

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA  
MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



TESIS

***MATERIALES CERÁMICOS ELABORADOS CON  
BIOSÓLIDOS Y RESIDUOS INDUSTRIALES INORGÁNICOS***

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

MARÍA DEL PILAR HARO VÁZQUEZ

TIJUANA, B.C.

MAYO 2008

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

FOLIO No. 215

Tijuana, B.C. 10 DE MARZO DE 2008

C. MARÍA DEL PILAR HARO VÁZQUEZ

Pasante de DOCTORA EN CIENCIAS

Presente

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

Opción TESIS DE DOCTORADO

es propuesto, por el C. DR. GERARDO CESAR DÍAZ TRUJILLO

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

MATERIALES CERÁMICOS ELABORADOS CON BIOSÓLIDOS Y RESIDUOS INDUSTRIALES INORGÁNICOS

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

- I.- MARCO TEÓRICO
- II.- PARTE EXPERIMENTAL
- III.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- IV.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
- V.- BIBLIOGRAFÍA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DE BAJA CALIFORNIA



PROGRAMA DE CIENCIAS  
QUÍMICAS E INGENIERÍA

*Maria Elena Villafuerte*

DRA. MARIA ELENA VILLAFUERTE CASTREJÓN

Asesor

*Rubén Sepúlveda Marqués*

MC. RUBÉN GUILLERMO SEPÚLVEDA MARQUÉS

Sub-Director Secretario

*Gerardo Cesar Díaz Trujillo*

DR. GERARDO CESAR DÍAZ TRUJILLO

Asesor

*Maria Eugenia Pérez Morales*

MC. MARIA EUGENIA PÉREZ MORALES

Directora

*Gracias a Dios por permitirme ser lo que soy.*

*A mi esposo Ismael, mis hijos Ernesto y Osmar  
Porque sin su amor, apoyo, ayuda y comprensión  
no hubiera podido lograrlo.*

*GRACIAS POR CREER EN MÍ.*

*A mi familia y amigos por apoyarme en todo  
momento.*

*A todas esas personas especiales que de una u otra  
manera ayudaron a lograr esta meta en mi vida.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Se contó con apoyo financiero de la **Universidad Autónoma de Baja California a través de la Dirección de Investigación y Postgrado** mediante una **Beca**, dentro de programa de apoyo para investigación, específicamente en **9na. Convocatoria** de UABC, “**Aprovechamiento de lodos de planta de tratadora de agua en formulación de materiales cerámicos**” y **10ma.**; “**Materiales cerámicos y cerámicas-polímero utilizado como matriz de residuos industriales**” por lo cual se desea expresar agradecimiento.

Al **Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México** por el apoyo brindado.

A mis asesores **Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo** y la **Dra. Maria Elena Villafuerte Castrejón** por su ayuda y apoyo incondicional durante la realización del doctorado.

Al **Dr. José A. Chávez Carvayar** por su paciencia y ayuda en todo momento.

Al **Dr. Jose Gúzman** por su paciencia y disposición en la caracterización morfológica por Microscopía Electrónica de Barrido.

A la **Ing. Leticia Baños López** por el apoyo brindado en soporte técnico en la caracterización mineralógica medio de Difracción de Rayos X.

A **Carlos Flores Morales** por la ayuda incondicional brindada en la caracterización por Microscopía Electrónica de transmisión y Microscopía de Fuerza Atómica. **Gracias por tu amistad.**

**Dr. Reyes Gasga, Dr. Federico González Dr. Jaime Santoyo** por su ayuda y consejos.

A **Rosario** por la ayuda brindada dentro y fuera del Instituto de Materiales. **Gracias por tu amistad.**

## Índice de fundamentos

<b>Introducción</b>	v
<b>Lista de tablas</b>	x
<b>Lista de figuras</b>	xiii
<b>Capítulo I: Marco teórico</b>	1
<b>1.1. Escenario de actualidad en la gestión de residuos sólidos</b>	2
1.1.1. Internacional	
1.1.2. Nacional	
1.1.3. Regional	
1.1.4. Local	
<b>1.2. Agua residual</b>	7
1.2.1. Problemática	
1.2.2. Tipo de tratamientos	
1.2.3. Eficacia de los procesos (generación de biosólidos)	
1.2.4. Normatividad	
1.2.4.1. Agua residual	
1.2.4.2. Biosólidos y residuos peligrosos	
1.2.5. Panorámica en la generación de residuos	
1.2.6. Problemática local en la generación de biosólidos	
<b>1.3. Residuos industriales inorgánicos</b>	36
1.3.1. Industria del galvanizado	
1.3.2. Normatividad	
1.3.3. Disposición del residuo	
<b>1.4. Ciencia de los materiales</b>	54
1.4.1. Clasificación de los materiales	
1.4.1.1. Metales	

- 1.4.1.2. Polímeros
- 1.4.1.3. Cerámicas
- 1.4.1.4. Semiconductores
- 1.4.1.5. Materiales compuestos
- 1.4.2. Propiedades de los materiales
  - 1.4.2.1. Propiedades físicas
  - 1.4.2.2. Propiedades químicas
  - 1.4.2.3. Propiedades mecánicas
- 1.4.3. Materiales cerámicos
  - 1.4.3.1. Propiedades y características
  - 1.4.3.2. Clasificación de los materiales cerámicos
    - 1.4.3.2.1. Según su microestructura
    - 1.4.3.2.2. Según el grado de cristalinidad
    - 1.4.3.2.3. En base a su composición química
    - 1.4.3.2.4. Por el tipo de materia prima
    - 1.4.3.2.5. Según porosidad, recubrimiento y color
- 1.4.4. Materiales vitrocerámicos
  - 1.4.4.1. Propiedades de los materiales vitrocerámicos
    - 1.4.4.1.1. Microestructura y porosidad
    - 1.4.4.1.2. Densidad
    - 1.4.4.1.3. Resistencia mecánica
  - 1.4.4.2. Clasificación de los vitrocerámicos
  - 1.4.4.3. Preparación de materiales vitrocerámicos
    - 1.4.4.3.1. Selección y mezcla de materias primas
    - 1.4.4.3.2. Fusión
    - 1.4.4.3.3. Moldeado
    - 1.4.4.3.4. Nucleación y cristalización controlada
  - 1.4.4.4. Proceso vitrocerámico aplicado al almacenamiento y reciclado de residuos industriales.

<b>Capítulo II: Parte experimental</b>	98
2.1. Materiales	99
2.1.1. Introducción	
2.1.2. Preparación de los lotes	
2.1.3. Diseño de las formulaciones	
2.1.4. Proceso	
2.2. Métodos	103
2.2.1. Parámetros físicos	
2.2.1.1. Pérdida de peso	
2.2.1.2. Pérdida de volumen (% compactación)	
2.2.1.3. Densidad	
2.2.1.4. Capacidad de absorción de agua	
2.2.1.5. Resistencia de la superficie vítrea a la acción de los ácidos y bases.	
2.2.2. Caracterización química	
2.2.2.1. Por emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP)	
2.2.2.2. Análisis por PIXE	
2.2.3. Caracterización microestructural	
2.2.3.1. Caracterización microestructural	
2.2.3.1.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	
2.2.4. Análisis mineralógico	
2.2.4.1. Difracción de Rayos X	
<b>Capítulo III: Resultados y discusión</b>	120
3.1. Residuos	121
3.1.1. Biosólidos	
3.1.2. Residuos de anodizado	
3.1.3. Residuos de cobre y estaño	

3.2. Materiales vitrocerámicos.	124
3.2.1. Materiales a base de ceniza de biosólidos a 1000, 1150 y 1200°C durante 4horas	
3.2.1.1. Resultados físicos	
3.2.1.1.1. Resistencia de la superficie vítrea a la acción de los ácidos y bases	
3.2.1.2. Análisis químico	
3.2.1.3. Apariencia macro estructural	
3.2.1.4. Análisis microestructural	
3.2.1.4.1. Microscopia electrónica de barrido	
3.2.1.4.2. Caracterización mineralógica	
3.2.2. Materiales vitrocerámicos a base de ceniza de biosólido a 1000 y 1100°C por 5 horas	
3.2.2.1. Resultados físicos	
3.2.2.1.1. Resistencia de la superficie vítrea a la acción de los ácidos y bases	
3.2.2.2. Análisis químico	
3.2.2.3. Análisis macroscópico	
3.2.2.4. Análisis microestructural	
3.2.2.5. Caracterización mineralógica.	
3.2.3. Materiales a base de ceniza + residuo de Al + residuo Cu-Sn	
3.2.3.1. Resultados físico	
3.2.3.1.1. Resistencia de la superficie vítrea a la acción de los ácidos y bases	
3.2.3.2. Análisis químico	
3.2.3.3. Análisis macroscópico	
3.2.3.4. Análisis microestructural	
3.2.3.5. Caracterización mineralógica	
<b>Capitulo IV: Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>169</b>
<b>Capitulo V: Bibliografía</b>	<b>189</b>

## **Introducción**

A nivel mundial el crecimiento poblacional, la falta de agua y los problemas de contaminación ambiental exigen el tratamiento secundario de las aguas residuales antes de su vertido a aguas superficiales, estuarios, etc.

En todo el mundo se prefiere el proceso de lodos activados en el tratamiento de agua residual. Este proceso a pesar de ser muy efectivo genera una gran cantidad de biosólidos, los cuales debido a la actividad biológica que presentan requieren ser estabilizados, generalmente con la adición de cal. Estos biosólidos presentan un alto contenido de materia orgánica y agua, generando lixiviados al no ser dispuestos adecuadamente donde son depositados, y se han convertido en un foco de contaminación tanto para el suelo como para el aire debido a los malos olores que se producen y al efecto del viento al ser dispersados. Las recomendaciones sobre su reutilización son aplicarlas en suelos agrícolas, en la recuperación de suelos gastados, como composta, incinerarlos o verterlos al mar, lo cual en Europa está prohibido. Para decidir cuál de estos métodos usar se debe tener en cuenta la calidad de los biosólidos ya que si estos provienen del tratamiento de aguas residuales industriales o de una mezcla de agua residual doméstica e industrial pueden ser considerados como residuos peligrosos por su gran contenido de metales y sustancias tóxicas.

En la ciudad de Tijuana el problema se ha agravado debido a la gran velocidad de crecimiento de la población y a los residuos generados por la Planta Internacional de Tratamiento de Agua Residual (PITAR), la cual está ubicada en San Isidro Ca. Sin embargo esta planta trata agua de nuestra ciudad y los lodos generados son depositados en un confinamiento a cielo abierto en Punta Bandera, cerca de la planta de tratamiento con el mismo nombre, siendo ésta la que más lodos aporta de todos los recibidos en el confinamiento. Si a estos biosólidos le sumamos la cantidad de residuos industriales inorgánicos generados por las empresas de platinado, de las cuales en nuestra ciudad existe un gran número de ellas, el problema se agrava aún más, ya que estos residuos están clasificados como

residuos peligrosos y la empresa generadora debe pagar por su disposición en confinamientos autorizados por SEMARNAT, los cuales en la Republica Mexicana sólo existen dos, y en ellos no sólo se depositan éstos sino todos aquellos que son considerados residuos peligrosos.

La necesidad de evitar más problemas de contaminación y la falta de espacios ha llegado a generar una conciencia no sólo en nuestra región sino en el mundo, proponiendo algunas alternativas de reutilización, minimizando la cantidad de residuos generados y estos, a su vez, utilizarlos como subproductos o materia prima en la fabricación de un material nuevo con propiedades específicas, para su uso en construcción, cementos, materiales cerámicos y vitrocerámicos, ayudando a su vez a disminuir los costos.

Los residuos que se desean incorporar a la matriz cerámica deben ser insolubles y compatibles con los otros componentes, para asegurar que el material cerámico elaborado cumpla con las características deseadas, ya sea dureza, porosidad, resistencia mecánica, baja capacidad de absorción de agua, etc.

Se prefieren las matrices cerámicas ya que poseen ventajas como el tener mayor estabilidad termodinámica y una mayor resistencia al calor que las matrices vítreas, las cuales con las condiciones iniciales de altas temperaturas y largo tiempo de almacenaje podrían cristalizarse al menos en parte. La cristalización incontrolada puede causar, muy probablemente, una pérdida de dureza y de integridad, debido a la formación de micro grietas y efectos de cambio de volumen.

Estas matrices cerámicas deben tener la capacidad de atrapar o encapsular los metales, que le dan el carácter tóxico a los residuos y a su vez cumplir con los requisitos marcados por la normatividad en cuanto a sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas.

Este material cerámico tendría una aplicación específica con valor comercial, ayudando así, a reducir la cantidad de residuos a disponer y disminuyendo costos de los procesos que los generaron.

### Problema de investigación

**“Aprovechamiento de cenizas de biosólidos de la planta binacional de tratamiento de agua residual (PITAR) y residuos de industrias de galvanoplastia para la elaboración de nuevos materiales cerámicos y vitrocerámicos.**

### Justificación

El aumento constante en la población en la ciudad de Tijuana, Baja California, (1, 410,687 habitantes según INEGI Censo 2005) genera a su vez un incremento en el consumo de agua potable y en el caudal de agua residual a tratar. En la ciudad existen doce plantas de tratamiento de agua residual, en Playas de Rosarito cuatro y la PITAR en San Isidro California, todos los biosólidos generados son colocados en el mismo confinamiento incrementando día a día el volumen de lodos a tratar.

El aumento de la industria de galvanoplastia y metal-mecánica en nuestra ciudad genera una gran cantidad de residuos inorgánicos producto del tratamiento de sus aguas de proceso, los cuales deben ser manejados y confinados como residuos peligrosos (en base a la NOM-052-SEMARNAT-2005), lo cual aumenta los costos de sus productos al tener que pagar por su disposición.

El alto contenido de metales que contienen estos residuos pueden ser utilizados como materia prima para la elaboración de nuevos materiales y de esta manera disminuir su toxicidad.

Para lograr este fin, los metales que le confieren esta característica de toxicidad, son inmovilizados en matrices cerámicas y vitrocerámicas, las cuales pueden ser usadas para la elaboración de materiales para construcción como son cemento, ladrillos, losetas o baldosas. Debido al contacto que tendrán estos materiales con los seres humanos es necesario cumplir con la normatividad estipulada para asegurarse que no presenten efectos adversos a la población. Los sistemas cerámicos principalmente utilizados son  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-(MgO-Li}_2\text{O)}$  y los residuos adicionados actúan 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. Los residuos inorgánicos son modificados 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  $\text{TiO}_2$ .

Esta investigación ayuda a disminuir la cantidad de residuos que requieren ser confinados brindando una alternativa para su reuso y de esta manera disminuir costos en el manejo y disposición y problemas de contaminación.

## **OBJETIVOS**

### 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 incorporar residuos industriales inorgánicos y evaluar el efecto ocasionado en los sistema 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  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .

### Objetivos específicos

1. Caracterizar los residuos (análisis químico, difracción de Rayos X).
2. Elaborar materiales vitrocerámicos utilizando como materia prima la ceniza de los biosólidos.
3. Utilizando la formulación anterior, incorporar residuos industriales inorgánicos para elaborar nuevos materiales vitrocerámicos, que contenga fases cristalinas afines a componentes presentes en los residuos para que, de esta forma, incluirlos dentro de la red cristalina y eliminar su carácter contaminante del medio.
4. Analizar y evaluar el efecto toxicológico originado por la incorporación de residuos.
5. Proponer la posible aplicación tecnológica de los materiales obtenidos.

## LISTA DE TABLAS

Número	Nombre	Página
1	Residuos sólidos urbanos por tipo de localidad.	7
2	Tipo de agua residual de acuerdo a su origen.	10
3	Parámetros que determinan los contaminantes en el agua residual.	10
4	Procesos utilizados en el tratamiento de agua residual.	13
5	Generación de materia orgánica en zona urbana e industrial.	14
6	Lodos generados en el tratamiento de agua residual en España	14
7	Normatividad aplicable a agua residual.	15
8	Normatividad aplicable a residuos y lodos de tratamiento de agua residual.	16
9	Límites máximos permisibles de metales pesados en biosólidos.	18
10	Límites máximos permisibles de patógenos y parásitos en biosólidos.	19
11	Alternativas de uso de los biosólidos según su clasificación.	19
12	Cantidad de residuos generados mundialmente.	20
13	Valores límite de concentración de metales pesados en los suelos.	25
14	Sistemas utilizados para la remoción de olores en tratamiento de agua residual y su eficiencia.	27
15	Costo relativo de las tecnologías empleadas para el control de olores.	28

---

16	Características fisicoquímicas de los lodos obtenidos en plantas depuradoras de Nicaragua.	30
17	Concentración de metales en los lodos de plantas depuradoras de diferentes países.	32
18	Norma Oficial Mexicana 052-ECOL-1993.	48
19	Número de instalaciones disponibles para residuos sólidos urbanos del 2001 al 2005.	51
20	Volumen de residuos sólidos urbanos dispuestos en Baja California y a nivel nacional del 2001 al 2005.	51
21	Propiedades de los materiales.	68
22	Clasificación en base a su composición química.	74
23	Productos cerámicos.	75
24	Clasificación según porosidad y recubrimiento.	76
25	Clasificación de vitrocerámicos de acuerdo a la fase cristalina presente.	87
26	Efecto de la temperatura en materiales con óxido de calcio y magnesio.	100
27	Composición química de los materiales elaborados (% peso).	100
28	Composición de materiales conteniendo residuo de cobre y estaño.	101
29	Composición de biosólidos de la planta de tratamiento PITAR.	121
30	Parámetros físicos obtenidos para los materiales vitrocerámicos a diferente temperatura de sinterización.	126
31	Fases cristalinas presentes en el material.	137
32	Resultados de los parámetros físicos obtenidos para los diferentes sistemas	140

---

33	Composición elemental de los materiales obtenidos expresadas como porcentaje en peso.	142
34	Resultados de los parámetros físicos obtenidos en las diferentes muestras.	157

---

## LISTA DE FIGURAS

Número	Nombre	Página
1	Empresas generadoras y volumen de residuos manifestados en el 2000.	5
2	Imágenes del relleno sanitario de biosólidos en Punta Bandera.	9
3	Diagrama de generación de residuos.	37
4	Clasificación de los diferentes residuos peligrosos en la industria manufacturera (cifras en toneladas anuales).	39
5	Clasificación de las cinco regiones generadoras de residuos peligrosos en México.	40
6	Distribución porcentual de residuos generados a nivel nacional por regiones.	41
7	Generación de residuos peligrosos en los estados de la frontera norte de México (1994-1997).	42
8	Residuos peligrosos: lodos (1997).	43
9	Empresas de recolección y transporte de RP en los estados de la frontera norte de México (1998).	44
10	Relación de empresas de almacenamiento de RP en los estados de la frontera norte de México (1998).	44
11	Relación de empresas de reciclaje de RP en estados de la frontera norte de México (1998).	45
12	Ubicación de los centros de manejo integral de residuos peligrosos aprobados.	53
13	Contribución de varias disciplinas a la ciencia de materiales.	55

14	Diagrama de clasificación de los materiales.	56
15	Aplicaciones de los materiales.	57
16	Aplicaciones de los polímeros.	58
17	Aplicaciones de las cerámicas.	58
18	Semiconductores utilizados en la industria.	59
19	Aplicaciones de los materiales compuestos.	61
20	Esquema de la oxidación del hierro.	65
21	Interacción de la ciencia de la cerámica con otros campos de la ciencia.	69
22	Representación gráfica de un óxido $M_2O_3$ : a) estructura cristalina, b) estructura amorfa.	73
23	Grupos cerámicos ordenados en función del tipo de estructura mayoritaria.	73
24	Proceso de Vitrificación.	94
25	Procedimiento de elaboración y análisis de losetas vitrocerámicas.	102
26	Componentes de un sistema PIXE.	107
27	Radiaciones producidas por la interacción de los electrones incidentes con la muestra.	110

28	Esquema que muestra la columna de electrones de un MEB.	112
29	a) Diagrama que muestra el funcionamiento de un sputtering y b) fotografía de equipo.	114
30	Fotografía del equipo de Rayos X utilizado.	115
31	Generación de Rayos X de Cu, ( $K\alpha$ ). Un electrón 2P cae en un espacio vacío 1S y el exceso de energía es liberado como Rayos X.	116
32	Derivación de la ley de Bragg para difracción de Rayos X.	117
33	Interferencias presentes en la interacción de un haz sobre una red cristalina.	118
34	Difractograma de Rayos X para la ceniza de los biosólidos.	122
35	Especro de (MEB/EDS) que muestra la composición elemental de las cenizas de biosólidos.	123
36	Difractogramas de Rayos X del residuo de anodizado.	123
37	Difractogramas de Rayos X del residuo de cobre y estaño.	124
38	Efecto de la temperatura de sinterización en los parámetros fisicoquímicos para: a) sistema con CaO y b) sistema con MgO.	127
39	Fotografías de recortes de las losetas obtenidas a diferentes temperaturas de sinterización	129
40	Imágenes de microscopio óptico con aumentos de 50X, de las muestras sinterizadas a las diferentes temperaturas para ambos sistemas.	130
41	Micrografías (MEB) de materiales obtenidos a diferentes tratamientos térmicos: a) $SiO_2-Al_2O_3-CaO$ y b) $SiO_2-Al_2O_3-MgO$	131-132

42	Micrografías de barrido para los sistemas a 1150°C/4h: a) SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO y b) SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO.	134
43	Difractogramas de Rayos X del material vitrocerámico SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO a 1150 y 1200 °C.	135
44	Difractogramas de Rayos X del material vitrocerámico SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO a 1150 y 1200 °C.	136
45	Resultados de los parámetros físicos obtenidos para los diferentes sistemas.	138
46	Gráfico que muestra el comportamiento de los parámetros físicos de los materiales.	140
47	Gráfico que muestra la composición química elemental analizada por PIXE de los materiales obtenidos.	143
48	Imágenes de microscopio óptico para los diferentes materiales vitrocerámicos.	144-145
49	Micrografías de barrido para los diferentes materiales vitrocerámicos.	147-152
50	Difractogramas del material vitrocerámico obtenido: a) sistema SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O, b) sistema SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO y c) sistema SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO.	154
51	Fotografía de las losetas obtenidas, 1A , 3A y 5A con 10 %p de residuo de Sn-Cu y 2A, 4A y 6A con 20 % de residuo.	156
52	Gráfico que muestra el comportamiento de los parámetros físicos de los materiales.	157
53	Imágenes de microscopio óptico (100X) para los diferentes materiales vitrocerámicos.	159
54	Micrografías de barrido para los diferentes materiales vitrocerámicos con residuo de Cu-Sn.	161-166
55	Difractogramas de Rayos X de los materiales obtenidos: a) sistema SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O, b) sistema SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO y c) sistema SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO.	167-168

# CAPITULO 1

## MARCO TEÓRICO

## **1.1. Escenario de actualidad en la gestión de residuos sólidos**

### **1.1.1. Internacional**

La gestión de residuos será probablemente el problema medioambiental más importante del siglo XXI. A medida que las sociedades se industrializan se genera, como resultado de las distintas actividades, una serie de residuos que requieren una solución medioambiental y económicamente aceptable, siendo éste uno de los mayores retos tanto de las administraciones públicas como del sector privado. Por eso actualmente se fomentan las actividades de gestión de residuos, aumentando la importancia a la minimización, reutilización, reciclado, otras formas de valorización y finalmente la eliminación, siendo ésta la menos deseable.

En España en los últimos años, como consecuencia de la aplicación de la Directiva Europea 91/271/CEE, se ha incrementado notablemente la producción de los lodos de planta de tratamiento de agua residual debido a que se obligó a depurar sus aguas residuales, antes del 31 de Diciembre del año 2000, a las poblaciones con más de 15,000 habitantes y, antes del 31 de Diciembre del año 2005, a poblaciones más pequeñas (entre 2,000 y 15,000 habitantes).

En la actualidad, tanto la legislación europea como la española, contemplan la posibilidad del uso de estos lodos en la agricultura. La aplicación de lodos con destino agrícola está regulado por la Directiva del Consejo de 12 de junio de 1986 relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depurados en agricultura, y fue transpuesta al estado español mediante el Real Decreto 1310/1990, del 29 de octubre de 1990, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario y cuyo desarrollo se realizaron mediante la Orden del 26 de octubre de 1993, sobre utilización de lodos de depuración en este sector. Estas normas principalmente se centran en la limitación por la presencia de metales pesados en los lodos y suelos para la aplicación de lodos de depuradora, sin especificar ningún otro criterio como dosis fertilizante o formas de almacenamiento en campo.

En principio esta posibilidad de utilización se centra en lodos de depuradoras urbanas y agroindustriales, ya que estas tienen una composición similar, siempre y cuando cumplan con los límites fijados sobre metales pesados en la legislación actual. Debido a esto, la empresa que gestiona la depuradora debe velar por la generación de un lodo de calidad, con un contenido lo más bajo posible en este tipo de metales pesados, y teniendo en cuenta que la legislación en preparación va encaminada al establecimiento de límites y requisitos más restrictivos para su utilización agrícola. Cualquier lodo que supere estos límites sólo tendrá la incineración y el vertedero como alternativas de eliminación, las cuales son menos viables desde un punto de vista económico, social y medioambiental.

Hay que señalar que la utilización en el sector agrario es la alternativa prioritaria, tal como se indica en el Plan Nacional de Lodos de Depuradoras de Aguas Residuales 2001-2006. (art. 1.3.). Según este Plan la producción estimada de lodos de EDAR para la comunidad autónoma de Galicia se estima en 90,000 ton materia seca/año y está previsto según este plan que el 40 % se destine a uso agrícola y conservación de suelos no computados, el 25 % a lodos computados, 20 % a incineración con recuperación de energía y un 15 % a destino vertederos.

Por último cabe destacar que existen dos normativas estatales que afecta a la aplicación de biosólidos, como son el Real Decreto 824/2005, del 8 de julio, sobre productos fertilizantes, que rige el uso de lodos de depuración y otros biosólidos en la elaboración de fertilizantes orgánicos y su comercialización. Y la directiva 91/676/CEE, transpuesta a la legislación española mediante el Real Decreto 261/1996, sobre la protección de las aguas producidas por los nitratos procedentes de las fuentes agrarias, y en base al cual se desarrolla el Código de Buenas Prácticas para Galicia.<sup>1</sup>

### 1.1.2. Nacional

Entre 1989 y 1996 se estimó, a partir del análisis de los manifiestos de generación de 3000 empresas recibidos por el Instituto Nacional de Ecología (INE), que para 1996 la generación total de residuos peligrosos era de 2 074 287.63 toneladas. Los datos anteriormente mencionados, eran sólo estimaciones aleatorias utilizadas como marcos de referencia, ya que no se contaba con suficiente infraestructura y coordinación entre los sectores implicados en el cálculo del total de residuos peligrosos generados.

Con el objeto de actualizar, validar y completar los bancos de información, el INE inició en 1998 la tarea de recabar y sistematizar los datos sobre el volumen total de residuos peligrosos generados partiendo del total de empresas que presentan sus manifiestos de generación de residuos. A partir del 2000, y debido a una reorganización interna de la SEMARNAT, dicha tarea fue retomada por la Subsecretaría de Gestión para la Protección Ambiente, en ese entonces a través de la Dirección General de Manejo Integral de Contaminantes; actualmente está bajo la responsabilidad de la Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas<sup>2</sup>.

Para efectuar dicho análisis se depuró y organizó la información contenida en los manifiestos mencionados:

- Se homogeneizaron las unidades (litros, metros cúbicos, kilogramos, piezas, tambos y cajas), mediante factores de conversión que permitieron traducirlas en toneladas.
- Se agruparon los residuos en grupos y subgrupos, con base en sus características físicas, químicas, corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables, biológico-infecciosas, así como también de acuerdo con los procesos que los generan.
- Se agruparon a las empresas generadoras de acuerdo con el sector, subsector y giro industrial correspondiente, así como con su distribución geográfica.

Los manifiestos que contenían información incompleta o imprecisa no fueron tomados en consideración al realizar el análisis. Cabe señalar que hasta el año 2000, alrededor de 27,280 empresas han manifestado la generación de residuos peligrosos, arrojando un total para ese año de 3 705 846.21 toneladas. Como se muestra en la figura 1, este conjunto de empresas manifiesta la generación de poco más de tres millones y medio de toneladas al año; queda por determinar cuánto generan las empresas aún no registradas<sup>2</sup>. De acuerdo con los Censos Económicos 1999 que realizó el INEGI, existen 342 659 industrias manufactureras de las cuales el 99.1 % son micro, pequeñas y medianas. Por tal razón, además de algunas experiencias internacionales, se considera que el volumen de residuos que queda por manifestar no puede ser significativamente superior al ya manifestado por los grandes generadores. La situación anterior es de esperarse que se mantenga en años más recientes, pues conforme a los Censos Económicos 2004, de las 328 778 industrias manufactureras reportadas, las micro, pequeñas y medianas siguen representando el mismo porcentaje, 99.1<sup>3</sup>.



