

**CORPORACIÓN MEXICANA DE INVESTIGACIÓN EN
MATERIALES**

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**REMOCIÓN DE MAGNESIO EN ALEACIONES DE ALUMINIO
SECUNDARIO POR INYECCIÓN SUMERGIDA DE ZEOLITA
MINERAL ENRIQUECIDA CON SiO_2 (NPS).**

TESIS

PRESENTA

Fernando Carmona Muñoz

**MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA CON ESPECIALIDAD EN
SISTEMAS DE MANUFACTURA AVANZADA**

Saltillo, Coahuila. 2013

“Remoción de magnesio en aleaciones de aluminio secundario por inyección sumergida de zeolita mineral enriquecida con SiO_2 (NPS)”

Por

Fernando Carmona Muñoz

Tesis

Presentada al Posgrado Interinstitucional en Ciencia y Tecnología

Sede

Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, S. A. de C. V.

Como requisito parcial para obtener el Grado Académico de

Maestro en Ciencia y Tecnología con

Especialidad en Sistemas de Manufactura Avanzada

Posgrado Interinstitucional en Ciencia y Tecnología COMIMSA / CONACyT

Saltillo, Coahuila, agosto de 2013.

Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, S.A de C.V

Gerencia de Desarrollo Humano

División de Estudios de Posgrado

Los abajo firmantes, miembros del Comité Tutorial recomendamos que la Tesis "REMOCIÓN DE MAGNESIO EN ALEACIONES DE ALUMINIO SECUNDARIO POR INYECCIÓN SUMERGIDA DE ZEOLITA MINERAL ENRIQUECIDA CON SiO_2 (NPS)" realizada por el alumno **FERNANDO CARMONA MUÑOZ** con número de matrícula **1106MA3079** sea aceptado para su defensa como **Maestro en Ciencia y Tecnología con Especialidad en Sistemas de Manufactura Avanzada**.

El Comité Tutorial

Dr. Héctor Manuel Hernández García

Director de Tesis

Tutor Académico

Dr. Felipe de Jesús García Vázquez

Tutor en Planta

Dra. Rita Muñoz Arroyo

Asesor

Vo. Bo

Dr. Felipe Arturo Reyes Valdés

Coordinación General de Estudios de
Posgrado

COMIMSA


Corporación Mexicana de Investigación en Materiales

Gerencia de Desarrollo Humano

División de Estudios de Posgrado

Los abajo firmantes, miembros del Jurado del Examen de Grado del alumno **FERNANDO CARMONA MUÑOZ** una vez leída y revisada la tesis titulada **“REMOCIÓN DE MAGNESIO EN ALEACIONES DE ALUMINIO SECUNDARIO POR INYECCIÓN SUMERGIDA DE ZEOLITA MINERAL ENRIQUECIDA CON SiO_2 (NPS)”**, aceptamos que la referida tesis revisada y corregida sea presentada por el alumno **FERNANDO CARMONA MUÑOZ** para aspirar al grado de Maestro en Ciencia y Tecnología con Especialidad en Sistemas de Manufactura Avanzada durante el Examen de Grado correspondiente.

Y para que así conste firmamos la presente a los 13 días del mes de agosto del año 2013.



Dr. José Concepción Escobedo Bocado

Presidente



Dr. José Alonso Díaz Guillen

Secretario



**Dr. Héctor Manuel Hernández
García**

Vocal

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca brindada a lo largo de estos dos años

A la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales S.A de C.V (COMIMSA) por el apoyo brindado a lo largo de todo este tiempo, el cual fue parte fundamental para el desarrollo del presente trabajo de investigación.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) por el apoyo en cuanto a servicios de laboratorios, material e infraestructura ofrecidos a lo largo del proyecto.

A Dios y a mis Padres por saberme guiar durante mi vida por un buen camino y llevar una vida correcta.

De manera especial agradezco al Dr. Héctor Manuel Hernández García y a la Dra. Rita Muñoz Arroyo por la asesoría intelectual y apoyo económico ofrecidos. Sin los cuales no hubiera sido posible el total desarrollo del presente proyecto. Así mismo agradezco la calidez y calidad humana que me ofrecieron, sin dejar atrás la excelente capacidad de investigación que poseen.

Agradezco a mi esposa M.C. Alexis Ramírez Jaime y a mi hijo Evan Emir Carmona Ramírez por ayudarme a crecer como persona y brindarme todos los días la felicidad que me hace disfrutar de la vida.

AUTOBIOGRAFÍA

Fernando Carmona Muñoz nació el 30 de enero de 1985, en la ciudad de Puebla Pue. Realizó sus estudios de licenciatura en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) cursando la carrera de Ingeniería en Materiales con el proyecto de tesis titulado "Caracterización Microestructural del cinc sometido a diferentes tratamientos térmicos" el cual fue culminando en 2011.

En el mismo año realizó el Servicio Social en el Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología de la BUAP trabajando para PEMEX Gas y Petroquímica, inspeccionando ductos con protección catódica por medio de las técnicas de CIS y DCVG. Llevó a cabo dos estancias de investigación sobre tratamientos térmicos en la UNAM campus Juriquilla y sobre electroquímica en CIDETEQ, ambos en Querétaro.

Actualmente es aspirante a obtener el grado de Maestría en Ciencia y Tecnología con Especialidad en Sistemas de Manufactura Avanzada en la Corporación Mexicana de Investigación en Materiales SA de C.V., Saltillo Coahuila (COMIMSA) con el proyecto de tesis titulado "Remoción de magnesio en aleaciones de aluminio secundario por inyección sumergida de zeolita mineral enriquecida con $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ ".

RESUMEN

Este trabajo de investigación se llevó a cabo en dos etapas para la remoción de Mg de una aleación de aluminio A332 empleando zeolita sin y con 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5% de SiO_2 (NPS).

La primera etapa consistió en la preparación de mezclas de zeolita sin y con SiO_2 (NPS) las cuales se caracterizaron mediante técnicas de MEB, DRX, ATD y análisis químico por chispa. Las zeolitas se impregnaron de SiO_2 (NPS) por sonicación a 30 min y posterior impregnación mecánica con etanol por 30 min. La eliminación de residuos de humedad de las zeolitas impregnadas con SiO_2 (NPS) se logró a 110°C . Adicionalmente, se ajustó la composición química de la aleación de aluminio a 1.6% e.p. de Mg incorporando una aleación base magnesio. La comprobación del ajuste de Mg se corroboró mediante análisis químico por chispa. Antes de la inyección de la zeolita sin y con SiO_2 (NPS) en el aluminio líquido, se ajustaron los flujos de polvo de ambas, así como el flujo de inyección de gas Ar. Se utilizaron flujos de material zeolítico sin y con SiO_2 (NPS) de 10 g/min y 8 L/min de gas Ar.

En la segunda etapa se llevó a cabo la inyección de los polvos en el baño líquido a 750°C en un horno de inducción. Se extrajo material por réplica cada 10 min hasta completar 70 min para analizar la remoción de Mg. Empleando zeolita sin SiO_2 (NPS) se alcanzan valores finales de Mg en la aleación de 0.7% e.p. en 70 min, en tanto que en las pruebas de zeolita con 2.5 y 5% de SiO_2 (NPS) se alcanzan valores de 0.1%e.p. de Mg en menos de 53 min. Cuando se emplea zeolita con porcentajes de 7.5, 10 y 12.5 de SiO_2 (NPS), disminuye la cinética de remoción de Mg debido a la formación de altas cantidades de dross, alcanzándose valores finales de Mg en la aleación de 0.1%e.p. de Mg en 70 min. Así, se concluyó que el uso de zeolita con 2.5 y 7.5% de SiO_2 (NPS) presenta las mejores eficiencias durante el proceso de remoción de Mg.

ABSTRACT

This work of researching was carried out in two stages for the removal of Mg from A332 aluminum alloy using zeolite without and with 2.5, 5, 7.5, 10 and 12.5% of SiO_2 (NPS).

The first step was the preparation of zeolite without and with SiO_2 (NPS) and was characterized by SEM, XRD, DTA and chemical analysis by spark. The zeolite were impregnated with SiO_2 (NPS) by sonication for 30 min and subsequently, impregnated mechanically with ethanol for 30 min. The removal of moisture from the impregnated zeolites with SiO_2 (NPS) was carried out at 110°C. Additionally, the adjusted chemical composition of the aluminum alloy at 1.6 wt% of Mg was incorporating pieces of magnesium metallic. In order to check the content of Mg was confirmed by chemical analysis by spark. Before injecting the zeolite without and with SiO_2 (NPS) in the liquid aluminum, the flows of zeolites powders were adjusted as well as the flow of Ar gas injection. In this injection were used flows of zeolite with and without SiO_2 (NPS) of 10 g/min using flows of 8 L/min of Ar gas.

In the second stage was carried out the injection of the powders in the liquid bath at 750 °C in an induction furnace. Every 10 min to complete 70 min was extracted samples by replicated in order to analyze the removal of Mg, the results shown the values of Mg removal, using zeolite without SiO_2 (NPS), were reached until 0.7%wt for 70 min. In the case of the zeolite with 2.5 and 5% of SiO_2 (NPS) the Mg removal was reached until 0.1%wt Mg in less than 53 min. The zeolites with 7.5, 10.0 and 12.5% of SiO_2 (NPS) decrease the kinetics of Mg removal, due to the formation of high quantities of dross. This effect was corroborated with the removal of 0.1wt% of Mg for 70 min. Moreover, the zeolite with 2.5 and 7.5% SiO_2 (NPS) exhibit improved efficiency during the process of removing Mg.

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	i
AUTOBIOGRAFÍA.....	ii
RESUMEN.....	iii
ABSTRACT.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABLAS.....	x
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	1
1.1 JUSTIFICACIÓN	3
1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	3
1.3 HIPÓTESIS.....	4
1.4 OBJETIVOS	4
1.4.1 Objetivo general	4
1.4.2 Objetivos específicos.....	4
CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE.....	5
2.1 ALEACIÓN DE ALUMINIO A380.....	5
2.2 MÉTODOS DE REMOCIÓN DE MAGNESIO.....	9
2.2.1 Cloración	9
2.2.2 Electrólisis	10
2.2.3 Inyección de polvos reactivos.....	11
2.3 ZEOLITAS	15
2.4 NANOTECNOLOGIA	17

CAPÍTULO III METODOLOGÍA.....	20
3.1 PRIMERA ETAPA: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	20
3.1.1 Molienda y cribado.....	20
3.1.2 Preparación metalográfica de la zeolita.....	24
3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	24
3.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET).....	24
3.1.5 Difracción de Rayos X de los materiales (DRX).....	25
3.1.6 Análisis químico y toxicológico de los materiales.....	25
3.1.7 Densidad de la zeolita mineral.....	25
3.1.8 Ángulo de reposo de la zeolita mineral.....	26
3.1.9 Análisis térmico diferencial (DTA).....	26
3.2 SEGUNDA ETAPA: PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO DE EXPERIMENTACIÓN.....	27
3.2.1 Impregnación de la zeolita con $\text{SiO}_2(\text{NPS})$	27
3.2.2 Reparación y calibración del equipo de inyección y fusión.....	28
3.2.3 Pruebas de remoción de Mg de la aleación de aluminio A-332 por inyección de zeolita mineral enriquecida con $\text{SiO}_2(\text{NPS})$	29
CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	31
4.1 PRIMERA ETAPA: CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS.....	31
4.1.1 Proceso de preparación de la zeolita por molienda mecánica y cribado.....	31
4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de la zeolita.....	32
4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET) de la $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ y zeolita impregnada.....	35

4.1.4 Difracción de rayos X (DRX).....	36
4.1.5 Análisis toxicológico.....	37
4.1.6 Cálculo de la densidad de la zeolita mineral.....	38
4.1.7 Ángulo de reposo de la zeolita mineral.....	38
4.2 SEGUNDA ETAPA: PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO DE EXPERIMENTACIÓN Y PRUEBAS DE REMOCIÓN DE Mg.....	39
4.2.1 Impregnación de SiO_2 (NPS) a la zeolita.....	39
4.2.2 Microscopía electrónica de barrido de zeolitas enriquecidas con SiO_2 (NPS).....	40
4.2.3 Análisis térmico diferencial de SiO_2 (NPS), zeolitas sin y con SiO_2 (NPS).....	45
4.2.4 Análisis de muestras de zeolitas semi-reaccionadas durante la eliminación de magnesio del aluminio líquido.....	48
4.2.5 Remoción de Mg de la aleación de aluminio A332.....	50
4.2.6 Análisis de las escorias por difracción de rayos-X.....	56
CONCLUSIONES.....	58
BIBLIOGRAFÍA.....	59

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Diagrama de un sistema de eliminación de magnesio por el proceso electroquímico (Muñoz Arrollo, 2009)	11
Figura 2.2 Energía libre de formación de Gibbs a 725°C por mol de S ₂ , O ₂ , Cl ₂ y F ₂ (Utigard, 1991).	13
Figura 3.1 Diagrama de flujo general de la metodología del proyecto	21
Figura 3.2 Diagrama de flujo de la primera etapa: Caracterización de la materia prima....	22
Figura 3.3 Diagrama de flujo de la segunda etapa: Puesta a punto del equipo experimental.	23
Figura 3.4 Geometría de la canaleta utilizada para la el cálculo del ángulo de reposo de la zeolita mineral.	26
Figura 3.5 Sistema de inyección de polvos con gas acarreador.	29
Figura 4.1 Zeolita mineral molida y cribada a -100 mallas.....	31
Figura 4.2 a) Imagen de electrones retrodispersados de zeolita cribada -100 mallas; b) y c) Espectrogramas de las bandas de la partícula de las zonas claras (ZC) y grises (ZG), respectivamente.	33
Figura 4.3 Imagen de microscopía de transmisión de SiO ₂ (NPS) antes de ser impregnadas en la zeolita.....	36
Figura 4.4 Difractograma de la zeolita natural utilizada	37
Figura 4.5 Mezcla mecánica e incorporación en la zeolita de las SiO ₂ (NPS)	40
Figura 4.6 Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido: a) Zona analizada de zeolita con 12.5% de SiO ₂ (NPS) y b) Altas ampliificaciones de aglomerados de SiO ₂ (NPS)	41

Figura 4.7 Imagen de electrones secundarios de una partícula esférica rica en $\text{SiO}_2(\text{NPS})$..	42
Figura 4.8 Imagen por microscopía de transmisión de zeolita impregnada con 12.5% de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ y análisis de composición química por EDX.	43
Figura 4.9 Patrones de difracción rayos-X de muestras de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ y zeolita con 2.5 y 5% de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$	44
Figura 4.10 Curvas de ADT de a) Zeolita y b) $\text{SiO}_2(\text{NPS})$	46
Figura 4.11 Curvas de ADT de mezclas de zeolita con $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ amorfo: a) 2.5%; b) 5%; c) 7.5%; d) 10% y e) 12.5%.....	47
Figura 4.12 a) Imagen de electrones retrodispersados de una partícula semi-reaccionada de zeolita con 2.5% de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ y b) Análisis de área por EDX.	49
Figura 4.13 Imagen de electrones retrodispersados de una partícula semi-reaccionada de zeolita con 2.5% de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ y b) Análisis de área por EDX.	50
Figura 4.14 Gráfico de remoción del % e.p de magnesio en función del tiempo empleando zeolitas sin y con diversos porcentajes de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$	52
Figura 4.15 Etapas de remoción de magnesio en función del tiempo empleando zeolita con 2.5% de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$	53
Figura 4.16 Patrones de difracción de rayos-X de las zeolitas enriquecidas con $\text{SiO}_2(\text{NPS})$.57	

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Composición química estándar de la aleación de aluminio A380 (Glazoff, 2007)6	
Tabla 3.1 Porcentaje en peso de SiO_2 (NPS) incorporada en la zeolita.....	27
Tabla 4.1 Análisis químico cuantitativo de la zeolita.....	35
Tabla 4.2 Composición química de la aleación de aluminio antes del ajuste.....	35
Tabla 4.3 Composición química de la aleación de aluminio después del ajuste.	35
Tabla 4.4 Compuestos identificados en la zeolita utilizada.....	36
Tabla 4.5 Análisis toxicológico de la zeolita utilizada.....	38
Tabla 4.6 Valor calculado de densidad de la zeolita mineral	38
Tabla 4.7 Ángulo de reposo de la zeolita mineral	39
Tabla 4.8 Relación del peso alimentado con respecto al peso final y mermas durante la fusión.	54
Tabla 4.9 Relación de porcentajes de Mg y tiempos para alcanzar 0.1%e.p. de Mg.	55

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El aluminio es un metal no ferroso que tiene una gran variedad de aplicaciones en la manufactura y desarrollo de diversos productos, debido a sus excelentes propiedades físicas y químicas así como la relación resistencia–peso y resistencia a la corrosión. Generalmente el aluminio de alta pureza (serie 1XXX) se usa para la transmisión de electricidad de alta tensión. No obstante, otros sistemas de aleaciones de aluminio se emplean en sistemas de transporte, componentes automotrices y aeronaves, sistemas de aire acondicionado, refrigeración, intercambiadores de calor y empaquetamiento de productos.

Desde el punto de vista de la obtención del aluminio, existen dos tipos: 1) aluminio primario y 2) aluminio secundario. El primero se obtiene de las menas de bauxita (minerales compuestos por hidróxidos de aluminio derivados de la alteración de los aluminosilicatos). Sin embargo, en México no es posible la obtención del aluminio por este proceso, debido a la inexistencia de menas de bauxita dentro del territorio nacional. El aluminio secundario se obtiene mediante el reciclaje de chatarra. En dicho proceso se involucran etapas como: remoción de pinturas, barnices, recubrimientos, grasas, etc., con el fin de obtener una composición química específica, la cual se logra mediante el ajuste químico del baño líquido de la aleación por remoción o adición de elementos de aleación, empleándose diversos métodos que en su mayoría no son rentables y amigables con el medio ambiente.

En algunos procesos de fundición se hace uso de la nanotecnología para mejorar las propiedades de los materiales, lo cual permite establecer un camino alternativo para remover elementos indeseables durante el ajuste de composición química final de cierta aleación de interés.

Por otro lado, se sabe que las zeolitas (aluminosilicatos cristalinos) poseen una gran área superficial debido a que son muy porosas, lo cual las hace altamente reactivas. Esta

característica es ideal para impregnarlas con SiO_2 (NPS) (nanopartículas de sílice) y utilizarlas como catalizador químico para remover magnesio del aluminio fundido. En consecuencia, se incrementa el área superficial y mejora la eficiencia del proceso debido a la disminución del tiempo de eliminación y menor cantidad de escoria formada.

Por lo tanto, en este trabajo de investigación se llevó a cabo el estudio del grado de remoción del magnesio mediante la inyección de zeolita mineral porosa enriquecida con diferentes contenidos de SiO_2 (NPS). Siendo que el contenido de magnesio no debe exceder por norma el 0.1% c.p. para la aleación de aluminio A380, se hizo una comparación y se evaluó la capacidad de remoción de magnesio con respecto a trabajos anteriores.

