

Estudio de las condiciones de reacción para la obtención de Sílica Gel Adsorbente (SGA)

Carlos A. Báez Q., María Carolina Sáenz G., Gerardo Rodríguez N.
Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, Departamento de Ingeniería Química
e-mail: c.baezq@gmail.com

Abstract

Se obtuvo sílica gel adsorbente (SGA) a partir de la neutralización de ácido sulfúrico con silicato de sodio. Se estudiaron concentraciones de ácido sulfúrico de 1.31 y 2.62M, concentraciones de silicato de sodio comprendidas entre 1.60 a 1.98M y 2.42 a 2.98M, al igual que temperaturas de reacción de 20 y 30°C. Los productos obtenidos se caracterizaron utilizando un método gravimétrico a través del cual se determinó los gramos de agua adsorbida por gramos de sílica gel anhidra (capacidad de adsorción), encontrando que la adsorción de humedad se favorece al combinar concentraciones de silicato bajas y temperaturas altas, o concentraciones de ácido altas y temperaturas altas, dentro de los intervalos estudiados. Igualmente se caracterizó por gravimetría una sílica gel de referencia comercial, la cual exhibió una capacidad de adsorción inferior a las SGA sintetizadas.

Para complementar el estudio, se realizaron pruebas de área B.E.T, difracción de rayos X, espectrometría de masa, espectro infrarrojo y resistencia mecánica, con el fin de comparar más detalladamente las propiedades del producto obtenido frente al de referencia comercial. Se halló que la SGA sintetizada en este trabajo posee mayor área superficial específica y menor resistencia mecánica que la comercial; de igual forma se vislumbró que las muestras analizadas exponen bajo grado de ordenamiento molecular y la estructura química característica de la sílica gel.

Keywords: Sílica gel, capacidad de adsorción, área B.E.T, resistencia mecánica.

1. Introducción

La Sílica gel adsorbente es un sólido amorfo, inodoro, insípido y no tóxico con fórmula química nominal $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Posee propiedades químicas estables, estructura porosa y una excelente capacidad para la deshumidificación debido a su amplia área superficial y estructura hidrofílica. La SGA es fácil de manejar y puede ser regenerada calentándola a condiciones específicas, para utilizarla nuevamente.

El estudio para la obtención de sílica se ha llevado a cabo desde hace más de un siglo en el mundo; a través del tiempo se han estudiado diferentes materias primas, influencia de las variables involucradas, métodos de producción así como los fenómenos presentes en cada etapa del proceso; sin embargo, Colombia ha sido ajena a este desarrollo y no cuenta con la tecnología para la elaboración de SGA, por tanto,

satisface su demanda interna con importaciones que en el año 2002 ascendieron a 667 toneladas correspondientes a US\$ 1,36 millones [10,11]. Si se tiene en cuenta que Colombia produce ácido sulfúrico y silicato de sodio, materias primas aptas para el proceso, surge la necesidad de sentar las bases que permitan el desarrollo tecnológico para la producción de SGA, cuyo fin sea suplir la demanda interna con producto nacional.

En esta investigación se realizó un acercamiento a la influencia que tienen la concentración de los reactivos (ácido sulfúrico y silicato de sodio) y la temperatura de reacción, sobre la capacidad de adsorción del producto final. La sílica gel obtenida se caracterizó a través de curvas de adsorción, área B.E.T, difracción de rayos X, espectrometría de masa, espectro infrarrojo y

resistencia mecánica, comparándola con un

2. Desarrollo experimental

2.1 Producción de sílica gel adsorbente

La elaboración de sílica gel adsorbente se realizó a través de la neutralización de ácido sulfúrico con silicato de sodio en un reactor agitado, a 600 rpm, con control de temperatura. En esta etapa se depositó inicialmente la solución de ácido en el reactor para proveer un pH menor a 7 durante toda la reacción [5]; la adición de silicato se realizó en forma controlada a través de un infusor peristáltico. En la investigación se estudiaron valores para la concentración de SiO_2 en el silicato de 1.60-1.98 y 2.42-2.98M, concentración del ácido de 1.31 y 2.62M y temperaturas de reacción de 20 y 30°C. La etapa de reacción finaliza con la obtención de un gel a pH entre 5 y 6. Posteriormente el gel se deja en reposo (etapa de maduración) de 120 a 150 minutos, luego se realiza un lavado del gel para retirar las sales formadas y el ácido remanente; por último se efectúan operaciones de secado (120°C, 14 horas) y calcinación (300°C, 5 horas).

