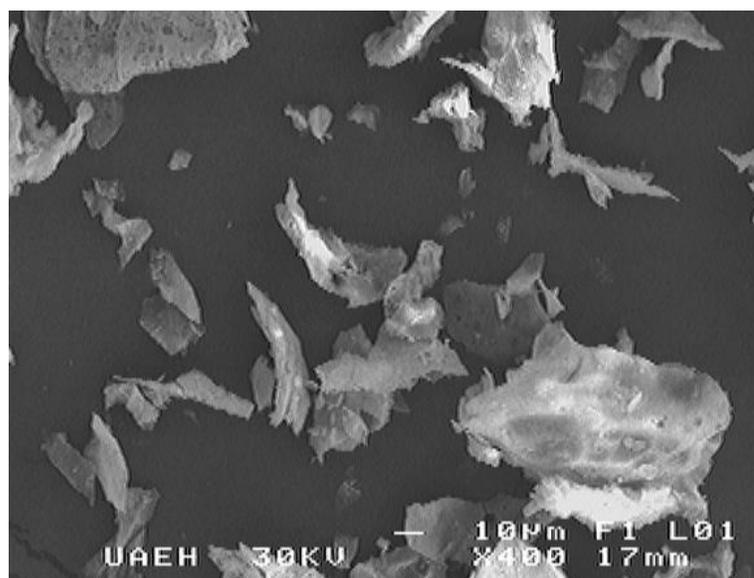


Figura 3.13 Imagen de MEB de mullita sintetizada a partir de $\text{Al(NO}_3)_3$.



3.3 Preparación y caracterización de compositos de NTC con caolín y mullita

3.3.1 Propiedades de los NTC

Como se mencionó en la sección 2.1.3, inicialmente se utilizaron NTC Nanocyl, los cuales contenían impurezas provenientes de los catalizadores metálicos, debido a lo cual fue necesario llevar a cabo su purificación por medio de una digestión ácida exhaustiva con HNO_3 . De esta forma, la figura 3.14 muestra los resultados obtenidos mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR) de los NTC antes y después de su purificación.

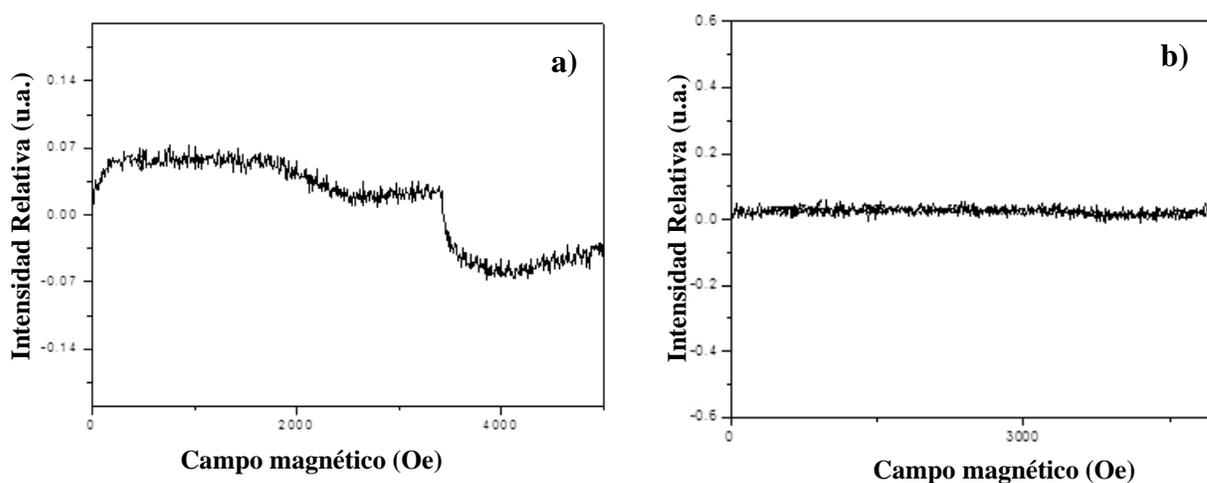


Figura 3.14 EPR de NTC a) antes y b) después de su purificación con HNO_3 .

Como se observa, la gráfica (a), correspondiente a los NTC originales (no purificados), muestra una señal alrededor de 3200 Oe, la cual está asociada con la presencia de iones Fe^{3+} [95], pero desaparece en la gráfica (b), correspondiente a los NTC purificados, lo que sugiere que la digestión ácida ha removido estos iones metálicos.

No obstante, la espectroscopía Raman de los NTC purificados no muestra las bandas características de los NTC (ver figura 3.15), ni tampoco fue posible apreciarlos a través de la lente de MEB, por lo que se dedujo que la digestión fue tal que dañó severamente su estructura, dejándolos inhabilitados para su uso en la preparación de los nanocompositos.

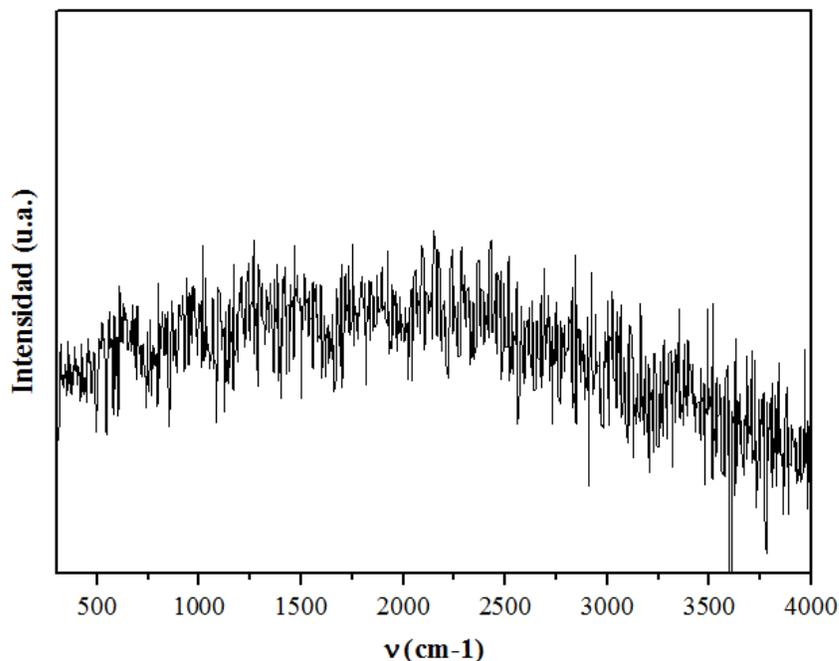


Figura 3.15 Espectro Raman de NTC después de su digestión con HNO_3 .

Por consiguiente, hubo necesidad de utilizar NTC grado reactivo, los cuales tenían una pureza del 99.9%, cuya imagen obtenida por MEB se muestra en la figura 3.16.

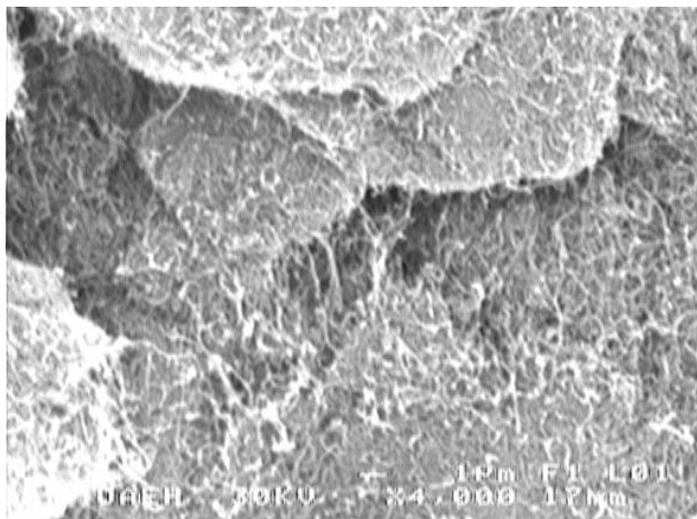


Figura 3.16 Imagen de MEB de NTC grado reactivo.

