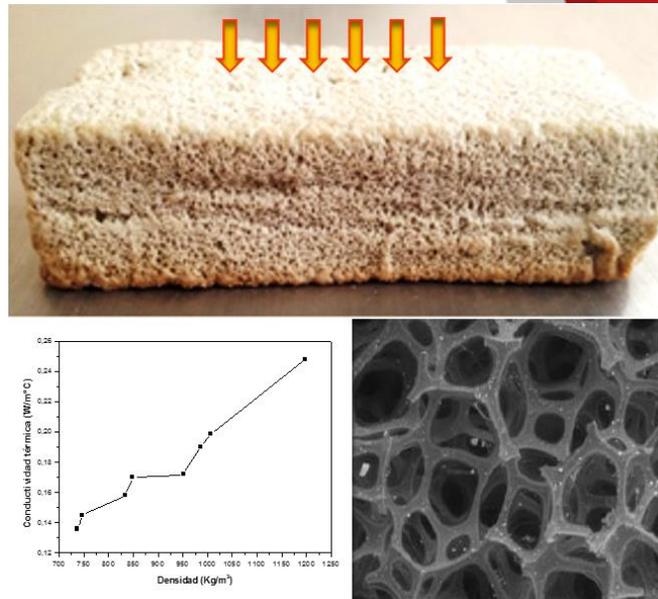


UNIVERSIDAD FRANCISCO DE PAULA SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

CERÁMICAS POROSAS: PROPIEDADES TÉRMICAS



Por:

Dr. GABRIEL PEÑA RODRÍGUEZ

**TEXTO PRESENTADO PARA DAR CUMPLIMIENTO AL CONTRATO
003/2015 DE COMISIÓN DE AÑO SABÁTICO**

SAN JOSÉ DE CÚCUTA – NORTE DE SANTANDER

AGOSTO DE 2016



A mi familia

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a Dios todo poderoso por permitirme culminar este trabajo.

A la Facultad de Ciencias Básicas, y Departamento de Física de la Universidad Francisco de Paula Santander, por su apoyo.

Al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN-México, en especial a los doctores José Antonio Calderón, Ernesto Marín, Angeles Mantilla y Eduardo San Martín; por su apoyo en las medidas experimentales y sus valiosos aportes.

Al Dr. Jaime Dulcé Moreno, por su acompañamiento y consejos durante la escritura de este texto.

ÍNDICE GENERAL

	Páginas
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I. GENERALIDADES DE LAS MEMBRANAS Y CERÁMICAS POROSAS	5
CAPITULO II. FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN MEDIOS POROSOS	32
CAPITULO III. CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EFECTIVA EN POLVOS Y MEDIOS POROSOS	51
CAPITULO IV. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EFECTIVA DE CERAMICAS POROSAS A BASE DE CAOLÍN Y TIERRAS DIATÓMACEAS.	92
CONCLUSIONES	108
BIBLIOGRAFÍA	110

LISTA DE FIGURAS

	Páginas
Figura 1. Etapas de fabricación de membranas cerámicas por colado.	6
Figura 2. Principios de filtración a) frontal y b) tangencial	9
Figura 3. Representación esquemática de la estructura de algunas membranas	11
Figura 4. Porcentaje de porosidad versus tamaño de poro para algunos materiales cerámicos.	12
Figura 5. Micrografía a 100X de pasta cerámica atomizada conformada por prensado y sinterizada a 1000 °C usando Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).	14
Figura 6. a) Micrografías a 100X usando MEB de las porosidades de espuma de poliuretano utilizada como molde sintético, b) Micrografía a 100X usando MEB de las cerámicas porosas conformadas por método de réplica a partir de las espumas de poliuretano.	15
Figura 7. Espuma cerámica, elaborada por el método de réplica usando matriz espuma de poliuretano, inmersas en suspensión de arcillas caoliníticas y diatomitas.	16
Figura 8. Diagrama del proceso de fabricación de cerámicas porosas usando el método de réplica con espumas poliméricas	17
Figura 9. a) Molde cilíndrico de yeso escayola, b) cartucho cilíndrico conformado en el molde, c) cartucho de cerámica porosas sinterizado y d) cartucho de cerámica ensamblado para filtración de agua.	21
Figura 10. a) proceso de colado de suspensión de pasta cerámica de caolín, diatomitas y carbonato de calcio, b) cerámicas porosas conformadas y sinterizadas.	21
Figura 11. Descripción del proceso elaboración de cartuchos cerámicos por colado en moldes de yeso escayola.	22

Figura 12. Micrografía a 1000X usando MEB de diatomitas Celite®.	23
Figura 13. Diagrama para determinar la porosidad ε_a , usando la expansión de un gas	29
Figura 14. Diagrama para conceptualizar la tortuosidad de un fluido al recorrer una trayectoria l entre dos puntos separados una distancia l_o .	30
Figura 15. Diagrama del flujo de energía (q_z) a través del plano z .	33
Figura 16. Clasificación de fenómenos de transporte en medios porosos, considerando flujo mono y bifásico.	38
Figura 17. Descripción de un sistema sólido – fluido, para conceptualizar el fenómeno de transporte de un medio poroso	41
Figura 18. Configuración de un sistema de dos fases en forma de placa (a) perpendicular al flujo de calor (serie), (b) paralela al flujo de calor (paralelo)	55
Figura 19. k_e/k_g vs k_s/k_g para la configuración de la figura 18 a, según ecuación (35)	56
Figura 20. k_e/k_g vs k_s/k_g para la configuración de la figura 18 b, según ecuación (36).	57
Figura 21. Trayectorias óptimas de flujo de calor (a) $k_d < k_c$; (b) $k_d > k_c$	61
Figura 22. Configuración de partículas esféricas en un arreglo cúbico.	62
Figura 23. Muestra representativa para partículas esféricas en un arreglo cúbico.	63
Figura 24. Configuración de cilindros concéntricos, usada en el modelo teórico para hallar la conductividad térmica promedio; T_1 y T_2 son termocuplas ubicadas a r_1 y r_2 respectivamente; L es la longitud del cilindro.	68

Figura 25. Principio básico de configuración de la técnica TPS.	90
Figura 26. Imágenes del proceso de conformado de las muestras.	94
Figura 27. Curva de cocción utilizada en la sinterización de las muestras	95
Figura 28. a) Sistema TPS 2500, b) ampliación del interior de la celda porta-muestra y c) imagen ampliada del sensor 5501.	95
Figura 29. Sistema Quantachrome NOVA modelo 4200e.	96
Figura 30. Ajuste lineal a los datos experimentales hallados usando el sistema TPS 2500 y el sensor 5501 para una muestra de parafina.	97
Figura 31. Ajuste lineal a los datos experimentales hallados usando el sistema TPS 2500 y el sensor 5501 para una muestra A (80% diatomita, 10% caolín y 10% Carbonato de calcio).	100
Figura 32. Comportamiento de $D(\tau)$ en función del tiempo (t) para una muestra A (80% diatomita, 10% caolín y 10% Carbonato de calcio).	101
Figura 33. Conductividad térmica efectiva en función del porcentaje de absorción de agua para las muestras.	102
Figura 34. Conductividad térmica efectiva en función de la densidad para las muestras.	103
Figura 35. Isotherma de adsorción/desorción de nitrógeno correspondiente a la muestra G (90% de diatomita 0% caolín y 10% carbonato de calcio).	105
Figura 36. Isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno de todas las muestras.	106
Figura 37. Diagrama de barras para la superficie específica de las muestras usando fisisorción de nitrógeno.	106

LISTA DE TABLAS

	Páginas
Tabla 1. Características principales de las membranas orgánicas e inorgánicas.	7
Tabla 2. Algunos tipos y usos de las membranas cerámicas.	10
Tabla 3. Jerarquías de dependencia de la porosidad y algunas propiedades en los materiales.	26
Tabla 4. Relaciones entre la tortuosidad y la porosidad	31
Tabla 5. Escalas de relación entre d , L , I y $K^{1/2}$ para considerar a un medio poroso como un continuo	40
Tabla 6. Mezclas establecidas para elaborar las cerámicas porosas.	93
Tabla 7. Conductividad térmica efectiva promedio a temperatura ambiente usando el sistema TPS 2500, para las muestras de cerámicas porosas de caolín diatomita	98
Tabla 8. Densidad y porcentaje de absorción de agua para las muestras sinterizadas, según norma NTC 4321-3.	101
Tabla 9. Superficie específica, radio y volumen promedio de poro para las muestras, resultados hallados usando adsorción/desorción de nitrógeno.	105

INTRODUCCIÓN

Los materiales porosos han existido quizás desde el inicio del universo, y juegan un papel importante en nuestra cotidianidad; su uso en aplicaciones como aislantes y barreras térmicas, absorción de sonido, atenuación de vibraciones, almacenamiento de energía y filtración de fluidos son algunas de las aplicaciones dadas a estos materiales, los cuales pueden estar formados de una sola fase (metal, cerámica, polímero, etc) o por mezcla de éstos, formando los llamados compuestos porosos, donde se ha observado una relación directa entre la porosidad y la rigidez estructural, y un comportamiento inverso con la densidad de masa, así un medio poroso puede servir de estructura, para que otros materiales se anclen en dicha porosidad y dar forma a un sólido [1-2]. El uso de estos materiales en la agricultura, medicina, química, ciencia de materiales, ingeniería de petróleo entre otras aplicaciones, es cada día demandada por ingenieros e investigadores, los cuales son utilizados en procesos industriales como adsorbentes, fertilizantes, soportes para catalizadores, tamices moleculares, espumas, aerogeles, membranas de filtración en industrias de alimentos, de vinos, de aceites, en la bio-remediación de suelos y aguas, en la purificación de gases, en reactores, en la industria farmacéutica, y en la extracción de petróleo entre otros [3-6].

Se entiende como medio poroso a un material que está formado de una matriz sólida con vacíos (poros, cavidades) interconectados o abiertos, a través de los cuales uno o más fluidos pueden atravesar el material [7]. Lage, et al [8], define un medio poroso, como una región del espacio formado por al menos dos materiales homogéneos, donde se puedan identificar las interfaces entre

éstos con un nivel de resolución tal que uno de los materiales constituyentes sea fijo o ligeramente deformable. En la naturaleza existen muchos medios porosos por ejemplo arenas, suelos, maderas y huesos entre otros, también existen materiales porosos formados a partir de suelos (arcillas) los cuales al sinterizarse por tratamientos térmicos conforman cerámicas o membranas porosas, donde la distribución de los poros respecto de la forma y tamaño son irregulares.

Las cerámicas porosas ofrecen muchas ventajas respecto de otros medios porosos formados a base de polímeros o metales; propiedades como dureza, resistencia al choque térmico, a la corrosión y desgaste, al ataque químico, y una baja densidad de masa, son cualidades diferenciadoras en muchas aplicaciones, tecnológicas debido a su estabilidad en ambientes agresivos y altas temperaturas [9-11], así como a la conformación de diferentes formas, geometrías y distribución de tamaños de poros; en la actualidad las cerámicas porosas son por lo general sinterizadas a partir de aluminosilicatos, donde se utilizan diferentes tecnologías y procesos para su producción [12]

El fenómeno de transporte a través de cerámicas porosas ha sido ampliamente estudiado, siendo fundamental la existencia de una diferencia de presión, temperatura o concentración entre las superficies del material, para que pueda establecerse el transporte de masa, o energía a través de su porosidad [13], donde ésta y su estructura, será determinada por la acomodación y tamaño de los granos o partículas durante el proceso de conformado, así como de la composición química, y tratamiento térmico durante su sinterización. Civan F. [14], considera que la porosidad, el número de coordinación (número de poros conectados o de fronteras de grano), y el factor de cementación (sinterización) de medios porosos naturales son las variables independientes primarias suficientes que permiten definir la permeabilidad del material; también

considera a la interconectividad entre los poros como un segundo factor que permite describir el comportamiento de la permeabilidad bajo la ley única de potencias.

La transferencia de calor en cerámicas porosas, implica que el transporte de energía de un lugar a otro es realizado por los portadores de energía, donde hay que tener en cuenta la fase del fluido (gas, líquido) presente en la porosidad, y la matriz sólida que conforma el material. Para el caso de gases y líquidos, los portadores de energía (moléculas) suelen utilizar procesos de difusión y advección para transportar la energía térmica; mientras que, para la fase sólida (cerámica), los responsables de transportar la energía son los fonones (cuanto vibracional de energía de la red cristalina). El estudio del flujo de calor a través de estos materiales, se basa en los modelos teóricos que consideran al medio como un sólido permeable estático y rígido, por ejemplo, la Ley de Fourier de la conducción de calor, en la cual se puede definir una temperatura en algún punto del espacio, siendo esto una fuerte hipótesis, ya que la temperatura puede ser definida solo bajo equilibrio termodinámico [15].

Debido a que un medio poroso, contiene por lo menos una fase sólida y una fase líquida, la determinación de un parámetro térmico como la conductividad térmica, dependerá tanto de éste parámetro de la fase sólida, como de la líquida, de la porosidad, del gradiente de temperatura y de la consideración de la fase líquida en movimiento o en estado estacionario, luego no se hablará de la conductividad térmica, sino de la conductividad térmica efectiva del medio [16].

La determinación de la conductividad térmica efectiva (k_e) de un medio poroso ha sido estudiada ampliamente; métodos numéricos utilizando elementos finitos [17-19] , diferencias finitas [20-22] , y el método de la red de Boltzmann

[23-25] han sido utilizados en el cálculo teórico de este parámetro termofísico. Por otra parte, existen modelos analíticos para la predicción y explicación de k_e , los cuales se comportan bien con los datos experimentales, por ejemplo, el modelo de Krupiczka [26], que considera la porosidad como largos cilindros en el interior de la fase sólida, o el de Verma y colaboradores [27], quienes aplican un modelo resistivo para correlacionar k_e en un sistema de dos fases con inclusiones esféricas usando una analogía con la resistividad eléctrica, lo anterior es debido a que la conductividad térmica es el inverso de la resistividad térmica. También se han utilizado modelos fractales, donde se usa el hecho que los medios porosos en la naturaleza pueden ser simulados como objetos fractales [16]. Otros trabajos encaminados a la determinación de k_e , usando métodos variacionales, para resolver las ecuaciones diferenciales de difusión de calor, considerando inclusiones esféricas, rectangulares, elipsoidales en una matriz homogénea infinita se reportan en las referencias [28-29]. Así mismo, existen estimaciones o modelos para hallar k_e en materiales porosos, como los reportados por Maxwell-Eucken [30], y el modelo de la Teoría del Medio Efectivo (ETM) [31]. Métodos computacionales, que resuelven usando homogenización numérica aleatoria, las ecuaciones matemáticas a escalas micro en materiales porosos, considerando porosidades esféricas y elipsoidales es reportado en la referencia [32].

Por lo anterior se presenta en el primer capítulo, una revisión de las generalidades de las cerámicas y membranas porosas; una descripción de los principales fenómenos de transporte en medios porosos es presentada en el capítulo dos; mientras que en el capítulo tres, se estudian algunos modelos teóricos para determinar la conductividad térmica efectiva en polvos y medios porosos, y por último en el capítulo cuatro, se reporta la caracterización experimental de la conductividad térmica efectiva de cerámicas porosas elaboradas a partir de caolines y tierras diatomáceas.

CAPITULO I.

GENERALIDADES DE LAS MEMBRANAS Y CERÁMICAS POROSAS

Una membrana puede definirse como una interface entre dos fases contiguas que separa componentes regulando el transporte de fluidos entre estas fases [33]. En un sentido más amplio, es una barrera a través de la cual los fluidos y los sólidos son transportados selectivamente cuando una fuerza impulsora, una diferencia de presión, de concentración o de temperatura existe entre las dos superficies de la membrana [13]. Las aplicaciones tecnológicas de las membranas son conocidas como procesos de separación/concentración, y son fabricadas usando una variedad de técnicas, que dependen del tipo de material (polímeros, cerámicos, metales, compuestos) de soporte de la fase sólida, así como de la aplicación (microfiltración, ultrafiltración, osmosis inversa, inversión y separación de fases, entre otras) [34].

Las primeras membranas fueron usadas como filtros bacterianos a nivel de laboratorios. Desde entonces la tecnología de membranas ha sido cuidadosamente desarrollada. Hoy en día las membranas son manufacturadas de una amplia gama de materiales, las cuales pueden ofrecer una buena selectividad, una alta permeabilidad, una considerable estabilidad química y térmica [35].

La estructura de las membranas utilizadas se elige de acuerdo a las partículas o tamaño molecular, forma y propiedades químicas del flujo de alimentación.

En la figura 1, se presenta el proceso de elaboración de membranas cerámicas por el proceso de colado, en la cual se aprecia que las principales etapas de fabricación son: preparación del polvo calibrado, elaboración de la suspensión o barbotina, formulación de la pasta cerámica, moldeado o deposición de la membrana cerámica, secado y sinterizado de la membrana cerámica [36].

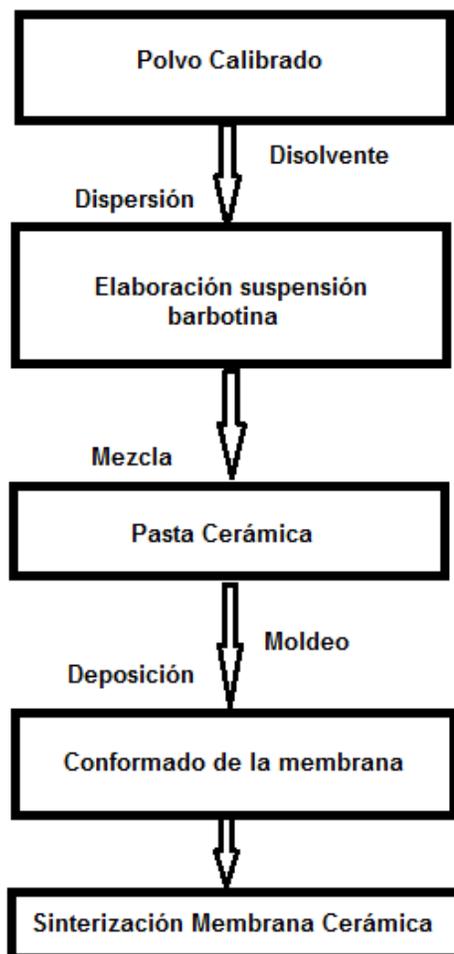


Figura 1. Etapas de fabricación de membranas cerámicas por colado. Fuente: Adaptado de la referencia [36]

Tabla 1. Características principales de las membranas orgánicas e inorgánicas. Fuente: Adaptada de Guizard [37]

	Membranas Orgánicas	Membranas Inorgánicas
Composición	Polímeros	Cerámicos
Resistencia Química	Elevada	Muy elevada
Resistencia Térmica	Elevada	Muy elevada
Resistencia Mecánica	Baja	Muy elevada
Porosidad	Normal	Alta
Procesos de Elaboración	Prensado Colado Extrusión Estructura Homogénea: Extrusión. Laminado de polímeros fundidos. Estructura Heterogénea: Fritado cerámico. Inversión de fases. Estructura compuesta: Inmersión del soporte. Polimerización interfacial. Polimerización.	
Usos	Productos con muy alta viscosidad, adecuado especialmente para aplicaciones con alto contenido de sólidos en la industria Farmacéutica y alimenticia.	Especialmente usadas para aplicaciones sanitarias tales como leche o para productos que requieren separaciones extractos fermentados, como así también selectivas a partir de caudales fluidos con valores altos de pH, temperaturas extremas o solventes.

Según Guizard [37], las membranas se pueden clasificar en Inorgánica y orgánicas, en la tabla 1 se presentan un resumen de las características

principales de las membranas orgánicas e inorgánicas, donde se aprecia que las membranas cerámicas, se caracterizan por una muy elevada resistencia química, térmica y mecánica, así mismo se observa que los principales procesos de elaboración son el prensado, colado y la extrusión.

Una de las aplicaciones de las membranas (orgánicas e inorgánicas) es la filtración, proceso conocido desde hace mucho tiempo, utilizado al principio a nivel artesanal, pero luego su uso trascendió a nivel industrial. La noción de filtro, basada en un efecto de tamiz es muy antigua. Esta noción se basa en la retención por un tamiz de las partículas suspendidas en un líquido en función de su tamaño. La retención depende del tamaño relativo de las partículas y del tamaño de los poros del tamiz (o filtro). Los límites de este proceso son por un lado el tamaño más pequeño de las partículas que se pueden separar y por otro lado la formación de una torta o capa de filtración durante el proceso, esta capa o torta debe ser eliminada periódicamente para regenerar los filtros. Últimamente la filtración ha tenido un nuevo impulso debido a la aparición de un proceso continuo de filtración tangencial (ver figura 2) que utiliza membranas artificiales. Las primeras membranas a nivel industrial se desarrollaron en los años sesenta, y en la actualidad son utilizadas en una infinidad de procesos de separación de material particulado presente tanto en líquidos como en gases [13].

En la figura 2, se presenta el proceso de filtración frontal y tangencial, de esta se aprecia, que, en la filtración frontal, el fluido entra en contacto con la membrana debido a un gradiente de presión atravesando la porosidad, quedando algunos sólidos y componentes tanto en la superficie de la membrana, como en el interior de la porosidad mientras que el líquido fluye a través de ésta. La eficiencia en dicho proceso depende del tamaño y morfología de la porosidad en la membrana [38-40] . Mientras que, en la

filtración tangencial el fluido paralelo a la membrana es reciclado, o recirculado, donde una parte del fluido entrante atraviesa la membrana (permeato) y el resto sigue en movimiento tangencial a la membrana. Una de las desventajas de la filtración tangencial es el alto costo energético, pues se requiere de sistemas de bombeo que permita la circulación del fluido, así mismo la eficiencia de las membranas usadas en este tipo de filtración depende de la superficie específica de la membrana, que será la encargada de los procesos de adsorción del fluido [41-42]

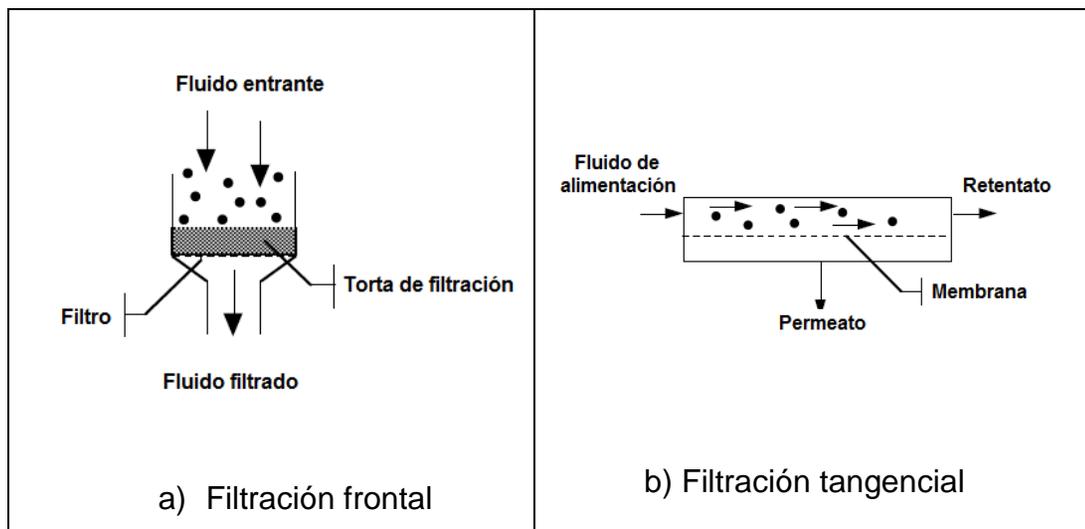
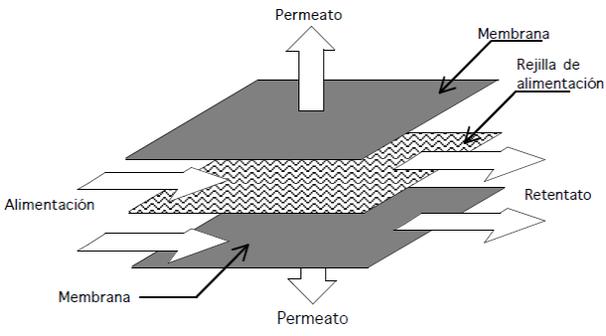
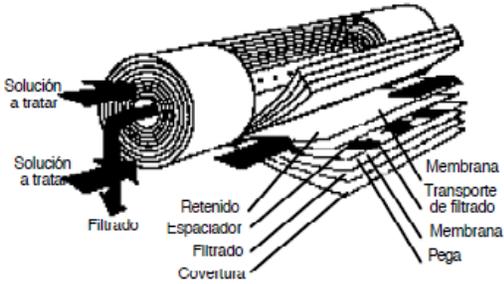
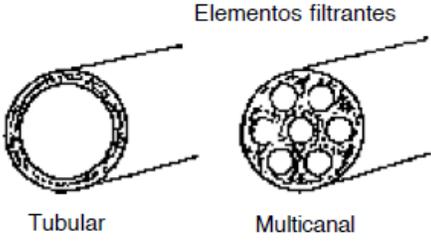


Figura 2. Principios de filtración a) frontal y b) tangencial. Fuente: adaptada de Guizard [37]

Existen diferentes geometrías o configuraciones que permiten clasificar las membranas o cerámicas porosas, en la tabla 2, se presentan una relación del área/ volumen promedio de filtración, así como de los principales usos para las configuraciones plana, espirales, tubular hueca y tubular multicanal, [37,43] ; de ésta se observa las que poseen mayor relación área/Volumen son las del tipo tubular, sin embargo dicha relación estar condicionada por el tipo de fluido a filtrar y por la porosidad de la membrana.

Tabla 2. Algunos tipos y usos de las membranas cerámicas. Fuente: Adaptada de Guizard [37].

	Imagen	Usos
<p>Módulo Plano</p> <p>Relación área/volumen: 100 y 400 m²/m³</p>		<p>Laboratorios, Industria, aplicaciones sanitarias, alimentos y farmacéuticas.</p>
<p>Módulo espiral</p> <p>Relación área/volumen: 100 y 300 m²/m³</p>		<p>Son una buena solución costo-eficiencia para aplicaciones de gran volumen con sólidos mínimos o no suspendidos, con la ventaja de tener en ambos casos una baja inversión de capital y de costos de energía.</p>
<p>Módulo tubular</p> <p>Relación área/volumen: 400 m²/m³</p>		<p>Las membranas tubulares se utilizan cuando la corriente de alimentación contiene gran cantidad de sólidos en suspensión o compuestos fibrosos.</p>

En la figura 3, se describen imágenes que permiten conceptualizar las estructuras simétricas y asimétricas de algunas membranas porosas

construidas usando diferentes técnicas de conformado. En esta figura, se observan estructuras heterogéneas con poros o canales cilíndricos, y con porosidad irregular dada por las fronteras de grano, también se aprecia la estructura de una membrana homogénea densa, así como la estructura asimétrica porosa, porosa con capa superficial y densa con soporte poroso [37].

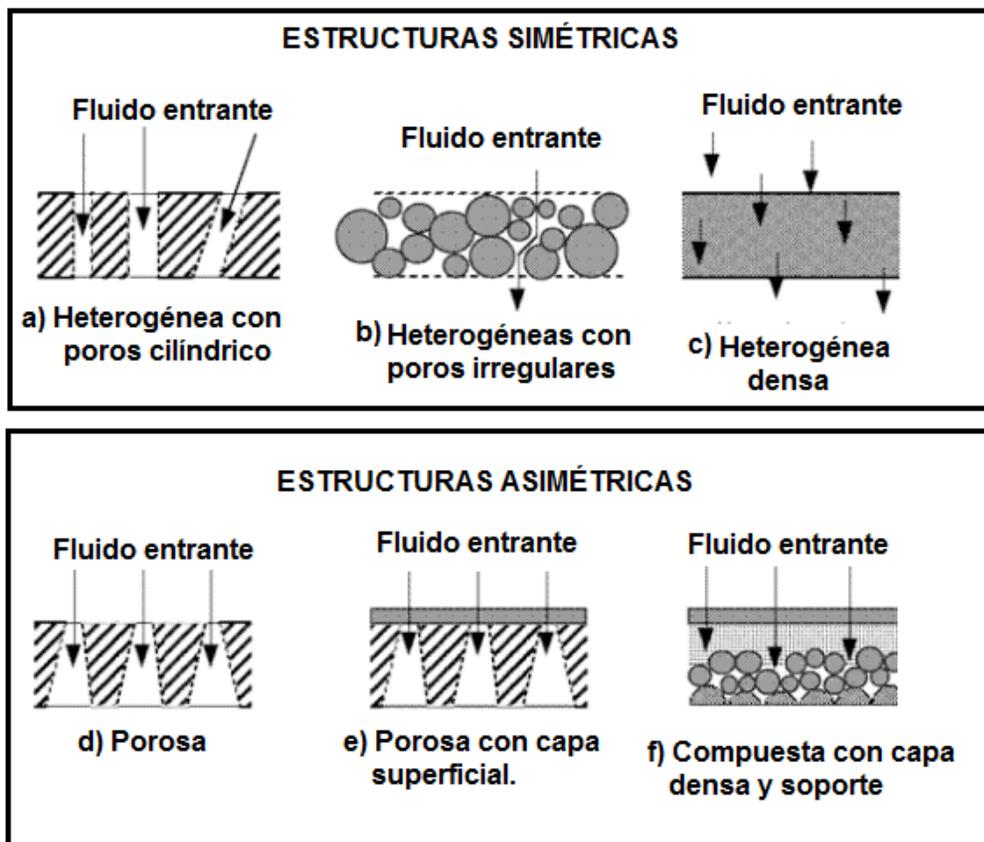


Figura 3. Representación esquemática de la estructura de algunas membranas. Fuente: adaptada de Guizard [37]

Como se menciona en la tabla 1, los principales procesos de conformado de las membranas o cerámicas porosas, son el prensado, colado y extrusión. Dentro de estos procesos, el prensado a diferencia de la extrusión, las fuerzas de internas de rozamiento son más elevadas, debido a que las partículas

entran en contacto una con otra, mientras que en la extrusión las partículas están inmersas en una película o capa de agua, luego durante el prensado se hace necesario el utilizar aglutinantes que permitan la compactación de las partículas a medida que se aplica la carga uniaxial o fuerza de prensado [44-46] .