Previo a los estudios objetivo de la investigación se realizaron ensayos preliminares donde se logró establecer, por comparación de la capacidad de adsorción de los productos finales, valores apropiados para la temperatura de secado, el tiempo y la temperatura de maduración.

2.2 Análisis del gel intermedio

Para analizar los efectos de las etapas de secado y calcinación, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) sobre el gel obtenido luego de la etapa de lavado. El TGA se realizó en un intervalo de 25 a 800°C (*En un equipo Universal V2.5H TA instrument*). El DTA se realizó en el mismo intervalo de temperatura (*Universal V2.5H TA instrument*) con rampa de 10°C/min.

2.3 Curvas de adsorción (capacidad máxima de adsorción de la sílica gel adsorbente)

Para realizar una caracterización de los productos obtenidos y de la muestra de referencia comercial, se efectuó un ensayo

producto de referencia comercial.

gravimétrico en el cual se tomaron muestras de tamaño uniforme en estado anhidro de cada sílica, se expusieron a la humedad del ambiente (65% HR y 20°C en promedio, condiciones de Bogotá D.C) y se realizó un seguimiento de la ganancia del peso (adsorción de humedad) en el tiempo hasta que alcanzan el equilibrio, es decir su máxima capacidad de adsorción. Siguiendo el mismo procedimiento se realizó un ensayo en una cámara de estabilidad: humedad y temperatura controlada, con condiciones de 80% HR y 37°C.

2.4 Análisis estadístico

Para determinar la influencia de las variables estudiadas (concentración de los reactivos y temperatura de reacción) sobre la máxima capacidad de adsorción de la sílica gel adsorbente, se realizó un análisis estadístico de los datos obtenidos en las curvas de adsorción; estos se alimentaron al Software SAS 8.0 y SPSS 10 y se analizaron las interacciones más influyentes.

2.5 Área superficial específica y resistencia mecánica.

La determinación del área superficial se realizó por curvas de adsorción de nitrógeno, obteniendo el área B.E.T, (*En un sortómetro Micrometrics femini III 2375*). La resistencia mecánica se evaluó en una máquina universal de ensayos (*modelo UH – 50A, Shimadzu Corporation*), registrando la máxima carga que resiste una partícula antes del colapso.

2.6 Análisis estructural

Sobre el producto final y uno de referencia comercial se realizaron análisis de difracción de rayos X (*En un equipo Siemens D5000*), con el fin de vislumbrar el ordenamiento molecular de la sílica gel adsorbente, y espectro infrarrojo, para determinar la estructura química del producto; éste último se efectuó en un Espectrofotómetro de IR con transformada de Fourier (*Paragon 500 serie 500, Perkin Elmer*) con Software *Spectrum for Windows*.

2.7 Composición química

Para determinar la composición de una muestra elaborada durante la investigación y una de referencia comercial, se realizaron dos espectrometrías de masa. Una se llevó a cabo en un espectrómetro de rayos X (ARL 9800), la otra en un espectrómetro de emisión óptica (Perkin Elmer ICP-OES Optima 3000).

3. Resultados y discusión

3.1 Seguimiento de la etapa de reacción

En la figura 1 se presenta el seguimiento del pH en función del tiempo, durante la etapa de reacción. Se aprecia que el punto de gelación o pH de gelación se encuentra en un intervalo comprendido entre 5.19 y 5.75, que según Iler [5], provee una mayor área superficial y mayor volumen de poro.

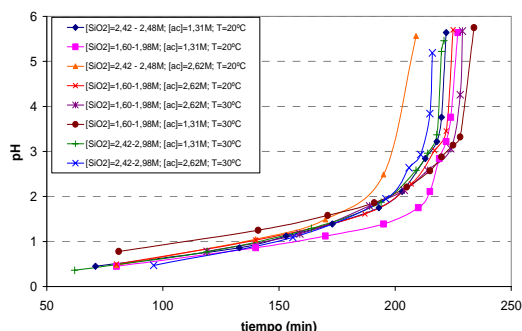


Figura 1. Seguimiento del pH en función del tiempo durante la etapa de reacción. $[\text{SiO}_2]$ =Concentración del SiO_2 en el silicato de sodio; $[\text{ac}]$ =Concentración de H_2SO_4 ; T =temperatura de reacción.