**Figura 1. Empresas generadoras y volumen de residuos manifestados en el 2000.**

### **1.1.3. Regional**

Del total de las empresas que manifiestan la generación de residuos peligrosos (estadísticas INEGI) a Baja California le corresponden para el año 2000 sólo 2359 con un volumen de residuos generados de 33523.00 toneladas anuales, lo cual corresponde a un 0.68% del volumen total generado a nivel nacional. La capacidad instalada para tratamiento es de 20,600 ton/año en 2 empresas, para reciclaje 874 ton/año en 4 empresas, reuso 259 ton/año en una empresa y para incineración y confinamiento 0 empresas; dando una capacidad total de 21,733 ton/año en 7 empresas<sup>4</sup>.

SEMARNAT reporta para esta región una generación de residuos sólidos urbanos de 940.97 miles de toneladas en el año 2000 de un total nacional de 30,733.27 miles de toneladas lo cual corresponde al 3.06% mientras que para el 2004 la generación nacional fue de 34,602 miles de toneladas y para Baja California de 1,131.5 miles de toneladas equivalente al 3.27% de la generación nacional en este año.

En cuanto a disposición de residuos sólidos urbanos en el año 2000, para Baja California se reportan 793 miles de toneladas en lugares de entierro y para el 2005 1125 miles de toneladas, mientras que para sitios no controlados y reciclaje en el 2000 se reportaron 148 miles de toneladas y en el 2005 sólo 51 miles de toneladas. Dentro de los lugares de entierro se incluyen rellenos sanitarios y rellenos de tierra controlados.

Disposición se refiere al depósito permanente de los residuos sólidos tanto en sitios habilitados total o parcialmente para minimizar los impactos negativos a la salud pública y al ambiente, en este caso hay rellenos sanitarios, rellenos de tierra controlados así, como en sitios no controlados. No todo lo que llega a estos sitios lo hace a través de los servicios municipales de recolección, por ello los totales de recolección no coinciden<sup>5</sup>.

### **1.1.4. Local**

En base a los datos publicados por SEMARNAT en cuanto a la generación de residuos sólidos urbanos, sin especificar ciudades<sup>5</sup>, en la tabla 1 se muestran.

Tabla 1. Residuos sólidos urbanos por tipo de localidad

GENERACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS POR TIPO DE LOCALIDAD						
(Miles de toneladas)						
	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Zonas Metropolitanas	13,541.50	13,844.45	14,435.75	14,709.00	15,691.35	Nd
Ciudades medias	10,475.50	10,702.59	10,583.91	10,913.00	11,296.75	Nd
Ciudades pequeñas	2,482.00	2,620.70	2,379.80	2,501.00	2,649.90	Nd
Rurales o semiurbanas	4,234.00	4,320.91	4,774.20	4,793.00	4,964.00	Nd
Total	30,733.27	31,488.50	32,173.61	32,915.70	34,602.00	35,397.80

## 1.2. Agua

### 1.2.1. Problemática

En el mundo los países más ricos por sus recursos hídricos ( $10^3 \text{ km}^3/\text{año}$ ) son: Brasil (7,430), Rusia (4,350), Canadá (3,300), China (2,880) entre otros. Sin embargo mil millones de personas en el mundo no tienen acceso a servicio de agua potable y 2,400 millones a los servicios de saneamiento.

De acuerdo a la ONU (Organización mundial de las Naciones Unidas) más de dos millones de personas en el planeta, mueren anualmente debido a enfermedades que se originan en las condiciones sanitarias deficientes y el agua contaminada. Menos de la mitad de la población urbana de América Latina y el Caribe tienen agua entubada en sus hogares y menos de un tercio cuenta con medidas sanitarias adecuadas <sup>6</sup>.

La gestión actual de los recursos hídricos ha de estructurarse en función de garantizar con cubrir las necesidades de la población mediante el control y el uso razonable del agua y además de conseguir que la calidad del agua cumpla con las garantías necesarias y ambientales requeridas.

La disponibilidad de agua en México es de 475 kilómetros cúbicos ( $\text{km}^3$ ), de los cuales  $63 \text{ km}^3$  son mantos de agua subterránea y los restantes son agua superficial.

La disponibilidad de agua por habitante es casi el doble de la registrada a nivel mundial, pero debido al crecimiento poblacional observado en las últimas décadas ha

provocado una menor disponibilidad de este recurso en términos per capita, y esto se agudizará en el futuro. México contaba con 100 millones de habitantes en el año 2000, de los cuales el 63% se encontraba en poblaciones de 15 mil habitantes o más. De acuerdo a la CONAPO (Consejo Nacional de Población) en el año 2030 la población del país superará los 127 millones de habitantes, de los cuales más de 90 millones se concentrarán en zonas urbanas, con un incremento en la demanda de agua potable en las ciudades.

Los usos consuntivos del agua son principalmente el agrícola ( $57.8 \text{ km}^3$ ), el industrial ( $5.9 \text{ km}^3$ ), el urbano-doméstico ( $8.1 \text{ km}^3$ ), evaporación en vasos ( $6.6 \text{ km}^3$ ), el acuícola ( $1.3 \text{ km}^3$ ) y las termoeléctricas ( $0.13 \text{ km}^3$ ).

Los organismos encargados de la prestación de servicios de agua potable, drenaje, alcantarillado, tratamiento y disposición de agua, experimentan una serie de problemas entre los cuales se encuentran:

- Deficiencias administrativas y operativas.
- Escasa capacidad de inversión.
- Disponibilidad de recursos insuficientes para cubrir los costos de operación y mantenimiento.
- Sistema de tarifas deficiente.

Según la Comisión Nacional del Agua (CNA) el intervalo de tarifas domésticas en el país oscila entre 1.37 y 23.55 pesos el  $\text{m}^3$ , pero la recaudación real es de 1.52 pesos, con lo cual no alcanza a cubrir los costos de operación y mantenimiento. Para el tratamiento de aguas residuales existen 1,091 sistemas municipales con capacidad instalada de  $82.1 \text{ m}^3/\text{s}$  y con un caudal tratado de  $57.8 \text{ m}^3/\text{s}$ .

En la zona metropolitana de la Ciudad de México el caudal de aguas residuales, producido en el 2000. era de aproximadamente  $45 \text{ m}^3/\text{s}$ , en temporada de estiaje. En época de lluvia el caudal puede sobrepasar los  $340 \text{ m}^3/\text{s}$ .

La creciente demanda de agua en la zona metropolitana y el Valle de México, ha conducido al aumento en el tratamiento y reuso de las aguas residuales, sin embargo

sólo se tratan y aprovechan  $6.5 \text{ m}^3/\text{s}$ , equivalentes a menos del 10% del abastecimiento. El Valle de México cuenta con 55 plantas de tratamiento de aguas residuales municipales con una capacidad instalada de 9960 L/s, tratan un caudal promedio de 5670 L/s. El agua tratada tiene usos urbanos no potables, industriales, riego de áreas verdes o se destina al llenado de lagos. En los últimos años se ha intentado la recarga de acuíferos<sup>6</sup>.

En la ciudad de Tijuana en el año 2000, se trataron  $33,693,641 \text{ m}^3$ , mientras que en el 2005, se generaron aguas residuales equivalentes a  $76,953,151 \text{ m}^3$  ( $2,440 \text{ L/s}$ ), de las cuales se trataron el 85%. Para el 2006 en las 12 plantas de tratamiento ubicadas en la ciudad se proyectó el tratamiento de aproximadamente  $41,000,000 \text{ m}^3$ , y en la planta PITAR (Planta Internacional de Tratamiento de Agua Residual) ubicada en San Isidro California la cual trata agua residual de la ciudad de Tijuana se proyectó tratar, en el 2006, aproximadamente  $33,000,000 \text{ m}^3$ .

En la ciudad de Playas de Rosarito se cuentan con 4 plantas de tratamiento para las cuales se proyecta el tratamiento de  $3,540,847 \text{ m}^3$ <sup>7</sup>. Todos los lodos producidos en las plantas de tratamiento de la Ciudad de Tijuana, PITAR y Playas de Rosarito, son colocados en el relleno sanitario de San Antonio de los Buenos, como se observa en la figura 2.



Figura 2. Imágenes del relleno sanitario de biosólidos en Punta

El tratamiento que reciban las aguas estará determinado por el caudal a tratar en las estaciones depuradoras, su composición y su procedencia y la deposición final del agua tratada. En la tabla 2 se muestra la clasificación del agua residual según su origen, mientras que la tabla 3 muestra los parámetros de caracterización de los contaminantes en dichas aguas residuales<sup>8</sup>.

**Tabla 2. Tipo de agua residual de acuerdo a su origen.**

Tipo de agua	Características
Aguas residuales urbanas	Proceden de viviendas, residencia, instalaciones comerciales, instalaciones publicas y aquellas procedentes del lavado de calles.
Aguas residuales industriales	Las características del agua varia ampliamente aun en el mismo tipo de actividad, y se pueden clasificar en: <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Aguas residuales generadas</li> <li>❖ Agua residual de proceso</li> </ul>
Agua residual agropecuaria	Procedentes de actividades agrícolas y generadores.
Aguas residuales mixtas	Mezclas urbanas y procedentes de industrias.
Aguas pluviales o blancas	Aguas de escurrimiento superficial producida por las lluvias.
Aguas de infiltración en la red de alcantarillado	Aguas de subsuelo que penetran en la red de alcantarillado.

**Tabla 3. Parámetros que determinan los contaminantes en el agua residual.**

Parámetro	Caracterización
<b>Sólidos suspendidos</b>	Mide la cantidad de partículas decantables y coloidales en suspensión
<b>Materia orgánica</b>	Representada por la conversión (oxidación) de la misma a CO <sub>2</sub> y agua, medida en términos de DQO y DBO
<b>Nutrientes</b>	Nitrógeno y fósforo
<b>Microorganismos patógenos</b>	Protozoos, helmintos, bacterias y virus
<b>Metales pesados</b>	Aluminio, arsénico, bario, boro, cadmio, cobre, cromo, zinc, mercurio, níquel, plomo, selenio, etc.
<b>Sólidos inorgánicos disueltos</b>	Sulfatos, sodio, potasio, cianuros, cloruros, etc.
<b>Temperatura</b>	Se considera contaminación cuando es elevada
<b>pH</b>	Se considera contaminación cuando es demasiado alta o baja.

Se consideran tres formas de contaminantes sólidos en el agua, estos son :

- a) En solución. Son aquellas sales difíciles de eliminar del agua.
- b) En suspensión. Son sencillas de eliminar, lo único que requiere es un sedimentador o decantador.
- c) Coloidales. Se requiere aumentar su tamaño para que puedan precipitar y ser eliminadas por sedimentación.

El proceso de eliminación de estos sólidos al menor costo posible provoca la formación de una mayor cantidad de lodos con una menor calidad.

### **1.2.2. Tipo de tratamientos**

En las actividades de desazolve de los sistemas de alcantarillado urbano o municipal, así como en las correspondientes a la operación de las plantas potabilizadoras y de plantas de tratamiento de aguas residuales, estos se llevan a cabo generalmente en un proceso de dos etapas, aunque el proceso de depuración completo comprende pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento primario con fisicoquímico, tratamiento secundario o tratamiento terciario.

El pretratamiento es el proceso mediante el cual las aguas se han visto desprovistas de los sólidos en suspensión de mayor tamaño, estos son arenas y partículas de peso específico elevado. Dentro de este proceso entran los desengrasantes y la homogenización lo cual permite que el caudal tenga características constantes; este procedimiento genera lodos <sup>9</sup>.

En el tratamiento primario la separación es por medios físicos, ya que estos se separan debido a su densidad. En este paso se consigue una reducción del 20 al 35% de DBO<sub>5</sub> y 40-75% de materia en suspensión, aumentando el valor entre un 60 y 90% de DBO<sub>5</sub> para el tratamiento primario fisicoquímico.

El tratamiento secundario tiene la finalidad de eliminar la materia orgánica biodegradable mediante un proceso biológico seguido de una decantación (clarificación). En este paso parte de la materia orgánica ha sido metabolizada y transformada en materia viva, pero el efecto de floculación permite separar la materia

orgánica, la materia viva y materia inorgánica de los decantadores secundarios. La mayor parte de los sistemas de tratamiento de agua residual se basan en la tecnología de lodos activados, el cual consiste en el cultivo de un determinado número de microorganismos, en forma floculada en la masa de agua. Estos flóculos están constituidos principalmente por bacterias y protozoos asociados a partículas orgánicas o minerales. Este proceso es efectivo y altamente conocido, existe el interés de extender el número de tecnologías disponibles para este propósito <sup>8,9</sup>.

Para seleccionar la tecnología adecuada se debe considerar la producción total de lodos, la calidad del lodo producido, su grado de estabilización y el contenido de humedad. Ya que todos los contaminantes quedan en estos lodos es necesario pensar en un tratamiento que nos permita minimizar el volumen de lodos producidos y que estos contaminantes estén dentro de lo dispuesto en las normas y reglamentos para poder aprovecharlos o disponer de ellos sin crear impacto negativo al ambiente.

Este procedimiento denominado floculación puede ser llevado a cabo por métodos fisicoquímicos o biológicos. En el primero se requiere de la adición de sustancias capaces de aglutinar la materia orgánica aumentando el tamaño utilizando como base el proceso de absorción, con este fin se utilizan sales de aluminio o hierro, cal o polielectrólitos, los cuales estarían presentes en los flóculos formados. En el sistema biológico se utilizan microorganismos que crecen formando colonias que en condiciones favorables alcanzan un tamaño que permite decantarlas consiguiendo el paso de sólidos coloidales a sólidos en suspensión. Este proceso requiere que no haya sustancias tóxicas para los microorganismos (bacterias y algas entre otros) que llevan a cabo el proceso de depuración.

Los procesos biológicos se basan en digestiones aerobias o anaerobias. Las aerobias son más rápidas pero menos eficientes en la degradación que los sistemas anaerobios, por lo cual los lodos son relativamente activos y requieren de ser secados y estabilizados con cal o mediante compostaje<sup>8</sup>. En general se prefiere trabajar con los sistemas biológicos ya que los lodos producidos están más digeridos, los tiempos de residencia son relativamente cortos.

El tratamiento secundario puede llegar a una tasa de eliminación de 75-92% de DBO<sub>5</sub> y de un 85-92 % de materia suspendida.

El tratamiento terciario o tratamiento avanzado es aplicado cuando se reutiliza el agua tratada, ya sea para uso agrícola, industrial, paisajista, o cuando van a ser vertidos a cuerpos de agua. El rendimiento de depuración alcanzado oscila entre un 92 y 98% para DBO<sub>5</sub><sup>9</sup>. En caso de no darles una disposición final adecuada, contribuyen de manera importante a la contaminación de la atmósfera, de las aguas nacionales y de los suelos, afectando los ecosistemas del área donde se depositen.

La comisión nacional del agua<sup>10</sup>, reporta a nivel nacional las descargas de agua residual proveniente de los centros urbanos incluyendo alcantarillado por 8.04 km<sup>3</sup>/año (255 m<sup>3</sup>/s), y por la parte industrial 5.39 km<sup>3</sup>/año (171 m<sup>3</sup>/s), de las cuales en el 2003 se tenía un caudal de aguas municipales tratadas de 60.2 m<sup>3</sup>/s, por los diferentes tratamientos enlistados a continuación en la tabla 4, donde se puede apreciar que el tratamiento más utilizado es por lodos activados y como segundo las lagunas de estabilización.

**Tabla 4. Procesos utilizados en el tratamiento de agua residual.**

Tipo de tratamiento	Caudal tratado (L/s)	Porcentaje respecto al total tratado
Biodisco	548	0.9
Dual	2 863	4.8
Filtro biológicos	1 766	3.0
Laguna de estabilización	11 757	19.4
Laguna aireadas	3 977	6.6
Lodos activados	24 393	40.7
Primario	2 465	4.1
Primario avanzado	8 940	14.9
Rafa	215	0.4
Reactor enzimático	68	0.1
Tanque imhoff	459	0.5
Tanque séptico	248	0.4
Wetland	205	0.3
Zanjas de oxidación	2 078	3.5
Otros	253	0.4
Total	60 242	100

### 1.2.3. Eficacia de los procesos (generación de biosólidos)

La CNA reporta la cantidad de materia orgánica generada en estos procesos en zonas urbanas como se muestra en la tabla 5, diferenciando las localidades en función del número de habitantes y el sector industrial en el año 2001<sup>10</sup>.

**Tabla 5. Generación de materia orgánica en zona urbana e industrial**

	Materia orgánica generada (miles de ton/año)
Urbanas	2001
Localidades mayores 50,000 hab.	156.6
Localidades de 20,000 a 50,000 hab.	18.3
Localidades de 2,501 a 20,000 hab.	27.1
Subtotal	202
Industrial	171.5
Total	378.5

En la tabla 6, se muestra la cantidad de lodo por año desde 1997 hasta 2006 producido en las estaciones depuradoras de aguas residuales en España. El incremento desde 1997 hasta el 2006 fue de un 62.6%, y en el 2006 estas plantas depuradoras daban servicio a más de 73 millones de habitantes<sup>11</sup>.

**Tabla 6. Lodos generados en el tratamiento de agua residual en España**

Año	Producción de lodos (miles de toneladas de materia seca)
1997	689
1998	716
1999	785
2000	853
2001	892
2002	987
2003	1,012
2004	1,092
2005	1,121

## 1.2.4. Normatividad

### 1.2.4.1. Agua residual

La normatividad aplicable en materia de aguas residuales tanto para su descarga a bienes nacionales o alcantarillado, así como los límites máximos permisibles se mencionan en la tabla 7.

**Tabla 7. Normatividad aplicable a agua residual**

Denominación	Observaciones
Secretaría De Medio Ambiente, Recursos Naturales Y Pesca NORMA Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996. <sup>12</sup> Diario Oficial de la Federación el 24 de junio de 1996.	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
Secretaría De Medio Ambiente, Recursos Naturales Y Pesca NORMA Oficial Mexicana NOM-002-ECOL-1996. <sup>13</sup> Diario Oficial de la Federación el 9 de enero de 1997.	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano o municipal.
Secretaría De Medio Ambiente, Recursos Naturales Y Pesca NORMA Oficial Mexicana NOM-003-ECOL-1997. <sup>14</sup> Diario Oficial de la Federación el 14 de enero de 1998.	Establece los límites máximos permisibles de contaminantes para las aguas residuales tratadas que se reusen en servicios públicos.

### 1.2.4.2. Biosólidos y residuos peligrosos.

Las leyes y reglamentos en México que aplican a los lodos y biosólidos se mencionan en la tabla 8.

**Tabla 8. Normatividad aplicable a residuos y lodos de tratamiento de agua residual.**

Denominación	Observaciones
<p>Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Medio ambiente.<sup>15</sup>                      Diario Oficial de la Federación el 28 de enero de 1988                      Última Reforma DOF 23-02-2005</p>	<p>Lineamientos aplicados para residuos peligrosos y lodos se encuentran en las siguientes secciones: Artículo 5, inciso VI; Artículo 11, inciso II y III; Artículo 111 Bis; Artículo 120, Capítulo III, inciso VII; Artículo 134 inciso V; Artículo 137; Artículo 150; Artículo 151 y 151 Bis; Artículo 152 y 152 Bis; Artículo 153 y Artículo 170 .</p>
<p>Norma Oficial Mexicana NOM-052-ECOL-1993                      Diario Oficial de la Federación el 22 de octubre de 1993.                      NOM-052-SEMARNAT-2005.<sup>16</sup>                      Diario Oficial 23 de junio de 2006.</p>	<p>Establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.</p>
<p>Norma Oficial Mexicana NOM-053-SEMARNAT-1993.<sup>17</sup>                      22 de octubre de 1993</p>	<p>Establece el procedimiento para llevar a cabo la prueba de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente.</p>
<p>Constancia de no Peligrosidad de residuos                      Antes era trámite INE-04-007, modificaron su homoclave el 29 de mayo de 2003, dándolo a conocer en el Registro Federal de Trámites y Servicios que aplica la SEMARNAT.</p>	<p>Determina que residuos que han sido listados por la NOM-052-ECOL-1993, pueden ser exceptuados del régimen de regulación de los residuos peligrosos, en virtud de que no exceden los parámetros CRETIB</p>
<p>Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002.<sup>18</sup>                      viernes 15 de agosto de 2003</p>	<p>La NOM-004-SEMARNAT-2002 trata sobre lodos y biosólidos, especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final. Incluye no sólo los lodos residuales generados en las plantas de tratamiento, sino también los provenientes de los desazolves de los sistemas de alcantarillado urbano o municipal y de las plantas potabilizadoras.</p>
<p>Norma Oficial Mexicana NOM-055-ECOL-1993.<sup>19</sup>                      22 de octubre de 1993.</p>	<p>Para el control de Residuos Peligrosos.                      Establece los requisitos que deben reunir los sitios destinados al confinamiento controlado de residuos peligrosos, excepto de los radiactivos.</p>
<p>Norma Oficial Mexicana NOM-083-ECOL-1993.<sup>20</sup>                      25 de noviembre de 1993.</p>	<p>Para el control de Residuos Peligrosos.                      Que establece establece las condiciones que deben reunir los sitios destinados a la disposición final de los residuos sólidos municipales.</p>
<p>Norma Oficial Mexicana NOM-087-ECOL-1993.<sup>21</sup>                      7 de noviembre de 1995.                      (Aclaración: 12 de junio de 1996 y 07 de marzo de 1997)</p>	<p>Que establece los requisitos para la separación, envasado, almacenamiento, recolección, transporte, tratamiento y disposición final de los residuos peligrosos biológico-infecciosos que se generan en establecimientos que presten atención médica</p>
<p>Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos.<sup>22</sup>                      Miércoles 8 de Octubre de 2003</p>	<p>Tiene por objeto garantizar el derecho de toda persona al medio ambiente adecuado y proporcionar el desarrollo sustentable a través de la prevención de la generación, la valoración y la gestión integral de los residuos peligrosos, de los residuos sólidos urbanos y de manejo especial; prevenir la contaminación de sitios con estos residuos y llevar a cabo su remediación.</p>

La **NOM-052-SEMARNAT-2006** establece las características de los residuos peligrosos, el listado de los mismos y los límites que hacen a un residuo peligroso por su toxicidad al ambiente. Esta norma oficial mexicana es de observancia obligatoria en la definición y clasificación de residuos peligrosos y las pruebas CRETIB que ayudan a definir si un residuo es peligroso o no. Los encargados del manejo de los lodos tienen que demostrar que éstos no presentan ninguna de estas características.

- **Corrosividad.**
- **Reactividad.**
- **Explosividad.**
- **Toxicidad.**
- **Inflamabilidad.**
- **Biológico *infeccioso*.**

En la **NOM-053-SEMARNAT-1993** se describe el método de extracción para determinar los constituyentes que hacen a un residuo peligroso.

La Constancia de no peligrosidad tiene el propósito de determinar aquellos residuos que habiendo sido listados por la NOM-052-ECOL-1993, pueden ser exceptuados del régimen de regulación de los residuos peligrosos, en virtud de que no exceden los parámetros CRETIB. Una vez que se obtiene esta constancia, a pesar de que el residuo se encuentre listado, se podrá gestionar como residuo no peligroso, por lo que es conveniente que cuando exista duda de las características de peligrosidad de un residuo, se le aplique al mismo el análisis CRETIB por un laboratorio acreditado ante la SEMARNAT. La Constancia de no Peligrosidad de residuos anteriormente correspondía al trámite INE-04-007, sin embargo, modificaron su homoclave el 29 de mayo de 2003 dándola a conocer en el Registro Federal de Trámites y Servicios que aplica la SEMARNAT.

La **NOM-004-SEMARNAT-2002** trata sobre lodos y biosólidos, especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.

Esta norma define a los **Biosólidos** como lodos que han sido sometidos a procesos de estabilización y que por su contenido de materia orgánica, nutrientes y características adquiridas después de la estabilización, podrían ser susceptibles de aprovechamiento.

**Lodos** son sólidos con un contenido de humedad variable, provenientes del desazolve de los sistemas de alcantarillado urbano y municipal, de las plantas potabilizadoras y de las plantas de tratamiento de aguas residuales, que no han sido sometidos a procesos de estabilización.

En esta norma se establecen las condiciones para el manejo de lodos y biosólidos como residuos no peligrosos. Para su aprovechamiento o disposición final deberán cumplir con lo establecido en la especificación 4.1. Para que puedan ser aprovechados deben cumplir con las especificaciones 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 y 4.8 y lo establecido en las tablas 1, 2 y 3 para clase C de esta norma.

Los límites máximos permisibles para metales pesados en biosólidos se muestran en la tabla 9.

**Tabla 9. Límites máximos permisibles de metales pesados en biosólidos.**

Contaminante (determinados en forma total)	Excelentes mg/kg en base seca	Buenos mg/kg en base seca
Arsénico	41	75
Cadmio	39	85
Cromo	1 200	3 000
Cobre	1 500	4 300
Plomo	300	840
Mercurio	17	57
Níquel	420	420
Zinc	2 800	7 500

Los límites máximos permisibles de patógenos y parásitos en los lodos y biosólidos se establecen en la tabla 10.

**Tabla 10. límites máximos permisibles de patógenos y parásitos en biosólidos**

Clase	Indicador bacteriológico de contaminación	Patógenos	Parásitos
	Coliformes fecales NMP/g en base seca	<i>Salmonella spp.</i> NMP/g en base seca	Huevos de helmintos/g en base seca
<b>A</b>	Menor de 1 000	Menor de 3	Menor de 1(a)
<b>B</b>	Menor de 1 000	Menor de 3	Menor de 10
<b>C</b>	Menor de 2 000 000	Menor de 300	Menor de 35

a) Huevos de helmintos viables.

NMP número más probable.

Otra información importante que proporciona esta norma son las alternativas de uso, mostradas en la tabla 11.

**Tabla 11. Alternativas de uso de los biosólidos según su clasificación.**

Tipo	Clase	Aprovechamiento
<b>Excelente</b>	<b>A</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Usos urbanos con contacto público directo durante su aplicación</li> <li>▪ Los establecidos para clase B y C</li> </ul>
<b>Excelente</b> o <b>bueno</b>	<b>B</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Usos urbanos sin contacto público directo durante su aplicación</li> <li>▪ Los establecidos para clase C</li> </ul>
<b>Excelente</b> o <b>bueno</b>	<b>C</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Usos forestales</li> <li>▪ Mejoramientos de suelos</li> <li>▪ Usos agrícolas</li> </ul>

La Ley Federal de Sanidad Vegetal, establece la normatividad para el uso de biosólidos en el mejoramiento de suelos o terrenos con fines agrícolas<sup>15</sup>.

### 1.2.5. Panorámica en la generación de biosólidos

En la tabla 12, se muestra la cantidad de residuos de origen urbano, agrícola y bosques, producidos en el mundo.

**Tabla 12. Cantidad de residuos generados mundialmente.**

Origen	Húmedos ( $10^{13}$ kton/año)	Secos ( $10^{15}$ kton/año)
Urbano		
➤ Lodos residuales municipales	0.66	0.25
Agricultura		
➤ Paja de cereales	0.54	
➤ Otros residuos	0.90	
➤ Estiércol		0.86
Bosques		
➤ Residuos en bosque	0.20	
➤ Residuos en industria	0.06	
<b>Total</b>	<b>2.36</b>	<b>1.11</b>

Los lodos generados se pueden clasificar de diversas formas <sup>23</sup>:

A) *Por su contenido de agua:*

- **Lodos líquidos.** Cuyo contenido en agua es superior al 80%.
- **Lodos plásticos o paleables.** Su contenido en agua es inferior al 80%, por lo que pueden ser manejados mediante pala y transportados en camiones de caja abierta.
- **Lodos sólidos.** Cuyo contenido en agua es inferior al 60%.