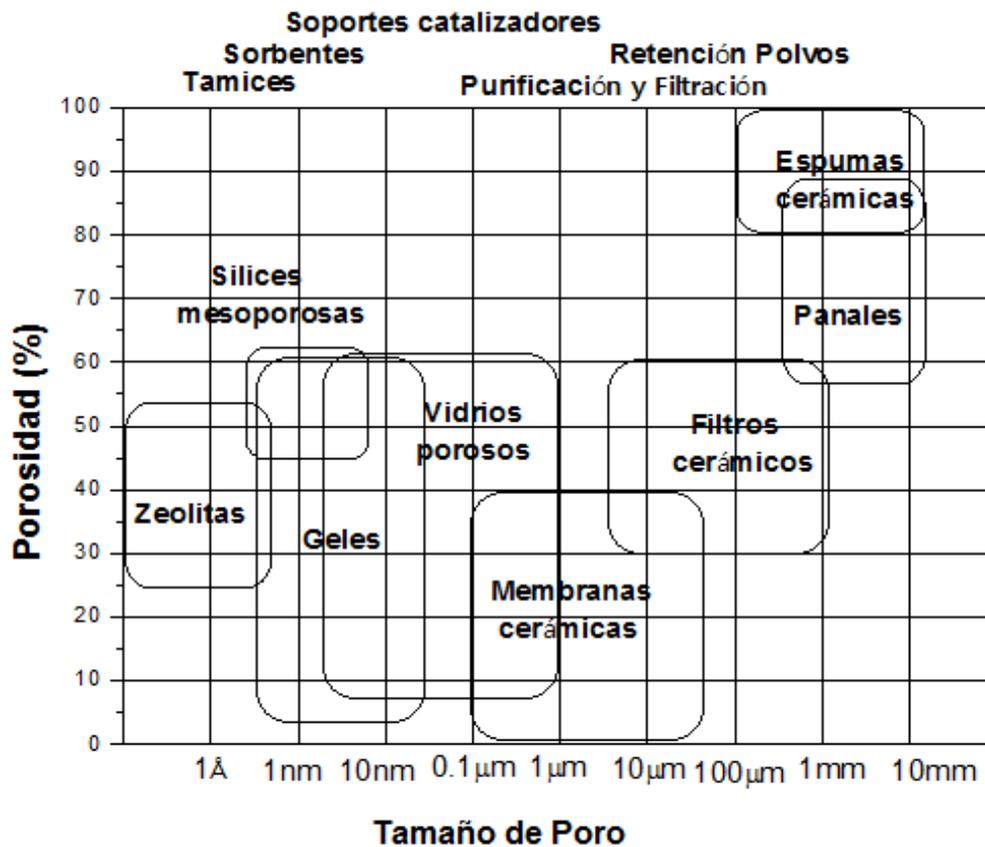


Figura 4. Porcentaje de porosidad versus tamaño de poro para algunos materiales cerámicos. Fuente: adaptada de Kiyoshi et al, [47].

En la figura 4, se presenta un diagrama que relaciona el porcentaje de porosidad y el tamaño de poro promedio para las cerámicas porosas [47], de ésta se aprecia que aquellas que tienen pequeños tamaños de poros son

generalmente las zeolitas, geles y sílice mesoporosas, con rangos a nivel micro ($<2\text{nm}$), meso (2-50 nm), y macro (mayores a 50 nm) [48]. Las zeolitas son minerales naturales relativamente abundantes, y también sinterizadas por procesos hidrotermales para usos industriales en catálisis y como tamices moleculares imitando las estructuras naturales [49]. Para los procesos de filtración y purificación, se usan generalmente filtros y membranas cerámicas, así como vidrios porosos, los cuales se caracterizan por tener un tamaño promedio de poro en el rango de cientos de micrómetros; por otra parte, también existen las llamadas espumas cerámicas y las que poseen estructura tipo panel, las cuales tienen un rango de tamaño entre cientos de micras y decimas de milímetro [47].

Según Kiyoshi et al [47], las estructuras porosas se agrupan principalmente en tres tipos: aquellas con porosidad abierta y conectada distribuida tridimensionalmente (3D estructuras), otras con porosidad extendida y abierta en dos dimensiones (2D estructuras), y por último aquellas con porosidad abierta y unidireccionalmente (1D estructuras) orientadas. Cerámicas porosas con estructuras 3D, son principalmente utilizadas en catálisis, filtración y como adsorbentes, debido a su porosidad funcional.

En general un material para llamarse poroso debe poseer dos características esenciales: una es que el medio debe contener un gran número de poros, y la otra es que los poros este conformados o diseñados específicamente para lograr el rendimiento del material según la aplicación requerida [50].

Los poros pueden incorporarse o formarse en la estructura del material cerámico usando diferentes técnicas y procesos. La más simple es la sinterización de polvos de arcilla o cerámicas en verde parcialmente sinterizadas (ver figura 5). Otros métodos tradicionales para elaborar

cerámicas porosas, pueden dividirse en tres procesos o métodos básicos: método de réplica; modelo de sacrificio y la técnica de espumado directo [51].

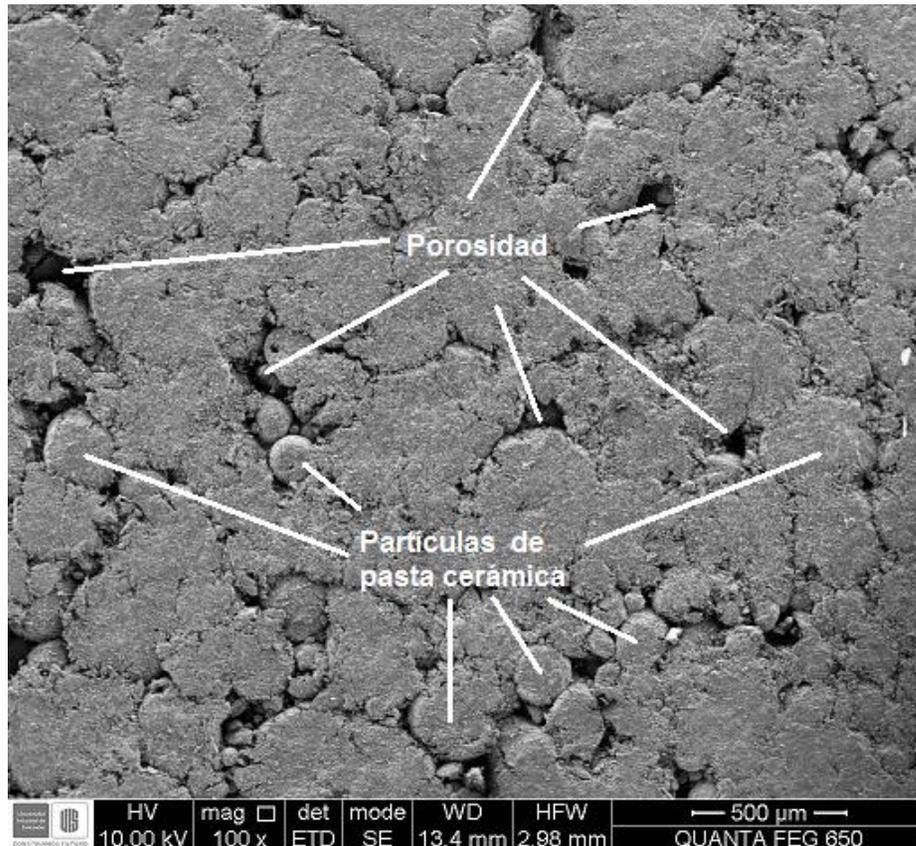
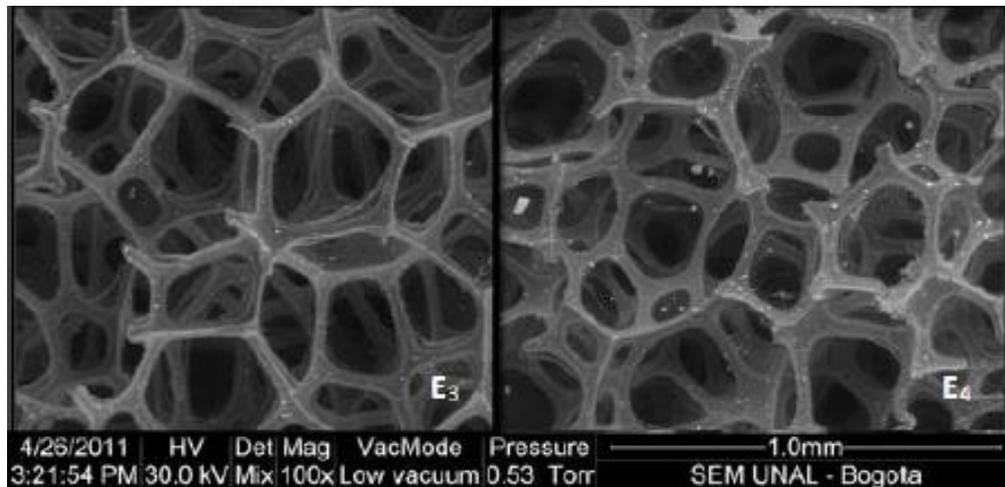


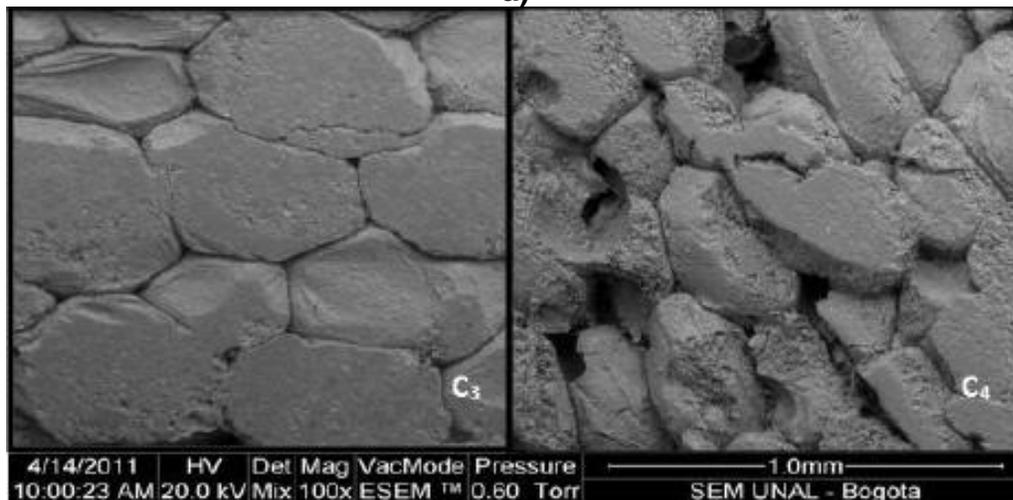
Figura 5. Micrografía a 100X de pasta cerámica atomizada conformada por prensado y sinterizada a 1000 °C usando Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Fuente: Tomada en el Laboratorio Microscopia Electrónica UIS-Guatiguará.

El de réplica, utiliza un molde natural o sintético (ver figura 6 a)) en el cual se infiltra una suspensión cerámica (barbotina) que, al someterse al proceso de secado y cocción, la porosidad del molde es replicada en la cerámica porosa (ver figura 6 b)). En el modelo de sacrificio, se incorpora un formador de poros (material de sacrificio, por ejemplo, partículas de poliestireno) dentro de una suspensión cerámica, que al someterse a tratamiento térmico se sinteriza la fase cerámica y se funde o remueve la del material de sacrificio, formado la

porosidad en el material. La técnica de espumado directo, es un método en el cual se incorpora en el interior de una suspensión o precursor cerámico burbujas de un gas actuando como formador de poros durante el secado y la sinterización [52].



a)



(b)

Figura 6. a) Micrografías a 100X usando MEB de las porosidades de espuma de poliuretano utilizada como molde sintético, b) Micrografía a 100X usando MEB de las cerámicas porosas conformadas por método de réplica a partir de las espumas de poliuretano. Fuente: tomada en el laboratorio de microscopia electrónica de la UNAL-Bogotá, referencia [11]

Las cerámicas porosas, también conocidas como membranas o cerámicas celulares, poseen porcentajes de porosidades que varían en un rango entre el 20% y el 95%, con una temperatura de servicio que va desde temperatura ambiente hasta los 1600 °C, las cuales también pueden ser clasificadas según el tamaño de sus poros como: cerámicas microporosas, para aquellas que tengan porosidad menor a 2 nm; aquellas con tamaño de poros entre 2 y 50 nm, son clasificadas como cerámicas mesoporosas, mientras que las que poseen poros con tamaño superior a 50 nm son llamadas cerámicas macroporosas [50].

Ejemplos típicos de cerámicas porosas utilizan alúminas, zircona, sílices, óxidos de magnesio, titanio, diatomitas, carbón, carburos de silicio, y cordieritas entre otros minerales [53].



Figura 7. Espuma cerámica, elaborada por el método de réplica usando matriz espuma de poliuretano, inmersas en suspensión de arcillas caoliníticas y diatomitas. Fuente: Tomada en el laboratorio INCITEMA-UPTC-Tunja.

En la figura 7 se presentan imágenes digitales de espumas cerámicas elaboradas por el método de réplica a partir de espumas de poliuretano y arcillas de caolines y diatomitas, este tipo de cerámicas, son una importante clase de medios porosos, donde la porosidad abierta e interconectada conforman una estructura reticular tridimensional caracterizada por una alta superficie específica y buena eficiencia de transporte de fluidos con una pequeña diferencia de presión [53]. En particular estos materiales tienen muchos poros interconectados y capilares que le aportan una alta superficie específica en su interior, permitiendo que los procesos de filtración y adsorción de fluidos sea una de sus características principales, pudiéndose aplicar a campos como la metalurgia, ingeniería química, medio ambiente, energía, purificación de gases a altas temperaturas, y soportes para catálisis [54], además, la porosidad, permeabilidad, densidad y penetrabilidad puede ser modulado por diferentes técnicas y procesos.

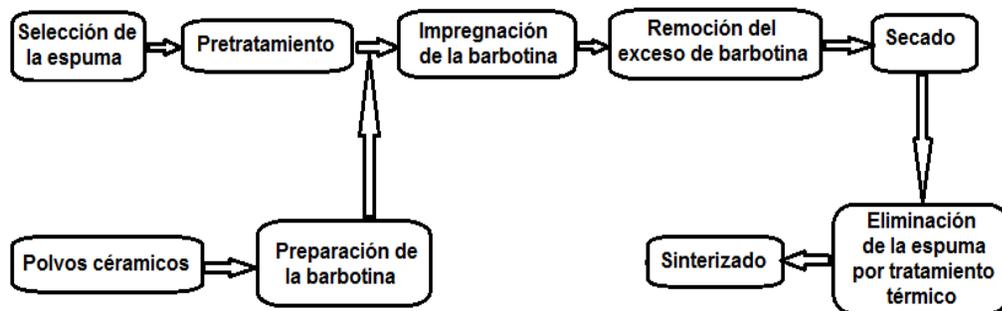


Figura 8. Diagrama del proceso de fabricación de cerámicas porosas usando el método de réplica con espumas poliméricas. Fuente: Adaptada de la referencia [55].

En la figura 8, se presenta un diagrama de bloques utilizado para la formación de cerámicas porosas usando espumas poliméricas impregnadas por

suspensiones o barbotina de arcilla [55]. La selección de la espuma generalmente orgánica, se basa en el tamaño y morfología de la porosidad que presente en su estructura (porosidad abierta reticulada, ver figura 6 a)), el cual se escoge según los requerimientos de la porosidad de la cerámica porosa o producto final a elaborar; otras características que debe presentar la espumas seleccionadas son: la temperatura de evaporación, la cual debe ser mucho menor que la de sinterización de la pasta cerámica; hidrofiliidad al absorber la suspensión cerámica o barbotina y buena resiliencia o elasticidad que permita al exprimirse la remoción de la barbotina en exceso [55]. Los materiales más comunes para ser usados en las espumas son poliuretano, PVC, poliestireno, celulosa y látex entre otros [55].

Para la preparación de la barbotina, es importante la selección de los polvos o pasta cerámica, su tamaño de partícula y composición química son factores importantes a tener en cuenta según la aplicación tecnológica del producto final, generalmente se usan polvos de cerámicas de alta pureza con tamaños de partícula en el rango de 45 μm a 175 μm [55-57]. La viscosidad de la suspensión o barbotina, es una variable a controlar, para lo cual se utilizan algunos dispersantes o defloculantes, como etanol y silicato de sodio, que permitan la mayor concentración de sólidos en la suspensión con la menor viscosidad, por lo general se debe buscar un contenido de sólidos en la suspensión con porcentajes en peso que oscilen entre el 50% y 70%, para una concentración de agua del orden del 10% al 40% [55, 58]. Otro parámetro a tener en cuenta en la elaboración de las barbotina o suspensiones estables es el pH, el cual depende de la concentración del dispersante agregado ya que, si es mucho, aparecerán fuerzas iónicas en la suspensión generando aglomeraciones o flóculos incrementándose la viscosidad de la barbotina, por lo tanto la suspensión debe realizarse para pH alejados del punto de carga cero, lo que permitirá buena estabilidad de las partículas suspendidas, lo

anterior se logra con la curva de defloculación de la barbotina, la que aporta la concentración óptima del dispersante, que permita que las fuerzas de repulsión entre las partículas sea tal que la viscosidad sea la menor, donde estas fuerzas serán opuestas a las que forman los flóculos (fuerzas de Van der Waals) [58].

En el proceso de impregnación de la barbotina en la espuma, debe primero comprimirse la espuma para remover el aire presente en la porosidad de la espuma, luego infiltrar la suspensión en la espuma, mediante alguna técnica como adsorción en vacío, por presión, laminado mecánico o frotación manual. Una vez la espuma es saturada por la barbotina, se procede a retirar el exceso de ésta, lo cual puede realizarse por extrusión tipo sándwich de la muestra a través de dos rodillos metálicos o de madera, o por centrifugado [55]. Posteriormente se realiza el proceso de secado, el cual por lo general es realizado a temperatura ambiente hasta que la masa de la muestra sea constante y luego en estufas de circulación forzadas o microondas a temperaturas entre los 100 °C y 110°C; luego se procede a eliminar la espuma o esqueleto por tratamiento térmico, con una rampa de calentamiento lenta hasta llegar a la temperatura de evaporación de la espuma, luego se realiza la sinterización a temperaturas que oscilan entre 1000 y 1700 °C [50].

Las cerámicas porosas poseen características como [53]:

- Buena estabilidad química, al ser funcionales en ambientes corrosivos.
- Gran rigidez y resistencia, permitiendo soportar altas presiones de fluidos.
- Óptima estabilidad térmica, pueden soportar altas temperaturas, y debido a su baja conductividad térmica pueden ser usados como aislantes térmicos.

La elaboración de cerámicas porosas, es un proceso que se describe desde la sinterización y apilamiento de las partículas agregadas en la pasta cerámica con una distribución de tamaño de partícula tal que, las más pequeñas pueden ocupar espacios que se forman entre las partículas de mayor tamaño, formando porosidades heterogéneas, abiertas e interconectadas. Algunos aditivos que poseen reacción en estado sólido, y con un coeficiente de expansión térmico compatible con las partículas de la pasta cerámica pueden ser agregados para mejorar la compactación del medio poroso durante la sinterización, por ejemplo, cerámicas porosas de mullita pueden ser preparadas por mezcla de partículas gruesas de alúmina con finas partículas de sílice, que mediante una reacción en estado sólido durante la sinterización forman la cerámica porosa de mullita [56]. Para cerámicas con tamaños de poros mayores a 50 nm, el método tradicional de conformado es el prensado uniaxial isotérmico estático [57], donde la estructura porosa es controlada por la presión, el tamaño de partícula y el tratamiento térmico aplicado.

Otro de los procesos comunes de conformado de cerámicas porosas es el colado o moldeado (en moldes de yeso, ver fig. 9 y 10), en el cual a la pasta cerámica en suspensión (barbotina), se le puede agregar agentes formadores de poros (material de sacrificio) como polvos de aserrín, carbón, almidón, poliestireno y celulosa entre otros, que al conformar el material y durante la sinterización cambian de fase (evaporándose, o por combustión), formando la estructura porosa de la cerámica, que puede ser del orden del 75% o superior [59], o agregando a la pasta cerámicas minerales porosos como las diatomitas y zeolitas, que ayudarían a la conformación de la estructura porosa en la cerámica, como se reporta en la referencia [60] y [61], la porosidad se incrementó de un 20% a un 77% aproximadamente en cerámicas a base de caolines, cuando se les agrego hasta un 45% en peso de diatomita a la pasta cerámica.

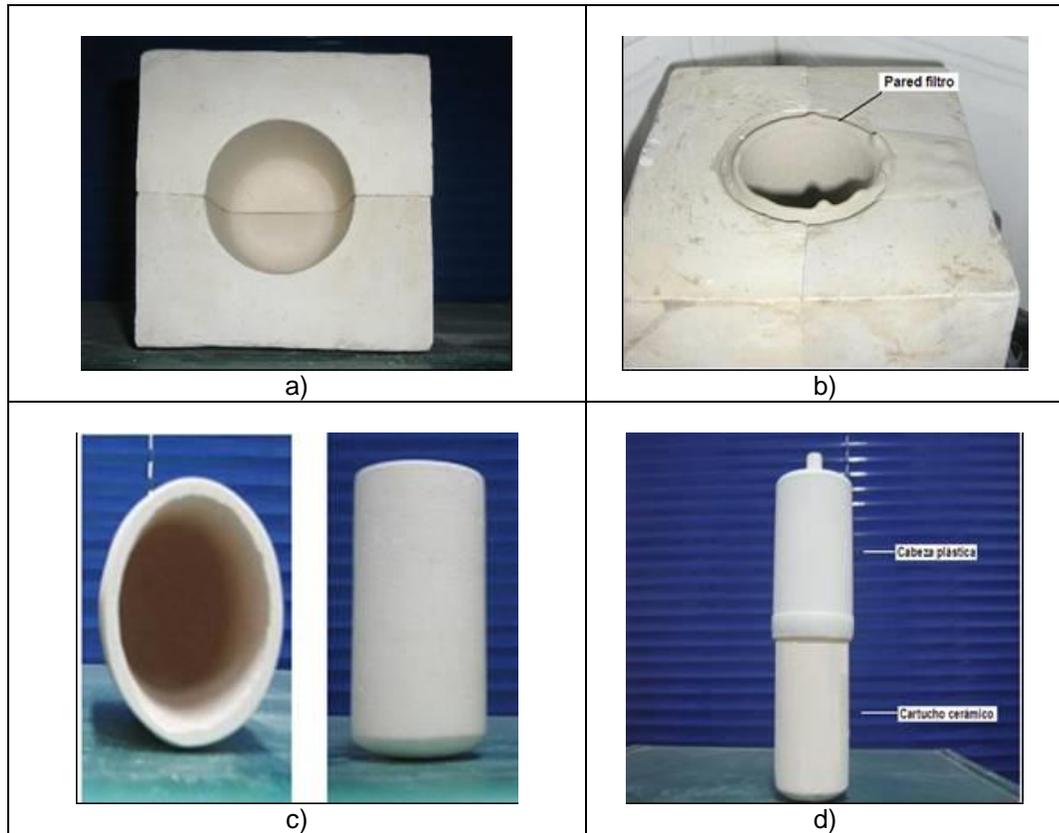


Figura 9. a) Molde cilíndrico de yeso escayola, b) cartucho cilíndrico conformado en el molde, c) cartucho de cerámica porosas sinterizado y d) cartucho de cerámica ensamblado para filtración de agua.

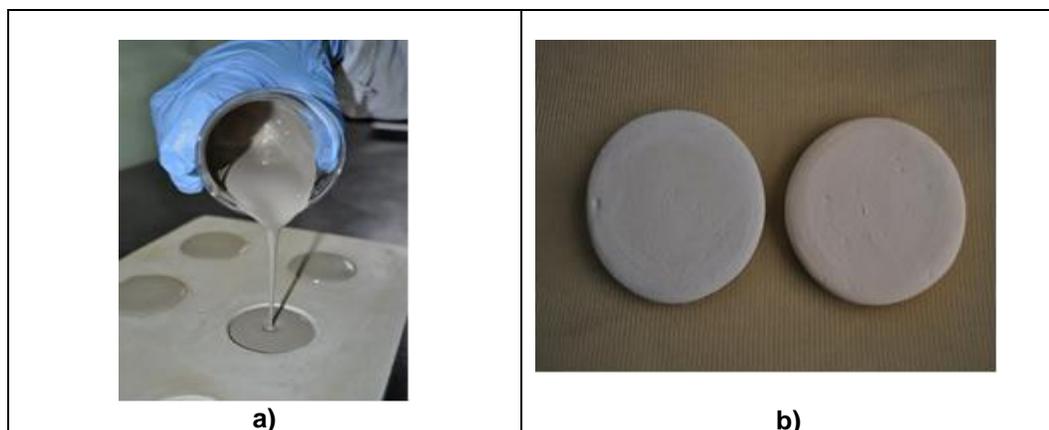


Figura 10. a) Proceso de colado de suspensión de pasta cerámica de caolín, diatomitas y carbonato de calcio, b) cerámicas porosas conformadas y sinterizadas

En la figura 9 a) y b), se presentan una imagen digital de un molde de yeso escayola cilíndrico, el cual permite conformar cartuchos cilíndricos de cerámicas porosas de caolín y diatomitas (ver figura 9 b) y c)) por colado, para procesos de filtración de agua [61], proceso que se describe en la figura 11, en la cual se aprecia el vaciado de la barbotina defloculada en el interior del molde de yeso hasta llenarlo, manteniéndose por el tiempo necesario para conformar el grosor de la pared, que se forma por absorción de agua en el cuerpo del molde, posteriormente se invierte el molde para retirar la barbotina sobrante, seguidamente se deja secar a temperatura ambiente para desmoldarse el filtro o cartucho cerámico, el cual se somete al proceso de secado y cocción correspondiente para así conformar el filtro cerámico (ver figura 9 c) y d)) [62, 63]. Así mismo en la figura 10, se observa una imagen del conformado por colado en molde de yeso de una cerámica porosa cilíndrica elaborada con arcillas de caolín, diatomita y carbonato de calcio, las cuales serán utilizadas para determinar las propiedades térmicas y correlacionarlas con la porosidad, lo cual se describe en el capítulo cuarto de este texto.

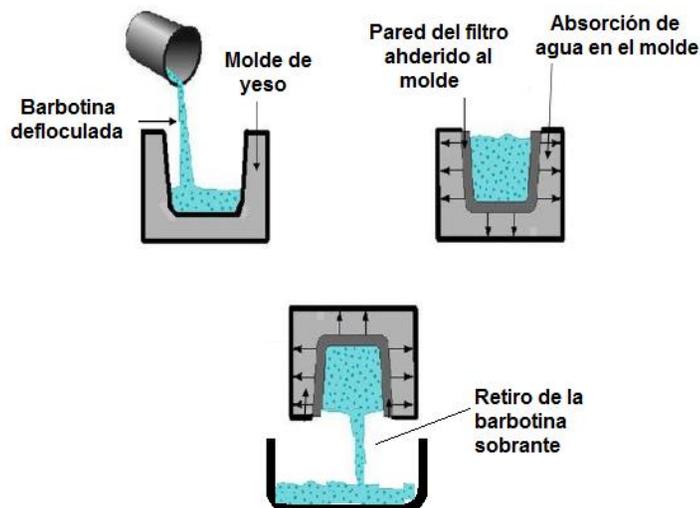


Figura 11. Descripción del proceso elaboración de cartuchos cerámicos por colado en moldes de yeso escayola. Fuente: adaptada de la referencia [62].

Una imagen de microscopía electrónica de barrido de una diatomita es presentada en la figura 12, donde se observan las porosidades en el interior de estas, lo que aporta porosidad a la pasta cerámica y por ende al cartucho cerámico o filtro.



Figura 12. Micrografía a 1000X usando MEB de diatomitas Celite®. Fuente: tomado de la referencia [60].

Otro trabajo como el reportado por Sciamanna V. y colaboradores [64], conformaron espumas cerámicas a partir de suspensiones de alúmina y ácido butírico en concentraciones que variaron entre 25 mmol/l y 125 mmol/l, sinterizadas a 1585 °C por dos horas, obteniéndose cerámicas macroporosas con porcentajes de porosidad entre 25% y 70%. Por otra parte, Li-yuan Zhang y otros [65], elaboraron espumas cerámicas por el método de espumado directo con alta porosidad abierta (~78,8%) usando mezcla de caolín, talco, α -

alúmina y polvo de carbón activado, donde usaron alcohol polivinílico y silicato de sodio para deflocular la suspensión, como agente espumante se utilizó proteínas sintetizada de los casquetes de patas de ganado, así mismo para el proceso de curado se usó α -tricalcio fosfato, y la sinterización se realizó en un rango de temperatura entre 1050 °C y 1150°C por 2 horas en una mufla eléctrica. También se han usado polvos de caolín, de talco y alúmina como materias primas para conformar espumas cerámicas, utilizando una proteína como agente espumante en el método de espumado directo y sinterizadas a 1200 °C, con el objetivo de servir de soporte para sintetizar partículas de titanato de litio (Li_2TiO_3) por procesos sol-gel, con tamaños de partícula entre 80 nm y 100 nm [66].

La técnica de sol-gel, es también ampliamente utilizada para sinterizar membranas porosas, en la cual sucede una transición de un sistema coloidal líquido (sol) a una estructura sólida (gel), compuesta principalmente del solvente utilizado; en este proceso, el precursor sufre reacciones de hidrolisis y poli-condensaciones, con el objeto de configurar la suspensión coloidal, donde la formación de la estructura porosa se obtiene por una red inorgánica continua encapsulando bloques orgánicos o poliméricos a partir de surfactantes conformando la estructura final del material, con tamaño de poros en el rango nanométrico [67, 68].