3.2 Pruebas de TGA y DTA sobre el gel intermedio

Las pruebas de TGA y DTA se realizaron sobre el gel obtenido, luego de la etapa de lavado y filtración, para observar el efecto del secado y calcinación sobre dicha muestra. En la figura 2 se presenta el análisis termogravimétrico (TGA). La línea verde describe la pérdida de masa en función de la temperatura, mientras que en azul se representa el diagrama termogravimétrico derivativo. Claramente se aprecia una rápida disminución del peso en el primer tramo de la curva, correspondiente a la liberación de agua no ligada a la estructura de la sílica. El DTG presenta la velocidad máxima de pérdida de peso a 110.06°C , indicando la temperatura más apropiada para realizar el proceso de secado, pues permite retirar el agua a una alta

velocidad, minimizando el colapso de la estructura [5]. De igual forma se observa que al finalizar la etapa de secado (en 156.47°C), se presenta una disminución en el peso de la muestra correspondiente al 87.44%. A partir de este punto, la reducción de peso es de tan solo el 0.97% con respecto al gel seco; esta pérdida corresponde al agua liberada en la formación de grupos siloxano.

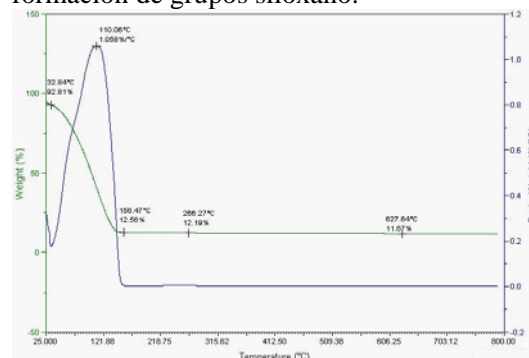


Figura 2. Curva de TGA obtenida para el gel intermedio de sílica.

Con respecto al análisis térmico diferencial, DTA (Figura 3), se presenta una primera sección que corresponde al secado del gel, seguido por cambios energéticos menos drásticos, generados por la formación de grupos siloxanos y el reordenamiento interno de la estructura. Se resaltan cuatro eventos térmicos principalmente, ubicados a temperaturas de 210.76 , 340.88 , 509.16 y 656.58°C .

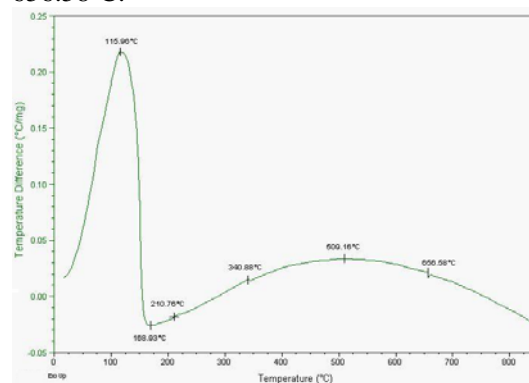


Figura 3. Curva de DTA obtenida para el gel intermedio de sílica.

3.3 Efecto de la concentración de los reactivos y la temperatura de reacción sobre la capacidad de adsorción. Curvas de adsorción.

En aras de observar el efecto que tienen la temperatura de reacción y la concentración de

los reactivos sobre la capacidad de adsorción, se efectuó un ensayo gravimétrico para cuantificar el agua que adsorbe la estructura. En dicha prueba se registra el aumento de la masa, en función del tiempo, de una muestra de SGA anhidra que es expuesta a unas condiciones de humedad y temperatura determinadas, sobre una balanza analítica. En la figura 4 se exhibe el comportamiento del porcentaje de adsorción en función del tiempo para cada una de las muestras analizadas a condiciones de Bogotá (65% HR, $T = 20^{\circ}\text{C}$ promedio); allí se aprecia el crecimiento de la curva siguiendo una ruta escalonada, que puede explicarse por la adsorción del agua en multicapas. Asimismo, se observa un sector comprendido entre 0 y 500min, en el cual se presenta la

