

Tesista: Carol Certuche Arenas

Título al que aspira: Doctora en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Procesamiento de cerámicos porosos biomórficos a partir de ‘templates’ de madera”

Directora de tesis: Dra. María Andrea Camerucci

Co-directora: Dra. María Laura Sandoval

Lugar de Trabajo: Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA-CONICET-UNMdP)

Fecha de Defensa: 12 de mayo de 2025

Jurados:

Dr. Raúl Procaccini (CdS, INTEMA)

Dr. Gustavo Suárez (CETMIC)

Dr. Jhony Villaroel Rocha (INFAP)

RESUMEN

La naturaleza ofrece numerosos ejemplos de materiales que se destacan por poseer estructuras porosas jerárquicas complejas, difíciles de reproducir artificialmente, que les confieren propiedades únicas. Dichas estructuras han despertado un gran interés en la ciencia de materiales debido a su potencial uso en aplicaciones tecnológicas como filtros de gases, soportes de catalizadores, soportes celulares y aislantes térmicos. Así, la naturaleza se ha convertido en una fuente de inspiración para la innovación en materiales cerámicos porosos, entre los cuales se encuentran los materiales biomórficos, una nueva clase de materiales que pueden fabricarse a partir de recursos renovables y presentan una amplia gama de microestructuras que imitan la anatomía de tejidos naturales, como el leñoso. En este contexto, la madera se destaca como un excelente ‘template’ natural para la generación de cerámicos con macro-, meso- y microporosidad debido a su red de poros con morfologías únicas e interconectados en múltiples escalas.

El presente trabajo de Tesis se centra en el estudio del procesamiento de cerámicos porosos biomórficos basados en SiOC/SiC/Si₃N₄/C, el cual se basa en la infiltración de ‘templates’ de madera con polímeros precerámicos basados en silicio y su posterior curado térmico y pirólisis en atmósfera controlada, con vistas a su empleo en catálisis, energía y medio ambiente.

La originalidad de este trabajo radica, por un lado, en el hecho que se estudia el uso combinado de un polímero precerámico líquido basado en silicio (polisilsesquioxano sintetizado por el método sol-gel) como agente de infiltración y ‘templates’ de madera de álamo y pino, con la consiguiente ventaja de evitar la obtención previa de un ‘template’ de carbón por pirólisis de la madera, y por otro, en el enfoque integral con el que se aborda el análisis de los resultados obtenidos. Así, los estudios llevados a cabo, los cuales se iniciaron sobre la base de escasos reportes publicados, constituyen un valioso aporte en el área de procesamiento de materiales cerámicos porosos biomórficos, más aun tratándose de una ruta de procesamiento escasamente investigada, la cual presenta ventajas frente a las rutas más estudiadas, ya que la infiltración del ‘template’ no se realiza

a altas temperaturas y se reducen la contracción anisotrópica del 'template' y la formación de grietas como consecuencia del tratamiento de pirólisis requerido para la obtención del 'template' de carbón. De este modo, no sólo se simplifica el procesamiento, sino que también permite obtener piezas con geometrías complejas casi definitivas, reduciendo o eliminando su mecanizado, una etapa costosa en la producción de componentes cerámicos. Además, debido al acoplamiento químico entre los grupos hidroxilo de las unidades de glucosa y los grupos silanoles del polímero precerámico, se reducen las pérdidas de masa y la contracción del material durante el proceso de pirólisis.

Dentro del complejo estudio abordado se destaca como aspectos relevantes el análisis exhaustivo de las características fisicoquímicas de los 'templates' de madera y del agente de infiltración, y del comportamiento reológico de este último material, y de los procesos de activación física, infiltración, curado y pirólisis de los 'templates' y su correspondiente caracterización fisicoquímica, estructural, microestructural y textural, además de incluir el referido a la estabilidad oxidativa de los cerámicos porosos biomórficos desarrollados, con el fin de avanzar en el conocimiento de las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades.

El trabajo de Tesis está organizado en dos grandes partes, denominadas Parte 1 y Parte 2. Cada una consta de una introducción teórica, la metodología experimental, el análisis de los resultados obtenidos y las conclusiones.

La Parte 1 se centra en el estudio de los materiales de partida, es decir los 'templates' de madera y el polímero precerámico empleado como agente de infiltración, la cual comprende:

- El marco teórico para el estudio, por un lado, de las maderas a ser empleadas como 'templates' en el procesamiento de los cerámicos biomórficos, que incluye su estructura porosa jerárquica y su idoneidad para la infiltración, y por otro, de los agentes de infiltración utilizados en el contexto del procesamiento estudiado, en particular, los polímeros precerámicos, que abarca el método sol-gel para su síntesis y los conceptos básicos del comportamiento reológico.
- La selección y acondicionamiento de las maderas a emplear como 'templates', en particular, el proceso de activación física, y la caracterización fisicoquímica de las maderas de álamo y pino, en estado nativo y activado.
- La síntesis del polímero precerámico basado en silicio (silsesquioxano) mediante el método sol-gel y su caracterización fisicoquímica y reológica.