Cerámicas porosas de alúmina (Al_2O_3) son muy utilizadas en aplicaciones industriales, donde se ha utilizado hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y zircona (ZrO_2) con el fin de incrementar fuertemente la superficie específica de la cerámica porosa de Al_2O_3 [69]. Thomas Juettner y colaboradores [70], sinterizaron espumas cerámicas a base caolín y alúmina para ser usadas a altas temperaturas, estas fueron elaboradas por espumado directo a un pH entre 7 y 9, usando gas de hidrógeno para la formación de burbujas en el

interior de la suspensión, y fueron sinterizadas a 1600 °C, lográndose una estructura macroporosa con un rango entre 0,2 y 1 mm.

El método de gel-casting, consiste en la polimerización de una suspensión acusa de mezcla de materiales cerámicos con monómeros orgánicos para formar la espuma cerámica, dicho proceso puede ser realizado in-situ, caracterizándose por tener buena resistencia mecánica tanto en verde como sinterizada [71]. Los procesos de elaboración incluyen el premezclado, el fundido, el secado y la sinterización [72]. Esta técnica fue inicialmente desarrollada para elaborar materiales compactos, posteriormente se usó para elaborar cerámicas porosas por espumado directo, agregando monómeros en la suspensión, los cuales se polimerizan rápidamente formando estructura tipo gel evitando el colapso en la formación del espumado en el material. Esta técnica permita la conformación de materiales con alta densidad de poros esféricos que se forman durante el secado y la sinterización. En este método, primero se prepara la suspensión de polvos cerámicos, agua, dispersantes y monómeros, luego se agrega el surfactante para espumar la suspensión evitando la presencia del oxígeno [73], posteriormente se agrega el catalizador para promover la polimerización y conformar la porosidad en el cuerpo del material. El desarrollo de medios porosos complejos reticulados, con gradientes de porosidad abierta, interconectada y con morfologías tipo macromoléculas son unas de las ventajas de utilizar la técnica de gel casting. Xiangong Deng et al [74], elaboraron y caracterizaron cerámicas porosas de mullita usando espumado por gel casting, donde usaron Isobam-104 como dispersante, carboximetil celulosa de sodio como estabilizador, y sulfato de trietanolamine como espumante.

Otro aspecto a tener en cuenta en los medios porosos como lo menciona Roy W Rice [75], es la dependencia de la porosidad y microgrietas en las

propiedades (mecánicas, térmicas, eléctricas, acústicas, etc.) del material. En la tabla 3, se presenta una descripción de las jerarquías de dependencia de algunas propiedades del material y la porosidad. En esta se aprecian tres categorías o niveles, el primero, aquellos materiales cuyas propiedades no dependen de la porosidad; la segunda, los que sus propiedades dependen solo de la cantidad de porosidad, y la tercera, cuando se tienen en cuenta tanto la cantidad como las características de la porosidad. Esta última se sub-divide en tres: aquellas donde el flujo y tensión son dominantes en la fase sólida, las que tienen en cuenta solo el flujo en la fase porosa y, por último, las que incluyen el flujo tanto en la fase sólida como en la porosa.

Tabla 3. Jerarquías de dependencia de la porosidad y algunas propiedades en los materiales. Fuente: Adaptada de Roy W. Rice [75].

Categoría o nivel de porosidad	Algunas propiedades o usos.
No hay dependencia de la porosidad.	Parámetros de red, volumen de la celda unitaria, expansión térmica, emisividad (no emitancia).
Dependencia solo de la cantidad de porosidad.	Densidad, constantes dieléctricas, capacidad calorífica por unidad de volumen.
Dependencia de la cantidad y características de la porosidad: <ul style="list-style-type: none"> A. Flujo o esfuerzo de tensión dominante en la fase sólida. B. Flujo solo en la fase porosa y filtración. C. Flujo tanto en la fase porosa como en la sólida. 	<ul style="list-style-type: none"> Propiedades mecánicas, eléctricas, conductividad térmica a bajas temperaturas y con poca porosidad. Área superficial, tortuosidad, permeabilidad. Conductividad térmica para gran cantidad de poros abiertos y altas temperaturas.

En las jerarquías o dependencia de las porosidades (ver tabla 3) se puede aplicar la regla de las mezclas tanto para la fracción en volumen de la fase porosa (ε), como para la fase sólida ($1-\varepsilon$) dada por [75]:

$$X = X_s(1-\varepsilon) + X_p\varepsilon \quad (1)$$

Donde X es la propiedad efectiva del material, X_s es la propiedad correspondiente a la fase sólida y X_p es la debida a porosidad.

Es claro en la ecuación (1), que si la fracción en volumen de la fase porosa es cero ($\varepsilon=0$), el material está conformado solo de la fase sólida, y por ende la propiedad efectiva del material será la que corresponde a esta fase (X_s), así mismo si el material es 100% poroso ($\varepsilon=1$), la propiedad efectiva del medio será determinada solo por la fase porosa (X_p). Es importante aclarar que en la naturaleza el comportamiento no es tan sencillo, pues algunas propiedades no solo dependen de la fracción de volumen de las fases constituyentes (sólida, porosa), sino de la morfología, orientación y temperatura, por ejemplo la conductividad térmica efectiva, dependerá del gradiente de temperatura, de la configuración de la porosidad, la cual puede beneficiar u oponerse al flujo de calor, contribuyendo de manera significativa a cuantificar la cantidad de calor por unidad de área y tiempo que atraviesa el material. Otras propiedades que no siempre cumplen la regla de las mezclas (ecuación (1)), son las eléctricas, ópticas y mecánicas entre otras, las cuales serán condicionadas por la isotropía, homogeneidad, y mecanismo de transporte de masa o energía a través del material, donde se deben tener en cuenta para cuantificar sus propiedades las ecuaciones de conservación de energía, de continuidad y de masa, así como sus condiciones de frontera propias para cada configuración del material.

Además de la medida directa de la porosidad, hay cuatro factores importantes a tener en cuenta para comprender los efectos de la porosidad en la caracterización de un material. El primero es la caracterización de la mezcla de materiales o polvos de pasta cerámica, que es pertinente en el conformado de la muestra durante la consolidación y sinterización de los polvos, donde la medida de la densidad de los polvos puede indicar si las partículas son densas o tiene porosidad interna, así mismo, el tamaño de partícula, forma y distribución son importantes, ya que nos permite entender el apilamiento o empaquetamiento de éstas, y la conformación de la porosidad intergranular durante el proceso consolidación de las muestras. El segundo factor es el seguimiento y control a las variables durante el proceso de conformado de la muestra, como presión de compactación, velocidades y orientación de la carga aplicada, tamaño y forma de la muestra, aspectos que influyen en la conformación del material en verde. La densidad del material en verde y sinterizado son parámetros cruciales para determinar el número de coordinación promedio de las partículas en el cuerpo de la muestra. El tercer factor, consiste en la caracterización microestructural, morfológica y topográfica, tanto de la superficie como del bulto del material. Donde se podrá evaluar la forma, tamaño, distribución y orientación de los poros tanto inter como intragranularmente, mientras que el cuarto aspecto a tener en cuenta es la medida de propiedades mecánicas y físicas (térmicas, eléctricas, ópticas etc.), así como la comparación de éstas con las microestructurales en función de la porosidad [75].

La porosidad (ε) es considerada la propiedad más simple, la cual puede definirse como la fracción de volumen ocupada por los poros. Dependiendo de la estructura y morfología porosa presente en el medio, ésta puede variar desde cero (metales) hasta cerca de uno (aerogeles). Este parámetro puede

ser cuantificado usando diferentes procedimientos, el más simple es el directo, el cual consiste en medir el volumen de la muestra porosa, luego se halla el volumen de la muestra compactada (retirándose el volumen de los poros), determinándose la porosidad por la diferencia entre estos volúmenes. Es importante diferenciar entre esta porosidad y la porosidad accesible (ε_a), la cual corresponde a la fracción de ε , que puede accederse de la superficie externa a la muestra. La determinación de ε_a puede hallarse usando el método de expansión de un gas [76]. En la figura 13, se describe el proceso para hallarse ε_a . En esta, se aprecia que la muestra porosa de volumen V_s , es depositada en la cámara de volumen V_1 , con un gas a la presión P_1 , el cual se expande a la cámara de volumen V_2 al abrirse la válvula, disminuyéndose la presión a P_2 , luego con estos datos se usa la siguiente expresión [76]:

$$\varepsilon_a = 1 - \frac{V_1}{V_s} - \frac{V_2}{V_s} \frac{P_2}{(P_2 - P_1)} \quad (2)$$

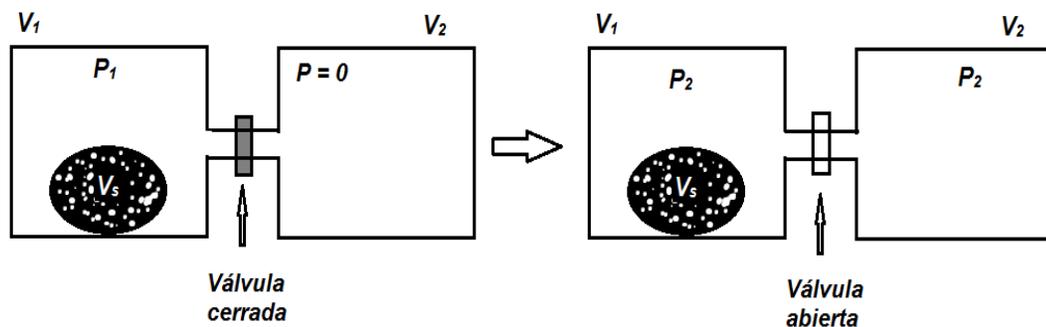


Figura 13. Diagrama para determinar la porosidad ε_a , usando la expansión de un gas. Fuente: Adaptada de la referencia [76].

Otro parámetro importante a medir en un medio poroso, es la superficie específica o área superficial específica (S_e), la cual se define como la superficie intersticial de los poros por unidad de masa, volumen o peso, siendo el principal factor a tener en cuenta si se quiere conocer la capacidad adsorptiva del material. Métodos experimentales como la adsorción-desorción de Nitrógeno (Fisisorción), el cual usa las ecuaciones de BET, son los más utilizados para determinar dicho parámetro [77].

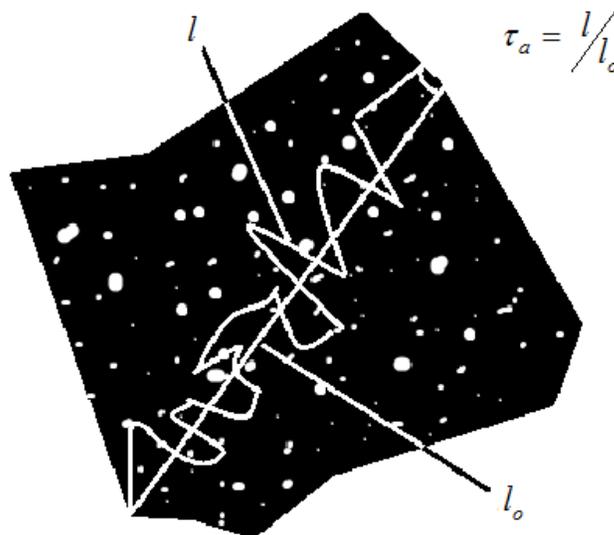


Figura 14. Diagrama para conceptualizar la tortuosidad de un fluido al recorrer una trayectoria l entre dos puntos separados una distancia l_0 .

La tortuosidad ($\tau_a = l/l_0$), es otra característica a considerar en un material poroso. La forma más simple de conceptualizar dicho parámetro es el que se describe en la figura 14. τ_a será el cociente entre la trayectoria que recorrería un fluido (l) al atravesar dos puntos dentro de un medio poroso, y la trayectoria recta (l_0) entre estos dos puntos [78]. Dicho parámetro (τ_a), depende de la

porosidad y de su morfología, si ésta es grande, τ_a será muy pequeña. En la actualidad τ_a se correlaciona con la porosidad (ε), y empíricamente se han reportado muchas expresiones que las relaciona (ver tabla 4), así mismo experimentalmente dicho parámetro es medido por métodos electroquímicos.

Tabla 4. Relaciones entre la tortuosidad y la porosidad. Fuente: tomada de la referencia [79]

Expresión	Referencia
$\tau_a = 1.5 - 0.5\varepsilon$	[80]
$\tau_a = \varepsilon^{-n}$	[81]
$\tau_a = 1.5 - 0.5\ln(\varepsilon)$	[82]
$\tau_a = \sqrt{1 - (\ln(\varepsilon^2))}$	[83]
$\tau_a = 1 - 0.4\ln(\varepsilon)$	[84]
$\tau_a = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$	[80]

CAPITULO II.

FENOMENOS DE TRANSPORTE EN MEDIOS POROSOS

El transporte de energía de un lugar a otro dentro de un material es debido a los portadores de energía (electrones, fonones, fotones, movimiento molecular), donde el estudio de la transferencia de calor a escalas macroscópicas debida a estos portadores está bien definidas mediante teorías continuas considerando equilibrio termodinámico local. Por ejemplo, difusión de energía en gases, líquidos y sólidos es generalmente abordado mediante la ley de Fourier de la conducción de calor. Estudios en condiciones de no-equilibrio pueden ser creadas no solo por restricciones de tamaño, sino también considerando escalas cortas de tiempo [15].

En general, las consideraciones de equilibrio o no-equilibrio en el estudio de fenómenos de transporte, pueden ser demarcadas considerando escalas de tiempo y longitud sobre los portadores de energía, por ejemplo, para pequeñas escalas de longitud en los portadores de energía en sólidos (electrones, fotones y fonones), la longitud de onda (λ) puede ser el parámetro considerado.

La Teoría Cinética

En los fenómenos de transporte, la teoría cinética es la más elemental a estudiar, para poder entender teorías mucho más complejas [85]. En la figura

15, se presenta un diagrama del flujo de energía (q_z) a través del plano z , usado para describir la teoría cinética del transporte de energía. En ésta se considera un plano z , a través del cual pueden viajar partículas con masa y energía cinética, entre los dos planos ficticios en $z + \ell_z$ y $z - \ell_z$ a cada lado del plano z . Donde ℓ_z es la componente en z de la trayectoria libre media ℓ la cual forma un ángulo θ con la dirección perpendicular a z . En promedio, las partículas que se mueven hacia abajo desde $z + \ell_z$ tiene una densidad de energía u que es característico de su ubicación $u(z + \ell_z)$, mientras que los que se desplazan desde $z - \ell_z$, tiene una densidad de energía $u(z - \ell_z)$. Ahora considerando que las partículas se mueven con una velocidad característica v , entonces el flujo de energía en la dirección positiva de z está dado por [85]:

$$q_z = \frac{v_z [u(z - \ell_z) - u(z + \ell_z)]}{2} \quad (3)$$

Donde v_z es la componente en z de la velocidad, y el factor $\frac{1}{2}$ es debido a que solo la mitad del número total de partículas en cada ubicación se mueve desde $z - \ell_z$ a $z + \ell_z$.

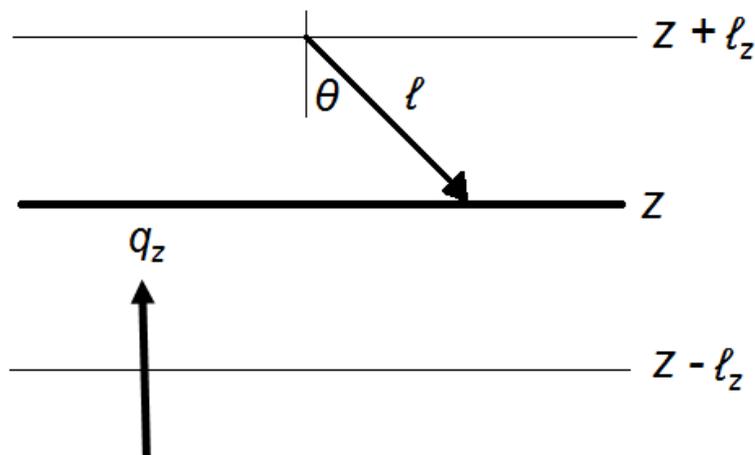


Figura 15. Diagrama del flujo de energía (q_z) a través del plano z . Fuente: adaptada de la referencia [85].

Usando expansiones de Taylor en (3), y manteniendo solo los primeros términos de la expansión se tiene:

$$q_z = -v_z l_z \frac{du}{dz} = -\cos^2(\theta) v l \frac{du}{dz} \quad (4)$$

Donde se usó que $l_z = l \cos \theta$ y $v_z = v \cos \theta$. Tomando el promedio sobre el ángulo sólido 2π tenemos:

$$q_z = -v l \frac{du}{dz} \left[\frac{1}{2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\varphi \right] = \frac{1}{3} v l \frac{du}{dz} \quad (5)$$

Donde φ es el ángulo azimutal, θ el ángulo polar y $\sin \theta d\theta d\varphi$ corresponde al elemento de ángulo sólido.

Ahora considerando equilibrio termodinámico local tal que, u es función de la temperatura, podemos escribir el flujo así:

$$q_z = -\frac{1}{3} v l \frac{du}{dT} \frac{dT}{dz} = -\frac{1}{3} C v l \frac{dT}{dz} = -k \frac{dT}{dz} \quad (6)$$

La expresión (6) no es otra cosa que la ley de Fourier de la conducción de calor, con $k = \frac{C v l}{3}$ la conductividad térmica [86], donde C es la capacidad calórica.

Es importante tener en cuenta que las características de los portadores de energía están incluidas en la capacidad calorífica (C), velocidad (v) y la

trayectoria libre media (l). Ahora sino consideramos los fotones, la conductividad térmica se puede escribir así:

$$k = \frac{1}{3}[(Cv l)_r + (Cv l)_e] \quad (7)$$

Donde el primer término de la ecuación corresponde a la contribución de la red cristalina (fonones), y el segundo es debido a los electrones. Para el caso de materiales metálicos la contribución fonónica puede despreciarse, mientras que para semiconductores y cerámicos (aislantes) esta es la dominante; así mismo para gases, para gases la capacidad calorífica es una constante dada por:

$$C = \frac{1}{2} n \rho k_\beta \quad (8)$$

Donde n es el número de grados de libertad para el movimiento de las moléculas del gas, ρ es la densidad y k_β corresponde a la constante de Boltzmann. Lo anterior es resultado de la teoría cinética clásica, la cual solo es válida si se considera que la trayectoria libre media es limitada por el choque inter-molecular.

La Teoría de Transporte de Boltzmann

En la teoría cinética se considera un equilibrio termodinámico local en el espacio y tiempo. La escala de longitud que es característica para este volumen es l_r (Longitud de relajación), mientras que la escala de tiempo es τ_r (tiempo de relajación). Cuando $L \approx l_r \approx l$ o $t \approx \tau_r = \tau$ (tiempo libre medio), o

ambos, la teoría cinética no se cumplirá, ya que el equilibrio termodinámico local no puede definirse dentro del sistema, requiriéndose definir una nueva teoría fundamental. La teoría de transporte de Boltzmann es una teoría que considera lo anterior, donde su generalidad es consistente ya que el comportamiento de transporte a nivel macroscópico como el de la ley de Fourier, Ohm, Fick's y la ecuación hiperbólica de calor, pueden derivarse de esta en el límite de la escala macroscópica. Adicionalmente, ecuaciones de transporte como la de transferencia de radiación, conservación de masa, momentum y energía, pueden obtenerse de la Ecuación de Transporte de Boltzmann (ETB).

Según Ziman JM [87], la ecuación de ETB puede ser escrita en forma general así:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{disp} \quad (9)$$

Donde $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ es la función de distribución del conjunto de partículas, que depende de la posición (\vec{r}), cantidad de movimiento o momentum (\vec{p}) y tiempo (t). \vec{F} corresponde a la fuerza aplicada a las partículas. Los términos de la izquierda en la ecuación (9) son conocidos como los de deriva (drift terms), y el de la derecha como el de dispersión. La ETB es aplicada a un conjunto de partículas como electrones, iones, fonones, fotones, moléculas de gas, etc. que cumplen con cierta distribución estadística. De todos los portadores de energías anteriores, los que poseen carga como los electrones e iones, pueden ejercer una fuerza apreciable \vec{F} debida a los campos eléctricos y magnéticos. Por ejemplo, para el caso de electrones bajo la acción de un

campo eléctrico (\vec{E}), el tercer término de la izquierda en la ecuación (9) puede expresarse como [15]:

$$\vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = -\frac{e\vec{E}}{\hbar} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \quad (10)$$

Con e la carga del electrón, y \vec{k} su vector de onda. El término de la derecha en la expresión (9), puede simplificarse considerando el tiempo de relajación con la siguiente aproximación [15]:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{disp} = \frac{f - f_o}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \quad (11)$$

Donde f_o es la función de distribución en equilibrio, y τ el tiempo de relajación como una función de la posición y el momentum. Con esta aproximación, la ETB se hace lineal, implicando que si el sistema se saca de equilibrio tal que $f - f_o \neq 0$, entonces las colisiones restablecen el equilibrio con un decaimiento exponencial decreciente tal que $f - f_o = \exp(-t/\tau)$ [15]. Luego la ETB, bajo esta aproximación se puede escribir así:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f + \vec{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = \frac{f - f_o}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \quad (12)$$

Es claro en este formulismo que f_o puede ser del tipo Maxwell-Boltzmann para un gas, Fermi-Dirac para electrones y Bosé-Einstein para fonones y fotones.

En general para el estudio de transporte de energía por partículas, es necesario resolver la ecuación de transporte de Boltzmann, para hallar la función de distribución $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$.

Fenómenos de transporte en medios porosos

Estudiar los fenómenos de transporte en medios porosos, requiere considerar que el medio (rígido y estático) es permeable, donde por practicidad el fenómeno de transporte se describe a pequeñas escalas de longitud, el cual es mayor que la dimensión lineal del tamaño de poro, o del tamaño de la partícula (para medios porosos conformados por partículas). Lo anterior supone el uso de teorías de promediación volumétrica locales, donde se considera condiciones de equilibrio y no-equilibrio mecánico, térmico y químico entre el fluido (líquido o gas) y la fase sólida.

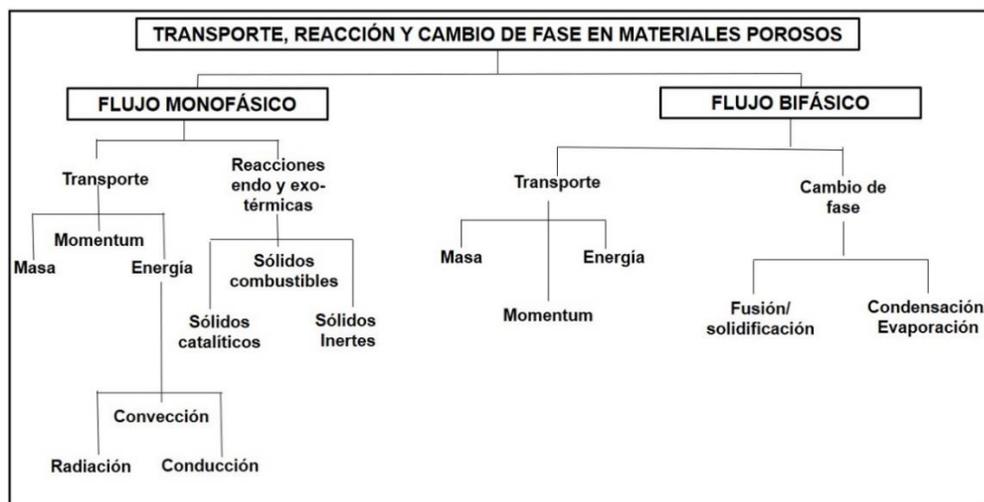


Figura 16. Clasificación de fenómenos de transporte en medios porosos, considerando flujo mono y bifásico. Fuente: adaptada de la referencia [15].

En la figura 16, se presenta una clasificación de los fenómenos de transporte en materiales porosos considerando flujos mono y bifásico a través de sus porosidades. En esta se describe el transporte de masa, energía y momentum (cantidad de movimiento), así como reacciones químicas (endo y exotérmicas) para los flujos monofásicos, también se aprecia los cambios de fase (sólido/líquido, líquido/gas y sólido/gas) cuando se considera un flujo bifásico [15], donde es importante la existencia de un gradiente de presión, temperatura, o concentración para que exista el fenómeno de transporte.

En los medios porosos los procesos de transporte pueden considerarse por niveles de dificultad durante su estudio. Es claro, que muchas de las propiedades de transporte dependen de su geometría y topografía, donde además de la dimensión de partícula (d), el medio poroso se considera con una dimensión L (dimensión del sistema), y dependiendo de la relación entre estas medidas, se podrán solucionar los sistemas constitutivos matemáticamente. Hay casos donde L es del orden de d , tal es el caso de las capas delgadas con cierta porosidad que se crecen sobre superficies de transferencia de calor para activarlas [15]. Los sistemas donde $L/d \approx 0$ ó 1, son analizados estudiando el flujo y la transferencia de calor a través de un pequeño número de partículas, estudio que se conoce como *simulación directa de transporte* [15]. Es claro que, bajo esta consideración, los sistemas no pueden estudiarse con el supuesto equilibrio térmico local [88] entre los volúmenes (finitos) de las fases constitutivas del medio poroso. De otra forma, cuando $L/d \gg 1$ y el gradiente de temperatura o concentración en la dirección de d es despreciable comparada con éstos en la dirección L para ambas fases (sólida, líquida), éstas pueden considerarse en equilibrio térmico local. Ahora, cuando la estructura de la matriz sólida no puede describirse totalmente por la distribución de la fase sólida en un radio de dimensión d , se puede adoptar un volumen elemental (l) representativo con una dimensión mucho mayor que d

[89]. En este caso, el requisito de despreciar la variación de temperatura o concentración, se traslada a la dimensión lineal (l) del volumen elemental representativo. Adicional a las escalas antes descritas, se define la escala de Brinkman [15], la cual es definida como la raíz cuadrada del coeficiente de permeabilidad $K^{1/2}$, donde ésta es mucho menor que d ($K^{1/2} \ll d$), o del orden de $10^{-2} d$ [89]. Según Kaviany [90], un medio poroso puede ser considerado como un continuo si se cumplen algunas de las escalas que se presentan en la tabla 5. En general todas las escalas anteriores deben cumplir con la siguiente relación:

$$K^{1/2} \ll d < l \ll L \tag{13}$$

Tabla 5. Escalas de relación entre d , L , l y $K^{1/2}$ para considerar a un medio poroso como un continuo. Fuente: Adaptada de la referencia [90].

Tamaño de poro o de partícula (d)	Dimensión lineal del sistema. (L)	Volumen elemental representativo. (l)	Escala de Brinkman. $K^{1/2}$
$< l$	$>> l$	$\ll L$	$K^{1/2} \ll d$
$10^{-10} - 10^{-2} \text{ m}$	$10^{-6} - 10^2 \text{ m}$	$10^{-8} - 1 \text{ m}$	$10^{-12} - 10^{-3} \text{ m}$

Un diagrama de un sistema sólido-fluido se presenta en la figura 17, donde la fase sólida y fluido se han designado como β y δ respectivamente. Esta se utiliza para aplicar el **método del volumen promedio** (v) de radio r_o [89], el cual puede representarse en términos de los volúmenes individuales de cada fase según la expresión [89]:

$$v = v_\delta + v_\beta \tag{14}$$

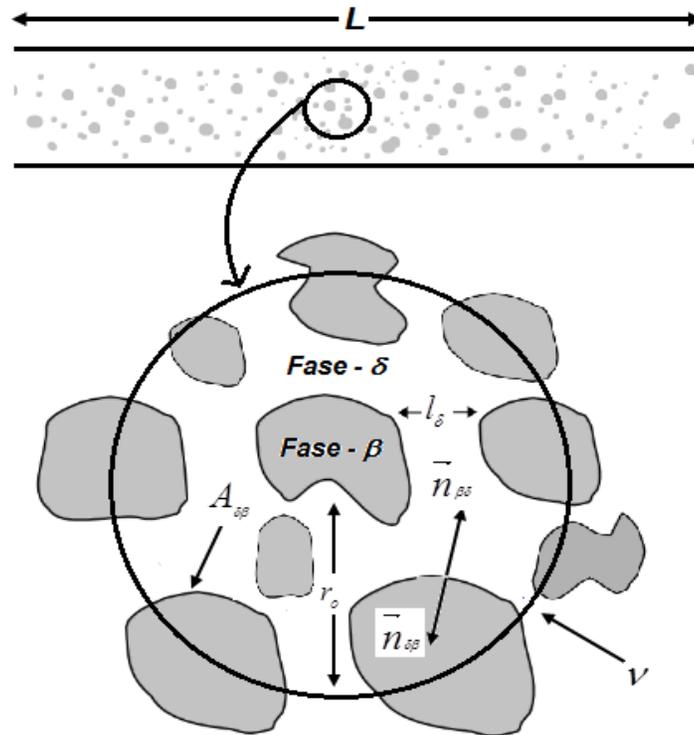


Figura 17. Descripción de un sistema sólido – fluido, para conceptualizar el fenómeno de transporte de un medio poroso. Fuente: adaptada de la referencia [89].

En la figura 17, l_δ es la longitud característica asociada a la fase - δ (fluido), así mismo L corresponde a la longitud asociada al sistema sobre la cual pueden suceder cambios en las magnitudes promedios. Por otra parte, es importante tener en cuenta que las escalas de longitud deben estar limitadas por [91]:

$$l_\delta \ll r_o \ll L \tag{15}$$

El volumen promedio (v) del sistema, puede usarse para definir el *promedio superficial* y el *promedio intrínseco*, donde éstos son usados en los procesos de transporte de múltiples fases en medios porosos. El promedio superficial y

el intrínseco de una función (ψ_δ) para la fase δ , puede definirse por las ecuaciones (16) y (17) respectivamente:

$$\langle \psi_\delta \rangle = \frac{1}{v} \int_{v_\delta} \psi_\delta dv \quad (16)$$

$$\langle \psi_\delta \rangle^\delta = \frac{1}{v_\delta} \int_{v_\delta} \psi_\delta dv \quad (17)$$

Según Kambiz Vafai [91], estos dos promedios están relacionados por:

$$\langle \psi_\delta \rangle = \varepsilon_\delta \langle \psi_\delta \rangle^\delta \quad (18)$$

En la ecuación 18, ε_δ corresponde a la fracción de volumen de la fase líquida (fase- δ), que es definida por (19), como la razón del volumen de ésta fase al volumen promedio total del sistema:

$$\varepsilon_\delta = v_\delta / v \quad (19)$$

Cuando se define el volumen promedio de una ecuación de transporte, nos enfrentamos con el promedio de un gradiente (o divergencia), el cual es el gradiente (o divergencia) del promedio que se busca, lo anterior, se conoce como el teorema del valor medio [89], que aplicado al sistema de las dos fases descritas en la figura 15 tenemos:

$$\langle \nabla \psi_\delta \rangle = \nabla \langle \psi_\delta \rangle + \frac{1}{v} \int_{A_{\delta\beta}} \vec{n}_{\delta\beta} \psi_\delta dA \quad (20)$$

En la cual $A_{\delta\beta}$ representa el área interfacial promedio (ver figura 17) contenida dentro del volumen promedio, y $\vec{n}_{\delta\beta}$ corresponde al vector unitario normal que apunta de la fase- δ hacia la fase- β (ver figura 15).