Igualmente, se obtuvo el difractograma de estos NTC (ver figura 3.17), el cual muestra un pico intenso alrededor de 25.5° , que de acuerdo con Saleh y col. [96] está asociado con la reflexión C(002) de la estructura hexagonal del grafito. La nitidez de este pico denota la alta cristalinidad



de los NTC. Por otra parte, alrededor de 43, 53 y 77°, se observan tres picos anchos, asociados con la difracción de los planos C(100), C(004) y C(110), respectivamente, cuya forma se atribuye al diámetro nanométrico de los NTC.

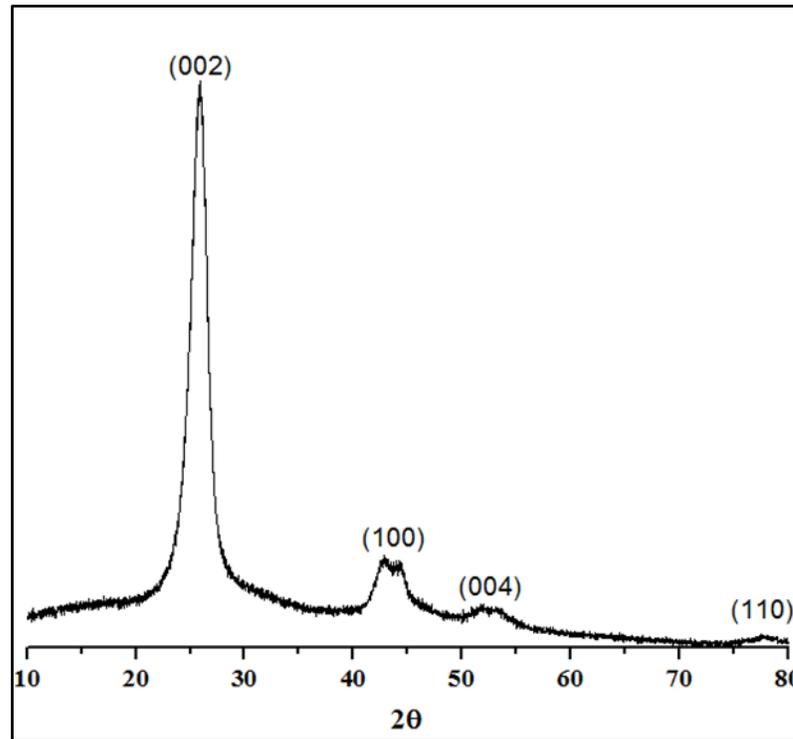
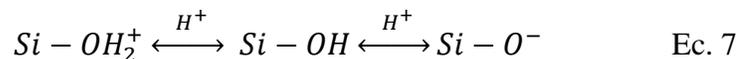


Figura 3.17 Difractograma de NTC grado reactivo.

3.3.2 Formación de nanocompositos

La preparación de los nanocompositos sugiere la interacción entre la superficie de los NTC con la arcilla caolinítica, la cual presenta un punto isoeléctrico bajo (a $\text{pH} \approx 3$), de acuerdo con la medición del potencial ζ (ver figura 3.18), lo que se asocia con una densidad de carga baja, la cual aumenta conforme aumenta el pH del medio. Por consiguiente, a $\text{pH} < 3$, la superficie caolinítica posee mayoritariamente una carga superficial negativa. Esto debido a las reacciones de disociación de la sílice (ver ecuación 7), la cual se encuentra en una proporción importante dentro de esta arcilla.





Asumiendo que la formación de la doble capa eléctrica es debida a la disociación de los grupos funcionales que se encuentran en la superficie de los sólidos, un valor constante del potencial ζ en la región alcalina significa la disociación de tales grupos y por tanto la superficie mostrará un carácter ácido. En cambio, si los grupos disociados son ácidos, la superficie mostrará un carácter básico y por tanto valores constantes de potencial ζ a valores bajos de pH. En cada curva, la posición del punto isoelectrico es una medida cuantitativa de la acidez o basicidad de la superficie. Grupos funcionales ácidos muestran un punto isoelectrico bajo y grupos funcionales básicos un punto isoelectrico alto, lo que indica que si la sílice es la especie que determina el punto isoelectrico del caolín, al ser esta una especie ácida, el carácter de la superficie caolinítica tenderá a ser básico, ya que la mayor parte de la escala de pH tendrá especies Si-O^- expuestas en la superficie.

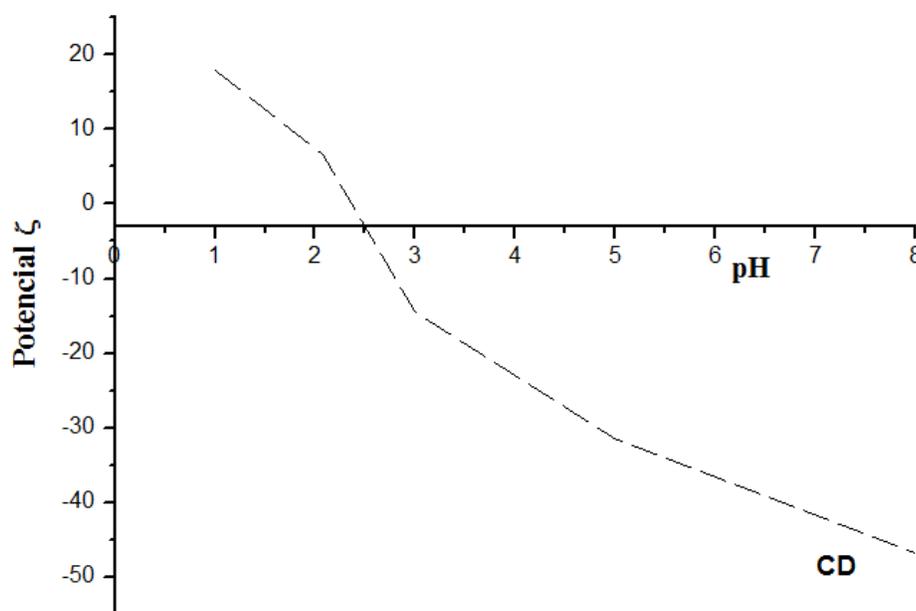


Figura 3.18 Medición del potencial ζ del caolín.

Por consiguiente, en un medio neutro, como es el agua desionizada, la superficie caolinítica estará tapizada de especies Si-O^- , las cuales serán las que interactúen con los NTC, quienes generalmente poseen en su superficie grupos carboxilo ($-\text{COOH}$) e hidroxilo ($-\text{OH}$). Estos grupos orgánicos tienden a formar puentes de hidrógeno con especies químicas que contienen en su



estructura elementos electronegativos como el oxígeno. Por lo que, en principio, podríamos esperar que los NTC interactuaran sin mayor problema con las partículas del caolín; sin embargo, esto no sucede en la práctica, ya que las interacciones NTC-caolín son débiles y por tanto, el nanocomposito es inestable; es decir, se separa al ejercer un mínimo esfuerzo como la dispersión del mismo en un medio líquido.