B) *Por su composición química*

- Lodos orgánicos

- Lodos inorgánicos
  - Lodos tóxicos y peligrosos
- C) *Por su origen*
- Arenas y detritos.
  - Lodos primarios.
  - Lodos secundarios.
- D) *Por su contenido en sólidos*  
(Dependiendo del proceso de sedimentación)
- En sedimentación libre
    - Frescos.
    - Espesados
    - Digeridos-húmedos
  - Por precipitación química.
    - Frescos.
    - Digeridos -húmedos
  - Por filtración
    - Frescos.
    - Espesados sedimentados
  - Digeridos húmedos
  - Lodos activados
    - Frescos
    - Espesados
  - Digeridos húmedos
- E) *Por su destino final*
- Lodos incinerables.
  - Lodos agrícolas.
  - Lodos para vertido controlado.
  - Lodos para depósito de seguridad.

La cantidad y calidad de los lodos generados por una planta de tratamiento dependen, fundamentalmente de:

- Las características del agua residual tratada.
- Proceso de tratamiento empleado.

Se deben contemplar algunos puntos específicos para determinar la producción de lodos en la planta de tratamiento y las características finales que tendrán los lodos, como por ejemplo:

- Grandes concentraciones de residuos humanos e industriales son arrastrados por las aguas negras en los colectores a las estaciones depuradoras.
- La variación de los contenidos orgánicos e inorgánicos vertidos depende del tipo de población, de su nivel de vida, de la época del año, del grado de industrialización, del consumo, etc.
- El nivel de vida actual, las exigencias de la calidad ambiental, y el derecho al bienestar físico y psíquico, marcan las directrices sobre la necesidad del tratamiento y eliminación de los lodos.
- La escasez de los recursos, como los abonos y recursos energéticos y el permanente incremento de lodos, obliga a replantearse la necesidad de reutilización de subproductos, buscando la posibilidad de uso como abono y la posibilidad de recuperación energética.
- La normatividad existente considerando los aspectos sanitarios sobre el hombre, cultivos y el medio ambiente.
- Los aspectos económicos, teniendo en cuenta las obras de instalaciones precisas, los gastos de mantenimiento y explotación, los gastos de gestión y control.

No debe olvidarse que los lodos son un subproducto no deseado que sólo presenta problemas y que la situación actual tanto social como técnica y económica, exige la reutilización de los lodos buscando su potencial energético.

Para buscar la posible reutilización de los lodos se debe tomar en cuenta:

- ✓ Procedencia de los lodos. Si son urbanos (municipales), industriales o mixtos.
- ✓ Proceso de depuración de aguas utilizado.
- ✓ Volumen de los lodos extraídos de cada uno de los puntos y la concentración de materia seca.
- ✓ Análisis de los lodos. Contenido orgánico, productos tóxicos e inhibidores.

Por otra parte se deben tener en cuenta otros factores para la disposición de lodos, como son:

- Limitaciones para ser dispuestos en vertederos controlados.

- Limitaciones para depositar los lodos sobre causas superficiales o si serán depositados al mar.
- Condiciones de los lodos para su estabilización aerobia.
- Condiciones de los lodos para la digestión anaerobia.
- Limitaciones en el proceso de deshidratación, las técnicas, usos y las posibilidades de transporte.
- Limitaciones para su compostaje con los residuos sólidos urbanos.
- Limitaciones a la combustión.
- Condiciones del suelo al lodo provisto como abono.
- Limitaciones técnicas, sociales y políticas.

Dentro de las alternativas de recuperación se encuentra el usar los lodos en:

- La agricultura como abono (digestión aerobia /anaerobia).
- Uso en restauración de canteras.
- Recuperación de terrenos agotados (digestión aerobia /anaerobia).
- Compostaje (sin digestión).
- Recuperación de energía eléctrica, mecánica y calorífica (incineración).
- Elaboración de materiales de construcción (cenizas de los lodos).

Para eliminar lodos sin recuperación:

- Vertido al mar (sin digestión, digestión aerobia, digestión anaerobia).
- Vertido a un cause superficial, relleno de terrenos, escombreras. (digestión aerobia, digestión anaerobia, sin digestión).
- Incineración<sup>24,25</sup>.

Las principales vías de eliminación de los lodos generados hasta ahora han sido transportarlos a vertederos, esparcirlos en la tierra<sup>26,27</sup>, como composta<sup>28</sup>, verterlos al mar o incinerarlos<sup>29,30</sup>.

Pero esto no ha dado solución al problema de la generación de biosólidos, ya que la cantidades producidas por el tratamiento son superiores a las que puedan ser aplicadas en campos agrícolas. En el condado de San Luis Obispo, California, se producen cada año aproximadamente 10,000 toneladas de lodos secos de las

aguas residuales tratadas. Este condado tiene 17 plantas de tratamiento de aguas residuales, del cual, aproximadamente 1/3 produce lodos para el uso en el suelo. Solamente el producto de una de las plantas de tratamiento es usado dentro del condado, las otras plantas exportan las aguas residuales tratadas y el lodo a otros condados. Prácticas adicionales del uso y disposición de los biosólidos locales incluye el envío del material a los basureros locales como basura o para mejorar el suelo, y como abono con otras materias orgánicas <sup>31</sup>.

En Canarias, España se reporta una producción de lodos secos en el año 2000 de 8,019 toneladas al año, los cuales corresponden a 30,842 toneladas al año con un 74% de humedad. Para el 2008 se estima una producción de 77,106 toneladas. El problema de reutilización de lodos en la agricultura (aplicación media de 1kg de materia seca /m<sup>2</sup> al año) proviene más de la salinidad que de su contenido de metales pesados. El compostaje de los lodos requiere de un secado previo sin embargo por problemas de espacio es difícil su implementación. Se propone el secado al 90% para su posterior incineración con basuras, lo cual tendría un costo por secado de 80 euros por tonelada<sup>32</sup>.

La Unión Europea regula la utilización de los lodos de planta depuradora de agua residual en agricultura con el fin de evitar los efectos nocivos en los suelos, la vegetación, los animales y el ser humano. En particular, fija límites de concentraciones de determinadas sustancias en dichos lodos, prohíbe el uso de los mismos en algunos casos y regula su tratamiento.

Para la utilización de los lodos se debe tener en cuenta las necesidades en nutrientes de las plantas, pero no debe perjudicar la calidad de los suelos y de la producción agrícola. Ya que determinados metales pesados contenidos en los lodos pueden ser tóxicos para las plantas y para el ser humano.

Los lodos podrán utilizarse en agricultura siempre que los estados miembros de la Unión Europea regulen su utilización. Los estados miembros deben prohibir la utilización de los lodos cuando la concentración de uno o varios metales pesados en los suelos supere los valores límite que fijen, tabla 13. Deben adoptar las medidas

necesarias para garantizar que estos valores límite no se superen por el hecho de la utilización de los lodos.

Los lodos deben tratarse antes de utilizarse para la agricultura, aunque los estados miembros pueden autorizar en las condiciones que determinen la utilización de los lodos no tratados cuando se inyecten o se entierren en el suelo<sup>33</sup>.

**Tabla 13. Valores límite de concentración de metales pesados en los suelos.**

Parámetros	Valores límite (mg/kg de materia seca para suelos cuyo pH sea de 6 a 7)
Cadmio	1 a 3
Cobre (*)	50 a 140
Níquel (*)	30a75
Plomo	50 a 300
Zinc (*)	150 a 300
Mercurio	1 a 1,5
Cromo (**)	—

(\*) Los estados miembros podrán autorizar que se sobrepasen los valores límite para dichos parámetros en suelos cuyo pH sea constantemente superior a 7. En ningún caso las concentraciones máximas autorizadas de dichos metales pesados deberán sobrepasar en más de un 50 % los valores arriba citados. Los estados miembros velarán, además, por que de ello no resulte peligro alguno para el hombre ni el medio ambiente ni, especialmente, para las capas de agua subterráneas.

(\*\*) No es posible en esta fase fijar los valores límite para el cromo. El Consejo de la Comunidad Europea fijará estos valores límite en una fase posterior sobre la base de propuestas que presentará la Comisión en un plazo de un año tras la notificación de la presente Directiva del Consejo .

Los estados miembros deben prohibir la utilización de lodos:

- En pastos o en cultivos para pienso, si se procede al pastoreo o a la cosecha de los cultivos para pienso en esas tierras antes de la expiración de un determinado plazo (dicho plazo establecido por los estados miembros no podrá en ningún caso ser inferior a tres semanas).
- En cultivos hortícolas y frutícolas durante el período de vegetación, con la excepción de los cultivos de árboles frutales.
- En suelos destinados a cultivos hortícolas o frutícolas que estén normalmente en contacto directo con el suelo y que se consuman normalmente en estado

crudo, durante un período de diez meses antes de la cosecha y durante la cosecha misma.

Los lodos y los suelos sobre los que se han utilizado éstos deben ser objeto de un muestreo y un análisis <sup>34</sup>.

Recientemente, el interés por el compostaje ha aumentado debido a la necesidad de buscar la mejor gestión para los residuos orgánicos, el buscar una gestión correcta, rigurosa y seria de los residuos. Este tipo de gestión debe tener en cuenta una gran cantidad de condicionantes que pueden afectar a los distintos ámbitos sociales. Podríamos decir que el compostaje es la máxima expresión del reciclaje <sup>28</sup>.

Uno de los problemas que presentan los biosólidos es la generación de olores, estos son producidos debido a que los microorganismos degradan la materia orgánica y lo convierten en compuestos de azufre, mercaptanos, sulfuro de dimetilo, sulfuro de hidrógeno, amoniaco, aminas, y ácidos grasos orgánicos. Estos compuestos son liberados por el calor, la aireación y la digestión.

Se recomienda que las plantas depuradoras de aguas residuales se ubiquen fuera de la zona urbana, identificar las fuentes causantes del olor y determinar el plan de control de olores más eficiente desde el punto de vista económico.

La entidad generadora de los residuos es la responsable de realizar el control de olores en los sitios de aplicación al terreno, y deben realizar el esfuerzo necesario para reducir al mínimo los olores en el lugar porque la eficiencia a largo plazo depende de ese esfuerzo. Los métodos que pueden ser aplicados incluyen:

- ❖ Estabilizar, condicionar y manejar correctamente los biosólidos en las instalaciones para reducir al mínimo los olores del producto final.
- ❖ Seleccionar campos que se encuentren alejados de vecinos.
- ❖ Limpiar diariamente los tanques, camiones y equipos.
- ❖ Inyectar los biosólidos debajo de la superficie o incorporarlos en el terreno
- ❖ Minimizar el tiempo de almacenamiento.
- ❖ Evitar las aplicaciones en terreno cuando las condiciones de viento favorezcan el transporte de olores a áreas residenciales.

- ❖ Planificar el almacenaje de los biosólidos en el campo considerando la estabilidad, la cantidad y el tiempo durante el cual los biosólidos van a ser almacenados.

En la tabla 14, se observa la eficiencia de remoción de una variedad de tecnologías utilizadas en el control de olores.

**Tabla 14. Sistemas utilizados para la remoción de olores en tratamiento de agua residual y su eficiencia.**

Sistema	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>	Unidades de olor (D/T)
Biofiltro	>98%	>80%	>95%
Lodos activados (burbuja gruesa)	<85-92%	>90%	90-95%
Lodos activados (burbuja fina)	>99.5%	NA	>99.5 %
Depuradores húmedos	>95%	>95%	<80-99 %
Oxidantes termales regenerativos	NA	NA	>95%
Agentes químicos oxidantes	>99%	NA	Hasta el 99%
Agentes contrarrestantes y neutralizantes	30%	30%	NA

La eficiencia en la remoción del olor es un aspecto de la eficacia de todo el proceso<sup>35</sup>; pero se deben contemplar los costos que este sistema implica, estos son mostrados en la tabla 15.

Tabla 15. Costo relativo de las tecnologías empleadas para el control de olores.

Sistema	Costo general	Costo de inversión de capital	Operación y mantenimiento	Electricidad o combustible	Suministros y compuestos químicos	Efectividad
Biofiltro	Moderado	Moderado, pero se necesita bastante terreno	Moderado	Bajo	Necesidad de agua	Alta, mayor del 95% en compostaje
Tanques de lodos activados	Bajo, si ya existe el sistema	Bajo, si ya existe el sistema	Bajo si ya existe el sistema; se pueden corroer los sopladores	Bajo si existe el sistema y la instalación de procesamiento de biosólidos está cerca	Bajo	Alta, del 90 al 95% para el H <sub>2</sub> S y el amoníaco
Depuradores químicos húmedos	Alto	Alto, hasta 50% de los costos totales de la planta	Alto, requiere múltiples equipos de alta velocidad e instrumentación	Alto, debe transportar el agua a presiones altas	Alto por los costos de compuestos químicos y la demanda de agua	Alta, <80% a 99%. Maneja residuos de la estabilización alcalina y todos los olores de la planta
Oxidantes termales regenerativos	Alto	Moderado	Alto debido al equipo de altas temperaturas	Alto, excesivas demandas térmicas	Alto, petróleo o gas	Buena para compuestos orgánicos con olor de los incineradores y los secadores térmicos
Agentes Oxidantes	Varía de moderado a alto	Bajo	Bajo, sólo el manejo de materiales	Bajo; necesidad de pequeñas bombas	Alto, el permanganato de potasio puede ser costoso	Varía de una planta a otra
Agentes contrarrestantes y neutralizantes	Moderado	Entre moderado y bajo	Varía de una planta a otra	Bajo	Alto, generalmente usa compuestos registrados	Varía, pero podría ayudar en el sitio final de disposición

Se debe escoger la tecnología en base a las necesidades del proceso y la aplicación deseada para los lodos, analizando todos los factores involucrados para evitar ocasionar daño a la comunidad.

Potencialmente, la opción más atractiva sería esparcir los lodos en terrenos agrícolas ya que son una fuente importante de materia orgánica y de elementos fertilizantes (principalmente nitrógeno y fósforo). Además esta vía permite su incorporación a los ciclos naturales de materia y energía, sin alterar de forma relevante el equilibrio

ecológico y mejorando el contenido de materia orgánica en nuestros suelos tan necesitados al reciclar nutrientes y ser útiles desde el punto de vista agronómico.

Además se reducen las necesidades de fertilizantes químicos y se produce una fijación de CO<sub>2</sub> por parte del cultivo, y si dicho cultivo es bioenergético, no se utilizan combustibles fósiles, por lo que en el balance global se consigue el mantenimiento o aumento de las reservas de C en el suelo; aunque toda valorización agronómica tiene que ir adaptada al tipo de biosólidos, suelo, cultivo, clima, sistema de gestión y procedencia del agua tratada, ya que puede presentar 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<sup>36,37</sup>.

Un factor importante a considerar, es que la química de los lodos no es constante; varía según las características de diseño de cada planta y el tipo de agua residual tratada<sup>15</sup>.

La descarga de influentes tóxicos a las plantas de tratamiento de agua residual municipal inhibe la actividad biológica de los lodos activados los cuales generalmente contienen bacterias, protozoos y rotíferos. Si disminuye la actividad de los lodos entonces el volumen de lodos generados será mayor ya que no se degradó la materia orgánica<sup>39</sup>.

Las características de los lodos urbanos obtenidos del tratamiento de aguas residuales en Nicaragua<sup>40</sup> se muestran en la tabla 16.

**Tabla 16. Características fisicoquímicas de los lodos obtenidos en tres plantas depuradoras de Nicaragua.**

Características de los lodos			
	Laguna de Masaya	Laguna de Granada	Tanque Imhoff El Viejo
PH	7.4	7.9	7.5
% Humedad	88.8	90.3	50.3
% Materia orgánica	41.8	56.7	55-65
mg/kg base seca			
Nitrógeno (N) (S.S)	2800	2040	3010
Fósforo (P) ( S.S)	-	-	-
Arsénico	0.42	0.66	0.95
Cadmio	1.84	1.28	2.03
Zinc	1092.0	961.4	812.1
Cobre	115.3	121.1	146.2
Cromo	28.5	37.9	12.2
Mercurio	9.4	12.8	1.2
Níquel	18.7	14.9	13.7
Plomo	78.2	66.6	47.3

Debido a la problemática que genera el gran volumen de lodos generados y a que sus principales componentes son agua y materia orgánica, como se observa en la tabla anterior, se han realizado estudios para la creación de incineradores que permitan el fácil manejo de este residuo al disminuir considerablemente su volumen reduciendo los costos del tratamiento y disposición<sup>41,42</sup>.

Debido a que en algunos países como Japón la legislación más reciente limita el transporte a vertederos de las cenizas que contengan metales pesados (como las procedentes 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 y puede llevarse a cabo bajo tierra o en la superficie<sup>43,44</sup>.

El problema de la presencia de metales pesados es que reducir la fermentación de los microorganismos en los digestores y pueden ser lixiviados en el suelo cuando estos son usados como abono en las tierras de cultivo. Una vez lixiviados pueden ser absorbidos por las plantas en fresco pudiendo causar problemas de intoxicación o entrando a la cadena alimenticia humana a través de los animales que son herbívoros.

Se debe considerar que la toxicidad de los metales pesados sobre las bacterias decrece en el siguiente orden:



La concentración de metales pesados, que reducen la producción de metano en un 10%, expresada en g/g de sólidos volátiles, son: Cr  $3.37 \times 10^{-3}$ ; Cu  $13.48 \times 10^{-3}$ ; Zn  $3.37 \times 10^{-3}$ ; Ni  $7.27 \times 10^{-3}$ ; Cd  $9.00 \times 10^{-3}$ . Además de disminuir la producción del gas aumenta el contenido de materia orgánica que queda sin digerir. En general la concentración de metales mayores a 1mg/L pueden considerarse tóxicas para el proceso. La toxicidad de los metales puede ser reducida por la adición de sulfuros que facilitan su precipitación. El hierro y el aluminio no son considerados tóxicos ya que favorecen el proceso de digestión anaerobia.<sup>45</sup>

En los lodos de las plantas de tratamiento municipales que reciben cargas industriales, en una provincia de Chin se evaluaron la toxicidad e identificaron los contaminantes, estos lodos son deshidratados y aplicados como fertilizante en los campos agrícolas, encontrando que causan un gran daño a las tierras de cultivo y a la comunidad, debido a la concentración de metales y de compuestos ácidos. Dentro de los metales que reportan en los extractos acuosos de los lodos se encuentran Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni, K, Ca, Na, Mg, Al, Fe, Mn, Ba, Ti, Ce, V, Mo y Sn. Además encontraron compuestos orgánicos como fenoles, anilinas e índoles. Dentro de su

estudio de toxicidad encontraron que conforme aumentan los días de almacenamiento de los lodos (secado de los lodos) la toxicidad va aumentando<sup>36</sup>.

En la tabla 17, se reporta una recopilación de la media de la concentración de metales en sólidos (mg/kg de sólidos secos) de diferentes países.

**Tabla 17. Concentración de metales en los lodos de plantas depuradoras de diferentes países.**

<b>Metal</b> (mg/kg de sólidos secos)	<b>Australia</b>	<b>Suiza</b>	<b>Reino Unido</b>	<b>Nueva Zelanda</b>	<b>Estados Unidos</b>
<b>Cd</b>	26	7	1.6	2.5	12
<b>Cu</b>	671	560	373	311	700
<b>Ni</b>	60	51	20	25	52
<b>Pb</b>	424	180	99	103	480
<b>Zn</b>	1930	1570	559	724	2200

La concentración de los metales se reduce en la composta con los lodos provenientes de estabilización alcalina, mientras que la incineración concentra la mayoría de ellos menos al Cd y Pb los cuales probablemente se pierden por volatilización.

En cuanto a los resultados de la movilidad fueron muy variados, la movilidad del Cd incrementó comparado con el material original y el de estabilización alcalina, encontrando también que los metales que presentan mayor movilidad son Cd, Ni y Zn.

Los efectos directos de la aplicación de los lodos en tierras agrícolas depende del contenido de metales y de la capacidad de absorción de los componentes inorgánicos y orgánicos y pH entre otras. En su revisión menciona que la disponibilidad del metal es generalmente más grande inmediatamente después de la aplicación del lodo a la tierra debido a la liberación por descomposición de materia orgánica soluble e insoluble y a la inestabilidad de los compuestos inorgánicos<sup>38</sup>,

también influye el tiempo en el cual se han aplicado estos residuos en el campo agrícola. En Rosemaund, Reino Unido, se aplicaron de 1968 a 1971, lodos que contenían Zn, Cu, Ni y Cr. Los rendimientos decrecieron cuando la concentración de Cu, excedía 220 ppm ó 0.7 ppm de cobre extraído con nitrato de amonio, lo cual demuestra que es importante medir el metal lixiviado además del total.

En otra comunidad Gleadthorpe, Reino Unido, en 1982, los lodos fueron enriquecidos con sales de Zn, Cu y Ni aplicados a arena loamy, en 1986 se adicionaron lodos naturalmente contaminados con Zn y Cu. En 1994-1997 en esta comunidad se encontró que cuando las concentraciones de Zn y Cu excedían 200 y 120 ppm, respectivamente, los rendimientos de cereales y legumbres fueron 3 ton/H menores que el control sin lodos,<sup>26</sup>.

Los influentes tóxicos que son descargados a las plantas de tratamiento de aguas residuales municipales inhiben la actividad biológica de los lodos activados, los cuales generalmente contienen bacterias, protozoos y rotíferos. Si disminuye la actividad de los lodos entonces el volumen de lodos generados será mayor al no degradarse la materia orgánica<sup>39</sup>.

Los lodos después del composteo pueden ser utilizados como fertilizantes en las tierras de cultivo, pero debido a los altos niveles de metales pesados en los lodos antes del composteo este proceso resulta contraproducente, se recomienda realizar una extracción de metales pesados con ácido inorgánicos y agentes complejantes. El utilizar ácido orgánico como agente extractor puede resultar atractivo ya que la extracción se llevaría entre pH tres y cinco, con la ventaja de ser biodegradables. Se estudió la extracción en Cu y Zn y en Ca y Fe logrando para el cobre valores entre 60 - 70% y para el Zn entre 90 -100% con ácido cítrico a pH entre tres y cuatro<sup>37</sup>.

Se han utilizado las cenizas volantes de materiales de desperdicio junto con óxido de calcio para inmovilizar plomo (Pb), cromo trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$ ) y hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ) en suelos contaminados con metales pesados. La estabilización de estos residuos permite utilizarlos después en la elaboración de materiales de construcción. Ellos

proponen que el mecanismo que favorece la estabilización de Pb y Cr<sup>6+</sup> es la absorción en la superficie, mientras que para Cr<sup>3+</sup> es la precipitación con hidróxido<sup>46</sup>.

Estas cenizas pueden ser utilizadas como materia prima en la elaboración de diferentes materiales como son construcción<sup>47-50</sup> concreto<sup>29</sup>, cerámicos<sup>51-53</sup>, vitrocerámicos<sup>54</sup>.

En Taiwán la industria papelera genera un volumen diario de 3,000 toneladas de lodos con un contenido de humedad del 75%, estos residuos están contenidos principalmente por fibras orgánicas del papel y material inorgánico arcilloso. En algunos países la energía térmica se recupera por la incineración de los lodos o bien al convertirlos en fertilizantes orgánicos, o son reciclados en materiales de construcción. Algunas empresas pequeñas prefieren incinerar para reducir la cantidad de residuos y así resolver el problema de sitios insuficientes para su disposición. El 30% de estos lodos es material no flamable, y queda como cenizas después de la incineración, por lo cual proponen utilizarla para la construcción de ladrillos o vidrios<sup>55</sup>.

Otra propuesta es la creación de un sistema integral para la reutilización de residuos como lodos de las plantas de tratamiento de la industria del papel, cenizas y arenas de fundición. Estas tecnologías permiten recuperar materiales residuales y convertirlos en materiales con valor económico. Por ejemplo los lodos de la planta de tratamiento de la industria papelera con un contenido de humedad del 60% pueden ser utilizados en la planta de elaboración de vidrio, generando vapor de agua el cual es aprovechado en la misma planta para la generación de energía y recuperación del agua controlando las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) durante el secado<sup>56</sup>.

Se considera que los lodos provenientes de plantas de tratamiento son los más difíciles de procesar para proteger el ambiente debido a su alto contenido de humedad y de sustancias peligrosas.

En Polonia el método de incineración es el único método efectivo de utilización de los residuos debido a que en muchas pequeñas comunidades se mezclan los lodos municipales con los industriales lo cual hace que el contenido de metales y material tóxico sea variado, por otro lado el carbón es el combustible más utilizado (>50%) en muchos calentadores para producir agua caliente en centrales de calentamiento de edificios o partes de la ciudad. En muchas comunidades polacas están utilizando los lodos como co-combustible por lo cual se requiere analizar y regular sobre todo las emisiones que se generan, entre las cuales se encuentran SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, metales pesados y polvo. También se debe tomar en cuenta el valor calórico, el contenido de humedad y la composición de los lodos. El contenido calórico de los lodos con un contenido de humedad entre el 30 y 40% es alrededor de 7MJ/kg y que este valor cambia en relación a la humedad. Acerca del problema de la emisiones comentan que se puede controlar diseñando una cámara de combustión que controle la temperatura y el tiempo de residencia de los gases<sup>32</sup>.

Con el fin de reducir el volumen de los lodos generados en la planta de tratamiento se han diseñado incineradores del tipo de cama fluidizada<sup>41</sup>. Las cenizas obtenidas de la incineración de los lodos pueden ser utilizadas en la elaboración de concreto al sustituir parcialmente el cemento, en lugar de disponerlas como residuo<sup>29</sup>. Existen otros posibles usos en la obtención de materiales de construcción dentro de estos usos se encuentra la fabricación de ladrillos utilizando las cenizas como sustituto parcial de la arcilla en igual proporción. Estos ladrillos son formulados con 100% del material incinerado a 1000°C y estos ladrillos, blanqueados con carbonato de calcio, han sido aceptados por la población en plazas y banquetas<sup>47,48</sup>.

#### **1.2.6. Problemática local en la generación de biosólidos.**

Un gran problema al que se enfrentan las ciudades en constante crecimiento, como es el caso de la ciudad de Tijuana (municipio más poblado del estado de Baja California con 1,210,820 habitantes<sup>57</sup>), es la gran cantidad de agua residual generada, lo que a su vez ocasiona un incremento en los lodos producto de su tratamiento por lodos activados, en las diferentes plantas de la Ciudad de Tijuana y

Playas de Rosarito, depositados en un confinamiento a cielo abierto en el área de Punta Bandera. Estos lodos por su gran contenido de materia orgánica y humedad (70%) generan problemas de malos olores y lixiviado, lo cual debido al clima seco de la ciudad se convierte en foco de infección.

Como se mencionó anteriormente la planta PITAR es la que presenta un mayor volumen de agua tratada y por lo tanto mayor generación de lodos, generando 30,226 m<sup>3</sup>/anuales en el año 2006, el volumen de arenas generado es de 1,294 m<sup>3</sup>/anual sólo de esta planta mientras que se reporta una producción total de aproximadamente 11,000 m<sup>3</sup>/anuales para el resto de las plantas de tratamiento<sup>7</sup>.

### **1.3. Residuos industriales inorgánicos**

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA), define como materiales peligrosos a los:

Elementos, sustancias, compuestos, residuos o mezclas de ellos que, independientemente de su estado físico, representen un riesgo para el ambiente, la salud o los recursos naturales, por sus características corrosivas, reactivas, explosivas, tóxicas, inflamables o biológico-infecciosas.

En el caso de los residuos químicos peligrosos, como lo indica la figura 3, éstos se generan en la fase final del ciclo de vida de los materiales peligrosos, cuando quienes los poseen los desechan porque ya no tienen interés en seguirlos aprovechando. Es decir, se generan al desechar productos de consumo que contienen materiales peligrosos, al eliminar envases contaminados con ellos; al desperdiciar materiales peligrosos que se usan como insumos de procesos productivos (industriales, comerciales o de servicios) o al generar subproductos o desechos peligrosos no deseados en esos procesos<sup>2</sup>.

La Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas, del Instituto Nacional de Ecología, indica que la capacidad de manejo adecuado de los residuos industriales peligrosos en México es sumamente limitada. De hecho, sólo una muy

pequeña proporción del total generado de residuos peligrosos es transportado, reciclado, destruido o confinado en condiciones técnicas y ambientales satisfactorias.



**Figura 3. Diagrama de generación de residuos.**

Entre las razones que han impedido el desarrollo de sistemas de manejo, mercados, esquemas de concertación, información y regulación de los residuos peligrosos industriales destacan la opinión pública desinformada, incentivos insuficientes para la reducción y manejo adecuado de los residuos industriales, normatividad incompleta, bajo control de calidad ambiental en la micro, pequeña y mediana industria, falta de iniciativas conjuntas para el manejo de residuos industriales, altos costos en la concertación entre la industria y los tres niveles de gobierno, mercados poco desarrollados e inspección y vigilancia deficientes.