La ecuación (20), no es otra cosa que a versión en tres dimensiones de la regla de Leibnitz para el intercambio diferencial a la de integral de una función [89].

En general, el promedio superficial de fase descrito por (20) no es la elección para resolver problemas de fenómenos de transporte, donde se recomienda trabajar en términos del promedio superficial intrínseco el cual está dado por la ecuación (17), y relacionados entre sí por la expresión (18) [89].

Según Kambiz Vafai [91], si se considera al medio poroso como rígido, se podrá usar la ecuación de transporte de masa, energía o momentum, y el método del volumen promedio, para la configuración del sistema de fases $\delta - \beta$ descrito en la figura 17, y obtener la ecuación de transporte a través del medio en términos de la superficie promedio dada por:

$$\frac{\partial \langle c_{A\delta} \rangle}{\partial t} + \nabla \cdot \langle c_{A\delta} \vec{v}_{A\delta} \rangle + \frac{1}{V_{A\delta}} \int \vec{n}_{\delta\beta} \cdot (c_{A\delta} \vec{v}_{A\delta}) dA = \langle R_{A\delta} \rangle \quad (21)$$

Donde $C_{A\delta}$ representa la concentración promedio en bulto de la especie A (en moles por unidad de volumen), $\vec{v}_{A\delta}$ es la velocidad de la especie A, y $R_{A\delta}$ corresponde a la rapidez homogénea de la reacción. Es importen tener en cuenta que la expresión (21) es aplicada a todas las N especies presentes en la fase- δ (fluido).

Ahora haciendo uso de la ecuación (18), podemos trabajar con el promedio intrínseco donde la función ψ_δ corresponde a la concentración promedio de la especie A ($c_{A\delta}$), luego de (21) tenemos:

$$\varepsilon_\delta \frac{\partial \langle c_{A\delta} \rangle^\delta}{\partial t} + \nabla \cdot \langle c_{A\delta} \vec{v}_{A\delta} \rangle + \frac{1}{V_{A\beta}} \int \vec{n}_{\delta\beta} \cdot (c_{A\delta} \vec{v}_{A\delta}) dA = \varepsilon_\delta \langle R_{A\delta} \rangle^\delta \quad (22)$$

Por otra parte, si se desprecia la superficie de transporte, y se tiene solo en cuenta el transporte en la interface $\delta - \beta$ se puede usar la siguiente condición:

$$\frac{\partial c_{As}}{\partial t} = (c_{As} \vec{v}_{A\delta}) \cdot \vec{n}_{\delta\beta} + R_{As}; \text{ en la interface } \delta - \beta, A=1, 2, 3, \dots, N \quad (23)$$

Luego (22) puede escribirse de la forma:

$$\varepsilon_\delta \frac{\partial \langle c_{A\delta} \rangle^\delta}{\partial t} + \nabla \cdot \langle c_{A\delta} \vec{v}_{A\delta} \rangle = \varepsilon_\delta \langle R_{A\delta} \rangle^\delta - \frac{1}{V_{A\beta}} \int \frac{\partial c_{As}}{\partial t} dA + \frac{1}{V_{A\beta}} \int R_{A\beta} dA \quad (24)$$

Ahora si se define el área interfacial promedio por:

$$\langle \psi_\delta \rangle_{\delta\beta} = -\frac{1}{A_{\delta\beta}} \int \psi_\delta dA \quad (25)$$

Considerando (24) y (25), la expresión (26) puede escribirse de la forma:

$$\varepsilon_{\delta} \frac{\partial \langle c_{A\delta} \rangle^{\delta}}{\partial t} + \nabla \cdot \langle c_{A\delta} \vec{v}_{A\delta} \rangle = \varepsilon_{\delta} \langle R_{A\delta} \rangle^{\delta} - a_v \frac{\partial \langle c_{As} \rangle_{\delta\beta}}{\partial t} + a_v \langle R_{As} \rangle_{\delta\beta} \quad (26)$$

Donde el primer y segundo término de la izquierda en (26) corresponde al factor de acumulación y transporte respectivamente, mientras que el primer y último término de la derecha representan las reacciones homogéneas y heterogéneas, y el término central a los procesos de adsorción [91].

La ecuación anterior, es un resultado general basado en la ecuación de continuidad y de transferencia de masa en forma molar.

Flujos en Medios Porosos

En la actualidad, se sigue aplicando la ley empírica de Darcy's, para flujos a través de medios porosos, la cual considera que el número de Reynolds basado en el tamaño de poro o el diámetro de las partículas es muy pequeño. Bajo estas condiciones, la ecuación para un flujo de fluido que pasa a través de un medio isotrópico está dado por [92]:

$$\nabla P = -\frac{\mu \vec{U}}{K} \quad (27)$$

Donde P es la presión en la porosidad, μ corresponde a la viscosidad del fluido, y \vec{U} es la velocidad del fluido, la cual es considerada como una velocidad superficial, donde se considera los medios como continuos e ignorando los

detalles de la estructura porosa. La permeabilidad (K), toma la forma definida y bien conocida dada por [91]:

$$K = \frac{\phi^3 d_p^2}{a(1-\phi)^2} \quad (28)$$

Donde ϕ es la porosidad del medio y a es una constante que describe la geometría microscópica del medio poroso.

En aplicaciones prácticas que requieren la operación de flujos en materiales porosos con altos número de Reynolds, la ecuación (27) no se cumple. Por ajuste a datos experimentales, un término no lineal fue adicionado a ésta expresión para corregir el efecto de advención inercial [93], quedando dicha ecuación empírica definida así:

$$-\nabla P = \frac{\mu \bar{U}}{K} + \frac{F \rho |\bar{U}| \bar{U}}{\sqrt{K}} \quad (29)$$

Donde ρ es la densidad del fluido, y F es el conocido coeficiente de Forchheimer [93] y está dado por $F = b / \sqrt{a \phi^3}$ [94], donde b es una constante que también depende de la geometría del medio.

Es importante tener en cuenta, que la ley de Darcy's es solo válida para flujos laminares de una sola fase en estado estacionario, así como para fluidos en su mayoría incompresible [79].

Otra extensión a la ley de Darcy's, es la isotrópica ley descrita por Brinkman [95], la cual se expresa por:

$$\nabla P = -\frac{\mu \vec{U}}{K} + \mu_{eff} \nabla^2 \vec{U} \quad (30)$$

En la cual μ_{eff} corresponde a la viscosidad efectiva del fluido, la cual puede ser diferente de μ .

La ley de Brinkman, es una sencilla modificación de la ecuación de Stokes, y una de sus ventajas prácticas es que en las aplicaciones y herramientas de cálculo que usan la ley de Stokes puede ser usada con pequeñas aproximaciones.

En experimentos de flujos a través de tuberías, una de las aplicaciones de la ley de Darcy's (ecuación 27) es el cálculo del coeficiente de permeabilidad del medio poroso, el cual está dado por [92]:

$$K = \frac{qL\mu}{A\Delta P} \quad (31)$$

Donde q es la razón de flujo volumétrico a través de una sección superficial (A) transversal y perpendicular a la dirección del flujo, con L la longitud del medio poroso en la dirección del flujo, y ΔP corresponde a la diferencia de presión.

Transferencia de Calor en Medios Porosos

La transferencia de calor en medios porosos ha sido estudiada por más de un siglo. El estudio más simple en la transferencia de calor en materiales porosos, es la conducción pura, el cual considera que el fluido presente en la fase porosa del medio no está en movimiento (está estático o estancado). Suponiendo un equilibrio térmico local entre las fases sólidas y fluidas ($\delta - \beta$), es decir $T_\delta = T_\beta = T$, existen muchos modelos teóricos para estudiar la conducción de calor en medios porosos, que pueden ser descritos por la siguiente ecuación [91]:

$$(\rho c)_m \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot [k_e \nabla T] \quad (32)$$

En la ecuación anterior, T es la temperatura promedio, k_e corresponde a la conductividad térmica efectiva del sistema en la cual se considera a la fase fluida en estado de reposo o estancado, y $(\rho c)_m$ representa la capacidad calorífica por unidad de volumen efectiva de la mezcla sólido-fluido. Según Kambiz Vafai [91], éste parámetro puede definirse por:

$$(\rho c)_m = \phi(\rho c)_f + (1 - \phi)(\rho c)_s \quad (33)$$

Donde $(\rho c)_f$ y $(\rho c)_s$ son las capacidades caloríficas por unidad de volumen de la fase fluido y sólida respectivamente, y ϕ es la porosidad del medio poroso.

La tarea principal es hallar k_e a partir de la solución de la ecuación (32) y las condiciones de frontera y cerradura propias de la configuración de cada medio poroso en estudio.

La determinación de k_e ha sido objeto de estudio por más de un siglo, iniciando con el trabajo de Maxwell [96]. Existe un gran número de experimentos tendientes a hallar k_e , Krupiczka [26], Kunii et al. [97], y Crane et al. [98] han compilado trabajos desde hace más de 4 décadas atrás. Diferentes métodos experimentales para calcular k_e , han sido revisados por Tsotsas y Martin [99], en los cuales consideraron materiales con una relación entre la conductividad térmica del sólido (k_s) y del fluido (k_f) en el rango de $1 < \sigma = k_s/k_f < 10^3$. Por otra parte, Swift [100] y Nozad et al. [101] reportaron valores experimentales de la conductividad térmica efectiva para materiales con altos valores de σ , mientras que para aquellos con bajos valores de σ se estudiaron por Prasad y colaboradores [102]. Otros trabajos, que utilizaron cálculos numéricos usando modelos computacionales en la determinación de k_e , donde han considerado el material conformado por esferas y cubos [103-104], o por estructuras ortorrómbicas periódicas [105-107] se han reportado. En general existen trabajos de revisión muy completos para hallar k_e en los cuales se han considerado múltiples modelos para la conformación del medio poroso [90,108].

La validez de considerar un equilibrio térmico local, sigue siendo una pregunta abierta, en especial cuando la escala de tiempo de la conducción de calor transitoria es corta y el cociente de la conductividad térmica entre la fase del

fluido y la del sólido es diferente de la unidad. Si la fase sólida y la fluida no se consideran en estado de equilibrio térmico, las conducciones de calor en cada una de éstas fases deben ser consideradas por separado [91], en las cuales es inevitable tener en cuenta la tortuosidad del flujo, así como la transferencia de calor interfacial [109].

En general el estudio de la transferencia de calor en medios porosos, es aún de interés científico, más aún cuando pueden considerarse diversos fenómenos entre las fases sólidas y fluidas, cuando ésta no es considerada en estado estacionario, y no se tiene en cuenta el equilibrio térmico local, donde aparecen aspectos como la radiación y convección, por lo tanto, para determinar la conductividad térmica efectiva se deberá tener en cuenta, la conductividad efectiva a través del fluido y puntos de contacto con la fase sólida; la conductividad efectiva interfacial (en el área de contacto entre la fase fluido y sólida); la conductividad efectiva a través de la fase sólida y la conductividad efectiva debida a fenómenos radiativos y convectivos [110]. Por lo tanto, en el próximo capítulo se presenta una revisión de los diferentes modelos para determinar la conductividad térmica efectiva en materiales granulares y porosos, considerando la fase fluido como un gas (aire).

CAPITULO III.

CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EFECTIVA EN POLVOS Y MEDIOS POROSOS

Se entiende por “propiedad térmica” la respuesta de un material a la aplicación de calor. En este proceso, el medio absorbe energía en forma de calor, su temperatura aumenta, trayendo como consecuencia un flujo de calor en el interior del material, el cual se propaga en dirección contraria al gradiente de temperatura [111].

Dentro de las propiedades térmicas se encuentra la conductividad térmica, la cual representa la cantidad de calor que pasa por dos puntos distintos dentro del material por unidad de área, tiempo y gradiente de temperatura entre estos dos puntos.

La conducción de calor se propaga en sólidos por varios tipos de portadores: electrones, fonones (vibraciones de la red), excitación magnética y en algunos casos por radiación electromagnética. La conductividad térmica (k) es una propiedad termofísica aditiva según cada tipo de portador, la cual se puede expresar por la ecuación [112]:

$$k = \frac{1}{3} \sum_i C_i v_i l_i \quad (34)$$

Donde el subíndice i , denota el tipo de portador, C_i es la contribución del calor específico por unidad de volumen para cada tipo de portador, v_i es la velocidad del portador y l_i define la trayectoria libre media de los portadores entre colisiones.

Los sólidos no metálicos (cerámicos) son aisladores debido a que no poseen en su estructura un gran número de electrones libres, siendo los fonones los principales portadores responsables para la conductividad térmica. Los fonones no son tan efectivos como los electrones libres en el transporte de calor, ya que éstos se difunden o dispersan por imperfecciones en la red cristalina, o por procesos umklapp (dispersión de fonones por otros fonones) entre fonones [112].

El vidrio y otros cerámicos amorfos tienen conductividades térmicas más bajas que los cerámicos cristalinos, debido a que la difusión o dispersión de fonones es más efectiva cuando la estructura atómica es más desordenada e irregular. La difusión o dispersión de las vibraciones de la red se vuelve más pronunciadamente con el aumento de la temperatura, de aquí que la conductividad térmica de la mayoría de los cerámicos disminuye cuando aumenta la temperatura, al menos a bajas temperaturas.

La porosidad, las imperfecciones o impurezas en los materiales cerámicos tienen una influencia sobre la conductividad térmica. Un incremento en el volumen de poro resultará en una reducción de la conductividad térmica. Lo anterior puede ser explicado debido a que, en los materiales porosos, estos pueden ser ocupados por gases (aire) los cuales actúan como barreras al flujo de calor. Trabajos como el de Young y colaboradores [113], muestran los efectos de la presencia de gases a diferentes presiones dentro de materiales

porosos refractarios en la conductividad térmica. Otro trabajo que permite afirmar el comportamiento decreciente de la conductividad térmica cuando se incrementa la porosidad es el realizado por Nait-Ali y su grupo de trabajo [114]. En este trabajo estudiaron la conductividad térmica de cerámicas con alta porosidad, donde compararon los resultados experimentales con los hallados por simulación numérica. Un estudio teórico sobre el análisis de la variable porosidad en los procesos de transporte de energía a través de éstos, es presentado por Alazmi Bader y Kambiz Vafai [115], sus resultados muestran que la porosidad es significativa solamente en la vecindad del límite sólido.

El término “porosidad” puede traer confusión en la interpretación. En algunas ocasiones el espacio que queda entre partículas que forman el material es interpretado por la porosidad de la muestra, en otros trabajos la porosidad es interpretada como los espacios que hay en una muestra sólida como por ejemplo las espumas. Según James et al [116], la porosidad en un material se puede clasificar como “porosidad interna” y “porosidad externa”, la primera es aquella que presentan los materiales en su interior como el caso de las espumas y la segunda es la que se puede encontrar cuando se tienen materiales en forma de partículas o granos (polvos). Para el caso de polvos de materiales cerámicos, las cosas son un poco más complejas, pues la transferencia de calor a través de éstos materiales en forma granular presentan tanto porosidad interna como porosidad externa al mismo tiempo.

En los materiales en polvos, la distribución del tamaño de partícula es una variable muy importante a tener en cuenta, cuando se estudian sus propiedades termofísicas. Trabajos como los de Durrani et al. [117], Sassi Latifa et al. [118] y Abe Hiroya et al. [119] permiten estudiar la influencia de esta variable en la conductividad térmica efectiva de diversos materiales en polvos, donde el factor del espacio ocupado por el gas o aire y la conductividad

térmica del material sólido, son factores importantes a tener en cuenta al calcular la conductividad térmica efectiva del material. Otros estudios más antiguos sobre la conductividad térmica efectiva de materiales en polvo, fueron los trabajos de Schumann et al. [120], Wilhelm et al. [121] y Eucken A. et al. [122], donde se determina este parámetro térmico a partir de los valores conocidos para el material en sólido y para diferentes gases que se encuentren entre los granos del polvo.

En el trabajo de Lafisa Sassi [118], presentan la determinación de la conductividad térmica de materiales porosos (espumas) usando el método del alambre caliente (hot wire). En este trabajo asumen transferencia de calor en dos dimensiones por el mecanismo de conducción de calor, presentando una solución numérica a las ecuaciones de estado validando el dominio de las ecuaciones de Blackwell [123].

Límites Máximos y mínimos de la conductividad térmica efectiva para un sistema de dos fases en serie y paralelo

La determinación de la conductividad térmica efectiva (k_e) de materiales en polvo, es un problema que puede tratarse como un sistema de dos fases. Una fase será el material sólido de cada grano o partícula y la otra fase es el gas que se encuentra entre las fronteras de los granos o partículas. Por lo tanto, la conductividad térmica efectiva de materiales en polvo puede ser considerada como un sistema de dos fases (sólido-gas).

Para la disposición alternada en forma de capas o placas del sistema de dos fases (ver figura 18), el valor máximo de k_e para un sistema de dos fases tiene lugar cuando el flujo de calor se propaga en la dirección paralela a la dirección de las capas o placas (ver figura 18 b), mientras que será mínimo cuando el flujo de calor incida en forma perpendicular a la dirección de las capas o placas (ver figura 18 a). Es importante resaltar que el mecanismo de transferencia de calor usado es el de conducción.

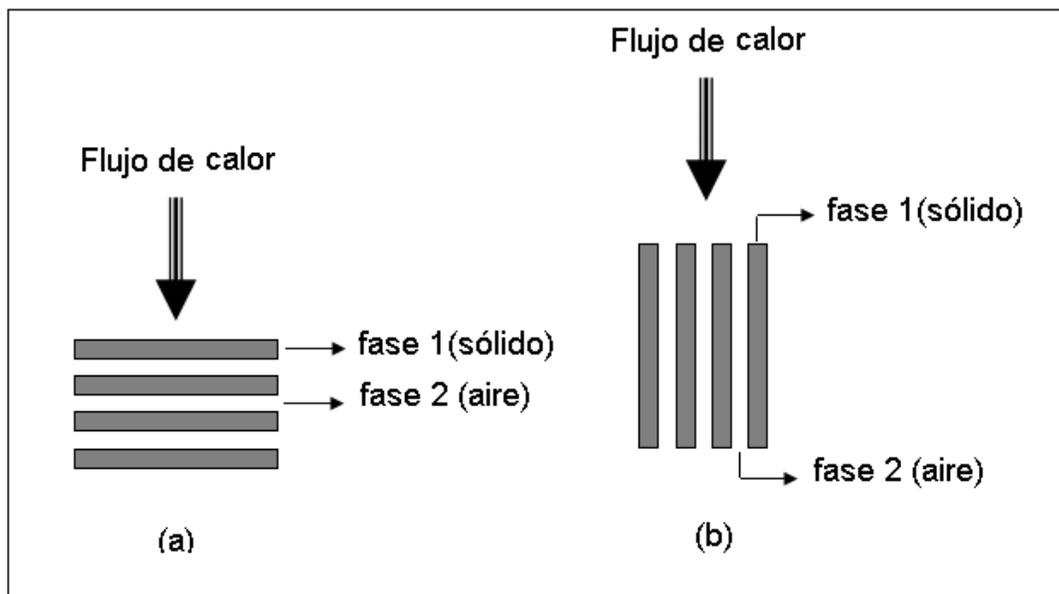


Figura 18. Configuración de un sistema de dos fases en forma de placa (a) perpendicular al flujo de calor (serie), (b) paralela al flujo de calor (paralelo).

Según Deissler R.G. et al. [103], las expresiones matemáticas que relacionan la conductividad térmica efectiva (k_e) con la conductividad térmica del sólido (k_s), la conductividad térmica del gas (k_g) y la fracción de espacio ocupado por el gas (σ), para la configuración de la figura 16 son:

$$k_e = k_g \frac{k_s}{\sigma k_s + (1 - \sigma) k_g} \quad \text{Para la configuración de la figura 18 a} \quad (35)$$

$$k_e = k_g \left[\sigma + \frac{k_s}{k_g} (1 - \sigma) \right] \quad \text{Para la configuración de la figura 18 b} \quad (36)$$

En la figura 17, se presenta la gráfica de k_e/k_g vs k_s/k_g de la ecuación (35), para valores de σ de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 respectivamente, la cual corresponde a la configuración de la figura 18 a, en esta figura se aprecia que a medida que aumenta la fracción de espacio ocupado por el gas (σ) el valor de k_e disminuye.

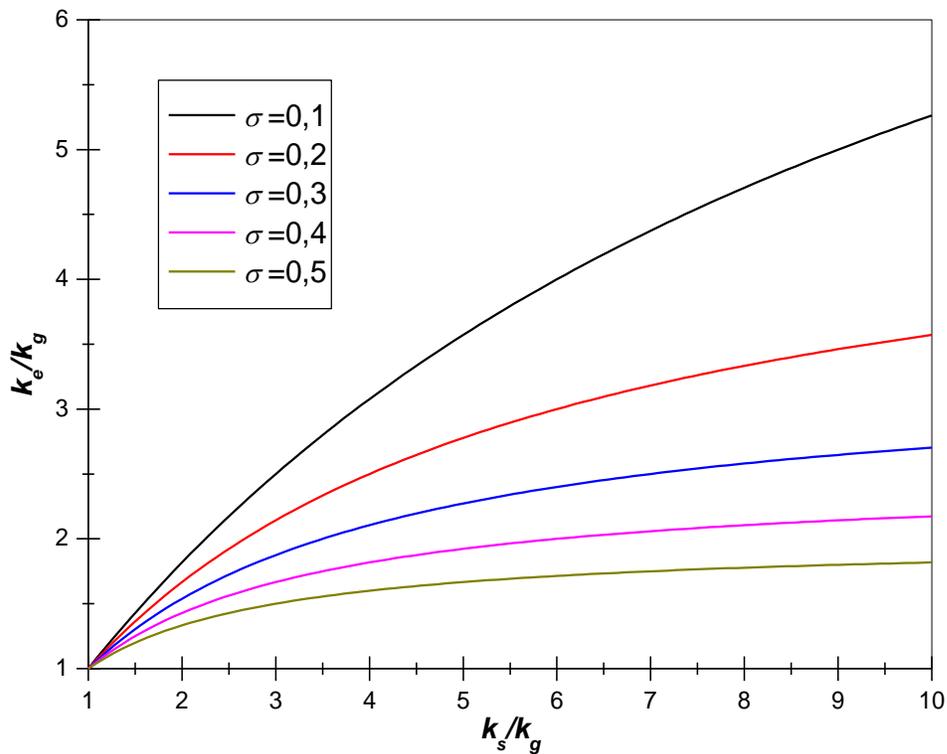


Figura 19. k_e/k_g vs k_s/k_g para la configuración de la figura 18 a, según ecuación (35).

La gráfica de la ecuación (36), la cual corresponde a la configuración de la figura 18 b) se presenta en la figura 19. En ésta se presenta el comportamiento

de k_e/k_g vs k_s/k_g para valores de σ de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5, aquí también se observa que a medida que σ aumenta, el valor de k_e disminuye, lo cual es coherente pues al haber más cantidad de aire en el sistema, la conductividad térmica efectiva disminuirá, ya que el aire es considerado un aislante térmico, o sirve de barrera al flujo de calor.

Estos dos límites de la conductividad térmica para un sistema de dos fases dispuestos en paralelo o en serie son conocidos en la literatura como los límites de Wiener, o como los límites de Hashin y Shtrikman. Lo anterior puede ser ampliado si se consulta el trabajo de Bart [124].

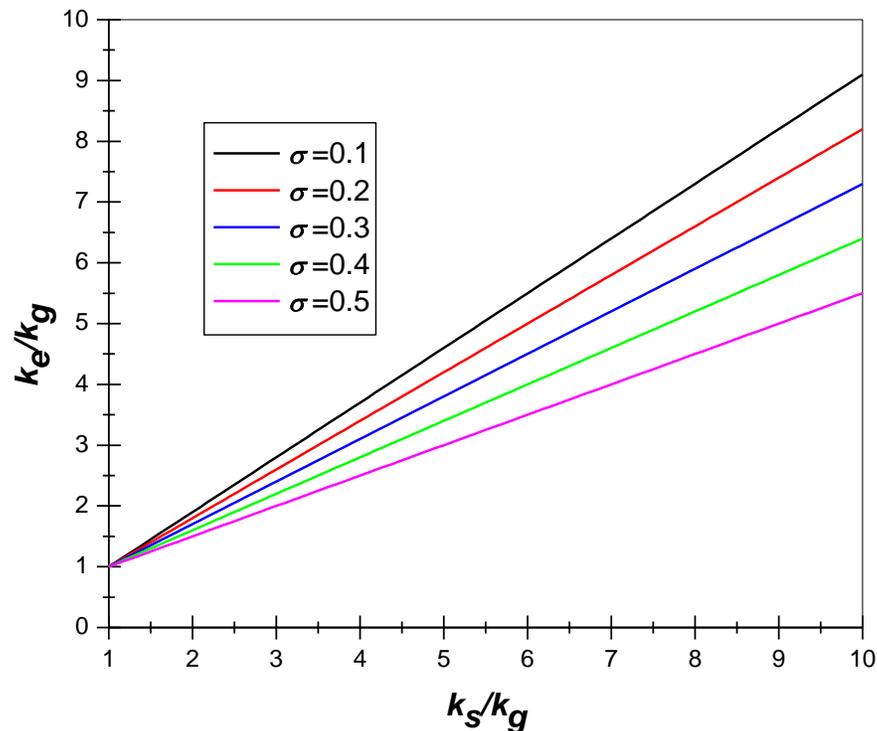


Figura 20. k_e/k_g vs k_s/k_g para la configuración de la figura 1b, según ecuación (36).

Las dos figuras anteriores, permiten inferir, que la conductividad térmica efectiva de un sistema (sólido-aire), para un valor dado de la fracción de espacio ocupado por el gas (σ), es altamente influenciada por la configuración (ver figura 18) para grandes valores de k_s/k_g , mientras que para bajos valores de k_s/k_g , la configuración es menos importante. También se puede observar que para σ igual a cero, el valor de la conductividad térmica efectiva es igual al de la conductividad térmica del sólido ($k_e = k_s$) y para σ igual a uno, la conductividad térmica efectiva es igual a la conductividad térmica del gas ($k_e = k_g$), lo cual es consistente con la regla de las mezclas expresada por la ecuación (1) [75].

Es importante resaltar que los límites de k_e , presentados por las ecuaciones (35) y (36), se cumplen para materiales que presentan fases homogéneas e isotrópicas y son derivadas de un análisis macroscópico.

Si se revisa el trabajo de Maxwell [30], las ecuaciones (35) y (36), son matemáticamente equivalentes a las presentadas por el modelo de Maxwell-Eucken, las cuales, ajustándolas al presente trabajo, pueden expresarse por las siguientes expresiones:

$$k_e = k_s \frac{2k_s + k_g - 2(k_s - k_g)\sigma}{2k_s + k_g + (k_s - k_g)\sigma} \quad (37)$$

$$k_e = k_s \frac{2k_g + k_s - 2(k_g - k_s)(1 - \sigma)}{2k_g + k_s + (k_g - k_s)(1 - \sigma)} \quad (38)$$

Otro trabajo que permite conocer la conductividad térmica efectiva para materiales porosos es el realizado por Franci J y Kingery [125], conocido como

el modelo de Franci's. En este modelo k_e puede ser calculado, conociendo la conductividad térmica de la fase sólida (k_s) y la porosidad (ε), tal como se presenta en la siguiente expresión:

$$k_e = k_s(1 - \varepsilon) \quad (39)$$

De la ecuación (39), se aprecia que k_e varia linealmente decreciente con la porosidad, sin embargo para el caso de materiales en forma granular o polvos, el valor de k_e determinado experimentalmente está lejos del comportamiento predicho por el modelo de Franci's, como lo reporta Tavman [126], donde realiza un estudio experimental de la conductividad térmica de arenas y lo compara con la ecuación (39), existiendo una diferencia en los resultados encontrados para k_e que varía en varios ordenes de magnitud a los que se obtienen usando la expresión (39).

Trayectorias optimas de conducción de calor

En esta parte se presenta un análisis de las trayectorias óptimas de conducción del flujo de calor a través de un sistema de dos fases, donde una de estas fases es considerada como inclusiones circulares dentro de un medio continuo (segunda fase) de otro componente. En la figura 21, se presenta un esquema que permite entender mejor las trayectorias óptimas de la conducción de calor para el sistema descrito, en esta se supone un gradiente de temperatura en estado estacionario de la parte superior a la inferior como se muestra en la figura. En la figura 21a, la conductividad térmica de la fase dispersora (k_d) (círculos) es menor que la conductividad térmica de la fase

continua (k_c) (entorno), mientras que en la figura 21b se presenta el caso contrario.

Las trayectorias óptimas de flujo de calor dependen de la conductividad térmica de la fase dispersada y de la conductividad térmica de la fase continua, cuando $k_d < k_c$ el flujo de calor esencialmente evita la fase dispersada, mientras que cuando $k_d > k_c$ el flujo de calor implica a la fase dispersado tanto como sea posible. Para materiales en los cuales la conductividad térmica de la fase dispersada corresponde a los poros o burbujas (conductividad térmica baja), contenidos en un medio continuo de alta conductividad térmica, la trayectoria óptima del flujo de calor se puede esquematizar por la figura 21a (por ejemplo, las espumas o esponjas), mientras que, para el caso de los materiales en polvos o partículas, la trayectoria óptima del flujo de calor se puede representar por la figura 21b. Lo anterior permite conceptuar sobre el comportamiento de la conductividad térmica efectiva de polvos, donde el aire que se aloja entre los granos o partículas sólidas representan la fase dispersora mientras que la fase continua será representada por los granos o partículas del material (porosidad externa). Sin embargo, para el caso de polvos cerámicos, la situación es más compleja, pues al interior de cada grano o partícula también hay porosidad, luego los granos (sólidos) no son una fase continua, luego no estaríamos hablando de un material homogéneo e isótropo, y por ende las trayectorias óptimas del flujo de calor sería un caso complejo de esquematizar.

