



**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería**

**T E S I S**

**“OBTENCIÓN DE MATERIAL VITROCERÁMICO A  
PARTIR DE RESIDUOS DE PLANTA  
TRATADORA DE AGUA”**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE**

**QUÍMICO INDUSTRIAL**

**PRESENTA**

**BRENDA CECILIA ALCANTAR VAZQUEZ**

**Tijuana, B. C.**

**Septiembre 2006.**

**Universidad Autónoma de Baja California  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
E INGENIERÍA**

FOLIO No. **188**

Tijuana, B.C.

C. BRENDA CECILIA ALCÁNTAR VÁZQUEZ

07 DE SEPTIEMBRE DE 2006

Pasante de QUÍMICO INDUSTRIAL

Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la

Opción TESIS

es propuesto, por el C. DR. GERARDO CÉSAR DÍAZ TRUJILLO Y M.C. MARÍA DEL PILAR HARO VÁZQUEZ

quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al tema

"OBTENCIÓN DE MATERIAL VITROCERÁMICO A PARTIR DE RESIDUOS"

DE PLANTA TRATADORA DE AGUA


el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:


- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- ANTECEDENTES
- III.- MATERIALES Y MÉTODOS
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- BIBLIOGRAFÍA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS  
QUÍMICAS E INGENIERÍA


  
M.C. MARÍA DEL PILAR HARO  
VÁZQUEZ  
ASESOR

  
DR. GERARDO CÉSAR DÍAZ TRUJILLO

Asesor

  
M.C. RUBÉN GUILLERMO SEPÚLVEDA

MARQUÉS  
Sub-Director Secretario

  
MC. MARÍA EUGENIA PÉREZ MORALES

Directora

## **AGRADECIMIENTOS**

En primera instancia se extiende un agradecimiento a la **Universidad Autónoma de Baja California** en particular a la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, por ser la institución en la cual se desarrollo la investigación.

De igual forma es importante destacar el apoyo brindado por el **Instituto de Investigación en Materiales** de la **Universidad Nacional Autónoma de México** en la caracterización de los materiales obtenidos, especialmente a la Dra. María Elena Villafuerte Castrejón, Dr. José Guzmán Mendoza, MC. Jaime Santoyo Salazar y al Técnico Académico Carlos Flores Morales.

Asimismo, se agradece a la **Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana** por su colaboración en el desarrollo de este proyecto.

Finalmente, cabe mencionar que el presente trabajo se encuentra enmarcado dentro del proyecto titulado: ***“Aprovechamiento de lodos de planta tratadora de agua en formulación de materiales cerámicos”*** apoyado por la Universidad Autónoma de Baja California dentro del programa institucional de 9<sup>na</sup> Convocatoria Interna para Investigación.

En primer término agradezco a Dios por haberme permitido materializar un sueño que me acompañó por largo tiempo.

De igual forma manifiesto el más profundo agradecimiento a toda mi familia, especialmente a mis padres y hermanos que durante toda mi vida me han acompañado y sobre todo por su paciencia, comprensión, apoyo, confianza y amor indispensables para llegar hasta aquí.

Por otra parte extiendo un agradecimiento a mis asesores de tesis por su paciencia, apoyo constante y comentario oportuno necesarios para alcanzar nuestras metas, especialmente a la MC María del Pilar Haro Vázquez por orientarme durante el desarrollo de la tesis.

Finalmente, gracias a todos mis amigos y compañeros por haberme motivado siempre.

*“Para empezar un gran proyecto, hace falta valentía.*

*Para terminar un gran proyecto, hace falta perseverancia”.*

INDICE

	Página
<b>RESUMEN</b>	vii
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	viii
<b>LISTA DE TABLAS</b>	x
<b>I. INTRODUCCION</b>	1
1.1 Justificación	3
1.2 Objetivos	3
1.2.1 Objetivo principal	
1.2.2 Objetivos específicos	
1.3 Metas	4
<b>II. ANTECEDENTES</b>	5
2.1 Ciencia de materiales	6
2.2 Definición de materiales	7
2.3 Clasificación de los materiales	8
2.3.1 Metales	
2.3.2 Polímeros	
2.3.3 Cerámicas	
2.3.4 Semiconductores	
2.3.5 Materiales compuestos	
2.4 Propiedades de los materiales	13
2.4.1 Propiedades físicas	
2.4.2 Propiedades químicas	
2.4.3 Propiedades mecánicas	
2.5 Materiales cerámicos	17
2.5.1 Propiedades y características	

2.5.2	Clasificación de los materiales cerámicos	
2.5.2.1	Según su microestructura	
2.5.2.2	Según el grado de cristalinidad	
2.5.2.3	En base a su composición química	
2.5.2.4	Por el tipo de materia prima	
2.5.2.5	Según porosidad, recubrimiento y color	
2.6	Materiales vitrocerámicos	24
2.6.1	Propiedades de los materiales vitrocerámicos	
2.6.1.1	Microestructura y porosidad	
2.6.1.2	Densidad	
2.6.1.3	Resistencia mecánica	
2.6.2	Clasificación de los vitrocerámicos	
2.6.3	Preparación de materiales vitrocerámicos	
2.6.3.1	Selección y mezcla de materias primas	
2.6.3.2	Fusión	
2.6.3.3	Moldeado	
2.6.3.4	Nucleación y cristalización controlada	
2.6.4	Proceso vitrocerámico aplicado al almacenamiento y reciclado de residuos industriales	
2.7	Biosólidos	38
2.7.1	Problemática asociada a la generación de Biosólidos	
2.7.2	Normatividad	
2.7.3	Situación local	
2.8	Residuos Industriales como fuente de aluminio	41
2.8.1	Residuos del proceso de anodizado	
<b>III.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b>	<b>43</b>
3.1	Materias primas utilizadas	44
3.1.1	Biosólidos	
3.1.2	Residuos de anodizado	
3.1.3	Vitrificantes	
3.1.4	Fundentes	

3.1.5	Estabilizantes	
3.2	Desarrollo Experimental	47
3.3	Métodos	50
3.3.1	Parámetros físicos	
3.3.1.1	Pérdida de peso	
3.3.1.2	Pérdida de volumen	
3.3.1.3	Densidad	
3.3.1.4	Capacidad de absorción de agua	
3.3.2	Caracterización microestructural	
3.3.2.1	Microscopia electrónica de barrido (MEB)	
3.3.3	Análisis mineralógico	
3.3.3.1	Difracción de rayos X	
<b>IV.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>57</b>
4.1	Materiales vitrocerámicos obtenidos	58
4.2	Imágenes en microscopio óptico	59
4.3	Resultados de parámetros físicos	61
4.4	Caracterización microestructural	65
4.5	Caracterización mineralógica	67
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>70</b>
<b>VI</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>72</b>

## **RESUMEN**

A nivel mundial el crecimiento poblacional exige el tratamiento secundario de las aguas residuales antes de su vertido a aguas superficiales o estuarios. La mayoría de los países prefieren la tecnología de lodos activados por su carácter compacto, fiabilidad y eficacia. Sin embargo, esta tecnología produce grandes cantidades de biosólidos, los cuales tienen que ser dispuestos de una manera apropiada para evitar que se conviertan en focos de contaminación e infección.

Las cenizas de estos biosólidos pueden ser reutilizadas al ser integrados como materia prima en la elaboración de materiales vitrocerámicos, el cual a su vez nos permite integrar otros residuos industriales generados en la localidad como son los residuos de anodizado ricos en aluminio.

Se obtuvieron losetas de tres sistemas vitrocerámicos:  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , a los cuales se les determinaron: parámetros físicos, características microestructurales y composición mineralógica.

## LISTA DE FIGURAS

No. Figura	Nombre	Página
Figura No.1	Contribución de varias disciplinas a la ciencia de materiales	7
Figura No. 2	Diagrama de clasificación de los materiales	2
Figura No. 3	Aplicaciones de los materiales metálicos	9
Figura No. 4	Aplicaciones de los polímeros	9
Figura No. 5	Aplicaciones de las cerámicas	10
Figura No. 6	Semiconductores utilizados en la industria	11
Figura No. 7	Aplicaciones de los materiales compuestos	12
Figura No. 8	Representación gráfica de un oxido $M_2O_3$ : (a) estructura cristalina (b) estructura amorfa	19
Figura No. 9	Grupos cerámicos ordenados en función del tipo de estructura mayoritaria.	20
Figura No. 10	Proceso de Vitrificación	37
Figura No. 11	Sitio destinado al confinamiento de biosólidos	41
Figura No. 12	Proceso de anodizado	42
Figura No. 13	Difractograma de Rayos X del residuo de anodizado	45
Figura No. 14	Diagrama de flujo para la elaboración de losetas a partir de biosólidos y residuos de anodizado	48
Figura No. 15	Radiaciones producidas por la interacción de los electrones incidentes con la muestra	52
Figura No. 16	Esquema que muestra la columna de electrones de un MEB.	53
Figura No. 17	a) Diagrama que muestra el funcionamiento de un sputtering y b) fotografía de equipo.	55
Figura No. 18	Fotografía de equipo utilizado.	56
Figura No. 19	Representación de la condición de Bragg para la interferencia constructiva entre dos haces de rayos X que inciden sobre un ángulo $\theta$ .	56
Figura No. 20	Fotografías de los materiales obtenidos	58
Figura No. 21	Imágenes en microscopio óptico de materiales con el sistema $SiO_2-Al_2O_3-MgO$	59
Figura No. 22	Imágenes en microscopio óptico de materiales con el sistema $SiO_2-Al_2O_3-CaO$	60
Figura No. 23	Imágenes en microscopio óptico de materiales con el sistema $SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$	60

Figura No. 24	Gráfica que muestra la pérdida de peso de los materiales obtenidos	61
Figura No.25	Gráfica que muestra la pérdida de volumen de los materiales obtenidos	62
Figura No.26	Gráfica que muestra la densidad de los materiales obtenidos	63
Figura No.27	Gráfica que muestra la capacidad de absorción de agua de los materiales obtenidos	64
Figura No. 28	Micrografías de losetas con MgO: a) sin residuos de anodizado y b) con residuos de anodizado	65
Figura No. 29	Micrografías de losetas con CaO: a) sin residuos de anodizado y b) con residuos de anodizado	65
Figura No. 30	Micrografías de losetas con Li <sub>2</sub> O: a) sin residuos de anodizado y b) con residuos de anodizado	66
Figura No. 31	Difractogramas de Rayos X de muestras con MgO	67
Figura No. 32	Difractogramas de Rayos X de muestras con Li <sub>2</sub> O	68
Figura No. 33	Difractogramas de Rayos X de muestras con CaO	69

---

## **LISTA DE TABLAS**

No. Tabla	Nombre	Página
Tabla I	Propiedades de los materiales	16
Tabla II	Clasificación en base a su composición química	21
Tabla III	Productos cerámicos	22
Tabla IV	Clasificación según porosidad, recubrimiento y color	23
Tabla V	Composición de Biosólidos	44
Tabla VI	Composición Química de los Materiales Elaborados (% w/w)	49
Tabla VII	Perdida de peso	61
Tabla VIII	Pérdida de Volumen	62
Tabla IX	Densidad	63
Tabla X.	Capacidad de absorción de agua	64

# I INTRODUCCION

La ciudad de Tijuana, Baja California, [1, 210,820 habitantes] cuenta con 8 plantas de tratamiento de aguas residuales domesticas principalmente, además de una planta en Punta Bandera donde se reciben las aguas residuales de la ciudad y cuyo principal tratamiento es por lodos activados. Los lodos generados en estas plantas son depositados en un confinamiento cercano a esta última. Paralelamente, debido al tratado de colaboración México - Estados Unidos, dentro del proyecto de Planta Binacional de tratamiento de Agua (PITAR) para tratar parte del agua residual de Tijuana, Baja California y San Ysidro, California, Estados Unidos Americanos, ubicada en zona estadounidense, los lodos generados en el proceso, son depositados en territorio mexicano. Actualmente, el desarrollo de técnicas para reusar o reciclar estos lodos cobra especial importancia dado el incremento de estos y el costo económico que implica su disposición final. En nuestro país (México) la reutilización de dichos lodos esta regulada por la Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección ambiental.- Lodos y biosólidos, la cual enlista las especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.

Algunas alternativas empleadas para su reuso son: la aplicación de los lodos en tierras agrícolas, la cual se ve afectada por la presencia de metales pesados y de compuestos ácidos; la incineración (sistema más caro) que reduce el volumen de los lodos en más de un 90% pero a su vez causa problemas medioambientales; y la elaboración de materiales de construcción. En este rubro, en España se ha iniciado un primer proyecto industrial, a escala real, que consume unas 18 toneladas de lodos sólidos para producir 200 toneladas de ladrillos para construcción. También, se han utilizado las cenizas de los lodos en la elaboración de vidrios, material cerámico y vitrocerámico, en Tokio se tiene una planta piloto que comercializa 150 Ton de lodos/día para producir productos vitrocerámicos. Los principales países que han desarrollado este tema son Inglaterra, Japón, España, China, Suiza, entre otros.

De forma similar, en el ámbito industrial, los residuos del proceso de anodizado aumentan constantemente, sobre todo en la franja fronteriza, donde la industria de acabados metálicos y galvanoplastia juega un papel protagónico, estos residuos son un subproducto de alto valor comercial por su contenido de sulfato e hidróxido de aluminio. Dada la constante producción de ambos residuos (biosólidos y residuos de anodizado) se plantea su incorporación en una matriz vitrocerámica, como vía alternativa para su inmovilización y almacenamiento, para su posterior aplicación, en primer término, en la industria de la construcción.

## **1.1 JUSTIFICACION**

Los biosólidos derivados del tratamiento de aguas residuales son un subproducto no deseado que aumenta de forma proporcional al crecimiento poblacional de las ciudades; dicho problema es el que enfrenta la ciudad de Tijuana, donde los lodos son depositados en un confinamiento a cielo abierto generando problemas de malos olores y lixiviados por su gran contenido de materia orgánica y humedad, lo cual debido al clima de la ciudad y corrientes de viento se convierte en foco de infección. De forma similar, en el rubro industrial los procesos de anodizado generan una cantidad considerable de residuos ricos en aluminio, los cuales no son clasificados como residuos peligrosos. En base a la situación anteriormente planteada el presente trabajo propone la elaboración de materiales vitrocerámicos en forma de losetas reutilizando los residuos de anodizado como fuente de aluminio y las cenizas de biosólidos como sustitutos de arcilla.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 OBJETIVO PRINCIPAL:**

Preparar material vitrocerámico en forma de losetas, utilizando cenizas de lodos de la planta de tratamiento de agua residual PITAR como materia prima, posteriormente sustituir la alúmina con residuos de anodizado y evaluar el efecto ocasionado en los sistemas vitrocerámicos  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .

### **1.2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS:**

- 1.- Revisión bibliográfica.
- 2.- Preparación de materia prima.
- 3.- Cálculo de las formulaciones a preparar en los sistemas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .
- 4.- Preparación del material y sinterización ( $1000^\circ\text{C}/5$  Hrs y  $900^\circ\text{C}/4$  Hrs).
- 5.- Determinación de parámetros físicos.
- 6.- Caracterización microestructural por MEB.
- 7.- Caracterización mineralógica por Difracción de rayos X.
- 8.- Evaluar los resultados obtenidos.

### **1.3 METAS**

1. Obtener losetas de material vitrocerámico a base de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  utilizando cenizas de Biosólidos como materia prima.
2. Obtener losetas de material vitrocerámico a base de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  utilizando cenizas de Biosólidos como materia prima y residuos de anodizado como sustituto de alúmina.
3. Continuar con la investigación en el proyecto “Aprovechamiento de lodos de planta tratadora de agua en formulación de materiales cerámicos”.
4. Presentar una alternativa de solución al problema existente en la localidad con ambos residuos.
5. Difundir la investigación realizada en materia de materiales vitrocerámicos elaborados en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma de Baja California, en publicaciones nacionales, internacionales y la participación en congresos.

## II ANTECEDENTES

## **2.1 CIENCIA DE MATERIALES**

A través de la Historia es posible observar la importancia que los materiales han ejercido en la vida del hombre. Si bien los primeros materiales que utilizó fueron aquellos que estaban a su alcance, materiales naturales, éstos fueron rápidamente modificados y adaptados a sus necesidades.

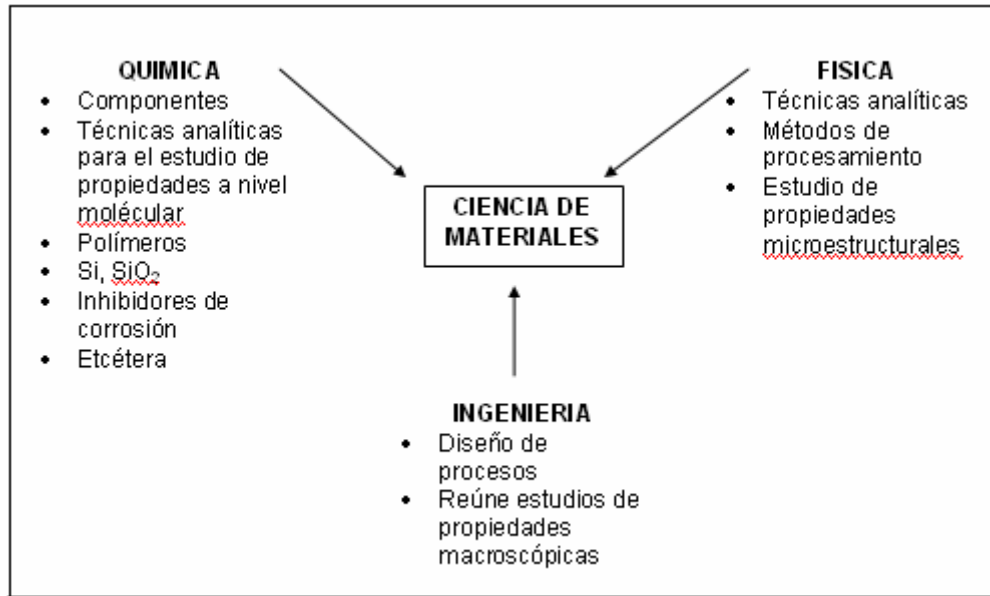
Tal ha sido el impacto de los materiales que algunas etapas de la civilización han sido denominadas por el tipo de materiales que el hombre utilizó, por ejemplo, Edad de Piedra (hasta 2000a.C.), Edad de Bronce (2000-700a.C.) y la Edad de Hierro (700a.C.-100d.C.).

Debido al papel trascendental que el desarrollo de materiales ejerce en la evolución de los seres humanos surge la ciencia de materiales; la cual durante algunos siglos presento un desarrollo muy lento. No fue sino hasta finales del Siglo XIX, gracias al descubrimiento de los rayos-X por Wilhelm Roentgen en 1895 y a las aplicaciones realizadas por Von Laue, en 1912, y por Bragg, en 1915, sobre la estructura cristalina, que la Ciencia de Materiales logró un avance impresionante ya que a través de ella se obtiene información precisa de las relaciones entre las propiedades de los materiales y su estructura.

De manera global se cita que “la ciencia e ingeniería de materiales se enfoca en la generación y aplicación del conocimiento que relaciona la composición, estructura y procesamiento de los materiales con sus propiedades y usos” <sup>1</sup>

Esta disciplina se relaciona de manera directa con otras ramas del conocimiento, entre las que destacan, la química, física e ingeniería (**Fig.1**); las cuales contribuyen de manera directa al desarrollo de los materiales. Por ejemplo, la química incrementa constantemente las investigaciones en lo referente al estado sólido, lo que da como resultado una mayor relación entre la estructura molecular de la materia prima con las propiedades macroscópicas del producto final.

La ciencia de materiales estudia la estructura y composición de los materiales desde escalas electrónicas y atómicas hasta nivel macroscópico. Esta disciplina busca desarrollar nuevos materiales, mejorar los tradicionales y producir materiales confiables y económicos mediante la síntesis y el procesamiento; además, se enfoca en medir las propiedades de los materiales, predecir y evaluar el desempeño de estos.



**Figura No.1 Contribución de varias disciplinas a la ciencia de materiales**

En resumen, son estos elementos: propiedades, estructura y composición, síntesis, procesamiento y desempeño, y la estrecha interrelación entre ellos, lo que define el campo de la ciencia e ingeniería de materiales. La cual actualmente busca desarrollar materiales estratégicos, reducir los costos energéticos en la producción, la biodegradabilidad de estos y la recuperación y reciclaje de desechos.