A estas condiciones generales se añaden algunas características de la micro y pequeña industria, que han complicado y obstaculizado todavía más el establecimiento de condiciones institucionales que favorezcan un manejo ambientalmente seguro de los residuos peligrosos (falta de cultura industrial que dificulta el control de procesos de generación de residuos; operación artesanal de una gran cantidad de industrias; manejo empírico de procesos; limitaciones de acceso al crédito).

Además de la carencia de infraestructura para el manejo adecuado e integral de los residuos peligrosos, se suscitan controversias para la ubicación de las mismas, hecho que acentúa la desinformación y la inquietud de la población, generando un clima que obstaculiza la concertación requerida para la solución adecuada de esta problemática.

En este sentido, es conveniente decir que un residuo peligroso se constituye en un riesgo sólo si entra en contacto con los receptores ya sean personas, materiales, flora o fauna en una cantidad y tiempo suficientes para provocar efectos indeseables. Por ello, el riesgo se define como la probabilidad de que un residuo peligroso produzca un efecto adverso o dañino en función de la exposición (Cristina Cortinas de Nava, Com. Pers.1999)<sup>58</sup>.

La industria manufacturera contribuye con cerca del 20.7 % del Producto Interno Bruto (PIB) y el 80 % del total de las exportaciones. Las ramas con mayor participación al PIB del sector manufacturero son los Productos Metálicos, Maquinaria y Equipo con el 30.31%, seguida de los Alimentos, Bebidas y Tabaco con el 24.4 % y en tercera posición la de los Químicos, derivados del Petróleo, Caucho y Plástico con el 16.06 %, aproximadamente<sup>59</sup>.

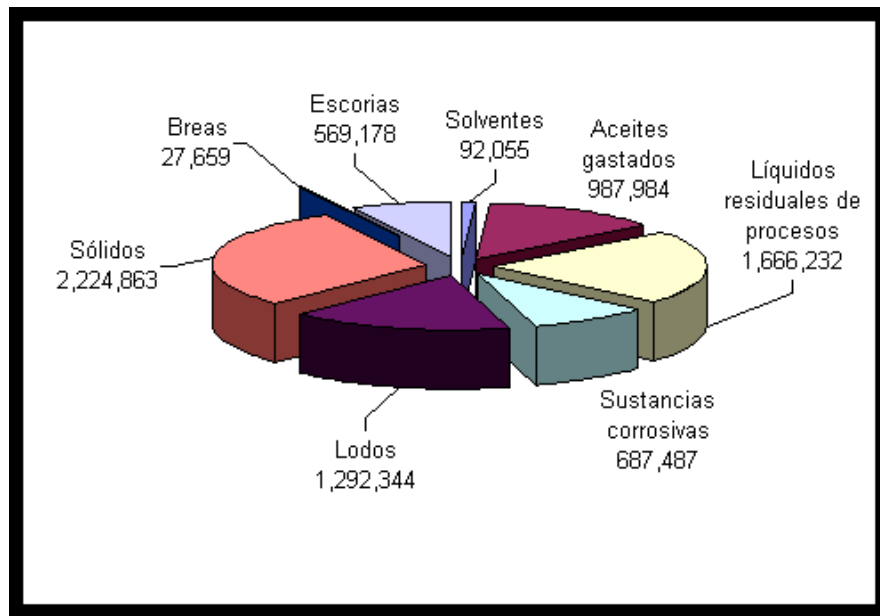
Dentro de la industria manufacturera, el 90.83% de las unidades económicas son micro-industriales, mientras que el 0.84% corresponde a la gran industria; esto no se refleja proporcionalmente en el PIB, ya que la industria grande y mediana aporta alrededor del 92% y la industria pequeña y micro, tan sólo el 8% aproximadamente.

Por su parte, la industria maquiladora está concentrada en la zona fronteriza, albergando alrededor del 60 % de las unidades económicas de este tipo establecidas en el país. Su productividad va en acenso desde 1995, con una gran participación dentro del sector manufacturero, con tasas de empleo que se incrementan anualmente en un 14% aproximadamente y con un ritmo acelerado en la producción, representado en el PIB con un 1.5%.

Como consecuencia de las actividades industriales se generan algunos

subproductos indeseables, entre los que se encuentran los residuos industriales considerados como peligrosos por nuestra normatividad (RIP`s), y que deben ser manejados y dispuestos adecuadamente para que no afecten al ser humano o a su entorno.

Los residuos peligrosos se clasifican como aguas de proceso, arenas, tierras y polvos, breas, cabezas, colas, catalizadores gastados, disolventes, efluentes tratados, envases y empaques, escorias, líquidos residuales, lodos de proceso, lodos de tratamiento, materiales de relleno contaminados, lubricantes gastados entre otros. De acuerdo a los cálculos oficiales del Programa de Minimización 1996-2000, por tipo de residuo, los aceites y las grasas conjuntamente con los disolventes representan más del 45% del total de residuos peligrosos generados en el país. Las resinas, ácidos y bases representan el 10% y los desechos de pinturas y barnices el 8%. Sin embargo, como se indica en la Figura 4, cerca del 31% de los RIP`s generados corresponden a sólidos, siguen en importancia los aceites gastados con el 21% y en tercer lugar los líquidos residuales de proceso los cuales representan un 16% aproximadamente.



**Figura 4. Clasificación de los diferentes residuos peligrosos en la industria manufacturera (cifras en toneladas anuales).**

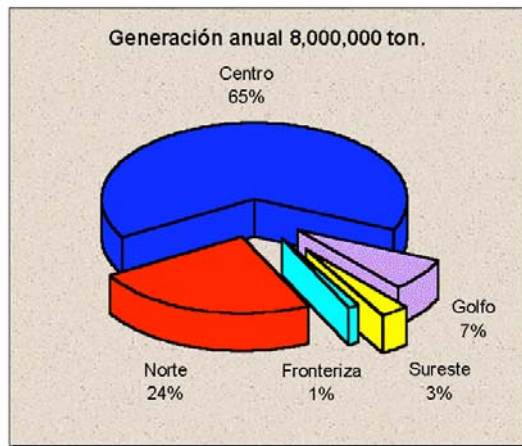
En México no existe un inventario completo del tipo y volumen de residuos peligrosos generados en el país, a pesar de los manifiestos que por ley es requisito para las empresas y establecimientos generadores. Los cálculos aproximados nos hablan en 1991, de 14, 500 ton de residuos peligrosos al día ( 5 292 000 ton al año ); en 1996 los cálculos habían aumentado a 8 millones de toneladas anuales de residuos peligrosos en México, sin incluir los residuos mineros que también pueden ser peligrosos y que se producen en grandes cantidades ( de 300 mil a 500 mil toneladas diarias).

En la Figura 5, se presenta la distribución geográfica de regiones conforme a los residuos generados.



**Figura 5. Clasificación de las cinco regiones generadoras de residuos peligroso en México<sup>60</sup>.**

En el país, la generación de estos RP, aumentó de 8 millones de toneladas en 1994 a 12.7 millones de toneladas en 1997, es decir 59.1%. Mientras que la generación estimada de dichos materiales en los estados de la frontera norte durante 1994, representaba el 21.8% del total generado en el país, en 1997 constituyó el 18% del total nacional. Sin embargo, como se observa en la figura 6, la generación de residuos sólidos en cifras absolutas, aumentó en las entidades fronterizas, de 1.74 a 2.29 millones de toneladas en 1997, o sea 31.2%.



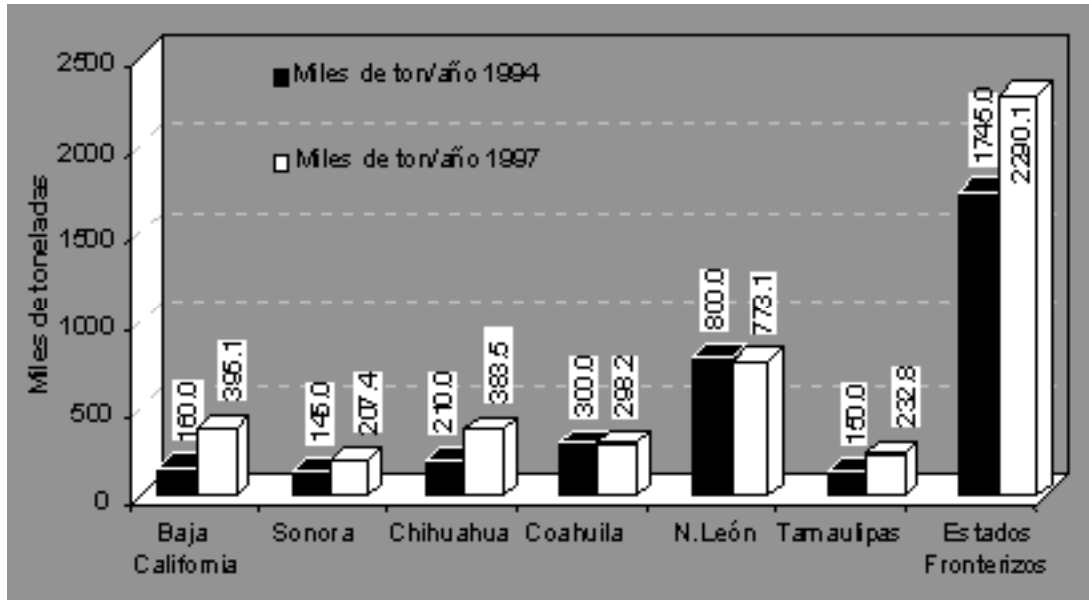
**Figura. 6 Distribución porcentual de residuos generados a nivel nacional por regiones.**

La gráfica muestra como ha evolucionado la generación de RP de 1994 a 1997. Las cifras presentadas para 1994 por la Dirección General de Materiales, Residuos y Actividades Riesgosas del INE, son estimaciones. Con esta consideración, se observa en la figura 7, que la generación de dichas substancias en un período de sólo tres años, aumentó en el estado de B.C. un 146.9%, en Sonora 43.1%, en Chihuahua 82.6% y en Tamaulipas 55.2%. En Nuevo León y Coahuila, la generación de RP se redujo, 3.4% y 0.6% respectivamente.

Las variaciones registradas en el país y los estados fronterizos durante este período pudieran deberse a la interacción de varios factores, entre los que destacan: el crecimiento de la planta y de la actividad industrial, la subestimación o

sobreestimación durante 1994 y el avance en los sistemas de control y de registro de residuos peligrosos que han permitido una apreciación de dichos residuos.

El análisis de la producción de RP por habitante, muestra que se generan 141.49 kg/hab/año en los estados de la frontera norte, cifra que rebasa en un 6.3% la media nacional (133.14 kg/hab/año). Nuevo León, dada su planta industrial instalada, es el estado de la frontera norte que mayor volumen de RP produjo en 1997.



**Figura 7. Generación de residuos peligrosos en los estados de la frontera norte de México (1994-1997)<sup>61,62</sup>:**

Los lodos, con 411,152 ton, ocuparon el tercer lugar en la generación de residuos peligrosos en los estados de la frontera norte durante 1997 (17.9%). Al igual que las sustancias que se han analizado hasta ahora, se sigue presentando el mismo orden, de mayor a menor, respecto al volumen de generación de RP. Nuevo León, seguido de B.C., Chihuahua, Coahuila, Tamaulipas y Sonora, ocupa el primer lugar en la generación de lodos, con el 34.4% de la producción total de la región.

Las sustancias corrosivas con 179,493 toneladas por año, siguen a los lodos en el volumen total de residuos peligrosos generados durante 1997 como se muestra en la figura 8. A éstas le siguen las escorias (139,471 t/año) y por último las breas con 1,291 t/año.

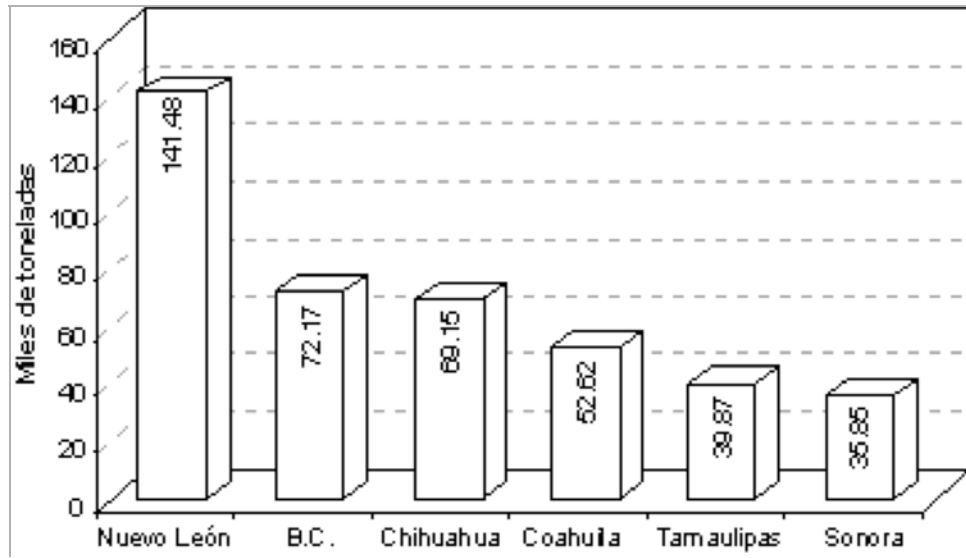
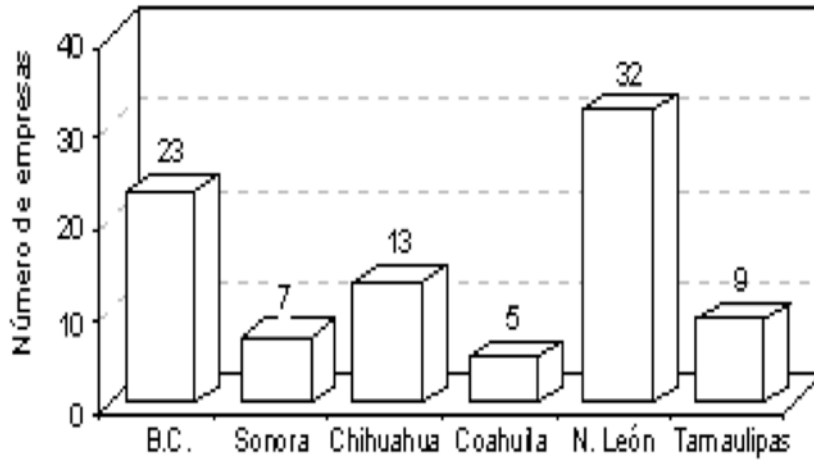


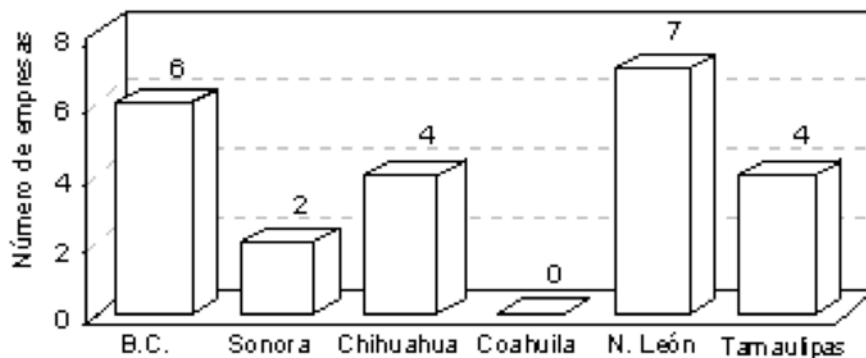
Figura 8. Residuos peligrosos: lodos (1997).

La infraestructura existente para el manejo de residuos peligrosos es muy limitada, insuficiente para procesar los más de 12.7 millones de toneladas que se generan en el país, cada año. Se estima que sólo el 12% de los residuos generados en México se controlan adecuadamente. En 1998 existían en el país 151 empresas que se dedicaban a la recolección y el transporte de residuos peligrosos (figura 9). De éstas, se encontraban instaladas en los estados de la frontera norte 89, equivalente al 58.9%. Los estados de Nuevo León y Baja California tenían en ese año, el 62% del total de las empresas de los estados fronterizos. Coahuila es la entidad con menor número de empresas de recolección y transporte<sup>62</sup>.



**Figura 9 . Empresas de recolección y transporte de RP en los estados de la frontera norte de México (1998).**

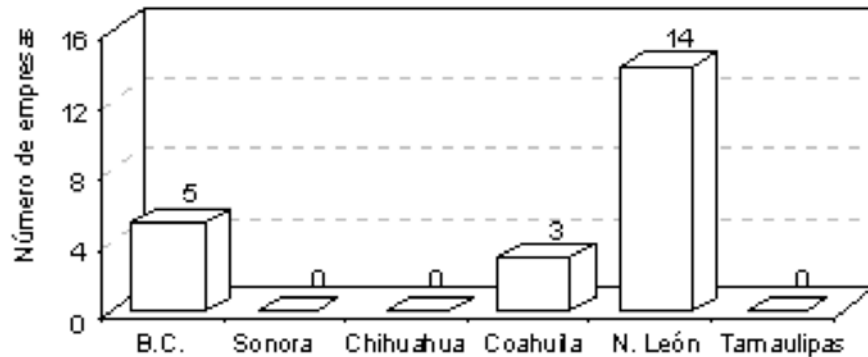
La cantidad de empresas que se dedicaban al almacenamiento de residuos peligrosos ascendía a 46 en 1998, al nivel nacional. La mitad de ellas se localizaban en los estados de la frontera norte. Nuevo León y Baja California tienen el 56.5% del total de las empresas almacenadoras de los estados fronterizos (fig.10). Como es notorio, Coahuila no cuenta con este tipo de empresas.



**Figura 10. Relación de empresas de almacenamiento de RP en los estados de la frontera norte de México (1998).**

De las 84 empresas que se dedicaban al reciclaje de residuos peligrosos industriales que se encontraban establecidas en el país en 1998, 22 (26.2%) estaban instaladas en los estados de la frontera norte. Como se nota en la figura 11, sólo tres estados

fronterizos cuentan con infraestructura para el reciclaje de este tipo de residuos. Nuevo León tiene el 63.6% del total establecido en las entidades fronterizas<sup>62</sup>.



**Figura 11. Relación de empresas de reciclaje de RP en estados de la frontera norte de México (1998).**

Es importante señalar que como cita la ley no distingue grandes de pequeños generadores de residuos peligrosos, se estima por ello que el universo de generadores potenciales puede ser superior a cien mil, si se considera que tan sólo la industria de la transformación cuenta con más de doscientas mil empresas, siendo más del 90 por ciento de ellas micro, pequeñas y medianas<sup>2</sup>.

El enfoque más conveniente para la gestión ambiental resulta ser que reduce al mínimo la generación de residuos mediante el uso óptimo de los procesos. Sin embargo, existe una realidad en México resultado de nuestro esquema industrial, de sus características tecnológicas, así como de sus procesos y capacidades productivas, la cual no debe de ignorar al establecer la política nacional y el marco regulatorio.

Debemos reconocer que la industria en México es aún ineficiente y de elevado consumo de materia y energía y que, normar el comportamiento industrial a partir de los conceptos desarrollados en los países más avanzados, conlleva el riesgo de resultar incompatible y rigorista con el esquema industrial actual. No hacerlo significaría limitar el acceso de la sociedad a condiciones ambientales más seguras.

Lo anterior sugiere la necesidad de establecer criterios normativos que promuevan la

renovación y modernización de procesos industriales en las instalaciones actuales y un esquema regulatorio estricto para las futuras generaciones.

#### **4.1.1. Industria del galvanizado**

Los residuos generados en la industria de recubrimientos metálicos son considerados como residuos peligrosos por su alto contenido de metales, sin embargo muchos de ellos son susceptibles a ser recuperados o reutilizados si son manejados adecuadamente desde el tratamiento de las aguas residuales del proceso.

El proceso de anodizado es un método electroquímico que tiene como finalidad el brindar dureza y resistencia a la corrosión, a los objetos de aluminio, de acuerdo al uso que se le vaya a dar.

El anodizado es una oxidación acelerada de la superficie del aluminio formando una capa de óxido de aluminio que, dependiendo de las condiciones en las cuales fue formado y del tipo de aleación de aluminio utilizada, serán las características que le imparta al material; permitiendo una amplia versatilidad para diferentes aplicaciones, ya sean decorativas, ventanas, automotrices, espaciales, médicas, etc.

El proceso de anodizado con ácido sulfúrico como electrolito cuenta de las siguientes etapas:

1. Limpieza alcalina ligera.
2. Alcalino matizado.
3. Anodizado.
4. Coloreado.
5. Sello (Solución 5).

Después de cada una de estas etapas las piezas deben limpiar perfectamente con agua para evitar la contaminación de las soluciones.

El aluminio es sensible al proceso de oxidación ambiental, como cualquier metal. Esto produce manchas aleatorias, que afectan negativamente a la estética de las

piezas, el anodizado viene a remplazar este proceso natural del aluminio por uno más efectivo y fácil de controlar. Las piezas una vez anodizadas pueden o no ser coloreadas; este proceso a su vez puede ser electrolítico o por colorantes inorgánicos y como etapa final el proceso de sellado el cual puede ser realizado en caliente o por métodos químicos.

Durante el proceso de anodizado se generan lodos del tratamiento de sus aguas residuales las cuales contienen principalmente sulfato de aluminio y óxido de aluminio, también son denominados lodos de neutralización y son los principales contaminantes que se producen en las plantas de anodizado. Estos lodos se producen en la etapa de neutralización de las corrientes ácidas y básicas que se generan durante el proceso (soluciones de sosa cáustica empleadas durante el proceso para el decapado de los perfiles de aluminio y el ácido sulfúrico proveniente del baño de anodizado).

Además lodos de hidróxido de aluminio y óxido de aluminio que se depositan en el tanque alcalino y que son extraídos manualmente.

Estos lodos son considerados como tóxicos por proceso, no por características CRETIB.

En la industria electrónica existe una gran variedad de empresas en las cuales sus residuos provenientes de la planta de tratamiento son principalmente de origen inorgánico, por la cantidad de metales que contiene. En una de estas empresas de ensamble se utiliza una solución ácida para la remoción de restos de soldadura de estaño de las placas de ensamble, las cuales contienen una placa de cobre, los lodos generados en la empresa después del tratamiento de sus aguas contienen generalmente estaño (Sn) y cobre (Cu).

#### **4.1.2. Normatividad**

En la NOM 052-ECOL-1993 se muestra el listado de residuos peligrosos generados en el acabado de metales y galvanoplastia. La tabla 18 muestra la clasificación de

los residuos utilizados y su clave CRETIB con la cual han sido catalogados como residuos peligrosos<sup>15</sup>.

**Tabla 18 Norma Oficial Mexicana 052-ECOL-1993**

No. de giro	Giro industrial y proceso.	Clave CRETIB	Residuo peligroso	No. INE
<b>1. Acabado de metales y galvañoplastía.</b>				
1.1	Producción en general.	(T)	Lodos de tratamiento de las aguas residuales provenientes del lavado de metales para remover soluciones concentradas.	RP1.1/01
		(T)	Lodos provenientes de las operaciones del desengrasado.	RP1.1/02
		(T)	Baños de añodización del aluminio	RP1.1/04
		(T,C)	Soluciones gastadas y residuos provenientes del cobrizado.	RP1.1/08
		(T,C)	Soluciones gastadas y residuos provenientes del estañado.	RP1.1/10
<b>2. Beneficio de metales</b>				
		(T)	Lodos provenientes del sistema de tratamiento de aguas residuales.	RP2.2/03

Con base a esta normatividad los residuos generados en estos procesos están considerados como tóxicos.

Se debe buscar un proceso de renovación y modernización de la planta industrial requiere de tiempo y por lo tanto, no se puede esperar una modificación de los esquemas de operación de sus respectivos residuales en el corto plazo, y por lo tanto, la cantidad y características de los residuos no variará considerablemente en los próximos años. Debe plantearse una estrategia para el manejo integral de residuos industriales que permita enfrentar los problemas de manera contundente y suficiente. Con este esquema sería necesario revisar acuciosamente el marco

normativo actual y ampliar y actualizar su alcance para promover una infraestructura de servicios ambientales diversificada en sus capacidades de atención, distribuida adecuadamente en el territorio y que opere con los estándares más exigentes de calidad.

En la actualidad la estrategia de gobierno establece como líneas de acción:

- El uso de tecnologías limpias.
- Reciclado y reuso.
- Tratamiento.
- Incineración.
- Confinamiento.

El planteamiento anterior y el sustantivo avance normativo en cuanto a identificación y análisis continuo de residuales en el ambiente, caracterización, tratamiento y requerimientos de control, dejan claro que la normatividad oficial ha enfatizado principalmente la promoción de confinamientos. Por otra parte, sólo se ha desarrollado en pequeña escala el reciclaje y reuso de corrientes residuales que contienen elementos activos aprovechables, sin que se cuente con la normatividad suficiente para alentar y regularlas.

La incineración, como fórmula para destruir residuos y materiales peligrosos, así como otros tratamientos especializados, sólo se utilizan en pequeña escala para atender necesidades particulares sin que se puedan considerar como medidas y medios disponibles para contender efectivamente los problemas ambientales de la industria existente<sup>63</sup>.

En materia de confinamientos, el Instituto Nacional de Ecología emitió normas que establecen los requisitos que deben satisfacer los sitios para ubicar este tipo de infraestructura, así como sus características de diseño, obras complementarias y los aspectos operativos que permitan el manejo ambientalmente seguro de los materiales a confinar, junto con otras dependencias, para de esta manera garantizar la seguridad tanto en el manejo, transporte, almacenamiento, higiene y seguridad, suelos, etc. que deben observarse para la adecuada operación de estas

instalaciones las cuales deberán cumplir con lo establecido en las Normas Oficiales Mexicanas siguientes:

- NOM-055-SEMARNAT-2003. Que establece los requisitos que deben reunir los sitios que se destinarán para un confinamiento controlado de residuos peligrosos previamente estabilizados.
- NOM-056-SEMARNAT-1993. Que establece los requisitos para el diseño y construcción de las obras complementarias de un confinamiento controlado
- NOM-057-ECOL-1993. Que establece los requisitos que deben observarse en el diseño, construcción y operación de celdas de un confinamiento controlado para residuos peligrosos.
- NOM-058-ECOL-1993. Que establece los requisitos para la operación de un confinamiento controlado de residuos peligrosos.

Para garantizar lo anterior, todos los proyectos de disposición final de residuos peligrosos, son sometidos a distintos trámites de índole Federal:

- Manifestación de Impacto y Riesgo Ambiental (DGIRA).
- Autorización para Empresas Prestadoras de Servicios para la Construcción y Operación de Residuos Industriales Peligrosos (DGGIMAR).
- Licencia Ambiental Única (DGCARETC).

#### **4.1.3. Disposición del residuo**

En el caso de la disposición de residuos no peligrosos se reportan (tabla 19) a nivel nacional para el año 2005, 95 rellenos sanitarios autorizados y 23 rellenos de tierra controlados, de los cuales en Baja California sólo corresponden 2 rellenos sanitarios.

**Tabla 19. Número de instalaciones disponibles para residuos sólidos urbanos del 2001 al 2005.**

<b>Instalaciones para la disposición de residuos sólidos urbanos</b>			
		Rellenos sanitarios	Rellenos de tierra controlados
Entidad federativa	Año		
Baja California	2001	1	1
	2003	2	1
	2004	2	1
	2005	2	1
Nacional	2001	64	13
	2002	68	16
	2003	89	21
	2004	90	22
	2005	95	23

En cuanto a volumen dispuesto (tabla 20) en los lugares de entierro y sitios no controlados y reciclaje a Baja California le corresponde el 4.91% de los miles de toneladas generados en el 2005 en el país.

**Tabla 20. Volumen de residuos sólidos urbanos dispuestos en Baja California y a nivel nacional del 2001 al 2005.**

<b>Disposición de residuos sólidos urbanos por entidad federativa (Miles de toneladas)</b>			
	Año	Lugares de entierro	Sitios no controlados más reciclaje
Entidad federativa			
Baja California	2001	813	172
	2002	847	180
	2003	1,027	46
	2004	1,083	49
	2005	1,125	51
Nacional	2001	18,605	12,884
	2002	19,211	12,963
	2003	21,140	11,786
	2004	22,305	12,297
	2005	22,896	12,452

En cuanto a la disposición de residuos peligrosos, actualmente sólo se cuenta a nivel nacional con una empresa autorizada y en operación, como prestadora de servicios para el confinamiento de residuos peligrosos, misma que se encuentra ubicada en el Municipio de Mina, en el Estado de Nuevo León, con una capacidad de disposición final de 660,000 toneladas de residuos por año, cuya autorización (No. 19-37-PS-VII-01-93), fue otorgada el 15 de octubre de 1993.