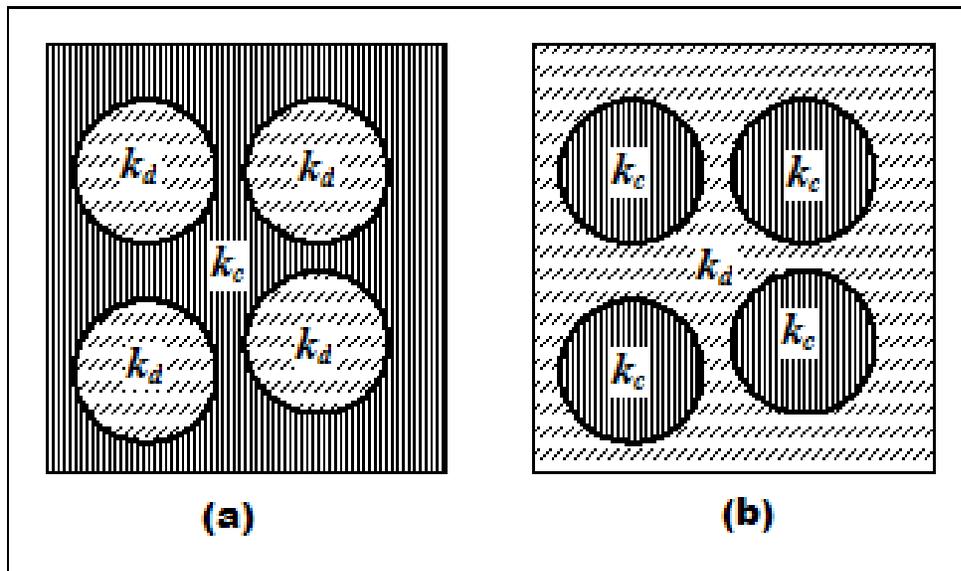


Figura 21. Trayectorias óptimas de flujo de calor (a) $k_d < k_c$; (b) $k_d > k_c$

La conductividad térmica de polvos, se ve influenciada fuertemente por la presencia de pequeñas regiones o puntos de contacto entre las partículas de sólido en el polvo (porosidad externa). Para altos valores de k_s/k_g , el flujo de calor se ve afectado más en la vecindad de estos puntos, porque el gas actúa como aislador en los puntos donde las partículas están separadas.

Análisis teórico simplificado del flujo de calor a través de polvos (esferas sólidas en un ambiente gaseoso cúbico)

En esta parte del trabajo, se presenta un análisis detallado de la investigación realizada por Deissler R.G et al. [103], para hallar la conductividad térmica efectiva (k_e) de materiales en forma granular (povos), donde las partículas de

polvo son consideradas como esferas en un arreglo o configuración cúbica, con puntos o líneas en contacto, asumiéndose que el flujo de calor está en la misma dirección en cada punto; es decir la dispersión de las líneas de flujo de calor es despreciada. Para el análisis teórico, las partículas del material son asumidas como esferas sólidas dentro de un arreglo cúbico en un gas (aire), tal como se muestra en la figura 22.

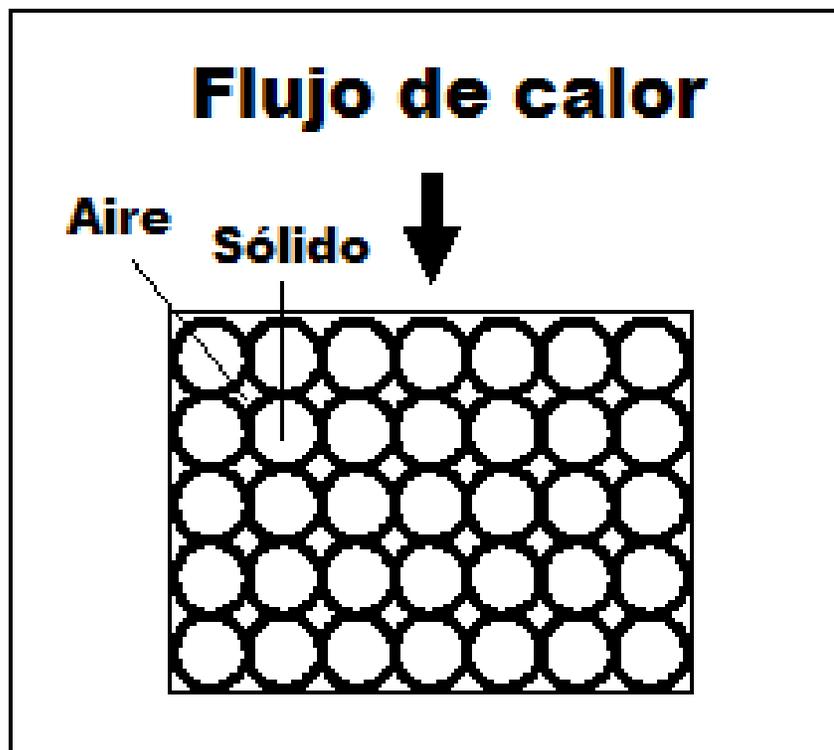


Figura 22. Configuración de partículas esféricas en un arreglo cúbico. Fuente: adaptada de la referencia [103]

Para obtener k_e en la configuración descrita por la figura 20, es necesario determinar solo el flujo de calor que atraviesa una muestra representativa tal y como se describe en la figura 23, en esta figura, el flujo de calor a través de la muestra es igual a la conductividad térmica efectiva, debido a que se considera la unidad para las dimensiones y para el gradiente de temperatura.

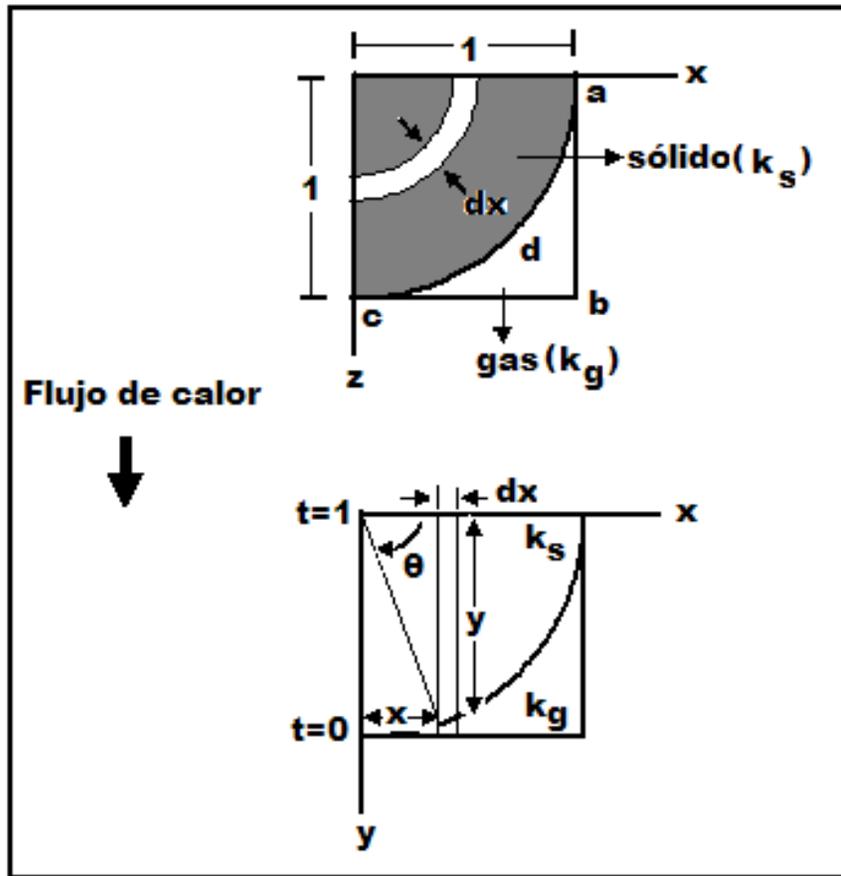


Figura 23. Muestra representativa para partículas esféricas en un arreglo cúbico. Fuente: adaptada de la referencia [103]

De la figura anterior se apreciar, que el flujo infinitesimal de calor (dQ) que atraviesa el cilindro de espesor dx para la parte sólida está dado por la expresión:

$$dQ = \frac{\pi}{2} dx \frac{k_s}{\text{sen}\theta} (1 - T) \tag{40}$$

Mientras que, para la parte del gas, la ecuación se expresa por:

$$dQ = \frac{\pi}{2} \frac{xdxk_s}{(1 - \text{sen}\theta)} k_g T \quad (41)$$

Donde T es la temperatura en la superficie de la esfera, para lo cual se ha considerado equilibrio térmico local.

Igualando (40) y (41), ya que el flujo de calor que atraviesa la parte sólida debe ser igual al flujo de calor que pasa por la parte del gas (condición de continuidad), y despejando la temperatura T se tiene:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{k_g}{k_s} \frac{\text{sen}\theta}{(1 - \text{sen}\theta)}} \quad (42)$$

Ahora de la figura 23, se puede ver que $x = \cos\theta$ y $dx = -\text{sen}\theta d\theta$. Luego reemplazando la ecuación (42) junto con las variables anteriores en (40) o (41) y realizando el álgebra correspondiente se llega a que:

$$dQ = -\frac{\pi}{2} k_g \frac{\text{sen}\theta \cos\theta}{1 + \left(\frac{k_g}{k_s} - 1\right) \text{sen}\theta} d\theta \quad (43)$$

De la expresión (43), al integrarla se obtiene el flujo de calor total Q el cual queda expresado por:

$$Q = \frac{\pi}{2} k_g \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\text{sen}\theta \cos\theta}{1 + \left(\frac{k_g}{k_s} - 1\right) \text{sen}\theta} d\theta + \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) k_g \quad (44)$$

Donde el último término en la ecuación anterior es el flujo de calor a través del área **abcd** el cual corresponde al gas tal como se aprecia en la figura 23.

Realizando la integral de la ecuación (44) y debido a que se está considerando la unidad en las dimensiones y en el gradiente de temperatura, podemos reemplazando a Q por k_e quedando expresado por:

$$k_e = Q = \frac{k_g}{2} \frac{\pi}{\left(\frac{k_g}{k_s} - 1\right)^2} \left[\left(\frac{k_g}{k_s} - 1\right) - \text{Ln}\left(\frac{k_g}{k_s}\right) \right] + \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) k_g \quad (45)$$

Luego la ecuación (45), nos permitirá hallar la conductividad térmica efectiva de la muestra a partir del conocimiento de la conductividad térmica del gas y de la conductividad térmica de la fase sólida.

Conductividad térmica efectiva de polvos usando Teoría del Medio Efectivo (Effective Medium Theory - EMT)

Una de las herramientas usadas por los investigadores para estudiar propiedades térmicas de materiales compuestos, es la teoría del medio efectivo (EMT). La idea principal de esta teoría es la determinación del parámetro a estudiar en función de las propiedades conocidas de sus materiales constituyentes.

Trabajos como los de Landauer [127] y Kirkpatrick [128], presentan los desarrollos matemáticos de la EMT para el análisis de parámetros termofísicos

de materiales compuestos, donde suponen que existe simetría localizada en las fases presentes del material a estudiar. Adecuando la expresión encontrada en este trabajo al presente estudio, el cual consiste en granos de material sólido de conductividad térmica (k_s), inmersos dentro de una matriz de aire de conductividad térmica (k_g), con σ la fracción de espacio ocupada por el aire, se llega a que la conductividad térmica efectiva (k_e) está relacionada con los parámetros anteriores por la ecuación:

$$(1 - \sigma) \frac{k_s - k_e}{k_s + 2k_e} + \sigma \frac{k_g - k_e}{k_g + 2k_e} = 0 \quad (46)$$

Realizando el álgebra correspondiente para despejar a k_e tenemos:

$$k_e = \frac{1}{4} \left[(3\sigma - 1)k_g + [3(1 - \sigma) - 1]k_s + \sqrt{[(3\sigma - 1)k_g + [3(1 - \sigma) - 1]k_s]^2 + 8k_s k_g} \right] \quad (47)$$

La expresión anterior, también se puede obtener aplicando la ecuación de Laplace's a una esfera de radio R y conductividad térmica k_s , rodeada por un medio continuo de conductividad térmica k_g sujeto a un gradiente de temperatura en estado estacionario. Para mayor ampliación de esta deducción puede revisarse el trabajo de James [116].

Una de las aplicaciones de la EMT para hallar la conductividad térmica de materiales porosos, fue la realizada por Garboczi et al. [129]. En este trabajo, estudiaron este parámetro termofísico para concreto, usando el modelo diferencial de la EMT, donde se asumen que el concreto es un material compuesto por una matriz de pasta de cemento y agregado en forma granular

de varios tamaños de arena y piedra. Para dicho estudio usan simulación de trayectorias aleatorias de propagación del flujo de calor, en estado estacionario de temperatura, donde consideran al concreto como un material compuesto de tres fases: matriz (cemento), agregados (piedra), la tercera fase es la zona de transición interfacial, la cual es una delgada capa del material matriz recubriendo cada material agregado.

En general la conductividad térmica efectiva de materiales en polvos (porosidad externa) depende principalmente de la presión del gas, de la conductividad térmica del gas, del tamaño y distribución de las partículas, de la conductividad térmica del sólido y de la fracción de gas que exista en la muestra.

Conductividad térmica efectiva promedio para una configuración de cilindros concéntricos en estado estacionario (Método del alambre caliente)

En esta parte, se presenta una descripción matemática para determinar la conductividad térmica promedio de un material confinado en una celda cilíndrica, la cual tiene una fuente de calor (alambre caliente) centrada (ver figura 24). Para lo anterior se usa el régimen estacionario de temperatura es decir donde el gradiente de temperatura sea constante en el tiempo.

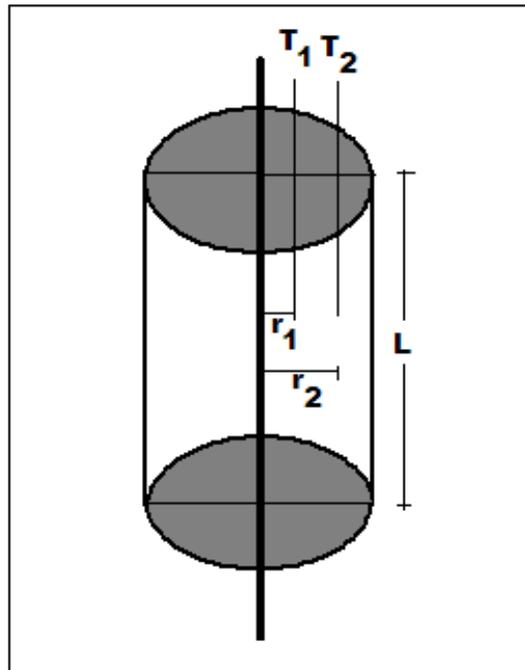


Figura 24. Configuración de cilindros concéntricos, usada en el modelo teórico para hallar la conductividad térmica promedio; T_1 y T_2 son termocuplas ubicadas a r_1 y r_2 respectivamente; L es la longitud del cilindro.

En la figura 24, se presenta la configuración de cilindros concéntricos, que es utilizada para determinar la conductividad térmica efectiva promedio (k_e) de la muestra que se deposita en el interior del cilindro, el cual tiene una fuente de calor (resistencia eléctrica) centrada en su interior

Según Cengel [130], si se aplican coordenadas cilíndricas a la configuración de la figura 24, con T_1 la temperatura medida por la termocupla ubicada en la posición r_1 , y T_2 la temperatura medida en la posición r_2 respectivamente, el flujo de calor radial por unidad de área está dado por:

$$dQ = -2\pi Lk \frac{dT}{dr} \quad (48)$$

Donde L es la longitud del cilindro de radio r y k es la conductividad térmica del medio a la temperatura T .

Cada medición de k se realiza en condiciones estacionarias, luego, se puede considerar que para cada medición el rango de T es limitado. De esta manera, se tiene que k varía linealmente con T , en la forma:

$$k = k_a + \beta(T - T_a) \quad (49)$$

Donde k_a es la conductividad térmica a una temperatura de referencia T_a y β es una constante de proporcionalidad. Usando (48) y (49) e integrando se obtiene:

$$QLn[r_2 / r_1] = 2\pi[T_1 - T_2] \{k_a + \beta[(T_1 + T_2) / 2 - T_a]\} \quad (50)$$

Según la ecuación (50), el término entre llaves, representa la conductividad térmica efectiva promedio k_e a la temperatura promedio $(T_1 + T_2) / 2$.

Luego tomando en cuenta que la potencia promedio suministrada por la fuente a la resistencia se disipa como calor por efecto Joule, entonces, el flujo de calor Q puede ser considerado como potencia promedio (P), que para el caso de corriente alterna está dado por:

$$Q = P = VI \quad (51)$$

Donde V e I representan el voltaje y la corriente suministrados a la resistencia respectivamente. Sustituyendo (51) en (50) y despejando k_e se tiene:

$$K_e = \frac{VI \ln(r_2 / r_1)}{2\pi L \Delta T} \quad (52)$$

La ecuación anterior, es la expresión matemática que corresponde al valor de la conductividad térmica efectiva promedio para la temperatura media entre las posiciones r_1 y r_2 respectivamente, donde $\Delta T = T_1 - T_2$ es el gradiente de temperatura y L la longitud del cilindro.

Otra forma de determinar la conductividad térmica efectiva usando el método del alambre caliente, es a partir del análisis del campo de temperatura dependiente del tiempo (no estacionario) entorno de la fuente de calor, por la cual pasa una corriente constante y donde la temperatura es medida a una distancia constante r de la fuente lineal de calor. Según Klaus et al [131], la variación de la temperatura en la muestra a la distancia r , en función del tiempo para una fuente lineal continua de calor en un medio infinito, homogéneo e isotrópico está dada por la expresión:

$$T(r, t) = T_0 + \frac{\dot{q}}{4\pi k_e} \ln\left(\frac{4\alpha t}{r^2 \gamma}\right) \quad (53)$$

Donde T_0 es la temperatura inicial, \dot{q} es el calor disipado por unidad de longitud de la fuente, α es la difusividad térmica de la muestra y γ es la constante de Euler ($\ln(\gamma) = 0.5772$).

Luego reemplazando a $\dot{q} = \frac{IV}{L}$, donde V e I son la diferencia de potencial (voltios) y la resistencia (ohmios) que pasan por la fuente de calor de longitud L , en la ecuación (53) tenemos:

$$T(r, t) = T_0 + \frac{VI}{4\pi L k_e} \ln\left(\frac{4\alpha t}{r^2 \gamma}\right) \quad (54)$$

Por lo tanto, de la ecuación (54), se puede determinar la conductividad térmica efectiva de la muestra a partir del ajuste multi-paramétrico del comportamiento de la temperatura en función del tiempo, para una posición r dada, conociendo el valor de la difusividad térmica para la muestra.

Otros trabajos que permiten hallar la conductividad térmica efectiva de materiales porosos son los presentados por Blackwell [123], Latifa et al [118] y Anthony J. et al [132]. En éstos se realiza el análisis del comportamiento de la temperatura de la fuente de calor en función del tiempo a través de la expresión:

$$T(t) = A \ln(t) + B + \frac{1}{t} [C \ln(t) + D] \quad (55)$$

Donde B, C y D son constantes y $A = \frac{Q}{4\pi k_e}$ con Q el calor producido por unidad de longitud, que para el caso de la resistencia caliente se expresa en términos de la corriente (I) y del voltaje (V) suministrados a ésta. Luego $Q = \frac{IV}{L}$.

Si en la ecuación (55) se hace un cambio de variable dado por $x = \ln(t)$, ésta presentará el comportamiento de la temperatura en función del $\ln(t)$ quedando de la forma:

$$T(t) = Ax + B + \frac{1}{e^x} [Cx + D] \quad (56)$$

Luego del ajuste a los datos experimentales de la temperatura en función del $\ln(t)$ se puede hallar el valor de A y de éste hallar la conductividad térmica efectiva k_e a través de la expresión:

$$k_e = \frac{IV}{4\pi LA} \quad (57)$$

Según Touloukian et al. [133], los métodos experimentales para determinar la conductividad térmica en materiales los clasifica generalmente en dos categorías, los de flujo estable o estacionarios y en métodos de flujo no estable o transitorio. El de flujo de calor radial y el de la placa caliente aislada son ejemplos de las técnicas en estado estacionario, mientras que el método del alambre caliente, el láser pulsado (flash laser) son ejemplos de técnicas en estado transitorio [134]. Las comparaciones de varias técnicas en estado transitorio son presentadas por Mathis [135], en las cuales se incluyen los métodos 3ω , el de la técnica fotoacústica [136], y el de las ondas térmicas [137] entre otros.

A continuación, se describen algunos métodos experimentales desarrollados para determinar la conductividad térmica de materiales en general.

Métodos con flujo de calor estable o en estado estacionario

En esta parte se describen algunos métodos o técnicas experimentales utilizadas para hallar la conductividad térmica de materiales en estado

estacionario, es decir donde no se considera la dependencia del tiempo en el flujo de calor a través de la muestra.

- **Métodos de flujo de calor longitudinal.**

Estos se basan en la ecuación de conducción de calor unidimensional para una pared plana, la cual según Cengel Y. [130] esta dada por:

$$k = \frac{-q\Delta x}{A\Delta T} \quad (58)$$

Donde k es la conductividad térmica promedio correspondiente a la temperatura $\frac{1}{2}(T_1 + T_2)$; $\Delta T = T_2 - T_1$ con $T_1 > T_2$; $\dot{Q} = q$, es la cantidad de calor por unidad de tiempo; A simboliza el área de la sección transversal de la muestra; Δx es el espesor de la muestra o distancia entre los puntos de temperaturas T_1 y T_2 .

Dentro de esta categoría de metodos expereimentales estan:

Método de la barra, dicho método es adecuado para buenos conductores como el óxido de berilio y para rangos no muy altos de temperaturas, es muy usado para la mayoría de mediciones a temperatura ambiente. Para la determinación del gradiente de temperatura, la muestra utilizada es relativamente larga, tal que se produzca una caída apreciable de temperatura a lo largo de la muestra (barra) para tener mediciones precisas. Una fuente de calor a temperatura constante se aplica a un extremo de la barra permitiendo que fluya el calor axialmente a través de la barra llegando al otro extremo donde hay un sumidero de calor a temperatura más baja y constante. Las

pérdidas o ganancias de calor radial de la barra son despreciadas en este método. Para calcular la conductividad térmica efectiva según este método, se usa la ecuación (58), teniendo cuidado en medir la razón de flujo de calor hacia adentro y/o hacia fuera de la barra, el área de la sección transversal, las temperaturas en al menos dos puntos a lo largo de la barra y la distancia entre esos dos puntos de temperatura.

Método de la placa o disco. Peirce B. O y Wilson R. W. [138] describen los primeros análisis matemáticos del método de la placa o disco en 1898, encontrando que si el radio de la muestra es cinco veces más largo que el radio de la sección central (fuente de calor), cuyo grosor es igual al radio, la temperatura en cualquier punto dentro de la zona central no diferirá sensiblemente de la temperatura correspondiente a un punto en un disco infinito del mismo grosor y con la mismas temperaturas.

Este método es adecuado para pobres conductores y aislantes. Es similar al método de la barra, excepto que la razón entre la longitud de la muestra y el radio se reduce a una pequeña fracción.

La geometría de la muestra es favorable para pobres conductores, porque la menor proporción entre la longitud ahora menor de la muestra y su ancho, proporciona también una menor proporción entre las pérdidas de flujo lateral y las pérdidas longitudinales.

El cálculo de la conductividad térmica se realizará usando la expresión (58). Donde la razón de flujo de calor se halla a partir de la potencia eléctrica de la fuente que proporciona el calor. Las temperaturas se miden generalmente con termocuplas insertadas en la muestra o dispuestas en ranuras sobre la superficie de la misma. Las pérdidas laterales (dirección radial) pueden

reducirse utilizando aisladores de calor o bien utilizando una muestra grande de la cual sólo se necesita un área central relativamente pequeña para las mediciones.

Métodos comparativos, entre los primeros métodos comparativos, con flujo estable, se encuentran los realizados por Ingen-Hausz [139], barras de diferentes metales fueron cubiertas con cera y posteriormente calentadas uniformemente a una misma temperatura en un baño de agua caliente o aceite.

En éste método una muestra de referencia de conductividad térmica conocida, es colocada en serie con la muestra desconocida, luego se hace pasar aproximadamente la misma razón de flujo de calor a través de ambas. Con estas condiciones ideales la conductividad térmica de la muestra se halla a partir de:

$$k = k_r \frac{A_r (\Delta T / \Delta X)_r}{A (\Delta T / \Delta X)} \quad (59)$$

Donde el subíndice r designa la muestra de referencia. Las demás variables conservan su significado.

Dentro de estos métodos comparativos, también se usan el de la placa o disco, ésta configuración fue reportado por primera vez por Christiansen en 1881 [140], en el cual comparaba la conductividad térmica de líquidos con el aire. Es un método adecuado para malos conductores o dieléctricos, es similar al método de la barra, excepto que ahora la muestra desconocida y la muestra de referencia son ahora colocadas entre una placa caliente y otra fría. Las muestras como en el método comparativo de la barra, son colocadas en serie entre una placa caliente y otra fría. La misma ecuación (59) se aplica entre dos

materiales diferentes para hallar la conductividad térmica. Pierce y Wilson [138], usaron éste método para medir la conductividad térmica de baldosas de mármol con placas de cristal como material de referencia para comparar.

Métodos combinados, mezclan los métodos absolutos con los métodos de comparación. En éstos, la razón de flujo de calor a través de la muestra de referencia y la muestra colocadas en serie, se puede calcular a partir de un calorímetro de flujo de agua o de la potencia eléctrica suministrada a la fuente de calor.

El método original de la barra de Forbe's, [141], consistía de dos experimentos separados. El primero es calórico o estático y el segundo de enfriamiento o dinámico. Se tiene en cuenta las pérdidas de calor por convección y radiación a temperatura ambiente constante.

La ecuación a utilizar en este método para hallar la conductividad térmica se deduce de la ecuación (58), donde se reemplaza $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ por $\frac{dT}{dx}$, luego derivando q respecto a x , y despejando la conductividad térmica tenemos:

$$k = -\frac{1}{A} \frac{dq}{dx} \frac{1}{d^2T/dx^2} \quad (60)$$

El experimento estático suministra valores para $\frac{d^2T}{dx^2}$ y el experimento dinámico la pérdida de calor por unidad de tiempo y unidad de longitud $\frac{dq}{dx}$, que se calcula de $\frac{dq}{dx} = A\rho c \frac{dT}{dt}$, donde $\frac{dT}{dt}$ es la razón de enfriamiento y ρc

es el calor específico por unidad de volumen.

- **Métodos de flujo de calor radial.**

Existen diferentes configuraciones para medir el flujo de calor radial, las cuales basan principalmente sobre la geometría de la muestra. Una revisión comprensiva de los métodos de flujo de calor radial fue hecha por McElroy y Moore [142].

Método cilíndrico. Utiliza un cilindro circular recto con un agujero central longitudinal el cual contiene o bien un calentador o bien un sumidero de calor dependiendo de si el flujo sea desde el centro o hacia el centro. El uso de éste método fue reportado inicialmente por Callendar y Nicolson [143] en 1897 para la medición de la conductividad térmica de hierro fundido y acero al carbón, donde usaron la expresión para hallar la conductividad térmica dada por:

$$k = \frac{q \ln(r_2 - r_1)}{2\pi L(T_1 - T_2)} \quad (61)$$

Métodos esférico y elipsoidal. En el método de la esfera la fuente de calor es completamente encerrada dentro de la muestra, la cual es de forma esférica, para obtener en el material un flujo radial sin pérdidas. Teóricamente éste método es ideal, sin embargo hay dificultades prácticas para fabricar una fuente de calor esférica tal que el calor fluya radialmente en la muestra. La expresión matemática usada en este método esta dada por:

$$k = \frac{q(1/r_1 - 1/r_2)}{4\pi(T_1 - T_2)} \quad (62)$$

El método del elipsoide es similar pero con algunas ventajas sobre el esférico, fue desarrollado por un grupo de investigadores del MIT en 1954. La ventaja sobre la esfera es que las superficies isotérmicas cerca al plano del eje menor de la elipse son lo bastante planas para permitir el uso de termocuplas sin sus efectos negativos. Se utiliza la ecuación:

$$k = \frac{q}{8\pi a(T_1 - T_2)} \times \ln \left[\frac{\sqrt{(a^2 + r_2^2)} - a}{\sqrt{(a^2 + r_2^2)} + a} \cdot \frac{\sqrt{(a^2 - r_1^2)} + a}{\sqrt{(a^2 - r_1^2)} - a} \right] \quad (63)$$

Donde a representa el eje menor de la elipse, r_1 y r_2 son dos valores sobre el eje menor.

Métodos de la esfera y cilindro concéntricos. Estos métodos son usados principalmente para la medición en polvos, fibras y otros materiales menos compactos. La muestra es colocada como relleno entre las dos esferas o cilindros concéntricos y la esfera o cilindro interno actúa como fuente o sumidero de calor. En cilindros concéntricos los extremos son sellados para prevenir flujo axial de calor.

El método de la esfera concéntrica por primera vez fue utilizado por Péclet y reportado en 1860 con la esfera interna llena con agua caliente como fuente de calor. No obstante, no se reseñan condiciones de flujo estable en sus mediciones.

El método del cilindro concéntrico fue usado por Stefan y reportado en 1872 [144] en la medición de gases. Fue más tarde adoptado para la medición en materiales menos compactos.