La Parte 2 se centra en el estudio del procesamiento y caracterización de los cerámicos porosos biomórficos desarrollados, la cual abarca:

- La revisión bibliográfica sobre los procesos de infiltración, curado térmico de polímeros precerámicos de tipo polisiloxano y pirólisis, tanto de la madera como del polímero precerámico, en el contexto del procesamiento que se estudia.
- El estudio de los procesos de infiltración de los 'templates' de madera con el polímero precerámico, que incluye el diseño y evaluación de las metodologías y las condiciones experimentales a emplear, y de curado térmico de los 'templates' infiltrados.
- La caracterización física y microestructural de los 'templates' de álamo y pino, nativos y activados e infiltrados y curados, evaluando la ganancia de masa, densidad aparente, porosidades abierta, cerrada y total, y grado de infiltración.
- El estudio del proceso de pirólisis de los 'templates' infiltrados y curados en atmósfera controlada, a partir del análisis térmico y de su evolución física, estructural, textural, y microestructural con la temperatura y con control de la atmósfera.
- La caracterización física, microestructural y textural de los materiales cerámicos porosos biomórficos obtenidos.

- El estudio de la resistencia a la oxidación de los materiales finales en función de la temperatura y en relación con las microestructuras desarrolladas a partir del uso de los 'templates' de álamo y pino.

La caracterización detallada de los materiales desarrollados demostró que el tipo de 'template', el grado de infiltración alcanzado y las condiciones de pirólisis empleadas fueron los factores principales que determinaron, por un lado, la cantidad y distribución de los poros y sus características, y por otro, la formación de las distintas fases cerámicas.

Los resultados obtenidos resaltan la versatilidad de la ruta de procesamiento empleada que permitió la obtención de cuerpos cerámicos porosos biomórficos basados en SiOC amorfo, SiC, Si₃N₄ y C de tipo grafito nanocristalino, dependiendo de la temperatura de pirólisis y del tipo de madera utilizada como 'template'. En particular, los materiales desarrollados exhibieron altos valores de área superficial específica y una porosidad jerárquica con una marcada presencia de micro y mesoporos, además de la formación de nanoestructuras ('nanowires') y microestructuras (microagujas) basadas en silicio. Estas características sugieren su potencial aplicación en la captura de nanopartículas y como soportes para catalizadores heterogéneos. Sumado a esto, la evaluación de su estabilidad en condiciones oxidantes permitió definir el rango de temperaturas de uso en aire de cada material, ampliando su potencial adecuación para aplicaciones en catálisis oxidativa y medio ambiente a alta temperatura.

En conclusión, el enfoque integral con que se abordó el estudio presentado en este trabajo de Tesis permitió avanzar en el conocimiento de las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades y, en consecuencia, establecer lineamientos científicos/tecnológicos para el desarrollo de cuerpos cerámicos biomórficos basados en SiOC/SiC/Si₃N₄/C con microestructuras porosas jerárquicas inspiradas en estructuras naturales cuyas características y propiedades resultan adecuadas para su uso en catálisis y medio ambiente.

ABSTRACT

Nature offers numerous examples of materials that stand out for possessing complex hierarchical porous structures, which are difficult to reproduce artificially and confer unique properties. These structures have woken up a significant interest in materials science due to their potential applications in technology, such as gas filters, catalyst supports, cell supports, and thermal insulators. As a result, nature has become a source of inspiration for innovation in porous ceramic materials, particularly biomorphic materials, which are currently the subject of growing interest.

Biomorphic porous ceramics are a novel class of materials that can be manufactured from renewable resources. They exhibit a wide range of possible microstructures that imitate the anatomy of natural tissues, such as wood. In this context, wood serves as an excellent biotemplate, characterized by a high degree of organization due to its homogeneous hierarchical structure of interconnected open cells, which varies depending on the species and its inherent self-assembling properties. The complexity of the porous structures, which vary across different scales, along with their unique morphology, highlights the important role of this biotemplate in the development of new micro-, meso-, and macroporous ceramic structures.

The present PhD Thesis is focused on the study of the processing of SiOC/SiC/Si₃N₄/C-based biomorphic porous ceramics, which involves the infiltration of a Si-based liquid preceramic polymer (polysilsesquioxane synthesized by the sol-gel method) into the biotemplate, followed by thermal curing and pyrolysis in a controlled atmosphere, with the aim of applications in catalysis, energy, and environmental areas.