Por lo anterior, la mayor parte de los nanocompositos de NTC que tienen como base una matriz cerámica requieren de la aplicación de un tratamiento térmico que proporcione la energía suficiente para favorecer la interacción entre los NTC con la superficie de la matriz. En este trabajo de investigación, se sustituyó ese tratamiento térmico por una sonicación, en la cual se aprovecha la energía generada a partir de la cavitación acústica que se forma en el seno de la dispersión que contiene tanto a los NTC como al cerámico, promoviendo su interacción al mismo tiempo que se favorece la distribución de los NTC a lo largo de la matriz. No obstante, la adición de un agente que actúe sobre la interfase de los componentes, puede incrementar la efectividad de este método.

En los siguientes apartados, se describen los resultados obtenidos a partir de la preparación de nanocompositos entre los NTC y las matrices cerámicas de caolín y mullita, utilizando la técnica de sonicación y un agente tensoactivo.

3.3.2.1 Estructura y morfología de los nanocompositos NTC/caolín

La figura 3.19 muestra el difractograma de los nanocompositos NTC_x/CD , donde $x= 1, 2$ y 3% en peso de NTC, en el cual no se observan diferencias significativas ni en el desplazamiento ni en la intensidad o la nitidez de los picos con respecto a la muestra original de caolín (CD), lo que sugiere que la presencia de los NTC no tiene un efecto importante ni la estructura ni la cristalinidad de la matriz caolinítica.

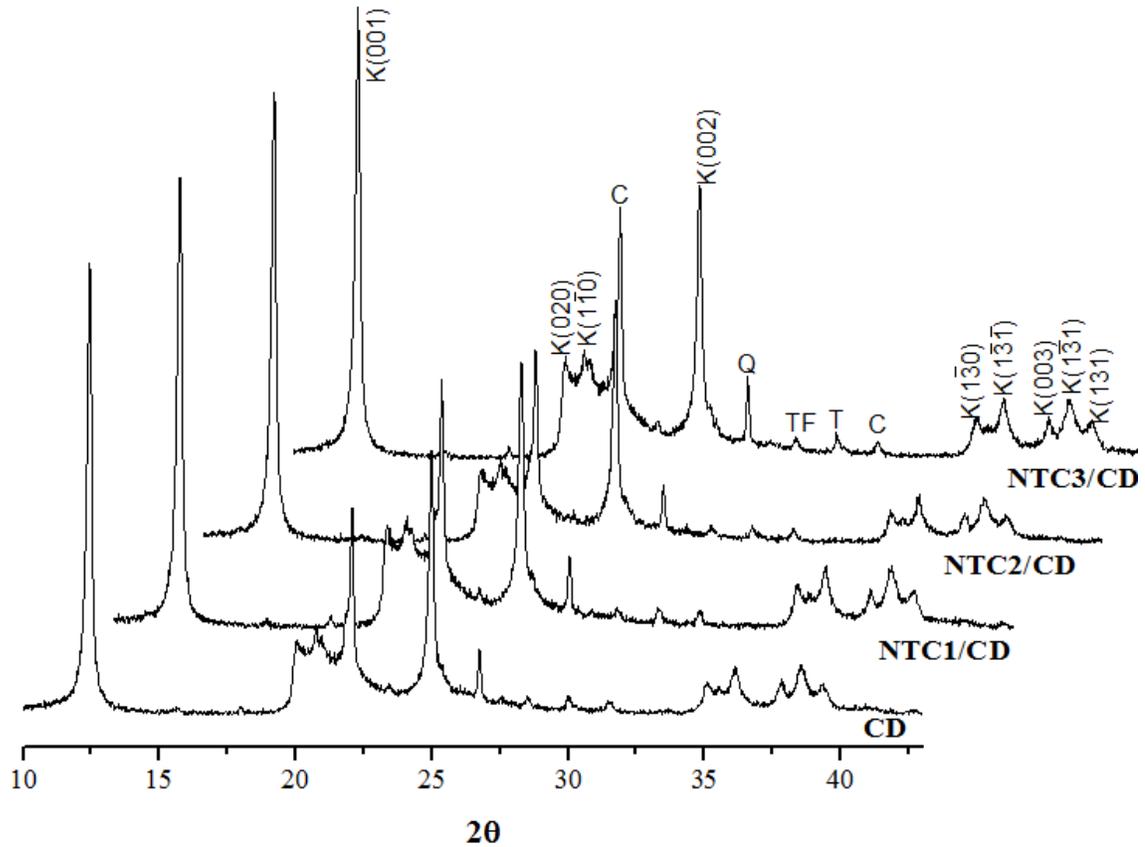


Figura 3.19 Difractogramas de nanocompositos NTC_x/CD , donde $x=1, 2$ y 3% en peso de NTC comparados con la materia prima, CD.

No obstante, el análisis térmico de estos nanocompositos (ver figura 3.20) muestra algunas diferencias significativas, las cuales fueron atribuidas a la presencia de los NTC. Primeramente, de 50 a 250°C aproximadamente, se observa una ligera pendiente que puede asociarse con la eliminación de CO como parte de las impurezas de los NTC, o bien, de acuerdo con Liu y col. [97] es probable que, debido a que el estudio se realizó bajo una atmósfera de nitrógeno, una parte de este se adsorba físicamente sobre las láminas de grafito y se elimine junto con las trazas de carbono amorfo, en forma de NO_x . No obstante, este efecto es más evidente en el nanocomposito NTC3/CD, donde inicialmente se observa una ligera ganancia de masa, la cual se elimina después de los 300°C .

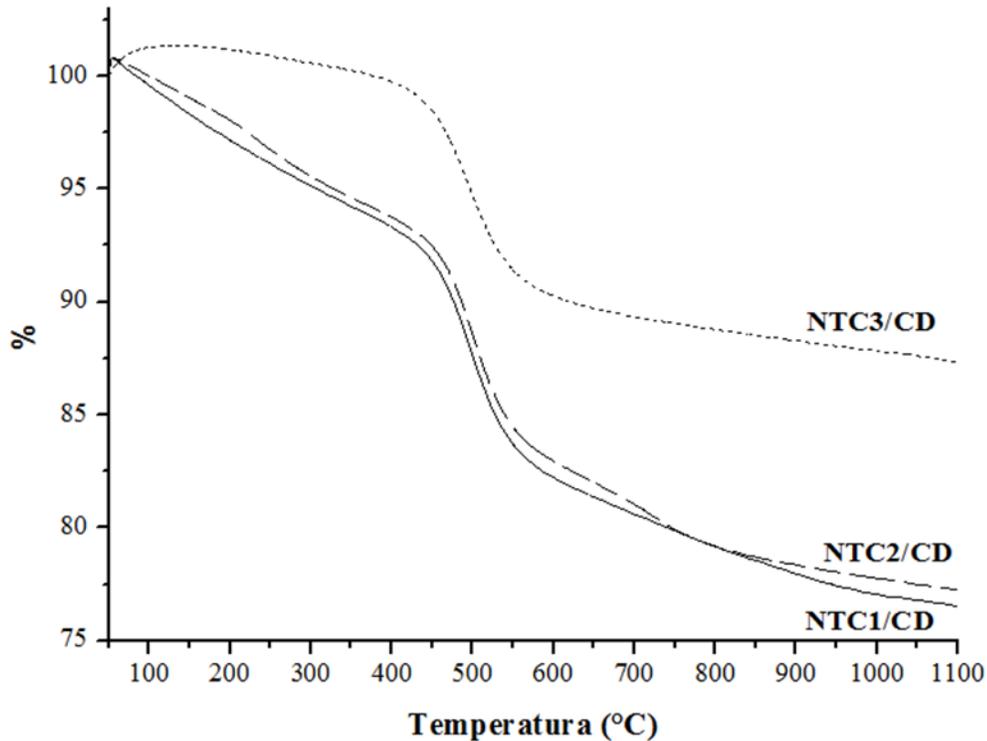


Figura 3.20 Análisis térmico gravimétrico de nanocompositos NTC_x/CD , donde $x=1, 2$ y 3% en peso de NTC.