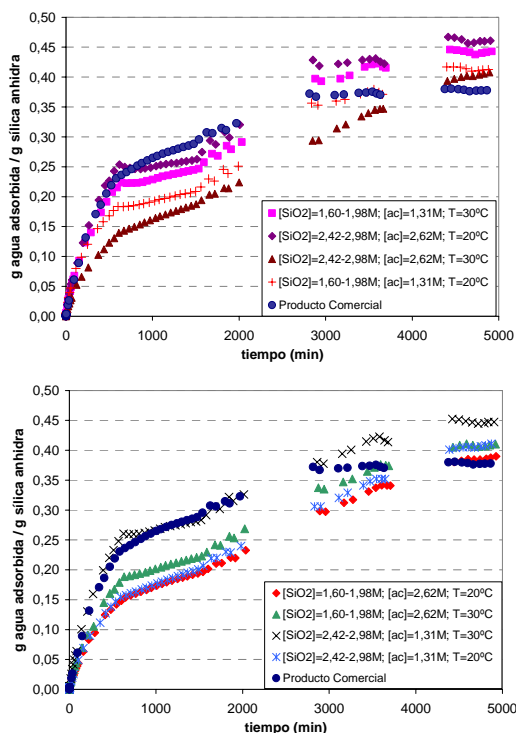


Figura 4. Curvas de adsorción de humedad a condiciones de Bogotá (65% HR, $T = 20^{\circ}\text{C}$ promedio). $[\text{SiO}_2]$ =Concentración del SiO_2 en el silicato de sodio; $[\text{ac}]$ =Concentración de H_2SO_4 ; T =temperatura de reacción.

mayor rapidez de adsorción, seguido de una disminución apreciable de la pendiente de la curva, hasta alcanzar el punto de saturación. En dichas gráficas se hace evidente que la sílica comercial tiene una mayor rapidez de adsorción inicial, en comparación con las SGA obtenidas en el estudio; esto se puede

explicar ya que, como se analizará más adelante, existe una elevada presencia de sulfato de sodio en el producto sintetizado, con lo cual se disminuyen los sitios activos de la superficie externa; este fenómeno no se presenta en la comercial, donde la mayoría de grupos silanol se encuentran disponibles. No obstante, en la etapa final (que inicia entre 2500 y 3500 minutos), las muestras elaboradas en el estudio presentan una mayor capacidad de adsorción de humedad que el producto comercial, gracias a que poseen más área superficial y un alto porcentaje de porosidad (se detallará más adelante), permitiendo que la adsorción de agua continúe en el interior. Esta afirmación puede confirmarse debido a que la sílica comercial estabiliza a los 2700 minutos, mientras que las SGA sintetizadas lo hacen alrededor de 4500 minutos.

$[\text{SiO}_2]$ (M)	$[\text{ac}]$ (M)	T ($^{\circ}\text{C}$)	Máxima capacidad de adsorción (%) (65%HR, 20°C)
1.60-1.98	1.31	20	41
1.60-1.98	1.31	30	45
1.60-1.98	2.62	20	39
1.60-1.98	2.62	30	41
2.42-2.98	1.31	20	41
2.42-2.98	1.31	30	45
2.42-2.98	2.62	20	46
2.42-2.98	2.62	30	41
Producto comercial			38

Tabla 1. Máxima capacidad de adsorción (g agua adsorbidos / g de sílica gel en estado anhidro *100) de cada una de las SGA obtenidas, junto con el producto comercial

Con respecto a las curvas de adsorción realizadas a condiciones de 80% HR y 37°C , para los productos obtenidos bajo las condiciones mencionadas, se alcanzó una máxima capacidad de adsorción similar a la obtenida con las condiciones anteriores, sin embargo el equilibrio se alcanzó en un menor tiempo. Esto se puede explicar si se asume que la cinética de adsorción es directamente proporcional a la humedad disponible en el ambiente.