1.1 JUSTIFICACIÓN

En México las fundidoras procesan chatarra (clasificadas como fundiciones de aluminio secundario) para obtener sub-productos o productos de una amplia variedad de aleaciones para la industria automotriz, requiriendo un control estricto de la composición química. En el caso de la aleación de aluminio A-380 no se debe exceder el 0.1% e.p. de magnesio (Mg), debido a que incrementa el contenido de intermetálicos aciculares, los que en consecuencia, disminuyen las propiedades mecánicas. Por lo tanto, la refinación del aluminio en estado líquido es una práctica industrial indispensable para la eliminación de impurezas. En base a lo anterior, se pretende investigar mediante el uso de sílice amorfa y zeolita, la remoción de magnesio en un tiempo considerablemente menor al empleado en los procesos convencionales (65 min). Así mismo, se pretende incrementar la eficiencia empleando menor cantidad de agentes reductores y disminuir costos, por ahorro de energía eléctrica.

1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

En la refinación de chatarra de aluminio en estado líquido se ha propuesto el uso de una variedad de polvos reactivos como son: Na_2SiF_6 , AlF_3 , KAlF_4 , SiO_2 , etc. Sin embargo, los resultados obtenidos han mostrado tener una baja eficiencia para refinar la chatarra de aluminio. Por lo tanto, se ha hecho uso de la inyección sumergida de polvos. Este proceso ha mostrado tener una mayor eficiencia de refinación debido al mejoramiento del área superficial de contacto polvo-baño líquido que provee para la reacción, así como la mejoría en las condiciones de mezclado. Por otro lado, se deben considerar no sólo aspectos técnicos y económicos, sino también el impacto ambiental que se obtenga debido a la emisión de vapores y desechos sólidos contaminantes base flúor. Recientemente se ha presentado la posibilidad de emplear materiales base sílice como agentes eliminadores de magnesio. Estos son empleados en forma de polvo, añadiéndose dentro del baño metálico por medio de una lanza de inyección usando un gas acarreador inerte.

1.3 HIPÓTESIS

La impregnación de SiO_2 (NPS) a la zeolita mineral, proporcionará al método de inyección sumergida de partículas sólidas una mayor eficiencia. Se removerá Mg de la aleación desde un contenido inicial de 1.6% e.p. hasta uno final de 0.1% e.p. en tiempos menores a 65 minutos para una carga de 6 kg de aluminio.

1.4 OBJETIVOS

1.4.1 Objetivo general

Reducir el contenido de Mg en aleaciones de aluminio secundario en estado líquido en el menor tiempo mediante el uso de material zeolítico enriquecido con SiO_2 (NPS).

1.4.2 Objetivos específicos

- Caracterizar física, química y mineralógicamente la zeolita mineral por MEB, análisis químico, toxicológico y DRX.
- Analizar muestras con y sin SiO_2 (NPS) por MEB y ATD.
- Realizar pruebas para eliminar Mg empleando zeolita mineral enriquecida sin y con SiO_2 (NPS) mediante el método de inyección sumergida.
- Analizar por difracción de rayos-X la composición química de la escoria
- Analizar las reacciones químicas involucradas en la eliminación de magnesio mediante los paquetes computacionales HSC 6.1 y NTRACESv3

CAPÍTULO II ESTADO DEL ARTE

En este capítulo II se analiza la recopilación bibliográfica sobre las características de la aleación A-380, los métodos de remoción del magnesio y los fenómenos fisicoquímicos involucrados en la formación de especies químicas durante la remoción del magnesio. Se induce paulatinamente el planteamiento de la estructura de este trabajo de investigación mediante el método científico.

2.1 ALEACIÓN DE ALUMINIO A380

Las aleaciones de aluminio son utilizadas ampliamente en diversas áreas industriales debido a sus propiedades únicas, considerándose por lo tanto altamente comerciales.

Una de las aleaciones más comercializadas comprendidas en las normas son las ternarias A380, debido a sus altas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión en componentes empleados en la industria automotriz. Éstas son referenciadas en los estándares de composición química y características del ASM Handbook (ASTM Standards, 1992; Samuel & Gowri, 1993).

El alto desempeño de estas aleaciones en las partes de los automóviles está en función del tipo, tamaño, distribución y morfología de las fases en la microestructura. Se ha observado que el incremento en el número de elementos que conforman la aleación, complica el proceso de solidificación debido a que aumenta la probabilidad de interacción entre ellos (Gowri & Samuel, 1994). El nivel de impurezas es determinante en la vida útil de las aleaciones A380. Este problema se complica debido a que la procedencia de estas aleaciones parte de material de reciclaje. La composición química de la aleación A380 se resume en la Tabla 2.1, se observa que los elementos que predominan son: Al, Si y Cu. Este tipo de aleaciones tiene la característica de incrementar la dureza por solubilidad.

temple y envejecido artificial. Otra característica es que posee buenas propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión, además de alta colabilidad y buen conformado en caliente.

Tabla 2.1 Composición química estándar de la aleación de aluminio A380 (Gilzoff, 2007)

Elemento	% e.p.
Cu	3.0 - 4.0
Fe	1.3 max.
Mg	0.1 max.
Mn	0.5 max.
Si	7.5 – 9.5
Zn	3.0 max.

Anteriormente se mencionó que los elementos que constituyen la aleación A380 intervienen en las propiedades finales del componente automotriz. A continuación se describe el efecto de cada elemento:

Cobre: Aumenta la dureza de la aleación mediante tratamientos térmicos de envejecimiento (precipitación). Principalmente forma precipitados de Al_2Cu en forma de pequeños bloques, partículas esféricas o una red continua en los límites de grano. Este precipitado se forma en ausencia de magnesio o cuando existe en pequeñas cantidades. (Gowri & Samuel, 1994) Principalmente precipita en la interfaz de otros constituyentes debido a que es el último en solidificar. Contenidos arriba de 4% e.p. de Cu incrementan el tamaño de los precipitados, disminuyendo la dureza por incoherencia precipitado-matriz (A. M. Samuel and F. H. Samuel, 1995)

Hierro: Incrementa la dureza de las aleaciones pero disminuye su ductilidad. Es prácticamente insoluble en aleaciones de aluminio lo cual provoca que se enriquezca la fase

liquida en la región interdendrítica durante la solidificación. Adicionalmente, forma compuestos complejos de intermetálicos con aluminio, impurezas y otros elementos de la aleación (Yoon & Kim, 2000). Cuando está presente en aleaciones fundidas disminuye la soldabilidad. En combinación con Si forma fases β (FeSiAl_5) con morfología de agujas provocando fragilidad y disminución de las propiedades mecánicas. Sin embargo, en forma de "escritura china" ($\text{Al}_{15}(\text{Fe.Mn})_3\text{Si}_2$) es menor el efecto sobre las propiedades mecánicas (Gowri & Samuel, 1994; Gustafsson, et al., 1986). Por otro lado, el Fe combinado con otros elementos forma morfologías de agujas muy pequeñas y delgadas identificadas como la fase AlFeMnCrSi . Estos efectos se disminuyen adicionando neutralizadores de manganeso, cromo y cobalto, induciendo alteración de la forma y fracción volumétrica de los complejos de Fe (Gustafsson, et al., 1986; Yoon & Kim, 2000). En sistemas de aleaciones Al-Fe-Si es común encontrar fases en equilibrio como Fe_2SiAl_8 (fase α), FeSiAl_5 (fase β), FeSi_2Al_4 (fase δ , común en aleaciones con alto contenido de silicio) y FeSiAl_3 (fase γ).

Magnesio: Es considerado como impureza (>0.1 % e.p.). El aumento del contenido de magnesio promouee la formación de la fase α - $\text{Al}_{15}(\text{Fe.Mn})_3\text{Si}_2$ y fase β - Al_5FeSi , obteniéndose morfologías de agujas finas. Conforme el contenido de magnesio aumenta la fase β - Al_5FeSi es sustituida por $\text{Al}_5\text{Mg}_8\text{Si}_6\text{Cu}_2$ y $\text{Al}_5\text{Mg}_3\text{Fe}_3\text{Si}_6$, provocando una disminución en las propiedades mecánicas. Asimismo, al ser un elemento que tiene la facilidad de reaccionar con los demás componentes de aleación, tiende a formar inclusiones aumentando el tamaño de las partículas de la fase de β - Al_5FeSi (A. M. Samuel and F. H. Samuel, 1995). En general, disminuyen las propiedades mecánicas de la aleación en contenidos mayores a 1.0 % e.p. (Pai, et al., 1995; Samuel, et al., 2012).

Manganeso: Con el hierro determina la morfología exacta de ciertas fases como la "escritura china", dependiendo a su vez de la velocidad de enfriamiento. Actúa como modificador de los intermetálicos ricos en Fe y forma $\text{Al}_{15}(\text{Fe.Mn})_3\text{Si}_2$. Algunas veces el manganeso también modifica los complejos ricos en Cu (A. M. Samuel and F. H. Samuel, 1995; Gowri & Samuel, 1994).

En pequeños contenidos forma el $MnAl_6$. La solubilidad del Mn en aluminio se reduce por la presencia de Fe y Si formando fases como $Al_{15}(Fe,Mn)_3Si_2$ y $(Fe,Mn)Al_6$.

Silicio: Reduce la temperatura de fusión de la aleación debido a la diferencia de calor latente entre el silicio y el aluminio. Sin embargo, incrementa la fluidez del aluminio en estado líquido por la disminución de la viscosidad. Reportes en la literatura (Utigard, 1991) establecen valores entre 7.5 y 9.5 % e.p de Si para incrementar la fluidez. Además, reduce el coeficiente de expansión térmica de la aleación A380. Se ha reportado (Utigard, 1991) que las aleaciones de partículas pequeñas, redondas y distribuidas uniformemente tienen buena ductilidad. En contraste, las partículas de Si aciculares y facetadas disminuyen la ductilidad pero exhiben mayor resistencia.

Cinc: En presencia con Fe, Si, Mn y Cu tiene un gran efecto sobre la secuencia de solidificación debido a que existe una gran afinidad entre ellos. Este elemento tiene una alta solubilidad a altas temperaturas en el Al. Contenidos mayores a 3% e.p no provocan cambio significativos en las propiedades mecánicas de las aleaciones Al-Si. Otros estudios (Gowri & Samuel, 1994) reportan una mejor maquinabilidad de la aleación.

Níquel: Incrementa ligeramente la resistencia mecánica a temperaturas altas. Se ha reportado que mejora la ductilidad pero solo si este actúa como corrector del Fe, en caso contrario la reduce (Wang & Mankhlouf, 2001).

De acuerdo a los estudios realizados hasta la fecha (Wang & Mankhlouf, 2001), se ha encontrado que la variación de composición química dentro de los límites estándares afecta principalmente la microestructura y las propiedades mecánicas. Por otro lado, la velocidad de enfriamiento es un factor predominante para el control del tamaño de grano, tomando en cuenta que a mayores velocidades de enfriamiento mayor es el refinamiento de la microestructura

2.2 MÉTODOS DE REMOCIÓN DE MAGNESIO

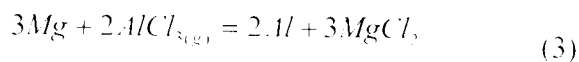
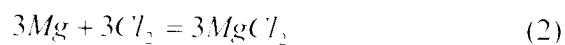
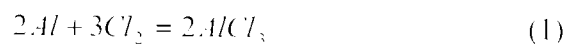
La producción de aluminio secundario ha ido aumentando en los últimos años debido a las ventajas que el proceso de producción ofrece. Es importante recordar y diferenciar que para producir aluminio primario se requieren de 45 kWh/kg y para producir aluminio secundario únicamente 2.8 kWh/kg, lo cual representa un ahorro del 95% de la energía consumida para la producción del metal, aunado a la reducción de contaminación ambiental producida por la extracción, refinación y fundición (Das & Gren, 2010). Sin embargo, debido a la procedencia de la materia prima para la obtención del aluminio secundario, tiende a poseer un gran número de impurezas como Si, Mg, Ni, Zn, Pb, Cr, Fe, Cu, V y Mn, las cuales es necesario remover de acuerdo a la aleación y uso que se requiera.

Recientemente se realizó la publicación de las técnicas disponibles y en desarrollo para la remoción de impurezas del aluminio (Gaustad, et al., 2012), presentando ventajas y desventajas de cada una de ellas incluyendo técnicas de refinación y eliminación de inclusiones e hidrógeno en aleaciones de aluminio.

Otros reportes de literatura (Utigard, et al., 1998; Velasco & Nino, 2008) mencionan la remoción de magnesio (demagging) en baños de aluminio fundido mediante los métodos de cloración, electrólisis e inyección de polvos reactivos. A continuación se describen los aspectos más importantes de estas técnicas.

2.2.1 Cloración

Es el método más común, se utilizan mezclas de gases inertes adicionadas con cloro, las cuales se inyectan a la aleación en estado líquido, por medio de una lanza de grafito. Las reacciones químicas más importantes que se dan en el proceso son las siguientes:



Con el fin de eliminar magnesio de la aleación, y como resultado de la interacción de la mezcla gaseosa con la aleación líquida se producen entre otros compuestos, cloruro de magnesio.

Al tener menor densidad, el cloruro de magnesio tiende a flotar para formar parte de la escoria. Para una eficiencia del 100 % se requieren 2.95 kg de cloro para remover 1.0 kg de magnesio. Por lo tanto, para remover 1 % e.p. de una tonelada de aluminio se necesitan 30 kg de gas de Cl. El inconveniente más común de esta técnica, es que conforme se remueve el magnesio la eficiencia disminuye. Por otro lado, se obtienen efectos nocivos al medio ambiente debido a los productos formados de acuerdo a las reacciones químicas (1), (2), (3) y (4).

Lo anterior sugiere utilizar equipo especial para captar estos productos debido a que son altamente corrosivos (Utigard, et al., 1998; Muñoz Arroyo, 2009).

En base a lo anterior, este método remueve altos contenidos de magnesio pero no es un proceso verde (UNEP, 2008; PYROTEK, 2011).

2.2.2 Electrólisis

El sistema para este método está formado por una celda electrolítica constituida por 3 interfaces. La primera consiste en el aluminio líquido con impurezas de magnesio la cual representa el ánodo y forma la capa inferior del sistema. La segunda capa está creada por el electrolito líquido a su vez formado por un compuesto salino ($\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + \text{KCl} + \text{NaCl}$). Finalmente, la tercera capa representa el cátodo que está compuesto por el magnesio, que está posicionado en la parte superior del sistema. Estas tres interfaces permanecen físicamente separadas por la diferencia de densidad entre cada una de ellas (ver Figura 2.1).

Una corriente eléctrica es aplicada y pasa a través del aluminio contaminado, del electrolito y el magnesio, provocando que el aluminio se purifique electrolíticamente, transportando el magnesio hacia la parte superior del sistema debido a que este es más reactivo. Se ha

confirmado que la velocidad de remoción de magnesio es directamente proporcional a la corriente aplicada (Howard, 1992; Tiwari, 1986; ASM International, 1993).

Se observa que este método se basa en la diferencia de potenciales entre el aluminio y el magnesio y en la diferencia de densidades de los componentes. Comparativamente, su principal ventaja es que elimina los problemas ambientales de contaminación que no involucra el método de cloración. Sin embargo, no se considera rentable para algunos países debido al elevado costo de la energía eléctrica a nivel industrial.

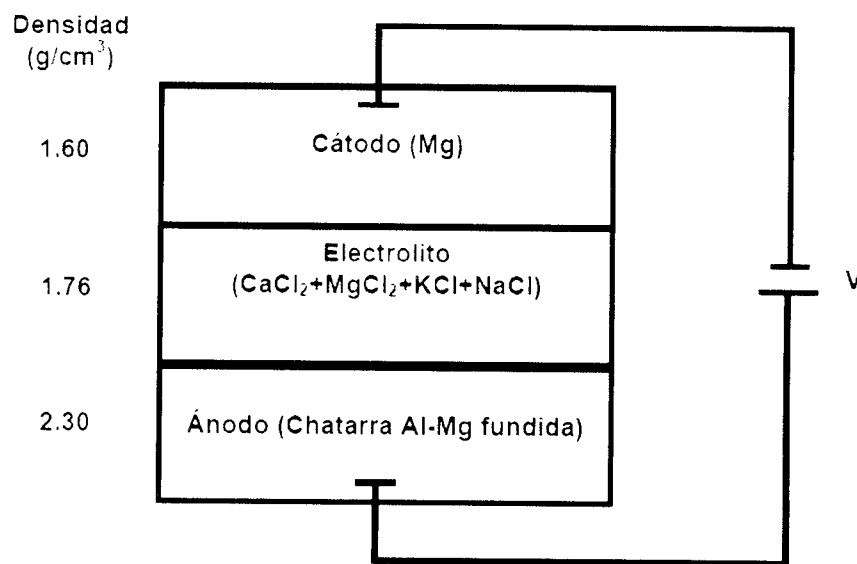


Figura 2.1 Diagrama de un sistema de eliminación de magnesio por el proceso electroquímico (Muñoz Arroyo, 2009)

2.2.3 Inyección de polvos reactivos

Para el caso de la refinación de chatarra de aluminio en estado líquido mediante la inyección de polvos reactivos se ha propuesto el uso de una variedad de polvos. Esta técnica consiste en la adición de polvos al aluminio líquido que reaccionan para eliminar

impurezas de la aleación fundida. Sin embargo, los resultados obtenidos empleando estas sales mediante agitación del baño líquido han mostrado que se tiene una baja eficiencia para refinar la chatarra de aluminio.

Para incrementar esta eficiencia de refinación se ha hecho uso de la inyección sumergida de polvos. Este proceso ha mostrado tener una mayor eficiencia de eliminación de magnesio, debido al mejoramiento del área de contacto polvo-baño líquido que provee para la reacción así como la mejoría en las condiciones de mezclado.

A pesar de la necesidad de incrementar la eficiencia de refinación del aluminio fundido empleando la inyección de polvos sumergidos, es importante determinar las eficiencias de gases comercialmente disponibles como Na_2SiF_6 y el AlF_3 (Flores & Villegas, 2007).

Cuando se emplean flujos muy bajos para la inyección se forman burbujas muy bien definidas, que interactúan entre ellas. Pero conforme el flujo aumenta las burbujas interaccionan cada vez más entre ellas generando turbulencia en el baño (Schwarz, 1996; Brimacombe, 1991).

El proceso de eliminación de magnesio se lleva a cabo con flujos que estén compuestos por cloruros y fluoruros. En general, las características que deben cumplir los flujos independientemente de su composición son:

- a) Facilidad de descomposición
- b) Termodinámicamente favorables

La estabilidad de los compuestos depende del ΔG° (energía libre de Gibbs – Estándar). Estas se establecen y analizan mediante magnitudes negativas. En la Figura 2.2 se ejemplifican compuestos con sus respectivos valores de energía libre de formación de Gibbs. Se aprecia que los compuestos formados a partir del elemento flúor tienen mayor factibilidad termodinámica con respecto a cloruros, óxidos y sulfuros.

No obstante, los productos de reacción son explosivos bajos condiciones de humedad debido a que son sólidos higroscópicos. Además, la humedad introduce el hidrógeno dentro del aluminio líquido, generando porosidad en la aleación de aluminio solidificada.