Por otro lado, siguiendo la línea del termograma, a alrededor de 450°C se observa una pendiente negativa más pronunciada, que se atribuye a la deshidroxilación de la caolinita. No obstante, es evidente el desplazamiento de los termogramas a una temperatura mayor conforme se incrementa la concentración de NTC, lo que sugiere un efecto positivo de los NTC sobre la estabilidad estructural del caolín. Finalmente, a alrededor de 700°C se observa otra pendiente negativa, la cual es más notoria en el nanocomposito NTC_2/CD , asociada con la degradación de los NTC.

Por otra parte, la morfología de los nanocompositos NTC/CD se estudió por medio de MEB, obteniéndose las fotos de la figura 3.21. Las imágenes muestran la formación de materiales altamente porosos, en donde los NTC se encuentran entretejiendo a las partículas de caolinita. Esta alta porosidad puede ser el factor que permita disipar el calor en el compuesto, previéndole de una mayor estabilidad térmica.

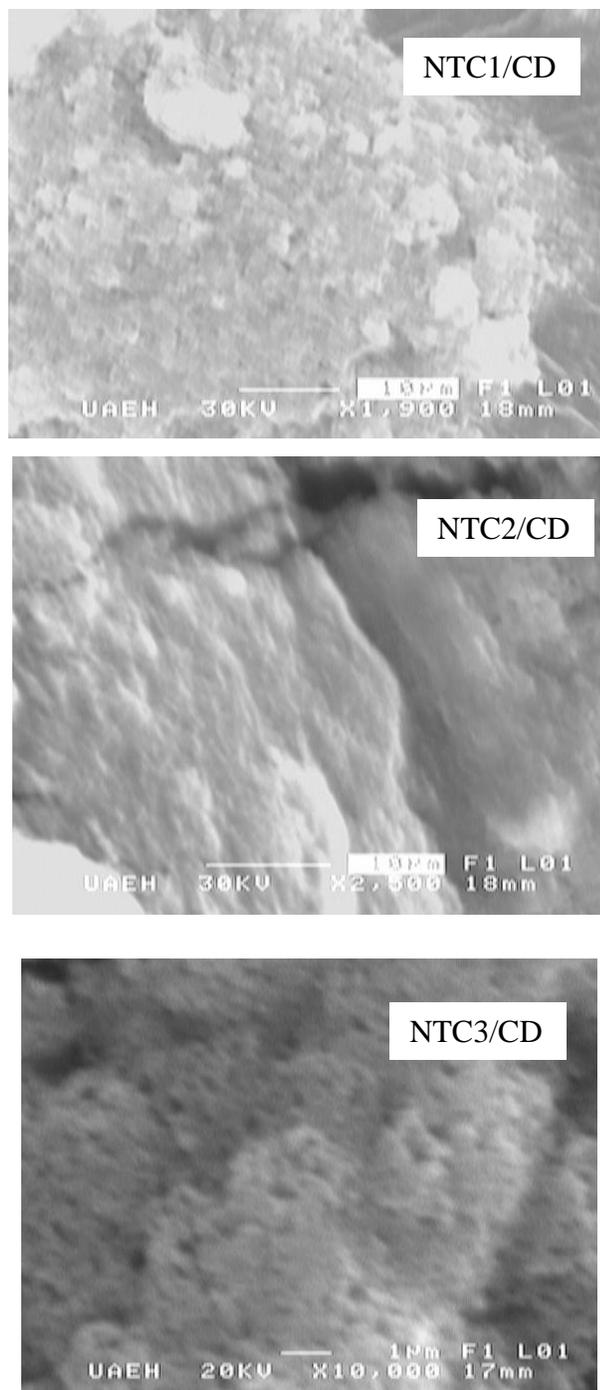


Figura 3.21 Imágenes de MEB de nanocompositos NTC_x/CD , donde $x=1, 2$ y 3% en peso de NTC.

Por otro lado, la figura 3.22 muestra una imagen obtenida por medio de MET, en la cual es posible apreciar cómo se entremezcla un NTC entre las partículas de caolín, las cuales interactúan



por medio de su superficie planar. No obstante, es necesario realizar otros estudios que permitan confirmar el efecto de los NTC en la estabilidad térmica del caolín.



Figura 3.22 Imagen de MET de un nanocomposito NTC/CD.

3.3.2.2 Estructura y morfología de nanocompositos NTC/mullita

Al igual que los nanocompositos a base de caolín, en los de mullita tampoco se observaron diferencias significativas ni en el desplazamiento ni en la intensidad de los picos de difracción (ver figura 3.23), indicando que la presencia de NTC no altera ni la estructura ni la cristalinidad de la arcilla.

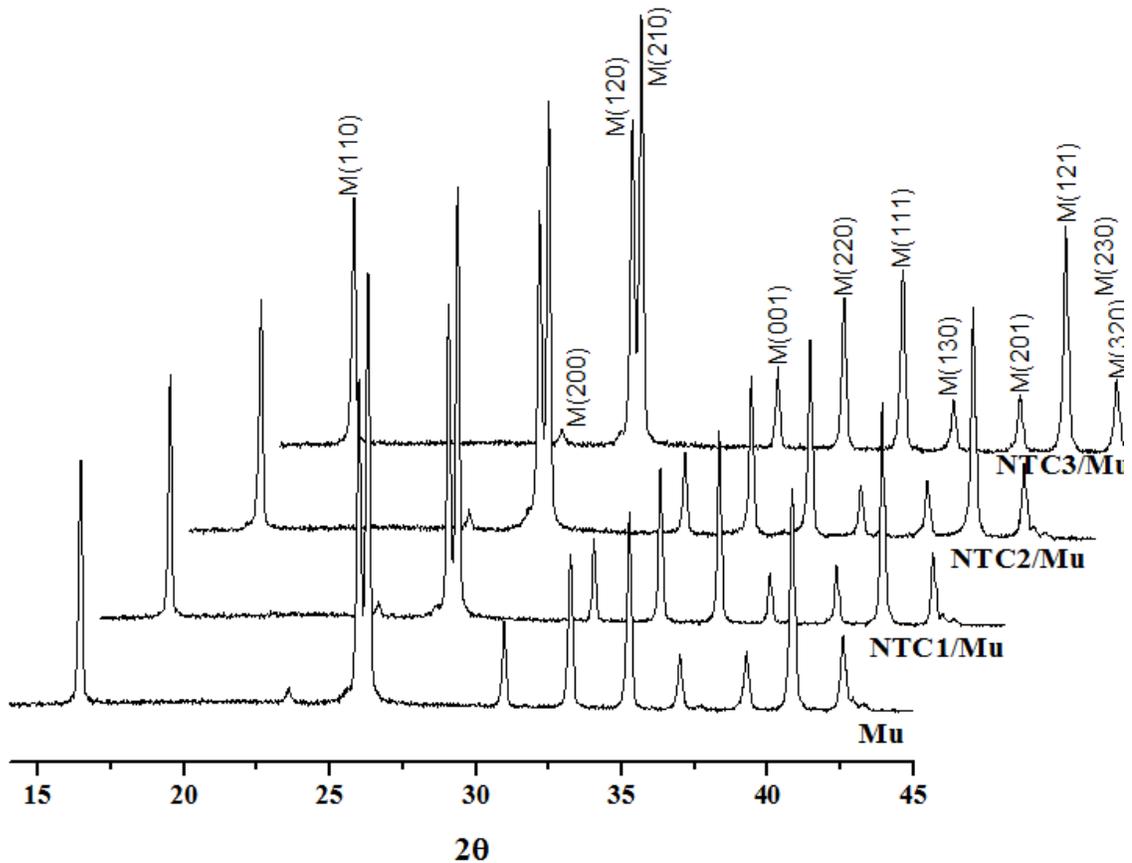


Figura 3.23 Difractogramas de nanocompositos NTC_x/Mu , donde $x=1, 2$ y 3% en peso de NTC comparados con la materia prima, Mu.