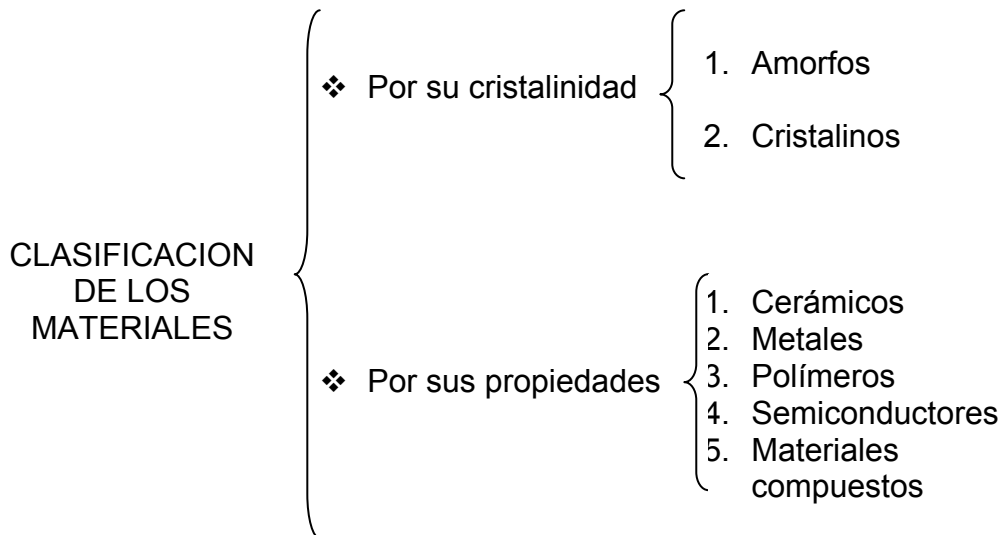
## **2.2 DEFINICION DE MATERIALES**

De forma general se define a los materiales como “aquella materia prima transformada por la acción de la naturaleza o en la mayoría de los casos por la intervención del hombre para desarrollar una actividad específica” <sup>2,3</sup>.

Actualmente, el desarrollo de materiales esta encaminado a obtener componentes más económicos y seguros, tomando en consideración, a partir de fechas recientes, el parámetro ambiental. Dicho factor ambiental ejerce recientemente gran presión en los ámbitos social, económico y político en todo el mundo, lo cual ha dado lugar a nuevos tipos de materiales obtenidos a partir del reciclado total o parcial de residuos.

## 2.3 CLASIFICACION DE LOS MATERIALES

Se puede clasificar a los materiales en estado sólido como: amorfos o cristalinos en base a la disposición de los átomos o iones que lo forman, es decir, por su estructura cristalina. Otra forma de clasificar a los materiales se fundamenta en las diversas propiedades que presentan, y pueden ser: cerámicos, metálicos, polímeros, semiconductores y materiales compuestos.



**Figura No. 2 Diagrama de clasificación de los materiales <sup>1</sup>**

En lo referente a la clasificación por la estructura cristalina de los materiales, se consideran **materiales amorfos** aquellos que presentan un orden atómico a muy corto alcance; y, **materiales cristalinos** los que poseen un orden a largo alcance.

Por otra parte, los grupos de materiales derivados de la clasificación de éstos en base a sus propiedades presentan características diferentes originadas por el tipo de enlace entre átomos. A continuación se mencionan dichas características:

### 2.3.1 METALES

De los elementos que figuran en la tabla periódica, alrededor de 80 pueden ser clasificados como metales. Todos ellos tienen en común que sus electrones más externos son cedidos fácilmente. Esta característica es la causa de su conductividad, tanto eléctrica como térmica; de su brillo y maleabilidad.



### 2.3.3 CERAMICAS

Las cerámicas se basan en compuestos químicos inorgánicos, formados por óxidos metálicos, por lo general óxidos de silicio, aluminio y magnesio; sin embargo, también pueden contener nitruros, carburos, etc. Tienen una gran variedad de composiciones químicas lo que se refleja en una gran diversidad de estructuras cristalinas.



**Figura No. 5 Aplicaciones de las cerámicas**

Las propiedades más destacadas que presenta este grupo de materiales son:

**densidad** relativamente baja,

**resistencia mecánica** moderadamente elevada,

**rigidez** muy elevada, gran fragilidad,

**conductividad eléctrica y térmica** bajas (por lo que son muy utilizadas como aislantes)

**estabilidad química** muy elevada.

Dentro de este grupo de materiales se encuentran: el ladrillo, el vidrio, la porcelana, los vitrocerámicos y los abrasivos, entre otros.

Más adelante dentro del presente trabajo se ampliara más la información sobre este grupo de materiales.

### 2.3.4 SEMICONDUCTORES

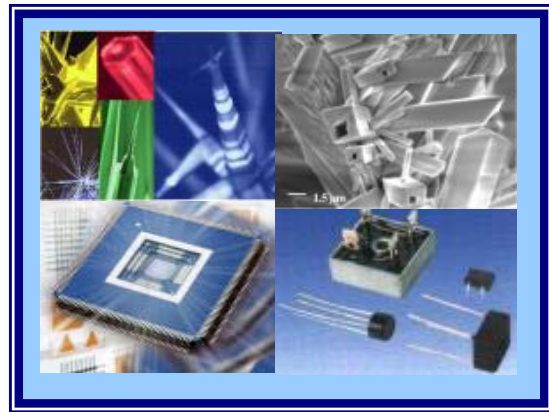
El silicio y el germanio son los únicos elementos que tienen aplicaciones prácticas como semiconductores. Sin embargo, gran variedad de compuestos cerámicos e intermetálicos presentan este mismo efecto.

Los derivados de silicio y germanio se dividen en semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

Los semiconductores intrínsecos se caracterizan por que su brecha de energía  $E_g$  entre las bandas de valencia y conducción es pequeña, y en consecuencia, algunos electrones poseen suficiente energía térmica como para saltar la brecha, entrando en la banda de conducción. Los electrones excitados dejan atrás niveles de energía desocupados, o huecos, en la banda de valencia. Cuando un electrón se mueve para

llenar un hueco, se crea otro en la fuente original de este segundo electrón, de forma que los espacios vacíos parecen actuar como "electrones" de carga positiva y portadores de carga eléctrica. Cuando se aplica un voltaje eléctrico al material, los electrones de la banda de conducción se aceleran hacia la terminal positiva, en tanto que los huecos de la banda de valencia se mueven hacia a terminal negativa; por lo tanto se conduce la corriente mediante el movimiento de electrones y de huecos.

Al controlar la temperatura, se controla el número de portadores de carga y por ende, la conductividad eléctrica. En el cero absoluto, todos los electrones están en la banda de valencia, así que todos los niveles de la banda de conducción se hallan desocupados. Conforme aumenta la temperatura, hay mayores probabilidades de que se ocupe un nivel de energía en la banda de conducción, de forma que existen idénticas probabilidades de que se desocupe un nivel en la banda de valencia.



**Figura No. 6 Semiconductores utilizados en la industria**

Temperaturas más elevadas permiten que más electrones crucen la zona prohibida y, por tanto se incrementa la conductividad. El comportamiento del semiconductor es opuesto al de los metales, ya que conforme aumenta la temperatura se incrementa la conductividad, por que están presentes más portadores de carga., en tanto que en el metal la conductividad se reduce, debido a la menor movilidad de sus portadores de carga. Si se retira la fuente de energía o voltaje de excitación, se vuelven a combinar los huecos y los electrones después de cierto periodo de tiempo.

Dado que pequeñas variaciones de temperatura pueden afectar el comportamiento de un semiconductor intrínseco, se puede agregar una pequeña cantidad de impurezas (dopado), para producir un semiconductor extrínseco. La conductividad de este semiconductor dependerá principalmente del número de átomos de impureza (dopantes), y en un rango específico de temperatura incluso ser independiente de esta.

### 2.3.5 MATERIALES COMPUESTOS

Están formados a partir de dos o más materiales de distinto grupo, dicha mezcla o unión origina propiedades que no se encuentran en ninguno de los materiales de forma individual. Se clasifican en tres categorías generales:

- ❖ *Particulados*. Dentro de estos podemos distinguir dos tipos; los dispersoides, que son materiales endurecidos por dispersión y contienen partículas de 10 a 250 nm de diámetro, que aunque no sean coherentes con la matriz, bloquean el movimiento en las dislocaciones y producen un marcado endurecimiento del material matriz; y los "verdaderos" que contienen grandes cantidades de partículas gruesas, que no bloquean el deslizamiento con eficacia, son diseñados para obtener propiedades poco usuales, despreciando la resistencia en el material. Ciertas propiedades de un compuesto particulado dependen sólo de sus constituyentes, de forma que se pueden predecir con exactitud mediante la llamada regla de mezclas, que es la sumatoria de las propiedades (densidad, dureza, índice de refracción, etc.) por la fracción volumétrica del constituyente.



**Figura No. 7 Aplicaciones de los materiales compuestos**

- ❖ *Reforzados con fibras*. Por lo general, este tipo de compuestos consiguen mayor resistencia a la fatiga, mejor rigidez y una mejor relación resistencia-peso, al incorporar fibras resistentes y rígidas, aunque frágiles, en una matriz más blanda y dúctil. El material matriz transmite al fuerza a las fibras, las cuales soportan la mayor parte de la fuerza aplicada. La resistencia del compuesto puede resultar alta a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas. De forma semejante a los compuestos particulados, la regla de las mezclas predice algunas de sus propiedades.
- ❖ *Laminares*. Incluyen recubrimientos delgados, superficies protectoras, revestimientos metálicos, bimetálicos, laminados y todo un conjunto de materiales con aplicaciones específicas. Algunos compuestos reforzados con fibras, producidos a partir de cintas o tejidos pueden considerarse parcialmente laminares. Gran cantidad de compuestos laminares están diseñados para mejorar la resistencia a la corrosión conservando un bajo costo, alta resistencia o bajo peso.

Otras características de importancia incluyen resistencia superior al desgaste o a la abrasión, mejor apariencia estética y algunas características de expansión térmica poco usuales. Con la regla de las mezclas se pueden estimar algunas de las propiedades, paralelas a la laminillas de los materiales compuestos laminares. También se pueden calcular con poco margen de error: la densidad y la conductividad eléctrica y térmica.

## **2.4 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES**

El comportamiento de los materiales queda definido por su estructura. A nivel microscópico, la estructura electrónica de un átomo determina la naturaleza de los enlaces atómicos que a su vez contribuye a fijar las propiedades de un material dado.

Conocer las propiedades de los materiales es una forma de saber la calidad de estos así como su posible aplicación dependiendo del grupo al que pertenecen; por ejemplo, pruebas de fatiga, dureza e impacto, entre otras, nos permiten saber de manera cuantitativa y cualitativa el posible uso de un material de reciente desarrollo.

Las propiedades de los materiales se agrupan en tres grandes categorías: físicas, químicas y mecánicas; las cuales se describen a continuación:<sup>4</sup>

### **2.4.1 PROPIEDADES FÍSICAS**

Dependen de la estructura y procesamiento del material. Describen características como color, conductividad eléctrica o térmica, magnetismo y comportamiento óptico, generalmente no se alteran por fuerzas que actúan sobre el material. Pueden dividirse en: eléctricas, magnéticas y ópticas.

#### **✓ *Propiedades eléctricas:***

Describen el comportamiento eléctrico del material, el cual en muchas ocasiones es más crítico que su comportamiento mecánico. Existe también el comportamiento dieléctrico, propio de los materiales que impiden el flujo de corriente eléctrica, que va más allá de simplemente proporcionar aislamiento.

#### **✓ *Propiedades magnéticas:***

El comportamiento magnético está determinado por las interacciones entre dipolos magnéticos, estos dipolos a su vez están dados por la estructura electrónica del material. Por lo tanto, al modificar la microestructura, la composición o el procesamiento se pueden alterar las propiedades magnéticas.

✓ **Propiedades ópticas:**

Se relacionan con la interrelación entre un material y las radiaciones electromagnéticas en forma de ondas o partículas de energía, conocidas como fotones. Estas radiaciones pueden ubicarse en nuestro espectro de luz visible, o ser invisibles para el ojo humano. Esta interacción produce una diversidad de efectos, como absorción, transmisión, reflexión, refracción y un comportamiento electrónico.

**Fenómenos Ópticos.** Al interactuar con la estructura electrónica o cristalina de un material, los fotones de una fuente externa crean varios fenómenos ópticos. Si los fotones incidentes interactúan con los electrones de valencia pueden ocurrir varias cosas: los fotones ceden energía al material, en cuyo caso hay absorción; o puede ser que cuando los fotones aportan energía, de inmediato el material emite electrones de idéntica energía, de forma que se produce reflexión. También puede ocurrir que los fotones no interactúen con la estructura electrónica del material, en ese caso ocurre la transmisión. En cualquiera de estos tres casos, la velocidad de los fotones cambia; este cambio propicia la refracción.

Un rayo incidente de intensidad  $I_0$  parcialmente puede reflejarse, absorberse y transmitirse. Esta intensidad  $I_0$  se puede expresar como:

$$I_0 = I_r + I_a + I_t$$

donde,  $I_r$  es la porción reflejada,  $I_a$  es la parte absorbida e  $I_t$  es la porción transmitida a través del material. Para determinar el comportamiento de los fotones respecto al material es necesario conocer varios factores internos de este, particularmente la energía requerida para excitar un electrón hacia un estado de energía más elevado.

A continuación se describe brevemente cada uno de los cuatro fenómenos ópticos que pueden presentar los materiales cuando un haz de fotones incide sobre ellos.

- ❖ **Refracción.** Cuando un fotón es transmitido provoca la polarización de electrones en el material y, al interactuar con el material polarizado, pierde parte de su energía. La velocidad de la luz se puede relacionar con la facilidad con la cual un material se polariza tanto eléctricamente (permisividad) como magnéticamente (permeabilidad). Sin embargo, los materiales ópticos no son magnéticos, por tanto la permeabilidad puede no tomarse en cuenta.
- ❖ **Reflexión.** Cuando un haz de fotones golpea un material, éstos interactúan con los electrones de valencia y ceden su energía. Cuando las bandas de valencia no están

totalmente ocupadas, cualquier radiación, de casi cualquier longitud de onda, excita a los electrones hacia niveles superiores de energía.

Podría esperarse que, si los fotones son totalmente absorbidos, no se refleje luz y el material aparecería de color negro. Sin embargo, cuando fotones de longitud casi idéntica vuelven a ser emitidos, mientras que los electrones excitados regresan a sus niveles inferiores de energía, ocurre la reflexión.

- ❖ **Absorción.** La porción de haz incidente que no es reflejada por el material es absorbida o transmitida a través del mismo. La fracción de luz absorbida está relacionada con el espesor del material y la forma en la cual los fotones interactúan con su estructura.
- ❖ **Transmisión.** La fracción del haz que no ha sido reflejada ni absorbida se transmite a través del material. La transparencia no es otra cosa que la transmisión íntegra de los haces de luz que inciden sobre el material y la intensidad del haz también depende de características microestructurales.

#### **2.4.2 PROPIEDADES QUÍMICAS**

Son la corrosión y la oxidación, sobre todo en los metales. El resto se relaciona con los procedimientos de obtención y los tratamientos superficiales.

#### **2.4.3 PROPIEDADES MECÁNICAS**

Describen la forma en que un material soporta fuerzas aplicadas, incluyendo fuerzas de tensión, compresión, impacto, cíclicas o de fatiga, o fuerzas a altas temperaturas. Puesto que, para los fines de este trabajo son de suma importancia las propiedades de esta categoría estas se describen a continuación:

- ❖ **Cohesión:** Es la resistencia que oponen las moléculas de los materiales a separarse unas de otras.
- ❖ **Dureza:** Es la resistencia que un material opone a la penetración.
- ❖ **Plasticidad:** Capacidad de algunos materiales sólidos de adquirir deformaciones permanentes, bajo la acción de una presión o fuerza exterior, sin que se produzca rotura.
- ❖ **Ductilidad:** Considerada una variante de la plasticidad, es la propiedad que poseen ciertos materiales para poder estirarse en forma de hilos finos cuando son

sometidos a esfuerzos de tracción. Los materiales dúctiles son los metales; por ejemplo, el cobre, el aluminio, el oro y el wolframio.

- ❖ **Maleabilidad:** Otra variante de la plasticidad, consiste en la capacidad de algunos materiales de poder deformarse extendiéndose en forma de láminas cuando son sometidos a esfuerzos de compresión.
- ❖ **Tenacidad:** Es la propiedad que tienen ciertos materiales de soportar, sin deformarse ni romperse, los esfuerzos bruscos que se les apliquen. Un material es tenaz cuando resulta ser elástico y plástico a la vez.
- ❖ **Fragilidad:** Es la propiedad contraria a la tenacidad, un material es frágil cuando se rompe fácilmente por la acción de un choque. El diamante y el vidrio son ejemplos de materiales frágiles.
- ❖ **Fatiga:** Es la resistencia a la rotura por un esfuerzo de magnitud o sentido variables.
- ❖ **Resiliencia:** Es la capacidad de un material de absorber energía en la zona elástica al someterlo a un esfuerzo de rotura.

En la **tabla I** se muestran las diferentes propiedades que presentan los materiales dependiendo del grupo al que pertenecen:

**Tabla I**  
**Propiedades de los materiales<sup>5</sup>**

<b>Propiedad</b>	<b>Metales</b>	<b>Polímeros</b>	<b>Cerámicas</b>
Densidad	1.75 - 9.00 Mg/m <sup>3</sup>	0.85 - 2.20 Mg/m <sup>3</sup>	2.20 - 5.60 Mg/m <sup>3</sup>
Resistencia mecánica	50 - 2500 MPa	1 - 100 MPa	50 - 850 MPa
Rigidez	40 - 240 GPa	0.001- 10 GPa	60 - 460 GPa
Ductilidad	Buena	Buena	Fragilidad
Conductividad (eléctrica y térmica)	Elevada	Muy baja	Baja
Estabilidad química	Media o baja	Elevada	Muy elevada

## **2.5 MATERIALES CERAMICOS**

Las cerámicas son materiales inorgánicos, unidos por enlaces iónicos o covalentes, constituidos por metales y no metales, que pueden tener una gran diversidad de estructuras cristalinas. Su nombre proviene del término griego “keramikos”, que significa “quemado”, dado que su proceso normal de obtención requiere un tratamiento térmico o, en términos cerámicos una cocción a alta temperatura.<sup>3</sup>

Las uniones atómicas de las cerámicas son mucho más fuertes que la de los metales por lo que una pieza cerámica es muy eficaz, tanto en dureza como en resistencia a las altas temperaturas y choques térmicos, además, los componentes cerámicos resisten a los agentes corrosivos y no se oxidan.

Las cerámicas incluyen una gran diversidad de materiales utilizados en una gran variedad de sectores: los productos estructurales derivados de la arcilla (ladrillos, baldosas, tejas, azulejos); las porcelanas (vajillas, sanitarios); las cerámicas refractarias y aislantes (revestimiento de hornos; las cerámicas abrasivas (para afilar herramientas); los vidrios (puertas, ventanas) y las piezas especiales para cerámica técnica. Además, las cerámicas participan en la elaboración de materiales compuestos, por ejemplo: fibras de refuerzo, o materiales compuestos cerámica-cerámica.

La definición de un material cerámico depende de la etapa de fabricación en la que se encuentre; así se tiene:<sup>5</sup>

**EN CRUDO:** La pasta cerámica, en crudo, puede definirse como un conglomerado de diversos materiales que se mantienen unidos gracias a las fuerzas de Van der Waals que genera la plasticidad durante las sucesivas fases de trituración, amasado, conformado y secado.

**EN COCCION:** El calor suministrado durante esta fase provoca el desmoronamiento de la estructura cristalina de la mayoría de los minerales de arcilla y la aparición de una fase vítrea (amorfa), que a esta temperatura es líquida, la cual se va introduciendo en los intersticios existentes entre partículas.

**EN COCIDO:** La cerámica esta formada por un conjunto de minerales cristalinos no transformados, otros que han recristalizado a partir de la fase vítrea, otros amorfos, poros de todo tipo y todos ellos aglomerados por la fase vítrea.

## **2.5.1 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS**

- Existencia de enlaces iónicos y covalentes entre sus átomos.
- Son mucho más duros que los metales. A diferencia de estos, se trata de materiales relativamente frágiles, debido a los enlaces iónico-covalentes.
- Los materiales cerámicos son ligeros. Su densidad varía según el tipo de cerámica y el grado de compactación que presenten.
- Estructura dispuesta en capas fuertemente enlazadas, de tal manera que su ruptura se produce paralelamente a ellas.
- Ruptura en trozos o añicos, debido a su estructura, como resultado de su fragilidad. Su tenacidad es prácticamente nula.
- Dureza muy elevada. Una vez cocidos, no pueden deformarse ni ser trabajados, debido a su rigidez.
- Resistencia a la compresión muy elevada y resistencia a tracción bastante escasa.
- Resistencia a la erosión mecánica.
- Elevada resistencia al calor, ya que en sus formas refractarias puede alcanzar más de 1800° C.
- Resistentes a la acción de agentes oxidantes, disolventes, corrosivos, etc.
- Malos conductores de electricidad pero, paradójicamente, se obtienen superconductores a partir de ellos.
- Capacidad de ser decorados con un amplio abanico de colores, texturas y diseños especiales.