Por otro lado, los flujos inyectados en el aluminio líquido no solamente sirven para eliminar magnesio sino para formar escoria (< 6%) que proteja el baño líquido de la oxidación (Utigard, et al., 1998).

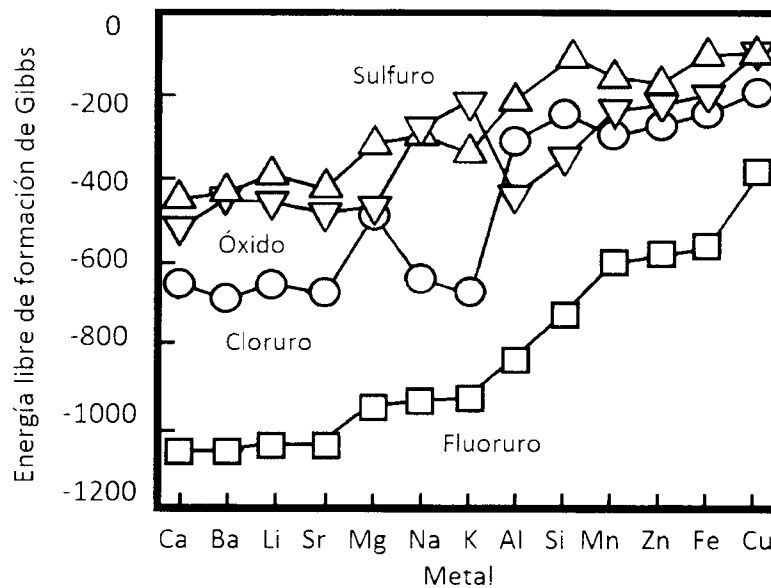
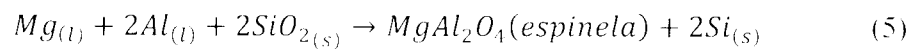


Figura 2.2 Energía libre de formación de Gibbs a 725°C por mol de S₂, O₂, Cl₂ y F₂ (Utigard, 1991).

Recientemente, se ha reportado (Muñoz Arroyo, 2009) que el SiO₂ (cuarzo) ha tenido resultados aceptables en la eliminación de Mg, considerando la siguiente reacción química:



$$\Delta G_{750}^{\circ} = -377.09 \text{ kJ}$$

Las variables que afectan este proceso son:

1. Temperatura
2. Flujo de inyección de polvo
3. Flujo de inyección de gas
4. Tamaño de partícula del polvo

En este caso la variable más importante, es la temperatura. Se ha reportado (Escobedo & Hernandez, 2003; Flores & Muñiz, 2008) que a temperaturas menores a 700°C no se obtienen eficiencias aceptables. A temperaturas cercanas a 790°C incrementa la absorción del hidrógeno. Las temperaturas óptimas durante la eliminación de magnesio son de 740° a 750°C (Shabestari & Majidi, 2007).

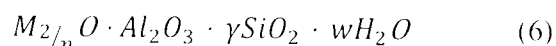
Por otro lado se ha observado que la combinación de flujo de gas inyectado y disminución del tamaño de partículas generan mejores resultados de remoción de magnesio y menor cantidad de óxidos e inclusiones en el producto final (Escobedo & Hernandez, 2003; Flores & Muñiz, 2008).

No obstante, la sílice requiere de procesos de preparación para beneficiarla. Esto conlleva un incremento adicional de costo, además, la cinética de remoción de magnesio es relativamente lenta.

Otros estudios recientes (Muñoz Arroyo, 2009; Muñoz Arroyo, 2010) han demostrado la factibilidad de eliminar magnesio de aleaciones de aluminio líquidas inyectando zeolita y arena sílice, ambos minerales ricos en SiO₂ (mayor al 50 % e.p). Mediante el uso de zeolitas se han alcanzado mejores eficiencias comparadas con reportes científicos anteriores, eliminando de 1 a 0.0066 % e.p. de magnesio entre 60 a 80 minutos (Muñoz Arroyo, 2009; Muñoz Arroyo, 2010). Esta eficiencia se atribuye a la elevada área superficial y a la facilidad para el intercambio iónico que caracteriza a las zeolitas.

2.3 ZEOLITAS

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos de elementos de los grupos IA y IIA, como sodio, potasio, magnesio y calcio. En algunas ocasiones el término "zeolita" se aplica también para composiciones y estructuras que no contienen aluminosilicatos y materiales que son altamente porosos con escalas nanométricas. Químicamente son representadas por la fórmula (6):



Donde γ es un coeficiente con valores de 2 a 200, n es la valencia del catión y w representa el agua contenida en los vacíos de la zeolita. Estructuralmente, las zeolitas son compuestos inorgánicos cristalinos complejos. Están constituidas por una red extendida tridimensional conectadas entre sí por AlO_4 y SiO_4 que comparten iones de oxígeno (Breck, 1984; Meier & Olson, 1988).

La particularidad de estos compuestos es su estructura poco compacta, atravesada por canales de dimensión molecular que se intersectan con frecuencia y forman amplias cavidades. En algunas ocasiones el agua contenida en las zeolitas es indeseable, la cual puede ser removida por medio de la aplicación de calor. Dicho proceso deja intacta la estructura cristalina.

Las propiedades de las zeolitas se pueden resumir de la siguiente manera (Muñoz Arroyo, 2009):

Primera propiedad: Son "tamices moleculares". Si se calienta una zeolita, pierde el agua de constitución y libera los amplios volúmenes y la superficie interna. Diversas moléculas ocupan estos espacios, siempre y cuando sean de tal tamaño que logren entrar en los poros del material. El proceso, que se denomina adsorción, tiene cierta analogía con la absorción de un líquido por una esponja seca, sólo que en el caso de las zeolitas, las moléculas, que tienen normalmente dimensiones del orden de décimas de nanómetro, se seleccionan según su tamaño, por lo que algunas de ellas (las más pequeñas) entran y quedan retenidas en la

estructura y otras (las de mayor tamaño) quedan excluidas. Esta propiedad se utiliza frecuentemente en la industria para separar mezclas de gases.

Segunda propiedad: son "intercambiadores catiónicos". Dentro de los canales de las zeolitas están presentes además de agua, cationes, es decir partículas cargadas positivamente, que están débilmente enlazadas a la estructura (son esencialmente el sodio, el potasio y/o el calcio). Si la zeolita se pone en contacto con una solución que contenga cationes diferentes de los que formaban parte de su estructura, se lleva a cabo un fenómeno de intercambio catiónico, según el cual algunos de los cationes presentes en la zeolita pasan a la solución y se sustituyen por otros que, procedentes de la solución, se incorporan a la zeolita (Breck, 1984). Tal propiedad se aprovecha normalmente para suavizar el agua, es decir para reducir su contenido de calcio y magnesio cuya presencia en muchos casos puede ser deletérea.

Tercera propiedad: Actúan como "catalizadores heterogéneos". Las grandes superficies presentes dentro de las zeolitas y ciertas particularidades químicas han hecho de estos materiales microporosos los más poderosos catalizadores heterogéneos actualmente disponibles. Un catalizador es un compuesto que vuelve más fácil y rápido el desarrollo de una reacción química logrando, a menudo, operar a una temperatura más baja que la que sería normalmente necesaria (Colella, 2004).

Las aplicaciones de las zeolitas en las últimas décadas han ido en incremento en especial sobre el área de la refinación del petróleo con énfasis en la descomposición de residuos y purificación del octano.

El uso de zeolitas como catalizadores en la producción de químicos orgánicos ha tenido un crecimiento considerable en la última década. En el caso de los detergentes también se ha aplicado para reemplazar los grupos de los fosfatos por zeolitas sintéticas (Davis & Inoguchi, 2009).

En la industria de la energía nuclear se han aplicado tanto zeolitas sintéticas como naturales para tratar los residuos generados.

En las aplicaciones que atañen métodos de absorción y separación involucran gases como oxígeno, nitrógeno e hidrógeno.

El valor económico de las zeolitas varía considerablemente dependiendo de las aplicaciones que se le den. En los Estados Unidos de América varían entre 3 a 20 dólares por kilogramo de producto para zeolitas sintéticas y 0.04 a 3.5 dólares por kilogramo de producto (Kulprathipanja, 2010).

Por otro lado la caracterización de las zeolitas es una parte importante para poder clasificar e identificar compuestos de interés para posibles aplicaciones. Las técnicas comúnmente empleadas son las siguientes (Bosch & Schifter, 1997):

1. Análisis químico para la determinación de la composición química del material.
2. Análisis por difracción de rayos X, para la identificación del tipo de zeolita que se tiene, o bien de que compuestos químicos está constituida.
3. Un estudio por microscopía electrónica para tener conocimiento de la homogeneidad del polvo además de la identificación de la morfología.

2.4 NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología tiene gran importancia en las áreas de la información-computacional, así como en diversas áreas relacionadas con la óptica, electromagnetismo, termodinámica, medicina, robótica, mecánica, materiales, etc.

En cuanto a la designación de un material o sistema nanométrico se consideran diversas morfologías como: listones, whiskers, fibras o partículas que sean del orden de 1 a 100 nm. Las propiedades físicas y químicas de este tipo de materiales con frecuencia son mejores con los materiales a granel. Las técnicas de caracterización mayormente utilizadas en el campo de la nanotecnología son (Goldstein, et al., 1992; Williams & Carter, 1996):

Microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM): Esta técnica es muy útil para observar cambios morfológicos en las nanopartículas que quieren ser analizadas, así como observar la topografía y morfología superficial de la muestra.

Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (METAR o HRTEM): Esta técnica brinda información acerca de la orientación de los cristales, así como pequeños cambios en el espesor de la muestra y el factor de dispersión de partículas.

Campo oscuro anular de ángulos altos (COAAA o HAADF) en modo STEM (microscopía electrónica de transmisión): Esta técnica es combinada con la técnica EELS (electron energy loss spectroscopy) para obtener caracterización estructural y de composición a escala atómica simultáneamente.

Difracción de electrones de áreas (DEAS o SAED) y difracción de electrones con nano haz (DENH o NBED): Es extremadamente útil para análisis a escala nanométrica. Usualmente, se utiliza para determinar fases cristalinas, orientación de los cristales y defectos.

Recientemente se han hecho estudios sobre las propiedades de las nanopartículas de sílice amorfa (SiO_2 NPS), aplicándose en la formación y crecimiento de monocristales de cuarzo para la industria electrónica, materiales refractarios, abrasivos, adsorbentes, fotolumincentes y catalizadores (Colder, et al., 2004; Rimkevich, et al., 2012). Particularmente las propiedades estructurales de las SiO_2 (NPS) son dependientes de su tamaño. Comúnmente, el SiO_2 (NPS) forma redes tetraédricas. Este es afectado conforme aumenta el número de coordinación de los pares atómicos generando defectos en la red para incrementar la difusión de especies atómicas en la superficie. Esto significa que los enlaces superficiales entre el O y el Si tienden a romperse con mayor facilidad (Roder, et al., 2001; Nguyen, et al., 2007).

Por otro lado, la nanotecnología en los procesos de fundición se aplica con mayor frecuencia para mejorar las propiedades mecánicas (Mei Ling, et al., 2009; Wei Li, 2007; Mei Ling, et al., 2008; Meiling, et al., 2009). Este hecho permite explorar la aplicación de la nanotecnología en los procesos de fundición para eliminar elementos indeseables durante

el ajuste de la composición química. La característica de porosidad de la zeolita es ideal para ser impregnada con SiO_2 (NPS). Además, es factible que las SiO_2 (NPS) actúen como catalizador químico para eliminar magnesio del aluminio líquido y mejorar la eficiencia del proceso. Por lo tanto, estas consideraciones físicas de la zeolita y SiO_2 (NPS) son apropiadas para incrementar el área superficial de la zeolita mineral, a fin de reducir el tiempo de eliminación de magnesio.

CAPÍTULO III METODOLOGÍA

En general, la metodología para el proyecto se bosqueja en el diagrama de flujo de la Figura 3.1. Se divide el desarrollo experimental en dos etapas: 1) Preparación y caracterización de la materia prima (Figura 3.2) y 2) Puesta a punto del equipo experimental y remoción de magnesio (Figura 3.3). Estas dos etapas se describen a continuación:

3.1 PRIMERA ETAPA: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Corresponde a la preparación y caracterización de la materia prima mediante las técnicas de Análisis químico, DRX, MEB y DTA. Cada una de ellas, en su caso, determina la composición química de las muestras para observar los compuestos presentes en cada material.

3.1.1 Molienda y cribado

La materia prima a emplear es zeolita, SiO_2 (NPS) y la aleación de aluminio secundario A332. Para la preparación de la zeolita se llevó a cabo un proceso de molienda y cribado. Mediante un molino planetario provisto de tarros de ágata se disminuyó el tamaño de partícula. Posteriormente, el material molido se cribó en un tamiz No. 100 ASTM ($150 \mu\text{m}$) y las partículas a +100 mallas se separaron para ser nuevamente molidas.

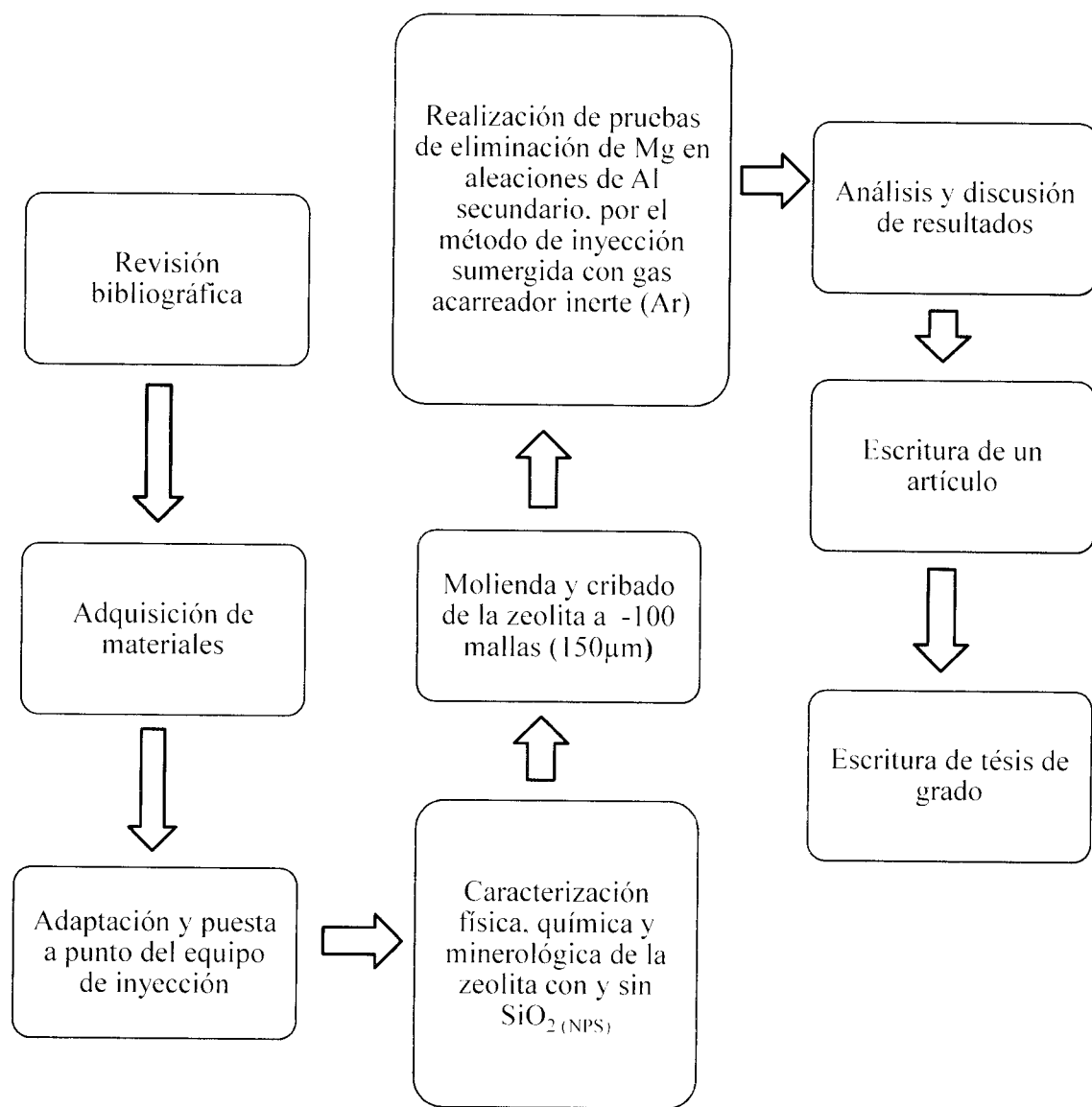


Figura 3.1 Diagrama de flujo general de la metodología del proyecto

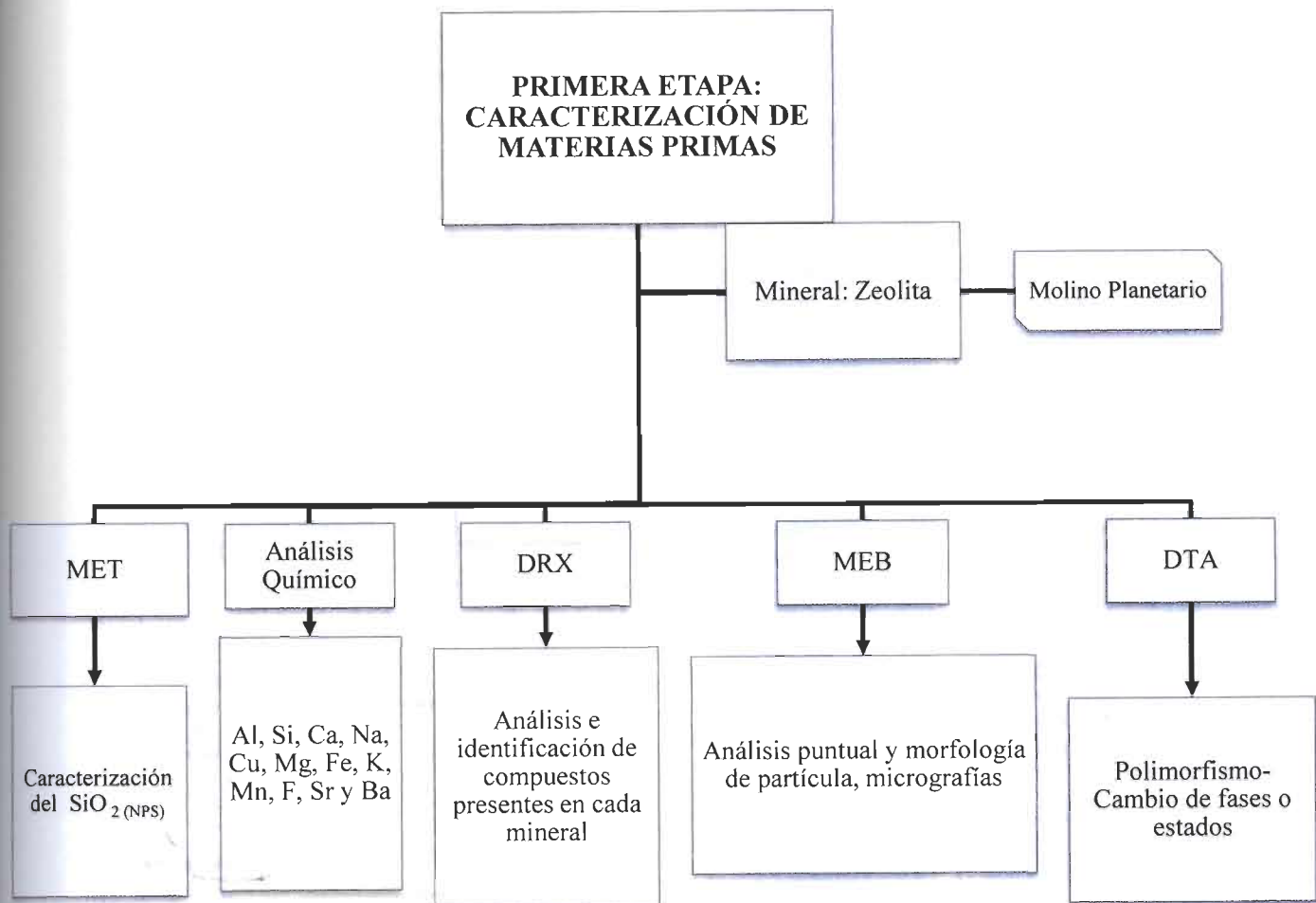


Figura 3.2 Diagrama de flujo de la primera etapa: Caracterización de la materia prima