Por otra parte, el análisis térmico gravimétrico de estos compositos se muestra en la figura 3.24. Inicialmente, se observa un efecto más significativo en la ganancia de masa, que puede atribuirse a la adsorción de nitrógeno sobre las láminas grafito presente como impureza de los NTC, el cual es eliminado en su conjunto a alrededor de 300°C en forma de NO_x [97]. Lo anterior se sugiere a partir de que la mullita es un material altamente refractario [98], cuya estructura no se afecta por la temperatura sino hasta los 1800°C . No obstante, se observa un desplazamiento de los termogramas a una temperatura mayor conforme se incrementa la concentración de NTC, lo cual sugiere que los NTC pueden estar actuando sobre la superficie de los compositos, retardando la desorción del nitrógeno.

Finalmente, $\text{NTC1}/\text{Mu}$ muestra otra pendiente negativa alrededor de 860°C , asociada con la pérdida de NTC, la cual también se presenta a mayor temperatura conforme se incrementa la



concentración de NTC, sugiriendo un efecto retardador debido probablemente a una mayor interacción NTC-mullita.

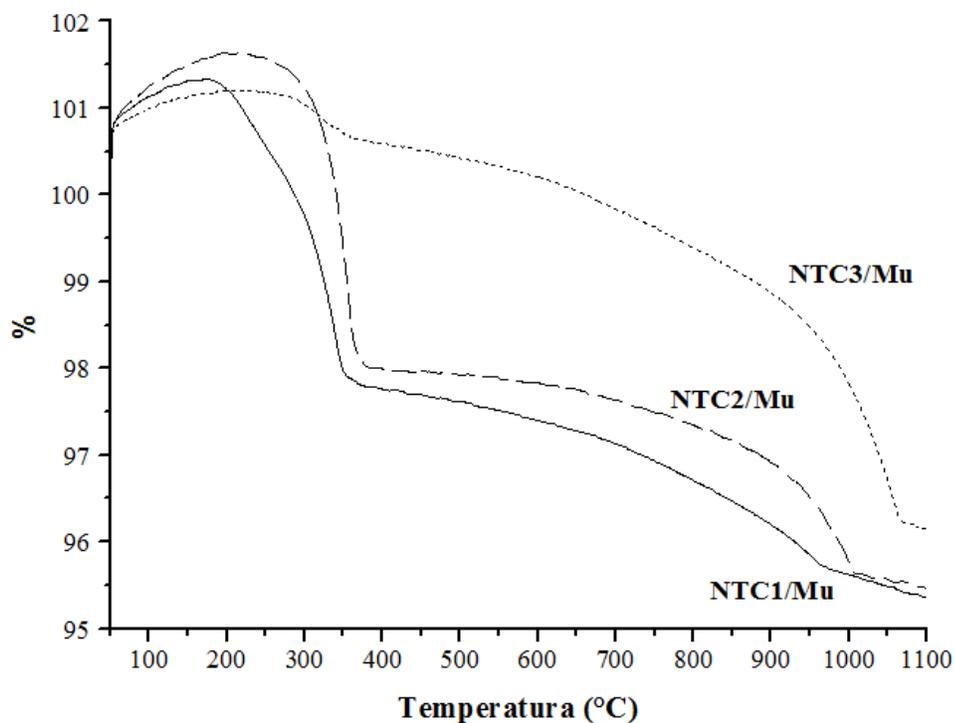


Figura 3.24 Análisis térmico gravimétrico de nanocompositos NTC_x/Mu , donde $x=1, 2$ y 3% en peso de NTC.

Por otro lado, la figura 3.25 muestra las imágenes de los nanocompositos NTC/Mu obtenidas mediante MEB, las cuales presentan una textura con estrías, mismas que pueden asociarse con la presencia de NTC, como se aprecia de mejor manera en la muestra NTC3/Mu, los cuales se distribuyen a lo largo de las partículas de mullita.

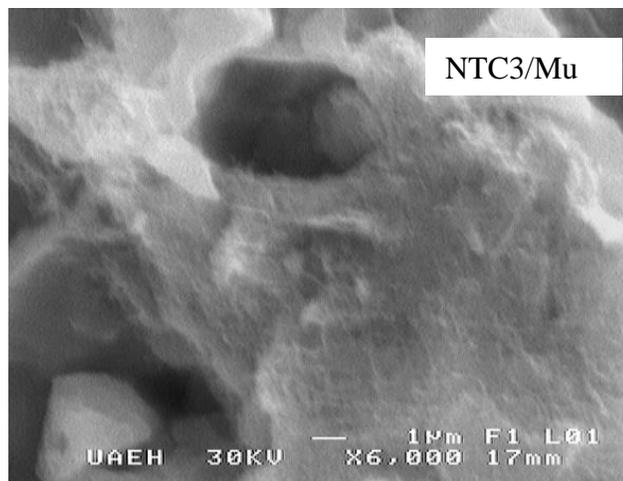
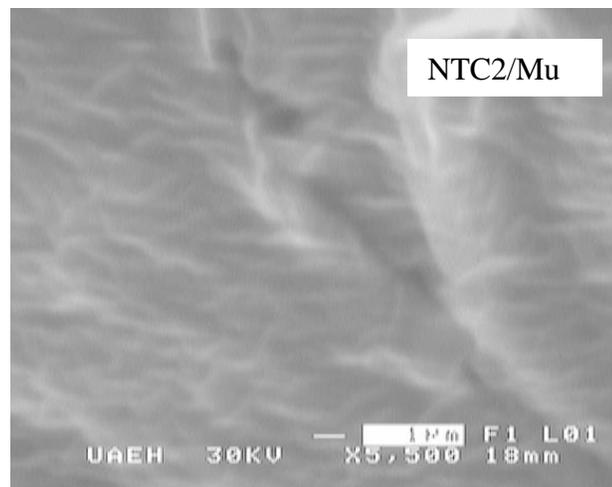
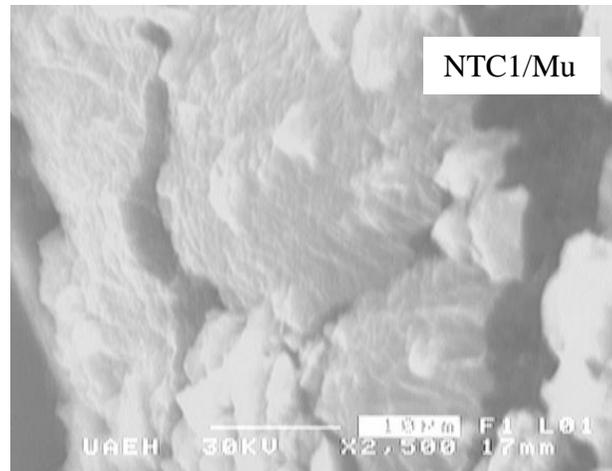


Figura 3.25 Imágenes de MEB de nanocompositos NTC_x/Mu, donde $x= 1, 2$ y 3% en peso de NTC.