## **2.5.2 CLASIFICACION DE LOS MATERIALES CERAMICOS**

### **2.5.2.1 SEGÚN SU MICROESTRUCTURA**

Podemos clasificarlos en: cerámicos cristalinos, no cristalinos (vidrios) y vitrocerámicos. <sup>4</sup>

Cerámicos cristalinos:

- Estos materiales se obtienen a partir de sílice fundida.
- Tanto el proceso de fusión como el de solidificación posterior son lentos, lo que permite a los átomos, ordenarse en cristales regulares.
- Presentan una gran resistencia mecánica y soportan altas temperaturas, las cuales son superiores a la de reblandecimiento de la mayoría de los vidrios refractarios

Cerámicos no cristalinos:

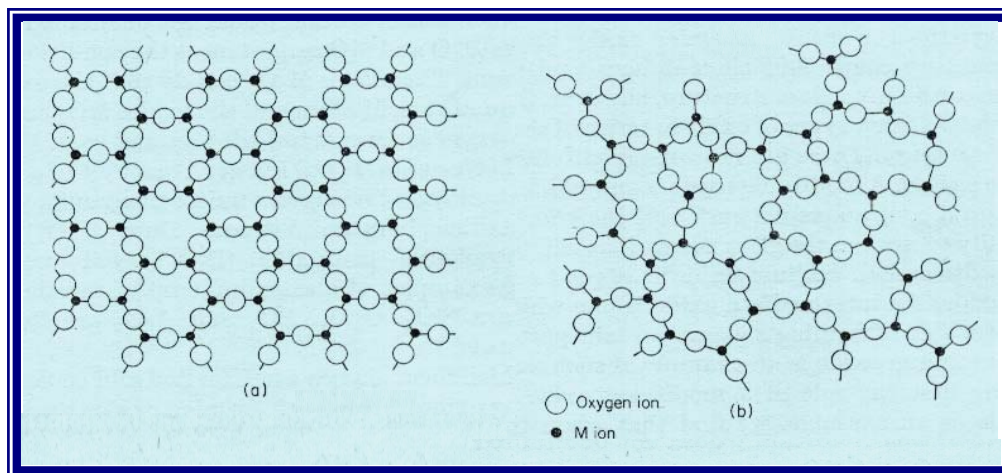
- Se obtienen también a partir de sílice pero, en este caso, el proceso de enfriamiento es rápido, lo que permite el proceso de cristalización.
- El sólido es amorfo ya que los átomos no se ordenan de ningún modo preestablecido.

Vitrocerámicos:

- Se fabrican a partir de silicatos de aluminio, litio y magnesio con un proceso de enfriamiento rápido.
- Químicamente son similares a los vidrios convencionales, pero la mayor complejidad de sus moléculas determina la aparición de microcristales que les confieren mayor resistencia mecánica y muy baja dilatación térmica.

### 2.5.2.2 SEGÚN EL GRADO DE CRISTALINIDAD

Otra de las formas de clasificar los materiales cerámicos es atendiendo a su grado de cristalinidad, es decir, a su proporción de estructura ordenada (cristalina). En la **Figura No. 8** se muestran los casos extremos, una red cristalina y otra amorfa.

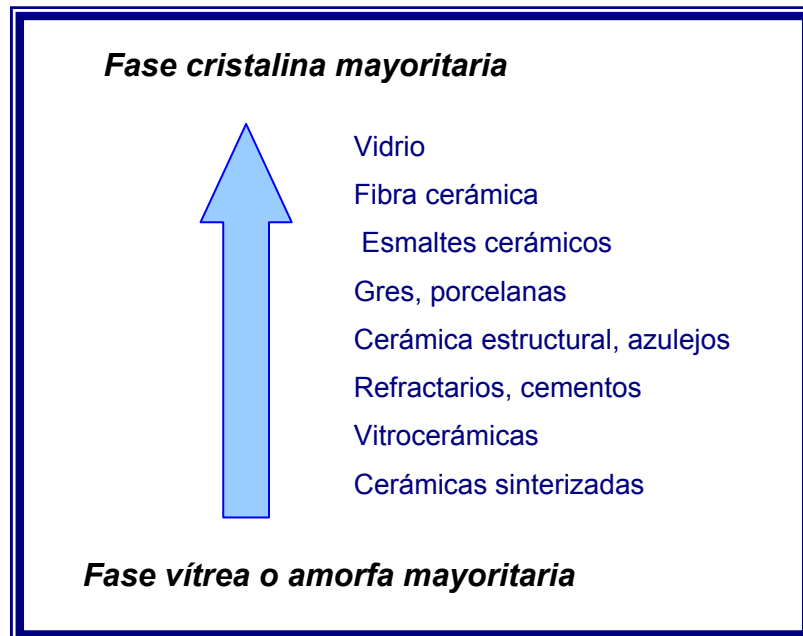


**Figura No. 8 Representación gráfica de un óxido  $M_2O_3$ : (a) estructura cristalina (b) estructura amorfa**<sup>8</sup>

Se entiende por FASE CRISTALINA aquella que corresponde a estructuras atómicas ordenadas, enlaces fuertes (lo que supone una buena resistencia a la lixiviación, o sea, al ataque químico), refractariedad elevada, resistencia a la abrasión alta, etc.

Por el contrario, una FASE VITREA corresponde a estructuras atómicas desordenadas con enlaces más débiles, por lo tanto con unas propiedades físico-químicas opuestas a las de la fase cristalina.

A continuación se muestran los grupos cerámicos ordenados de mayor a menor en función de su estructura atómica; este orden está basado en el criterio de que la fase cristalina y la fase amorfa coexisten en estas combinaciones (**Fig. 9**)



**Figura No. 9 Grupos cerámicos ordenados en función del tipo de estructura mayoritaria.**<sup>5</sup>

### **2.5.2.3 EN BASE A SU COMPOSICIÓN QUÍMICA**

Otra forma de clasificar a los materiales cerámicos es en función de la composición químico-estructural de la materia prima (**tabla II**), es decir, relacionando los elementos químicos que contiene con la estructura que adquiere.

**Tabla II.**  
**Clasificación en base a su composición química** <sup>6</sup>

COMPONENTES PRINCIPALES	TIPOS	EJEMPLOS
Óxidos (oxígeno + otro elemento)	Silicatos	Puros: SiO <sub>2</sub> (sílice), cristalina o vítrea. Hay tres formas cristalinas: cuarzo, cristobalita y tridimita; las dos primeras son las más comunes. La forma vítrea se llama incorrectamente “cuarzo fundido”.
	No silicatos	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO, ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , BaO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , UO <sub>2</sub> , GeO <sub>2</sub> , WO <sub>3</sub> , etc. Puros o parcialmente sustituidos, por ejemplo las “ferritas”. Sales como CaSO <sub>4</sub> (yeso), etc.
No óxidos (no metal + otro elemento)	Monoelementales	C (grafito); S (cristalino o vítreo). En la práctica se exceptúa al Si, al que se le considera “metálico”.
	Binarios	Carburos (SiC, B <sub>4</sub> C <sub>3</sub> , WC, etc.) Boruros (ZrB <sub>2</sub> , etc.) Nitruros (BN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) Fosfuros (AlP) Silicloruros (MoSi <sub>2</sub> ) Calcogenuros (S + otro elemento) Halogenuros (F, Cl, Br o I + otro elemento) Arseniuros (GaAs)
	Ternarios, etc.	Los anteriores, parcialmente sustituidos por otros elementos + mezclas de óxidos y no óxidos como el “Sialon” (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

#### 2.5.2.4 POR EL TIPO DE MATERIA PRIMA

El tipo de material cerámico obtenido como resultado de un proceso de elaboración depende de varios factores, entre los que destaca la calidad de la materia prima utilizada. A medida que la materia prima presenta una mayor pureza en cuanto a determinado óxido o mineral en especial, se obtendrá un producto con una mejor opción de aplicación. La **Tabla III** ofrece una relación del nombre del material cerámico, su definición general y algunos ejemplos de sus aplicaciones.

**Tabla III.**  
**Productos cerámicos** <sup>6</sup>

DENOMINACION	DEFINICION GENERAL Y EJEMPLOS
<b>Cerámica roja</b>	Productos de arcilla cocida, generalmente porosos: ladrillos, tejas, bloques, cañerías, revestimientos, objetivos artísticos.
<b>Cerámica blanca</b>	Productos de caolín-feldespató-cuarzo, porosos o no: lozas, porcelanas para vajilla, revestimientos, sanitarios u usos técnicos diversos.
<b>Vidrios</b>	Productos no cristalinos, generalmente transparentes o traslúcidos: vidrios planos, envases, vajillas, vidrios técnicos, fibras, fibras ópticas, esmaltes. Aeroespaciales, arquitectura, lámparas, cinescopios, vidrios ópticos, equipo de laboratorio, aplicaciones dentales, etc.
<b>Vitrocerámicos</b>	Productos resistentes a temperaturas elevadas: silico-aluminosos, de alta alúmina, básicos, electrofundidos.
<b>Cementos</b>	Productos que representan características aglomerantes y adhesivas al ser mezclados con agua: cemento Pórtland, cementos aluminosos, yeso, cales.
<b>Abrasivos</b>	Productos de alta dureza usados para cortar y pulir: esmeril, carburo de silicio, diamante, carburos metálicos, sistemas adiabáticos (diesel), turbinas de gas, aplicaciones especiales, médicos y productos científicos, etc.
<b>Cerámicas avanzadas</b>	Productos con características importantes de capacitancia dieléctrica, conductores, semiconductores, superconductores.

#### **2.5.2.5 SEGÚN POROSIDAD, RECUBRIMIENTO Y COLOR**

La porosidad es una propiedad física importante ya que la presencia de poros en un material tiende a limitar su aplicación; se genera por el desarrollo de fenómenos de contracción durante los procesos de mezclado y homogeneizado, así como durante la sinterización al aplicar el respectivo tratamiento térmico.

En la **Tabla IV** se presenta la relación porosidad – aplicación de materiales cerámicos incluyendo a su vez otra característica adicional, el recubrimiento, el cual se aplica con el fin de eliminar la porosidad superficial incrementando así el campo de aplicación del material.

**Tabla IV.**  
**Clasificación según porosidad, recubrimiento y color** <sup>6</sup>

POROSIDAD	RECUBRIMIENTO	COLOR	EJEMPLO
Productos porosos	Sin recubrimiento	Rojo	Cerámica roja: ladrillos, bloques, tejas, baldosas, macetas, revestimientos, etc.
		Blanco	Filtros para agua, cementos, hormigones, etc.
	Con recubrimiento (esmaltes, englobes)	Base roja	Mayólica revestimientos
		Base blanca	Loza, sanitarios.
Productos no porosos	Sin recubrimientos	Rojo	Gres común: cañerías, desagües, etc. Gres químico: reactores, cañerías, etc.
		Blanco	Porcelana técnica (aisladores eléctricos, etc.) Refractarios para altas temperaturas.
	Con recubrimiento (esmaltes)	Rojo	Gres esmaltado para usos técnicos.
		Blanco	Porcelana fina (vajilla, etc.)
	Con o sin recubrimiento (estructura no cristalina)	Incoloros o coloreados	Vidrios de todo tipo, refractarios electrofundidos

## **2.6 MATERIALES VITROCERAMICOS**

El primer intento conocido de modificar el vidrio para transformarlo enteramente en un material cristalino, fue realizado hace ya mas de dos siglos por el químico francés Reamur. Sus experimentos consistieron en llenar botellas con una mezcla de arena y yeso, colocarlas envueltas y calentar el conjunto al rojo, manteniendo la temperatura durante determinado tiempo. De esta forma se obtuvo un material de aspecto porcelánico completamente cristalizado sin darle un nombre. Cronológicamente, se puede indicar por fecha el nacimiento del material vitrocerámico, en 1930, científicos de la antigua Unión Soviética estudiaron la posibilidad de utilizar rocas naturales para obtener vidrios cristalizados, posteriormente en 1955, Lungu y Popescu investigaron el proceso de cristalización homogénea del vidrio para obtener un material no transparente de aspecto porcelánico y finalmente en 1957, Stookey trabajando para la Corning Glass Works obtuvo la 1ª patente para un material que define con el nombre de vitrocerámico, comercialmente se registra como Pyroflam y en 1964 Mc Millan edita el 1º libro sobre materiales vitrocerámicos.

Entre los años 1960 -1975 tiene lugar un importante desarrollo en la investigación y comercialización de los materiales vitrocerámicos, que es seguida por un declive entre los años 1975 -1985 que coincide con el auge de la cerámica avanzada y de los superconductores. Desde 1985 ha presentado un relanzamiento en el estudio de estos materiales, desarrollándose nuevos métodos de elaboración surgiendo con ello nuevas aplicaciones. <sup>7</sup>

Los materiales vitrocerámicos son sólidos policristalinos que contienen una fase vítrea residual, preparados por fusión y cristalización controlada de un vidrio. El concepto de cristalización controlada de un vidrio indica la separación de una fase cristalina desde la fase vítrea, en forma de pequeños cristales. El número de cristales, su velocidad de crecimiento y el tamaño final de los mismos son controlados por un tratamiento térmico adecuado. <sup>8,9</sup>

Desde el punto de vista ambiental el interés de los vitrocerámicos radica en que los enlaces de los cuerpos cristalinos son más sólidos que los correspondientes vidrios y, en consecuencia, la capacidad de lixiviación es muy inferior. Simultáneamente mejoran otras propiedades como la resistencia mecánica o la resistencia al choque térmico.

## **2.6.1 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES VITROCERÁMICOS**

Los valores de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los materiales vitrocerámicos están relacionados con la composición química, constitución cristalográfica y microestructura.<sup>8</sup>

### **2.6.1.1 MICROESTRUCTURA Y POROSIDAD**

Los materiales vitrocerámicos se caracterizan por tener pequeño tamaño de grano lo que origina una fina textura y cristales de tamaño uniforme orientados al azar; dichas características son responsables en gran medida de valiosas propiedades entre las que destacan densidad, capacidad de absorción de agua y resistencia mecánica.

El tamaño promedio de un cristal en un vitrocerámico es usualmente menor que 1 micra, sin embargo, también es posible encontrar cristales con tamaño por debajo de 200 a 300 Å; en contraste, el tamaño promedio de cristales en cerámicas con alto contenido de alúmina es de 10 a 20 micras. Lo anterior hace evidente que el uso del microscopio óptico en el análisis de estos materiales está limitado a solo observar detalles de la estructura superficial destacando así la importancia de utilizar la microscopía electrónica para un análisis más completo.

La orientación al azar de los cristales es consecuencia de su formación por precipitación a partir de una fase líquida homogénea (vítrea). La ausencia de orientación significa que las propiedades de un vitrocerámico son independientes de la dirección u orientación en la cual son medidas. Incluso, se supone que los cristales ocasionan diferentes propiedades en el material en las diversas direcciones cristalográficas.

Por otra parte, la poca o nula porosidad de los vitrocerámicos es una característica que favorece el desarrollo de buenas propiedades ya que los poros reducen la resistencia mecánica y pueden actuar como imperfecciones donde pueden originarse fracturas internas. Las propiedades eléctricas también pueden ser afectadas por la presencia de poros ya que estos pueden reducir la conductividad térmica, lo cual puede o no ser deseado dependiendo de la aplicación del material.<sup>10</sup>

### **2.6.1.2 DENSIDAD**

La densidad de un vitrocerámico es una función aditiva de las densidades de varias fases vítreas y cristalinas presentes.

Los vitrocerámicos en los que el litio es el constituyente principal presentan bajas densidades, en contraste, incrementar las proporciones de MgO, CaO, ZnO, BaO o PbO a costa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SiO<sub>2</sub> produce un aumento en la densidad, mostrando efectos más marcados el empleo de BaO y PbO. Sin embargo, el valor de densidad para un material vitrocerámico esta determinado por su composición química global y la constitución de las fases cristalina y vítrea presentes. Por ejemplo, la sílice puede estar presente como un constituyente de la fase vítrea, como sílice libre en forma de cristobalita o cuarzo o como constituyente de un complejo cristal de silicato, y la contribución a la densidad del vitrocerámico es diferente en todas estas formas. Ya que cuarzo tiene más alta densidad (2.65 g/cm<sup>3</sup>) que cristobalita (2.32 g/cm<sup>3</sup>) la densidad de un vitrocerámico incrementa de 2.46 g/cm<sup>3</sup> cuando la sílice esta presente enteramente como cristobalita, a 2.59 g/cm<sup>3</sup> cuando la sílice esta presente como cuarzo.

### **2.6.1.3 RESISTENCIA MECÁNICA**

La resistencia mecánica de un material es una de las propiedades más importantes en la determinación de la posible aplicación este. Además, otras características como la habilidad de resistir cambios repentinos de temperatura sin quiebra, están fuertemente influenciadas por la resistencia mecánica. Es necesario conocer como la resistencia de un material es influenciada tanto por su constitución como por factores externos dependiendo de su aplicación.

Dado que los materiales vitrocerámicos tienen una muy fina microestructura impercciones en la superficie pueden afectar su resistencia mecánica, además la constitución química también influye de forma importante.

Los materiales de tipo magnesio-aluminosilicato poseen la más alta resistencia mecánica (modulo de ruptura 17,300 - 37,500 lb/in<sup>2</sup>) debido a que la corderita (2MgO. 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 5SiO<sub>2</sub>) esta presente como fase mayoritaria. Por el contrario, los materiales con composición de litio-aluminosilicato presentan una resistencia mecánica menor que los que contienen magnesio, esto se asocia a la presencia de beta-espodumena como fase mayoritaria.

## **2.6.2 CLASIFICACION DE LOS VITROCERAMICOS**

A continuación se muestra la clasificación de los materiales vitrocerámicos basada en la **naturaleza de las materias primas** utilizadas en su fabricación.<sup>11</sup>

- a) **Vitrocerámicos Técnicos.** Son Generalmente blancos y se obtienen a partir de materias primas utilizadas en la fabricación de la mayoría de los vidrios comerciales. Se agrupan según el componente mayoritario: Li, Mg, B, Ba, etc... Es frecuente la adición de otros óxidos con el fin de variar las propiedades del material.
- b) **Vitrocerámicos de Escorias.** Fabricados a partir de escorias y desechos de origen metalúrgico.
- c) **Vitrocerámicos de cenizas.** Elaborados a partir de las cenizas de combustión de sólidos y residuos industriales.
- d) **Materiales petrúrgicos.** Aquellos cuya materia prima está constituida por rocas, minerales y mezclas de ambos.

Aun siendo ésta la clasificación mas difundida, existe cierta confusión en la bibliografía en cuanto a la nomenclatura de unos y otros materiales vitrocrystalinos. En general, suelen englobarse dentro de los materiales petrúrgicos a todos aquellos vidrios desvitrificados, obtenidos a partir de la fusión de materias primas naturales, rocas y minerales.

Si se tiene en cuenta el procedimiento a seguir en la fabricación de materiales vitrocrystalinos, los materiales petrúrgicos serian sólo aquellos resultantes de cristalizaciones primarias de vidrios, en los que los tratamientos térmicos aplicados se incluyen como parte integrante del proceso de enfriamiento; mientras que un material vitrocerámico propiamente dicho, es el resultado de provocar la cristalización de un vidrio previamente obtenido, someténdolo a tratamientos térmicos posteriores, independientemente del origen de las materias primas.

Otra forma de clasificar a los materiales vitrocerámicos es en función del **origen de las materias primas**, la cual se expone a continuación.

### **a) Materiales Vitrocerámicos a partir de Materias Primas Naturales**

Globalmente, se consideran como tales a aquellos materiales obtenidos a partir de escorias, rocas y minerales. La terminología mas usada para designar a estos materiales es la de materiales petrúrgicos (o sitals), si bien no es del todo correcta

pues el adjetivo petrúrgico indica un tipo de procesado y no un determinado tipo de materia prima. En un primer momento, las investigaciones estaban centradas en la resolución de los problemas que la heterogeneidad de las materias primas planteaba para conseguir vidrios con una composición química homogénea, asimismo, otros factores esenciales, de cuyo control depende la conformación de buenos materiales vitrocrystalinos son la temperatura y el tiempo de los tratamientos térmicos realizados: cuanto mayor es la capacidad de cristalización del vidrio y menor la velocidad de crecimiento de los cristales, más fina es la microestructura del producto final. En caso contrario, la microestructura se caracteriza por poseer un menor número de cristales, pero de mayor tamaño.

Actualmente se realizan estudios sobre los efectos producidos por la inclusión de aditivos, tradicionalmente utilizados como catalizadores de la desvitrificación por vía vitrocerámica ( $P_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ), para obtener materiales con estructuras microcristalinas más uniformes y mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los mismos. Trabajos recientes desarrollan metodologías que permitan aplicar el proceso vitrocerámico, por vía petrúrgica o bien por vía vitrocerámica, para el reciclado de residuos minerales, escorias y desechos industriales, mezclados o no con otras materias primas naturales o sintéticas, y obtener nuevos materiales que tengan utilidad industrial. Así pues, las posibles aplicaciones industriales de los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de materias primas naturales se han ampliado de forma considerable por sus buenas propiedades tecnológicas, de las cuales cabe destacar por su importancia las inmejorables cualidades que presentan como matrices para el almacenamiento e inmovilización de residuos industriales.