A partir de 2003, se han contemplado nueve proyectos de instalación y construcción de infraestructura para el manejo integral de residuos peligrosos, en las regiones centro-occidente, sureste y norte-noreste del país, en los cuales se involucra la disposición final en confinamiento controlado de residuos peligrosos.

De estos nueve proyectos, dos no han iniciado gestión alguna, esto por diversas situaciones que las empresas han planteado, y que probablemente lleven a que dichos proyectos no se realicen por lo menos en un corto plazo.

A la fecha se han autorizado, en materia de Impacto y Riesgo Ambiental, seis proyectos (figura 12) para este tipo de infraestructura, dos proyectos se pretenden ubicar en los municipios de Chapantango y Zimapán, ambos en el Estado de Hidalgo, dos más en los municipios de Viesca y Ramos Arizpe (San Andrés), ambos en el Estado de Coahuila y uno más en el Municipio de Plutarco Elías Calles, en el Estado de Sonora (La Choya), todos estos para dar servicio a terceros, y un sexto, en el municipio de Mexicali en el Estado de Baja California (COSICA), que operaría sólo para los residuos generados por la misma empresa<sup>2</sup>.

El proyecto ubicado en el Estado de Sonora (La Choya), obtuvo la autorización No. 26-48-PS-VIII-01-2005, con fecha 13 de octubre de 2005, dicho proyecto fue promovido por la empresa Centro de Gestión Integral de Residuos, S.A. de C.V., y tiene las siguientes características generales:

- Capacidad total del proyecto 3'381,948 m<sup>3</sup>.
- Capacidad de recepción anual 45,000 toneladas.
- Tecnología: neutralización, precipitación y separación de sólidos y filtrado.



**Figura 12. Ubicación de los centros de manejo integral de residuos peligrosos aprobados.**

El proyecto ubicado en el Estado de Coahuila (Viesca), obtuvo la autorización No. 5-36-PS-VIII-05-2006, con fecha 19 de enero de 2006, dicho proyecto fue promovido por la empresa Tecno Sistemas Ecológicos, S.A. de C.V., y tiene las siguientes características generales:

- Capacidad total del proyecto 5'650,391 m<sup>3</sup>.
- Capacidad de recepción anual 182,500 toneladas.
- Tecnología: estabilización-solidificación, óxido-reducción, neutralización, encapsulado, o microencapsulado.

El proyecto ubicado en el Estado de Hidalgo, obtuvo la Autorización No. 13-84-PS-VIII-59-2006, con fecha 4 de agosto de 2006, dicho proyecto fue promovido por la empresa Sistemas de Desarrollo Sustentable, S.A. de C.V., y tiene las siguientes características generales:

- Capacidad total del proyecto 392,988 m<sup>3</sup>.
- Capacidad de recepción anual 18,834 toneladas.
- Tecnología: estabilización-solidificación.

Hasta donde se tiene conocimiento, a la fecha, ninguno de los tres proyectos antes mencionados opera regularmente, ya que se encuentran en etapa de construcción y

de obtención de los últimos permisos.

#### **1.4. 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 2000 a.C.), Edad de Bronce (2000-700 a.C.) y la Edad de Hierro (700 a.C.-100 d.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 presentó 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.

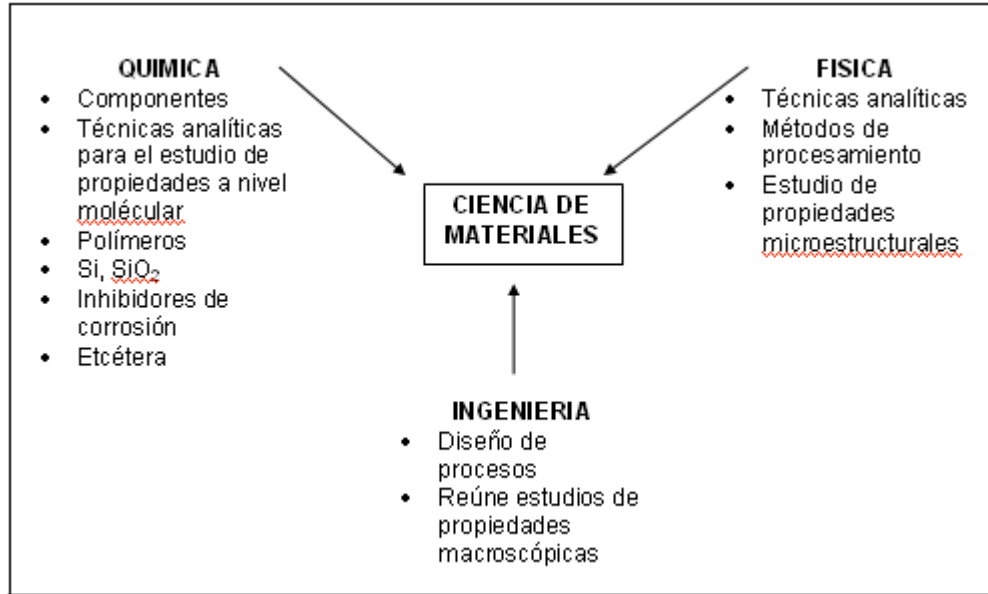
De manera global se cita que “la ciencia e ingeniería de materiales se enfoca en la generación y aplicación del conocimiento que relaciona la composición, estructura y procesado de los materiales con sus propiedades y usos”<sup>64</sup>.

Esta disciplina se relaciona de manera directa con otras ramas del conocimiento, entre las que destacan, la química, física e ingeniería (Fig. 13).

La fuerza de la química es la habilidad que tiene de manipular la materia a nivel molecular; el sintetizar los componentes de partida en la ciencia de materiales provee las técnicas de análisis molecular y estructuras atómicas, para generar el

entendimiento necesario para manipular las propiedades cambiando la estructura a nivel molecular.

La física es particularmente provee nuevas técnicas analíticas y de procesamiento.



**Figura 13. 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<sup>65</sup>.

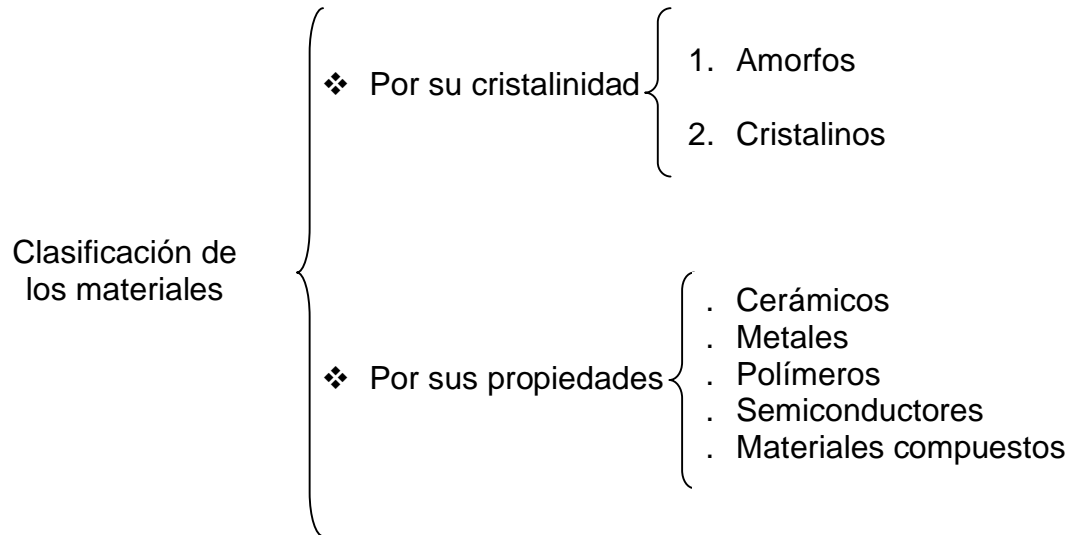
De forma general se define a los materiales como “aquella materia prima transformada por la acción de la naturaleza o en la mayoría de los casos por la intervención del hombre para desarrollar una actividad específica”<sup>66,67</sup>.

Actualmente, el desarrollo de materiales está 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.

#### 1.4.1. Clasificación 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<sup>64</sup>. Otra forma de clasificar a los materiales se fundamenta en las diversas propiedades que presentan como se puede observar en la figura 14.



**Figura 14 . Diagrama de Clasificación de los materiales.**

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.

#### 1.4.1.1. 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.

Las propiedades más destacadas de estos materiales son:

**densidad** relativamente elevada,

**rigidez** elevada,

**ductilidad** buena

**estabilidad química** de media a baja.

El uso de metales puros es limitado, pues son blandos o tienden a corroerse; sin embargo, las aleaciones (combinaciones de metales) conceden alguna propiedad particularmente deseable en mayor proporción o permiten una mejor combinación de propiedades.

Son particularmente útiles en aplicaciones estructurales o de carga y en todas las áreas del desarrollo humano como se muestra en la figura 15 .



**Figura 15. Aplicaciones de los materiales.**

#### 1.4.1.2. Polímeros

Se basan en macromoléculas orgánicas resultado de la polimerización de uno o más monómeros. Los enlaces presentes en dichas macromoléculas son de tipo covalente, lo que no facilita la conducción eléctrica ni térmica. Los materiales basados en polímeros incluyen los plásticos, los elastómeros y muchos de los componentes de los materiales compuestos (la mayoría de matrices y algunas fibras), adhesivos, etc.

Las propiedades más destacadas son:

**densidad** baja,

**resistencia mecánica** baja,

**rigidez** baja o muy baja,  
**ductilidad** buena (salvo los termoestables y elastómeros),  
**conductividad eléctrica y térmica** muy bajas (salvo excepciones)  
**estabilidad química** elevada.

Los plásticos son uno de los polímeros representativos, se caracterizan por deformarse fácilmente bajo la acción de una fuerza y conservar la forma adquirida cuando cesa el esfuerzo que la produjo. Se utilizan para obtener productos industriales tales como tubos, planchas, barras, etc., o piezas terminadas.

Tienen múltiples aplicaciones (Fig. 16), entre ellas bases para dispositivos electrónicos, partes automotrices, empaques, utensilios médicos, etc.



**Figura 16. Aplicaciones de los polímeros.**

#### 1.4.1.3. Cerámicas

Las cerámicas son compuestos químicos inorgánicos, formados por óxidos metálicos, generalmente 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.

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

**densidad** relativamente baja,  
**resistencia mecánica** moderadamente elevada,  
**rigidez** muy elevada, gran fragilidad,



**Figura 17. Aplicaciones de las cerámicas.**

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

**estabilidad química** muy elevada.

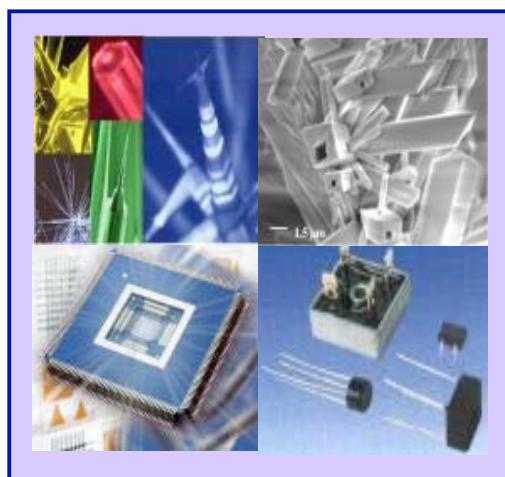
Dentro de este grupo de materiales se encuentran: el ladrillo, el vidrio, la porcelana, los vitrocerámicos y los abrasivos, entre otros (figura 17).

#### 1.4.1.4. 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 su 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.



**Figura 18. Semiconductores utilizados en la industria.**

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.

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 ésta, ejemplos de materiales semiconductores son mostrados en la figura 18.

#### **1.4.1.5. Materiales compuestos**

Están formados a partir de dos o más materiales distintos, dicha mezcla o unión origina propiedades que no se encuentran en ninguno de los materiales de forma individual (figura 19). 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 19. 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.

### 1.4.2. 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>68</sup>.

#### 1.4.2.1. 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 micro estructurales.

#### 1.4.2.2. Propiedades químicas

Las propiedades químicas más comunes son la corrosión y la oxidación, sobre todo en los metales.

La corrosión es definida como el deterioro de un material metálico a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno. Siempre que la corrosión esté originada por una reacción química (oxidación), la velocidad a la que tiene lugar dependerá en alguna medida de la temperatura, la salinidad del fluido en contacto con el metal y las propiedades de los metales en cuestión, como se muestra en la figura 20.

Los más conocidos son las alteraciones químicas de los metales a causa del aire, como la herrumbre del hierro y el acero o la formación de pátina verde en el cobre y sus aleaciones (bronce, latón).

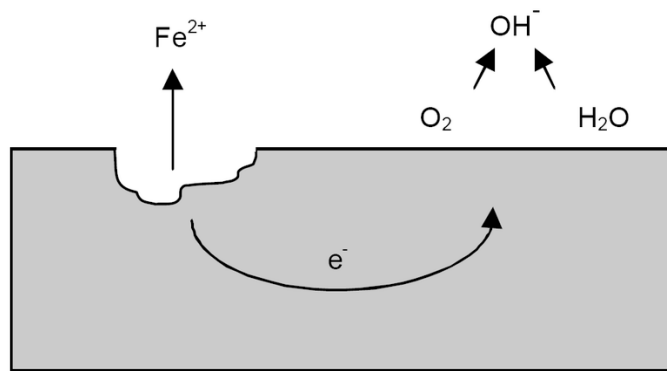


Figura 20. Esquema de la oxidación del hierro.

Sin embargo, la corrosión es un fenómeno mucho más amplio que afecta a todos los materiales (metales, cerámicas, polímeros, etc.) y todos los ambientes (medios acuosos, atmósfera, alta temperatura, etc.).

La corrosión de los metales es un fenómeno natural que ocurre debido a la inestabilidad termodinámica de la mayoría de los metales. En efecto, salvo raras excepciones (el oro, el hierro de origen meteorítico) los metales están presentes en la Tierra en forma de óxido, en los minerales (como la bauxita si es aluminio, la hematita si es hierro...). Desde la prehistoria, toda la metalurgia ha consistido en reducir los óxidos en bajos hornos, luego en altos hornos, para fabricar el metal. La corrosión, de hecho, es el regreso del metal a su estado natural, el óxido, involucra una reacción química (óxido-reducción) en la que intervienen dos factores:

- ❖ **La pieza manufacturada** hay que evitar las zonas de confinamiento, los contactos entre materiales diferentes y las heterogeneidades en general, y
- ❖ **El ambiente** composición química particularmente la acidez, temperatura, presión.

Existen distintos medios para impedir que ocurra la reacción química. Como primera medida de protección se puede aislar la pieza del ambiente, dándole una mano de pintura, cubriendo la pieza de plástico, haciendo un tratamiento de superficie (por ejemplo, nitruración, cromatación)<sup>69</sup>.

- Cromado

Es una técnica de protección contra la corrosión que tiene muchas variantes y se puede aplicar al acero, aluminio, magnesio, y zinc. Esto resulta en la formación de óxidos metálicos en la superficie de la pieza de trabajo que reacciona para formar cromatos metálicos. El cromado de aluminio y magnesio mejora la resistencia a la corrosión considerablemente. Con el acero es mucho menos permanente.

- Galvanizado

Es una técnica para protección contra la corrosión que se aplica sólo a aceros suaves, hierro fundido y aleaciones de acero en donde las piezas de trabajo son sumergidas en zinc líquido a una temperatura de 500°C. Se forma en la superficie de la pieza de trabajo una aleación de zinc/hierro dándole a la pieza una capa adherente de zinc.

Antes del galvanizado, la superficie del metal debe encontrarse en un estado moderado de limpieza. Esto se cumple generalmente por la limpieza ácida o blasteado ligero.

Las capas galvanizadas son de aproximadamente  $5 \times 10^{-3}$  pulgadas de grosor y pueden dar una protección por 10 o 20 años.

- **Nitrurizado**

Es un proceso para endurecimiento de superficies utilizado sólo en ciertos tipos de aceros, que resulta en una de las superficies más duras alcanzables por tratamientos con calor. El proceso consiste en mantener las piezas de trabajo en una atmósfera de amoníaco a 500°C por un máximo de 100 horas. Bajo estas condiciones el nitrógeno atómico se combina con el hierro en la superficie para formar nitrato de hierro. El nitrógeno lentamente se difunde en la superficie siempre y cuando se mantenga la temperatura adecuada. Por lo que el grosor de la superficie endurecida resultante depende de la duración del tratamiento por calor<sup>70</sup>.

### 1.4.2.3. 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 ruptura.
- ❖ **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 volframio.
- ❖ **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 ruptura por un esfuerzo de magnitud o sentido variables.
  
- ❖ **Resistencia.** Es la capacidad de un material de absorber energía en la zona elástica al someterlo a un esfuerzo de ruptura.

En la tabla 21 se muestran las diferentes propiedades que presentan los materiales dependiendo del grupo al que pertenecen <sup>71</sup>:

**Tabla 21. Propiedades de los materiales.**

Propiedad	Metales	Polímeros	Cerámicas
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

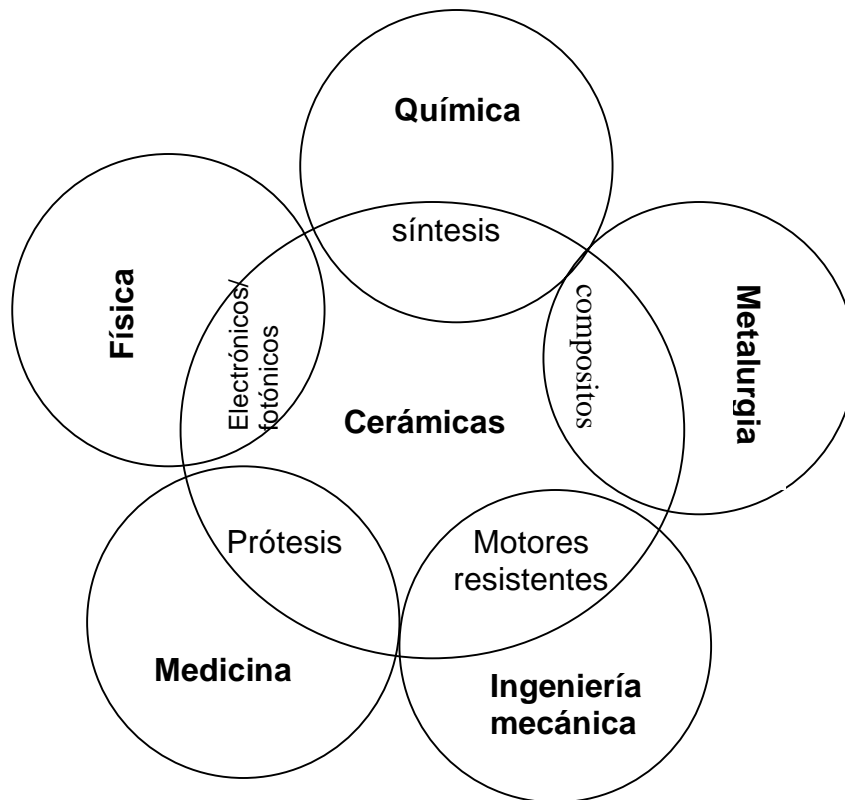
### 1.4.3. Materiales cerámicos

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>67</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.

La ciencia de la cerámica tienen interacción con otros campos como se puede observar en la siguiente figura 21 <sup>72</sup>.



**Figura 21. Interacción de la ciencia de la cerámica con otros campos de la ciencia.**

Tradicionalmente las cerámicas han sido utilizadas en la química como catalizadores, sustratos de catalizadores y recipientes resistentes a la corrosión,

actualmente están siendo utilizadas como sensores químicos-específicos, por ejemplo para oxígeno, hidrógeno, monóxido de carbono, entre otros. 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, no sólo con metales, también en 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>71</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 cocción.** 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.

#### 1.4.3.1. Propiedades y características

A continuación se mencionan algunas de las propiedades y características más importantes de los materiales cerámicos.

- 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.
- Capacidad de ser decorados con un amplio abanico de colores, texturas y diseños especiales.

#### **1.4.3.2. Clasificación de los materiales cerámicos**

La principal clasificación de los materiales cerámicos radica al observarlos en su estructura microscópica, ya que esta nos dará información sobre las propiedades que presentara; otro parámetro no menos importante es el grado de cristalinidad, su composición química y el tipo de materia prima utilizada para su elaboración y por último su porosidad y recubrimiento.

##### **1.4.3.2.1. Según su microestructura**

Podemos clasificarlos en: cerámicos cristalinos, no cristalinos (vidrios) y vitrocerámicos<sup>68</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:

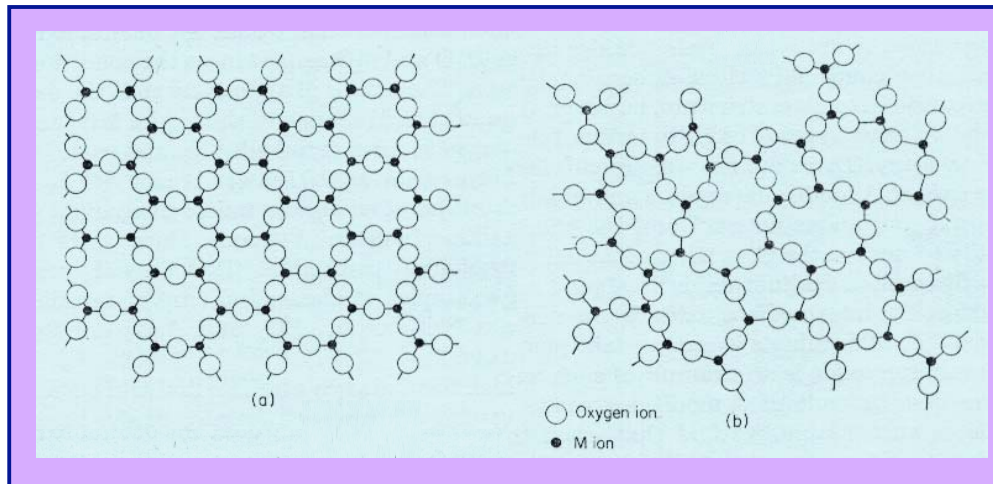
- Se fabrican a partir de silicatos de aluminio, litio y magnesio con un proceso de enfriamiento rápido.
- Químicamente son similares a los vidrios convencionales, pero la mayor complejidad de sus moléculas determina la aparición de microcristales que les confieren mayor resistencia mecánica y muy baja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

#### **1.4.3.2.2. 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 22 se muestran los casos extremos, una red cristalina y otra amorfa.

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 vítrea corresponde a estructuras atómicas desordenadas con enlaces más débiles, por lo tanto con unas propiedades físico-químicas opuestas a las de la fase cristalina.



**Figura 22 . Representación gráfica de un óxido  $M_2O_3$ : a) estructura cristalina, b) estructura amorfa<sup>8</sup>.**

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<sup>71</sup> (figura 23).



**Figura 23. Grupos cerámicos ordenados en función del tipo de estructura mayoritaria.**

### 1.4.3.2.3. 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 22), es decir, relacionando los elementos químicos que contiene con la estructura que adquiere<sup>72</sup>.

**Tabla 22. Clasificación en base a su composición química.**

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> )

### 1.4.3.2.4. 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 23 ofrece una relación del nombre del material cerámico, su definición general y algunos ejemplos de sus aplicaciones<sup>73</sup>.

**Tabla 23. Productos cerámicos**

Denominación	Definición general y ejemplos
Cerámica roja	Productos de arcilla cocida, generalmente porosos: ladrillos, tejas, bloques, cañerías, revestimientos, objetivos artísticos.
Cerámica blanca	Productos de caolín-feldespató-cuarzo, porosos o no: lozas, porcelanas para vajilla, revestimientos, sanitarios u usos técnicos diversos.
Vidrios	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.
Vitrocerámicos	Productos resistentes a temperaturas elevadas: sílico-aluminosos, de alta alúmina, básicos, electrofundidos.
Cementos	Productos que representan características aglomerantes y adhesivas al ser mezclados con agua: cemento Pórtland, cementos aluminosos, yeso, cales.
Abrasivos	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.
Cerámicas avanzadas	Productos con características importantes de capacitancia dieléctrica, conductores, semiconductores, superconductores.

#### 1.4.3.2.5. Según porosidad y recubrimiento

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 24 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<sup>73</sup>.

**Tabla 24.- Clasificación según porosidad y recubrimiento.**

Porosidad	Recubrimiento	Color	Ejemplo
<b>Productos porosos</b>	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.
<b>Productos no porosos</b>	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

#### 1.4.4. Materiales vitrocerámicos

El primer intento conocido de modificar el vidrio para transformarlo enteramente en un material cristalino, fue realizado hace ya más 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 primera patente para un material que define con el nombre de vitrocerámico, comercialmente se registra como Pyroflam y en 1964 Mc Millan edita el primer 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 se ha presentado un relanzamiento en el estudio de estos materiales, desarrollándose nuevos métodos de elaboración surgiendo con ello nuevas aplicaciones <sup>74</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>75,76</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.

El éxito en la preparación de materiales vitrocerámicos depende esencialmente de la garantía de la formación de un número suficiente de núcleos cristalinos distribuidos uniformemente a lo largo de todo el volumen del vidrio, y que sigue creciendo. Las

características de los materiales vitrocerámicos dependen básicamente de las propiedades de los cristales formados y de la fase vítrea residual que constituye estos materiales. El tipo de fase cristalina, así como las propiedades finales de los materiales vitrocerámicos pueden ser controlados a partir de la composición del vidrio precursor y del tratamiento térmico aplicado.

Los sistemas vitrocerámicos resultan particularmente adecuados como revestimientos de protección para cerámicas de revestimiento o de pavimentos, ya que presentan generalmente una elevada compatibilidad con los soportes cerámicos, además de una serie de interesantes propiedades físicas y químicas con relación a los esmaltes cerámicos tradicionales, con un contenido alto de fase vítrea, los sistemas vitrocerámicos también son adecuados:

- Para el desarrollo de nuevos soportes cerámicos en los que estos estén presentes en grandes cantidades y puedan ser considerados componentes mayoritarios.
- Para la obtención de sinterizados y de compuestos con matriz vitrocerámica que en muchos casos pueden constituir alternativas válidas con relación a las cerámicas avanzadas para aplicaciones, sean estructurales o con otras funcionalidades especiales.
- Por la posibilidad de obtenerlos a bajo costo, a partir de residuos industriales como escorias siderúrgicas, desechos de vidrio, cenizas volantes, entre otras fuentes de materias primas que a su vez son desechos de otros procesos.

La aplicación total o parcial en asociación con los actuales componentes de los sistemas vitrocerámicos en el desarrollo de esmaltes cerámicos y de soportes para cerámicas de revestimientos y pavimentos, parece una oportunidad válida para la calificación funcional y estática del producto y puede ofrecer nuevas perspectivas de mercado<sup>74</sup>.

#### **1.4.4.1. Propiedades de los materiales vitrocerámicos**

Las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los materiales vitrocerámicos están relacionados con la composición química, constitución cristalográfica y microestructura<sup>75</sup>.

##### **1.4.4.1.1. 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 unamicro, 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 sólo 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>77</sup>.

#### **1.4.4.1.2. 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 está 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 el cuarzo tiene más alta densidad (2.65 g/cm<sup>3</sup>) que la 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 está presente enteramente como cristobalita, a 2.59 g/cm<sup>3</sup> cuando la sílice está presente como cuarzo.

#### **1.4.4.1.3. Resistencia mecánica**

La resistencia mecánica de un material es una de las propiedades más importantes en la determinación de la posible aplicación de este. Además, otras características como la habilidad de resistir cambios repentinos de temperatura sin fracturas, 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 micro estructura, imperfecciones 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 (módulo de ruptura 17,300 - 37,500 lb/in<sup>2</sup>) debido a que la corderita

( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) está 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.