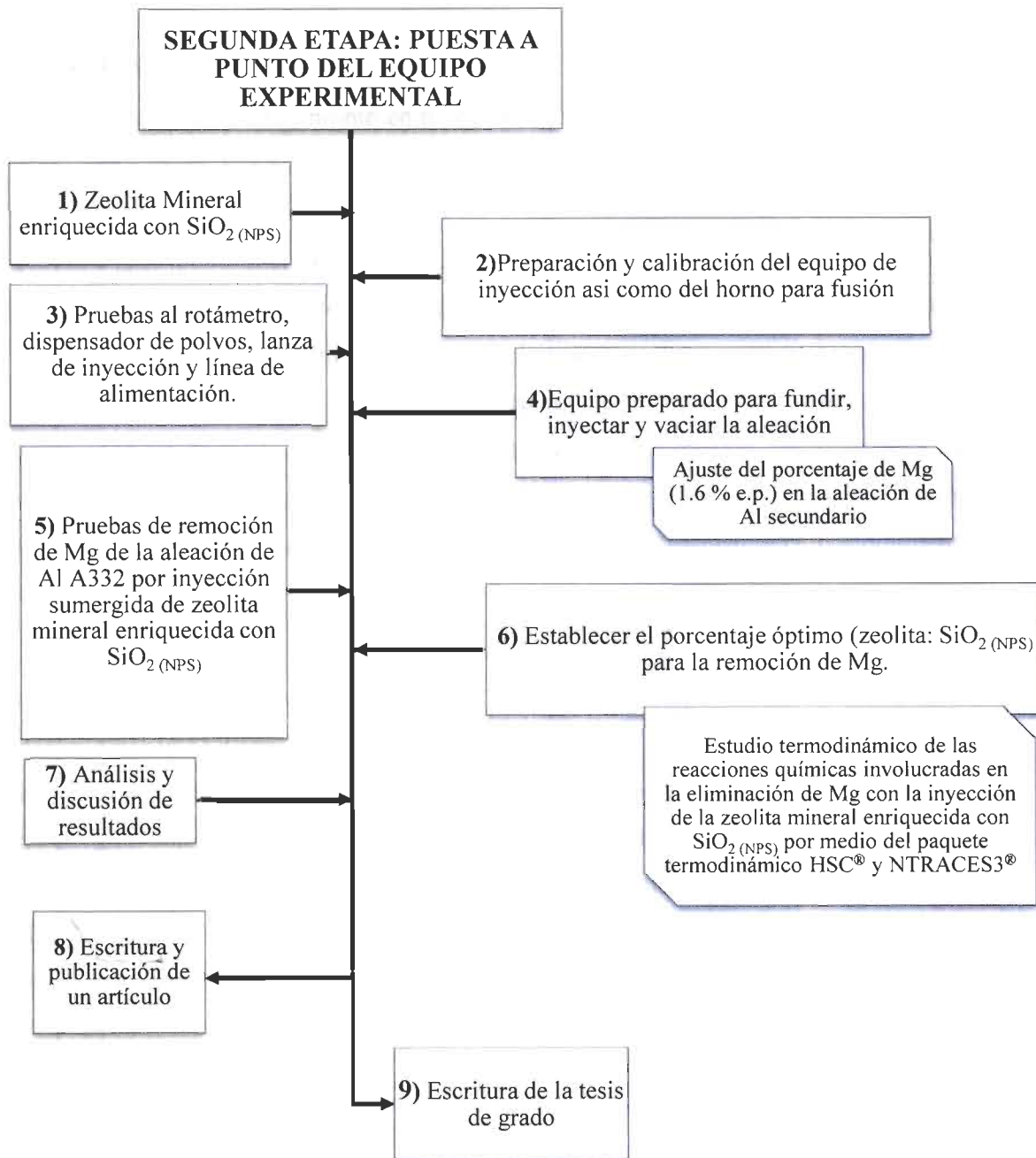


Figura 3.3 Diagrama de flujo de la segunda etapa: Puesta a punto del equipo experimental.

3.1.2 Preparación metalográfica de la zeolita

Una muestra de zeolita se montó en resina de lento termofraguado. Se desbastó con lijas de granulometría de 320 a 1200 grit. Posteriormente, se removió el residuo del material con agua corriente para eliminar residuos de material abrasivo. Sobre paños Microcloth en platos a giro constante, se pulieron las muestras con pasta de diamante de 3 a 1 μm . Terminada la etapa de pulido, las muestras se enjuagaron. Adicionalmente, se sonicaron dentro de un vaso de precipitados con alcohol etílico por 30 min. El pulido final, se llevó a cabo sobre un plato estático con paño microcloth e impregnado con una suspensión de sílice coloidal de 0.05 μm . Nuevamente, las muestras se lavaron con agua para eliminar residuos de la suspensión, se limpiaron con alcohol etílico y secaron. Finalmente, las muestras se inspeccionaron a diferentes ampliaciones mediante técnicas de microscopía óptica.

3.1.3 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Zeolita mineral y muestras obtenidas durante cada fusión fueron preparadas metalográficamente, se inspeccionaron por microscopía electrónica de barrido (modelo XL30 ESEM). Así mismo, la naturaleza química puntual y de área mediante EDXS (Energía Dispersiva de Rayos X). Los detalles superficiales de las muestras se inspeccionaron a diferentes aumentos, con el fin de analizar morfologías y tamaños antes y después de reaccionar dentro del baño líquido de aluminio.

3.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Muestras de SiO_2 (NPS) y zeolitas impregnadas con SiO_2 (NPS) se prepararon para ser inspeccionadas por microscopía electrónica de transmisión (microscopio Philips modelo XL30SFEG) y analizadas químicamente mediante EDX con un detector TLD (Through Lens Detector). El detector se localiza entre las lentes, en el interior de la pieza polar. Este

recolecta electrones secundarios que son arrancados de la superficie de la muestra por el haz primario. Las superficies de los materiales se inspeccionaron a diferentes aumentos para analizar la impregnación a diferentes tamaños de partículas de zeolita.

3.1.5 Difracción de Rayos X de los materiales (DRX)

Muestras representativas de la zeolita mineral base sílice y escoria, se analizaron por difracción de Rayos X (difractómetro PHILLIPS modelo X'PERT PW3040 de goniómetro vertical), empleando una fuente de ánodo de cobre. Esta técnica identifica cualitativamente los compuestos cristalinos contenidos en las muestras.

3.1.6 Análisis químico y toxicológico de los materiales

Debido a que la cuantificación de especies químicas por Difracción de Rayos-X es semicuantitativa. Se procedió a realizar un análisis químico cuantitativo por disolución de los materiales. En este caso, la muestra disuelta se introduce en un equipo de Absorción Atómica marca THERMO ELEMENTAL modelo SOLAAR S4 AA. Esta técnica determinó la cantidad porcentual de los elementos presentes tales como: Al, Si, O, Ca, Na, Cu, Mg, Fe, K, Mn, F, Sr y Ba en la zeolita.

Para el caso del análisis toxicológico se hace una identificación de trazas tóxicas dentro de la composición química del material utilizado (Cr, Cd, As, Ti, Zn, Pb, Sb y Ni)

3.1.7 Densidad de la zeolita mineral

Se determinó la densidad de la zeolita a +60 mallas utilizando un matraz D'LeChatelier graduado. Las densidades se evaluaron por triplicado para asegurar la reproducibilidad del resultado.

3.1.8 Ángulo de reposo de la zeolita mineral

El cálculo del ángulo de reposo es una técnica que se realiza para determinar la capacidad de flujo de un material a granel o pulverizado a través de un medio. En el caso particular de la zeolita mineral utilizada en el presente proyecto, se realizó el cálculo para determinar la fluidez del polvo a través de la lanza de inyección, lo cual evita el taponamiento de la misma al incorporar los materiales al baño líquido.

Este cálculo se realizó por medio del ensayo de canaleta. Las dimensiones a escala de laboratorio de la canaleta son las siguientes: 100 cm de largo por 20 cm de ancho, con un espesor de 1 cm (Figura 3.4). Este ensayo se basa en la norma brasileña ABNT-NBR NM 67 (1998). Asociación Brasileña de Normas Técnicas. Norma para concreto y minerales (Clayton, et al., 2003; Kwak, et al., 2005).

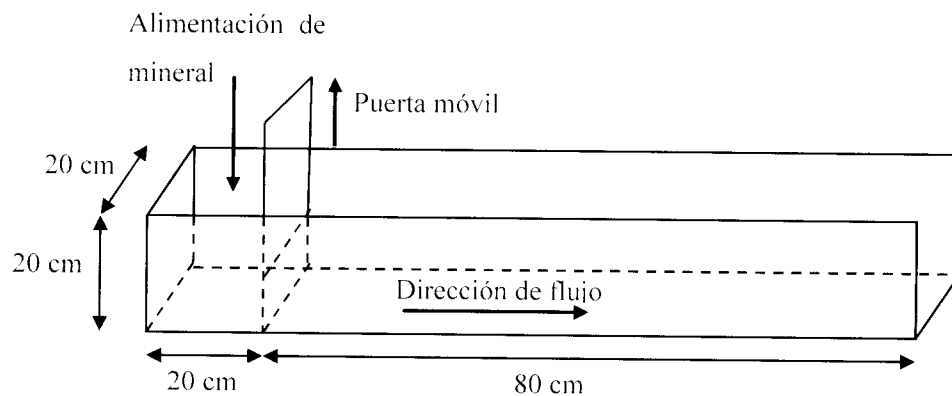


Figura 3.4 Geometría de la canaleta utilizada para la el cálculo del ángulo de reposo de la zeolita mineral.

3.1.9 Análisis térmico diferencial (DTA)

La zeolita sin y con SiO_2 (NPS) se analizó para establecer cambios de fase o estado en función de la temperatura. Evidentemente, los cambios de estado o transformaciones se analizan mediante la detección de cambios endotérmicos y exotérmicos de las curvas

generadas por ATD (TA Instruments Q500). Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo flujo de argón a 600ml/min y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

3.2 SEGUNDA ETAPA: PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO DE EXPERIMENTACIÓN

La segunda etapa constituye los siguientes puntos:

3.2.1 Impregnación de la zeolita con SiO_2 (NPS).

La impregnación de las nanopartículas de sílice amorfa a la zeolita se realizó mediante un proceso de mezcla mecánica entre el mineral cribado, la SiO_2 (NPS) y el etanol.

La Tabla 3.1 resume los porcentajes en peso de la impregnación de SiO_2 (NPS) de la marca Sigma-Aldrich en el mineral base sílice (zeolita).

Tabla 3.1 Porcentaje en peso de SiO_2 (NPS) incorporada en la zeolita

Zeolita sin SiO_2 (NPS)	2.5%e.p. SiO_2 (NPS)	5%e.p. SiO_2 (NPS)	7.5%e.p. SiO_2 (NPS)	10%e.p. SiO_2 (NPS)
688 g	9.625 g	19.250 g	28.875 g	38.500 g

Los cálculos para obtener los valores de las cantidades de SiO_2 (NPS) para cada mezcla de zeolita: SiO_2 (NPS) se llevaron a cabo bajo las siguientes consideraciones:

- Obtener una composición final de la aleación de aluminio A380 considerando principalmente que el contenido de magnesio sea menor a 0.1% e.p.

- Inicialmente se tienen lingotes de aluminio secundario con 0.3% e.p. de magnesio con un peso de cada uno de 6 Kg.
- Se tiene chatarra de magnesio con pureza de 85.0%.
- La zeolita tiene un porcentaje de SiO_2 de 56% e.p.
- Peso molecular (PM) de $\text{SiO}_2 = 60.09 \text{ g/mol}$, PM de Mg = 16g/mol

Una vez pesadas la zeolita y la SiO_2 (NPS), se sonicaron por 15 min en etanol para impregnar las nanopartículas en los poros del mineral zeolítico. Posteriormente, se secaron a 110°C por 24 h. en una mufla, con el fin de eliminar el solvente y evitar la re-hidratación de la zeolita en el tiempo de secado.

3.2.2 Reparación y calibración del equipo de inyección y fusión.

Con el fin de obtener repetitividad en los resultados en la eliminación de magnesio, se procedió a reparar la cámara de inyección y calibrar el flujo de material-gas Ar, para evitar interrupciones por taponamiento de la lanza de refractario, de diámetro interno de 0.628 cm durante el proceso en cada fusión.

Antes de iniciar la inyección de polvo a través de la lanza sujeta a la cámara cerrada herméticamente con paredes de acrílico. Se retiraron y rectificaron las aletas del tornillo sin fin que transporta el polvo hacia la salida de la lanza. Hecho lo anterior, se acopló nuevamente el tornillo en los cojinetes. Posteriormente, se verificó y ajusto el rotámetro para determinar la cantidad de material en polvo a inyectar. Para asegurar un sellado hermético en la cámara de inyección, se cambiaron los empaques de hule vulcanizado de 0.8 cm de espesor, pegándolos y sujetándolos con silicón y tornillos, respectivamente, de esta manera evitando fugas de gas Ar. Adicionalmente, se calibró el flujo de gas Ar (L/min) y la cantidad de polvo (g/min) en cada prueba de eliminación de magnesio. Lo anteriormente descrito, se ajustó en base a trabajos previos: para generar turbulencia continua y constante mediante burbujas pequeñas y numerosas. Finalmente, se procedió a

llevar a cabo pruebas con la lanza, para asegurar el paso continuo de material sin obstruir el paso del mismo a través de ella.

3.2.3 Pruebas de remoción de Mg de la aleación de aluminio A-332 por inyección de zeolita mineral enriquecida con SiO_2 (NPS)

La zeolita mineral en polvo se inyectó, por separado, sin y con SiO_2 (NPS) en el baño líquido de aluminio, empleando la técnica de inyección sumergida con gas acarreador inerte (Ar, 99.999%). A continuación se ilustra la ubicación y partes del sistema de inyección (Figura 3.5). Cabe mencionar que el equipo está provisto de una válvula de seguridad de escape de gas para liberar la presión interna de la cámara, en caso de una obstrucción del sistema de inyección.

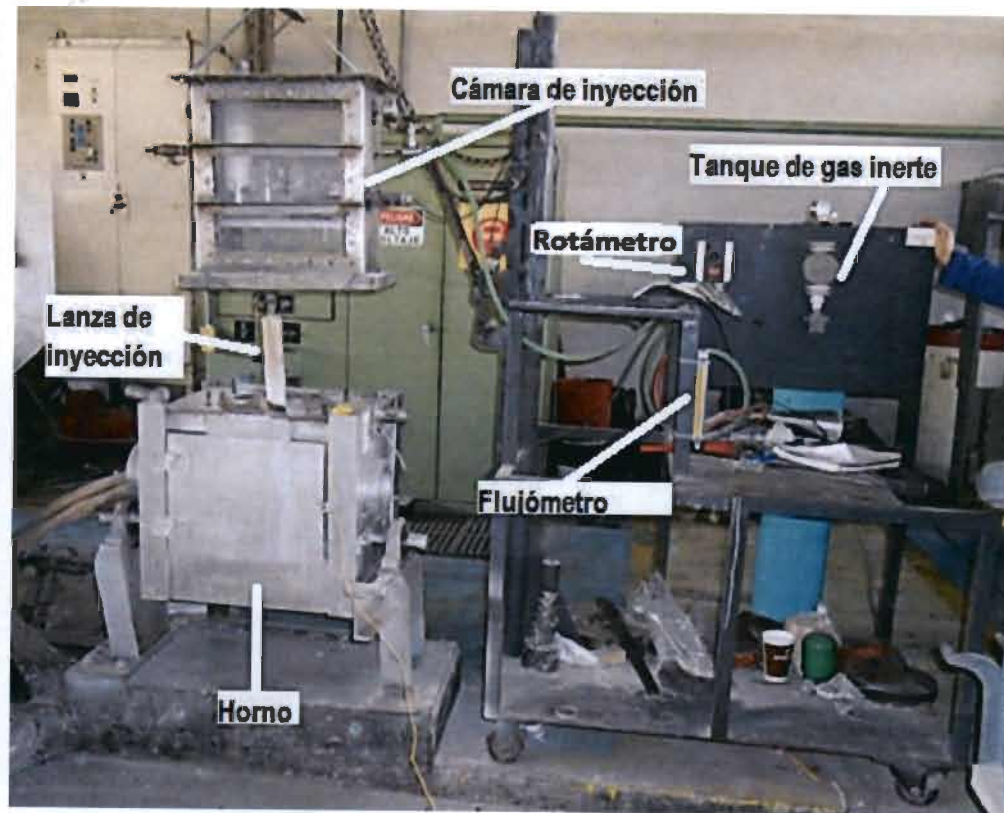


Figura 3.5 Sistema de inyección de polvos con gas acarreador.

Por cada fusión, la lanza de inyección y los accesorios de vaciado se precalentaron. La cámara de inyección se hizo descender mediante un polipasto hacia el baño líquido, hasta que la lanza quedó a un altura del 85% de la profundidad del crisol. Posteriormente, se inició la alimentación del material en polvo a una velocidad de alimentación descrita en la literatura. Sin retirar la lanza del baño líquido, se muestreó la aleación cada 10 min. Finalmente, se vació el metal en una lingotera y una vez frío el lingote y escoria se pesaron. Las muestras metálicas se maquinaron para cuantificar el contenido de Mg por chispa.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo IV se muestran los resultados obtenidos en la etapa experimental. Se presentan las características fisicoquímicas de los materiales, así como los resultados de la remoción de Mg y el planteamiento de reacciones químicas, validadas por los paquetes computacionales HSC y NTRACESv3

4.1 PRIMERA ETAPA: CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

4.1.1 Proceso de preparación de la zeolita por molienda mecánica y cribado

El material zeolítico a granel se molió en seco, a temperatura ambiente en un molino bolas para reducir el tamaño de éste. Terminada esta etapa se procedió a reducir el tamaño por molienda en barras y homogenizar el tamaño por cribado (Figura 4.1).