El amplio intervalo de temperaturas y las dificultades propias del procesado, hacen difícil conseguir piezas homogéneas en todos sus puntos en cuanto al tipo y tamaño cristalino de las fases desvitrificadas. Igualmente, la cristalización puede ser sólo superficial o afectar a la totalidad de la masa vítrea considerada. La homogeneidad en las microestructuras de los materiales obtenidos con materias primas naturales, sigue siendo un problema incluso en las actuales plantas de producción con tecnologías avanzadas. Aún así, los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de rocas basálticas se caracterizan por su gran inercia química, baja velocidad de lixiviado y conductividad eléctrica (fundamentalmente electrónica), alta resistencia a la abrasión y buena resistencia mecánica. Para obtener piezas de geometría estables y con buenas propiedades, las temperaturas de tratamiento deben de ser inferiores a la temperatura de deformación plástica. La adición de nucleantes hace

que, en buena medida, se consigan productos con microestructuras muy finas evitando las deformaciones producidas por crecimientos cristalinos irregulares.

Por las buenas propiedades que pueden obtenerse, los materiales vitrocerámicos presentan una aplicación directa en pavimentaciones industriales y en hidrociclones, también, los tubos de vitrocerámicos de basaltos son óptimos para la protección de tuberías de hierro por su resistencia al desgaste por abrasión en conducciones de suspensión de cenizas o en conducciones de líquidos corrosivos en las industrias químicas. Son, también, muy buenos materiales como matrices para la inmovilización y aislamiento de residuos industriales por sus bajas velocidades de lixiviación y estabilidad química a largo plazo. Además, tienen buenas propiedades eléctricas y magnéticas,<sup>12</sup> y son aptos para la producción de materiales compuestos de fibras + matriz cerámica.

#### **b) Materiales Vitrocerámicos a partir de materias primas de síntesis**

Los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de materias primas puras, (de síntesis o técnicos), constituyen la mayoría de los vitrocerámicos comerciales. La mayor parte de los vitrocerámicos comerciales existentes, se consiguen a partir de vidrios de silicatos con  $\text{Li}_2\text{O}$ , debido a la elevada intensidad de campo del  $\text{Li}^+$ , que favorece la cristalización. Desde los trabajos iniciales sobre los procesos de nucleación y cristalización en sistemas sencillos, como el de la sílice,<sup>13</sup> y el sistema binario;<sup>14</sup>  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , quizá el mas estudiado haya sido el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , en el cual se obtienen materiales vitrocerámicos cuyas fases mayoritarias (espodumena y eucryptita) presentan unos coeficientes de dilatación muy bajos. Sobre este sistema, son numerosos los estudios realizados para evaluar el comportamiento de su desvitrificación en distintos intervalos térmicos y sobre el papel que juegan diferentes nucleantes. Así, por ejemplo, cuando se utilizan metales del grupo del Pt, se pueden conseguir materiales casi completamente cristalizados tratados primeramente entre  $580^\circ\text{C}-650^\circ\text{C}$  y luego en el intervalo  $700^\circ\text{C}-850^\circ\text{C}$ . Estos vitrocerámicos tienen buenas propiedades mecánicas y eléctricas. Otros sistemas estudiados de los que también se han obtenido materiales vitrocerámicos con buenas propiedades, han sido los sistemas;  $\text{Li}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ .

De igual forma, son importantes los vitrocerámicos obtenidos a partir del sistema  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , ya que son materiales que combinan sus buenas propiedades dieléctricas con su alta resistencia mecánica y los valores medios y bajos de coeficientes de dilatación térmica. Dichas propiedades se deben a la formación de cordierita en un amplio intervalo de temperaturas. Cuando es utilizado el Pt como

nucleante en este sistema, tiene una gran influencia sobre la cinética de la cristalización, fundamentalmente, acelerando la transformación de las distintas fases de cordierita en tiempos más cortos de tratamiento.

Asimismo, existe cierta tradición en la obtención de materiales vitrocerámicos con buenas propiedades mecánicas, a partir de la síntesis de minerales, que han servido de base para la utilización de minerales naturales como materias primas útiles en la industria vitrocerámica. Entre las características y propiedades más relevantes de estos materiales tenemos que son muy ligeros, no suelen presentar porosidad y tienen buena resistencia hidrolítica; además, presentan elevada resistencia mecánica con bajos coeficientes de dilatación térmica, muy buena resistencia al choque térmico y buenas propiedades eléctricas.

### **c) Materiales Vitrocerámicos por vía de sinterización**

En estos últimos años, se ha demostrado que por sinterización de polvos de los vidrios de partida, se obtienen materiales vitrocerámicos con notables mejoras en sus propiedades respecto a los otros tipos de procesado. Además de mejorar la resistencia al desgaste por abrasión, por vía sinterizada se obtienen materiales vitrocerámicos con altas propiedades mecánicas cuando son dopados con pequeñas cantidades (5-10%) de  $ZrO_2$  (zircona parcialmente estabilizada), de forma análoga a los procedimientos que habitualmente se utilizan para mejorar las propiedades mecánicas de determinados materiales cerámicos. Los intervalos térmicos de tratamiento dependen de las características estructurales y cinéticas de las materias primas y tipo de proceso, aunque pueden variar entre los 800 °C y los 1100 °C durante largos tiempos de tratamiento (hasta 100 horas).

Otros tipos de materiales vitrocerámicos son:

**Vitrocerámicos Coloreados:** Los vitrocerámicos coloreados se pueden conseguir por coloración de toda la masa del vidrio a través de la adición de óxidos colorantes ( $Cr_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdO$ ,  $MnO$ ) o por una modificación de la superficie con vidrios coloreados o capas metálicas. En el primer caso, el color final va a depender de la composición del vidrio, de la concentración del óxido colorante, tratamiento térmico y/o fase cristalina precipitada. Los óxidos colorantes siempre entran a formar parte de la fase cristalina, produciendo cambios en el color del cristal, por lo que el producto final va a tener un color o tono diferente al vidrio de partida.

**Vitrocerámicos Orientados:** Los materiales vitrocerámicos contienen cristales orientados arbitrariamente, por lo que sus propiedades son independientes de la dirección en la que sean medidas. Si las cristalizaciones son orientadas, los materiales

vitrocerámicos pueden ser anisótropos en sus propiedades, tales como conductividad térmica, susceptibilidad magnética, propiedades dieléctricas, etc. La orientación de los cristales se puede originar de diversas formas: a través del moldeado y enfriamiento controlado.

**Procesado por Sol-Gel:** Se basa en obtener el vidrio original como un sol, lo que se puede conseguir por dos procesos: Desestabilización de una disolución acuosa coloidal e Hidrólisis y policondensación de un compuesto organometálico.

### **2.6.3 PREPARACION DE MATERIALES VITROCERAMICOS**

El proceso de preparación de materiales vitrocerámicos consta de las siguientes etapas: Selección y mezcla de materias primas, fusión del vidrio, moldeado, nucleación y cristalización controlada; las tres primeras etapas son muy similares o incluso iguales a las que tienen lugar en el proceso normal de obtención de un vidrio, en cambio la etapa de cristalización controlada, es específica para la producción de materiales vitrocerámicos.<sup>15</sup>

#### **2.6.3.1 SELECCIÓN Y MEZCLA DE MATERIAS PRIMAS**

Las materias primas utilizadas en la industria del vidrio son también para la producción de materiales vitrocerámicos. La pureza del vitrocerámico final va a ser proporcionada por la pureza de las materias primas iniciales. Las impurezas y aditivos tienen que ser siempre considerados ya que pueden actuar como agentes nucleantes; pequeñas cantidades de aditivos pueden tener un efecto considerable en el curso de la cristalización y en las propiedades finales de los materiales vitrocerámicos. Además de las materias primas normalmente utilizadas en la industria del vidrio, frecuentemente se utilizan materiales alternos, como por ejemplo para introducir  $\text{Li}_2\text{O}$  se utiliza petalita natural o espodumena, rocas como basalto, toba y granito (por ejemplo en la producción de petrokrystons), residuos industriales son en ocasiones utilizados para la producción de materiales vitrocerámicos, así escorias metalúrgicas en la producción de slagsitall en USSR (40 -70% de escoria) y slagkrystons en Checoslovaquia. Las escorias son modificadas con adición de arena, arcilla y sulfatos con el fin de obtener la composición adecuada. Otro residuo industrial utilizado son las cenizas volantes por su elevado contenido en  $\text{TiO}_2$ .

Cuando se prepara la mezcla es necesario prestar atención a la homogeneidad de la muestra ya que la ausencia de esta puede originar defectos ópticos que son mucho más relevantes en el producto cristalizado que en el vidrio original. Cuando se utilizan

residuos o materias primas naturales es más difícil la preparación de la mezcla ya que la composición de las materias primas varía considerablemente. Para refinar y dependiendo del tipo de vidrio se añaden agentes afinantes como  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ , sulfatos, fluoruros, etc.

### **2.6.3.2 FUSIÓN**

Una gran variedad de hornos industriales como los hornos eléctricos, de gas, intermitentes o de fusión en continua se pueden utilizar en la fusión de un vidrio durante la elaboración de materiales vitrocerámicos. La velocidad de calentamiento y la temperatura de fusión dependen de varios factores como la calidad de la mezcla de materias primas, la construcción del horno y finalmente de la composición del vidrio.

El contenido de  $SiO_2$  y  $Al_2O_3$  así como la relación entre ellos tiene especial importancia ya que si el contenido de estos óxidos aumenta, también lo hace la temperatura de fusión del vidrio. Por ejemplo, materiales vitrocerámicos basados en el sistema  $SiO_2-Al_2O_3-CaO-(MgO-Na_2O)$  tiene una temperatura de fusión entre  $1400-1500^{\circ}C$  cuando la suma de  $SiO_2 + Al_2O_3 = 62 - 74\%$ . La temperatura de fusión de materiales del sistema  $SiO_2-Al_2O_3-Li_2O$  depende principalmente del contenido de  $Li_2O$ , así para un contenido de  $3-4\%$  de  $Li_2O$  y  $SiO_2 + Al_2O_3 = 82 - 84\%$  la temperatura es de  $1600^{\circ}C$ , cuando  $SiO_2+Al_2O_3 \geq 85\%$ , la fusión debe llevarse a cabo a una temperatura de  $1650^{\circ}C$  o incluso mayor, lo que supone que la etapa de refinado es muy difícil debido a la elevada viscosidad del fundido.

### **2.6.3.3 MOLDEADO**

En la producción de materiales vitrocerámicos son utilizadas todas las técnicas de moldeado de vidrio, tales como: vaciado, prensado, soplado y estirado. El vaciado centrífugo se utiliza en la producción de formas cónicas empleadas en antenas de radar. El estirado es para la producción de tubos y el prensado o soplado se utilizan tanto manual como automáticamente en la producción de un gran número de objetos para aplicaciones técnicas o usos domésticos. Mientras que los materiales vitrocerámicos representan un amplio intervalo de composición, cada tipo de moldeado requiere de cierta viscosidad del vidrio y una determinada temperatura de trabajo. La temperatura de trabajo debe estar por encima de la temperatura de liquidus del vidrio (temperaturas de  $80$  a  $120^{\circ}C$  por encima son las más aconsejables) con el fin de evitar cristalizaciones en el proceso de moldeado (aparatos de alimentación) y el consecuente deterioro del vidrio. Este requerimiento debe ser tenido en cuenta especialmente en la producción de materiales vitrocerámicos en los que la

cristalización tiene lugar como resultado de la mayor velocidad de crecimiento cristalino en comparación a los vidrios.

#### **2.6.3.4 NUCLEACIÓN Y CRISTALIZACIÓN CONTROLADA**

Hay que tener en cuenta no todos los vidrios son susceptibles de ser cristalizados para obtener un material vitrocerámico, algunos son demasiado estables y difíciles de cristalizar mientras que otros cristalizan rápidamente sin que se pueda efectuar un control de la cristalización. El que se produzca o no cristalización va a depender de un factor termodinámico a través de la diferencia en la energía libre de las fases; vítrea y cristalina a una temperatura dada. La cristalización puede definirse como el proceso en virtud del cual, a partir de una fase estructuralmente desordenada, se forma una fase sólida estable, con una ordenación geométrica regular.<sup>7</sup>

Este proceso de ordenación, es consecuencia de la disminución de la energía libre del sistema cuando un fluido es enfriado por debajo de su temperatura *liquidus*. Dado que los vidrios o sustancias vítreas se encuentran congelados en estado de subenfriamiento con un contenido energético mayor que el equilibrio termodinámico, pueden evolucionar en condiciones favorables para formar especies cristalinas estables, en este caso la cristalización se denomina desvitrificación, ya que constituye un fenómeno que se opone a la propia naturaleza del vidrio.

Las bases científicas sobre la cristalización de líquidos subenfriados fueron establecidas por Tamman,<sup>16</sup> cuyas investigaciones pusieron de manifiesto la existencia de dos etapas principales que determinan el proceso de desvitrificación: nucleación o formación de gérmenes cristalinos estables de la nueva fase en equilibrio con el fundido, y crecimiento de los cristales de los cristales o deposición de material sobre los núcleos primarios formados.

La nucleación puede ser de dos tipos: homogénea, si los núcleos se originan a partir de los propios constituyentes del fundido y son de la misma composición química que la fase cristalina que se desarrolle sobre ellos; o heterogénea, si los núcleos se forman sobre partículas ya existentes de composición ajena a la del fundido, debidas por ejemplo, a impurezas, o sobre interfases correspondientes a las superficies que limitan el fundido.

Pero es en las décadas entre 1960 y 80 cuando las teorías generales sobre nucleación y cristalización en vidrios quedaron establecidas, debido a la importancia que adquiere el control del proceso de desvitrificación en la producción de materiales vitrocerámicos o vitrocristalinos. De ésta forma, lo que en un principio eran procesos no deseables en

la obtención de vidrios, ya que daba lugar a defectos, se ha transformado en un mecanismo indispensable para obtener materiales cerámicos con propiedades tecnológicas útiles.

El proceso vitrocerámico supone la obtención inicial de un vidrio a partir del cual, mediante tratamientos térmicos de nucleación y cristalización se obtienen materiales vitrocrystalinos con una microestructura y propiedades determinadas, que estarán en función de la composición química original. Es, pues, evidente que de todo el proceso vitrocerámico el control de la desvitrificación, es decir, el control de la nucleación y cristalización del vidrio de partida, es el aspecto más delicado del mismo. La desvitrificación controlada de un vidrio depende, además de otros factores estructurales y de composición, de su comportamiento termodinámico y cinético, el cual determinara los ciclos térmicos más adecuados que hay que aplicar en cada caso para llegar a obtener el material final que se desea.

La desvitrificación controlada puede realizarse bien incluyendo los tratamientos térmicos adecuados dentro de un único ciclo de fusión-enfriamiento, o bien obteniendo primero el vidrio y provocando posteriormente la desvitrificación mediante los ciclos de nucleación y cristalización correspondientes. En el primer caso se habla del **proceso Petrúrgico** y consiste en obtener materiales vitrocrystalinos según ciclos térmicos similares a los procesos naturales de génesis mineral, es decir, a partir de la nucleación y cristalización de un fundido desde su temperatura liquidus y durante su enfriamiento hasta temperatura ambiente (cristalización primaria de un fundido). En este proceso, es necesario un riguroso control de la composición química inicial, la cual debe favorecer la obtención de fundidos en los que puedan cristalizar fases con facilidad de sustituciones isomorfas, ya que la desvitrificación va a depender de la capacidad de los constituyentes para organizarse entre sí y formar estructuras cristalinas estables. La vía petrúrgica es la mas comúnmente aplicada en la fabricación de materiales vitrocerámicos a partir de materias primas naturales (rocas y minerales) y residuos industriales (escorias de fundición, etc.) suelen ser fundidos silicatados con bruscos cambios de viscosidad en intervalos de temperatura muy reducidos lo que determina una fuerte tendencia a la desvitrificación, típica de vidrios aptos para su moldeo por colaje. En general, el proceso seguido es: fusión y homogeneización del fundido; colado sobre moldes pre-forma; ciclos de enfriamiento lento apropiado para conseguir la desvitrificación de las fases cristalinas mayoritarias. En el segundo caso se habla del proceso vitrocerámico y consiste en provocar la desvitrificación en un vidrio previamente obtenido mediante tratamientos de nucleación y cristalización controlados. Este es el proceso seguido para la obtención de la mayoría de los materiales

vitrocerámicos comercializados fabricados a partir de materias primas puras o de síntesis.

En ambos procesos (vitrocerámico y petrúrgico) es usual la adición de agentes nucleantes en las composiciones originales para favorecer la nucleación, sobre todo en aquellos sistemas que dan lugar a vidrios muy estables y, por tanto, presentan una baja tendencia a la desvitrificación. Aunque su uso es general, en vidrios con una alta tendencia a cristalizar (como los formulados a partir de rocas, minerales y residuos industriales), éste se justifica más para lograr una microestructura homogénea y mejorar las propiedades en lugar de usarlos para provocar la nucleación, ya que por sus composiciones y características estructurales la nucleación parece producirse por mecanismos de nucleación homogénea, como se ha demostrado en estudios recientes sobre los mecanismos de nucleación y cristalización de vidrios obtenidos a partir de composiciones basálticas. Estos aditivos, crean distintas discontinuidades en la red vítrea actuando como centros de la nucleación. Para que sean realmente eficaces, deben de ser sustancias con una velocidad de nucleación elevada y fácilmente solubles en el vidrio a temperaturas altas, durante el enfriamiento, la solubilidad de estas sustancias debe de disminuir para permitir la segregación y formar gérmenes de núcleos estables.

Por otro lado, el crecimiento cristalino posterior ha de estar garantizado por una tensión interfacial baja y una estrecha semejanza entre los parámetros reticulares de la fase cristalina que precipita y la fase nucleante. Los agentes nucleantes pueden clasificarse en dos grandes grupos: en el primero se incluyen óxidos como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y haluros, fosfatos, etc., que actúan por diferentes mecanismos (cambio de valencia y descompensadores de carga principalmente) segregándose de la matriz vítrea y favoreciendo la formación de núcleos. Este tipo de nucleantes suelen incorporarse en proporciones entre el 1% y el 10%. El segundo grupo, menos soluble, lo integran algunos sulfuros y ciertos metales en forma elemental como el Pt, Ag, Cu y Au. La menor solubilidad de estos agentes nucleantes, suele resolverse aplicando procesos de fotosensibilización, (desvitrificación controlada fotoestimulada), ampliamente utilizados en la cristalización de vidrios pertenecientes al sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

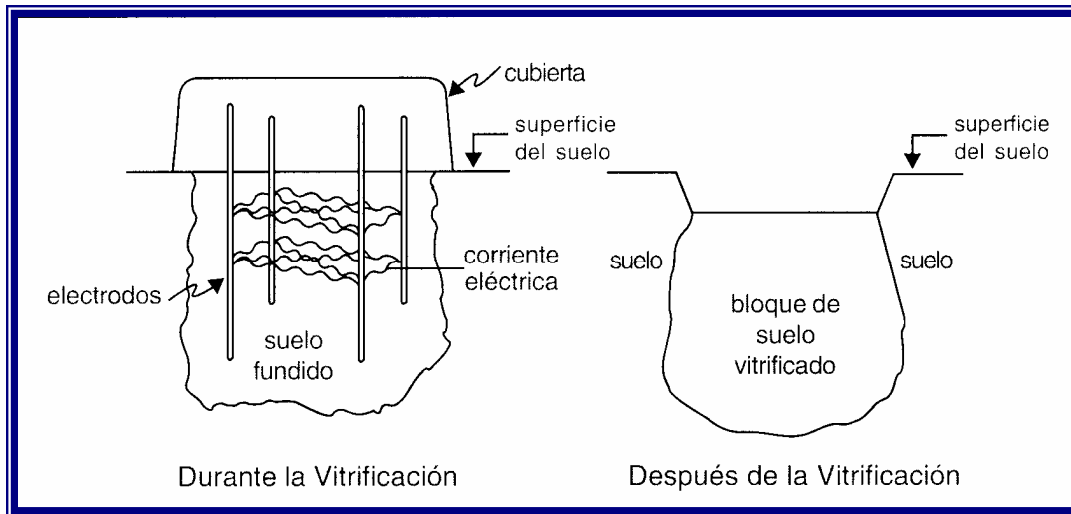
#### **2.6.4 PROCESO VITROCERÁMICO APLICADO AL ALMACENAMIENTO Y RECICLADO DE RESIDUOS INDUSTRIALES**

Es importante resaltar la posibilidad de aplicar el proceso vitrocerámico como una nueva alternativa para el almacenamiento y reciclado de residuos industriales. Desde hace algunos años, existe en la sociedad una sensibilidad especial hacia todo lo que se relacione con la conservación del medio ambiente, por lo que se han multiplicado de forma considerable las investigaciones sobre el desarrollo de nuevas tecnologías que resuelvan este problema. Se busca no solo disminuir la cantidad y el grado de contaminación de los residuos, sino que también se pretende encontrar alternativas que permitan su reciclado o reutilización.