Método del plato de Sénarmont's, usó el método del plato de flujo radial de calor para determinar la anisotropía en la conductividad térmica de sustancias cristalinas. No obstante, éste método no brinda los valores absolutos de la conductividad térmica y además no se prevén pérdidas por calor axial. En este método la muestra en forma de disco delgado es cubierto con cera y en su centro hay un agujero donde se coloca un tubo o filamento de plata el cual sirve de fuente calor. Al derretirse la cera en diferentes direcciones forma un diseño continuo y el valor de la conductividad depende de la dirección. Para sustancias isotrópicas la forma de la figura es un círculo y para sustancias anisotrópicas es una elipse. Para el caso de sustancias anisotrópicas las conductividades térmicas varían a lo largo de los ejes a y b de la elipse de la siguiente forma:

$$\frac{k_a}{k_b} = \left(\frac{a}{b}\right)^2 \quad (64)$$

Método comparativo del cilindro concéntrico. Este método ha sido usado para la medición en materiales especiales tales como aquellos que son radiactivos o reactivos y no para materiales ordinarios, debido a que aquellos no presentan mayores ventajas para ser usados en los métodos absolutos.

Un típico aparato de esta clase consiste de una muestra cilíndrica la cual está rodeada por un cilindro concéntrico como muestra de referencia de conductividad térmica conocida. Un agujero central coaxial al eje longitudinal en la muestra, contiene una fuente de calor que suministra el flujo radial de calor para ambas piezas. La conductividad térmica se determina de la expresión:

$$k = k_r \frac{(T_3 - T_4) \ln(r_2 / r_1)}{(T_1 - T_2) \ln(r_4 / r_3)} \quad (65)$$

Donde k_r es la conductividad térmica de la muestra de referencia; T_1 , T_2 , T_3 y T_4 son las temperaturas medidas en las posiciones r_1 , r_2 , r_3 y r_4 respectivamente.

Una ventaja consiste que la muestra de referencia sirve como medio contenedor de sustancias radiactivas o reactivas, razón por la cual esta técnica es usada para este tipo de muestras.

Método comparativo del disco. Robinson, 1962 [145], utilizó este método para mediciones comparativas sobre materiales aislantes, en este método, se emplea el flujo de calor radial hacia dentro desde una fuente ubicada en el borde de un disco circular de conductividad térmica y espesor conocido, este disco se coloca entre dos materiales (muestras), las cuales a su vez quedan entre platos circulares fríos a temperatura constante conocida. En el disco central el calor fluye radialmente desde el borde hacia el centro, en este punto el calor se transfiere longitudinalmente a través de las áreas transversales de las dos muestras y de los dos platos fríos. Como resultado la temperatura de estado estable en el plato central decrece de la periferia hacia el centro y la razón de decrecimiento depende de la conductividad térmica de las muestras. La conductividad térmica de la muestra se halla a partir de la conductividad térmica del disco (muestra conocida), su espesor, de las temperaturas de los platos fríos y del disco en su centro y en un radio apropiado.

Métodos de calentamiento eléctrico directo. En estos métodos el calentamiento (fuente) lo proporciona la corriente eléctrica que atraviesa el

material. Por tanto el ensayo se limita a materiales buenos conductores. Además la medición de k queda expresada en términos de la conducción y propiedades eléctricas y no se obtiene directamente. Difiere del método termoeléctrico, ya que en éste, el paso de la corriente por el material utiliza efecto Peltier mientras que el efecto Joule se utiliza en el calentamiento eléctrico directo.

Método del alambre o barra cilíndrica. En este método la muestra tiene la forma de barras, alambres delgados o tubos para el paso regulado de la corriente eléctrica y la medición de diferencias de potencial y temperaturas para calcular la conductividad térmica. Las diferentes variantes pueden ser divididas en dos categorías que se describen a continuación:

- Método de flujo de calor longitudinal. En éste método la barra está bien aislada para prevenir pérdidas por flujo radial tal que el calor generado por el efecto joule fluya hacia los dos extremos. Originalmente fue desarrollado por Kohlrausch [146]. La expresión usada para hallar este parámetro termofísico esta dada por:

$$k = \frac{1}{8\rho} \frac{(V_1 - V_3)^2}{(T_2 - T_1)} \quad (66)$$

Donde ρ es la resistividad eléctrica; V_1 y V_3 son los potenciales eléctricos en puntos lineales 1 y 3 de la muestra, estando el punto 2 en la mitad de ambos; T_1 y T_2 son las temperaturas en los puntos 1 y 2.

- Método de aproximación de la barra delgada. En su forma general éste modelo usa un largo filamento delgado calentado eléctricamente en vacío y permite ambos, la conducción de calor longitudinal y la transferencia de calor

lateral por radiación. Esta aproximación implica que las temperaturas y potenciales en todos los planos normales al eje longitudinal de la muestra son uniformes mientras que, las diferencias en la dirección radial son despreciables. Worthing fue el primero en utilizar éste sistema en 1914, para mediciones sobre filamentos en forma de u a temperaturas incandescentes.

Hay muchas variantes de éste método, todas con más o menos diferencias en los diseños experimentales, suposiciones matemáticas, y/o técnicas computacionales.

Método de la barra rectangular. El proceso fue desarrollado por Longmire [147], y es una variante geoméricamente deformada del método de flujo radial. La muestra utilizada es una barra larga rectangular. Esta geometría especial de la muestra permite que todas las mediciones de temperaturas sean hechas sobre la superficie del cuerpo. Como éste es calentado eléctricamente al vacío, las pérdidas de calor por radiación establecen un gradiente radial de temperatura y la temperatura en la línea de centro de la cara más ancha será mayor que la temperatura en la línea de centro de la cara más angosta.

Método termoeléctrico. Fue desarrollado por Borelius [148] y reportado en 1917 para la medición combinada del calor de Peltier y la conductividad térmica del mismo material, y es particularmente aplicable en materiales termoeléctricos. La muestra es sostenida entre dos contactos metálicos a través de los cuales pasa una pequeña corriente. El calor de Peltier, ocurre en uno de los extremos y el enfriamiento Peltier ocurre en el otro, produciéndose así un gradiente de temperatura a lo largo del material de prueba.

La conductividad térmica puede calcularse de la razón del calor producido de

Peltier (πI) (siendo π el coeficiente de Peltier), la diferencia de temperatura entre los extremos ΔT , A el área de la sección transversal y L la longitud, usando la expresión:

$$k = \frac{\pi I L}{A \Delta T} \quad (67)$$

Donde $\pi = S T$, siendo S el coeficiente de Seebeck, π puede determinarse por la medición del coeficiente de Seebeck a partir de la diferencia de potencial entre los extremos después que la diferencia de temperatura ΔT sea estable.

Cuando la corriente eléctrica pasa directa a través de la muestra, el calor por efecto Joule ocurre, el cual puede hacerse insignificante en un material termoeléctrico eligiendo la corriente lo suficientemente pequeña, porque la producción de calor por efecto Joule es proporcional a I^2 mientras que el calor producido por efecto Peltier es proporcional a I , donde el efecto por calor Thomson generalmente es pequeño.

Método de comparación térmica. Fue desarrollado por Powell [149] entre 1957 a 1969, y es un método comparativo simple para la rápida y fácil medición de la conductividad térmica.

La parte esencial de la comparación térmica, consiste en una sonda aislada con una punta proyectada. Esta sonda está integrada a un depósito térmico el cual es mantenido a una temperatura de 15 a 20 grados por encima de la temperatura del cuarto. Una termocupla de superficie se conecta a la punta de la sonda y al depósito a fin de medir las diferencias de temperaturas en éstos dos puntos. Ya en funcionamiento la sonda es colocada sobre la superficie del

material de prueba. La punta de la sonda es de conductividad térmica conocida k_1 y está originalmente a temperatura T_1 al igual que la superficie del material de prueba de conductividad térmica k_2 siendo la temperatura del cuarto T_2 . La temperatura de la punta de la sonda rápidamente cae a un valor intermedio de temperatura T dado por:

$$T_1 - T = (T_1 - T_2) \left(\frac{k_2}{k_1 - k_2} \right) \quad (68)$$

Esta diferencia de temperaturas es registrada directamente por la termocupla después que un breve período, de uno a dos segundos, han transcurrido.

Se toman lecturas de temperatura con una serie de muestras de conductividad térmica conocida y del ensayo se obtiene una curva de calibración. La conductividad térmica de una muestra desconocida se puede determinar a partir de una nueva lectura de temperatura y la curva de calibración.

Métodos con flujo de calor transitorio

En estos sistemas la distribución de temperatura varía con el tiempo. La razón de cambio de temperatura en ciertas posiciones a lo largo del material es medida en el experimento y no la razón de flujo de calor. Estos métodos generalmente determinan la difusividad térmica, a partir de la cual la conductividad térmica puede ser calculada, con un conocimiento adicional de la densidad y el calor específico del material ensayado. Los métodos de flujo no estable caen en dos grandes categorías, los métodos de flujo de calor periódico y los de flujo de calor transitorio.

Métodos de flujo de calor periódico. En estos métodos el calor suministrado a la muestra es modulado de tal forma que se tenga un período fijo. El resultado es que la onda de temperatura que se propaga a través del material, con un mismo período, se va atenuando conforme avanza a lo largo del mismo. El primer método de flujo de calor periódico fue desarrollado por Ångstrom en 1861 [150] y complementado en 1863 [151]. En este método una fuente de calor capaz de producir variaciones de temperatura sinusoidal, fue colocada en el centro de una larga y delgada barra de muestra, donde la temperatura como función del tiempo se mide en dos posiciones apartadas (L) en cada extremo de la barra. De estas mediciones de temperatura-tiempo, de la velocidad v , de la amplitud disminuída δ en la onda de temperatura, se puede calcular la difusividad térmica (α) a partir de la expresión:

$$\alpha = \frac{vL}{2 \ln \delta} \quad (69)$$

El método Ångstrom el cual usa barras largas tiene sus limitaciones. En algunos casos, la muestra en forma de barras longitudinales no está disponible y en otros, tales como en la mediciones en conductores pobres a altas temperaturas, conservar el calor para prevenir pérdidas laterales de calor en una varilla longitudinal puede ser difícil.

Otra técnica que utiliza flujo de calor periódico es el método de flujo de calor radial, en éste la muestra en forma de cilindro es calentada por una fuente capaz de producir una temperatura periódica, o bien en el eje o bien en la circunferencia, y las variaciones de temperatura radial y el tiempo son medidas. La difusividad térmica puede calcularse, desde los cambios de fase de las oscilaciones de temperatura o con las variaciones de la amplitud en función de la frecuencia.

Tanasawa [152], usó en 1935 éste método para medir la conductividad térmica sobre materiales húmedos. En este caso, una temperatura sinusoidal fue producida sobre la superficie de una muestra cilíndrica, y la temperatura a diferentes distancias radiales fue medida para calcular la difusividad térmica.

Métodos longitudinal y radial de flujo de calor transitorio. Estos métodos fueron por primera usados por Neumann y reportado en 1862 [153] y 1863 [154]. En estas experiencias, uno de los extremos de la barra fue calentado con una flama hasta obtenerse una temperatura de estado de equilibrio. La flama se retira súbitamente y las temperaturas en dos posiciones, a lo largo de la barra, fueron medidas como función del tiempo. La difusividad térmica puede ser calculada a partir de estas mediciones. Para la medición en conductores pobres, Neumann uso otro método, en el cual un cubo o una esfera fueron calentados uniformemente hasta alta temperatura y entonces se permitió que se enfriase hasta la temperatura ambiente. La temperatura en la superficie y en el centro fue medida como una función del tiempo.

Método de flujo de calor longitudinal. Es similar al método de flujo periódico de calor longitudinal y se divide en dos categorías: aquellos que utilizan una barra larga y los que utilizan un pequeño plato (o disco).

Barra larga. Métodos en los cuales el extremo de una barra larga, la cual está inicialmente a temperatura uniforme, se somete a pequeños pulsos de calor y se registra la temperatura como función del tiempo, para dos o más posiciones a lo largo de la barra, Penniman [155].

Plato o disco pequeño. Experiencias en las cuales, los métodos de flujo de calor transitorio utilizan como muestra un pequeño plato o disco han sido desarrollados por Fitch [156] y Cutler [157], entre otros.

Otro de los métodos de flujo de calor transitorio es el **método flash**. Aunque éste método es una variante del método anterior, ya que utiliza la geometría de un pequeño disco delgado como muestra, donde a través de una fuente de energía térmica es calentada una de las superficies del disco de la muestra en un intervalo de tiempo corto, en comparación al tiempo requerido para que el flujo resultante de calor transitorio se propague a través de la muestra. Este método fue desarrollado por Parker et al. [158].

En la práctica, una fuente de calor tal como un tubo de flash o un láser suministran un pulso instantáneo de energía a la cara frontal de un disco delgado de muestra y la temperatura como función del tiempo en la cara posterior es automáticamente medida. La difusividad térmica está dada por el espesor de la muestra L , y un tiempo específico $t_{1/2}$ en el cual la temperatura de la cara anterior alcanza la mitad de su valor máximo, y se calcula de acuerdo a:

$$\alpha = 1.37L^2 / \pi^2 t_{1/2} \quad (70)$$

Método de la fuente de calor lineal. Usado para la medición sobre materiales cerámicos. Este método es adecuado para la medición en materiales poco compactos como los polvos.

En la práctica, un largo alambre caliente delgado sirve como fuente de calor lineal, el cual se incrusta en la muestra inicialmente a temperatura uniforme. La fuente de calor suministra a la muestra calor constante, por unidad de longitud y tiempo, y la temperatura en un punto de la muestra es registrada como una función del tiempo, determinándose la conductividad térmica usando la expresión [133]:

$$k = \frac{q}{4\pi(T_2 - T_1)} \ln \frac{t_2}{t_1} \quad (71)$$

Donde $T_2 - T_1$ es la diferencia de temperaturas entre los tiempos t_2 y t_1 respectivamente y q es el flujo de calor por unidad de longitud de la fuente.

Método de la fuente de calor en movimiento. Utiliza un estado cuasi estable de distribución de temperatura en un muestra tubular larga calentada por una fuente de calor móvil de intensidad constante. Como la fuente se acerca y se aleja, cada punto en la muestra está sujeto a una subida y caída de temperatura. Cuando la fuente pasa sobre la muestra, la temperatura de un punto alejado de los extremos es registrada como función del tiempo. De este registro, se grafica una curva logarítmica de la variación de temperatura versus tiempo, de donde se obtienen las pendientes de los puntos de alta temperatura (m_a) y de baja temperatura (m_b), los cuales son utilizados con la velocidad de la fuente de calor (v) para hallar la difusividad térmica de la muestra a través de la expresión [133]:

$$\alpha = \frac{v^2}{m_a + m_b} v \quad (72)$$

Método comparativo. Un método comparativo con flujo transitorio fue desarrollado por Hsu [159] en 1957, en cual dos juegos idénticos de bloques compuestos son usados. Cada juego consta de la muestra de prueba y la muestra de referencia, ésta de propiedades conocidas. Inicialmente los dos juegos son calentados separadamente a temperaturas uniformes y diferentes y luego súbitamente se pone en contacto, registrándose la temperatura de transición, entre los planos en contacto de la muestra en estudio y la muestra

de referencia correspondiente a cierto tiempo, hallándose la difusividad térmica de la muestra desconocida.

Método del disco caliente (hot disk). Conocida también como la técnica de la fuente plana transitoria (TPS) de calor, es ampliamente usada para determinar las propiedades térmicas de materiales, y fue desarrollada por Gustaffson en 1991 [160]. El principio básico de esta técnica consiste en usar una fuente plana de calor (sensor), formada por una serie de líneas o anillos circulares concéntricos como se presenta en la figura 25, el cual es colocado entre dos muestras iguales a medir (tipo sándwich) (ver figura 25). El sensor genera un pulso constante de calor que por efecto Joule se difunde hacia ambos lados en el interior de la muestra. Luego el perfil de temperatura en el interior de la muestra es registrado en función del tiempo. La forma del perfil de temperatura depende de parámetros como: potencia eléctrica suministrada al sensor, radio, número de anillos concéntricos y propiedades térmicas del material del cual está elaborado el sensor [161].

El modelo teórico de este método, es basado en el análisis tridimensional del flujo de calor en el interior de la muestra, el cual es considerado como un medio infinito, si el tiempo transitorio es registrado antes que la onda térmica caiga en las fronteras de la muestra. Según Bashir M. Suleiman [162], la resistencia del sensor en función del tiempo durante el proceso de medida puede ser expresado por:

$$R(t) = R_o [1 + \xi \Delta T(t)] \quad (73)$$

Donde R_o ($\approx 4\Omega$ a temperatura ambiente) es la resistencia del sensor antes de iniciar el proceso de medida, ξ es el coeficiente de temperatura del sensor (

$\approx 4 \times 10^{-3} K^{-1}$ a temperatura ambiente) y $\Delta T(t)$ es el incremento de la temperatura en función del tiempo en la muestra. El cual puede ser definido por la ecuación (74) y (75), en función del tiempo, la potencia eléctrica de salida para el sensor (φ_o), el número de anillos concéntricos (n), la conductividad térmica efectiva de la muestra (k_e) y la función de forma $D_n(\tau)$, con $\tau = \sqrt{\frac{\alpha t}{r_o^2}}$ el tiempo característico, r_o el radio del sensor y α la difusividad térmica de la muestra [160].

$$\Delta T(t) = \frac{\varphi_o}{\pi/2 r_o k_e} D_n(\tau) \tag{74}$$

$$D_n(\tau) = \left[[n(n+1)]^{-2} \int_0^\tau \sigma^{-2} d\sigma \right] \left[\sum_{l=1}^n l \sum_{k=1}^n k \exp\left(-\frac{l^2 + k^2}{4n\sigma^2}\right) I_0\left(\frac{lk}{2n^2\sigma^2}\right) \right] \tag{75}$$

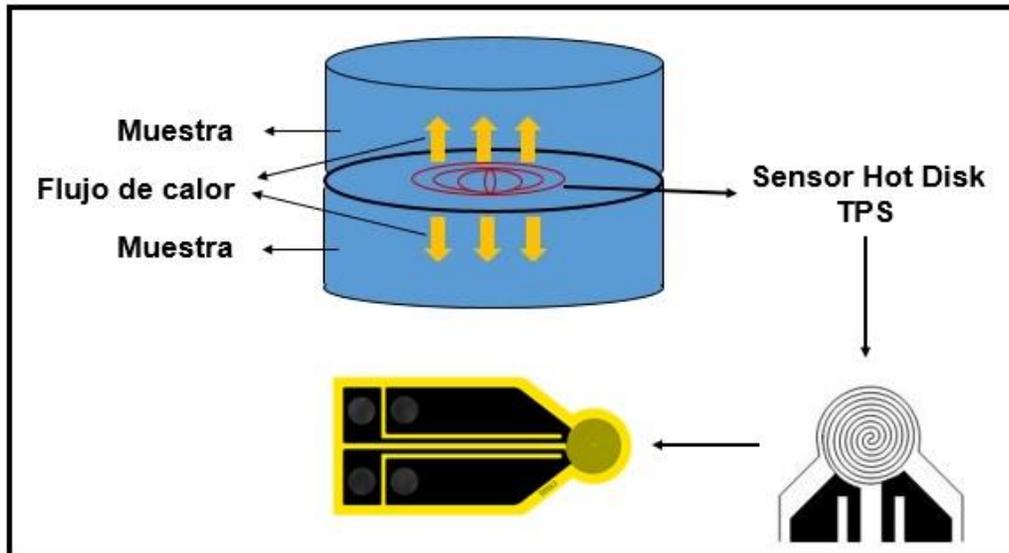


Figura 25. Principio básico de configuración de la técnica TPS. Fuente: adaptada de la referencia [162]

En la ecuación (75), I_0 es la función de Bessel modificada de primer tipo y orden cero [160].

Luego mediante ajuste lineal a los datos experimentales entre $\Delta T(t)$ y $D_n(\tau)$, se obtiene la pendiente (m), la cual como lo reporta Yves et al [161] está dada por $m = \frac{1}{D_n(\tau)}$, que al remplazarse en la ecuación (74), se puede obtener la

conductividad térmica efectiva de la muestra (k_e) mediante la siguiente expresión:

$$k_e = \frac{\varphi_o}{\pi^{3/2} r_o \Delta T(t)} D_n(\tau) = \frac{\varphi_o}{\pi^{3/2} r_o m} \quad (76)$$

En el siguiente capítulo se hace uso de esta técnica para determinar la conductividad térmica efectiva a temperatura ambiente de cerámicas porosas, que fueron conformadas por proceso de colado a partir de mezclas de arcillas caoliníticas, tierras diatomáceas y carbonato de calcio.

CAPITULO IV.

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA EFECTIVA DE CERÁMICAS POROSAS A BASE DE CAOLÍN Y TIERRAS DIATÓMACEAS

En esta parte del trabajo, se describe el proceso de elaboración de probetas de cerámicas porosas usando mezclas de caolines, tierras diatomáceas y carbonatos de calcio, las cuales fueron elaboradas por colado en moldes de yeso escayola, y sinterizadas a temperatura máxima de 950 °C, con el objetivo de medir experimentalmente la conductividad térmica efectiva (k_e) a temperatura ambiente de las muestras usando la técnica de la fuente plana transitoria de calor (TPS), o disco caliente (Hot Disk). También se determinarán propiedades físicas de las muestras como la densidad, porcentaje de absorción de agua, la superficie específica y volumen de poro. Posteriormente se realizará un análisis de k_e en función de las propiedades físicas medidas, a la luz de referentes teóricos revisados.

Materiales y métodos

Para la conformación de las muestras, se establecieron mezclas con diferentes porcentajes en peso de caolín, tierras diatomáceas y carbonatos de calcio, con el objeto de tener probetas de porosidades y densidades variadas. En la tabla 6, se describen las mezclas con los porcentajes en peso de cada uno de los minerales. Se aprecia que la concentración de diatomita vario del 90% al 30% por ciento, mientras que la del caolín fue entre el 10 y el 90 %, así mismo se observa que la concentración del carbonato de calcio se mantuvo constante en un 10% de acuerdo con lo reportado por Nandi, Uppaluri y Purkait (2008) [163].

Tabla 6. Mezclas establecidas para elaborar las cerámicas porosas

MUESTRA	DIATOMITA (% en peso)	CAOLIN (% en peso)	% CaCO₃ (% en peso)
G	90	-	10
A	80	10	10
B	70	20	10
C	60	30	10
D	50	40	10
E	40	50	10
F	30	60	10
H	-	90	10

Los polvos de diatomita, caolín y carbonatos de calcio (CaCO₃) pasante malla 500 (tamaño de partícula $\leq 25 \mu\text{m}$), fueron suministrados por Minerales Boyacá Ltda.

El proceso de conformado de las muestras, se realizó por el método de colado en moldes de yeso, de configuración cilíndrica con diámetro de 52 mm y espesor 15 mm (ver figura 26) aproximadamente.

Para la elaboración de la barbotina se utilizó silicato de sodio como defloculante y se empleó un floculador E&Q Referencia F6 300T a 200 rpm, para mezclar los componentes. Se utilizó una relación 1:1 entre la concentración de los polvos cerámicos y agua destilada, manejándose una base de 1000 g de masa seca para calcular los porcentajes de los polvos en la mezcla, así mismo se usó silicato de sodio para deflocular la barbotina, cuya concentración varió en un rango del 0.5% al 2,1%, incrementándose a medida que se aumentaba la concentración de diatomita en la mezcla.



Figura 26. Imágenes del proceso de conformado de las muestras.

En la figura 26, se presentan imágenes del proceso de conformado de las probetas, donde se encontró un tiempo promedio de fraguado de las probetas de 10 minutos, una vez se retiran las muestras del molde, se inicia el proceso de secado a temperatura ambiente, luego en una estufa de circulación forzada

marca Memmert D-91126, a 110 ± 5 °C por lapso de 24 horas. El proceso de sinterización se realizó en una mufla marca Terrigeno MM80, con una rampa de calentamiento de 5 °C por minuto, la curva de cocción utilizada, se presenta en la Figura 27, en la cual se aprecia la temperatura máxima de 950°C por un tiempo de dos horas.

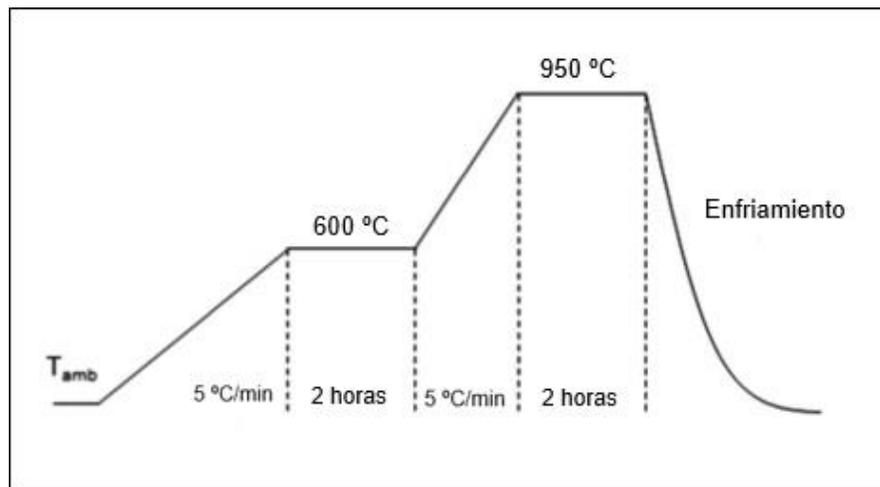


Figura 27. Curva de cocción utilizada en la sinterización de las muestras.

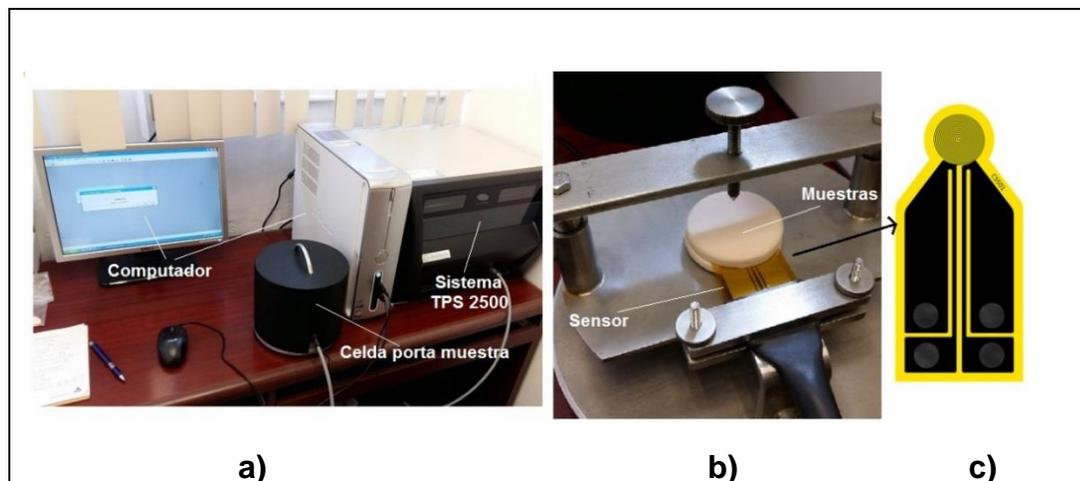


Figura 28. a) Sistema TPS 2500, b) ampliación del interior de la celda porta-muestra y c) imagen ampliada del sensor 5501. Fuente: Tomada en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN

La determinación de la conductividad térmica efectiva (k_e) de las muestras, se realizó mediante el equipo TPS 2500, el cual utiliza el principio físico de la fuente plana transitoria de calor (TPS), mediante el sensor de disco caliente (Hot Disk). En la figura 28, se presenta imágenes del sistema junto con una ampliación del interior de la celda porta-muestra, en la cual se aprecia como el sensor se coloca entre dos muestras iguales. El sensor utilizado fue el 5501 el cual está elaborado de Kapton, con $n=16$, y un radio de 6,403 mm (ver figura 28 c).



Figura 29. Sistema Quantachrome NOVA modelo 4200e. Fuente: Tomada en el Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del IPN

La determinación de la densidad, y porcentaje de absorción de agua se realizó según la norma NTC 4321-3. Mientras que la superficie específica, el volumen y tamaño promedio de poro fue medido usando Fisisorción de nitrógeno, para lo cual se usó el equipo marca Quantachrome NOVA modelo 4200e (ver figura 29). Según este sistema la muestra se coloca en el interior del porta-muestras, luego se hace vacío (desgasifica), posteriormente se ingresa pequeñas cantidades de gas nitrógeno. Las moléculas del gas se adhieren a la superficie de la muestra (adsorbente) formando una capa delgada que cubre toda la superficie de la muestra. El número de moléculas necesarias para cubrir la superficie del adsorbente (muestra) con una monocapa de moléculas adsorbidas puede ser estimado, y el área superficial calculada, utilizando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) [164].

Resultados y discusión

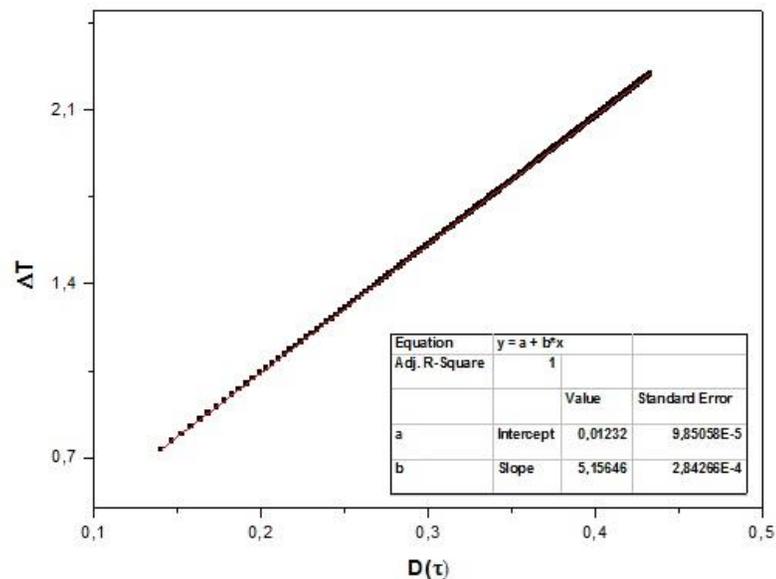


Figura 30. Ajuste lineal a los datos experimentales hallados usando el sistema TPS 2500 y el sensor 5501 para una muestra de parafina.