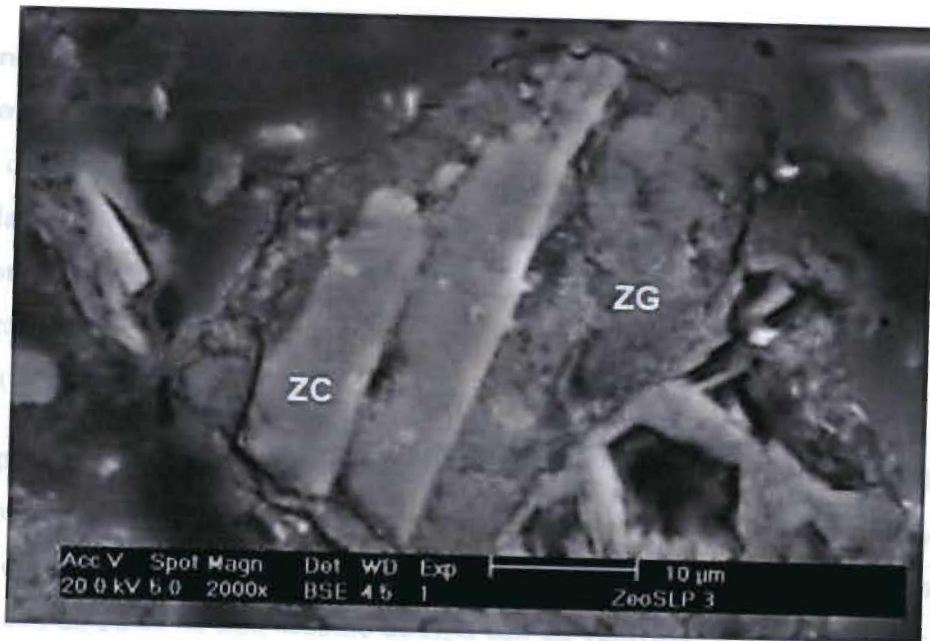


Figura 4.1 Zeolita mineral molida y cribada a -100 mallas

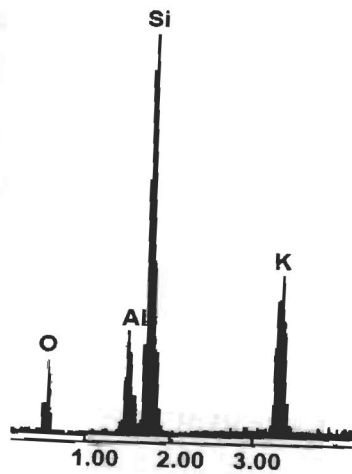
El material zeolítico obtuvo un tamaño de partícula homogéneo como resultado del proceso de cribado a -100 mallas.

4.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB) de la zeolita

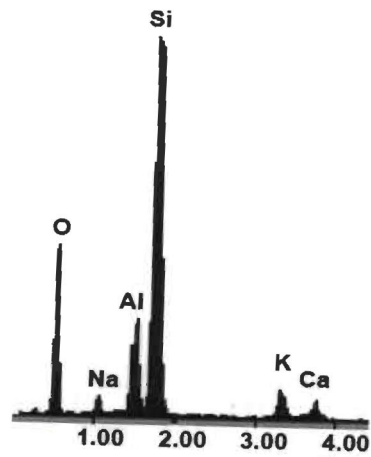
Para la obtención de los resultados de MEB de la zeolita sin impregnación de SiO_2 (NPS) se utilizaron electrones retrodispersados. La micrografía muestra una morfología irregular con maclas de Carlsbad (Figura 4.2a). Estas dos áreas están diferenciadas por el cambio de tonalidad de grises de la imagen generando zonas claras para las maclas y zonas grises más oscuras para el resto del mineral. El espectrograma de la Figura 4.2b, muestra la presencia de elementos de composición como Al, Si, O, Ca y K los cuales son característicos del grupo de los feldespatos.



a)



b)

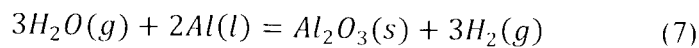


c)

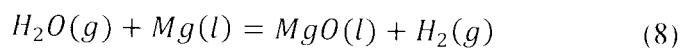
Figura 4.2 a) Imagen de electrones retrodispersados de zeolita cribada -100 mallas; b) y c) Espectrogramas de las bandas de la partícula de las zonas claras (ZC) y grises (ZG), respectivamente.

La naturaleza cristalográfica de las maclas observadas, provee fragilidad al mineral, debido al hábito de fractura tabular paralelo al plano (010) (Blyth & Freitas, 1984). Así mismo el análisis químico puntual por EDX, muestra una diferencia de composición química entre las maclas y el resto de la superficie. Para esta última se observa también una composición correspondiente a la familia de los feldespatos sin embargo esta zona (ZG) presenta una mayor cantidad de elementos presentes. Ambos tienen la naturaleza química original del mineral (mena zeolítica).

La composición química por elemento se resume en la Tabla 4.1. De acuerdo a este resultado el porcentaje en peso de SiO₂ se considera aceptable para ser utilizado en el proceso de eliminación de Mg. Asimismo este compuesto es el que predomina en este mineral, con un 56.09 % e.p., seguido de H₂O con un 12.018% e.p. Este alto contenido de agua se debe a la característica hidrófila que presenta este tipo de materiales por la presencia de Al y grupos hidroxilo, asociado al área superficial que conservan (Istavan, et al., 2002). Aunado a lo anterior, este compuesto tiene una interacción química de oxidación del aluminio y magnesio, de acuerdo a las reacciones químicas calculadas en el paquete computacional HSC 6.1:



$$\Delta G^\circ_{750\text{ C}} = -925.083 \text{ KJ}$$



$$\Delta G^\circ_{750\text{ C}} = -348.074 \text{ KJ}$$

Comparativamente, las energías libres de formación indican como primera etapa la oxidación del aluminio y como segunda etapa la eliminación del Mg. Esto significa termodinámicamente una mayor producción de escoria rica en Al₂O₃. En contraste, el contenido de SiO₂ permite actuar como eliminador del Mg más no oxida el baño líquido de aluminio. Además, es factible estimar estequiométricamente el balance de material a inyectar en el baño metálico.

Tabla 4.1 Análisis químico cuantitativo de la zeolita

Elemento	K	Ca	Na	Sr	Ba	Al	SiO ₂	Fe	Mg	H ₂ O
% e.p.	1.41	1.430	0.058	<0.005	<0.005	6.08	56.09	1.51	0.4	12.018

En la Tabla 4.2 se muestra la composición química inicial de una aleación de aluminio con un contenido de 0.3% e.p. de magnesio, correspondiente a una aleación A332. Esto sugiere elevar el contenido de magnesio, con el fin de estudiar el efecto de la zeolita con 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5% de SiO₂(NPS), para eliminar magnesio hasta el 0.1% e.p.

Tabla 4.2 Composición química de la aleación de aluminio antes del ajuste.

Elemento	Si	Fe	Mn	Mg	Cu	Zn	Ti	Cr	Ni	Al
% (e.p.)	8.0274	0.7140	3.2785	0.3141	3.2785	0.4192	0.1471	0.0381	0.0301	86.4795

Ajustada la composición química de la carga, se obtuvo una composición química final de 1.6% e.p. de Mg (ver Tabla 4.3).

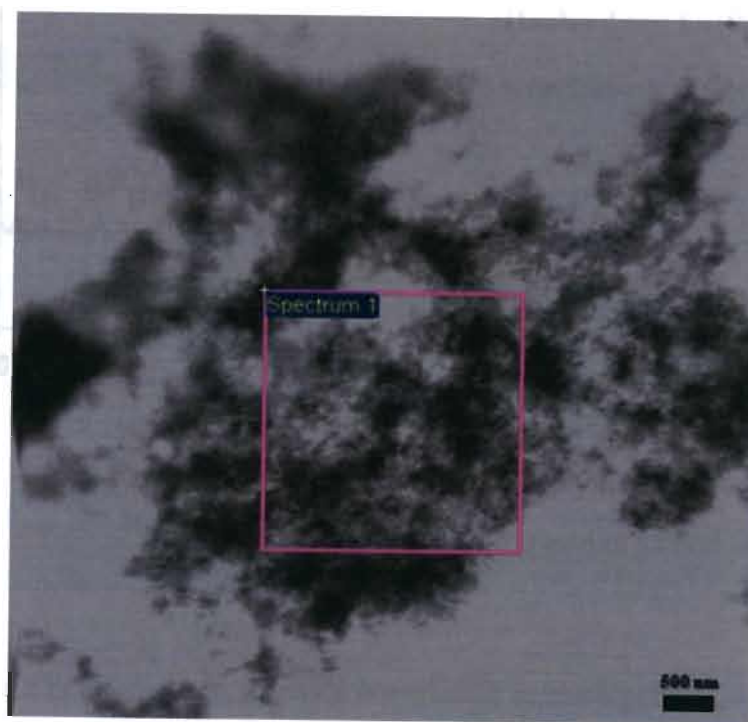
Tabla 4.3 Composición química de la aleación de aluminio después del ajuste.

Elemento	Si	Fe	Mn	Mg	Cu	Zn	Ti	Cr	Ni	Al
% (e.p.)	8.0600	0.5170	0.3410	1.6000	3.4101	0.3982	0.1286	0.0289	0.0318	85.4844

4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión (MET) de la SiO₂(NPS) y zeolita impregnada.

La Figura 4.3 muestra una imagen de transmisión de las nanopartículas antes de mezclarlas con la zeolita. Se aprecia aglomerados de nanopartículas de morfologías esféricas y tamaños homogéneos. Estas condiciones permiten tener alta reactividad química al tener

una superficie que presenta una alta energía superficial específica. El análisis por EDX de la zona seleccionada muestra la naturaleza química del SiO_2 .



Si (%e.p.)	O (%e.p.)
63.30	36.70

Figura 4.3 Imagen de microscopía de transmisión de SiO_2 (NPS) antes de ser impregnadas en la zeolita.

4.1.4 Difracción de rayos X (DRX) de la zeolita

La zeolita se analizó por DRX, se identificaron compuestos tales como silicoaluminatos de estequiometrias complejas (ver Tabla 4.4).

Tabla 4.4 Compuestos identificados en la zeolita utilizada

Nombre del compuesto	Fórmula
Heulandita	$\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Sanidina	KAlSi_3O_8

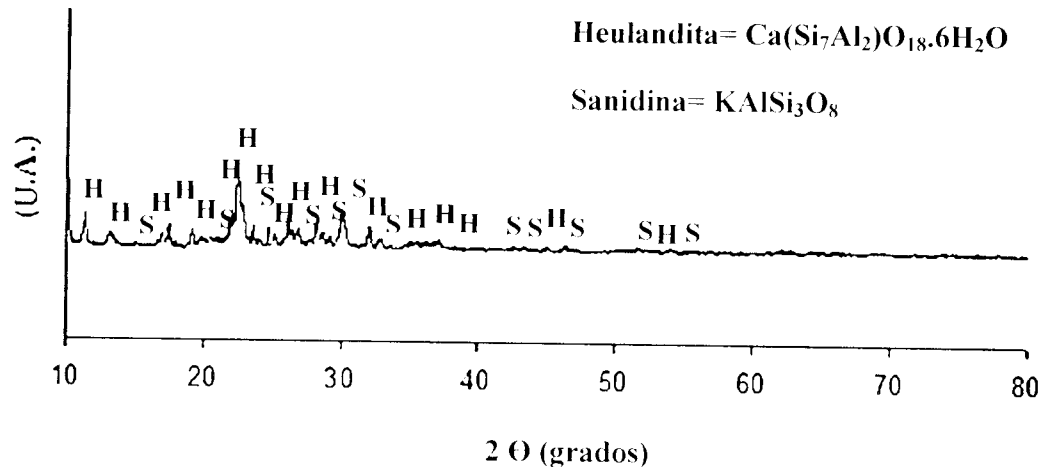


Figura 4.4 Difractograma de la zeolita natural utilizada

En base a la información obtenida por análisis químico puntual, se observa la presencia de sanidina (KAlSi_3O_8) que forma parte de la familia de los feldespatos. Sin embargo, en este estudio se detectó la heulandita $\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que pertenece a la familia de los tectosilicatos y es clasificada como una zeolita.

Reportes en la literatura (Blyth & Freitas, 1984; Ciullo, 1996; Hurlbut, 1960), sugieren que los tectosilicatos forman un armazón tridimensional de tetraedros SiO_4 enlazados. Los iones de oxígeno de cada tetraedro SiO_4 están compartidos con los tetraedros vecinos, formando una estructura con fuertes enlaces en la relación Si:O de 1:2.

4.1.5 Análisis toxicológico

Por otro lado la mayoría de los minerales extraídos de la corteza terrestre (en minas a tajo abierto y subterráneo) tienen trazas de compuestos tóxicos, limitando el manejo y utilización en cualquier proceso tecnológico, debido a que se generan vapores o soluciones altamente dañinas para la salud y el medio ambiente. En base a lo anterior, se procedió a

realizar un análisis toxicológico de la zeolita para asegurar el manejo (ver Tabla 4.5). Se resume que los niveles de impurezas no son relevantes de acuerdo a las normas de manejo y utilización de residuos tóxicos (plomo, cadmio y cinc).

Tabla 4.5 Análisis toxicológico de la zeolita utilizada

	Cr	Cd	As	Ti	Zn	Sb	Fe	Pb	Ni
%e.p.	0.0009	<0.0005	<0.0002	<0.012	0.018	<0.015	1.4	<0.001	<0.001

4.1.6 Cálculo de la densidad de la zeolita mineral

Como se puede observar en la Tabla 4.6 el valor obtenido de la densidad de la zeolita presenta un valor muy cercano a la densidad del aluminio en estado líquido (2.385 g/cm³). Esta densidad de la zeolita permite la inmersión de las partículas dentro del baño líquido por periodos en los cuales las partículas permanecen y reaccionan contribuyendo a la cinética del proceso. En el mismo sentido tanto la agitación térmica como la corriente gaseosa utilizada contribuyen a la mejora de la cinética de reacción dentro del método de inyección de polvos reactivos.

Tabla 4.6 Valor calculado de densidad de la zeolita mineral

Material	Densidad (g/cm³)
Zeolita	2.20

4.1.7 Ángulo de reposo de la zeolita mineral

El ángulo de reposo se calculó para determinar la fluidez del polvo a través de la lanza de inyección y así evitar el taponamiento de la misma al incorporar la zeolita impregnada con SiO₂(NPS). Este valor se consideró de acuerdo a trabajos previos (Muñoz Arroyo, 2010).

Tabla 4.7 Ángulo de reposo de la zeolita mineral

Material	Ángulo de reposo
Zeolita	38°

4.2 SEGUNDA ETAPA: PUESTA A PUNTO DEL EQUIPO DE EXPERIMENTACIÓN Y PRUEBAS DE REMOCIÓN DE Mg

En esta segunda etapa se llevaron a cabo las pruebas de inyección de zeolita sin y con SiO_2 (NPS). Adicionalmente, se ilustra a detalle la topografía de las zeolitas con SiO_2 (NPS). En otros apartados se explican a detalle por técnicas de caracterización, la remoción del magnesio en tiempos menores a 65 min y la formación de un silicoaluminato de magnesio en la periferia de la zeolita.

4.2.1 Impregnación de SiO_2 (NPS) a la zeolita

El proceso de impregnación de la SiO_2 (NPS) se realizó llevando a cabo los pasos descritos en la metodología (Capítulo III). Se aprecia que la dispersión de los componentes forman una mezcla homogénea (ver Figura 4.5).



Figura 4.5 Mezcla mecánica e incorporación en la zeolita de las SiO_2 (NPS)

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido de zeolitas enriquecidas con SiO_2 (NPS)

El análisis de las muestras de zeolitas enriquecidas con SiO_2 (NPS) amorfo se llevó a cabo por MEB. Sólo se obtuvieron imágenes sobre la superficie de las mezclas de zeolita con 12.5 % de SiO_2 (NPS). La Figura 4.6 muestra imágenes de electrones retrodispersados de la zona analizada a altas ampliaciones por MEB. Se aprecian, por electrones secundarios, pequeños aglomerados menores a $1 \mu\text{m}$ (Figura 4.6 b)). Obviamente, por el tamaño del spot del barrido no es correcto realizar el análisis químico por EDX.

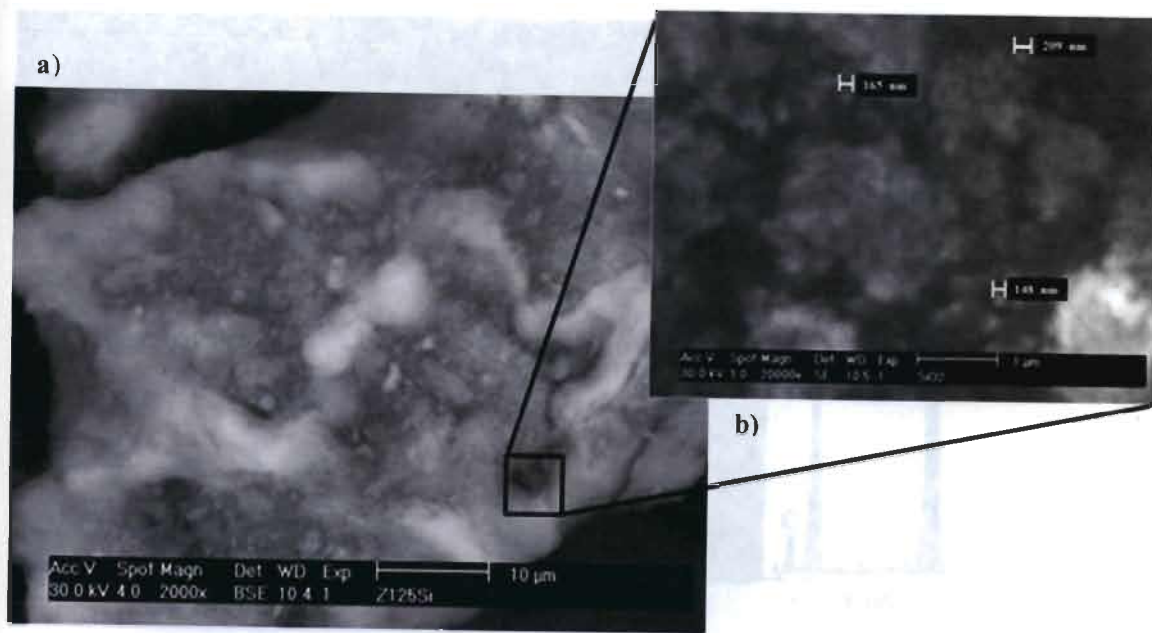


Figura 4.6 Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido: a) Zona analizada de zeolita con 12.5% de SiO_2 (NPS) y b) Altas ampliificaciones de aglomerados de SiO_2 (NPS)

En otras inspecciones se observaron partículas aglomeradas de SiO_2 (NPS) de morfología esférica (Figura 4.7), debido al efecto de la sonicación por ultrasonido. El análisis puntual muestra la composición química equivalente al SiO_2 . La ventaja de este tipo de morfología esférica es que incrementa la cinética de reacción por la alta energía superficial que presenta.