#### 1.4.4.2. Clasificación de los vitrocerámicos

A continuación se muestra la clasificación de los materiales vitrocerámicos basada en la **naturaleza de las materias primas** utilizadas en su fabricación<sup>78</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. Estos vitrocerámicos se utilizan principalmente, y debido a su elevada resistencia a la abrasión, para pavimentos y por lo general, como material de construcción sobre todo industrial. Los estudios realizados por Rabinovich han demostrado la gran potencialidad de estos materiales como alternativa económica y de respeto al medio ambiente. Actualmente es posible obtener vitrocerámicos sinterizados constituidos por mezclas de desechos siderúrgicos y cenizas volantes.
- 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 más difundida, existe cierta confusión en la bibliografía en cuanto a la nomenclatura de unos y otros materiales vitrocristalinos. 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 serían 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, sometiéndolo 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 más 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 mecánicas, térmicas y eléctricas, 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>79</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>80</sup>, y el sistema binario<sup>81</sup>,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , quizá el más 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 580-650 °C y luego en el intervalo 700-850 °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  $ZrO_2$ , 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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.

De la misma manera se pueden clasificar los materiales vitrocerámicos de acuerdo a la fase cristalina predominante en el sistema y algunas de sus características y aplicaciones como se muestra en la tabla 25.

**Tabla 25 . Clasificación de vitrocerámicos de acuerdo a la fase cristalina presente.**

Fase cristalina	Características
$\beta$ -espodumena	La $\beta$ -espodumena ( $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot n\text{SiO}_2$ ) se obtiene por nucleación acelerada por $\text{TiO}_2$ a $780^\circ\text{C}$ , y posterior tratamiento térmico de crecimiento de cristales a $1125^\circ\text{C}$ . Este Vitrocerámico se emplea principalmente como utensilio y superficie para asar alimentos.
$\beta$ -cuarzo	Muy similar a las composiciones basadas en $\beta$ -espodumena, estos Vitrocerámicos se caracterizan por presentar cristales finísimos (solución sólida de $\beta$ -cuarzo), que le confieren transparencias. La máxima temperatura de tratamiento térmico se limita a $900^\circ\text{C}$ , ya que unos grados más provocarían la transformación del $\beta$ -cuarzo a $\beta$ -espodumena. En cuanto a los agentes de nucleación, los principales son $\text{TiO}_2$ y $\text{ZrO}_2$ . Por otro lado, estos Vitrocerámicos se caracterizan por in bajísimo coeficiente de expansión térmica que, paralelamente a la microestructura (constituida por cristales finos), resulta adecuado para la fabricación de espejos de telescopios. A su vez, es práctico como utensilio y superficie para asar alimentos.
Cordierita	La fase cristalina principal es la cordierita ( $2\text{MgO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ). La elevada resistencia mecánica es una de las características, junto con la resistividad eléctrica. Su destino más frecuente consiste en ser empleado como cápsula de antenas de radares y punta de misiles.
Micas	Esta clase se constituye de diversos tipos de micas, compuestas todas ellas de fluor, por ejemplo $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ; $\text{KMg}_{2.5}\text{AlSiO}_{10}\text{F}_2$ ; $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_{0.5}\text{Mg}_3\text{AlSi}_3\text{F}_2$ . Debido a las estructuras en forma de laminas de los cristales de mica, estos Vitrocerámicos se producen con tolerancias relativamente pequeñas (0.01 mm).
silicatos de litio	La fotosensibilidad es el rango particular de estos Vitrocerámicos. La cristalización es inducida por la luz ultravioleta; gracias a la presencia en el vidrio precursor de $\text{CeO}_2$ (que actúa como sensibilizador) y de plata metálica (agente de nucleación), es posible obtener cristales de metasilicato de litio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) diluidos químicamente. Cuando se produce la exposición del vidrio a la radiación ultravioleta utilizando una mascara y solubilizando la fase cristalina formada, es posible obtener estructuras complejas. El disilicato de litio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) es otra fase cristalina presente a menudo en esta clase de Vitrocerámicos.

Son sistemas tradicionales, no se consideran aquellos que han surgido como producto del uso de residuos de origen industrial. Estos sistemas sirven de base para generar nuevos materiales, utilizando materias primas no tradicionales, se parte de un sistema y posteriormente, después de su caracterización fisicoquímica, mineralógica, microestructural y mecánica principalmente, se procede a definir el nuevo sistema.

#### 1.4.4.3. Preparación de materiales vitrocerámicos

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>82</sup>.

#### **1.4.4.3.1. 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  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , sulfatos, fluoruros, etc.

#### **1.4.4.3.2. 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  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-(MgO-Na}_2\text{O)}$  tiene una temperatura de fusión entre 1400-1500°C cuando la suma de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \sim 62 - 74\%$ . La temperatura de fusión de materiales del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  depende principalmente del contenido de  $\text{Li}_2\text{O}$ , así para un contenido de 3-4% de  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \sim 82 - 84\%$  la temperatura es de 1600°C, cuando  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 85\%$ , la fusión debe llevarse a cabo a una temperatura de 1650°C o incluso mayor, lo que supone que la etapa de refinado es muy difícil debido a la elevada viscosidad del fundido.

#### 1.4.4.3.3. 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°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 tenerse 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.

#### 1.4.4.3.4. 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>74</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>83</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 entre 1960 y 1980 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 esta 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 vitrocristalinos 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, los cuales determinarán 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 o 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 vitrocristalinos 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 más 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 y suelen incorporarse en proporciones entre el 1% y el 10 % en peso. 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  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

#### **1.4.4.4. Proceso vitrocerámico aplicado al almacenamiento y reciclado de residuos industriales**

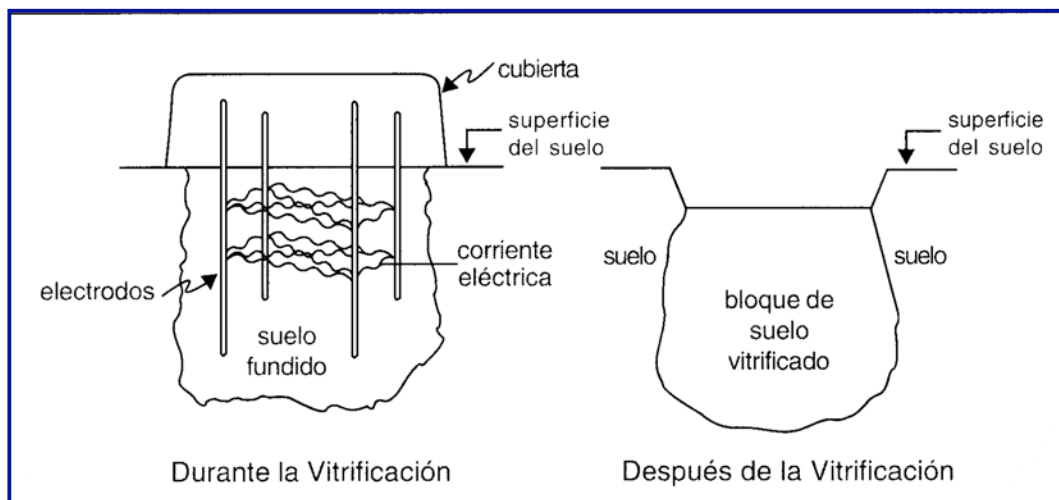
Es importante resaltar la posibilidad de aplicar el proceso vitrocerámico como una nueva alternativa para el almacenamiento y reciclado de residuos industriales. Desde hace algunos años, existe en la sociedad una sensibilidad especial hacia todo lo que se relacione con la conservación del medio ambiente, por lo que se han multiplicado de forma considerable las investigaciones sobre el desarrollo de nuevas tecnologías que resuelvan este problema. Se busca no sólo 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, evita 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>73</sup>.

El proceso de vitrificación, como se muestra en la figura 24, 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.

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*.



**Figura 24. Proceso de vitrificación.**

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>43</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>84-88</sup>, de la industria hidrometalúrgica<sup>89</sup>, centrales geotérmicas para elaborar materiales cerámicos<sup>90,91</sup>, vitrocerámicos<sup>92,93</sup> y vidrios<sup>94,95</sup>, materiales compuestos<sup>96,97</sup> y vidrios de tipo óptico<sup>98</sup>.

# CAPITULO II

PARTE  
EXPERIMENTAL

## **2.1. Materiales**

### **2.1.1. Introducción**

Los materiales vitrocerámicos preparados en este trabajo fueron elaborados con la finalidad de resolver un problema local, el concerniente a la acumulación de biosólidos y al alto costo de la disposición de los residuos industriales y a la escasez de sitios para confinarlos.

En esta sección se describirán las características de los lodos trabajados, los procesos a los que fueron sometidos y los análisis realizados para caracterizarlos.

### **2.1.2. Preparación de los lotes.**

Se seleccionaron tres formulaciones de materiales que involucren en su estructura a 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  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , 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 adicionan residuos de industria de anodizado como fuente de alúmina.

Ambos grupos de lodos fueron secados a  $100\text{-}105^\circ\text{C}$  y posteriormente calcinados a  $700^\circ\text{C}$  durante tres horas. Esta temperatura fue seleccionada después de realizar una serie de calcinaciones a diferentes temperaturas ( $700, 800, 900^\circ\text{C}$ ) encontrando esta como la mejor.

### **2.1.3. Diseño de las formulaciones**

En la tabla 26 se muestran las formulaciones sometidas a un primer tratamiento a la temperatura indicada durante 4 h. y un tratamiento posterior de  $900^\circ\text{C}$  por 4 h. Cabe mencionar que se preparó una formulación conteniendo  $\text{Li}_2\text{O}$  y se sometió a temperaturas iniciales de  $1100^\circ\text{C}$  por el mismo tiempo y el resto del tratamiento similar, pero el material obtenido perdía su forma ya que se fundía

adhiriéndose al soporte sobre el cual se realizó el tratamiento, por lo cual se redujo la temperatura en este caso a 1000°C, mostrando buenos resultados.

**Tabla 26. Efecto de la temperatura en materiales con óxido de calcio y magnesio.**

Material	Mg s/r	Mg s/r	Mg s/r	Ca s/r	Ca s/r	Ca s/r
T (°C)	1200	1150	1100	1200	1150	1100
SiO <sub>2</sub>	33	33	33	30	30	30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.5	17.5	17.5	18	18	18
CaO	--	--	--	9.5	9.5	9.5
MgO	7	7	7	--	--	--
Li <sub>2</sub> O	--	--	--	--	--	--
Feldespato	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
Ceniza	30	30	30	30	30	30

A continuación la tabla 27 ofrece la relación de óxidos presentes en las diferentes formulaciones y la proporción de residuos adicionados en función de la temperatura indicada durante 5 h. en donde **s/r** significa que no contiene residuo de anodizado y **c/r** que si lo contiene.

**Tabla 27. Composición química de los materiales elaborados (% peso).**

Material	Li s/r	Ca s/r	Mg s/r	Li c/r	Ca c/r	Mg c/r
T (°C)	1000	1100	1100	1000	1100	1100
SiO <sub>2</sub>	40	30	33	40	30	33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.5	18	17.5	--	--	--
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	--	--	--	12.5	18	17.5

Por último se prepara material vitrocerámico al cual se agregan 10 y 20 gramos del residuo (cobre y estaño) de una empresa de recubrimiento de circuitos electrónicos, por cada 100 gramos de la mezcla mencionada en la tabla anterior para materiales con residuo de anodizado (Li c/r, Ca c/r y Mg c/r), tabla 28.

**Tabla 28. Composición de materiales conteniendo residuo de cobre y estaño.**

Material	1A Li	2A Li	3A Ca	4A Ca	5A Mg	6A Mg
T (°C)	1000	1000	1100	1100	1100	1100
SiO <sub>2</sub>	40	40	30	30	33	33
Feldespatos	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
cenizas de lodos	30	30	30	30	30	30
R. Anodizado	12.5	12.5	18	18	17.5	17.5
CaO	--		9.5	9.5		--
MgO		--	--		7	7
Li <sub>2</sub> O	5	5		--	--	
R. Cu-Sn	10	20	10	20	10	20

#### 2.1.4. Proceso

Las cenizas se molieron para homogeneizar el tamaño de partícula y posteriormente se mezclaron con el resto de los componentes en húmedo.

Las mezclas resultantes se someten a un segundo tratamiento de secado para ser nuevamente homogenizadas en húmedo y prensadas. La loseta formada se seca, se pesa y se mide para posteriormente someterse al primer tratamiento térmico por 5 horas, en el cual la temperatura varía dependiendo de los óxidos contenidos como fundentes por último se aplica un segundo tratamiento a 900°C por 4 horas para promover la cristalización.

A continuación, en la figura 25 se esquematiza el procedimiento utilizado en la elaboración de los materiales.

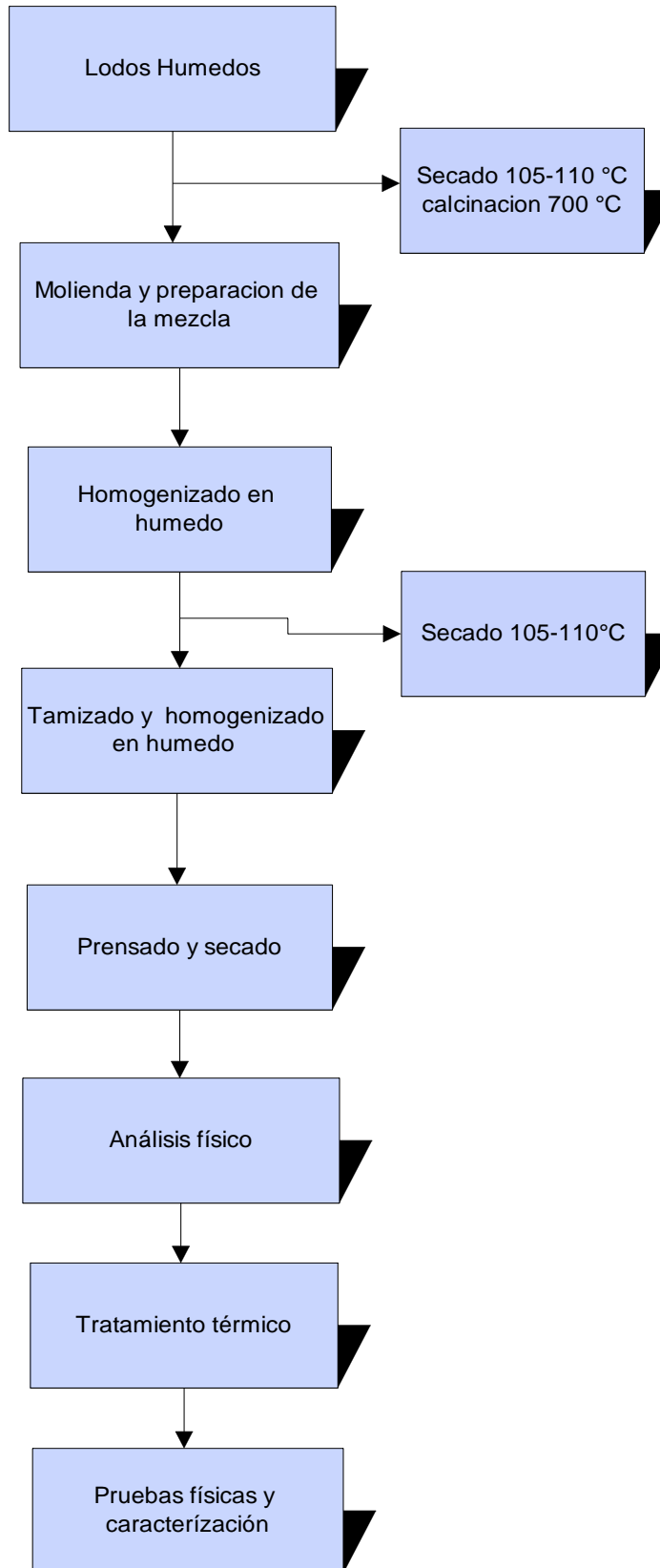


Figura 25. Procedimiento de elaboración y análisis de losetas vitrocerámicas.

## 2.2. Métodos

### 2.2.1. 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.

#### 2.2.1.1. 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.

$$\% \text{ pérdida de peso} = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100$$

Donde:

$P_1$  = Peso de la loseta seca antes del tratamiento térmico y

$P_2$  = Peso de la loseta seca después del tratamiento térmico.

#### 2.2.1.2. Pérdida de volumen (% compresión)

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 la loseta seca antes del tratamiento térmico y

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

### 2.2.1.3. Densidad

La densidad  $\rho = m/v$  donde  $m$  es la masa y  $V$  es volumen y sus unidades son ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), La densidad se determina en base al principio de Arquímedes. Según este principio cualquier cuerpo sumergido en un líquido pierde tanto peso como pesa el volumen del líquido desplazado. Se obtiene el peso del material seco en aire y posteriormente el volumen al ser sumergida la pieza en un líquido de referencia generalmente agua desionizada a una temperatura específica.

La densidad 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.

### 2.2.1.4. Capacidad de absorción de agua

La capacidad de absorción de agua (**A**) en base a la norma mexicana NMX-C-327-1981<sup>100</sup>, se define como el porcentaje de agua absorbida por el material cerámico después de su inmersión en agua por un lapso de 24 horas. 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>99</sup>.

$$\% \text{ AA} = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100$$

Donde:

%AA = porcentaje de absorción de agua,

$M_1$  = Masa seca y

$M_2$  =Masa de la muestra después de su inmersión por 24 Horas.

### 5.2.1.5. Resistencia de la superficie vítrea a la acción de los ácidos y bases

Esta prueba se lleva a cabo en base a la norma mexicana NMX-C-327-1981. Se

lleva a efecto en una zona del material vitrocerámico que sea lo suficientemente representativa de toda la superficie y debe limpiarse completamente con alcohol o éter.

Se pueden utilizar cualquiera de las siguientes soluciones:

- a) Hidróxido de potasio al 10 % durante 24 horas a temperatura ambiente.
- b) Ácido clorhídrico al 3 % a temperatura ambiente.
- c) Ácido sulfhídrico al 3 % a temperatura ambiente.
- d) Hidróxido de sodio al 10 % a temperatura ambiente.

Se utilizó la solución a) hidróxido de potasio al 10% durante 24 horas a temperatura ambiente. Una vez limpia la pieza se sumerge la mitad en la solución dejándola así por 24 horas. Después de este tiempo, se limpia con agua la superficie expuesta a la prueba, se examina si no ha sufrido variación de brillo y/o color que sea apreciable a una distancia de un metro.

Los azulejos de cerámica deben de resistir en la superficie vítrea la acción de los ácidos y bases <sup>99</sup>.

### **2.2.2. Caracterización química**

Dentro del proceso de caracterización química se muestra la composición de los lodos analizados por ICP (plasma de acoplamiento inductivo), así como los lixiviados del material obtenido y los resultados del análisis de emisión de Rayos X de partículas inducidas (PIXE) para algunos de los materiales obtenidos.

#### **2.2.2.1. Por emisión por plasma de acoplamiento inductivo**

Un plasma es una muestra gaseosa conductora de la electricidad que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (carga neta cercana a cero). El Argón empleado frecuentemente para este análisis de emisión, los iones de Argón y los electrones son las principales especies conductoras, aunque los cationes de la muestra están presentes en menor cantidad. Una vez formados los iones de Argón en un plasma son capaces de absorber la suficiente energía de

una fuente externa como para mantener la temperatura a un nivel tal que la posterior ionización sustente al plasma indefinidamente, la temperatura puede llegar a 10,000 °K.

En el momento en que los átomos de la muestra alcanzan el punto de observación, habrán permanecido unos 2 milisegundos a temperaturas comprendidas entre 4000 y 8000 °K. Por este método la atomización es más completa y existen menos problemas de interferencias químicas. Otra ventaja que presenta el plasma es que la atomización se produce un medio químicamente inerte, lo que tiende a aumentar el tiempo de vida del analito al evitar la formación de óxidos, además de que la temperatura en la sección transversal del plasma es relativamente uniforme y no se producen efectos de autoabsorción y autoinversión.

La calidad de los resultados radica en la gran estabilidad, bajo ruido, poca radiación de fondo y la ausencia de interferencias químicas, aunque se recomienda tener idea de los componentes de la muestra para corregir el solapamiento de líneas espectrales que pudieran presentarse sobre todo con aquellos elementos que son muy ricos en líneas espectrales.

Este método tiene limitaciones en el análisis de elementos alcalinos ya que sus líneas más intensas se encuentran en la región del infrarrojo y la mayoría de los aparatos de ICP tienen su detección diseñada para radiación ultravioleta. En el caso de boro, fósforo, nitrógeno, azufre y carbono se necesita un espectrómetro de vacío, ya que sus líneas de emisión se encuentran por debajo de 180 nm<sup>100</sup>.

#### **2.2.2.2. Análisis por PIXE**

La emisión de rayos X de partículas inducidas (Particle Induced X-ray Emisión, PIXE), es una poderosa técnica de análisis elemental no-destructiva, utilizada de manera rutinaria por geólogos, arqueólogos, conservadores de arte, entre otros.

Esta técnica está basada en la teoría cuántica la cual establece que los electrones en un átomo deben ocupar niveles energéticos discretos para ser estable.

El bombardeo con iones de suficiente energía (protones MeV usualmente) producido por un acelerador de iones causará ionización en la capa interna del átomo o especie. Los electrones de capa externa caerán para remplazar las vacancias internas, sin embargo sólo ciertas transiciones son permitidas. Así, los Rayos X de energía característica de cada elemento son emitidos. Se requiere de un detector de energía dispersiva para registrar y medir estos Rayos X y las intensidades son convertidas a concentraciones elementales (figura 26).

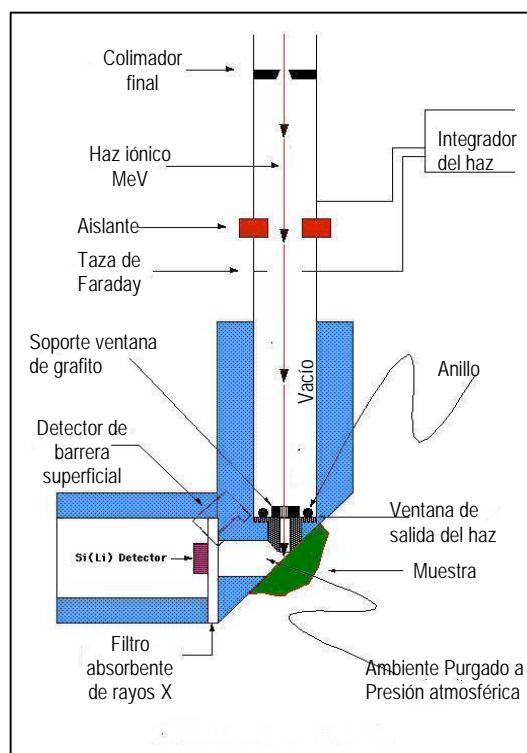


Figura 26. Componentes de un sistema PIXE.

Ventajas:

a) *Alta sensibilidad*

Comparadas con las técnicas analíticas electrónicas basadas en Rayos X, tal como espectroscopia de energía dispersiva (EDS), PIXE ofrece mejores picos en

razón del ruido y consecuentemente mucho mayor sensibilidad para elementos traza.

La sensibilidad absoluta rastreada para un elemento traza dado, depende de un número de factores, como son la composición de la matriz, la eficiencia del detector y el traslape de los picos detector. Los niveles de detección para ciertos elementos están al nivel de partes por millón (ppm).

*b) Mediciones a presión atmosférica*

Un rayo de protón MeV puede ser extraído del alto vacío del acelerador al ambiente del laboratorio. Esta tecnología hace posible medir una muestra a presión atmosférica fuera de los confines de una cámara evacuada. Una posible desventaja para analizar en estas condiciones es que los Rayos X de elementos ligeros pueden ser atenuados por el aire; para minimizar este efecto se debe purgar el área entre la muestra y el detector con helio.

*c) La capacidad de multi-elemento*

El análisis elemental puede ser realizado para cualquier elemento entre sodio y el uranio. Los elementos por debajo del sodio no pueden ser determinados ya que son absorbidos por la ventana del detector, la atmósfera entre la muestra y el detector, o por cualquier filtro utilizado.

Para el análisis de elementos traza se debe seleccionar un filtro que absorba los Rayos X producidas por los elementos principales, permitiendo al detector medir los elementos traza con mayor sensibilidad. Usualmente estos filtros causarán una insensibilidad a elementos ligeros, pero permitirán simultáneamente análisis de cualquier elemento encima de la absorción de filtro utilizado.

*d) El rayo de protón es no-destructivo*

Usualmente las corrientes bajas utilizadas, causan sólo unos pocos miliwatts de calor del rayo, pero esta situación puede ser controlada utilizando una purga de helio para disipar el calor producido.

*e) El uso de estándares*

Muchos sistemas PIXE dependen del uso de estándares para determinar las composiciones precisas de la muestra. Debido a una falta de conocimiento preciso de parámetros críticos de sistema tal como eficiencia absoluta del detector, atenuación de filtro de Rayos X y corriente del rayo integrado.

Se recomienda el uso de estándares de concentración aproximada a la muestra. Muchas veces es fácil desarrollar un estándar interno para realizar una medida particular.

*f) La muestra ideal*

La muestra ideal deberá ser plana y de composición uniforme. Los cerámicos, por ejemplo, deben ser molidos, mezclados y cernidos. Los Rayos X emanan a pocas micras de la superficie, para medidas precisas es importante que la muestra sea homogénea en esta región, ya que las muestras cotidianas no siempre caen dentro de lo ideal, es necesario analizar la mayor cantidad de puntos posibles y tomar un promedio de estas mediciones. Este análisis está considerado como un cualitativo o tal vez semi-cualitativo<sup>101,102</sup>.

### **2.2.3. 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 micro porosidad, la naturaleza y la concentración de los defectos, las micro fracturas, la rugosidad superficial, entre otras.

### 2.2.3.1. Microscopia electrónica

La microscopia electrónica ofrece la solución a limitaciones de resolución que presenta el microscopio de luz visible. La longitud de onda de la radiación es menor a 1 Å (Amstrong), así que la resolución atómica puede ser posible. Cuando un haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV, incide sobre la superficie de la muestra, un gran número de interacciones ocurren a nivel atómico y los patrones generados pueden ser transformados directamente en imágenes utilizando lentes apropiadas. Este haz de electrones puede ser estático o de barrido sobre la superficie de la muestra siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

Entre las radiaciones producidas de estas interacciones están los electrones secundarios, electrones retrodispersados, Rayos X, electrones Auger, y fotones de varias energías<sup>103</sup>, como se muestra en la figura 27.

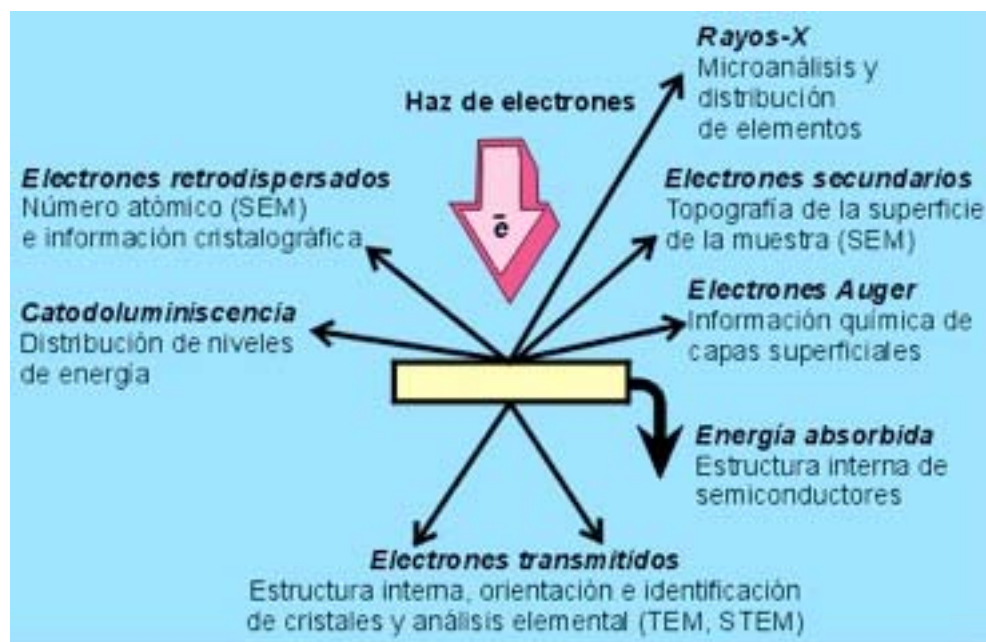


Figura 27. Radiaciones producidas por la interacción de los electrones con la muestra.