En este sentido son muchos los países que tienen como una de sus líneas prioritarias de investigación el desarrollo de matrices (cementos, cerámicas, vidrios, vitrocerámicos), que, procesadas adecuadamente, garanticen la inmovilización de residuos industriales. La inmovilización de estos residuos pasa por la conversión de los mismos en sólidos, que confinados en barreras geológicas apropiadas, evite el retorno de metales pesados o vapores nocivos a la biosfera. Para ello, deben de cumplir con una serie de requisitos, entre los que destacan: gran estabilidad química y termodinámica, facilidad de elaboración y manipulación y ser lo más afines al material geológico que servirá como sitio de almacenamiento.<sup>17</sup>

Debido a que en algunos países como Japón la legislación más reciente limita el transporte a vertedero de las cenizas que contengan metales pesados (como la procedente de incineradoras), se ha desarrollado la tecnología de **“fusión de los lodos o vitrificación”**. Este proceso, utilizado también en EUA, atrapa en forma permanente los químicos nocivos en un bloque sólido de material similar al vidrio, impidiendo que los mismos escapen al medio ambiente. Este proceso puede llevarse a cabo bajo tierra o en la superficie.

El proceso de vitrificación utiliza energía eléctrica para producir el calor necesario para fundir el suelo, cuando se corta la energía eléctrica, el suelo fundido se enfría y vitrifica, es decir, se convierte en un bloque sólido de material parecido al vidrio. La temperatura utilizada para fundir el suelo puede, al mismo tiempo destruir algunos químicos nocivos y causar la evaporación de otros, por lo que es importante colocar una cubierta sobre el área tratada para capturar y enviar a un sistema de tratamiento los químicos evaporados.



**Figura No. 10 Proceso de Vitrificación**

Entre las ventajas de utilizar este método podemos citar que: el material nocivo formará parte del bloque vitrificado, esto evita que las lluvias, aguas subterráneas o viento transporten estas sustancias fuera del sitio o entren en contacto con el medio ambiente; es un método rápido y menos costoso que los procesos tradicionales ya que se evita el gasto de extracción del suelo o el transporte del mismo hasta un vertedero controlado dado que se realiza *in situ*. Sin embargo, antes de realizar este proceso se requiere un análisis de estabilidad del suelo y agua subterránea para asegurar que no se liberen los químicos., además debe secarse el suelo para evitar la formación de vapor y una vez llevado a cabo no se permite la construcción cercana al bloque vitrificado. <sup>18</sup>

A partir de la experiencia acumulada en este campo, el interés por utilizar las técnicas habituales en el proceso vitrocerámico, no sólo para el almacenamiento de residuos industriales sino también para otros tipos de residuos (biosólidos) y su posible reciclado, se ha incrementado de forma importante en los últimos años y, su máximo reto consiste en demostrar la utilidad del proceso y llegar a la fabricación de materiales vitrocerámicos capaces de competir en el mercado con materiales tradicionales, resolviendo el impacto medio ambiental, por un lado, con la desaparición de los depósitos existentes para la acumulación de tales residuos y, por otro, con el ahorro de recursos y materias primas naturales.

El proceso vitrocerámico y, también, los procedimientos habituales en la industria cerámica y vítrea, están siendo aplicados para el reciclado de residuos minerales escombreras y estériles de minas e industriales; lodos de goethita <sup>19, 20, 21, 22, 23</sup>, de la

industria hidrometalúrgica<sup>24</sup>, Centrales Geotérmicas para elaborar materiales cerámicos<sup>25, 26</sup>, vitrocerámicos<sup>27, 28</sup> y vidrios<sup>29, 30</sup>, Materiales compuestos<sup>31, 32</sup>, y vidrios de tipo óptico<sup>33</sup>.

## **2.7 BIOSÓLIDOS**

### **2.7.1 PROBLEMÁTICA ASOCIADA A LA GENERACIÓN DE BIOSÓLIDOS**

Dentro del renglón de tratamiento de residuos la tecnología más común para el tratamiento de aguas residuales municipales, aplicada en Europa, y en la mayor parte del mundo, es el proceso de lodos activos, un proceso biológico que consume grandes cantidades de energía y genera grandes cantidades de lodos orgánicos. Estos lodos, separados del agua tratada en la última etapa del proceso, contienen más del 90% de agua y son altamente biodegradables. Para facilitar el manejo y la eliminación de los lodos se suelen aplicar procesos de desecación.

Hasta ahora, las principales vías de eliminación han sido transportar los lodos a vertederos, esparcirlos en la tierra, verterlos al mar (sobre todo en el Reino Unido) o incinerarlos.

A principios de 1999 se prohíbe verterlos al mar. Potencialmente, la opción más atractiva sería esparcir los lodos en terrenos agrícolas, porque podrían reciclar nutrientes y ser útiles desde el punto de vista agronómico, sin embargo, esto depende de la procedencia de las aguas tratadas ya que esta puede ser de giro industrial y concentrar trazas de metales pesados y compuestos orgánicos poco biodegradables ocasionando preocupación por posibles riesgos medioambientales agudizando así el problema de la eliminación de los lodos. Otro problema sería la existencia de suficiente terreno agrícola en las proximidades de los centros de producción de lodos, para evitar gastos de transporte; lo que a menudo se pasa por alto es el costo del manejo de las altas cantidades de lodos producidas por las grandes plantas de tratamiento, en algunos casos, el tratamiento y la eliminación de los lodos suponen hasta la mitad de los costos globales del tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, continúan construyéndose plantas de tratamiento de aguas residuales con lodos activados, y, previsiblemente, continuarán funcionando como "fábricas de lodos" a largo plazo, con una producción imparable; en contraste constantemente están apareciendo restricciones sobre todas las vías de eliminación de los lodos.

Un factor importante a considerar, es que la calidad de los lodos no es constante; varía según las características de diseño de cada planta, el tipo de aguas residuales

tratadas, las industrias que las producen, la época del año, la climatología, la situación de la planta, etc.; por ello La Directiva del Consejo de la UE sobre tratamiento de aguas residuales urbanas (91/271/EEC) exige que, para finales del año 2005, cada núcleo urbano de más de 2.000 habitantes que realice vertidos a aguas superficiales y estuarios, y cada núcleo urbano de más de 10.000 habitantes que lo haga a aguas costeras, aplique, al menos, un tratamiento secundario a sus aguas residuales, antes del vertido.

Para cumplir esta directiva, la mayoría de los municipios escogen la bien conocida tecnología de lodos activos, debido a tres motivos principales: su carácter compacto, su fiabilidad y su eficacia (si se realiza y mantiene de forma adecuada). Sin embargo, esta tecnología produce grandes cantidades de lodo. La estimación actual para la UE 15-20 millones de toneladas para el año 2005.

El Grupo de Trabajo de la OMS sobre Riesgos para la salud de los productos químicos presentes en los lodos residuales aplicados a las tierras llegó a la conclusión de que "la absorción total por el hombre de contaminantes orgánicos identificados procedentes de la aplicación de lodos a las tierras de cultivo es poco importante y probablemente no causará efectos adversos para la salud". Sin embargo, a pesar de que cada vez se investiga más, el papel eco toxicológico de los contaminantes orgánicos en el sistema suelo-planta-agua y en la cadena alimentaria es aun poco claro. Los agentes patógenos más importantes que existen en el agua y que se han encontrado en los lodos son las bacterias (como la Salmonella), los virus (sobre todo, enterovirus), los protozoos, los tremátodos, los cestodos y los nematodos. Como resultado, para que cualquier vertido de los lodos sea seguro se precisa la eliminación, o al menos una inactivación suficiente, de estos agentes patógenos. A este fin, se pueden aplicar a los lodos una serie de tratamientos, como la pasteurización, la digestión aerobia o anaerobia, el composteo, la estabilización con cal, el almacenamiento en estado líquido y la desecación y el almacenamiento en seco.

En estas últimas décadas, el transporte a vertederos ha sido una vía de eliminación de los lodos ampliamente utilizada, sin embargo, la nueva propuesta de Directiva del Consejo sobre transporte de residuos a vertederos pretende reducir gradualmente, hasta el año 2010, la cantidad total de residuos biodegradables que se llevan a los vertederos a menos del 25% de la cantidad total (en peso) de los residuos urbanos biodegradables producidos. Tan fuerte reducción probablemente no será aceptada al final (se ha propuesto una cifra del 35), pero la tendencia general está marcada. La nueva situación impulsará el desarrollo de vías alternativas de eliminación de los lodos.

La incineración aunque es el sistema más caro, se usa con frecuencia simplemente porque Reduce el volumen de lodos en más del 90% y produce una ceniza principalmente mineral (<5% de materia orgánica) que se puede transportar a vertedero. A pesar de que presenta problemas medioambientales específicos, es de esperar que la incineración aumente, debido a las restricciones sobre el contenido en materia orgánica del material que se lleva a los vertederos.

Actualmente se ponen en práctica, otras vías alternativas de eliminación como son la silvicultura, recuperación de energía, recuperación de productos minerales, vitrificación, utilización en hornos de cemento, compostas, etc.

En Japón, la legislación más reciente limita el transporte a vertedero de las cenizas que contengan metales pesados (como la procedente de incineradoras). Ello ha conducido al desarrollo de la tecnología de "fusión de los lodos".

En Europa, existen ya ejemplos de utilización de lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales en hornos de cemento y recientemente está apareciendo una nueva aplicación: la fabricación de ladrillos para construcción, utilizando lodos. En España se ha iniciado un primer proyecto industrial, a escala real, que consume unas 18 toneladas de lodos sólidos para producir 200 toneladas de ladrillos.

Ha llegado el momento de definir formas razonables de utilización de los lodos, para evitar su acumulación, evaluando los riesgos de cada una de las opciones y proponer nuevos modos de eliminación factibles, seguros y sostenibles.

### **2.7.2 NORMATIVIDAD**

En nuestro país la reutilización de lodos y biosólidos esta regulada por la Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección Ambiental.- Lodos y Biosólidos, la cual enlista las especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.<sup>34</sup>

### **2.7.3 SITUACIÓN LOCAL**

La Ciudad de Tijuana, Baja California (población de 1, 210,820 habitantes)<sup>35</sup> cuenta 8 plantas de tratamiento de agua residual doméstica además de una planta en punta Bandera donde se recibe la mayor parte del agua de la ciudad y se da tratamiento por lodos activados. Los lodos generados en estas plantas son depositados en un confinamiento cercano a esta última, donde por su gran contenido de materia orgánica

y humedad generan problemas de malos olores y lixiviados, lo cual debido al clima de la ciudad se convierte en un foco de infección.

A su vez, teniendo como marco el Tratado de Colaboración México-Estados Unidos, se cuenta con una Planta Binacional de Tratamiento de Agua (PITAR), en la cual se trata parte del agua residual de la ciudad de Tijuana, Baja California y San Isidro, California. Sin embargo, a pesar de que dicha planta se encuentra en territorio estadounidense, los lodos ahí generados son depositados en territorio mexicano en una zona seccionada ubicada en los alrededores de la Planta Tratadora de Agua en Punta Bandera, ocasionando la problemática anteriormente citada. Se estima que anualmente se generan en esta planta un promedio de 34,461.24 TON/año de lodos con un 95% de sólidos y una densidad de 1.1 g/mL.



**Figura No. 11 Sitio destinado al confinamiento de biosólidos**

## **2.8 RESIDUOS INDUSTRIALES COMO FUENTE DE ALUMINIO**

### **2.8.1 RESIDUOS DEL PROCESO DE ANODIZADO**

En nuestro entorno es evidente la utilización de aluminio en gran variedad de estructuras y productos comerciales de todo tipo, sin embargo, ya que dicho metal es sensible a la oxidación ambiental debe someterse a un proceso de anodizado que le proporcione dureza y resistencia a la corrosión.

El proceso de anodizado se puede definir, como una oxidación controlada, acelerada y uniforme del aluminio superficial a óxido de aluminio por medio de un proceso *Electroquímico*.

Durante este proceso se llevan a cabo lavados del material con soluciones alcalinas (sosa cáustica al 5%) con el objetivo de eliminar posibles impurezas depositadas en la superficie de las piezas provenientes del proceso de extrusión o de los tratamientos mecánicos, además, se realiza un baño ácido ( $H_2SO_4$  o  $HNO_3$ ) para evitar posibles desequilibrios superficiales; posteriormente se efectúa la oxidación anódica utilizando como electrolito una solución de ácido sulfúrico al 20% a una temperatura de 19-20°C y una corriente continua de  $1.5A/dm^2$ ; finalmente se lleva a cabo la coloración, y colmatado o sellado que consiste en cerrar los poros que se formaron durante el proceso de anodizado sobre la superficie de las piezas, esto se realiza con baños de sales de níquel a una temperatura de 30°C.



**Figura No. 12**  
**Proceso de anodizado**

Los lodos de neutralización son los principales contaminantes que se producen en las plantas de anodizado provenientes de la mezcla de soluciones de sosa cáustica utilizadas para el decapado de las piezas y el ácido sulfúrico residual del baño de anodizado.

En la franja fronteriza, donde la industria de acabados metálicos y galvanoplastia juega un papel protagónico, los residuos del proceso de anodizado aumentan constantemente, estos son un subproducto de alto valor comercial por su contenido de sulfato e hidróxido de aluminio.<sup>36</sup> Se ha comprobado la utilidad de estos residuos como agentes de floculantes en aguas residuales y de encolado en la industria papelera. En el presente trabajo se pretende demostrar la factibilidad de utilizar dichos residuos como sustituto de alúmina ( $Al_2O_3$ ) en la elaboración de materiales vitrocerámicos.

# III MATERIALES Y METODOS

### **3.1 MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS**

#### **3.1.1 BIOSÓLIDOS**

Análisis realizados por un Laboratorio certificado demuestran que los biosólidos provenientes de la PITAR no poseen características CRETIB ya que cumplen con la NOM-052-SEMARNAT-1993.<sup>38</sup> Algunos parámetros importantes se muestran en la **tabla VI**.

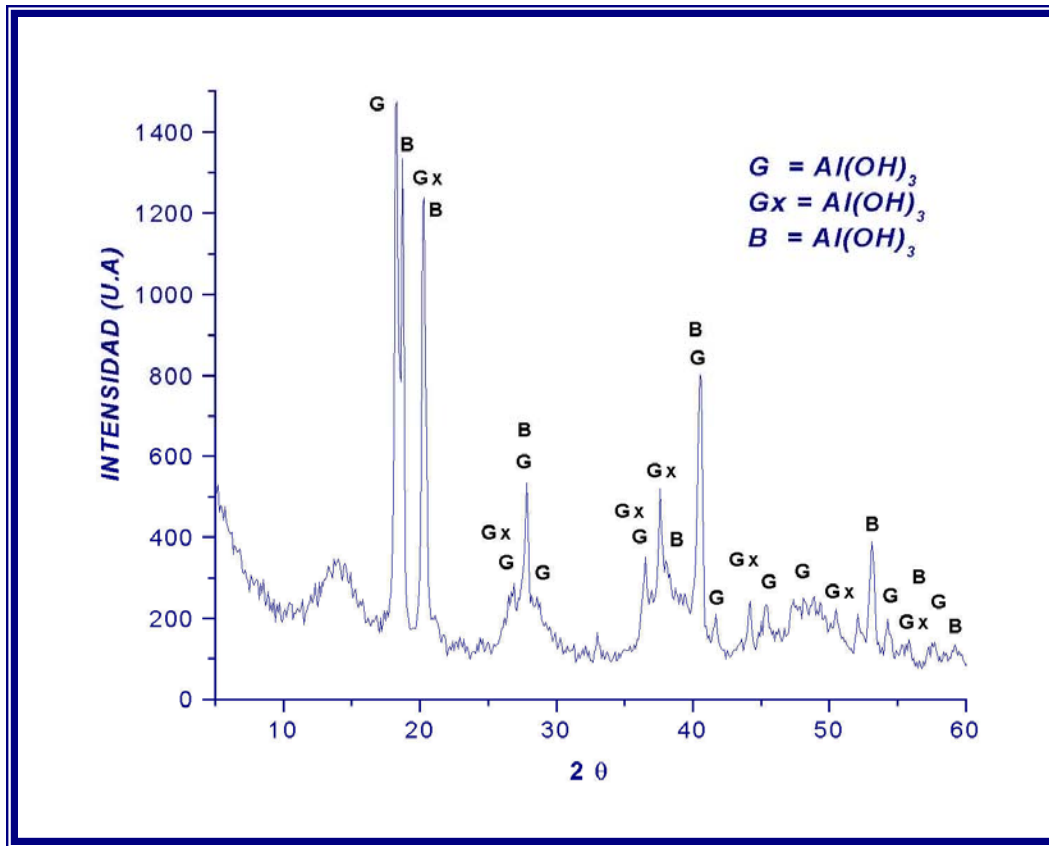
**Tabla V. Composición de Biosólidos**

	<b>Muestra 1</b>	<b>Muestra 2</b>	<b>Muestra 3</b>	<b>L.D</b>
pH (20°C)	8.21	8.32	8.23	
Arsénico (mg/L)	N.D	N.D	N.D	0.1
Bario (mg/L)	N.D	N.D	N.D	0.6
Cromo <sup>+6</sup> (mg/L)	N.D	N.D	N.D	0.1
Niquel (mg/L)	0.23	0.182	0.179	
Plomo (mg/L)	N.D	N.D	N.D	0.1
Etil, metil-cetona (mg/L)	N.D	N.D	N.D	0.7
Fenol (mg /L)	5.2312	3.648	3.309	

Los biosólidos derivados del tratamiento de agua residual son deshidratados a 100-105°C y calcinados a 700°C por 3 hrs. y posteriormente son molidos para homogeneizar el tamaño de partícula.

#### **3.1.2 RESIDUOS DE ANODIZADO**

Con apoyo de Difracción de Rayos X, fue posible identificar los diferentes compuestos presentes en los residuos del proceso de anodizado. Los análisis sobre la muestra previamente libre de humedad y pulverizada muestran que esta conformado principalmente por Al (OH)<sub>3</sub> presente en tres fases; Gibbsita en dos formas cristalinas y Bayerita sintética.



**Figura No. 13 Difractograma de Rayos X del residuo de anodizado**

### **3.1.3 VITRIFICANTES**

Desde el punto de vista estructural, los vitrificantes corresponden a los óxidos formadores de red; los comúnmente utilizados son la sílice, anhídrido bórico y anhídrido fosfórico.

#### **SÍLICE**

Es el vitrificante u óxido formador de red más frecuentemente utilizado para alcanzar el estado vítreo. Las fuentes principales de esta materia prima son el cuarzo, cuarcitas, arenas y areniscas de cuarzo, de origen sedimentario, y la tierra de infusorios.

Se han llegado a identificar hasta veintidós diferentes fases cristalinas de sílice, las más conocidas son: cuarzo, cristobalita, dos de las seis tridimitas, beatita, stishovita y sílice W.

### **3.1.4 FUNDENTES**

La finalidad de este grupo de componentes es favorecer la formación de la fase vítrea, disminuyendo la temperatura de fusión. Los óxidos que así actúan son los modificadores de red y, dentro de ellos son los alcalinos los que ofrecen mejores resultados.<sup>7</sup> La adición de fundentes ocasiona mayor tendencia a la desvitrificación provocando la formación de especies cristalinas estables.

Por consideraciones económicas comúnmente los óxidos fundentes se introducen en el material en forma de carbonatos.

#### **OXIDO DE LITIO**

Su empleo es menos frecuente debido a costos económicos, sin embargo, su incorporación a la mezcla aumenta en gran medida el grado de vitrificación del material favoreciendo así uniformidad de este.

#### **OXIDO DE CALCIO**

Su presencia facilita la desvitrificación, incrementa la resistencia a la erosión y al ataque de los ácidos,<sup>10</sup> además de aumentar la estabilidad química y mecánica del material (lo hace menos quebradizo), por lo que desde el punto de vista funcional actúa como estabilizante, aunque estructuralmente tenga el carácter de modificador de red.

#### **OXIDO DE MAGNESIO**

Este óxido desempeña un papel semejante al óxido de calcio y complementa la acción que este ejerce, mejorando algunas propiedades. Además, este también disminuye la viscosidad del fundido.<sup>10</sup>

### **3.1.5 ESTABILIZANTES**

#### **OXIDO DE ALUMINIO**

La incorporación de alúmina ocasiona un aumento de la resistencia mecánica, mejoramiento de la estabilidad química, elevación de la refractariedad, disminución del coeficiente de dilatación térmica y, consecuentemente, una mejor resistencia al choque térmico. Por otra parte, el  $Al_2O_3$  incrementa potencialmente la viscosidad del fundido.<sup>7</sup>

Dependiendo de la proporción de alúmina que se requiera y de las especificaciones requeridas, se pueden emplear diferentes fuentes de aluminosas naturales o de síntesis.