La calibración del sistema TPS2500, se realizó a temperatura ambiente ($T=23$ °C) con una muestra de parafina, usando el sensor 5501. En la figura 30, se presenta el ajuste lineal a los datos experimentales de la variación de la temperatura ΔT en función de $D(\tau)$, a partir del cual se determinó la pendiente, registrándose un valor de $m=5,15646$, luego reemplazándose este valor, el de la potencia eléctrica $\varphi_o=0.05$ W y el radio del sensor 5501 ($r_o=6,403\text{mm}=6,403\times 10^{-3}$ m) en la ecuación (76), se encontró un valor de $k_e = 0,27 \frac{\text{W}}{\text{m}^\circ\text{C}}$ para la muestra de parafina, que al compararse con el valor (0,24 W/m°C) reportado por Xavier P. et al. [165], se aprecia que son prácticamente iguales, lo cual garantiza que el sistema se encuentra calibrado.

Tabla 7. Conductividad térmica efectiva promedio a temperatura ambiente usando el sistema TPS 2500, para las muestras de cerámicas porosas de caolín diatomita.

Muestra	Mezcla Diatomita Caolín. Carbonato de Calcio Constante en 10% (% Wt)	Conductividad térmica efectiva promedio K_e (W/m°C)
G	90 -0	0,136 ± 0,003
A	80-10	0,145 ± 0,003
B	70-20	0,158 ± 0,002
C	60-30	0,170 ± 0,002
D	50-40	0,172 ± 0,001
E	40-50	0,190 ± 0,001
F	30-60	0,199 ± 0,001
H	0 -90	0,248 ± 0,001

En la tabla 7, se reporta el valor de la conductividad térmica efectiva promedio (k_e) a temperatura ambiente para cada una de las muestras. La potencia

utilizada para todas las medidas en el sistema TPS 2500 se mantuvo constante e igual a $\varphi_0 = 0,0493 \text{ W}$. En la figura 31 y 32, se presenta el ajuste lineal a los datos experimentales de ΔT versus $D(\tau)$, y el comportamiento de $D(\tau)$ en función del tiempo (t) para la muestra A (80-10) respectivamente. De éstas figuras, se aprecia que el coeficiente de correlación R^2 es prácticamente uno, y que dichos comportamientos están de acuerdo a lo reportado por Yves et al [161]. No se presentan las figuras para el ajuste de las demás muestras por tener el mismo comportamiento. Por otra parte, al comparar los resultados presentados en la tabla 7, con los reportados en la literatura por Aurelie Michot et al. [166], quienes hallaron valores de k_e a temperatura ambiente entre $0,18 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ y $0,27 \text{ W/m}^\circ\text{C}$, para cerámicas porosas a base caolines sinterizadas a temperaturas entre 700°C y 1050°C , podemos observar que los valores hallados se encuentran en el mismo orden de los reportados. También al compararse con lo reportado de k_e para cerámicas elaboradas de mezclas de diatomitas y cenizas volantes de carbón [167], y diatomitas y silicatos de sodio [168], caolines y diatomitas [169-171], quienes reportaron a temperatura ambiente para k_e valores como: $0,227 \text{ W/m}^\circ\text{C}$; $0,278 \text{ W/m}^\circ\text{C}$; $0,280 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ y $0,349 \text{ W/m}^\circ\text{C}$, se confirma que los valores son del mismo orden de magnitud de los reportados en la tabla 7. Lo anterior aporta confiabilidad a los valores de k_e hallados en este trabajo (ver tabla 7). Así mismo se observa que se produce una disminución de k_e , al incrementarse la concentración de tierra diatomácea en la muestra, lo cual es consistente con lo reportado para la densidad aparente de las muestras, y el porcentaje de absorción de agua (ver tabla 8), donde se evidencia que las muestras son más densas al aumentar la concentración de caolín y disminuir la de diatomita, de igual forma que el porcentaje de absorción de agua en la muestra se incrementa al aumentar la concentración de diatomita, lo anterior es consistente con lo reportado por Jang-

Hoon Ha, et al [171], Hossam Elden, et al. [172] y Wei Cao, et al [173], quienes afirman que al agregar concentración de diatomita a una mezcla cerámica, se incrementa la porosidad, lo cual trae como consecuencia una disminución de su densidad, un aumento de la porosidad y del porcentaje de absorción de agua, lo que hace posible la conformación de cerámicas porosas que pueden ser usadas en aplicaciones de microfiltración de líquidos entre otras.

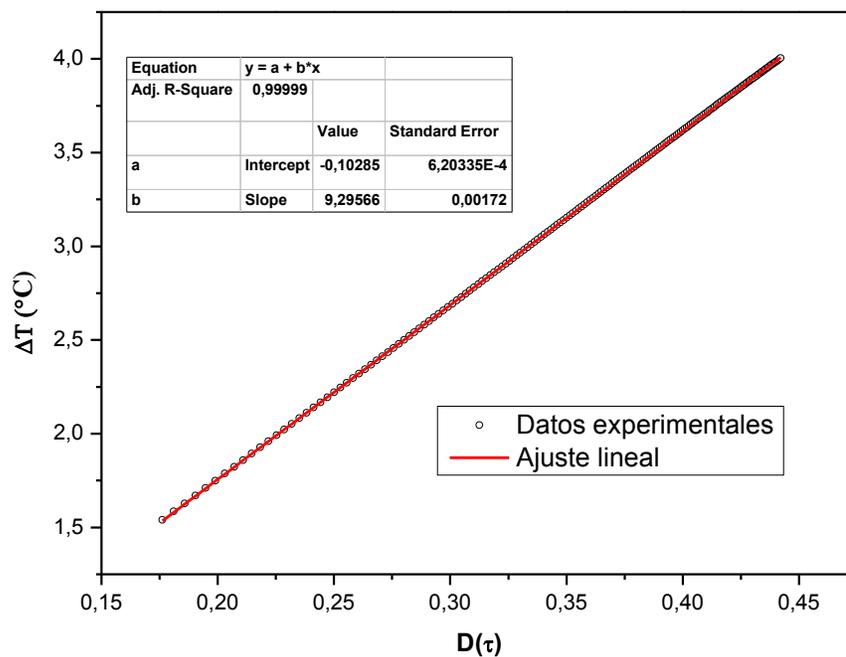


Figura 31. Ajuste lineal a los datos experimentales hallados usando el sistema TPS 2500 y el sensor 5501 para una muestra A (80% diatomita, 10% caolín y 10% Carbonato de calcio).

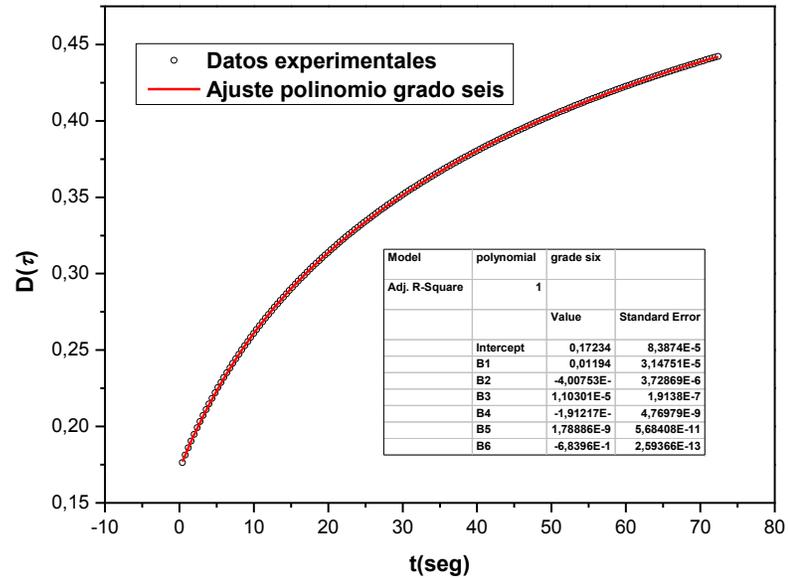


Figura 32. Comportamiento de $D(\tau)$ en función del tiempo (t) para una muestra A (80% diatomita, 10% caolín y 10% Carbonato de calcio).

Tabla 8. Densidad y porcentaje de absorción de agua para las muestras sinterizadas, según norma NTC 4321-3.

Muestra	Mezcla Diatomita Caolín. Carbonato de Calcio Constante 10% (% Wt)	Densidad (Kg/m ³)	Absorción agua (%)
G	90 -0	737,03 ±12,15	83,26 ± 3,15
A	80-10	747,07 ± 18,13	77,29 ± 2,54
B	70-20	834,30 ± 14,81	70,19 ± 4,58
C	60-30	848,52 ± 15,21	63,47 ± 3,27
D	50-40	950,76 ± 16,65	57,99 ± 2,52
E	40-50	985,93 ± 18,34	53,09 ± 4,34
F	30-60	1006,70 ± 19,15	50,79 ± 3,25
H	0 -90	1196,57 ± 18,14	32,62 ± 2,83

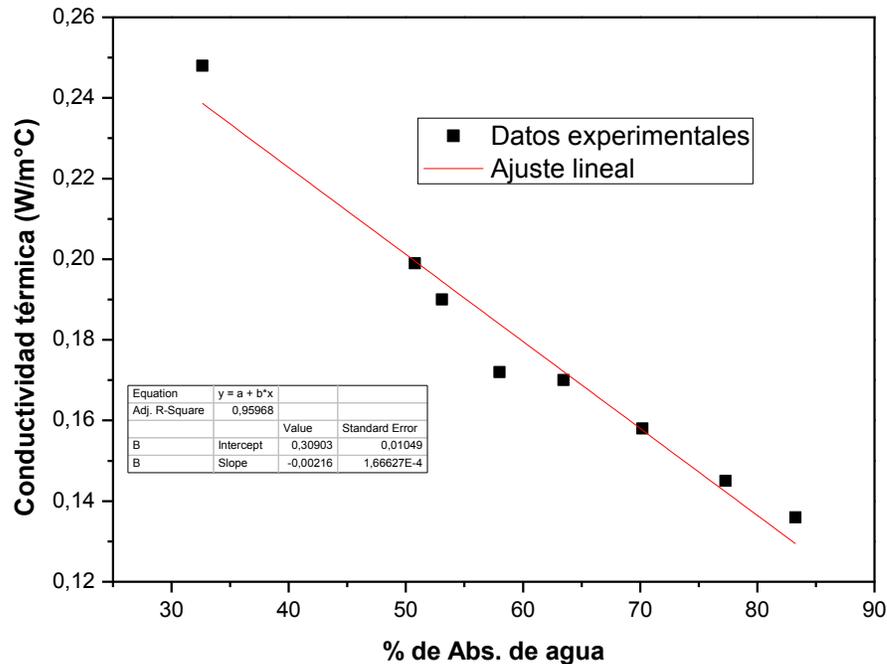


Figura 33. Conductividad térmica efectiva en función del porcentaje de absorción de agua para las muestras.

En la figura 33, se presenta el comportamiento de k_e en función del porcentaje de absorción de agua, ahora considerando que a mayor absorción de agua mayor es la porosidad presente en la muestra, se aprecia que k_e disminuye cuando se incrementa la absorción de agua, desde un valor de 0,248 hasta 0,136 W/m°C mientras que el porcentaje de absorción de agua aumenta de 32,62 a 83,26 %. Dicho comportamiento es similar a los reportados por Nait et al. [114], Jingjing et al. [174] y Gregorová E. et al. [175], quienes afirman que cuando la porosidad de la fase sólida de una cerámica disminuye, la conducción de calor aumenta drásticamente, mientras que la cantidad de calor

que se propaga en la fase gaseosa y la radiación térmica es menor, ya que el aire actúa como una barrera al flujo de calor debido a su bajísima conductividad térmica (0.026 W/m°C [176]).

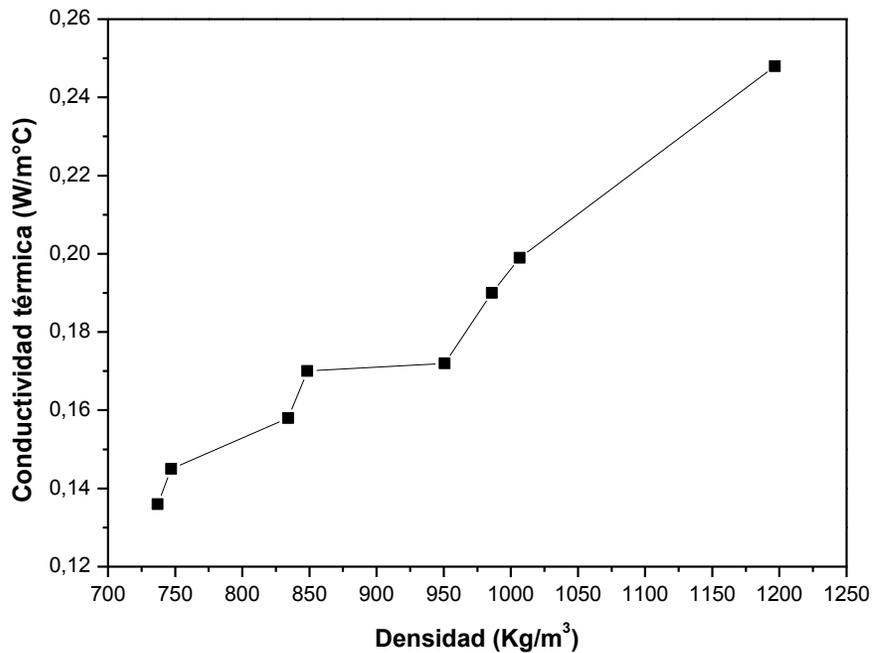


Figura 34. Conductividad térmica efectiva en función de la densidad para las muestras.

El comportamiento de la conductividad térmica efectiva para las muestras en función de la densidad aparente se presenta en la figura 34. Se aprecia que, al aumentar la densidad en la muestra, k_e aumenta, lo anterior es consistente pues a mayor densidad menor porosidad y por ende menos porcentaje de absorción de agua, y cantidad de aire en el interior de la muestra, así mismo se reafirma que las muestras más densas son aquellas donde hay menor concentración de diatomita, hecho que se explica por la dependencia que la

conductividad térmica tiene de la composición mineralógica y de la estructura de los materiales [172].

Los resultados del área superficial, radio y volumen promedio de poro, que fueron hallados para las muestras usando fisisorción de nitrógeno se presentan en la tabla 9, valores que se obtuvieron de las isotermas adsorción/desorción de nitrógeno usando el método de Brunauer, Emmetty Teller (BET). En la figura 35, se presenta la isoterma para la muestra G (9-0), mientras que las isotermas de todas las muestras se presentan en la figura 36. En éstas se observan cuatro secciones, la primera sección A, es interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor se va incrementando progresivamente a medida que aumenta la presión, la cual se caracteriza por tener un pendiente constante y su comportamiento es muy similar a un sólido macroporoso, la sección B describe el aumento drástico de la pendiente que está relacionado con el llenado de la porosidad por el gas hasta llegar a la presión de saturación, mientras que la sección C presenta la desorción o vaciado de los mesoporos acompañado de la formación de un ciclo de histéresis lo que señala la presencia de capilares de forma irregular, y por último la sección D que representa la desorción de las multicapas formadas en la sección A completando el ciclo de histéresis en el punto inicial [177]. Según el comportamiento de las isotermas (ver figura 35 y 36), estas representan isotermas tipo IV, las cuales se producen en muestras porosas (mesoporosas) con poros en el rango de 1,5 a 100 nm [178].

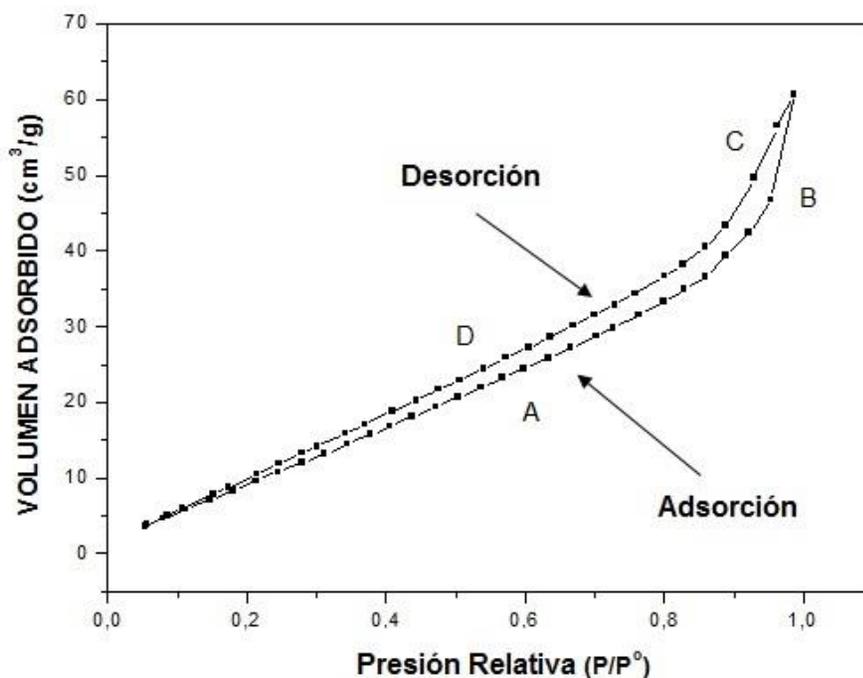


Figura 35. Isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno correspondiente a la muestra G (90% de diatomita 0% caolín y 10% carbonato de calcio).

Tabla 9. Superficie específica, radio y volumen promedio de poro para las muestras, resultados hallados usando adsorción/desorción de nitrógeno.

Muestra	Mezcla Diatomita Caolín. Carbonato de Calcio Constante 10% (% Wt)	Área Superficial (m ² /g)	Radio promedio de poros (nm)	Volumen de poros x 10 ⁻² (cm ³ /g)
G	90 -0	51,52	14,62	9,39
A	80-10	53,23	14,35	9,98
B	70-20	36,91	13,65	7,99
C	60-30	42,61	32,23	8,04
D	50-40	34,05	13,34	7,19
E	40-50	44,28	33,67	8,54
F	30-60	29,70	79,58	6,28
H	0 -90	58,07	12,96	8,50

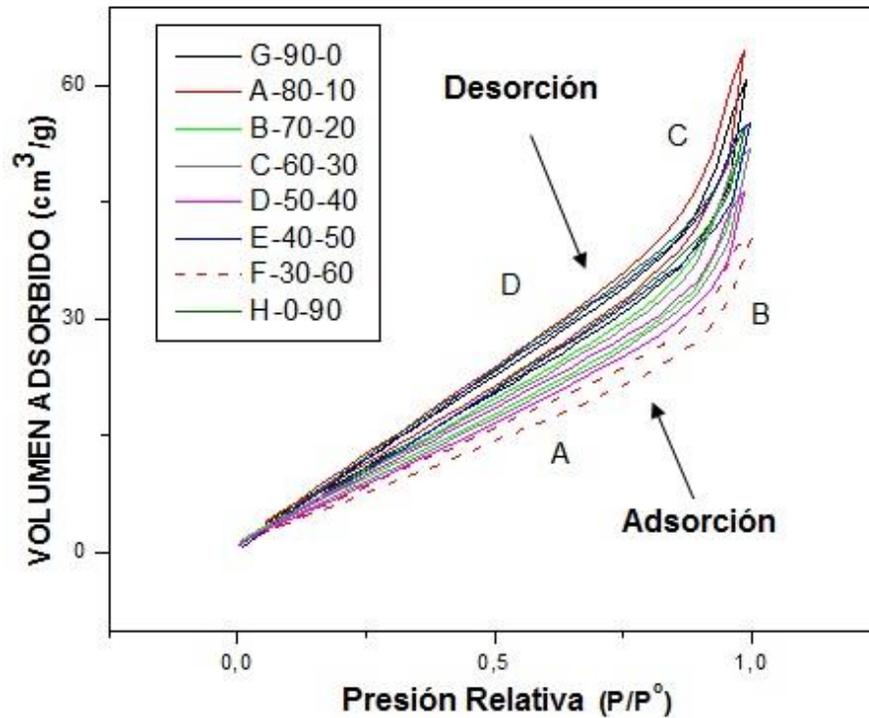


Figura 36. Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno de las muestras.

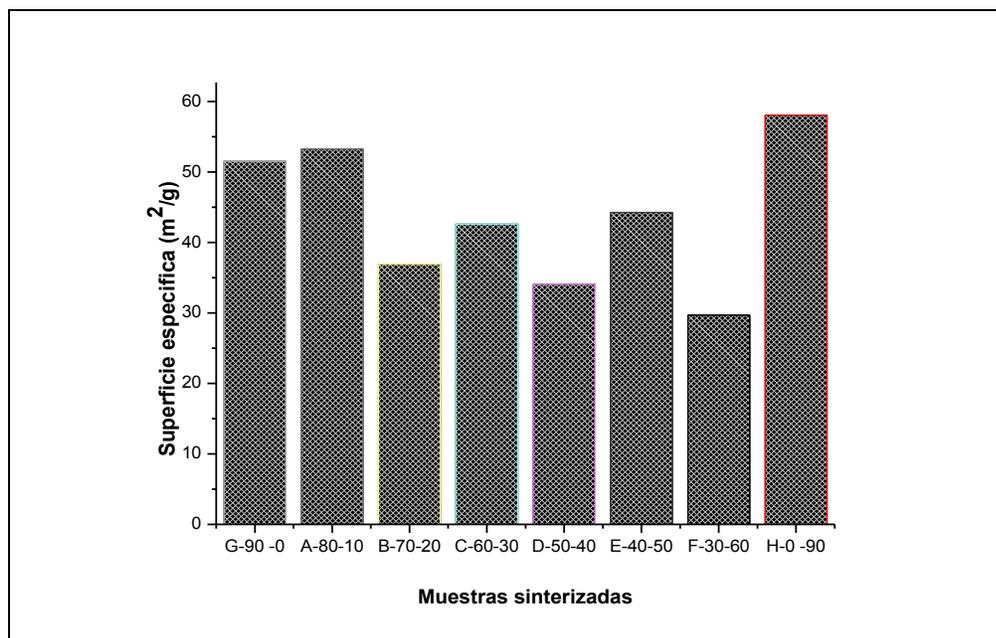


Figura 37. Diagrama de barras para la superficie específica de las muestras usando fisorción de nitrógeno.

De los resultados para la superficie específica de las muestras (ver tabla 9 y figura 37), se observa que las muestras que contiene la mayor concentración de diatomita (muestra G y A), así como la de caolín (muestra H), son las que reportaron la mayor superficie específica $51,52 \text{ m}^2/\text{g}$, $53,23 \text{ m}^2/\text{g}$ y $58,07 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivamente. Comparando los resultados de este parámetro para las muestras, con los reportados por Wilson Aguilar et al. [179], Sun Zhiming et al. [180], Wen-Tien Tsai et al [181] y Paunka S. [182], quienes encontraron valores de $55 \text{ m}^2/\text{g}$; $38 \text{ m}^2/\text{g}$; $12 \text{ m}^2/\text{g}$; $22,18 \text{ m}^2/\text{g}$; $55,69 \text{ m}^2/\text{g}$ y $45 \text{ m}^2/\text{g}$ para muestras de tierras diatomáceas lixiviadas, sin lixiviar y caolines se puede afirmar que se encuentran en el mismo rango, lo cual aporta confiabilidad a los resultados encontrados.

Del análisis para el tamaño de poro encontrado para las muestras (ver tabla 9), se aprecia que la muestra que presenta el mayor valor es la H (30% de diatomita, 60% de caolín y 10% de carbonato), reportando un valor promedio de $79,58 \text{ nm}$, mientras que la de menor valor fue la muestra D ($13,34 \text{ nm}$), valores que se encuentran en el rango de los reportados en la literatura para cerámicas a base de caolín y tierras diatomáceas [180-182] .

Por otra parte, al comparar los valores encontrados en la tabla 9, para el volumen de poros, con los reportados en la literatura [179-181] , se puede afirmar con son muy similares estando en el mismo orden y rango.

Conclusiones

Se reporta la conductividad térmica efectiva (k_e) a temperatura ambiente usando el sistema TPS 2500 y el sensor hot disk, de cerámicas porosas elaboradas por proceso de colado en moldes de yeso escayola, para mezclas de arcillas caoliníticas y tierras diatomáceas. Encontrándose valores en el rango de 0,136 W/m°C hasta 0,248 W/m°C, los cuales se incrementan a medida que la concentración de diatomita disminuye, o cuando el material se hace más denso, evidenciándose un comportamiento directo de k_e con la densidad e inverso con el porcentaje de absorción de agua. Los resultados hallados en este trabajo son consistentes y del mismo orden de magnitud a los reportados por Julie Bourret et al [169], Sunday et al. [170], Jang-Hoon [171], y Wei Cao et al. [173].

Del estudio a la superficie específica, radio y volumen promedio de poro usando fisisorción de nitrógeno mediante el método BET, se encontró que las muestras que están formadas por la mayor concentración de caolín (muestra H) y tierras diatomáceas (muestra G y A) son las que presentan la mayor superficie específica, estando en el rango entre 51,52 m²/g y 58,07 m²/g, mientras que la muestra que reportó la menor área superficial (29,70 m²/g) fue la compuesta por 30 % de diatomita y 60% de caolín (muestra F), sin embargo todos los valores hallados son consistentes con los reportados en por Wilson Aguilar et al. [179], Sun Zhiming et al. [180], Wen-Tien Tsai et al [181] y Paunka S. [182]. Por otra parte, los valores encontrados para el radio y volumen promedio de poro, están en el mismo orden de magnitud de los reportados en las referencias [179-181] .

En general las cerámicas porosas estudiadas en esta parte del trabajo, se clasifican como mesoporosas, y debido a su conductividad térmica y porosidad son buenas candidatas para ser usadas en proceso de microfiltración de líquidos, o como soportes para conformar otros materiales en aplicaciones tecnológicas, que requieran conductividades térmicas propias de las cerámicas de caolines y tierras diatomáceas.

Dentro de las recomendaciones, está el poder correlacionar la estructura la cual debe estudiarse usando difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, con las propiedades térmicas efectivas del material.

Bibliografía

- [1] Gibson L.J., Ashby MF. Cellular solids: structure and properties. Cambridge, UK. Cambridge University Press. (1997)
- [2] Banhart J, Baumeister J, weber M. Metal foam near comercialization. Met Powder Rep. Vol. 4, pp. 38-41. (1997)
- [3] D.S. Rosa, V.R. Salvini, V. C. Pandolfelli, Cerámica, 52, pp. 167-171. (2006)
- [4] J.M Benito, M.J Sánchez, P. Pena, M.A. Rodríguez, Development of a new high porosity ceramic membrane for the treatment of bilge water. Desalination. Vol. 214, Pp. 91-101. (2007)
- [5] S. Heidenreich. Porous ceramic and its application as filtering material. F & S International Edition No. 12, pp. 53-55. (2012)
- [6] E.C. Hammel, O.L.R. Ighodaro, O.I. Okoli. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. Ceramics International, Vol. 40, pp.15351–15370, (2014)
- [7] Donald A. N, Adrian Bejan. Convection in Porous Medias. 4th Edition. Spinger Science.(2013)
- [8] Lage JL, Narasimhan, A: Poroud media enhanced forced convection fundamentals and applications. New York. (2000)
- [9] J. Luyten,S.Mullens,I.Thijs, Designing with pores – synthesis and applications. Kona Vol. 28, pp.131–142. (2010)
- [10] P. Colombo, Conventional and novel processing methods for cellular ceramics, Philos.Trans. R.Soc. A364 p.p 109–124. (2006)
- [11] M. Ferrer, G. Peña, E. Vera. Estructura, porosidad y resistencia mecánica a la flexión de cerámicas porosas elaboradas con barbotinas rojas y espumas de poliuretano. Revista Colombiana de Física, vol. 45, No.3, (2013)
- [12] Efavi J. K., Damoah L., Besah D. Y., Arhin D. D., Tetteh D. Development of porous ceramic bodies from kaolin deposit for industrial applications. Applied Clay Science. Vol- 65-66, pp. 31-36, (2012)

- [13] Benito J.M, A. Conesa, M.A. Rodríguez. Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vol. 43 [5], pp. 829-842, (2004)
- [14] Civan F. Relating permeability to pore connectivity using a power-law flow unit equation. Petrophysics. Vol. 46 (6). pp. 457-476, (2002)
- [15] Warren M. Rohsenow, James P. Hartnett, Young I. Cho. Handbook of heat transfer. Mcgraw-Hill. Third Edition. (1998)
- [16] Jianlong Kou, Fengmin Wu *, Hangjun Lu, Yousheng Xu, Fuquan Song. The effective thermal conductivity of porous media based on statistical self-similarity. Physics Letters A. Vol. 374. Pp. 62–65, (2009)
- [17] K. Ramani, A. Vaidyanathan, J. Compos. Mater. Vol. 29, p. 1725, (1995)
- [18] M.R. Islam, A. Pramila, J. Compos. Mater. Vol. 33, pp. 1699-1701. (1999)
- [19] K. Bakker, Int. J. Heat Mass Transfer, Vol. 40. Pp. 3503, (1997)
- [20] C.R. Havis, G.P. Peterson, L.S. Fletcher, J. Thermophys. Vol. 3, pp 416-419 (1989). [21] J.F. Thovert, F. Wary, P.M. Adler, J. Appl. Phys Vol. 68, 3872, (1990)
- [22] D. Veyret, S. Cioulachtjian, L. Tadrist, J. Pantaloni, ASME J. Heat Transfer. Vol. 115, 866. (1993).
- [23] J.Y. Qian, Q. Li, K. Yu, Y.M. Xuan, Sci. China Ser E. Vol. 47. Pp. 716-719, (2004)
- [24] M.R. Wang, J.K. Wang, N. Pan, S.Y. Chen, Phys. Rev. E. Vol. 75, 036702, (2007)
- [25] M.R. Wang, J.K. Wang, N. Pan, S.Y. Chen, J.H. He. J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 40, Pp. 260-265. (2007)
- [26] Krupiczka R., Analysis of thermal conductivity in granular materials. Int. Chem. Eng. Vol. 7 Pp. 122-144. (1967)
- [27] Verma L.S, A.K. Shrotriya, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol. 24, Pp 1729-1733, (1991)
- [28] M.J. Beran, Il Nuovo Cimento Series. Vol. 10 (38). Pp. 771–782, (1965)
- [29] S. Torquato, Appl. Mech. Rev. Vol. 44. Pp. 37–76. (1991).