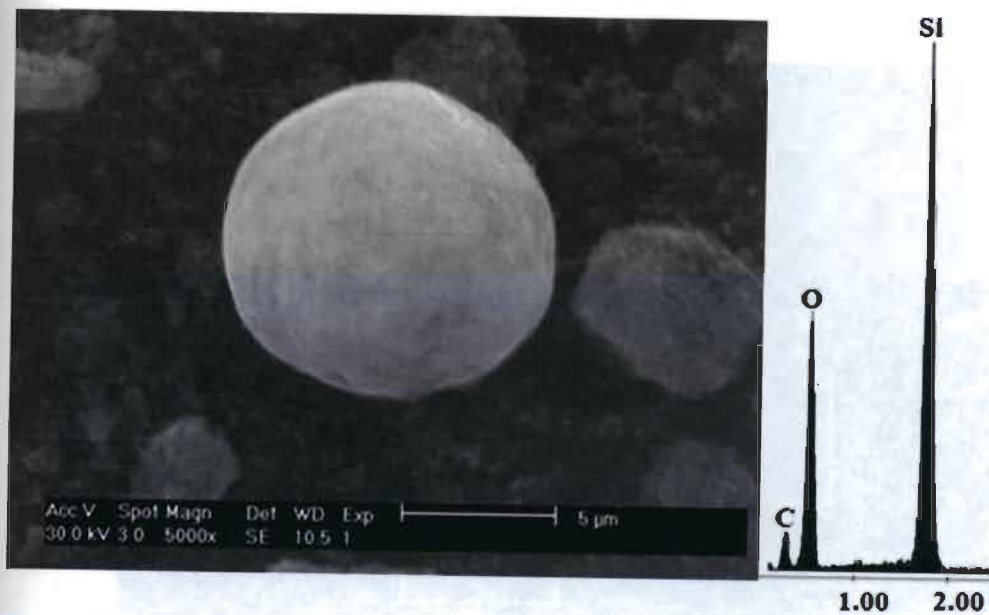
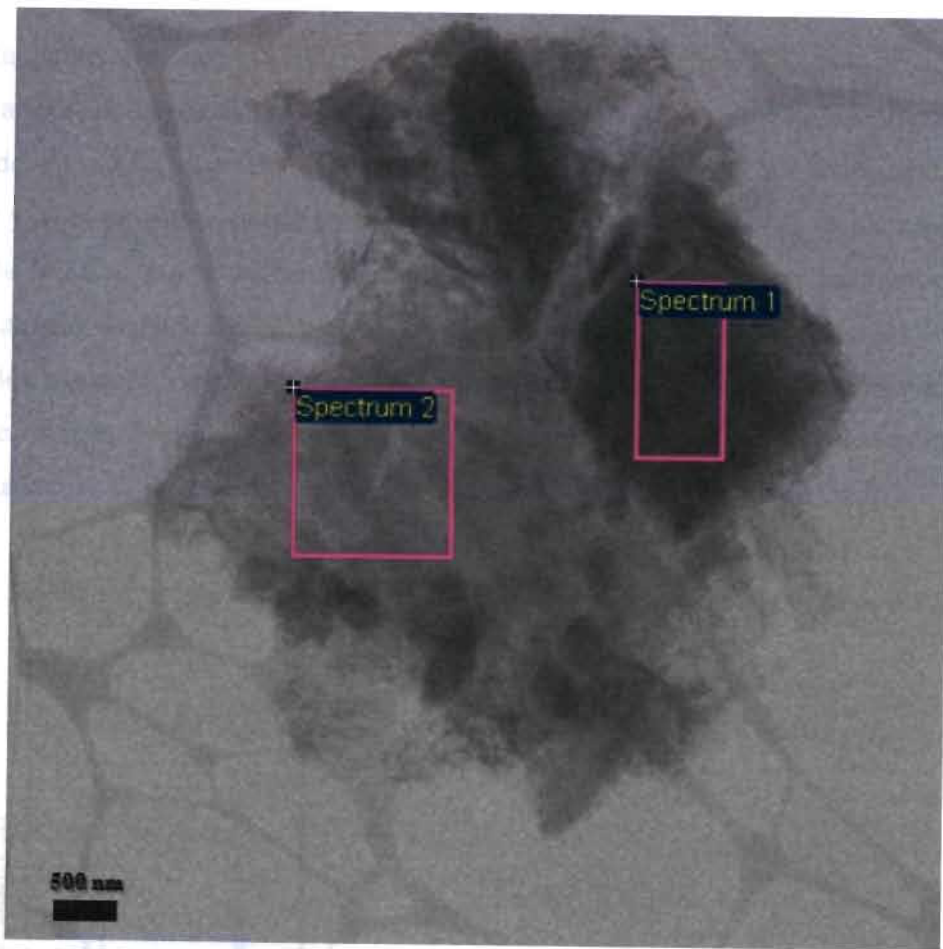


Figura 4.7 Imagen de electrones secundarios de una partícula esférica rica en $\text{SiO}_2(\text{NPS})$

Muestras representativas de zeolita con 12.5% de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ se analizaron a altas ampliaciones por MET. Algunos autores (Tomokazu & Hidekazu, 2010) sugieren que la disminución del tamaño de partícula del silico-aluminato (menor a $300 \mu\text{m}$) disminuye la cinética de remoción de Mg. Sin embargo, esta desventaja es factible de evitarla con impregnación de las superficies de la zeolita (silico-aluminato) con $\text{SiO}_2(\text{NPS})$, incrementado el área superficial del material. El EDX muestra la estequiometría aproximada de la zeolita impregnada de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ (Figura 4.8).



Zona	O (%e.p.)	Mg (%e.p.)	Al (%e.p.)	Si (%e.p.)	K (%e.p.)	Ca (%e.p.)	Fe (%e.p.)
Spectrum 1	54.18	0.58	7.64	34.99	1.26	1.36	-
Spectrum 2	60.43	0.74	7.76	28.28	0.70	0.86	1.22

Figura 4.8 Imagen por microscopía de transmisión de zeolita impregnada con 12.5% de $\text{SiO}_2(\text{NPS})$ y análisis de composición química por EDX.

Adicionalmente, muestras de SiO_2 (NPS) y zeolita con 2.5 y 5 % de SiO_2 (NPS) se analizaron por difracción de rayos-X (Figura 4.9). Comparativamente, se aprecia amorfismo en el patrón de las SiO_2 (NPS). Obviamente, debido a dos razones: 1) las nanopartículas son amorfas y 2) el tamaño a escala nanométrica. No obstante, los patrones de las zeolitas con 2.5 y 5% de SiO_2 (NPS) no evidencian amorfismo debido a las SiO_2 (NPS). Lo anterior indica que el tamaño de poro de las zeolitas es suficientemente grande para que las SiO_2 (NPS) ocupen los espacios. Permitiendo detectarse cristalinidad en las zeolitas con nanopartículas de sílice. Razón por el cual, no se llevó a cabo el análisis de las demás muestras impregnadas.

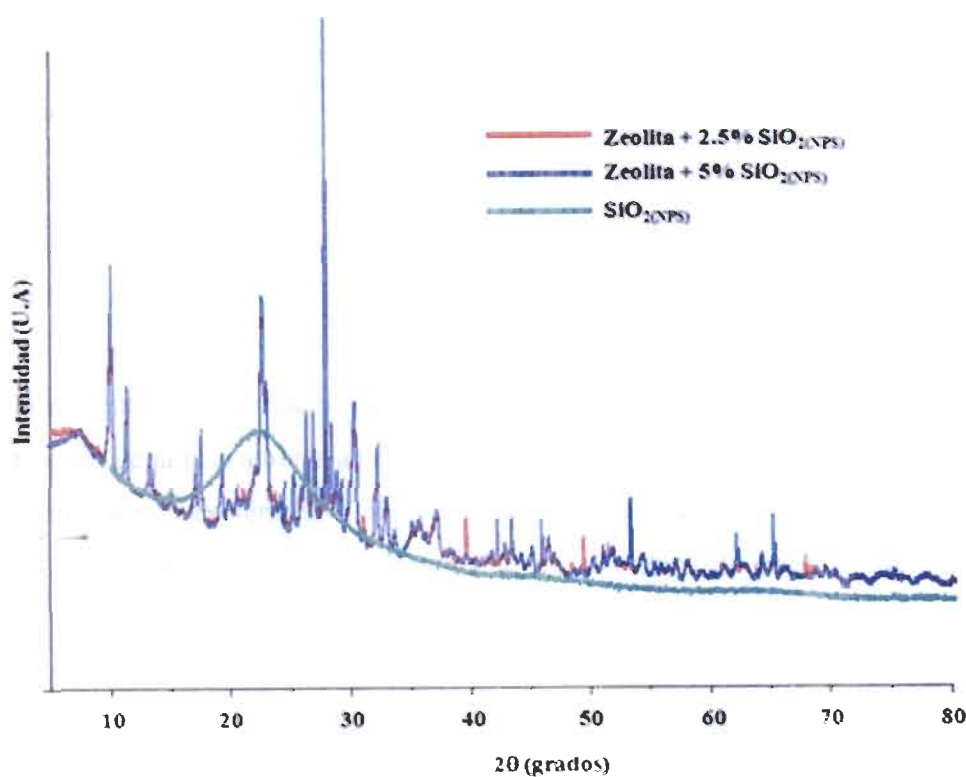


Figura 4.9 Patrones de difracción rayos-X de muestras de SiO_2 (NPS) y zeolita con 2.5 y 5% de SiO_2 (NPS).

4.2.3 Análisis térmico diferencial de SiO_2 (NPS), zeolitas sin y con SiO_2 (NPS).

La Figura 4.10 a) y b) muestra el análisis térmico diferencial de zeolita y SiO_2 (NPS) sin mezclar. Se aprecia un pico endotérmico a 110°C debido a la deshidratación de la zeolita. Este hecho es consistente debido a que la zeolita absorbe agua y la almacena en sus canales internos. A 400°C se aprecia un pico exotérmico que indica la eliminación de agua higroscópica. A 850°C muestra un pico ligeramente exotérmico debido a la eliminación total del H_2O y presenta la transformación de la estructura cristalina de Heulandita ($\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a Anortita ($\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18}$) (Muñoz Arroyo, 2010). En el caso de la Figura 4.10 b) se observa un pico de menor intensidad exotérmico a 220°C debido a la transformación de amorfo a un sólido cristalino. De acuerdo a las estabilidad de los cristales base sílice, el cuarzo es el transforma a temperaturas menores a 570°C .

En las zeolitas con 2.5% de SiO_2 (NPS), se suprime la formación del pico endotérmico a 110°C (Figura 4.11 a), b), c) y d)), este resultado es benéfico para la cinética del proceso, debido a que elimina el H_2O por vapor, disminuyendo la oxidación del baño líquido de aluminio durante la eliminación de Mg. En consecuencia permite que el proceso sea más eficiente. Con el incremento de la temperatura se aprecia un pico exotérmico a 300°C , debido a una transformación de la fase amorfa a un compuesto cristalino. El aumento de 5 a 10% de SiO_2 (NPS) conserva el pico exotérmico a 300°C y extiende la curva DTA. A 1100°C en la zeolita con 10 y 12.5% de SiO_2 (NPS) amorfa presenta un pico endotérmico de transformación

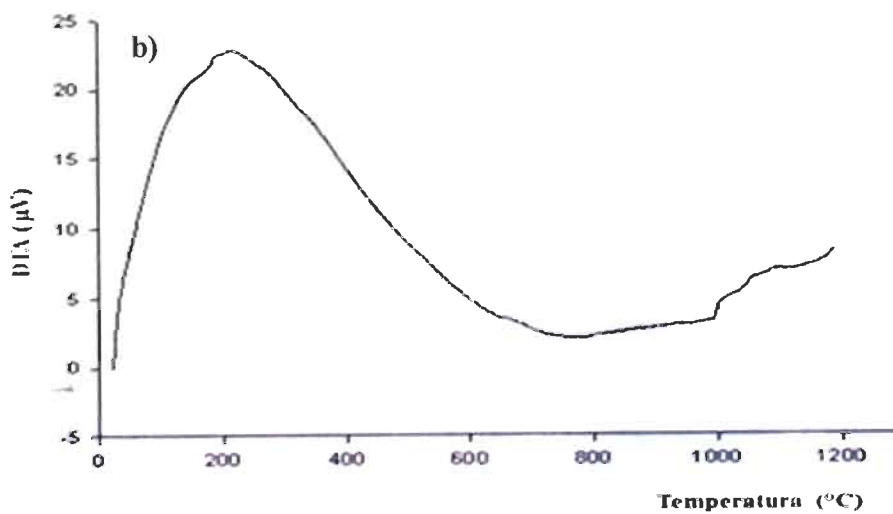
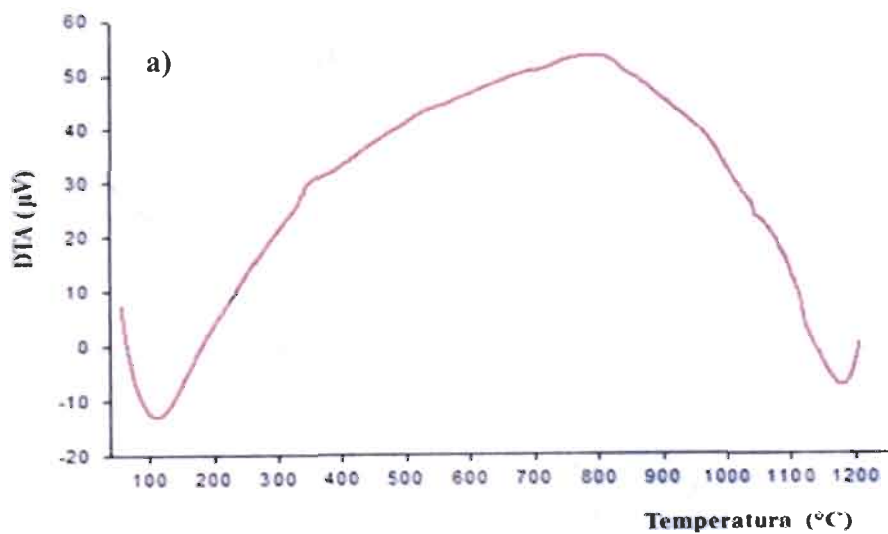


Figura 4.10: Curvas de ADT de a) Zeolita y b) $\text{SiO}_2(\text{NPS})$

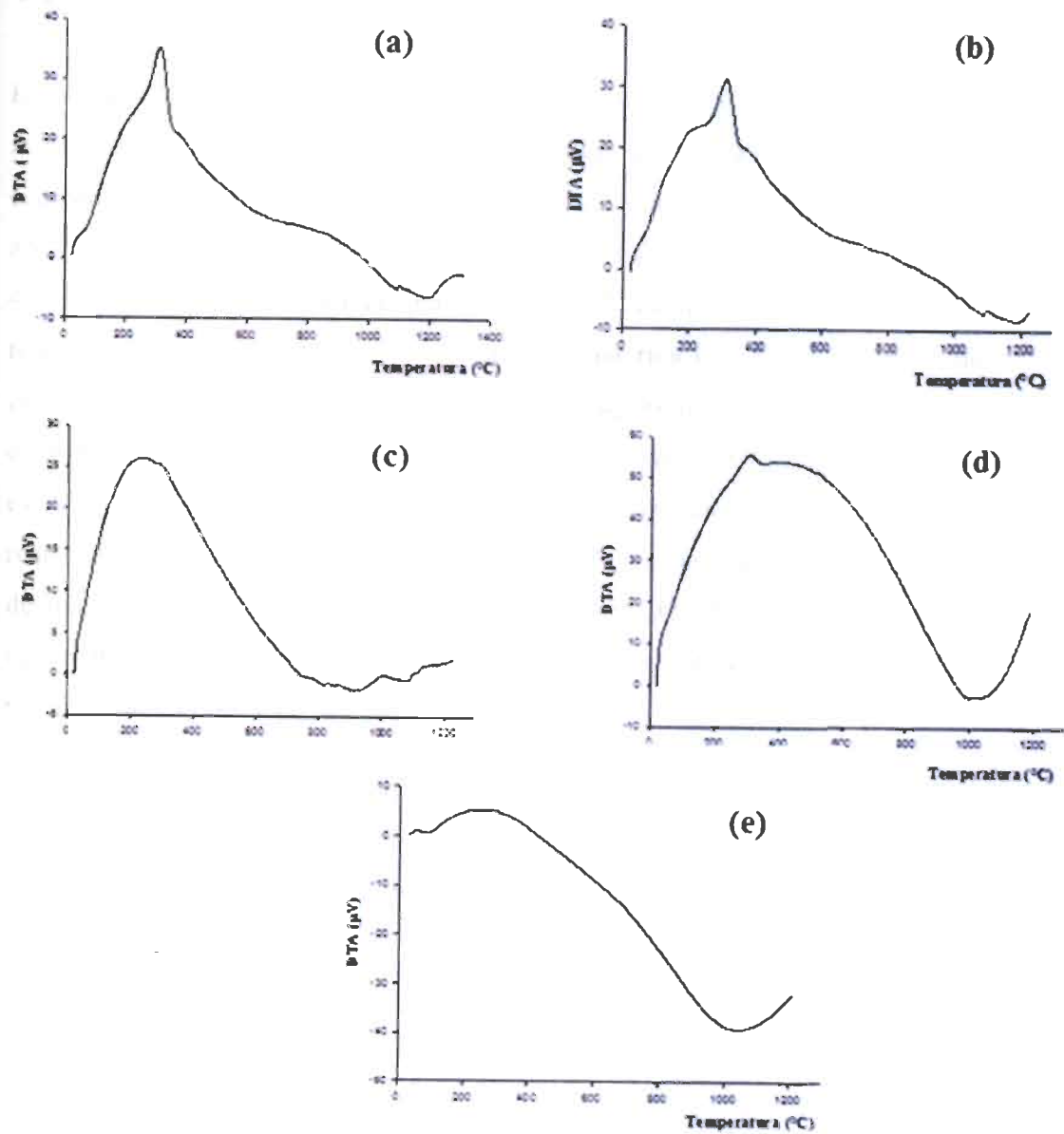


Figura 4.11: Curvas de ADT de mezclas de zeolita con SiO_2 (NPS) amorfo: a) 2.5%; b) 5%; c) 7.5%; d) 10% y e) 12.5%

4.2.4 Análisis de muestras de zeolitas semi-reaccionadas durante la eliminación de magnesio del aluminio líquido.

En la Figura 4.9 se observa una imagen de electrones retrodispersados de una partícula de zeolita semi-reaccionada previamente enriquecida con 2.5% de SiO_2 (NPS). Se aprecia la composición química del centro equivalente a la naturaleza química del mineral de la zeolita, con picos intensos de Al y en menor intensidad el Mg, Si, O, K, Na y Ca (Figura 4.12 a). Por otra parte, en el análisis por EDX en la periferia de la partícula semi-reaccionada se aprecia la formación de una capa rica que rodea el centro del mineral zeolítico. Es interesante resaltar el incremento de las intensidades del Si, O y Mg y la disminución del pico de Al (Figura 4.12 b)). Indicando la formación de un compuesto estable que evita la completa reacción de la zeolita con 2.5% de SiO_2 (NPS). Cálculos realizados en el paquete computacional HSC evidencian la formación de un silicoaluminato de magnesio con trazas de Na, K y Ca ($\text{Mg}_{0.95}\text{Si}_{1.6}\text{O}_{3.4}\text{Al}_{0.5}$ ($\text{K}_{0.01}$, $\text{Ca}_{0.01}$, $\text{Na}_{0.024}$)). El incremento de los picos de Si y O es debido al aporte de estos elementos a partir de la reacción entre el SiO_2 (NPS) y el Mg.