3.4 Análisis estadístico

Analizando los datos consignados en la tabla 1 no se encuentra una tendencia evidente del efecto que tiene la variación de las concentraciones de los reactivos y la temperatura de síntesis sobre la máxima

capacidad de adsorción. Esto se debe a que la interacción de las variables puede solapar el efecto de una u otra; por esta razón el estudio de los efectos se realizó con un análisis estadístico de las capacidades máximas de adsorción, en función de la correlación de las variables estudiadas. Como resultado se encontró que ninguna de las variables tiene influencia por sí sola en la capacidad de adsorción, pero las combinaciones concentración de silicato – temperatura y concentración de ácido – temperatura afectan directamente la respuesta, donde la variable predominante es la temperatura. De igual forma se halló a través del análisis de los tratamientos con interacción, que se obtienen buenos resultados al usar las siguientes combinaciones:

- $[\text{SiO}_2] = 1.60 - 1.98 \text{ M}$ y $T = 30^\circ\text{C}$, sin importar el nivel de la $[\text{ac}]$.
- $[\text{ac}] = 1.31 \text{ M}$ y $T = 30^\circ\text{C}$, sin importar el nivel de la $[\text{SiO}_2]$.

3.5 Ensayos de área superficial específica y resistencia mecánica.

Se determinó el área superficial específica usando el método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller [2], el cual se basa en la medición del volumen de nitrógeno adsorbido en la superficie de la partícula, a intervalos de presión inferiores a 1 atm. Los ensayos se realizaron sobre la muestra de sílica gel comercial y cuatro muestras obtenidas experimentalmente. Los datos de área superficial específica se reportan en la tabla 2.

$[\text{SiO}_2] \text{ (M)}$	$[\text{ac}] \text{ (M)}$	$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	Área B.E.T (m^2/g)
1.60-1.98	1.31	30	416.9398
1.60-1.98	2.62	30	503.9499
2.42-2.98	1.31	30	621.9300
2.42-2.98	2.62	30	488.1487
Producto comercial			49.3860

Tabla 2. Valores de área B.E.T de las muestras analizadas.

Se resalta que las áreas superficiales de las SGA obtenidas en el estudio son muy superiores con respecto a la del producto comercial; este fenómeno explica la mayor capacidad de adsorción del producto sintetizado, pero igualmente puede implicar debilidad en otras características como la resistencia mecánica.

En la tabla 3 se reporta la carga máxima que tolera una partícula de sílica con forma irregular y área transversal aproximada de 25mm^2 .

MUESTRA 1	
Ensayo	Carga máxima (kgf)
1	4.200
2	6.600
3	6.400
4	9.000
Promedio	6.550

Tabla 3.1. Ensayos de resistencia mecánica para la muestra 1 ($[\text{SiO}_2] = 2.42-2.98\text{M}$; $[\text{ac}] = 2.62$; $T = 30^\circ\text{C}$)

MUESTRA 2	
Ensayo	Carga máxima (kgf)
1	9.400
2	9.200
3	5.400
4	4.800
Promedio	7.200

Tabla 3.2. Ensayos de resistencia mecánica para la muestra 2 ($[\text{SiO}_2] = 2.42-2.98\text{M}$; $[\text{ac}] = 2.62$; $T = 20^\circ\text{C}$)

MUESTRA 3	
Ensayo	Carga máxima (kgf)
1	6.200
2	6.000
3	6.400
Promedio	6.200

Tabla 3.3. Ensayos de resistencia mecánica para la muestra 3 ($[\text{SiO}_2] = 2.42-2.98\text{M}$; $[\text{ac}] = 1.31\text{M}$; $T = 30^\circ\text{C}$)

PRODUCTO COMERCIAL	
Ensayo	Carga máxima (kgf)
1	14.200
2	9.800
3	10.200
Promedio	11.400

Tabla 3.3. Ensayos de resistencia mecánica para el producto comercial

Se aprecia una mayor resistencia a esfuerzos de compresión por parte del producto comercial con respecto al obtenido en el estudio, tal vez justificado por un mayor porcentaje de porosidad de las muestras sintetizadas en el desarrollo experimental del presente proyecto. La literatura reporta una disminución de la resistencia a esfuerzos compresivos con el incremento del porcentaje de porosidad del sólido [1]. De igual forma se puede atribuir la menor tolerancia a esfuerzos mecánicos de las muestras analizadas, a la presencia de sulfato de sodio (subproducto de la etapa de reacción) en la superficie o en la estructura misma, generando zonas de stress que colapsan fácilmente al aplicar un esfuerzo compresivo [1].