- [30] Maxwell J.C., A treatise on Electricity and Magnetism, Clarendon Press, Oxford. pp. 360–366. (1873).
- [31] Garboczi E. J. y Berryman J. G. New effective medium theory for diffusivity or conductivity of a multi-scale concrete microstructure model. *Concrete Science and Engineering*. Vol. 2. Pp.88 – 96. (2000).
- [32] A. El Moumen, T. Kanit, A. Imad, H. El Minor. Computational thermal conductivity in porous materials using homogenization techniques: Numerical and statistical approaches. *Computational Materials Science* Vol. 97, Pp. 148–158. (2015)
- [33] M. Ulbricht, Advance functional polymer membranes. *Polymer* vol. 47, pp. 2217-2262, (2006)
- [34] Nidal Hilal, Ahmad F. I, Wright Chris. *Membrane fabrication*, CRC Press, Taylor and Francis Group, (2015)
- [35] J. Luyten, S. Mullens, I. Thijs, *Designing with pores – synthesis and applications*, Kona Vol. 28, Pp. 131–142. (2010)
- [36] Palacio L., Prádanos P., Calvo J. I. y Hernández A. Caracterización de una nueva membrana cerámica de microfiltración con soporte de tejido en acero inoxidable flexible, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, Vol. 38 [2] pp.117-120. (1999).
- [37] Guizard, C. *Clasificación de las membranas y de los procesos que las utilizan*. Mérida: Laboratorio FIRP. (1999)
- [38] Cabane B, Meireles M and Aimar P. Cake collapse in frontal filtration of colloidal aggregates: mechanisms and consequences. *Desalination*. Vol. 146, Issues 1–3, Pp 155–161. (2002)
- [39] Araki, K. and Halloran, J. W. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 88, Pp.1108–1114. (2005)
- [40] Miao, Jianli Liu and Xigeng. Porous alumina ceramics prepared by slurry infiltration of expanded polystyrene beads. *Journal of Materials Science*. Vol. 40, Pp. 6145-6150. (2005).
- [41] Grzenia D., Carlson J O., Wickramasinghe S. Tangential flow filtration for virus purification. *Journal of Membrane Science*. Vol. 321, Issue 2, Pp 373–380, (2008).
- [42] Waschkes, T., Oberacker, R. and Hoffmann, M. J. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol.92, Pp. S79–S84, (2009)

- [43] Guzman I Y, Certain Principles of Formation of Porous Ceramic Structures: Properties and Applications (A Review). *Glass and Ceramics*, Vol. 60, Issue [9-10], Pp.280-283. (2003).
- [44] Amir, M. and Rohwer, K. *Proc. IMechE, Part G: J. Aerospace Engineering*, Vol. 221, Pp. 831–845. (2007).
- [45] Tang, F.Q. H. Fudouzi, T. Uchikoshi, Y. Sakka, Preparation of porous materials with controlled pore size and porosity, *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 24, Pp. 341–344. (2004)
- [46] Ruifeng Chen, Yong Huang, Chang-An Wang and Jianqiang Qi , *Ceramics with Ultra Low Density Fabricated by Gelcasting: An Unconventional View*, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 90 [11], Pp. 3424–3429, (2007)
- [47] Kiyoshi Okada, Toshihiro Isobe, Ken-ichi Katsumata, Yoshikazu Kameshima, Akira Nakajima, and Kenneth J D MacKenzie, Porous ceramics mimicking nature-preparation and properties of microstructures with unidirectionally oriented pores, *Sci. Technol. Adv. Mater.* Vol.12, 064701Pp. 1-11, (2011)
- [48] Sing K S W, Everett D H, Moscou L, Pierotti R A, Rouquerol J. and Siemieniowska T. *Pure Appl. Chem.* Vol. 57, Pp. 603-607. (1985)
- [49] Karge H G and Weitkamp J (eds), *Molecular Sieves* vol I–IV, Springer: Berlin, (1998)
- [50] Liu P.S., Chen G.F, *Porous Materials processing and applications*, Elsevier, Tsinghua University Press Limited. (2014)
- [51] A.R. Studart,U.T.Gonzenbach,E.Tervoort,L.J.Gauckler, Processing routes to macroporous ceramics: a review,*J.Am.Ceram.Soc.*Vol. 89. Pp 1771–1789. (2006)
- [52] E.C. Hammel, O.L.R. Ighodaro, O.I. Okoli, Vol. 40, Pp. 15351–15370, (2014) Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. *Ceramics International*
- [53] Zhu XL, Su XJ. Porous ceramic materials. *China Ceram.* Vol. 36 (4) Pp. 36-39, (2000)
- [54] Li JH, Lu AH, Song TB, Huang Y. Research on a new kind of environmental mineral materials: cordierite matrix foam ceramic. *Acta Min Sin* Vol. 21 (3), Pp. 481-484, (2001)

- [55] Zhu XW, Jiand DL. The polymeric sponge impregnation process, a type of economic and suitable process for preparation porous ceramic. Bull. Chin. Ceram. Soc. Vol. 3. Pp. 45-51 (2000)
- [56] She JH, Ohji T. Fabrication and characterization of highly porous mullite ceramics. J. Mat. Chem Phys. Vol. 80, Pp. 610-615, (2003)
- [57] Zhang ZH, Li N. Manufacturing process of porous ceramic materials. Mat. Rev. Vol. 17 (7), Pp. 30-35, (2003).
- [58] Montanaro L, Jorand Y., Fantozzi G. and Negro A. Ceramics foams by powder processing. Journal Europea Ceramic. Vol. 21 Pp. 1339-1350. (1998)
- [59] Brito ME. Grain Boundary issues in porous structural ceramic. Key Eng Mat. Vol. 2209-12, Pp. 206-213, (2002)
- [60] G. Peña Rodríguez, A. Miranda y G. Santafe. Efecto de la temperatura y tiempo de cocción en la porosidad de mezclas a base de arcillas de caolínes. Revista Colombiana de Física. Vol. 41, No 1, Pp, 27-32, (2009)
- [61] G. Peña Rodríguez, H. Dulce, C. Ortiz, E. Vera. Efecto de la temperatura de cocción en la estructura de cerámicos compuestos de caolín-diatomita. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. Vol. S1 (1), Pp. 367-373, (2009)
- [62] G. Peña Rodríguez, V. Rangel, M. Bonilla. Construction of a ceramic prototype For Water Microfiltration at home level and physical-chemical analysis. Revista Colombiana de Física, Vol. 43, No. 2 Pp.451-457 (2011)
- [63] P. C. Flores Escareño. Fabricación de espumas cerámicas base Al_2O_3 mediante el método de vaciado de suspensiones empleando partículas orgánicas como material de sacrificio. Tesis de Ingeniera en Materiales, Instituto Tecnológico de Saltillo, Saltillo Coahuila (2011).
- [64] Sciamanna V., B.Nait-Ali, M.Gonon. Mechanical properties and thermal conductivity of porous alumina ceramics obtained from particle stabilized foams. Ceramics International Vol. 41, Pp. 2599–2606, (2015)
- [65] Li-yuan Zhang, Da-li Zhou, Ying Chen, Bin Liang, Jia-bei Zhou. Preparation of high open porosity ceramic foams via direct foaming molded and dried at room temperature. Journal of the European Ceramic Society Vol. 34, Pp. 2443–2452, (2014)

- [66] Liyuan Zhang, Dali Zhou, Gang He, Qianqian Yao, Fanhou Wang, Jiabei Zhou. Synthesis of H_2TiO_3 -lithium adsorbent loaded on ceramic foams. *Materials Letters* Vol. 145. Pp. 351–354, (2015).
- [67] Y-H Koh., E-J. Lee, B-H Yoon., J-H. Song and H-E. Kim. Effect of polystyrene Addition on Freeze Casting of Ceramic/Camphene Slurry For Ultra-High porosity Ceramics with Aligned Pore Channels. *Journal American Ceramic Society*, Vol. 89, Pp. 3646-3353. (2006).
- [68] J. Henon, A. Alzina, J. Absi, D. Stanley Smith, S. Rossignol. Porosity control of cold consolidated geomaterial foam: Temperature effect. *Ceramics International*, Vol. 38, Pp. 77-84. (2012).
- [69] Deng ZY, Fukasawa T, Zhang GF, Ando M, Ohji T. Porous Al_2O_3 ceramic with high Surface area and superior mechanical propertires fabricated by the decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$. *Key. Eng. Mat.* Vol. 206, Pp. 1965-1968- (2002)
- [70] Thomas Juettner, Heinrich Moertel, V. Svinka, R. Svinka. Structure of kaoline–alumina based foam ceramics for high temperature applications. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 27. Pp. 1435–1441. (2007)
- [71] Omatete OO, Janney MA. Gel-casting a new ceramic-forming process. *Am. Cerami. Soc. Bull.* Vol. 70 (10). Pp. 1641-1650. (1991)
- [72] K. Prabhakaran, A. Melkeri, N.M. Gokhale, S.C. Sharma. Preparation of macroporous alumina ceramics using wheat particles as gelling and pore forming agent. *Ceramics International*, Vol. 33, Pp. 77–81. (2007)
- [73] Ortega FS, Sepulveda P, Innocentini MDM, Pandolfelli VC. Surfactants: a necessity for producing porous ceramic. *Am. Ceram. Soc. Bull.* Vol. 84 (4). Pp. 37-42. (2001)
- [74] Xiangong Deng, JunkaiWang, JianghaoLiu, HaijunZhang, FaliangLi, HongjuanDuan, Lilin Lu, ZhongHuang, WanguoZhao, ShaoweiZhang. Preparation and characterization of porous mullite ceramics via foam-gelcasting. *Ceramics International*. Volume 41, Issue 7, Pp. 9009–9017. (2015)
- [75] Roy W. Rice. Porosity of ceramic. Marcel Dekker Inc.Editor. Suiza. P. 44. (1998)
- [76] Dullien FA. Porous media- Fluid transport and por eststructure. Academic Press. 2 Ed.(1992)

- [77] G. V. Kapoustin, Jian Ma. Modeling adsorption-desorption processes in porous media. *Computing in Science & Engineering*. Vol.1, Issue 1. Pp. 84-91, (1999).
- [78] Behzad Ghanbarian, Allen G. Hunt, Robert P. Ewing and Muhammad Sahimi. Tortuosity in Porous Media: A Critical Review. *Soil Science Society of America Journal*. Vol. 77 No. 5, Pp. 1461-1477. (2012).
- [79] Frank A. Coutelieiris, Delgado JMPQ. Transport processes in porous media. Springer Vwrlag. Berlin. (2012)
- [80] Saffman PG. A theory of dispersión in porous médium. *J. Fluid Mech*. Vol. 6. Pp. 321-325. (1959)
- [81] Archie GE. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans. AIME*. Vol. 46. Pp. 54-61. (1942)
- [82] Yun MJ, Yu BM, Zhang B, Huang MY. A geometry model for tortuosity of streamtubes in porous media with spherical particles. *Chin. Phys. Lett*. Vol. 22, Pp. 1464-1467. (2005)
- [83] Bruinzeel C, Reman GH, Van der Laan ETH. Axial dispersión. *Proceedings of the 3rd Congress of European Federation of Chemical Engineering*. Olympia. London, UK. (1962)
- [84] Dorweiler VP, Fahien RW. Mass transfer at low rates inpacked column. *AIChE J*. Vol. 5. Pp 139-144. (1959)
- [85] W.G. Vicenti and C. H. Kruger. *Introduction to physical gas dynamic*. Robert Krieger. New York. (1977)
- [86] Kittel Charles. "Introduction to solid state physics". Seventh edition. John Wiley & Son. New York. (1996).
- [87] Zimman JM. *Electrons and phonons*. Oxford University Press. London. (1960)
- [88] Nozad, I., Carbonell, R. G., y Whitaker, S. Heat conduction in multiphase systems-I. Experimental method and results for three-phase systems", *Chemical Engineering Science*. Vol. 40, No. 5, Pp. 843-855. (1985)
- [89] Jacob Bear, M. Yavuz C. *Fundamentals of transport phenomena in porous media*. Nato ASI Series. Vol. 82. (1984).
- [90] Kaviany M., *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, Springer- Verlag, New York. (1991)

- [91] Kambiz Vafai. Handbook of porous media. Second Edition. Taylor & Francis. CRC. (2005)
- [92] Faruk Civan. Porous media transport phenomena. Wiley. New Jersey. (2011)
- [93] Forchheimer PH. Z. Ver. Dtsch. Ing. Vol. 45. Pp. 1782-1788. (1991)
- [94] Ergun S. Fluid Flow through packed columns. Chem. Eng. Prog. Vol. 48. Pp. 89-94. (1952)
- [95] Brinkman H. C. A calculation of viscous force exerted by a flowing fluid on dense swarm of particles. Appl. Sci. Res. A. Vol. 1. Pp. 27-34. (1949)
- [96] Maxwell J. C. A treatise on electricity and magnetism. Third edition. Dover publications. New York. (1954)
- [97] Kunii D. Smith M. Heat transfer characteristics of porous rocks. AIChEJ. Vol. 6 Pp. 71-78. (1960).
- [98] Crane R. A. Vachon R.I. A prediction of the bounds on the effective thermal conductivity of granular materials. Int. J. Heat Mass Transfer. Vol. 20. Pp. 711-723. (1977).
- [99] Tsotsas E. and Martin H. Thermal conductivity of packed beds: a review. Chem. Eng. Prog. Vol. 22. Pp. 19-37. (1987).
- [100] Swift D. L. The thermal conductivity of spherical metal powders including the effect of an oxide coating. Int. J. Heat Mass Transfer. Vol. 9. Pp. 1061-1073. (1966)
- [101] Nozad S. Carbonel R. G. Whitaker S. Heat conduction in multiphase system I. theory and experiments for two-phase system. Chem. Eng. Sci. Vol. 40. Pp. 843-855. (1985).
- [102] Prasad V. Kladas N. Bandyopadhyay A. Tian Q. Evaluation of Correlations for stagnant thermal conductivity of liquid-saturated porous beds of spheres. Int. J. Heat Mass Transfer. Vol. 32. Pp. 1793-1796. (1989)
- [103] Deissler R. G. and Boegli J. S. An investigation of effective thermal conductivities of powders in various gases. ASME Trans. Vol. 80. Pp. 1417-1425. (1952).
- [104] Vortmeyer D. and Wakao N. Pressure dependency of effective thermal conductivity of packed beds. Chem. Eng. Sci. Vol. 26. Pp. 1753-1765. (1971)

- [105] Sahraoui M. and Kaviany M. Slip and non-slip temperature boundary conditions at interface of porous, plain media: conduction. *Int. J. Heat Mass Transfer*. Vol. 36. Pp. 1019-1033. (1993)
- [106] Zehner Z. and Schlunder E. U. Thermal Conductivity of granular materials at moderate temperatures. *Chem. Ing. Tech.* Vol. 42, Pp. 933-941 (1970)
- [107] Hsu C.T. Cheng P. and Wong KW. Modified Zehner- Schlunder models for stagnant thermal conductivity of porous media. *Int. J. Heat Mass Transfer*. Vol. 37. Pp.2751-2759. (1994)
- [108] Hsu C.T. Cheng P. and Wong K.W. A lumped parameter model for stagnant thermal conductivity of spatially periodic porous media. *ASM J. Heat Transfer*, Vol. 117. Pp. 264-269. (1995)
- [109] Quintard M. and Whitaker S. One and two-equation models for transient diffusion processes in two-phase system. *Adv. Heat Transfer*. Vol. 23. Pp. 369-367. (1993)
- [110] Antwerpen W. Van, Toit CG du, Rousseau P.G. A review of correlations to model the packing structure and effective thermal conductivity in packed beds of mono-sized spherical particles. *Nuclear Engineering and Design*. Vol. 240. Pp. 1803-1818. (2010).
- [111] Callister William D. *Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons. 658-670 (2000).
- [112] Kittel Charles. *Introduction to solid state physics*. Seventh edition. John Wiley & Son. New York. (1996)
- [113] Young R. C., Hartwig F. C. and Norton C. L. *Journal of the American Ceramic Society*. Vol. 47. Pp. 205-219. (1964)
- [114] Nait-Ali B. Haberko K. Vesteghem H. Absi J. and Smith D.S. Preparation and thermal conductivity characterization of highly porous ceramics Comparison between experimental results, analytical calculation and numerical simulations. *Journal of European Ceramic society*. Vol. 27. Pp. 1345-1350. (2007).
- [115] Alazmi Bader and Kambiz Vafai. *Journal of Heat Transfer*. Vol. 126. Pp.389-399. (2004).
- [116] James K. Carson, Simon J. Lovatt, David J. Tanner and Andrew C. Cleland. Thermal conductivity bounds for isotropic porous materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. Vol. 48. Pp. 2150-2158. (2005)

- [117] Durrani S. K. J. Katar, M. Ahmad and M.J. Moughal, 2005. Journal Materials Sci. Technology. Vol. 21 No. 4. 563-570p.
- [118] Latifa Sassi Coged Mzali, A. Jemni and S. Ben. Journal of Porous Media. Vol. 8 (2). Pp. 97-113. (2005)
- [119] Abe Hiroya, K. Sato, M. Naito, K. Nogi, T. Hotta, J. Tatami and K. Komeya. Powder Technology. Vol. 159. Pp.155-160p. (2005)
- [120] Schumann T. E. and Voss V. Heat flow Through Granulated Material. Fuel in Science and Practice. Vol. 13.No. 8. Pp.249-256 (1934).
- [121] Wilhelm R. H., Johnson W., Wynkoop R. and Collier D. Reaction rate, heat transfer and temperature distribution in fixed-bed catalytic converters. Chem. Eng. Prog. Vol. 44. No.2. Pp.105-116. (1948).
- [122] Eucken A. The thermal conductivity of ceramic refractory materials. VDI Forschung. Pp. 353-360. (1950)
- [123] Blackwell J. H. A transient- Flow method for determination of thermal constants of insulating materials in bulk. Journal of applied physics. Vol. 25 (2). Pp.137- 144. (1954).
- [124] Bart G. C. J. Thermal conduction in non-homogeneous and phase change media. Thesis, Delft University of Technology. Netherlands. (1994)
- [125] Francl J. and Kingery W. D. Thermal conductivity: IX experimental investigation of effect of porosity on thermal conductivity. Journal American Soc. Vol. 37. Pp. 99-107. (1954)
- [126] Tavman I. H. Effective termal conductivity of granular porous materials. Int. Commun. Heat Mass Transfer. Vol. 23, Pp. 169 - 176. (1996)
- [127] Landauer R. The electrical resistance of binary metallic mixtures. Journal Appl. Physics. Vol. 23. Pp. 779 – 784. (1952)
- [128] Kirkpatrick S. Percolation and conduction. Reviews of Modern Physics Vol. 45. Pp. 574-614. (1973)
- [129] Garboczi E. J. y Berryman J. G. New effective medium theory for diffusivity or conductivity of a multi-scalem concrete microstructure model. Concrete Science and Engineering. Vol. 2. 88 – 96. (2000)
- [130] Cengel Yanus A. Transferencia de calor. Mcgraw-Hill. (2004)

- [131] Klaus Spinder, Andrea Griesinger and Erich Hahne. Measurements and modelling of the effective thermal conductivity of zeolite powders. High Temperatures – High Pressures. Vol. 29. Pp. 45-50. (1997)
- [132] Anthony J. Fontana, Bryan Wacker, Colin S. Campbell and Gaylon S. Campbell. “Simultaneous thermal conductivity, thermal resistivity and thermal diffusivity measurement of selected foods and soils”. Written for presentation at the 2001 ASAE annual international meeting. Sacramento, California. Paper Number: 01-6101. (2001).
- [133] Touloukian Y. R. W. Powell, C. Y. Ho and P. G. Klemens. Thermal Conductivity, Thermophysical properties of matter. Volume 2. IFI/PLENUM. New York. (1970)
- [134] R.F. Speyer, Thermal Analysis of Materials, Marcel Dekker, New York, Chapter 9. (1994)
- [135] N. Mathis, High Temp.-High Press. Vol. 32. Pp.321–327. (2000)
- [136] G. Peña-Rodríguez, J. Dulcé Moreno, M. Corzo Paredes, N. Peñaranda Tozcano y A. Calderón. Determinación experimental de la difusividad térmica de arcillas usando la técnica fotoacústica. Revista Colombiana de Física. VOL. 38, No. 4. Pp. 1443-1446. (2006)
- [137] V. Calzona, M.R. Cimberle, C. Ferdeghini, M. Putti, A.S. Siri, Rev. Sci. Instrum. Vol. 64, Pp. 766–773. (1993)
- [138] Peirce B.O. and Wilson, R.W. On the Thermal Conductivities of Certain Poor Conductors. Proc. Am. Acad. Arts and Sci. Vol. 34(1), Pp.1-56. (1898)
- [139] Ingen-Hausz J. On metals as Conductors of Heat. J. de Phys. Vol. 34, Pp. 68-380. (1789)
- [140] Christiansen C. Some Experiments on Heat Conduction. Ann. Physics. Vol. 3, Pp. 23-33. (1881)
- [141] Forbes J.D. On the Progress of Experiments on the Conduction of Heat, undertaken at the Meeting of the British Association at Edinburgh, in 1850. Asociación británica. Adv. Sci, Rept. Ann. Encuentro No. 21, Pp. 7-8. (1851)
- [142] Mcelroy D.L. y Moore J.P. Radial Heat Flow Methods for the Measurement of the Thermal Conductivity of solids, in Thermal Conductivity (Tye, R. P., ed), Vol. 1, cap. 4, Correo Académico, Londres, Pp.185-239. (1969)

- [143] Callendar H.L. y Nicolson J.T. Experiments on the Condensation of Steam. Part I. A New Apparatus for Studying the Rate of Condensation of Steam on a Metal Surface at Different Temperatures and Pressures” Asociación Británica. Adv. Sci., Rept. Ann. Encuentros, 418-422. (1897)
- [144] Stefan J. Investigations on the Thermal Conductivity of Gases. Sitzber Akad.-Wiss. Wien. Math-naturw. Kl. IIA, 65-69, (1872).
- [145] Robinson H. E. The Conductive-Disk Method of Measuring the Thermal Conductivity of Insulations”. Bull. Intl. Inst. Refrig. Annexe Vol. 1, Pp. 43-50, (1962).
- [146] Kohlrausch F. On the Stationary Temperature State of an Electrically Heated Conductor. Ann. Physik. Vol. 1, Pp. 132-58. (1900)
- [147] Longmire C. L. Method for Determining Thermal Conductivity at High Temperatures. Revista científica Instruí. Vol.28 No.11, Pp. 904-6, (1957).
- [148] Borelius G. A Method for the Combined Measurements of Peltier Heat and Thermal Conductivity. Ann. Physik, Vol.4, No. 52, Pp. 398-414, (1917).
- [149] Powell R. W. Experiments Using a Simple Thermal Comparator for Measurement of Thermal Conductivity, Surface Roughness and Thickness of Foils or of Surface Deposits. J. Sci. Instrum. Vol. 34, Pp.485-92. (1957)
- [150] Ångström A. J. A New Method of Determining the Thermal Conductivity of Solids. Ann. Physik. Vol. 2, Pp.114, 513-30, (1861).
- [151] Ångström A. J. New Method of Determining the Thermal Conductivity of Bodies. Phil. Mag., Vol. 25, Pp.130-42, (1863).
- [152] Tanasawa T. A New Method for the Measurement of the Thermal Constants of Wet Substance (The Second Report). Traducido de la sociedad de ingenieros mecánicos de Japón, Vol. 1(3). Pp. 217-260. (1935).
- [153] Neumann F. Experiments on the Thermal Conductivity of solids. Ann. Chim. Phys. Vol. 3, No.66, Pp.183-187. (1862)
- [154] Neumann F. Experiments on the Calorific Conductibility of Solids”. Phil. Mag., Vol. 25, pp.63-65. (1863)
- [155] Penniman F. G. A Long-Pulse Method of Determining Thermal Diffusivity”. Energía Solar, Pt. II, Vol. 9(3), Pp.113-116. (1965)

- [156] Fitch A. L. A New Thermal Conductivity Apparatus. *Am. Phys. Teacher*, Vol. 3. Pp. 135-146. (1935).
- [157] Cutler M. and Cheney G. T. Heat-Wave Methods for the Measurement of Thermal Diffusivity. *J. Appl. Phys.* Vol. 34 No. 7, Pp.1902-1909. (1963)
- [158] Parker W. J. Jenkins R. J. Butler C. P. and Abbott G. L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity. *J. Appl. Phys.*, Vol. 32 No. 9. Pp.1679-1684 (1961)
- [159] HSU, S. T. Determination of Thermal Conductivities of Metals by Measuring Transient Temperatures in Semi-Infinite Solids. *Trans. ASME*, Vol.79, 1197-1203. (1957)
- [160] Gustaffson S. E. Transient plane source technique for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials. *Review of Scientific Instruments*. Vol. 62. Pp. 797-804. (1991)
- [161] Yves Jannot and Zoubir Acem. A quadrupolar complete model of hot disc. *Measurement Science and Technology*. Vol. 18. Pp. 1229-1234. (2007).
- [162] Bashir M. Suleiman. Transient techniques for measurements of thermal properties of solids: data evaluation within optimized time intervals. *WSEAS TRANSACTION on HEAT and MASS TRANSFER*. Vol. 1 Issue 12. Pp.801-807. (2006)
- [163] Nandi B.K. Uppaluri R. and Purkait M.K. Preparation and characterization of low cost ceramic membranes for micro-filtration applications. *Applied Clay Science*. Volume 42, Issues 1–2.Pp.102–110. (2008)
- [164] Abimbola George Olaremu. Physico-Chemical Characterization of Akoko Mined Kaolin Clay. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*. Vol. 3. Pp. 353-361, (2015)
- [165] Xavier P, Régis Olives, Sylvain Mauran. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. Volume 44, Issue 14, Pp. 2727–2737, (2001) [166] Aurelie Michot, David S. Smith, Solange Degot, Christian Gault. Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: Evolution with thermal treatment. *Journal of the European Ceramic Society* Vo. 28. Pp. 2639–2644. (2008)

- [167] Kae-Long Lin and Ju-Ying Lan. Water Retention Characteristics of Porous Ceramics Produced from Waste Diatomite and Coal Fly Ash. *Journal of Clean Energy Technologies*, Vol. 1, No. 3. Pp. 211-215. (2013)
- [168] Kae-Long Lin and Ju-Ying Lan. Porous Ceramic Characteristics Sintered from Waste Diatomite and Sodium Silicate Sand. *International Journal of Materials Mechanics and Manufacturing*, Vol. 1, No. 3. Pp. 240-244. (2013).
- [169] Julie Bourret, Aurelie Michot, Nicolas Tessier-Doyen, Benoit Naït-Ali, Fabienne Pennec, Arnaud Alzina, Jerome Vicente, Claire S. Peyratout, David S. Smith. Thermal Conductivity of Very Porous Kaolin-Based Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. Volume 97, Issue 3. Pp. 938–944. (2014)
- [170] Sunday E. Etuk, Idara, O. Akpabio, E.M. Udoh. Comparison of the thermal properties of clay samples as potential walling materials for naturally cooled building design. *Journal of environmental Science*. Vol. 1. No. 1. Pp. 65-68. (2003)
- [171] Jang-Hoon Ha Eunji Oh, Byungseo Bae, In-Hyuck Song. The effect of kaolin addition on the characteristics of a sintered diatomite composite support layer for potential microfiltration applications. *Ceramics International*. Volume 39, Issue 8, Pp. 8955–8962. (2013).
- [172] Hossam Elden, Galal Morsy, Mohamed Bakr. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. *Asian Journal of Materials Science* Vol. 2 No. 3. Pp.121-136, (2010)
- [173] Wei Cao, Xudong Cheng, Lunlun Gong, Ye Li, Ruifang Zhang, Heping Zhang. Thermal conductivity of highly porous ceramic foams with different agar concentrations. *Materials Letters* Vol. 139 Pp. 66–69. (2015)
- [174] Jingjing Sun, Zijun Hu, Jiejie Zhou, Xiaoyan Wang and Chencheng Sun. Thermal properties of highly porous fibrous ceramics. *Proceedings of the 5th International Conference on Porous Media its Applications in Science and Engineering*. Kona, Hawai. June 22-27, (2014).
- [175] Gregorová E., Pabst W., Sofer Z. Jankovsky O. and Matéjíček J. *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 395. Pp. 1-8. (2012).
- [176] Stephan K. and Laesecke A. The thermal conductivity of fluid air. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. Vol 14 No. 1. Pp. 227-234. (1965)

- [177] Kenneth Sing. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials: Review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Vol. 187–188. Pp. 3–9. (2001)
- [178] Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol and Kenneth S.W. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). IUPAC Technical Report. *Pure Appl. Chem.* Pp. 1-19. (2015)
- [179] Wilson Aguilar, Gustavo García, Jonas Hedlund, and Johanne Mouzon. Comparison between leached metakaolin and leached diatomaceous earth as raw materials for the synthesis of ZSM-5. *Springerplus*. 2014; Vol. 3: No. 292. Pp. 1-10.
- [180] Sun, Zhiming, Yang, Xiaoping, Zhang, Guangxin, Zheng, Shuilin, & Frost, Ray L. A novel method for purification of low grade diatomite powders in centrifugal fields. *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 125, pp. 18-26. (2013)
- [181] Wen-Tien Tsai, Chi-Wei Lai, Kuo-Jong Hsien. Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching. *Journal of Colloid and Interface Science* Vol. 297 Pp. 749–754. (2006)
- [182] Paunka S. Vassileva, Madlena S. Apostolova, Albena K. Detcheva, Elisaveta H. Ivanova. Bulgarian natural diatomites: modification and characterization. *Chemical Papers* Vol. 67 No. 3. Pp. 342–349 (2013)