Revisiones en la literatura (Muñoz Arroyo, 2010) sugieren la formación de una capa rica en espinela (MgAl_2O_4) en las partículas semi-reaccionadas de zeolitas. No obstante, en este trabajo en zeolitas con SiO_2 (NPS) no hay evidencia de la formación de capas de MgAl_2O_4 .

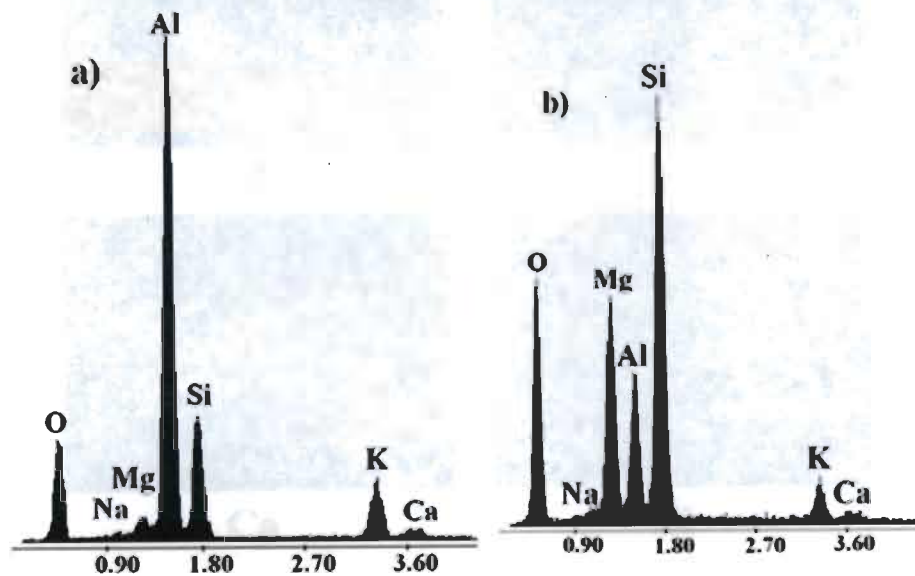
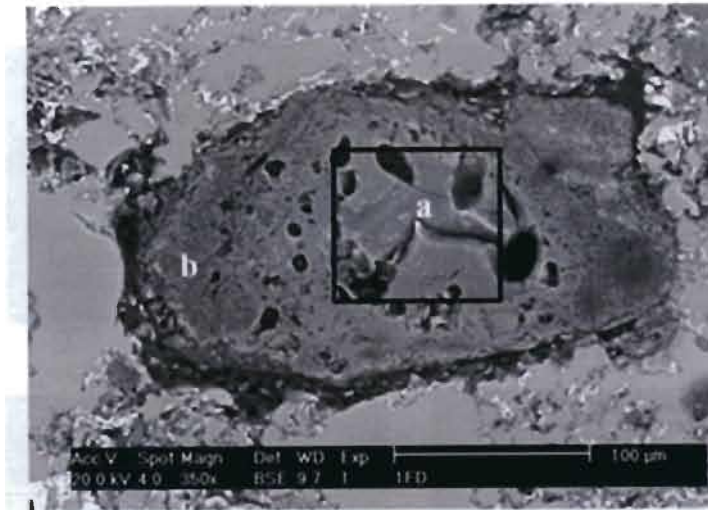


Figura 4.12 a) Imagen de electrones retrodispersados de una partícula semi-reaccionada de zeolita con 2.5% de SiO_2 (NPS) y b) Análisis de área por EDX.

La muestra anterior se analizó por medio de un mapeo en el microscopio electrónico de barrido (Figura 4.13). Se observa que la zona circundante es rica en Si, Mg y O. El centro de la partícula semi-reaccionada presenta elementos ricos en Al, O y Si con Na, K, Ca y Mg. Este hecho muestra consistencia con la discusión de la Figura 4.12.

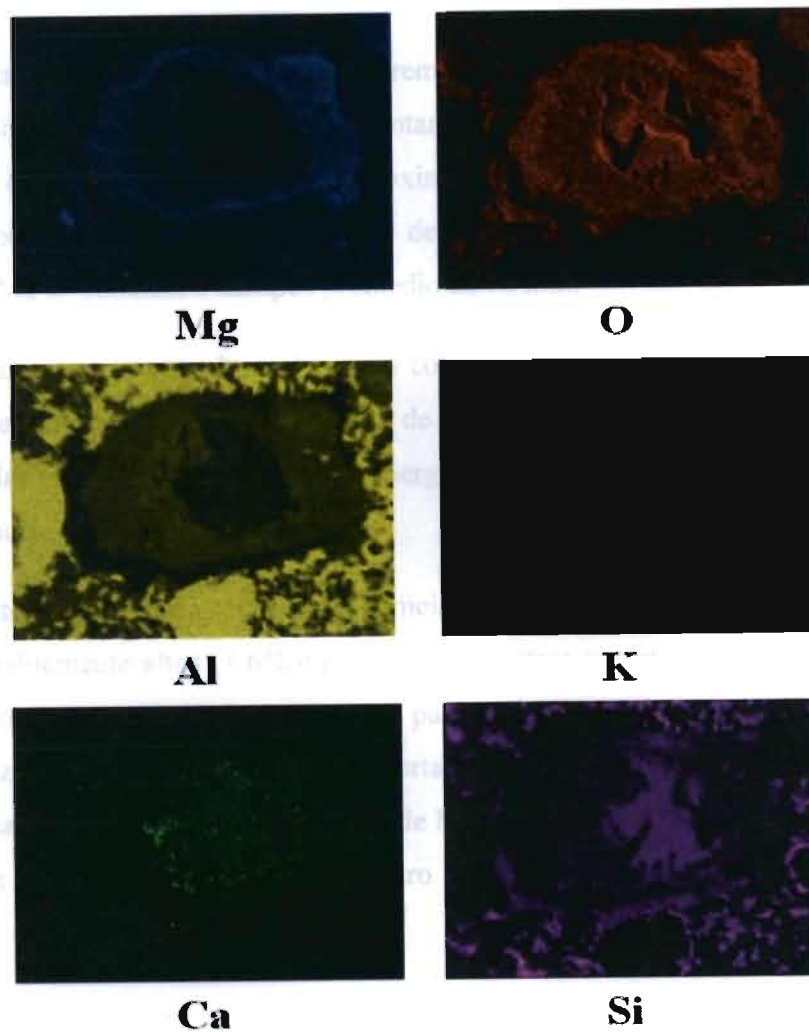


Figura 4.13 Imagen de electrones retrodispersados de una partícula semi-reaccionada de zeolita con 2.5% de SiO_2 (NPS) y b) Análisis de área por EDX.

4.2.5 Remoción de Mg de la aleación de aluminio A332.

Se llevaron a cabo seis fusiones para remover de 1.6 a 0.1% e.p. de Mg empleando el proceso inyección de zeolita sin y con porcentajes de SiO_2 (NPS) de 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5.

La Figura 4.14 muestra la disminución del contenido de Mg en función del tiempo. Se observa que el mejor resultado se obtuvo con 2.5% de SiO_2 (NPS), debido a que en los 47 min aproximadamente, se alcanza el 0.1% e.p. de Mg que se pide por norma. Incluso

conforme incrementa el tiempo a 70 min. la remoción de Mg alcanza contenidos menores al 0.01% e.p. Similar efecto ocurre al incrementar a 5% de SiO_2 (NPS), sin embargo, el tiempo de remoción a 0.1% e.p. es de 52 min. aproximadamente. La cinética de remoción de Mg disminuye con el incremento del porcentaje de 7.5 a 12.5 de SiO_2 (NPS). La disminución a 0.1%e.p. de Mg se obtienen a tiempos promedio de 70 min.

De manera comparativa entre la zeolita sin y con porcentajes de SiO_2 (NPS), se incrementa la cinética de reacción para remover el % e.p. de Mg cuando se utilizan nanopartículas. Esto sugiere que las nanopartículas mejoran la energía superficial de la zeolita y combinado con su estado amorfo actúan catalíticamente.

Es importante resaltar que los contenidos iniciales de Mg en este trabajo de investigación son considerablemente altos (1.6% e.p. de Mg). En otros reportes de la literatura (Muñoz Arroyo, 2010) la remoción de Mg se inicia a partir del 1% e.p. de Mg empleando zeolitas y mezclas de zeolita con sílice. Además, reportan tiempos de remoción mayores a 60 min. Esto significa que este método de remoción de Mg usando nanopartículas mejora la cinética de remoción al disminuir el tiempo. Por otro lado, el consumo de energía es bajo en el proceso.

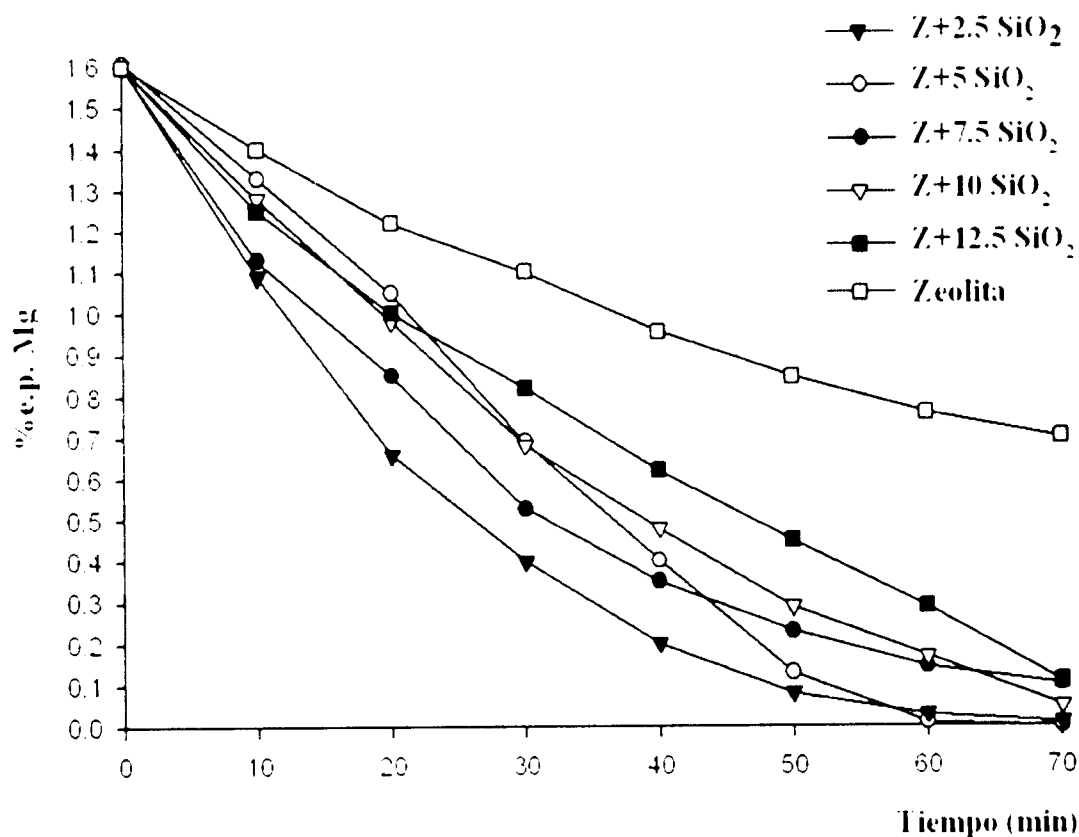


Figura 4.14 Gráfico de remoción del % e.p de magnesio en función del tiempo empleando zeolitas sin y con diversos porcentajes de SiO_{2(NPS)}

En base a lo anterior, es importante mencionar e ilustrar algunos aspectos relevantes durante las fusiones, con el fin de explicar efectos sobre la eficiencia del proceso empleando zeolita con SiO_{2(NPS)}. En la Figura 4.15, se muestran secuencialmente aspectos característicos en la formación de la escoria en función del tiempo empleando zeolita con 2.5% de SiO_{2(NPS)}. A tiempos de 0 a 30 min no se forma escoria (Figura 4.15 (a), (b) y (c)). Hasta los 40 min se aprecia notoriamente una cantidad de escoria (Figura 4.15 (d)). En este tiempo la disminución del contenido de magnesio es de 0.1% e.p. (de acuerdo a la Figura 4.14). En este caso se recomienda detener el proceso de remoción de magnesio para evitar generar excesos de escoria y dross (material rico en intermetálicos que se deposita al fondo del crisol). Con el incremento del tiempo de remoción hasta 70 min, se genera mayor

cantidad de escoria (Figura 4.15 (e), (f), (g) y (h)). Finalmente, durante el vaciado del aluminio líquido en la lingotera se removió una cantidad considerable de dross del fondo del crisol (Figura 4.15 (i)). Esto afecta la eficiencia del proceso durante la remoción de Mg.

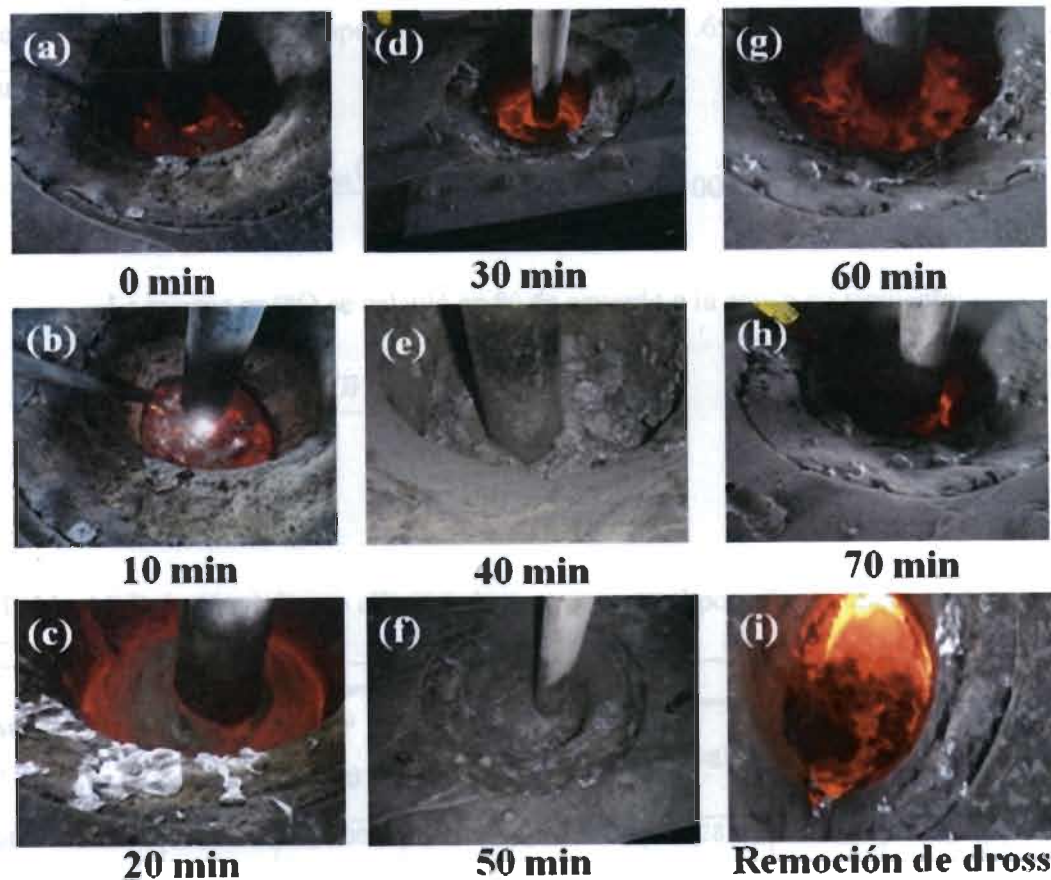


Figura 4.15 Etapas de remoción de magnesio en función del tiempo empleando zeolita con 2.5% de SiO_2 (NPS).

Para explicar el efecto del contenido de SiO_2 (NPS) en la formación de dross y eficiencia del proceso, en la Tabla 4.8 se muestran los valores de las eficiencias de remoción de Mg y las mermas de cada fusión. En la Tabla 4.8 W_i es el peso de la carga de la aleación de Al alimentada al crisol del horno para posteriormente fundirse, W_{lingote} es el peso del lingote obtenido al final del proceso de eliminación de Mg, W_{probetas} es el peso de las probetas obtenidas al tomar muestras durante el tratamiento, W_{escoria} es el peso de la escoria formada

el tratamiento, $W_{escoria}$ es el peso de la escoria formada en el tratamiento. $\%W_f$ es el porcentaje final de Mg alcanzado al final del tratamiento y finalmente $\eta(\%)$ es la eficiencia de eliminación de Mg con respecto al contenido inicial (1.6%e.p.) y final de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$\eta(\%) = \frac{Mg_{inicial}(\%e.p.) - Mg_{final}(\%e.p.)}{Mg_{inicial}(\%e.p.)} * 100 \quad (11)$$

La merma m (%) se calculó en % de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$m(\%) = \frac{W_i - (W_{ingote} + W_{probetas})}{W_i} * 100 \quad (12)$$

Tabla 4.8 Relación del peso alimentado con respecto al peso final y mermas durante la

MUESTRA	W_i (kg)	W_{ingote} final (kg)	W_{Dross} (kg)	$W_{probetas}$ (kg)	$W_{escoria}$ (kg)	$\%W_f$ Mg	η (%)	m (%)
Zeolita	6	3.900	--	1.190	1.281	0.028	97.2	15.1666
Z+2.5SiO ₂ (NPS)	6.1	3.242	0.058	1.410	0.846	0.0002	99.9875	21.1475
Z+5SiO ₂ (NPS)	6.8	2.352	1.100	1.970	1.523	0.141	91.2500	20.2647
Z+7.5SiO ₂ (NPS)	5.8	2.270	1.130	1.476	1.9350	0.010	99.3750	17.6551
Z+10SiO ₂ (NPS)	6.2	3.800	1.600	1.474	0.8970	0.050	96.8750	14.9354
Z+12.5SiO ₂ (NPS)	6.3	1.940	1.860	1.650	0.7303	0.109	93.1875	13.4920

fusión.

Los valores de la Tabla 4.9 resumidos y calculados son consistentes con la disminución de la cinética de remoción de Mg (ver Figura 4.14) y eficiencia con el incremento del porcentaje de SiO_2 (NPS), debido al incremento de la cantidad de dross. Es importante recordar que este dross es rico en intermetálicos y de aspecto pastoso, afectando el calor necesario para mantener el aluminio en estado líquido. Esto significa una disminución de la temperatura del baño líquido que afecta la cinética de remoción de Mg.