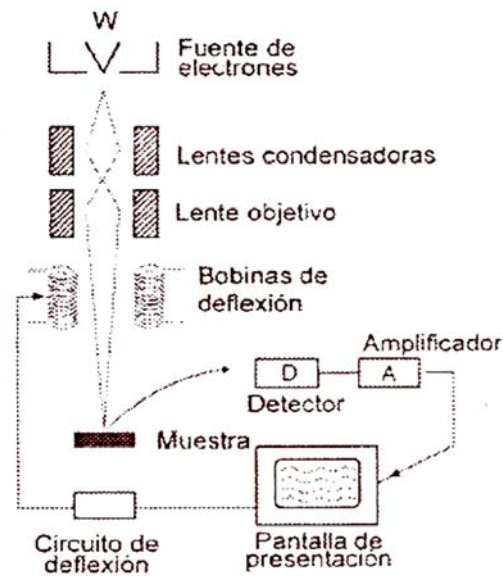
En microscopia electrónica se trabaja siempre en el vacío, esto se consigue con potentes bombas. Las presiones a las que se trabaja oscilan entre los  $10^{-7}$  y los  $10^{-10}$  Bar, es decir, se reduce la presión por debajo de una millonésima parte de la presión atmosférica. La columna debe estar lo más libre posible de moléculas de gas, 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<sup>103</sup>, permitiendo obtener imágenes de gran resolución de superficies de materiales orgánicos, metálicos, biológicos, etc.

#### **2.2.3.1.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

Las señales producidas por electrones Auger y fotones de diferente energía, son obtenidas de volúmenes de emisión específicos dentro de la muestra, y estos volúmenes de emisión son función de la energía del rayo electrónico  $E_0$  y del número atómico  $Z$  de la muestra. De hecho la resolución para una señal, en particular en la microsonda o MEB, es determinada principalmente por su volumen de excitación y no por el tamaño del haz electrónico.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente importantes en microscopia 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 las 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 dando una tonalidad diferente, pero en el caso de los electrones retrodispersados depende del número atómico de los elementos que componen la muestra.

La señal emitida resultante del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda (figura 28). Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme el haz barre la superficie de la muestra, son recogidas 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<sup>104</sup>.



**Figura 28. Esquema que muestra la columna de electrones de un MEB.**

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 el haz 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.

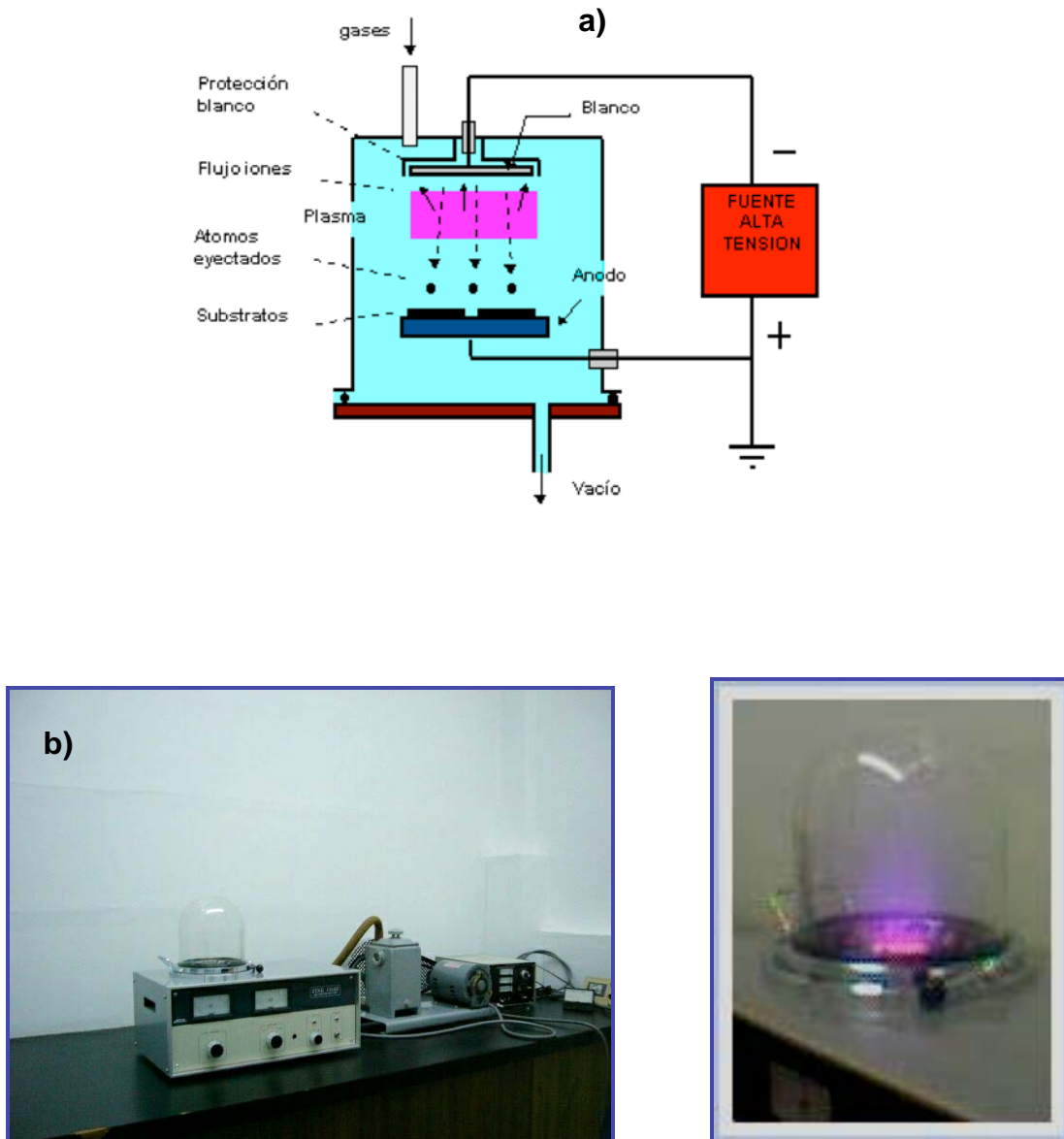
## **Preparación de las muestras**

Es fundamental que las muestras que vayan a ser observadas en MEB estén exentas de líquidos, partículas libres y además que sean conductoras. En especial la superficie del material cerámico o vitrocerámico debe ser pulida previamente utilizando lijas y soluciones de diamante de 6, 3 y 1 micrones. Por último debe pulirse utilizando una solución saturada de alúmina, hasta lograr una superficie uniforme. Las muestras son lavadas perfectamente con agua destilada y sumergidas a un baño de ultrasonido, para eliminar cualquier residuo de las soluciones de pulido, posteriormente son sumergidas en una solución de ácido fluorhídrico al 5% para eliminar la fase vítrea. Finalmente son sumergidas en varios recipientes con agua para eliminar cualquier residuo del ácido, enjuagándose con metanol y se secan a 105 °C en una estufa.

## **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 produce una acumulación de carga que desvía el haz electrónico y, como consecuencia, aparecen distorsiones en la imagen. Una solución a este problema es recubrir la muestra con una película conductora, de un espesor entre 10 y 25 nm.

La técnica empleada para mejorar la conductividad de la muestra para su estudio al microscopio electrónico de barrido es el recubrimiento por sputtering. Este proceso consiste en bombardear la superficie de un electrodo (blanco) con iones de gases nobles con el objetivo de extraer átomos de dicho electrodo para posteriormente depositarlos sobre un sustrato formando láminas delgadas o recubrimientos de metales puros o aleaciones (figura 29).



**Figura 29. 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.

## 2.2.4. Análisis mineralógico

### 2.2.4.1. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una herramienta muy útil para la identificación de fases en 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 a 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>104</sup>.

Los Rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda de aproximadamente  $1\text{Å}$  ( $10^{-10}$  m), estos ocurren en el espectro electromagnético entre los rayos  $\gamma$  y el ultravioleta. Los Rayos X son producidos cuando electrones acelerados de energías de 3000 V o mayores interactúan con la materia. La figura siguiente muestra una fotografía del equipo de Rayos X utilizado.

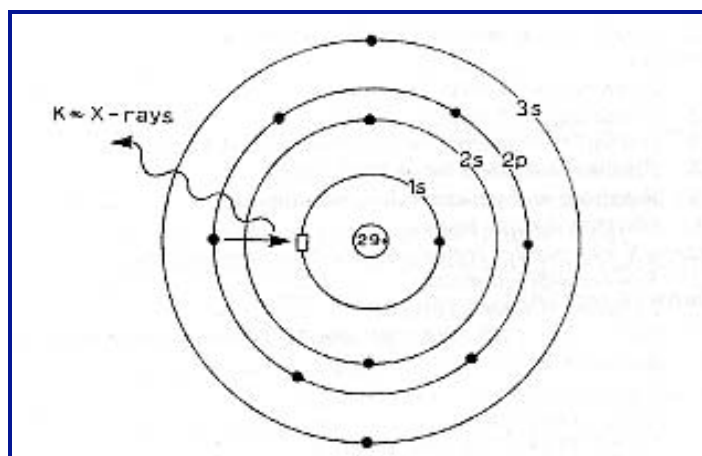


**Figura 30. Fotografía del equipo de Rayos X utilizado.**

Al interactuar los electrones acelerados con la materia, pueden ser absorbidos, reducir su velocidad al perder energía convirtiéndola en radiación electromagnéticas, “radiación blanca” ó Rayos X. Estas longitudes de onda bajas

generan Rayos X de alta intensidad cuando toda la energía cinética de las partículas incidentes son convertidas en Rayos X (figura 31).

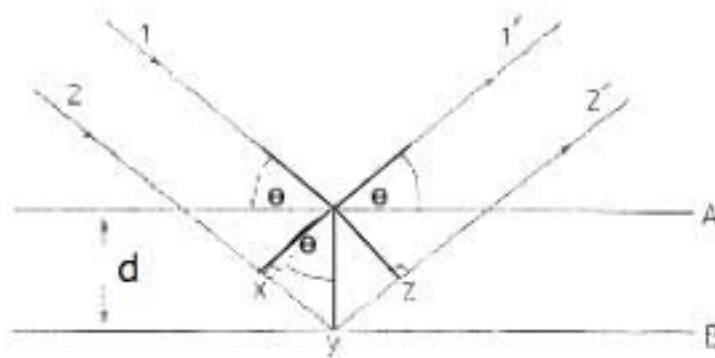
Estas líneas agudas son producidas por electrones expulsados de la capa K de un átomo y luego los electrones de la capa L caen en cascada a las vacancias en esta capa K. La energía emitida en este proceso corresponde a las llamadas líneas K alfa y K beta. Si en la muestra se encuentran presentes varios metales cada uno emitirá su radiación característica en forma independiente. De esta manera se puede utilizar para determinar cualitativamente que elementos están presentes en una aleación.



**Figura 31. Generación de Rayos X de Cu ( $K\alpha$ ). Un electrón 2P cae en un espacio vacío 1S y el exceso de energía es liberado como Rayos X.**

Cuando un frente de onda de Rayos X golpea un átomo, los electrones en ese átomo interactúan con los Rayos X e inmediatamente re-emiten la radiación X, normalmente sin cambio en la longitud de onda (idealmente), y la radiación X que es emitida por el átomo es emitida en todas direcciones. Si existe una disposición ordenada de los átomos idénticos separados a una distancia específica, cada uno de esos átomos inmediatamente comienza a emitir radiación de la misma forma que el primero, cuando el haz con longitud de onda definida, incide en esta línea de átomos a un ángulo  $\theta$ . La radiación dispersada en el plano del haz

incidente y recorre todos los ángulos posibles, puede presentar interferencia constructiva, esto es, un haz de intensidad aumentada, cuando la diferencia en la longitud de las trayectorias entre los frentes de onda incidente que avanzan y el frente de onda difractada que avanza es un número entero de longitudes de onda. Este efecto es explicado por la ley de Bragg, la cual relaciona la longitud de onda de los Rayos X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado<sup>40</sup>. Una derivación de la ley de Bragg se muestra en la figura 32, cuando dos haces de Rayos X 1 y 2 son reflejados en planos adyacentes A y B, dentro del cristal, y deseamos conocer bajo qué condiciones los haces reflejados 1' y 2' están en fase. El haz 22' tiene que viajar una distancia extra  $xyz$  comparada con el haz 11' y, para que exista interferencia constructiva la distancia  $xyz$  deberá igualar a un número entero de longitudes de onda de la medición utilizada.



**Figura 32. Derivación de la ley de Bragg para difracción de Rayos X.**

La ley de Bragg expresa la condición de interferencia constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a  $2\pi$ .

$$xy = yz = d \text{sen} \theta$$

Entonces

$$xyz = 2d \text{sen} \theta$$

Pero para que se cumpla la interferencia constructiva

$$xyz = n\lambda$$

Por lo tanto

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

**Ley de Bragg**

Donde

**n**= número entero,

**$\lambda$** = longitud de onda de los Rayos X,

**d**= distancia entre los planos de la red cristalina,

**$\theta$** = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

Si los ángulos de incidencia son diferentes al ángulo de Bragg el haz reflejado está fuera de fase y la interferencia es destructiva ocurriendo una cancelación del mismo.

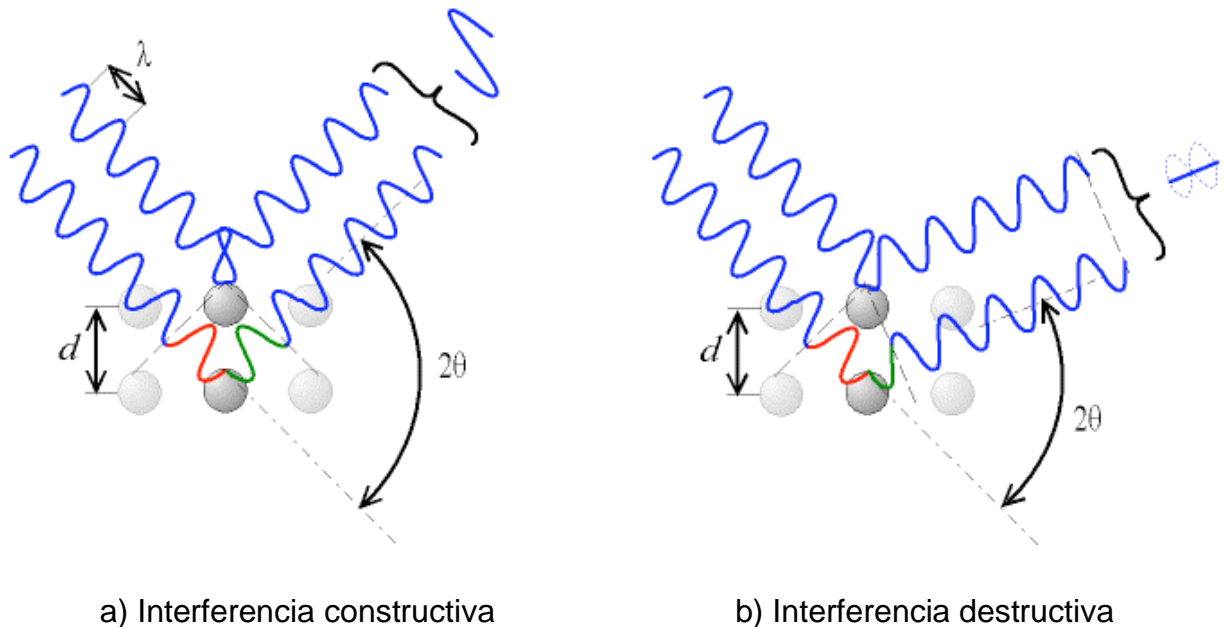


Figura 33. Interferencias presentes en la interacción de un haz sobre una red cristalina.

Existen tres variables que gobiernan las técnicas de Rayos X:

- a) Radiación: monocromática o de  $\lambda$  variable
- b) Muestra: cristal sencillo, polvo o pieza sólida
- c) Detector: contador de radiación

Para el análisis de polvos por difracción de Rayos X, se utiliza una fuente fija monocromática y como detector un contador de radiación. El uso más importante del método de polvos es la identificación cualitativa de fases cristalinas o compuestos.

Para la identificación de un material completamente desconocido la difracción es rápida y sencilla. Una vez obtenido el difractograma se utiliza la base de datos con los archivos de difracción de polvos (***Powder Diffraction File***, Joint Comite on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA) previamente conocidos como archivo ASTM, para la composición e identificación de las fases

105

**CAPITULO III**  
**RESULTADOS**  
**Y DISCUSIÓN**

### 3.1. Residuos

#### 3.1.1. Biosólidos

Los biosólidos procedentes de la planta de tratamiento de agua residual y la Planta Internacional de Tratamiento de Aguas Residuales (PITAR), la cual aporta una mayor cantidad, llegan para su confinamiento a la zona de Punta Bandera. Estos biosólidos son secados y calcinados, posteriormente se introducen a la formulación del material cerámico como sustituto de material arcilloso, constituyendo el 30% de la composición total.

En la tabla 29, se presenta la composición química elemental y su límite de detección (LD), así como el pH de 3 muestras de lodos de la PITAR<sup>7</sup>.

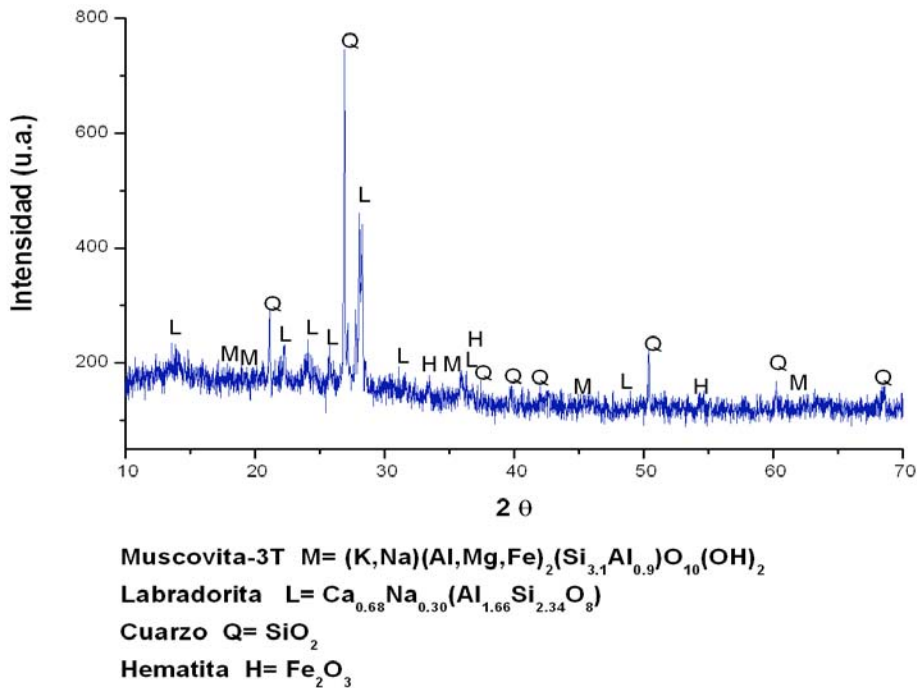
**Tabla 29 . Composición de biosólidos de la planta de tratamiento PITAR.**

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	L.D
pH (20°C)	8.21	8.32	8.23	
Arsénico (ppm)	N.D	N.D	N.D	0.1
Bario (ppm)	N.D	N.D	N.D	0.6
Cromo VI (ppm)	N.D	N.D	N.D	0.1
Níquel (ppm)	0.23	0.182	0.179	0.1
Plomo (ppm)	N.D	N.D	N.D	0.1
Cadmio (ppm)	N.D	N.D	N.D	0.06
Plata (ppm)	N.D	N.D	N.D	0.1
Mercurio (ppm)	N.D	N.D	N.D	0.002
(N.D) No detectado ppm partes por millón				

Se puede apreciar un intervalo de pH muy homogéneo entre las diferentes muestras. Debido a que la composición química elemental no sobrepasa el valor establecido para los límites máximos permisibles para metales pesados en biosólidos por la NOM-004-SEMARNAT-2002 mostrados en la Tabla 1 de esta

norma, no son considerados como residuos peligrosos. Los valores mostrados denotan una consistencia en los resultados para las diferentes muestras.

La composición mineralógica se determina por difracción de Rayos X, mediante un equipo Bruker modelo D-8 Advance. El análisis del difractograma obtenido permite la identificación de tres fases: Labradorita, moscovita-3T, hematita y cuarzo. En la figura 34 se presenta un difractograma representativo de la ceniza de biosólidos caracterizado.



**Figura 34. Difractograma de Rayos X para la ceniza de los biosólidos.**

En lo que respecta a su composición elemental, se fortalece la identificación con apoyo de microscopía electrónica de barrido (MEB) mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive spectroscopy) en un equipo marca Leica, modelo Estereoscan 440. En la figura 35 se puede observar el espectro donde se identifica de manera clara la presencia de potasio (K), oxígeno (O), hierro (Fe), magnesio (Mg), aluminio (Al), fósforo (P), azufre (S), calcio (Ca) y silicio (Si).

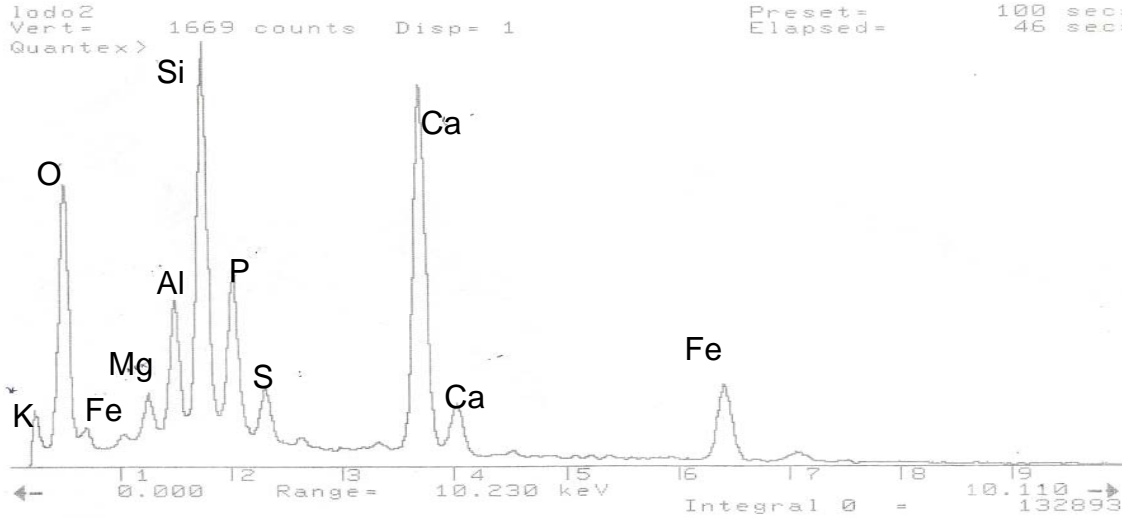


Figura 35.- Espectro (MEB/EDS) que muestra la composición elemental de las cenizas de biosólidos.

3.1.2. Residuos de anodizado

En lo que respecta al residuo generado en la planta de anodizado que ha sido utilizado como materia prima, sustituto de alúmina, se caracteriza aplicando difracción de rayos X a fin de identificar las fases cristalinas presentes y de esta forma poder estimar el comportamiento del residuo durante el proceso térmico del material cerámico. Se identifica la presencia de aluminio en forma de hidróxido  $[Al(OH)_3]$  en tres diferentes formas cristalinas: Gibbsita en dos fases, polimorfos y cristalinos además de Bayerita sintética, como se observa en la figura 36.

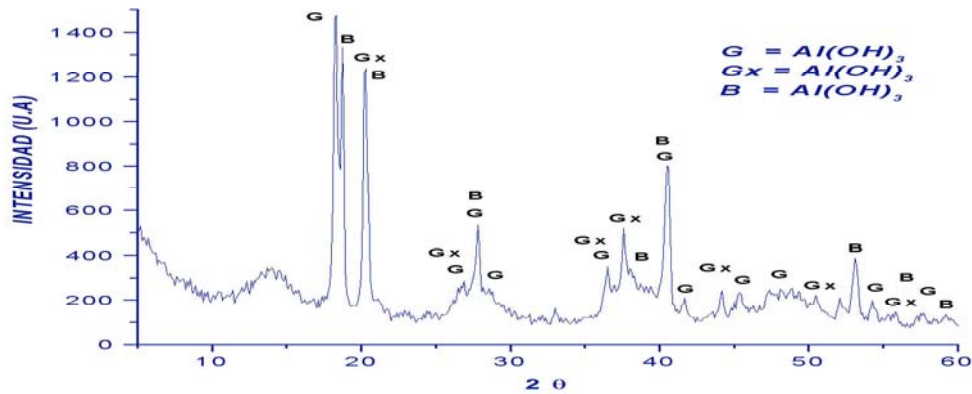
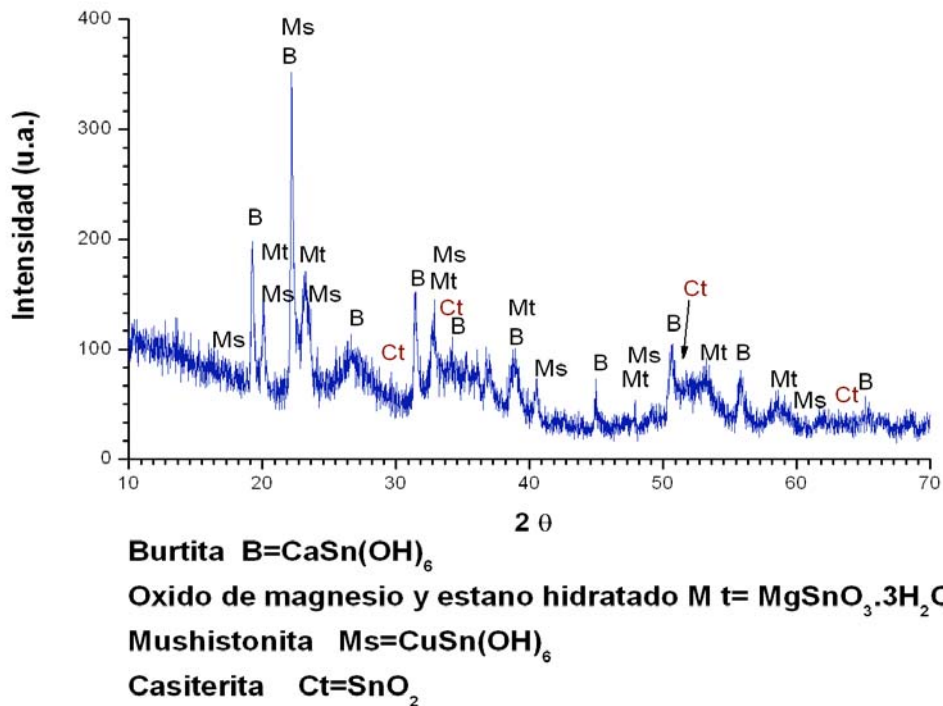


Figura 36. Difractogramas de Rayos X del residuo de anodizado.

### 3.1.3. Residuos de cobre y estaño

Se incorpora un tercer residuo, generado en la industria manufactura de tarjetas de circuitos electrónicos, donde se emplea soldadura de estaño libre de plomo y que, durante el proceso de tratamiento de agua genera un residuo sólido conformado por cobre y estaño el cual se pretende introducir al sistema cerámico como agente secundario. Se analiza por medio de difracción de Rayos X y se identifican las fases cristobalita y sulfuro de bario y estaño. En la figura 37 se muestra el difractograma correspondiente.



### 3.2. Materiales vitrocerámicos

Se elaboró una serie de materiales vitrocerámicos, todos ellos con dimensiones de 5.2 cm x 5.2 cm x 1.2 cm utilizando una prensa biaxial a 2000 kg/cm<sup>2</sup> de presión. Todos los materiales elaborados contienen ceniza de biosólidos y su clasificación se realiza conforme a su composición química y a la presencia de

residuos de plantas de recubrimiento metálico y de tarjetas de circuitos electrónicos.

### **3.2.1. Materiales a partir de ceniza de biosólidos a 1000, 1150 y 1200°C por cuatro horas.**

Se realiza el estudio cinético con 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  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , conformados con óxidos de elementos alcalinos y alcalinotérreos con adición de cenizas de biosólidos, se aplica una serie de ensayos térmicos que fueron seleccionados con un periodo de permanencia en todos los sistemas de 1100, 1150 y 1200 °C por 4 h. y un tratamiento adicional a fin de promover la cristalización a 900 °C por 4 h.