3.6 Resultados del análisis estructural

En la figura 5 se presenta el resultado de la difracción de rayos X obtenido para el producto comercial y el sintetizado en este estudio. En ella se observan los difractogramas típicos de un sólido amorfo.

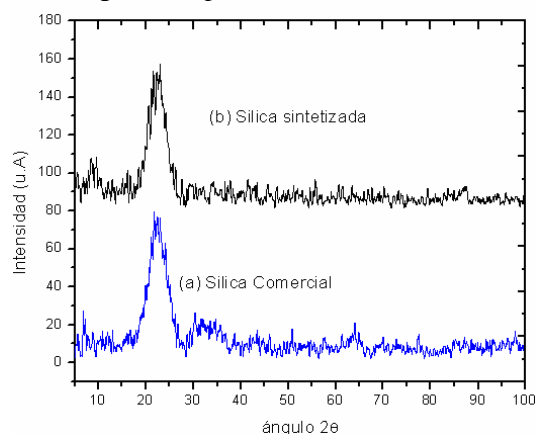


Figura 5. Difracción de rayos X para una muestra de sílica comercial y la SGA sintetizada con: $[\text{SiO}_2] = 1.60\text{-}1.98\text{M}$; $[\text{ac}] = 1.31\text{M}$; $T = 30^\circ\text{C}$ (las intensidades se reportan en unidades arbitrarias, por tanto es indiferente la línea base)

En la figura 6 se presenta la comparación de los espectros infrarrojos para una SGA obtenida en el estudio y la del producto comercial. Se aprecia una gran similitud entre los dos espectros, que permite inferir la analogía estructural de las dos muestras.

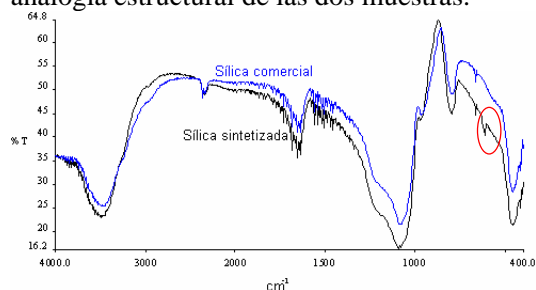


Figura 6. Comparación del espectro infrarrojo para la SGA sintetizada y la sílica comercial. Se resalta el pico correspondiente a SO_4^{2-} .

En la tabla 4 se presentan los enlaces identificados para cada una de las estructuras.

Longitud de onda (cm^{-1})		Enlace identificado
SGA comercial	SGA sintetizada	
3481	3502	– OH
1653	1653	– OH
1087	1095	Si – O – Si
968	968	SiOH---[OH] ₂
799	800	Si – O – Si
Ninguna	618	SO_4^{2-}
458	463	O_3SiOH

Tabla 4. Enlaces identificados para la SGA comercial y la SGA sintetizada ($[\text{SiO}_2] = 2.42\text{-}2.98\text{M}$; $[\text{ac}] = 1.31\text{M}$; $T = 30^\circ\text{C}$)

3.6 Composición Química

En la tabla 5 se presentan los resultados obtenidos en el espectrómetro de rayos X, mientras que en la tabla 6 los obtenidos con el espectrómetro de emisión óptica.

MUESTRA	SGA comercial	SGA sintetizada
	ÓXIDOS (%)	
SiO_2	83,27	77,43
Al_2O_3	0,14	0,48
Fe_2O_3	0,1	0,1
CaO	0,27	0,54
MgO	0	0
MnO	0,01	0,01
SO_3	0,31	6,58
K_2O	0,02	0,06
Na_2O	0,51	5,86
P_2O_5	0,11	0,13
TiO_2	0,05	0,09
Cr_2O_3	0,01	0,01
Pérdidas Fuego	14,15	5,41

Tabla 5. Resultados obtenidos en el espectrómetro de rayos X para la SGA comercial y la sintetizada ($[\text{SiO}_2] = 1.60\text{-}1.98\text{M}$; $[\text{ac}] = 2.62\text{M}$; $T = 20^\circ\text{C}$)