De acuerdo con estos resultados, es posible sugerir que la técnica de sonicación permitió obtener la energía suficiente para promover la interacción NTC-arcilla, así como la distribución uniforme de los NTC, debido a que en ninguna de las muestras analizadas se observaron cúmulos que pudieran favorecer la formación de defectos sobre la superficie del composito. En este sentido, se puede inferir que la presencia de NTC puede contribuir de manera favorable en las propiedades mecánicas de los mismos, al igual que en su estabilidad térmica, como se discutió en los párrafos anteriores.

No obstante, es importante que se realicen las pruebas necesarias para corroborar el efecto de los NTC en las propiedades mecánicas de los nanocompositos, con lo que se corrobore la utilidad de los mismos.



Conclusiones Generales

- Se determinó la composición mineralógica del caolín de mina procedente de la región de Tenango de Doria, Hgo., por medio de DRX y análisis químico por ICP, observándose una prevalencia de caolinita, seguida de sílice en forma de cuarzo, cristobalita y tridimita, así como algunas impurezas de óxidos de hierro y titanio, responsables de su tonalidad beige.
- La dispersión del caolín de mina con $\text{Na}(\text{PO}_3)_6$ permitió remover una cantidad importante de sílice, lo cual repercutió tanto en la cristalinidad como en la pureza de la mullita sintetizada con el mismo. Lo anterior se determinó con ayuda de DRX, IR y análisis químico del caolín disperso.
- Se estudiaron dos métodos de síntesis de mullita, utilizando caolín de mina y caolín disperso, junto con dos precursores de aluminio, como materiales de partida, y se determinó que el método de reacción en estado sólido en combinación con la combustión es con el cual se obtiene mullita con mayor cristalinidad y pureza, debido probablemente a que la combustión favorece una mayor acoplamiento de los reactantes. No obstante, la temperatura de calcinación y la cantidad de solvente jugaron un papel importante dentro de la síntesis.
- Se comprobó mediante EPR, que la digestión ácida de los NTC ayudó a remover las trazas de metales adheridos a las paredes de estos, sin embargo también dañó gravemente su estructura, lo que los dejó inhabilitados para su utilización en la preparación de los nanocompositos.
- Se prepararon nanocompositos de matriz cerámica con NTC grado reactivo, por medio de un método físico poco convencional, el cual utiliza la energía proveniente de la cavitación acústica que se origina por el colapsamiento de las burbujas generadas por una sonda ultrasónica, la cual promovió la interacción entre las partículas tanto del caolín como de la mullita con los NTC.
- A partir de los resultados obtenidos mediante DRX se dedujo que los NTC no afectan significativamente ni la estructura ni la cristalinidad de las arcillas usadas como materia prima. No obstante, el análisis térmico sugiere que se favorece la estabilidad térmica del caolín conforme se incrementa la concentración de NTC.



- Por otro lado, las imágenes obtenidas por medio de MEB sugieren una alta dispersión de los NTC sobre las matrices tanto de caolín como de mullita, lo que favorece la disminución de defectos superficiales, con lo cual la presencia de NTC igualmente puede contribuir a las propiedades mecánicas del nanocomposito.
- Finalmente, la formación de nanocompositos con una alta porosidad supone un incremento del área superficial; sin embargo, es necesario realizar las pruebas mecánicas que aporten detalles de la resistencia mecánica de los mismos para completar este estudio.



Referencias

1. Askeland, D. R. (1998) *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 3ª. Edición, International Thomson Editores, S.A. de C.V., pp. 5-8.
2. Harris, P. J. F. (2009) *Carbon Nanotube Science. Synthesis, Properties and Applications*, Cambridge University Press, Cambridge, England.
3. FIFOMI (2004). Inventario Físico de los Recursos Minerales del Municipio de Agua Blanca, Hidalgo. CRM
4. Cury-Camargo, P. H., Satyanarayana, K. G, Wypych, F. (2009) *Nanocomposites: Synthesis, Structure, Applications and New Opportunities*, Mater. Res., 12:1, 1-39.
5. Popov, V. N. (2004) *Carbon nanotubes: properties and application*, Mater. Sci. Eng., 43, 61-102.
6. Boccaccini, A. R., Acevedo, D. R., Brusatin, G., Colombo, P. (2005) *Borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes*, J. Europ. Ceram. Soc., 25, 1515-1523.
7. Boccaccini, A. R. (2008) *Nanotubos de carbono en materiales cerámicos: ¿curiosidad académica o materiales útiles?*, Cerámica y cristal, 140, 54-62.
8. Schneider, H., Komarneni, S. (2005) *Mullite*, Ed. Wiley-VCH.
9. Becher, P. F. (1991) *Microstructural design of toughened ceramics*, J. Amer. Ceram. Soc., 74:2, 255-269.
10. Franco-Urquiza, E. A., MasPOCH-Rulduà, M. L. (2009) *Estructura general de las arcillas utilizadas en la preparación de nanocompuestos poliméricos*, Ingenierías, 7:44, 35-41.
11. Boch, P., Nièpce, J. C. (2007) *Ceramic Materials: Process, Properties and Applications*, ISTE U.S.A. pp 99.
12. Murray, H. H. (2007) *Applied Clay Mineralogy. Ocurrance, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite and Common Clays*, Elsevier, United Kigndom.
13. Galán, E., Aparicio, P. () *Materias primas para la industria cerámica*, 31-48.
14. Bergaya, F., Theng, B. K., Lagaly, G. (2006) *Handbook of Clay Science*, Vol. 1.



15. Kleebe, H. J., Siegelin, F., Straubinger, T., Ziegler, G. (2001) *Conversion of Al₂O₃-SiO₂ powder to 3:2 mullite following the stable or metastable phase diagram*, J. Europ. Ceram. Soc., 21, 2521-2523.
16. Belloto, M., Gualtieri, A., Artioli, G., Clark, S. M. (1995) *Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: Kaolinite Deshidroxilation*, Phys. Chem. Minerals, 22, 207-214.
17. Gualtieri, A., Belloto, M., Artioli, G., Clark, S. M. (1995) *Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II: Mullite Formation* Phys. Chem. Minerals, 22, 215-222.
18. Chen, C. Y., Lan, G. S., Tuan, W. H. (2000) *kaolin processing waste applied in the manufacturing of ceramic tiles and mullita bodies*, Ceram. Internat., 26, 715-720.
19. Ebadzadeh, T., Sarrafi, M. H., Salahi, E. (2009) *Microwave-assisted synthesis and sintering mullite*, Ceram. International, 35, 3175-3179.
20. Lu, H. Y., Wang, W. L., Tuan, W. H., Lin, M. H. (2004) *Acicular mullita crystals in vitrified kaolin*, J. Am. Ceram. Soc., 87:10, 1843-1847.
21. Chandran, R. G., Patil, K. C., Chandrappa, G. T. (1995) *Combustion synthesis, characterization, sintering and microstructure of mullite-cordierite composites*, J. Mat. Sci. Lett., 14, 548-551.
22. Babkina, L. A., Drozd, V. I., Khonchik, I. V., Zinchenko, V. L., Nikulina, L. N., Stepanyuk, N. A. (2001) *Refract. Ind. Ceram.*, 42:9-10, 372-273.
23. Khranovskaya, T. M., Savanina, N. N., D'yanchenko, O. P. (2005) *Refract. Ind. Ceram.*, 46:1, 3.
24. Ijima, S. (1991) *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature, 354, 56-58.
25. Bachtold, A., Hadley, P., Nakanishi, T., Dekker, C., (2001) *Logic circuits with carbon nanotube transistors*, Science, 294, 1317-1321.
26. Collins, P. C., Arnold, M. S., Avouris, P. (2001) *Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown*, Science 292, 706-711.
27. Wang, J. (2005) *Carbon Nanotube Based Electrochemical Biosensors: A Review*, Electroanal., 17:1, 7-14.
28. Curtin, W. A., Sheldon, B. W. (2004) *CNT-reinforced ceramics and metals*, Mater. Today, 44-49.