## FELDESPATOS

Las materias primas que más se utilizan para aportar alúmina en vidrios, cerámicas y vitrocerámicos son los feldespatos que comúnmente aparecen en la formación de rocas y constituyen el 50-60% de la corteza terrestre. La estructura de los feldespatos pertenece al marco de los silicatos, los cuales derivan del  $\text{SiO}_2$ , en ellos los iones  $\text{Si}^{4+}$  son reemplazados por iones  $\text{Al}^{3+}$  y la valencia es equilibrada por iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  o  $\text{Ca}^{2+}$ .

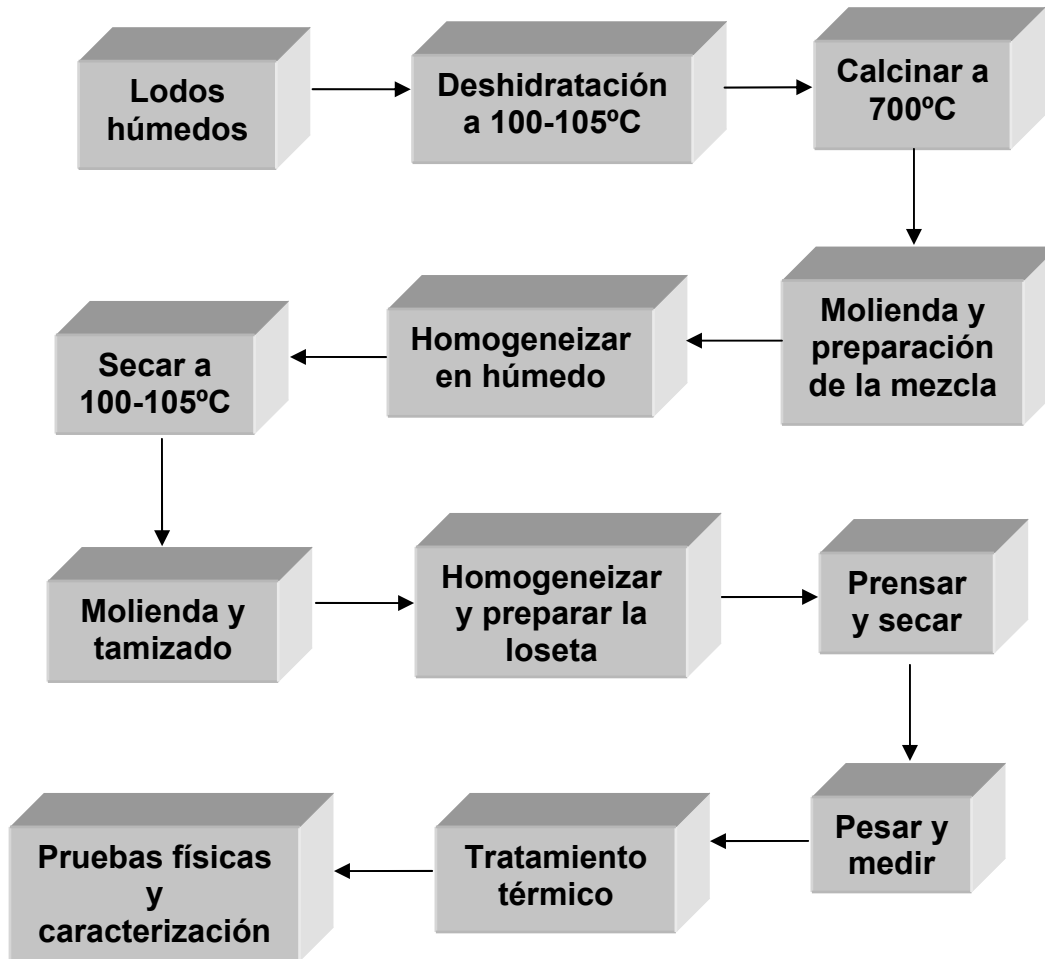
En su estado mineral el feldespato es cristalino y opaco, con un color indefinido entre el gris y el rosa; químicamente es un silicato de aluminio y potasio ( $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-6\text{SiO}_2$ ); al ser calentado, se funde a  $1300^\circ\text{C}$ , se hace vidrioso y, a menos que sea sobrecalentado, mantiene su forma sin redondearse, propiedad conveniente para mantener la forma durante la cocción.

Su uso es recomendable porque son compuestos que funden a temperaturas relativamente bajas y se incorporan fácilmente al material sin producir perturbaciones.

## 3.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se lleva a cabo la selección de tres formulaciones de materiales que involucren en su estructura a los vitrocerámicos de los sistemas  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ , siendo estos los de mayor aplicación en materiales de construcción. Los óxidos utilizados son de grado industrial y como agente secundario se adiciona la ceniza de lodo en cada una de las formulaciones. Además se preparó una segunda serie similar a la anterior a la cual se adiciona residuos de industria de anodizado como fuente de alúmina.

La **Figura 11** muestra un diagrama que describe el proceso de elaboración de los materiales vitrocerámicos.



**Figura No. 14 Diagrama de flujo para la elaboración de losetas a partir de biosólidos y residuos de anodizado**

Se inicia con la deshidratación y calcinación de lodos, posteriormente se homogeneiza el tamaño de partícula para finalmente realizar la mezcla de los demás componentes, prensar y sinterizar el material, aplicando un tratamiento térmico;

1.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  1000 °C/300 min.
2.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  1100 °C/300 min.
3.  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  1100 °C/300 min.

Con el propósito de promover la cristalización se aplica en todos los casos un tratamiento térmico adicional de 900 °C/240 min.

A continuación la **Tabla V** ofrece la relación de óxidos presentes en las diferentes formulaciones y la proporción de residuos adicionados.

**Tabla VI. Composición Química de los Materiales Elaborados (% w/w)**

<b>Material</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
SiO <sub>2</sub>	33	30	40	33	30	40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.5	18	12.5	--	--	--
CaO	--	9.5	--	--	9.5	--
MgO	7	--	--	7	--	--
Li <sub>2</sub> O	--	--	5	--	--	5
Feldespato	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
Ceniza	30	30	30	30	30	30
R. Anodizado	--	--	--	17.5	18	12.5
T (°C)	1100	1100	1000	1100	1100	1000

### **3.3 MÉTODOS**

#### **3.3.1 PARÁMETROS FÍSICOS**

Para determinar la posible aplicación de un material de reciente elaboración es necesario conocer algunas de sus propiedades físicas. Dichos parámetros físicos representan las características de un material evaluadas sin alterar su composición química.

A continuación se describen los parámetros físicos evaluados en los materiales obtenidos.

##### **3.3.1.1 PÉRDIDA DE PESO**

Este parámetro es calculado como la diferencia de peso de la loseta seca antes del tratamiento térmico y el peso posterior a este, expresado en forma de porcentaje.

$$\% \text{pérdida de peso} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

Donde:

$W_1$  = Peso de loseta seca antes del tratamiento térmico

$W_2$  = Peso de loseta seca después del tratamiento térmico

##### **3.3.1.2 PÉRDIDA DE VOLUMEN**

La pérdida de volumen del material es la diferencia entre el volumen de la loseta seca antes del tratamiento térmico y el volumen obtenido después de llevar a cabo la sinterización, expresándolo en forma de porcentaje.

$$\% \text{pérdida volumen} = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100$$

Donde:

$V_1$  = Volumen de loseta seca antes del tratamiento térmico

$V_2$  = Volumen de loseta seca después del tratamiento térmico

##### **3.3.1.3 DENSIDAD**

La Densidad ( $\text{g/cm}^3$ ) nos refiere el grado de compactación del material y la porosidad del mismo, es decir, a mayor densidad menor porosidad disminuyendo así su capacidad de absorción de agua.

### **3.3.1.4 CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE AGUA**

La capacidad de absorción de agua (A) en base a la NMX-C-037-1986, es definida como la cantidad de agua absorbida en litros por unidad de volumen aparente de la pieza en metros cúbicos ( $\text{dm}^3/\text{m}^3$ ).<sup>37</sup> Este parámetro es un indicador usado para estimar el tamaño de poro de las muestras de loseta y con ellos su grado de resistencia para estudios posteriores. Por ejemplo, un tamaño de poro grande se asocia con un incremento en la capacidad de absorción de agua del material.<sup>10</sup>

$$A = \frac{M_{SSS} - M_s}{M_{SSS} - P_a} \times 1000$$

Donde:

A = Volumen de agua absorbida referido al volumen aparente del espécimen en  $\text{dm}^3/\text{m}^3$ .

$M_s$  = Masa seca del espécimen en kg.

$M_{SSS}$  = Masa saturada y superficialmente seca en Kg.

$P_a$  = peso ahogado en kg.

### **3.3.2 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL**

Los diversos aspectos que involucran la caracterización de los materiales están relacionados con la química, la estructura y su morfología. La caracterización química involucra identificar los elementos o compuestos, determinar su abundancia relativa, su composición química, su homogeneidad y la distribución de los elementos dentro del material. El análisis estructural permite identificar las fases presentes en el material y describir el arreglo atómico de varios elementos químicos dentro de las fases, además de obtener información sobre las dimensiones de la celda y el grado de cristalinidad. El estudio de la morfología provee una imagen de la estructura generalmente superficial del material como el tamaño, la forma y la distribución de las fases y de las impurezas, la microporosidad, la naturaleza y la concentración de los defectos, las microfracturas, la rugosidad superficial, entre otras.

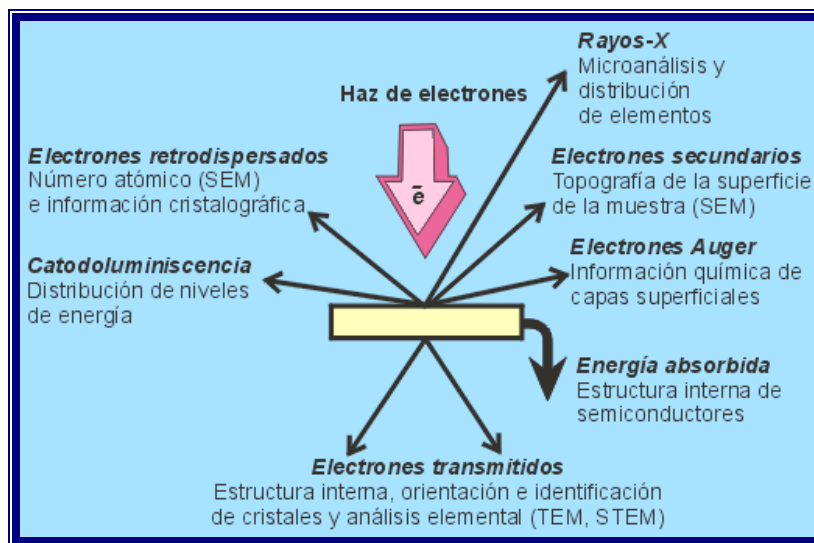
#### **3.3.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)**

##### **MICROSCOPIA ELECTRONICA**

En microscopia electrónica se trabaja siempre en el vacío. Esto se debe a que como se opera con electrones que viajan con una trayectoria prefijada desde la fuente hasta su destino es imprescindible que esta trayectoria no sea desviada por la presencia de átomos o moléculas que no sean las de la muestra a analizar. Por ello la columna debe

estar lo más libre posible de moléculas de gas, esto se consigue con potentes bombas de vacío. Las presiones a las que se trabaja oscilan entre los  $10^{-7}$  y los  $10^{-10}$  bar., es decir, se reduce la presión por debajo de una millonésima parte de la presión atmosférica.

La interacción de los electrones incidentes con la muestra produce una serie de radiaciones secundarias: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, radiación X, electrones Auger, catodoluminiscencia y energía absorbida (por la muestra). La utilización de una u otra nos permite obtener distintas informaciones sobre la muestra.<sup>39</sup>



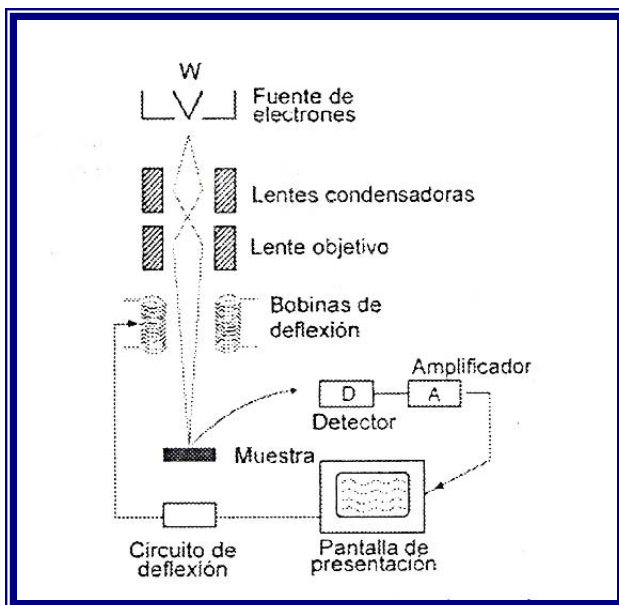
**Figura No. 15 Radiaciones producidas por la interacción de los electrones incidentes con la muestra**<sup>39</sup>

La base de la microscopía electrónica es la utilización como fuente de luz de un haz de electrones acelerados y su focalización sobre la superficie de la muestra mediante unas lentes condensadoras.

#### MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV (50 KeV), sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los *electrones secundarios* y los *electrones retrodispersados*. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra.



**Figura No. 16 Esquema que muestra la columna de electrones de un MEB.** <sup>40</sup>

La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra.

El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de  $1 \text{ mm}^2$  de la muestra y la imagen en la pantalla es de  $100 \text{ mm}^2$ , ésta ha sido ampliada 100 veces.

## **Requisitos de las muestras**

Es fundamental que las muestras que vayan a ser observadas en MEB estén exentas de líquidos y además que sean conductoras.

### **Secado de las muestras:**

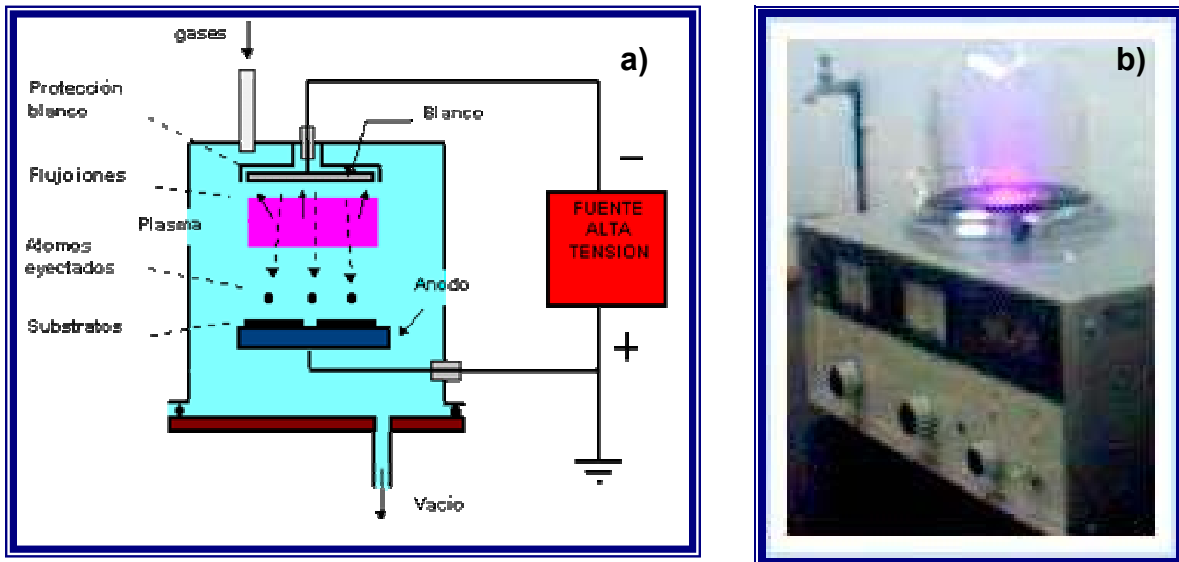
Las muestras que quieran ser investigadas mediante microscopia electrónica de barrido deben secarse antes de introducirlas en el microscopio, de otro modo la baja presión en el mismo causará que el agua (y otros líquidos volátiles) se evapore saliendo violentamente del espécimen y alterando la estructura del mismo. Muestras con una rigidez inherente como metales, rocas, huesos, etc. se pueden secar al aire o en un desecador de vacío sin que su estructura sufra alteración alguna. Sin embargo, las estructuras blandas con un alto contenido en agua se deformarán si se dejan secar al aire ya que las fuerzas de tensión superficial asociadas a la salida del agua causarán daños estructurales. Para evitar los efectos dañinos que las fuerzas anteriormente mencionadas tienen en la estructura de los especímenes secados al aire, durante el proceso de secado debe pasarse el límite entre la fase “líquido-gas”. Entre los métodos que existen para conseguirlo se encuentra el método del punto crítico en el cual el líquido pasa directamente a la fase gas. De este modo las fuerzas de deformación se evitan debido a que el proceso de secado tiene lugar por encima del punto crítico del líquido, donde el límite entre la fase líquida y la fase gas no existe.

### **Recubrimiento de muestras no conductoras:**

Cuando se desea visualizar una muestra en un microscopio electrónico de barrido ésta debe ser conductora ya que, de no ser así, se carga durante la irradiación por una acumulación de carga que desvía el haz electrónico y, como consecuencia de ello aparecen distorsiones en la imagen. Una solución a este problema es recubrir la muestra con una película conductora, de espesor comprendido entre 10 y 25 nm.

Las técnicas empleadas para mejorar la conductividad de las muestras para su estudio al microscopio electrónico de barrido son la evaporación térmica y el recubrimiento por sputtering. Ambas conducen a los mismos resultados pero los mecanismos son distintos.

El proceso de sputtering consiste en bombardear la superficie de un electrodo (blanco) con iones de gases nobles con el objetivo de extraer (evaporar) átomos de dicho electrodo para posteriormente depositarlos sobre un sustrato formando láminas delgadas o recubrimientos de metales puros o aleaciones (**Fig. 16**)



**Figura No. 17 a) Diagrama que muestra el funcionamiento de un sputtering y b) fotografía de equipo.**

La elección del material con el que se va a recubrir la muestra depende fundamentalmente del estudio que se va a realizar. Así, para la observación de imágenes de electrones secundarios el oro y el oro-paladio son los materiales que conducen a los mejores resultados; al ser elementos pesados, producen mayor emisión. Cuando lo que se pretende es realizar un estudio microanalítico es recomendable emplear carbono. El bajo número atómico de este elemento lo hace prácticamente transparente a los rayos X emitidos por la muestra. También se emplean, a veces, aluminio, cromo, etc.

### **3.3.3 ANÁLISIS MINERALÓGICO**

#### **3.3.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

La difracción de rayos X es una herramienta muy útil para la identificación de materiales orgánicos o inorgánicos, minerales, cerámicos, metales, aleaciones, polímeros, etc.; siempre que presente un cierto ordenamiento periódico. Esta identificación se realiza debido a que la fase sólida de cada elemento o compuesto presenta un patrón de difracción característico, siendo este una huella dactilar que identifica dicho material. Esta característica es importante pues permite la

diferenciación de compuestos que presentan la misma composición química pero distinta disposición espacial de los átomos.<sup>40</sup>

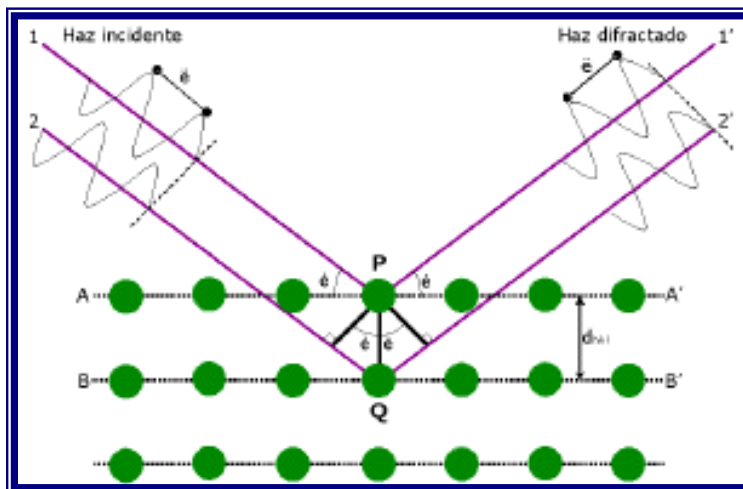
Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos (usualmente se expresa en ángstrom, Å).

Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz origina el fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la **Ley de Bragg** que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado.



**Figura No. 18** fotografía de equipo utilizado.

Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.



**Figura No. 19** Representación de la condición de Bragg para la interferencia constructiva entre dos haces de rayos X que inciden sobre un ángulo  $\theta$ .

# IV RESULTADOS Y DISCUSION

#### **4.1 MATERIALES VITROCERÁMICOS OBTENIDOS**

A continuación se muestran fotografías de los materiales obtenidos (**Fig. 17**), todos ellos son de diversa textura, aspecto y color dada la variedad de las propiedades que ofrecen los óxidos utilizados en la formulación, sin embargo, tienen en común una total homogeneidad del tamaño de partícula.