Tabla 6. Resultados obtenidos en el espectrómetro de emisión óptica. Para la SGA comercial y la sintetizada ([SiO₂]= 1.60-1.98M; [ac]= 2.62M; T=20°C)

Se observa que la SGA sintetizada en el laboratorio presenta una cantidad de sodio y azufre superior a la sílica comercial, indicando que el sulfato de sodio no se retiró completamente en el proceso de lavado. Esta aseveración se confirma en el espectro infrarrojo con la presencia de la banda característica del ión sulfato. Se cuantificó el Na₂SO₄ en 4.81% con respecto al sólido seco, mientras que en el producto comercial es de 0.08% con respecto al sólido seco. Se destaca la presencia elevada de cobalto en la sílica comercial, ya que el CoCl₂ es el indicador de humedad usado en estas muestras. Se calculó el cloruro de cobalto en 0.21% con respecto al sólido seco.

4. Conclusiones

El producto obtenido en el proyecto, sin importar las condiciones de síntesis, posee una mayor capacidad de adsorción que la

MUESTRA	SAG comercial	SGA sintetizada
	Metales (ppm)	
As	1725	1209
Ba	109,5	65,3
Be	0,01	0
Cd	0	0
Co	936,4	49,64
Cr	0	42,75
Cu	158,8	23,79
K	577,1	411,7
Mg	268,6	918,9
Mn	81,9	26,77
Mo	0	0
Na	2531	16060
Ni	739,7	0
P	0	42,04
Pb	136	327,7
S	2026	10860
Sb	0	0
Se	0,19	0
Sn	0	0
Ti	713,2	1289
Tl	165,5	0
V	4,6	17,4
Zn	332,8	1686

ciencia presente en la SGA sintetizada en el presente estudio, con respecto a la de referencia comercial. Esta diferencia se exhibe por la presencia de sulfato de sodio (subproducto de la neutralización del ácido sulfúrico con silicato de sodio). Por otro lado se concluye, a través del análisis estadístico de los datos obtenidos, que se favorece la capacidad de adsorción de la sílica al sintetizarla con [SiO₂] de 1.60 – 1.98 M T de 30°C, sin importar el nivel de la [ac]; ó con [ac] de 1.31 M y T de 30°C, sin importar el nivel de la [SiO₂].

Nomenclatura

[SiO₂] Concentración de SiO₂ en el silicato de sodio (M)

[ac] Concentración de ácido sulfúrico (M)

T Temperatura de reacción (°C)

Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la Universidad Nacional de Colombia; a Levapan S.A Colombia, por los ensayos en la cámara de humedad controlada; a Holcim Colombia, por los ensayos de espectrometría de masa y a la Universidad Louis Pasteur de Estrasburgo, Francia, por su colaboración con los ensayos de Difracción de rayos X y Área B.E.T.

J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich (Wiley, New York, 1988) pp. 355 – 366.

10. www.dane.gov.co
11. www.proexport.gov.co

Referencias

1. ANDERSON, John Robert. Introduction to characterization and testing catalysts. Academic Press. Sydney.
2. BRUNAER, Stephen; EMMETT, P.H.; TELLER, Edward. Adsorption of gases in multimolecular layers. The Journal of the American Chemical Society. 1938.
3. CARBALLO, Luis. Introducción a la Catálisis Heterogénea. Editorial Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá. Primera edición. Colombia. 2002. Páginas 172 – 180 y 194.
4. DANIELS, Thomas BSc, PhD. Thermal Analysis. John Wiley and Sons. New York. 1974.
5. ILLER, Ralph K. The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. John Wiley and Sons. New York. 1979.
6. IMELIK, Boris and VEDRINE Jacques C. Catalyst Characterization physical Techniques for Solid Materials. Plenum Press. New York and London. 1994.
7. KALAPATHY U., et al. "Silica xerogels from rice hull ash: structure, density and mechanical strength as affected by gelation pH and silica concentration". En Journal of Chemical Technology and Biotechnology. J Chem Technol Biotechnol 75:464-468. 2000.
8. ULLMANN'S. Encyclopaedia of Industrial Chemistry. Advisory Board, FIFTH Completely Revised. Edición 1993. Volumen A23. Pág. 614 - 643
9. YASUMORI, M. YAMAME and T. KAWAGUCHI; Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics, eds.