29. Harris, P. J. F. (2004) *Carbon nanotube composites*, Internat. Mater. Rev., 49:1, 31-43.
30. Li, W. Z., Xie, S. S., Qian, L. X., Chang, B. H., Zou, B. S., Zhou, W. Y., Zhao, R. A., Wang, G. (1996) *Large-scale synthesis of aligned carbon Nanotubes*, Science, 274, 1701-1705.
31. Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Saito, R. (1995) *Physics of carbon nanotubes*, Carbon 33, 883-890.
32. Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P. C. (1996) *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, Academic Press.
33. Peigney, A., Legorreta, F., Estournes, C., Weibel, A., Laurent, Ch. (2010) Carbon, 48, 1952-1960.
34. Peigney, A. (2002) *Tougher ceramics with nanotubes*, Nature Materials, 2, 15-16.
35. Thostenson, E.T., Ren, Z., Chou, T.W. (2001) *Advanced in the science and technology of carbon nanotubes and their composite: a review*, Composites Science and Technology, 61, 1899-1912.
36. Ning, J., Zhang, J., Pan, Y., Guo, J. (2003) *Fabrication and thermal property of carbon nanotube/SiO₂ composites*, J. Mater. Sci. Lett., 22:14, 1019-1021.
37. Cordier, A., Flahaut, E. Viazzi, C., Laurent, C., Peigney, A. (2005) *In situ CCVD synthesis of carbon nanotubes with a comercial ceramic foam*, J. Mater. Chem., 15, 4041-4050.
38. Gournis, D., Karakassides, M. A., Bakas, T., Boukos, N., Petridis, D. (2002) *Catalytic synthesis of carbón nanotubes on clay minerals*, Carbon 40, 2641-2646.
39. Xia, Z., Riestler, L., Curtin, W. A., Li, H., Sheldon, B. W., Liang, J., Chang, B., Xu, J. M. (2004) *Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites*. Acta Mater., 52:4, 931-944.
40. Cho, J., Boccaccini, A. R., Shaffer, M. S. (2009) *Ceramic matrix composites containing carbón nanotubes*, J. Mater. Sci., 44, 1934-1951.
41. Zhan, G. D., Kuntz, J. D., Wan, J., Mukherjee, A. K. (2003) *Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites*, Nat. Mater., 2:1, 38-42.
42. Grobert, N., Seeger, T., Seifert, G., (2003) *Processing, characterisation and theory of carbon nanotubes containing SiO_x-based nanocomposites*, J. Ceram. Proc. Res., 4:1, 1-5.



43. Jiang L., Gao L. (2003) *Carbon nanotubes magnetite nanocomposites from solvothermal processes: formation, characterization, and enhanced electrical properties*, Chem. of Mater., 15:14, 2848-2853.
44. McNamara, W. B., Didenko, Y., Suslick, K. S. (1999) *Sonoluminescence temperature during multi-bubble cavitation*, Nature, 401, 772-775.
45. Find, J., Emerson, S., Kraûsz, I., Moser, W. (2001) *Hydrodynamic cavitation as a tool to control macro-, micro- and nano- properties of inorganic materials*, J. Mater. Res., 16:2, 3503-3513.
46. Vasylykiv, O. Sakka, Y. (2005) *Sonochemical preparation and properties of Pt-3Y-TZP nanocomposites*, J. Am. Chem. Soc., 88:3, 639-644.
47. Price, G. J. (1992) *Current Trends in Sonochemistry*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.
48. Dai, H. J. (2002) *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*, Surface Sci., 500:1-3, 218-241.
49. Seeger, T., Köhler, T., Frauenheim, T., Grober, N., Rühle, M., Terrones, M., Seifert, G. (2002) *Nanotube composites: novel SiO₂ coated carbon nanotubes*, Chem. Commun., 1, 34-35.
50. Kamalakaran, R., Lupo, F., Grobert, N., Lozano-Castello, D., Jin-Phillipp, N. Y., Rühle, M., *In-situ formation of carbon nanotubes in an alumina-nanotube composite by spray pyrolysis*, Carbon, 41:14, 2737-2741
51. Boccaccini, A. R., Zhitomirsky, I. (2002) *Application of electrophoretic and electrolytic deposition techniques in ceramics processing*, Current Opinion in Solid State & Materials Science, 6:3, 251-260.
52. Aranberri, I., Binks, B. P., Clint, J. H., Fletcher, P. D. I. (2006) *Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensoactivos*, Rev. Iberoam. Polim., 7:3, 211-231.
53. Shaffer, M. S. P., Fan, X., Windle, A. H. (1998) *Dispersion and packing of carbon nanotubes*, Carbon, 36:11, 1603-1612.
54. Du, C. S., Yeh, J., Pan, N. (2005) *Carbon nanotube thin films with ordered structures*, J. Mater. Chem., 15:5, 548-550.



55. Shaffer, M. S. P., Sandler, J. K. W. (2006) *Carbon Nanotube/Nanofibre Polymer Composites*, In *Processing and Properties of Nanocomposites*, World Scientific, pp. 1-59.
56. Siegel, R. W., Chang, S. K., Ash, B. J., Stone, J., Ajayan, P. M., Doremus, R. W., Schadler, L. S. (2003) *Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites*, *Scripta Mater.*, 44:8-9, 2061-2064.
57. An J. W., Lim, D. S. (2002) *Effect of carbón nanotube additions on the microstructure of hot-pressed alumina*, *J. Ceram. Process. Res.*, 3, 201–204.
58. Peigney, A., Flahaut, E., Laurent, C., Chastel, F., Rousset, A. (2002) *Aligned carbón nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high-temperature extrusión*, *Chem. Phys. Lett.*, 352, 20–25.
59. Zhan, G. D., Kuntz, J. D., Garay, J. E., Mukherjee, A. K. (2003) *Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single walled carbon nanotube*, *Appl. Phys. Lett.*, 83, 1228–1230.
60. Wang, X., Pature, N.P., Tanaka, H. (2004) *Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites*, *Nature Materials*, 3, 539-544.
61. Sun, J., Gao, Lin., Iwasa, M., Nakayama, T., Niihara, K. (2005) *Failure investigation of carbon nanotube/ 3Y-TZP nanocomposites*. *Ceramics International*, 31, 1131-1134.
62. Seeger, T., De La Fuente, G., Maser, M. K., Benito, M. A., Callejas, M. A., Martínez, M. T. (2003) *Evolution of multiwalled carbón-nanotube/SiO₂ composite via laser treatment*, *Nanotechnology*, 14, 184–187.
63. Han, H., Vijayalakshmi, S., Lan, A., Iqbal, A., Grebel, H., Lalanne, E. Johnson, A. M. (2003) *Linear and nonlinear optical properties of single-walled carbon nanotubes within an ordered array of nanosized silica spheres*, *Appl. Phys. Lett.*, 82, 1458–1460.
64. Ma, R. Z., Wu, J., Wei, B. Q., Liang, J., Wu, D. H. (1998) *Processing and properties of carbon nanotubes-nano-SiC ceramic*, *J. Mater. Sci.*, 33, 5243-5246.
65. Vincent, P., Brioude, A., Journet, C., Rabaste, S., Purcell, S. T., Le Brusq, J., Plene, J. C. (2002) *Inclusion of carbon nanotubes in a TiO₂ sol-gel matrix*, *J. Non-Cryst. Sol.*, 311, 130–137.
66. Sakamoto, J. S., Dunn, B. (2002) *Vanadium oxide-carbon nanotube composite electrodes for use in secondary lithium batteries*, *J. Electrochem. Soc.*, 149, A26–A30.