***Loseta con MgO sin residuo de anodizado  
1100°C/5 Hrs y 900°C/4 Hrs***



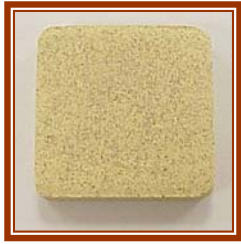
***Loseta con MgO con residuo de anodizado  
1100°C/5 Hrs y 900°C/4 Hrs***



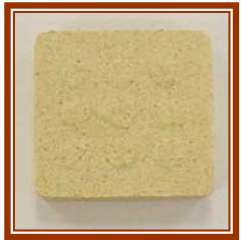
***Loseta con CaO sin residuo de anodizado  
1100°C/5 Hrs y 900°C/4 Hrs***



***Loseta con CaO con residuo de anodizado  
1100°C/5 Hrs y 900°C/4 Hrs***



**Loseta con  $\text{Li}_2\text{O}$  sin residuo de anodizado**  
**1100°C/5 Hrs y 900°C/4 Hrs**



**Loseta con  $\text{Li}_2\text{O}$  con residuo de anodizado**  
**1100°C/5 Hrs y 900°C/4 Hrs**

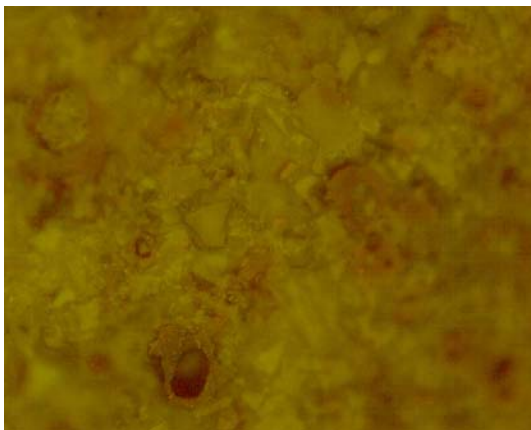
**Figura No. 20** Fotografías de los materiales obtenidos

#### **4.2 IMÁGENES EN MICROSCOPIO ÓPTICO**

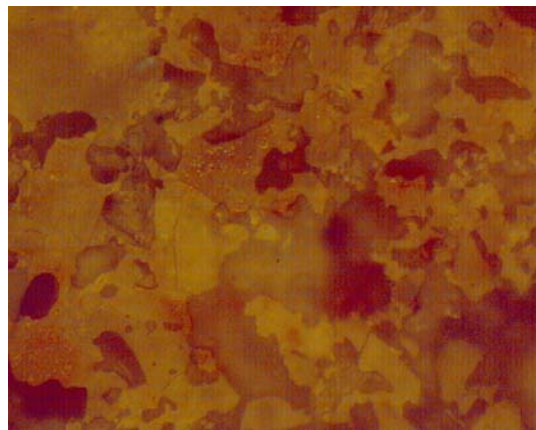
Se analizaron las imágenes en microscopio óptico para obtener información sobre la uniformidad y vitrificación del material.

#### **$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$**

*Sin residuo*



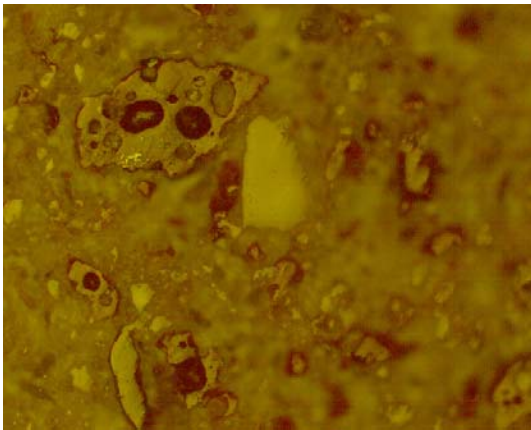
*Con residuo*



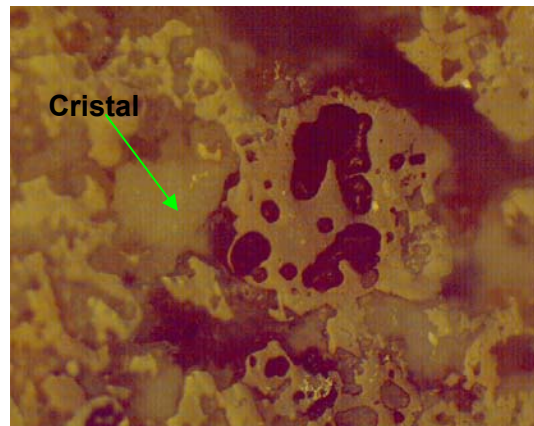
**Figura No. 21** Imágenes en microscopio óptico de materiales con el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

**SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO**

*Sin residuo*



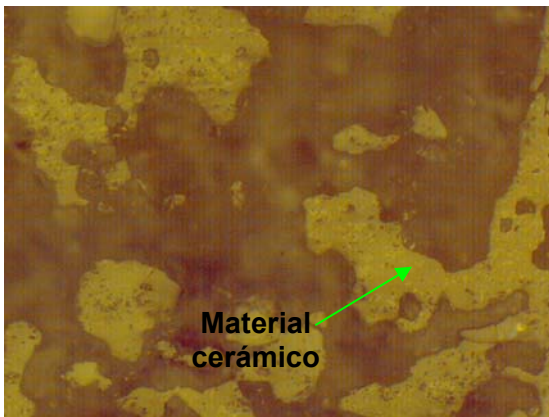
*Con residuo*



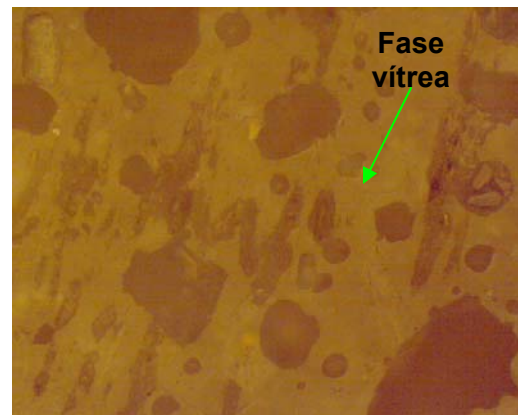
**Figura No. 22** Imágenes en microscopio óptico de materiales con el sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO

**SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O**

*Sin residuo*



*Con residuo*



**Figura No. 23** Imágenes en microscopio óptico de materiales con el sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O

En las fotografías anteriores se observa que la incorporación de residuos del proceso de anodizado incrementa la formación de fase vítrea, es decir, se obtienen materiales más homogéneos, provocando a su vez menor porosidad.

De los materiales obtenidos el que contiene  $\text{Li}_2\text{O}$  es el que presenta mayor uniformidad ya que se observa un notable incremento de fase vítrea y homogeneidad.

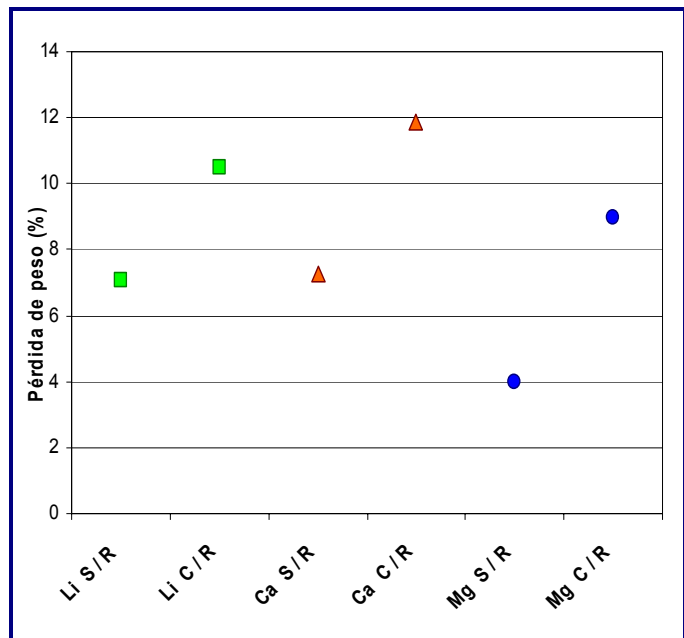
### 4.3 RESULTADOS DE PARÁMETROS FÍSICOS

#### PÉRDIDA DE PESO

Todas las muestras analizadas sufrieron pérdida de peso durante el tratamiento térmico, sin embargo, esta incremento en las muestras a las que se les incorporaron residuos del proceso de anodizado como sustituto de alúmina.

**Tabla VII. Pérdida de peso**

Material	% pérdida de peso
Li sin residuo	7.06
Li con residuo	10.49
Ca sin residuo	7.25
Ca con residuo	11.86
Mg sin residuo	4.00
Mg con residuo	8.98



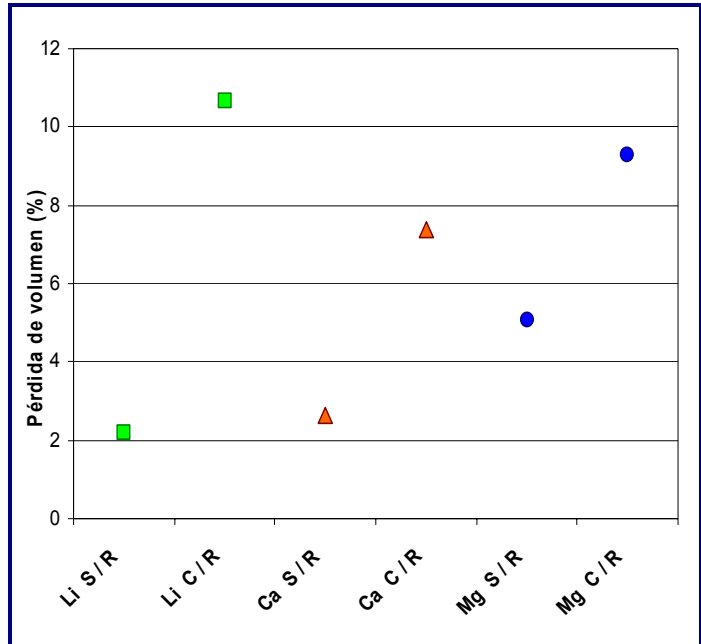
**Figura No. 24 Gráfica que muestra la pérdida de peso de los materiales obtenidos**

## PERDIDA DE VOLUMEN

La pérdida de volumen se asocia al grado de compactación del material, todos los materiales obtenidos sufrieron pérdida de volumen, sin embargo, esta incremento en los materiales que contienen residuos del proceso de anodizado, siendo el mayor porcentaje de pérdida para el que contiene  $\text{Li}_2\text{O}$  (10.67%).

**Tabla VIII. Pérdida de Volumen**

Material	% pérdida de Volumen
Li sin residuo	2.203
Li con residuo	10.670
Ca sin residuo	2.654
Ca con residuo	7.370
Mg sin residuo	5.083
Mg con residuo	9.281



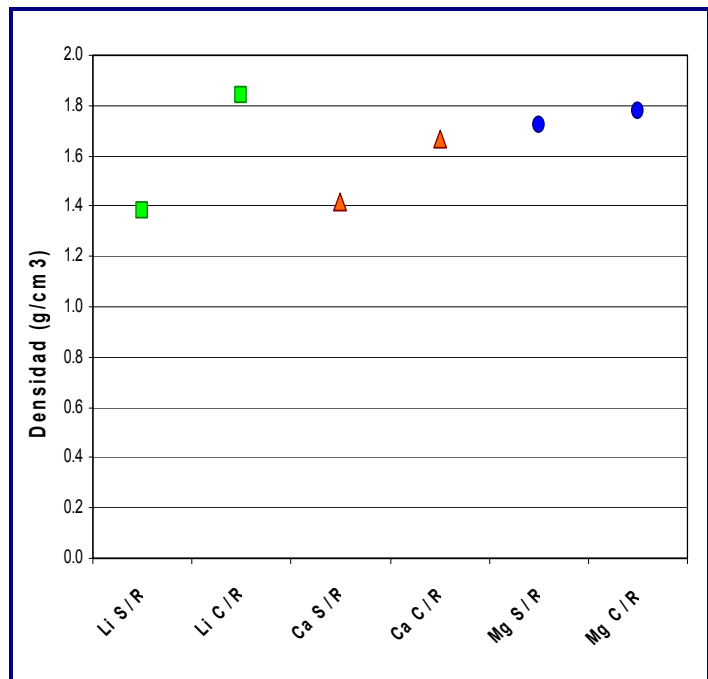
**Figura No.25 Gráfica que muestra la pérdida de volumen de los materiales obtenidos**

## DENSIDAD

Los resultados muestran que la presencia de residuos de anodizado provoca un incremento en la densidad, siendo el mayor valor para la muestra con  $\text{Li}_2\text{O}$  ( $1.84 \text{ g/cm}^3$ ) comprobándose que este material fue el que sufrió mayor compactación.

**Tabla IX. Densidad**

Material	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )
Li sin residuo	1.38
Li con residuo	1.84
Ca sin residuo	1.42
Ca con residuo	1.67
Mg sin residuo	1.72
Mg con residuo	1.78



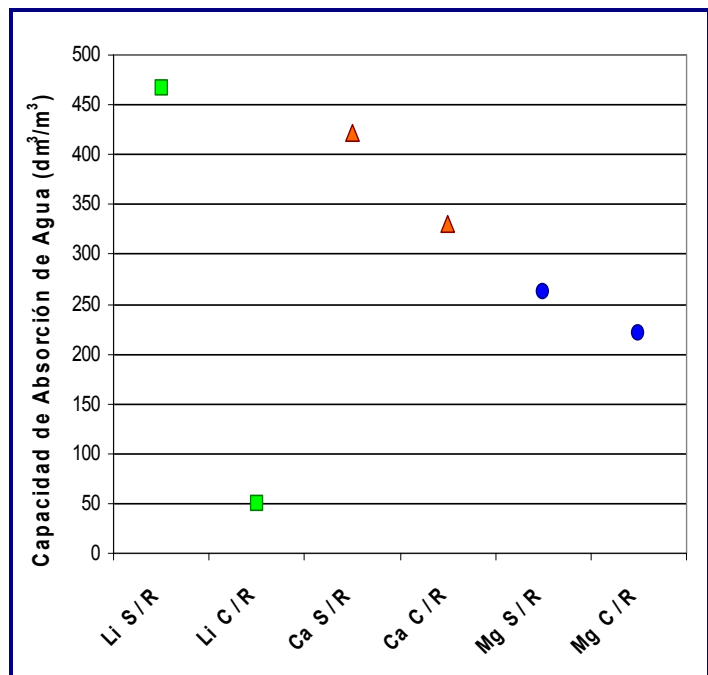
**Figura No.26 Gráfica que muestra la densidad de los materiales obtenidos**

## CAPACIDAD DE ABSORCIÓN DE AGUA

La adición de residuos de anodizado favorece la disminución de este parámetro dado que se obtienen piezas más compactas, es decir, con menor tamaño de poro, con mayor fase vítrea y más homogéneas. El material que incluye  $\text{Li}_2\text{O}$  presenta la menor capacidad de absorción de agua ( $50.192 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ ) esto producto de su mayor compactación y menor porosidad.

**Tabla X. Capacidad de absorción de agua**

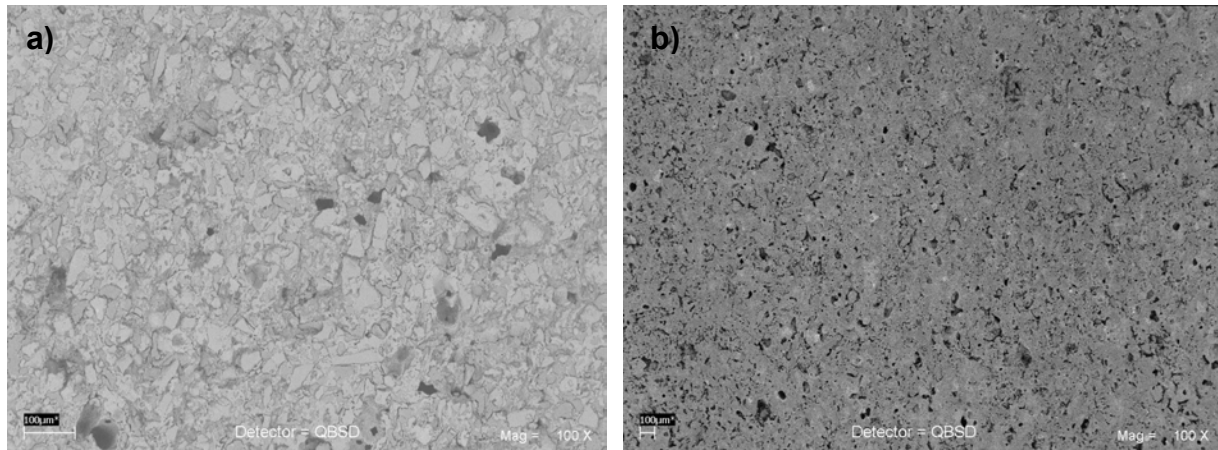
Material	A ( $\text{dm}^3/\text{m}^3$ )
Li sin residuo	466.000
Li con residuo	50.192
Ca sin residuo	421.983
Ca con residuo	329.826
Mg sin residuo	262.572
Mg con residuo	221.340



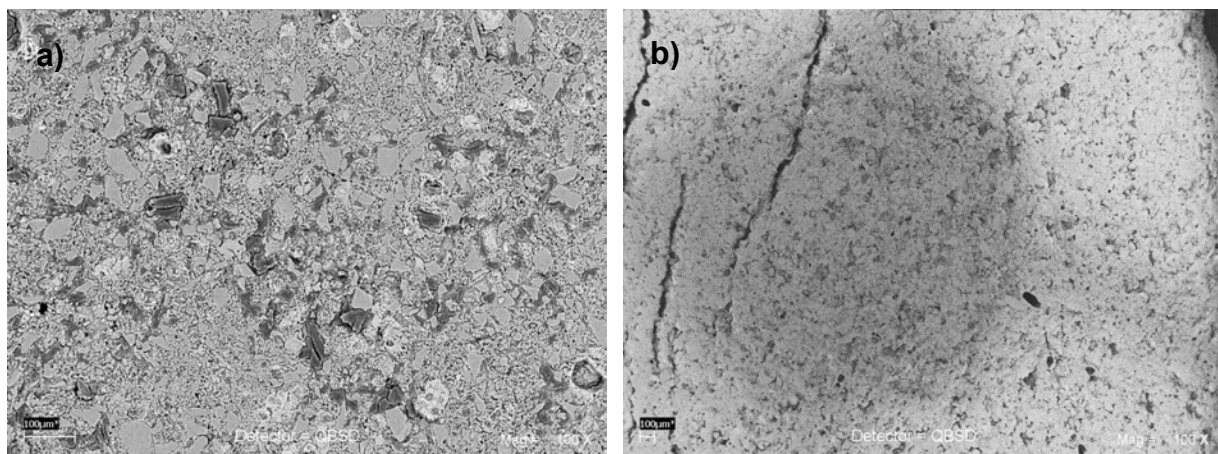
**Figura No.27 Gráfica que muestra la capacidad de absorción de agua de los materiales obtenidos**

#### 4.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

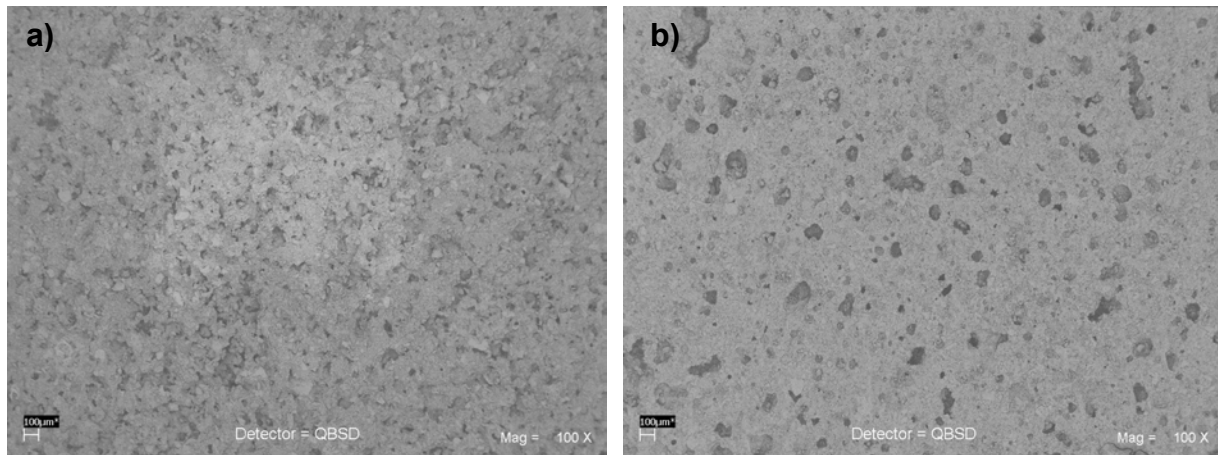
A continuación se muestran las micrográficas de los materiales elaborados obtenidas por Microscopia Electrónica de Barrido.