The originality of this work lies, on the one hand, in the combined use of a liquid Si-based preceramic polymer (polysiloxane) as an infiltration agent and a non-pyrolyzed poplar and pine wood templates. This approach offers the advantage of avoiding the prior obtaining of a carbon template through the pyrolysis of wood. On the other hand, the originality also stems from the integral approach used in analyzing the results obtained. Thus, these studies, initiated based on limited published reports, make a valuable contribution to the area of biomorphic porous ceramic materials processing—particularly in the case of a less-explored processing route that offers advantages over more commonly studied methods. The infiltration into non-pyrolyzed wood templates does not require high temperatures and helps reduce anisotropic shrinkage of the template and prevents the formation of cracks that are typically caused by the pyrolysis treatment needed to obtain a carbon template. This not only simplifies the processing but also enables the production of bodies with near-net shapes and complex geometries, thereby reducing or eliminating the need for machining, a costly step in ceramic component production. Furthermore, due to the chemical coupling between the hydroxyl groups of the glucose units in the wood and the silanol groups of the preceramic polymer, mass losses and volumetric shrinkage during the pyrolysis process are minimized. The comprehensive study conducted considers key aspects for the design of these materials, including an in-depth analysis of the physicochemical characteristics of the wood templates and the infiltration agent, as well as the rheological behavior of the latter. Additionally, it examines the processes of physical activation, infiltration, curing, and pyrolysis of the templates, along with their corresponding physicochemical, structural, microstructural, and textural characterization. Furthermore, the study addresses the oxidative stability of the developed biomorphic porous ceramics, with the aim of advancing the understanding of the processing-microstructure-properties relationships.

The Thesis is organized into two main parts, referred to as Part 1 and Part 2. Each part includes a theoretical introduction, experimental methodology, analysis of the obtained results, and conclusions.

Part 1 focuses on the study of the starting materials, namely the wood templates and the preceramic polymer used as the infiltration agent. This section covers:

- The theoretical framework for studying the woods to be used as templates in the processing of biomorphic ceramics—including their hierarchical porous structure and suitability for infiltration—and, the infiltration agents employed in the studied process, particularly preceramic polymers, with emphasis on the sol-gel synthesis method and fundamental concepts of the rheological behavior.
- The selection and preparation of the wood templates, particularly the physical activation process, as well as the physicochemical characterization of poplar and pine wood in both their native and activated states.
- The synthesis of the silicon-based preceramic polymer (silsesquioxane) using the sol-gel method, along with its physicochemical and rheological characterization.

Part 2 focuses on the processing and characterization of the developed biomorphic porous ceramics, covering:

- A bibliographic review of the infiltration, thermal curing of polysiloxane-type preceramic polymers, and pyrolysis processes of both wood and preceramic polymers within the context of the studied processing.
- The study of the infiltration processes of the wood templates using the preceramic polymer, which includes the design and evaluation of the methodologies and experimental conditions, as well as the thermal curing of the infiltrated templates.

- The physical and microstructural characterization of the poplar and pine templates—both native and activated, infiltrated, and cured—by assessing mass gain, apparent density, open, closed, and total porosities, and the degree of infiltration.
- The study of the pyrolysis process of infiltrated and cured templates in a controlled atmosphere, based on thermal analysis and the physical, structural, textural, and microstructural evolution as a function of temperature and atmosphere.
- The physical, microstructural, and textural characterization of the obtained biomorphic porous ceramic materials.
- The assessment of the oxidation resistance of the final materials as a function of temperature, and in relation to the microstructures developed using poplar and pine templates.

The detailed characterization of the developed materials demonstrated that the type of template, the degree of infiltration achieved, and the pyrolysis conditions employed were the main factors determining both the quantity and distribution of pores and their characteristics, as well as the formation of the different ceramic phases.

The obtained results highlight the versatility of the processing route used, which enabled the fabrication of biomorphic porous ceramic bodies based on amorphous SiOC, SiC, Si₃N₄ and nanocrystalline graphite-type C, depending on the pyrolysis temperature and the type of wood used as a template. In particular, the developed materials exhibited high specific surface area values and hierarchical porosity, with a significant presence of microand mesopores, as well as the formation of silicon-based nanostructures (nanowires) and microstructures (microneedles). These characteristics suggest their potential application in nanoparticle capture and as supports for heterogeneous catalysts. Furthermore, the evaluation of their stability under oxidizing conditions allowed the definition of the temperature range for use in air for each material, expanding their potential applicability in oxidative catalysis and high-temperature environmental applications.

In conclusion, the comprehensive approach adopted in this Thesis contributed to advancing the understanding of the processing-microstructure-properties relationships, thereby establishing scientific and technological guidelines for the development of SiOC/SiC/Si₃N₄/C-based biomorphic ceramic bodies with hierarchical porous microstructures. Inspired by natural structures, these materials exhibit characteristics and properties suitable for applications in catalysis and environmental areas.