67. Balazsi, C. S., Konya, Z., Weber, F., Biro, L. P., Arato, P. (2003) *Preparation and characterization of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites*, Mater. Sci. Eng., C23, 1133 – 1137.
68. An, L., Xu, W., Rajagopalan, S., Wang, C., Wang, H., Fan, Y., Zhang, L., Jiang, D., Kapat, J., Chow, L., Guo, B., Liang, J. and Vaidyanathan, R. (2004) *Carbon-nanotube-reinforced polymer-derived ceramic composites*, Adv. Mater., 16:22, 2036 - 2040.
69. Gournis, D., Karakassides, M. A., Bakas, T., Boukos, N., Petridis, D. (2002) *Catalytic synthesis of carbon nanotubes on clay minerals*, Carbon, 40, 2641-2646.
70. Zong-Xiang, X., Jing-Dong, L., Roy V. A. L., Oua, Y., Dai-Wei, L. (2005) *Catalytic synthesis of carbon nanotubes and carbon spheres using kaolin supported catalyst*, Mater. Sci. Eng. B., 123, 102-106.
71. Kladecíková, M., Bédiová, K., Breza, J., Jesenák, K., Kolmacka, M., Kadlecík, J., Vanco, L., Caplovicová, M., Lazistan, F. (2012) *In situ formation of nanocomposites based on carbon nanotubes and phyllosilicates (Kaolinite, Nontronite and Sepiolite)*, Nanocon, 10, 23-25.
72. Besra, L. Segupta, D. K., Roy, S. K., Ay, P. (2002) *Flocculation and dewatering of kaolin suspensions in the presence of polyacrylamide and surfactants*, Int. J. Miner. Process., 66, 203-232.
73. Acevedo-Peña, P., Carreño-Contreras, A. Y., Macías-Chacón, J. F., Pedraza-Rosas, J. E. (2009) *Preparación de suspensiones acuosas coloidales dispersas de arcillas montmoriloníticas*, Sup. Rev. Latin. Metal. Mater., S1:2, 859-868.
74. Amorós, J. L., Beltrán, V., Sanz, V., Jarque, J. C. (2010) *Electrokinetic and rheological properties of highly concentrated kaolin dispersions: Influence of particle volumen fraction and dispersant concentration*, Appl. Clay Sci., 49, 33-43.
75. Blair, G. R., Chaklader, C. D. (1972) *Kaolinite-mullite series: firing vs reactive hot pressing*, J. Therm. Anal., 4, 311-322.
76. González, J. A., Carreras, A. C., Ruíz, M. C. (2007) *Phase transformations in clays and kaolins produced by thermal treatment in chlorine and air atmospheres*, Latin Amer. Appl. Res., 37, 133-139.
77. Wang, H., Li, C., Peng, Z., Zhang, S. (2011) *Characterization and thermal behavior of kaolin*, J. Therm. Anal. Calorim., 105, 157-160.



78. Edomwonyi-Otu, L. C., Olufemi, B., Salawudeen, A., Coville, N. J., Maaza, M. (2013) *Influence of thermal treatment on Kankara kaolinite*, Opticon1826, 15:5, 1-5.
79. Barceinas-Sánchez, J. D. O., Juárez-Hernández, A. (2001) en *Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Capítulo 3: Ordenamiento atómico de los sólidos*, Apuntes de clases, Universidad Simón Bolívar, Venezuela.
80. <http://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-concepto-y-usos/>
81. Airy, G. B. (1835) *On the diffraction of an object glass with circular aperture*, Trans, Camb. Phil. Soc., 5, 283-290.
82. Frías, M., De Luxan, M. P., Sánchez, M. I., (1988) *Diffraction spectrometry by laser beams*, Materiales de Construcción, 36:212, 37-52.
83. Sánchez, M. I., De Luxan, M. P., Frías, M. (1986) *Inductively coupled plasma emission spectrometry*, Materiales de Construcción, 36:202, 31-43.
84. *Potencial z*
85. Skoog, D. A., Holler, F. J., Crouch, S. R. (2007) *Espectrometría infrarroja y Espectroscopía Raman*, en Principios de Análisis Instrumental, 6ta. Ed.
86. *EPR*
87. Legorreta-García, F., Hernández-Cruz, V. E., Mata-Muñoz, P. F. *Rev. Latinoam. Metal. Mat.*, aceptado.
88. Davarcioglu, B. (2012) *Kolsuz-Ulukisla-Nigde Clays, Central Anatolian Region – Turkey and Petroleum Exploration*, en *Clay Minerals in Nature – Their Characterization, Modification and Application*, Intech, pp. 39-54.
89. Farmer, V. C. (2000) *Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibration in single crystals of kaolinite and dickite*, Spectrochim Acta A, 56, 927-930.
90. Ptáček, P., Brandstetr, J., Soukal, F., Opravil, T. (2013) *Investigation of subterranean termites nest material: composition, structure and properties*, Mater. Sci., en línea.
91. Parker, T. W. (1969) *A classification of kaolinites by infrared spectroscopy*, Clay Minerals, 8, 135-141.
92. Kakali, G., Perraki, T., Tsvivilis, S., Badogiannis, E. (2001) *Thermal treatment of kaolin : the effect of mineralogy on the pozzolanic activity*, Appl. Clay Sci., 20, 73-80.



93. Kristof, E., Juhasz, Z.A., Vassanyi, I. (1993) *The effect of mechanical treatment on the crystal structure and thermal behavior of kaolinite*, Clays and Clay Minerals, 41, 608-612.
94. Mako, E., Frost, R.L., Kristog, J., Horvath, E. (2001) *The effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite*, J. Colloid Int. Sci., 244, 359-364.
95. Ardelean, I., Peteanu, N., Simon V., Salvan, G. (2002) *EPR and magnetic susceptibility investigation of Fe ions in B₂O₃-SrF₂ glass matrix*, J. Mater. Sci. Tech., 18:3, 231-233.
96. Saleh, T. A. (2011). *The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄*. Applied Surface Science, 257, 7746-7751.
97. Liu, H., Zhang, Y., Li, R., Sun, X., Aboud-Rachid, H. (2012) *Thermal and durability of nitrogen-doped carbon nanotubes*, J. Nanopart. Res., 14, 1016-1024.
98. Dolgikh, S. G., Karkilt, A. K., Migal, V. P., Karas, G. A. (1995) *Mullite refractories from bauxites of the iksinskoe deposit*, Refract., 36, 65-67.