**Figura No. 28** Micrografías de losetas con MgO: a) sin residuos de anodizado y b) con residuos de anodizado



**Figura No. 29** Micrografías de losetas con CaO: a) sin residuos de anodizado y b) con residuos de anodizado



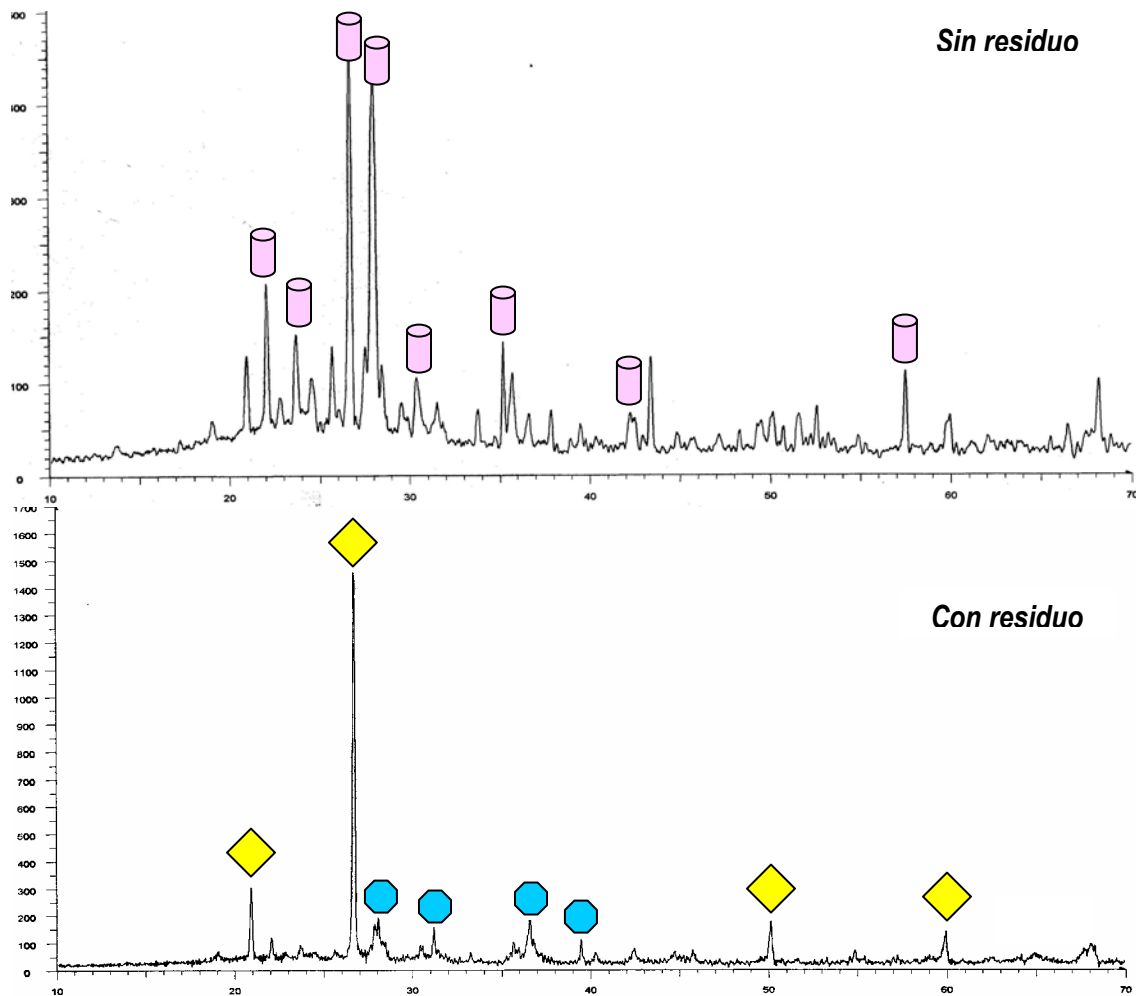
**Figura No. 30 Micrografías de losetas con  $\text{Li}_2\text{O}$ : a) sin residuos de anodizado y b) con residuos de anodizado**

Las micrografías muestran que al adicionar residuos del proceso de anodizado en la formulación de los materiales elaborados se incrementa la homogeneidad de estos y disminuye el tamaño de poro; mostrando mejores resultados el material que contiene litio.




## 4.5 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

Los difractogramas de Rayos X de los materiales obtenidos se comparan a continuación en base al tundente utilizado y a la incorporación del residuo de anodizado,

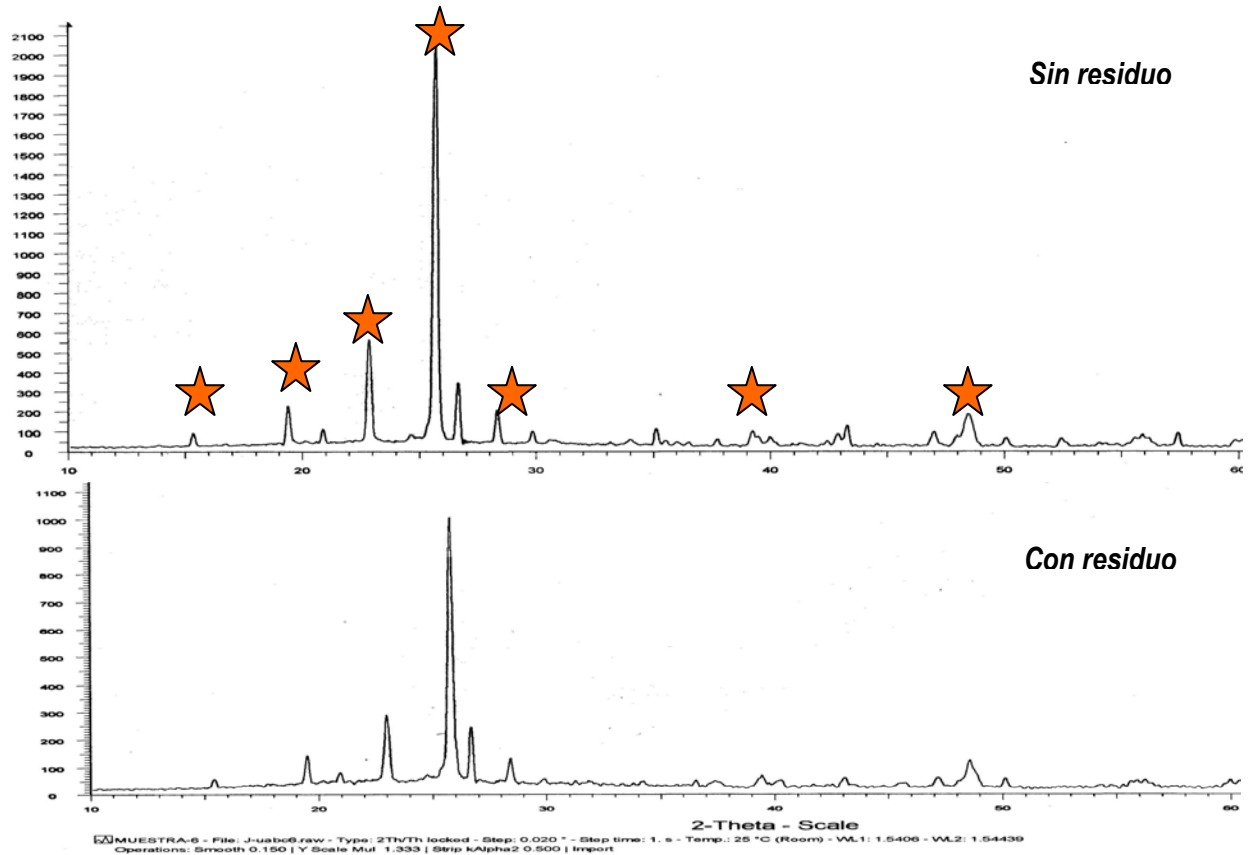
### Comparación de muestras con Mg




**Figura No. 31 Difractogramas de Rayos X de muestras con MgO**

Se observa que la muestra sin residuos presenta fase amorfa y mayor diversidad de fases cristalinas, predominando la Enstatita férrica ( $Mg_{1.01}Fe_{0.99}Si_2O_6$ )  y en la que contiene residuo es evidente el aumento en la uniformidad y la presencia de menor número de fases cristalinas, destacando la Enstatita ( $MgSiO_3$ )  y Cuarzo ( $SiO_2$ ) .

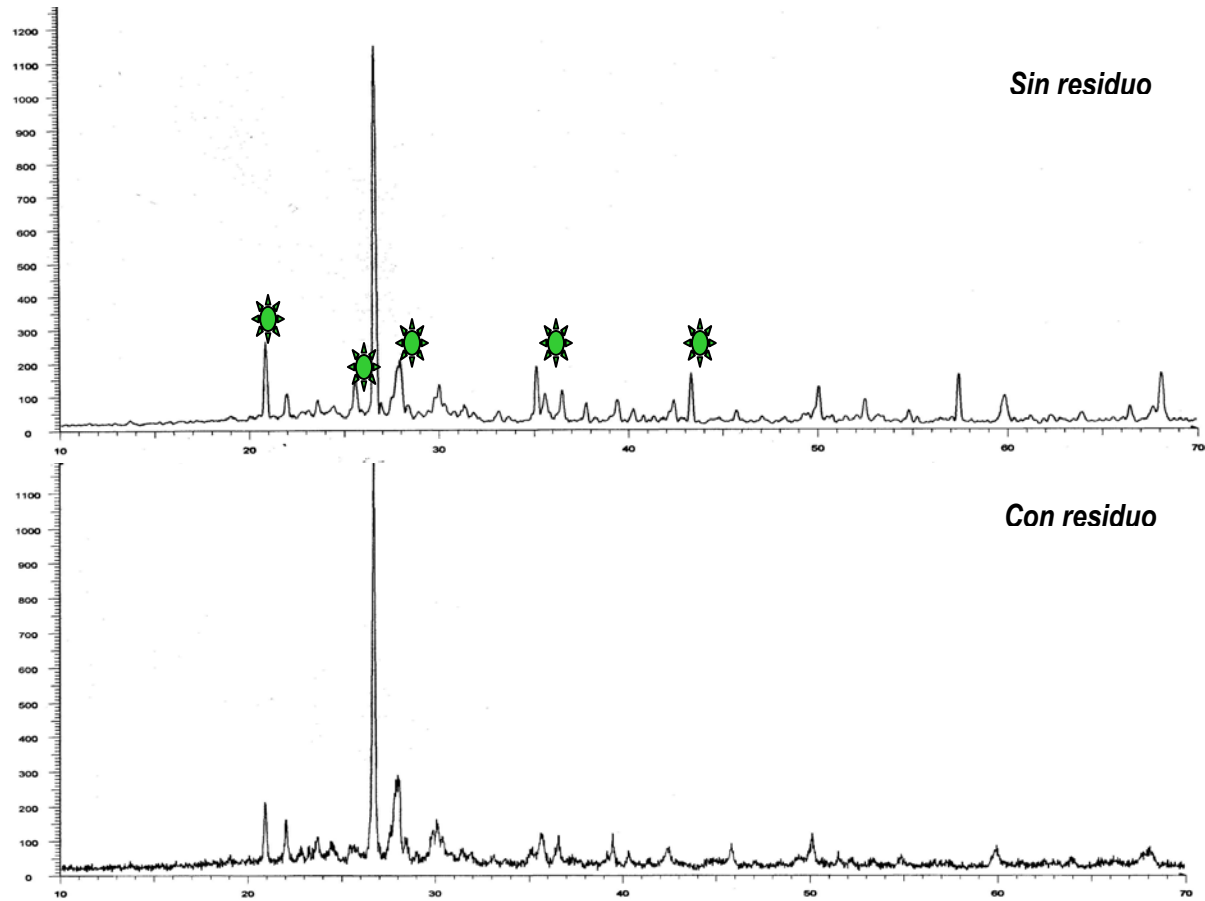
### Comparación de muestras con Li




**Figura No. 32 Difractogramas de Rayos X de muestras con Li<sub>2</sub>O**

En las muestras con litio no hay mucha variación en las fases cristalinas que se presentan con y sin residuos de anodizado ya que la espodumena (LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)  y el cuarzo son las fases predominantes.

### Comparación de muestras con Ca



**Figura No. 33** Difractogramas de Rayos X de muestras con CaO

En las losetas que incluyen CaO la estructura cristalina predominante es la Anorthita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) 

# V CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la investigación muestran que los materiales elaborados en los tres sistemas estudiados, presentan una reacción de sinterización aceptable, es pertinente mencionar que el sistema base es ampliamente utilizado incorporando como agente modificador de red/estabilizante; MgO, CaO y Li<sub>2</sub>O.

Las temperaturas de sinterización fueron seleccionadas en función a los resultados obtenidos ya que el sistema que contiene Li<sub>2</sub>O a una temperatura de 1100°C/5Hrs fundía, perdiendo la forma original, lo que no permitía hacer comparaciones con el resto de los materiales. Para solucionar este inconveniente se disminuyó su temperatura encontrando que a 1000°C/5Hrs se mantenía la forma de la loseta; cabe mencionar que el resto del tratamiento térmico fue igual para todos (900°C/4Hrs).

Se puede apreciar que la introducción de residuo no interfiere en la conformación del material. Durante el proceso de moldeo la presencia de sulfatos e hidróxidos del residuo de anodizado permite llevar a cabo un mejor prensado ya que son aniones con un mayor grado de hidratación que los óxidos.

Después del proceso térmico, es posible el obtener un material con mayor grado de compactación, menor porosidad y por ende con menor capacidad de absorber agua, lo cual permite estimar que dichos materiales presentaran una mayor resistencia al desgaste, lo cual sugiere su posible aplicación en la industria de la construcción como punto de partida, sin descartar el promover su uso en otras disciplinas. Además la incorporación del residuo de anodizado permite mejorar las características microestructurales de los materiales elaborados ya que se observa mayor uniformidad y mejor vitrificación.

Finalmente, podemos concluir que de los materiales elaborados el que presenta mejores características tanto físicas como microestructurales es el elaborado bajo el sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O, ya que muestra mejores propiedades aptas para material de construcción.

## VI BIBLIOGRAFIA

1. <http://www.smcr.fisica.unam.mx/8temasutiles/articulosutiles/Crist%20y%20Ciencia%20de%20Mats.pdf>
2. Enciclopedia didáctica Kirt-otmer.
3. Betejtin, A., Curso de Mineralogía, editorial Pueblo y Educación, La Habana, 1987.
4. <http://www.google.com.mx/search?q=que+son+los+materiales+vitrocer%C3%A1micos&hl=es&lr=&start=30&sa=Ninducidas>.
5. <http://www.cnpml.org/html/archivos/Ponencias/Ponencias-ID65.pdf>
6. Mari, Eduardo A., Los Materiales Cerámicos, Ed. Alsina, Buenos aires, Argentina.
7. Fernández Navarro, J. Ma., El Vidrio, Consejo Superior De Investigaciones Científicas, (2<sup>a</sup> edición), Madrid.
8. McMillan, P. W., Glass-Ceramics, editorial Academic Press, (2<sup>a</sup> edición), New York, London, 1979. pp. 125-146
9. Stookey, S. D.: History of the development of Pyroceram., Resarch Manag., 1958 1, 155-163.
10. Deng-Fong L., et al. (2005). Glazed Tiles Manufactured from Incinerated Sewage Sludge Ash and Clay. Air & Waste Management Association, Taiwan, Republic of china, Vol. 55. pp. 163-172
11. Reynoso Soto E. A., Tesis “Elaboración de Espinela Inversa de Hierro a Partir de un Residuo Industrial”, 2005, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería.
12. Jurado-Egea, J. R.; Owen, H. L: Basalt glass-ceramic correlation with magnetite crystallization. J. Mat. Sci., (1987) 22, 3602-3606.
13. Wastaff, F. E.: crystallization and kinetics of cristobalite. J. Amer. Cer. Soc., (1969) 52, 650-654.
14. Jacodine, R. I.; Study of devitrification of lithium glass. J. Amer. Cer. Soc., (1961) 44, 472-475.
15. Stmad, Z.; “Glass-Ceramic Materials”, Ed. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio, 1986, pp.167-174
16. Tamman G. Y., Hesse W.; “Die abhaugigkeit der visksitat vander temperature bei unterku hiten flussigkeiten”, Z. Anorg. Allog. Chem., 1958, pp. 155-163
17. Eduardo A. Mari; Los Materiales Cerámicos, Ed. Alsina, Buenos Aires, Argentina
18. Guía para el Ciudadano sobre Vitrificación, Environmental Protection Agency, EE.UU.
19. Pelino, M., Cantalini, C., Rincón, J. Ma.; Preparation and Properties of Glass-Ceramic Materials Obtained by Recycling Goethite Industrial Waste, J. Mat. Sci., 1997, Vol. 32, pp. 4655-4660
20. Romero, M., et al. Preparation and Properties of High Iron Oxide Content Glasses Obtained from Industrial Waste, J. European Ceramic Society, 1998, Vol. 18, pp. 153-160

21. Romero, M., et al., Propiedades Magnéticas de Vidrios Obtenidos por Reciclado de Residuos Industriales de Goethita (FeOOH), *Anales de Física*, 1997, Vol. 93[7], pp. 10-14
22. Romero, M., et al., Surface and Bulk Crystallization of Glass-Ceramic in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  System Derived from a Goethite Waste, *J. American Ceramic Society*, 1999, Vol. 82[5], pp. 1313-1317
23. Romero, M., et al., Caracterización Estructural de Vidrios con Altos Contenidos de Óxido de Hierro Obtenidos a Partir de un Residuo de la Hidrometalurgia del Zinc, *Rev. Metal. Madrid*, 1997, Vol. 33[5], pp. 317-323
24. Valenzuela D., Diaz C., Avalos-Borja M., Sinterization of Doping Mullite with Rare Earths Using a Silica Rich Residue From a Geothermal Power Plant, *Engineering Materials*, Paris, 1997 pp. 2284-2287
25. Rincon J.M., Romero M., Diaz C., Balek V. and Malek Z., Thermal Behaviour of Silica Waste from a Geothermal Power Plant and Derived Silica Ceramics, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999, Vol. 56, Bulgaria, pp.1261-1269.
26. Diaz C., Valle-Fuentes F.J., Zayas M.E., Avalos-Borja M., Cordierite Glass-Ceramic from Geothermic Waste, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1999, Vol. 78 [3], USA, pp. 62-64.
27. Diaz C., Valle-Fuentes F.J., Use of Silicon Residue in Ceramic and Glass, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1999, Vol. 78[8], pp. 112-115.
28. Diaz, C. Torres, L. M., Avalos, M.-Borja, Rincon, J. M., Glasses and Glass Ceramics, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1993, Vol.72-[10], pp. 81-82.
29. Diaz C., Gracia H., Zayas M.E., Espinoza F.J., Valle-Fuentes F.J., Producing Optical Glass with Geothermal Waste, *Am Ceram. Soc. Bull.*, 2000, Vol. 79[3], pp. 57-59.
30. Romero M., Rawlings R.D., Rincon J. M., Development of a New Glass-Ceramic by Means of Controlled Vitrification and Crystallisation of Inorganic Waste from Urban Incineration. *J. European Ceramic Society*, 1999, Vol.19, pp. 2049-2058.
31. Romero M., Rincon J. Ma., Musik S., Kozhukharov V., Mossbauer Effect and X-Ray Distribution Function Analysis in Complex  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  Glasses and Glass-Ceramics, *Material Research Bull.*, 1999, Vol. 34 [7], pp.1107-1115.
32. Barbieri L., Lancelloni I., Manfredini T., Queralt I., Rincon J. Ma., Romero M., Desing, Obtainment and Properties of Glasses and Glass-Ceramic from Coal Fly Ash, *Fuel-Elsevier*, 1999, Vol. 78, pp. 271-276.
33. Zayas Ma. E., Espinoza-Beltrán F. J., Romero M., Rincón J. Ma., Preparation and Characterization of New Glasses from the  $\text{Te}_2-\text{CdO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  System, *J. Mat. Sci. Letters*, 1998, Vol.17, pp. 1099-1102.
34. NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección ambiental.- Lodos y biosólidos-especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.

35. Censo Poblacional 2005, INEGI.
36. Ribeiro M. J., et al. Recycling of Al-rich Industrial Sludge in refractory Ceramic Pressed Bodies. *Ceramics International*, Portugal, Vol. 28, pp. 319-326.
37. NMX-C-037-1986, Industria de la construcción-Concreto-Bloques, ladrillos o tabiques y tabicones de concreto-Determinación de la Absorción de Agua.
38. NOM-052-SEMARNAT-1993, Norma Oficial Mexicana, que establece las características de los residuos peligrosos y el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.
39. <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>
- 40.