Retomado los datos resumidos en la Tabla 4.8, es indispensable mencionar que la merma supera el 10% que es aceptado industrialmente y que es mencionado en la literatura (Muñoz Arroyo, 2009). Considerando aleaciones con contenidos iniciales 1% e.p. de Mg, lo anterior significa que, de haberse iniciado en 1%e.p.de Mg, se obtendrían composiciones finales de 0.1%e.p. de Mg en menor tiempo y probablemente empleando contenidos menores a 2.5% de SiO_2 (NPS).

Como datos importantes en este trabajo de investigación, en la Tabla 4.9 se presenta una relación de porcentajes de Mg inicial y final. Se aprecia que con el uso de la zeolita con 2.5 y 5% de SiO_2 (NPS) se disminuye el contenido de % e.p. de Mg de 1.6 a 0.1 a tiempos menores de 60 min.

Tabla 4.9 Relación de porcentajes de Mg y tiempos para alcanzar 0.1%e.p. de Mg.

MUESTRA	Mg	Tiempo (min.)	Mg	Tiempo total de tratamiento
	%e.p.-inicial	0.1%e.p. Mg	%e.p.-final	
Zeolita	1.60	>70 min	0.700	70 min
Z+2.5SiO ₂ (NPS)	1.60	47 min	0.010	70 min
Z+5SiO ₂ (NPS)	1.61	52 min	0.0002	70 min
Z+7.5SiO ₂ (NPS)	1.60	70 min	0.104	70 min
Z+10SiO ₂ (NPS)	1.60	67 min	0.050	70 min
Z+12.5SiO ₂ (NPS)	1.60	70 min	0.109	70 min

En el caso de la zeolita con 7.5, 10 y 12.5% de SiO_2 (NPS) se requieren tiempos mayores a 60 min. No obstante, esto implica mayor generación de dross y disminución de la eficiencia del proceso de remoción.

4.2.6 Análisis de las escorias por difracción de rayos-X

Con el fin de analizar la formación de compuestos y elementos en la escoria de la superficie del baño líquido, debido a la remoción de Mg con zeolita sin y con 2.5, 5, 7.5, 10 y 12.5% de SiO_2 (NPS), se llevó a cabo la discusión de los patrones de difracción de rayos-X. Se observan los productos de reacción obtenidos durante el proceso de eliminación de magnesio, productos de la descomposición de la zeolita al reaccionar con los elementos propios de la aleación de aluminio, entre los más comunes son: espinela, clinoptilolita, periclasa, anortita, etc. De igual manera se encuentran elementos como el aluminio y el silicio, ambos provenientes de la materia prima y, para la fusión en la que se inyectó zeolita con 7.5 % de SiO_2 (NPS) aparece además de los compuestos comunes, nantroquita (CuCl) y wurzita (AlN), que muy probablemente son formados a partir de las impurezas procedentes de la aleación base magnesio con la que se ajustó la aleación para incrementar el porcentaje de magnesio.

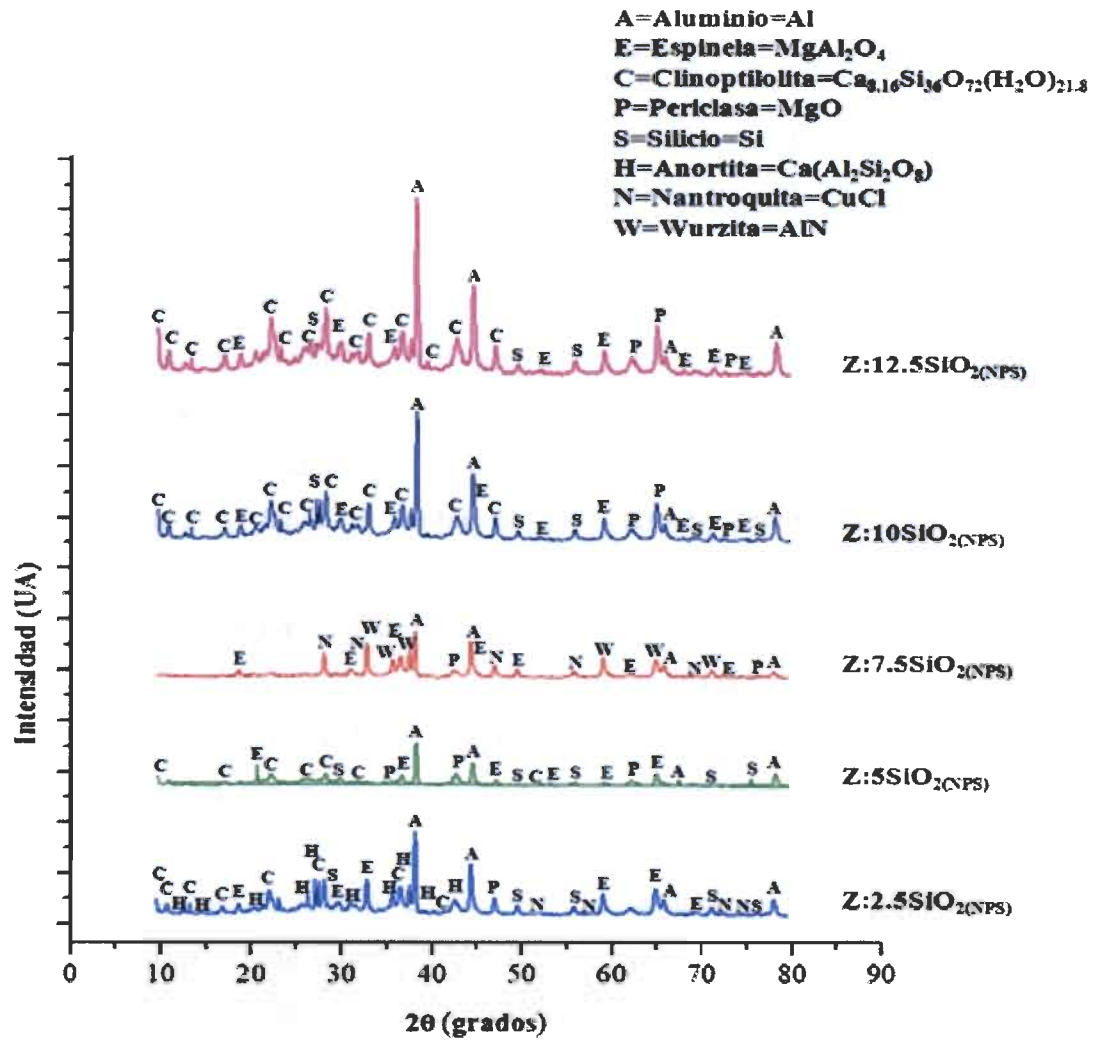


Figura 4.16 Patrones de difracción de rayos-X de las zeolitas enriquecidas con SiO₂ (NPS).

CONCLUSIONES

- El uso de zeolita mineral enriquecida con SiO_2 (NPS) aplicada a un proceso de inyección sumergida de polvos en aluminio líquido, resulta en una mayor capacidad de remoción de magnesio respecto a la zeolita sin impregnación de SiO_2 (NPS). Un valor de 2.5% e.p. generó mejores resultados de remoción de magnesio.
- Mediante los resultados mostrados por el DRX y DTA se validó la naturaleza amorfa de las SiO_2 (NPS) y cristalina para el caso de la zeolita natural.
- La morfología y tamaño de partícula de la zeolita mineral así como el flujo de gas acarreador y humedad ambiental son factores determinantes para evitar el taponamiento y aglomeración de polvo dentro de la cámara de inyección sumergida.
- La cinética de remoción de magnesio disminuye con el incremento del porcentaje de SiO_2 (NPS), promoviendo la formación de dross, el cual es rico en intermetálicos.
- La densidad, la elevada área superficial y la facilidad para el intercambio iónico permiten un mejor contacto polvo- líquido y por lo tanto una mejor cinética del proceso.
- El porcentaje de 56.09% e.p. de SiO_2 , la abundancia y bajo costo de la zeolita, la convierten en una alternativa atractiva para aplicarlo como polvo reactivo para remoción de magnesio en un proceso de inyección sumergida en aluminio líquido.
- El análisis termodinámico de las reacciones involucradas en la remoción de magnesio mediante el uso de zeolita base SiO_2 reforzó la hipótesis de su aplicación en el proceso de remoción de magnesio de aluminio líquido, por promover un proceso termodinámicamente favorable y no oxidar el baño líquido de aluminio.
- En base a la cantidad porcentual de merma generada durante el proceso de remoción de magnesio, la metodología presentada en el presente caso de estudio tiene la factibilidad ser aplicada a nivel industrial, usando zeolita enriquecida con 2.5 y 5% SiO_2 (NPS) ya que se logra 0.1% e.p. de magnesio (según la norma para obtener la aleación de aluminio A380), en 47 y 52 minutos respectivamente.

BILBIOGRAFÍA

1. A. M. Samuel and F. H. Samuel, 1995. Effect of Alloying Elements and Dendrite Arm Spacing on the Microstructure and Hardness of an Al-Si-Cu-Mg-Fe-Mn (380) Aluminium Die-Casting Alloy. *Journal of Materials Science*. 30(7), pp. 1698-1708.
2. ASM International, 1993. *ASM Specialty Handbook - Aluminium and aluminium alloys*. s.l.:ASM International.
3. ASTM Standards, 1992. *Aluminum and Magnesium Alloys Annual Book of ASTM Standards*. s.l.:ASTM.
4. Blyth, F. & Freitas, M., 1984. *A Geology for Engineers*. s.l.:Taylor and Francis.
5. Blyth, F. & Freitas, M., 1984. *A Geology for Engineers*. s.l.:Taylor and Francis.
6. Bosch, P. & Schifter, I., 1997. *La zeolita una piedra que hierve*. Mexico: Fondo de Cultura Económica .
7. Breck, D., 1984. *Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use*. New York: John Wiley & Sons, Inc..
8. Brimacombe, J. K., 1991. Basic Aspects of Gas Injection in Metallurgical Processes. En: *Internatinal Symposium on Injection in Process Metallurgy Vol. 1*. s.l.:The Minerals, Metals & Materials Society, pp. 13-42.
9. Ciullo, P., 1996. *Industrial Minerlas and their uses*. Nestwood, New Jersey: Noyes Publications.
10. Clayton, S. T., Grice, G. & Boger, D., 2003. Analysis of the Slump Test for Onsite Yield Stress Measurement of Mineral Suspensions. *Int. Journal of Min. Proc. Melbourne-Australia*, Volumen 321, p. 70.

11. Colder, A., Huisken, F. & Trave, E., 2004. Strong visible photoluminescence from hollow silica nanoparticles. *Nanotechnology*, Volumen 15, pp. L1 - L4.
12. Colella, C., 2004. *Las zeolitas naturales de Campania: un recurso de interés ambiental - Materiales Avanzados*. España: s.n.
13. Das, K. & Gren, J., 2010. Role of magnesium in cast aluminium alloy matrix composites Aluminum Industry and Climate Change-Assessment and Responses. *Journal of Materials*, 6(22), pp. 27-31.
14. Davis, S. & Inoguchi, Y., 2009. *CEH Marketing Research Report: Zeolites*. s.l.: SRI Consulting.
15. Escobedo, J. & Hernandez, J., 2003. Estudio cinético de la eliminación de magnesio en las aleaciones de aluminio mediante la inyección de polvos de sílice. *Revista de Metalurgia Madrid*, Volumen 39, pp. 172-182.
16. F.G.H., B. & M.H., d. F., 1984. *A Geology for Engineers*. s.l.:Taylor and Francis.
17. Feynman, R., 1960. The Wonders That Await a Micro-Microscope. *Saturday Review*, pp. 45-47.
18. Flores, A. & Muñoz, R., 2008. Estudio del mecanismo de reacción durante la refinación de magnesio de aleaciones de aluminio líquidas usando partículas de SiO₂. *Revista de Metalurgia Madrid*, 44(2), pp. 138-150.
19. Flores, A. & Villegas, D., 2007. Kinetic Study of the Magnesium Removal from Molten Aluminum Using Ar-SFs-O₁ Gaseous Mixtures. *The Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 639-644.
20. Gaustad, G., Olivetti, E. & Kirchain, R., 2012. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. *Resources, Conservation and Recycling*. Volumen 58, pp. 79-87.

21. Glazoff, M., 2007. *Casting Aluminium Alloys*. Moscow, Russian Federation: Elsevier.
22. Goldstein, J. I., Newbury, D. E. & Echlin, P., 1992. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Vol I*. New York: Plenum Press.
23. Gowri, S. & Samuel, F., 1994. Effect of Alloying Elements on the Solidification Characteristics and Microstructure of Al-Si-Cu-Mg-Fe 380 Alloy. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS*, Volumen 25 A, pp. 437-448.
24. Gustafsson, G., Thorvaldsson, T. & Dunlop, G., 1986. The Influence of Fe and Cr on the Microstructure of Cast Al-Si-Mg Alloys. *Metallurgical and Materials Science Transactions A*, Volumen 17A, pp. 45-52.
25. Howard, N. E., 1992. *Electrolytic removal of magnesium from molten aluminium*. United States, Patente nº 2,294,306.
26. Hurlbut, D., 1960. *Manual de Mineralogía*. Barcelona: Reverté S.A.,
27. Istavan, H., Song, K. & Bonnie, M., 2002. Hydrophilic and hydrophobic adsorption on Y zeolites. *MOLECULAR PHYSICS*, 100(19), pp. 3123 - 3132.
28. Kalpakjian, S., 2002. *Manufactura, ingeniería y tecnología*. New Jersey USA: Prentice Hall Inc.,
29. Kulprathipanja, S., 2010. *Zeolites in industrial Separation and Cataysis*. USA: Willey-VCH.
30. Kwak, M., James, D. F. & Klein, K. A., 2005. Flow Behavior of Tailings Paste for Surface Disposal. *Int. Journal of Min. Proc.*, pp. 1-15.

31. Mei Ling, C. y otros. 2009. Research on the Microstructure and Property of Surface Modified SiC Nanometer Powder Reinforced Cast Duplex Stainless Steel. *Journal of Dalian Jiaotong University*. p. 051.
32. Mei Ling, C. y otros. 2008. Microstructure and Mechanical Properties of Reinforced Cast Aluminum Bronze by Modified Nano-SiC Powder. *Foundry*. Volumen 04.
33. Meier, W. & Olson, D., 1988. *Atlas of Zeolite Structure Types*. Cambridge, UK: University Press.
34. Meiling, C. y otros. 2009. Pitting corrosion resistance of nano-SiC powders reinforced cast stainless steel. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*. Volumen 06.
35. Muñoz Arroyo, R., 2009. *Eliminación de magnesio en aleaciones de aluminio líquidas mediante el uso de sílice y zeolitas*. Saltillo Coahuila: CINVESTAV.
36. Muñoz Arroyo, R., 2009. *Eliminación de magnesio en aleaciones de aluminio líquidas mediante el uso de sílice y zeolitas*. Saltillo Coahuila: CINVESTAV.
37. Muñoz Arroyo, R., 2010. Estudio del mecanismo de eliminación de magnesio de aleaciones Al-Si en estado líquido mediante inyección de minerales base sílice. *REVISTA DE METALURGIA*, 46(4), pp. 351-359.
38. Muñoz Arroyo, R., 2010. Estudio del mecanismo de eliminación de magnesio de aleaciones. *REVISTA DE METALURGIA*, 46(4), pp. 351-359.
39. Nguyen, T. X., Hoang, V. V. & Zung, H., 2007. Structural properties of amorphous SiO₂ nanoparticles. *The European Physical Journal D*, 44(3), pp. 515-524.
40. Pai, B., Ramani, G. & Pillai, R., 1995. Role of magnesium in cast aluminium alloy matrix composites. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*. Volumen 30, pp. 1903-1911.

41. PYROTEK. 2011. Lomag- Effective magnesium removal from aluminium alloys. *Aluminium Insight*, 5(1).
42. Rimkevich, V. S., Pushkin, A. A. & Girenko, I. V., 2012. Synthesis and Properties of Amorphous SiO₂ Nanoparticles. *Inorganic Materials*, 48(4), p. 355–360.
43. Roder, A., Kob, W. & Blinder, K., 2001. Structure and dynamics of amorphous silica surfaces. *Journal of Chemical Physics*, Volumen 114, p. 7602.
44. Roming, A. J., 2004. Nanotechnology: Scientific Challenges and Societal Benefits and Risks. *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, Volumen 35A, pp. 3641-3648.
45. Samuel, F. & Gowri, S., 1993. Effect of Mg on the Solidification Behavior of Two Al-Si-Cu-Fe-Mg (380) Diecasting Alloys. *Transactions of the American*, Issue 101, pp. 611-618.
46. Samuel, F., Zedan, Y. & Samuel, A., 2012. Effects of Cu, Mg, and Sr Additions on the Mechanical Properties and Machinability of Near-Eutectic Al-11%Si Casting Alloys. *Light Metals 2012*, pp. 321-326.
47. Schwarz, M., 1996. Simulation of gas injection into liquid melts. *Appl. Math. Modelling*, Volumen 20, pp. 41-51.
48. Shabestari, S. & Majidi, O., 2007. Study of fluxing temperature in molten aluminum refining process. *Journal of Materials Processing Technology*, Volumen 182, pp. 445-450.
49. Tiwari, B., 1986. Electrolytic demagging of secondary aluminium in a prototype furnace. *AFS Transactions*, Volumen 94, p. 385.
50. Tomokazu, H. & Hidekazu, S., 2010. Removal of Magnesium from Molten Aluminum Scrap by Compound-Separation Method with Shirasu. *Materials Transactions*, 51(5), pp. 838-843.

51. UNEP. 2008. *Stockholm Convention Guidelines on Best Available Techniques (BAT) and Best Environmental Practices (BEP)*. Geneva, Suisse: UNEP.
52. Utigard, T., 1991. *Proceedings of the International Symposium on extraction refining, and Fabrication of Light Metals*. Ottawa, Canada: Elsevier Science Ltd..
53. Utigard, T., Friesen, K. & Roy, R., 1998. The Properties and Uses of Fluxes in Molten Aluminum Processing. *Journal of Materials*, pp. 38-43.
54. Velasco, E. & Nino, J., 2008. Recycling of aluminium scrap for secondary Al-Si alloys. *Waste Management & Research*, 29(7), pp. 686-693.
55. Wang, L. & Mankhlouf, M., 2001. Effect of A380 Alloy Chemistry on Its Microstructure and Mechanical Properties. *AFS Transactions*, pp. 675-681.
56. Wei Li, J., 2007. Structures and Properties of Cast Irons Reinforced by Trace Addition of Modified SiC Nanopowders. *Chin. J. Chem. Phys.*, Volumen 20, p. 625.
57. Williams, D. B. & Carter, B. C., 1996. *Transmission Electron Microscopy: a textbook for materials science*. New York: Plenum Press.
58. Yoon, J. & Kim, 2000. Elimination of Fe Element in A380 Aluminum Alloy Scrap by Electromagnetic Force. *Journal of Materials Science Letters*, Issue 19, pp. 253-255.