#### **3.2.1.1. Resultados físicos**

Los materiales obtenidos presentan aspecto homogéneo, estables, sin deformaciones para los sistemas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , en contraste con los materiales del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ , que presentaron una tendencia a fundirse, por el aspecto deforme de la pieza, la superficie vidriada y en ciertas zonas superficiales la presencia de burbujas de aire, indicando inicio de fusión superficial.

En base a la apariencia de los materiales, se descartan los materiales del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  y se caracterizan los materiales del sistema que están conformados por óxidos alcalinotérreos. Se lleva a cabo la determinación de parámetros físicos de interés tecnológico en materiales cerámicos del tipo de losetas, como son: densidad, pérdida de peso, compactación y capacidad de absorción de agua, a fin de realizar un análisis comparativo con lo reportado en la norma y seleccionar la temperatura mínima óptima de sinterización.

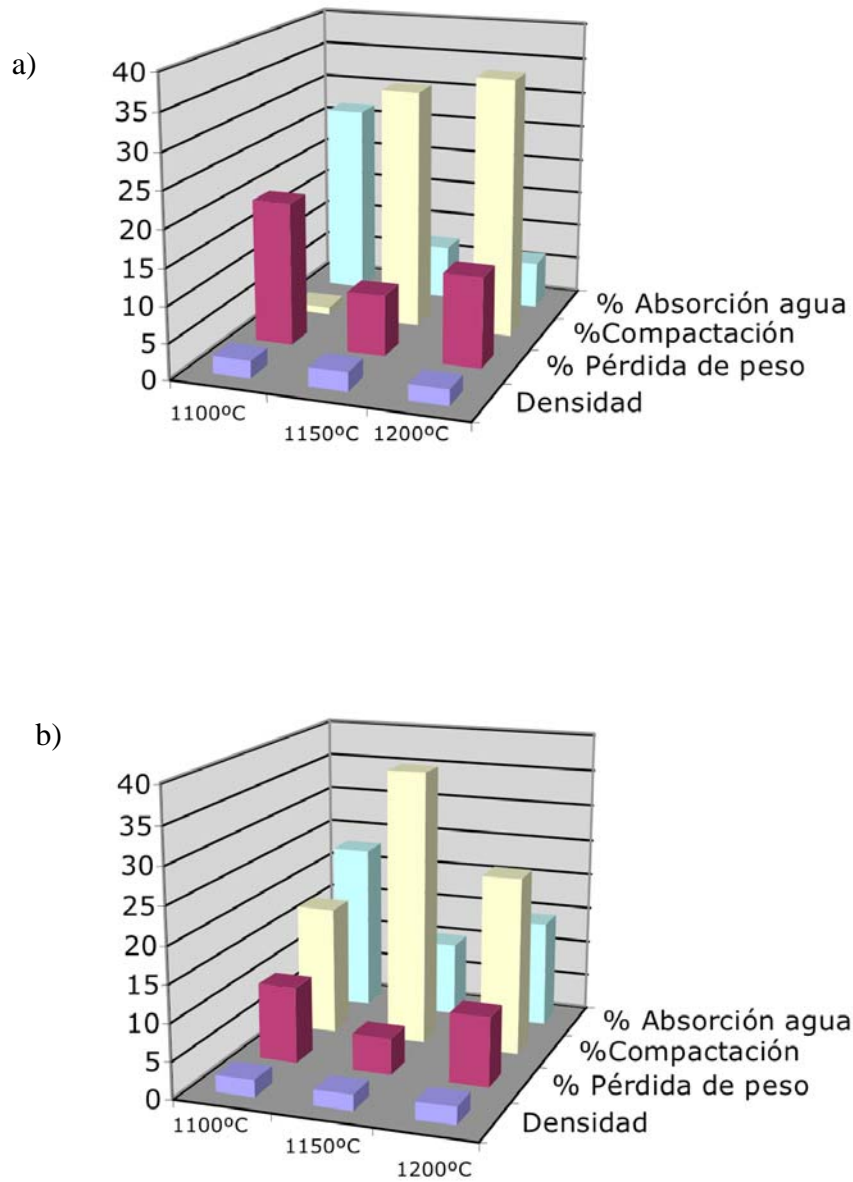
Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 30 e ilustrados en la figura 38. No se muestran resultados para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  dado que no fue posible llevar a cabo su aplicación. Se puede apreciar, en lo que respecta al

sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , un aumento en el porcentaje de compactación al aumentar la temperatura y una disminución de la capacidad de absorción de agua; este valor disminuye abruptamente de 26.72 a 7.39% para los sistemas 1100 y 1150°C. En el caso de la densidad, la que presenta un valor mayor en este sistema es aquella que fue tratada a 1150 °C, mientras que la pérdida de peso fue mayor para el sistema a 1100 °C .

En cuanto a la capacidad de absorción de agua, para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  presenta un cambio abrupto de 1100 a 1150 °C. El porcentaje de pérdida de peso y el % de compactación fue mayor a 1150 °C, mientras que la densidad es mayor para la muestra tratada a 1200 °C.

**Tabla 30. Parámetros físicos obtenidos para los materiales vitrocerámicos a diferente temperatura de sinterización.**

<b>Muestra</b>	<b>Temperatura de sinterización</b>	<b>Densidad</b>	<b>%Pérdida de peso</b>	<b>% Compactación</b>	<b>% Absorción de agua</b>
Ca S/R (1100°C/4h)	1100°C/4h	2.433	19.67	1.06	26.72
Ca S/R (1150°C/4h)	1150°C/4h	2.6281	8.48	33.15	7.39
Ca S/R (1200°C/4h)	1200°C/4h	2.170	12.53	35.76	6.32
Mg S/R (1100°C/4h)	1100°C/4h	2.3245	10.34	17.61	23.01
Mg S/R (1150°C/4h)	1150°C/4h	2.1744	4.98	37.46	10.23
Mg S/R (1200°C/4h)	1200°C/4h	2.38	9.46	24.25	14.54



**Figura 38. Efecto de la temperatura de sinterización en los parámetros físicos para: a) sistema con CaO y b) sistema con MgO.**

#### **3.2.1.1.1. Resistencia de la superficie vítrea a la acción de los ácidos y bases**

La norma NMX-C-327-1981 determina que los azulejos de cerámica deben de resistir en la superficie vítrea la acción de los ácidos y bases según lo establecido en el apartado 7.9 de la misma, sin que haya variaciones de brillo y/o color en forma visible a la distancia de un metro. Los materiales obtenidos cumplen lo establecido en esta norma, ya que al someterse a esta prueba no se observa cambio alguno en los materiales a simple vista.

#### **3.2.1.2. Análisis Químico**

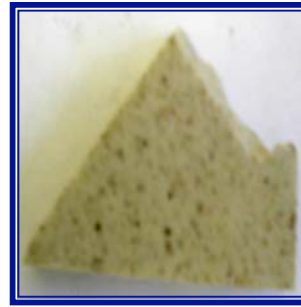
Los materiales obtenidos fueron analizados en cuanto a su contenido de arsénico, bario, cadmio, cromo, plata, plomo y selenio en el lixiviado, con el reactivo de extracción 1 (NOM-053-SEMARNAT-2005), utilizando de ICP (emisión por plasma de acoplamiento inductivo) para este fin. Los resultados muestran un valor inferior a 0.2 ppm para todos los metales antes mencionados, lo cual confirma la inocuidad del material obtenido.

#### **3.2.1.3. Apariencia macro estructural**

La figura 39 muestra una serie de fotografías de recortes de las losetas obtenidas a diferentes temperaturas de sinterización. Las piezas se observan menos porosas conforme aumenta la temperatura. Se observa un cambio en la coloración en las muestras con MgO a 1200°C la cual tiende a obtener un aspecto más oscuro.



Ca sin residuo 1100 °C



Ca sin residuo 1200 °C



Mg sin residuo 1200 °C

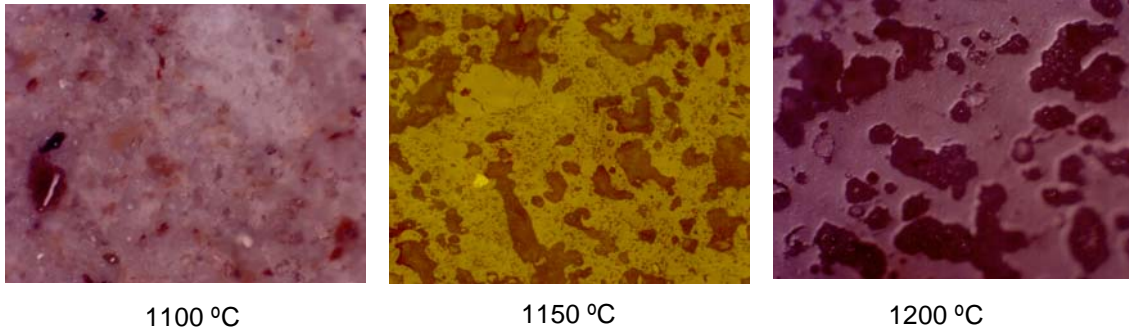


Mg sin residuo 1200 °C

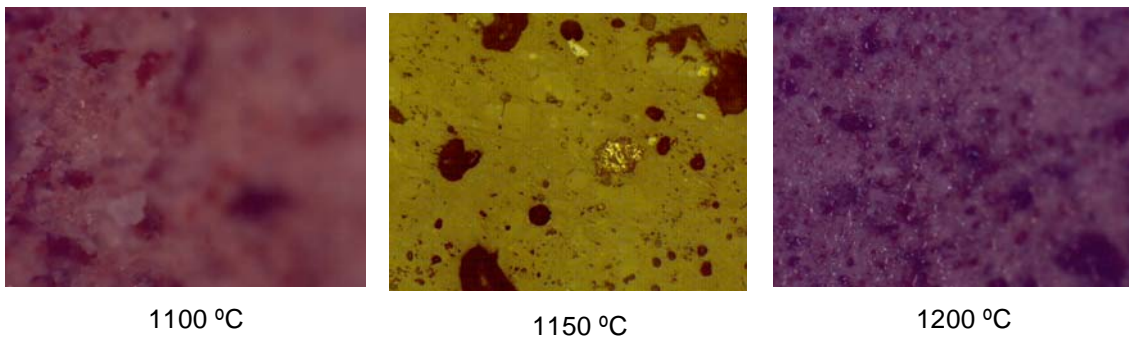
**Figura 39 . Fotografías de recortes de las losetas obtenidas a diferentes temperaturas de sinterización.**

Con apoyo de un microscopio óptico Olympus VANOX AHMT3, ha sido posible observar la distribución de las fases cristalina y vítrea encontrando dos fases sólidas diferentes, como se puede observar en la figura 40.

**a) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$**



**b) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$**



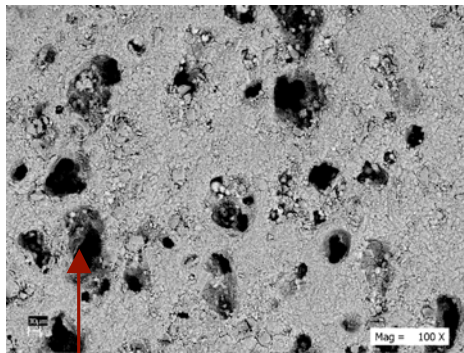
**Figura 40. Imágenes de microscopio óptico, 50X, de las muestras sinterizadas a diferentes temperaturas para ambos sistemas.**

**3.2.1.4. Análisis microestructural**

**3.2.1.4.1. Microscopía electrónica de barrido**

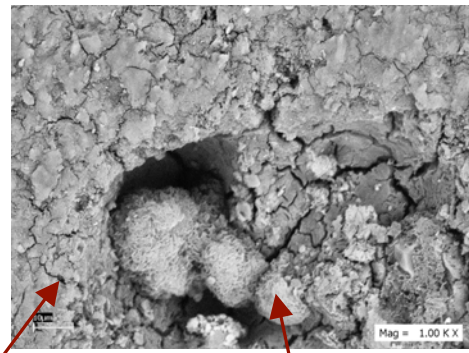
La caracterización microestructural se realizó con apoyo de microscopía electrónica de barrido (MEB). En la figura 41 se muestra la serie de micrografías de materiales obtenidos a diferentes ciclos térmicos. En ellas es posible apreciar de manera clara los macroporos, zona vítrea y cristalina al igual que materia prima sin reaccionar.

a)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

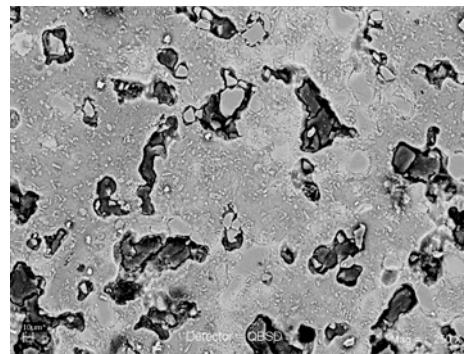


Macroporos

1100°C

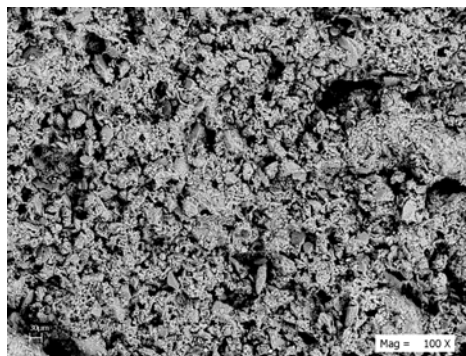


Infundido

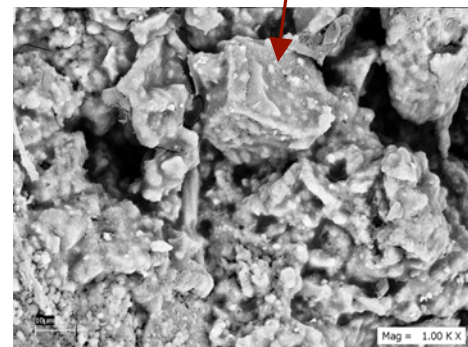


Zona de cristales

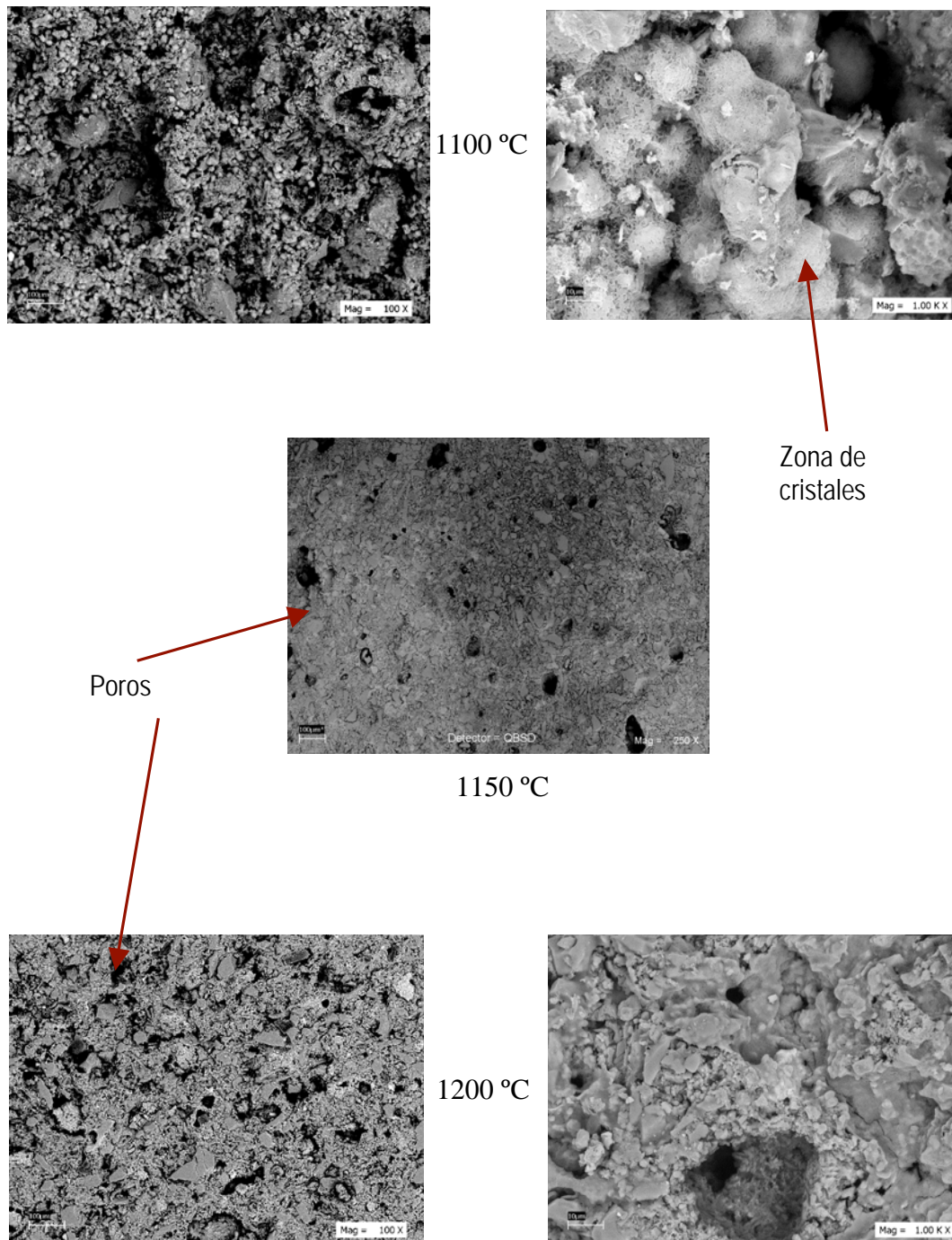
1150 °C



1200 °C



b)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$



**Figura 41. Micrografías (MEB) de materiales obtenidos a diferentes tratamientos térmicos: a)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  y b)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .**

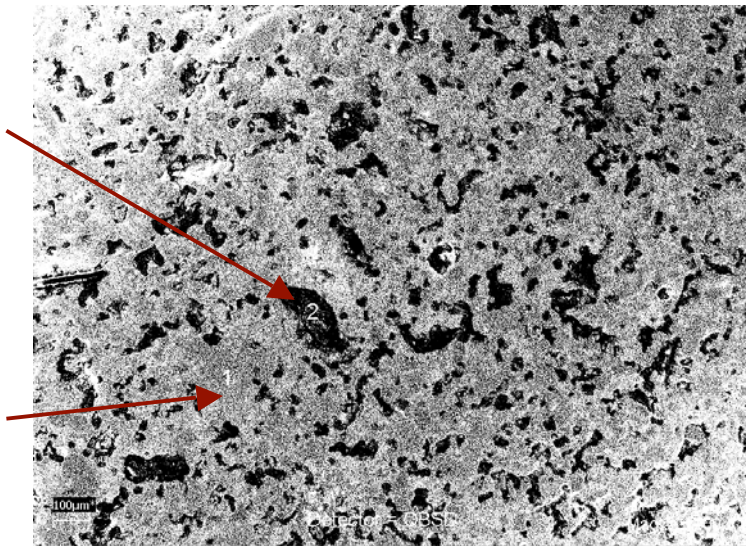
La microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de energía dispersa (MEB/EDS), nos ayuda a complementar la caracterización microestructural superficial de los materiales obtenidos a 1150 °C mostrando su composición química elemental, la cual coincide con la composición elemental, de la fase cristalina esperada para cada sistema, anortita para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , y cordierita para  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .

En el caso del sistema con CaO, los puntos 1 y 2 muestran la presencia de flúor y cloro, esto es debido a que las muestras fueron tratadas previamente a su análisis con HF lo que provocó una reacción con la muestra. Para comprobar esta hipótesis se realizó un análisis a otra muestra que no fue tratada con HF y en la cual no se detecta la presencia de flúor y cloro, por lo que se concluye que la presencia de ambos elementos es debe al tratamiento con HF.

a) Para  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ .

Punto 2  
O= 9.56%  
F= 51.34%  
Al= 13.30%  
Si= 2.74%  
Cl= 2.27%  
K= 1.32%  
Ca=19.46%

Punto 1  
O= 35.79%  
F= 20.88%  
Al= 5.91%  
Si= 8.78%  
K= 3.89%  
Ca=24.76%

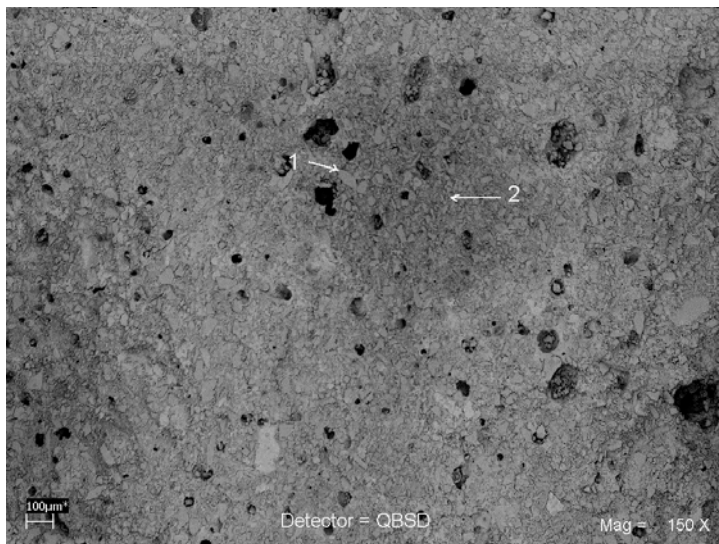


General  
(sin HF)

O= 65.43%  
Mg= 6.37%  
Al= 9.42%  
Si= 16.60%  
K= 0.96%  
Ca=1.22%

b) Para  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .

Punto 1  
 O= 34.07%  
 Mg= 5.41%  
 Al= 17.64%  
 Si= 29.45%  
 K= 2.84%  
 Ca=6.48%  
 Fe= 4.11%

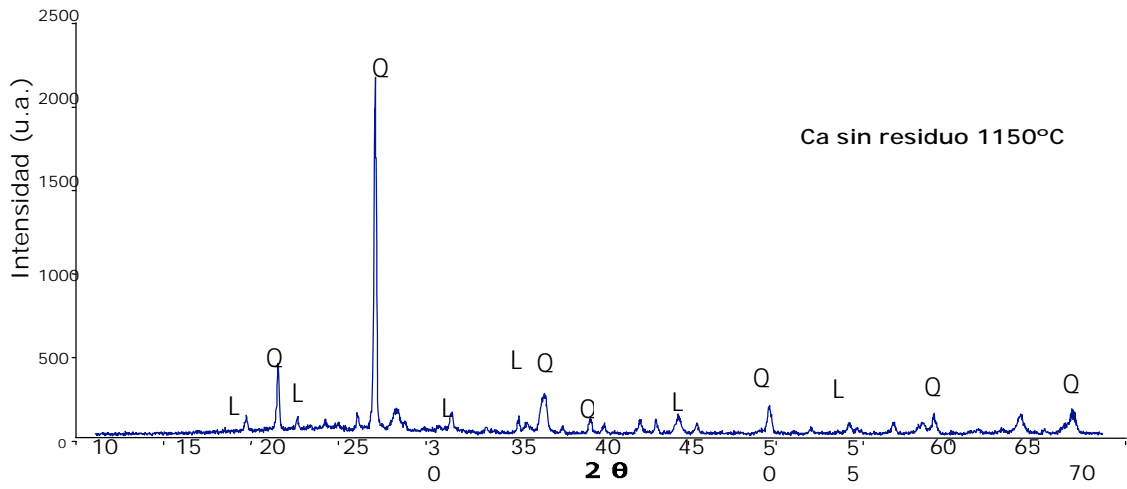


Punto 2  
 O= 29.72%  
 Na= 2.17%  
 Mg= 16.03%  
 Al= 35.02%  
 Si= 4.62%  
 K= 2.30%  
 Ca= 6.57%  
 Fe=3.56%

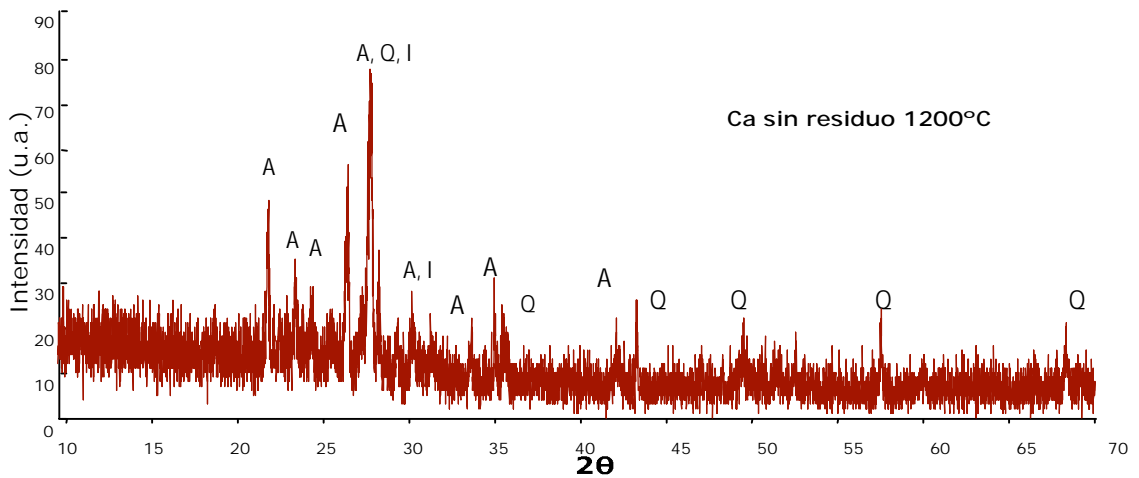
**Figura 42. Micrografías de barrido para los sistemas a 1150 °C/4h: a)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  y b)  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .**

### 3.2.1.4.2. Caracterización Mineralógica

La composición mineralógica de los sistemas alcalinotérreos es determinada por medio de difracción de Rayos X. Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  tratado a 1150°C se identifican las fases cuarzo y óxido de aluminio y calcio y tratado a 1200 °C se forman las fases: cuarzo y anortita e intermediario de anortita, lo cual permite el poder considerar que la reacción de sinterización aceptable es la que se genera a 1200 °C dado que se forma la fase cristalina considerada inicialmente. En la figura 43 se presentan los difractogramas con la ubicación de los picos correspondientes a las fases identificadas.



Q= cuarzo L= óxido de aluminio y calcio

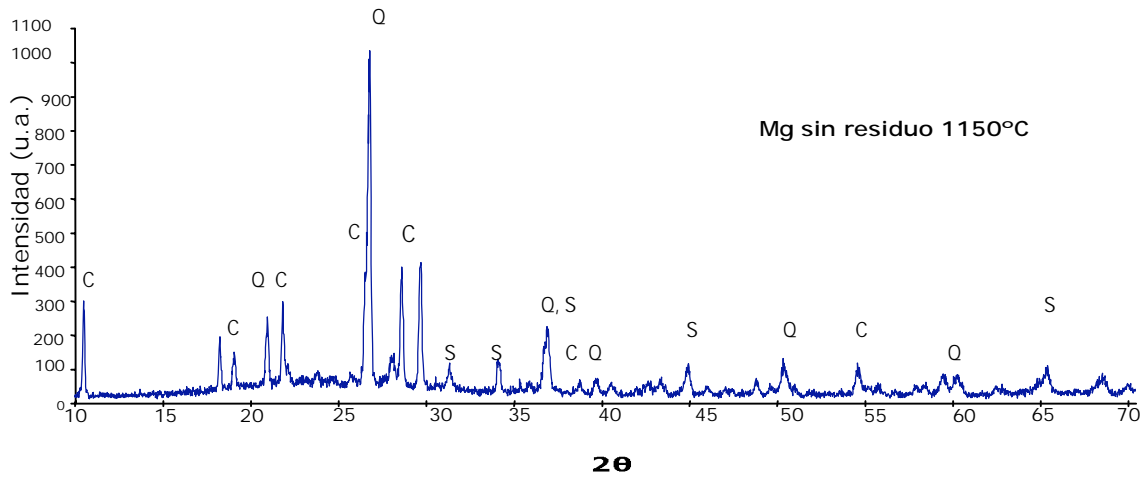


Q=cuarzo A= anortita I= intermediario de anortita sódica

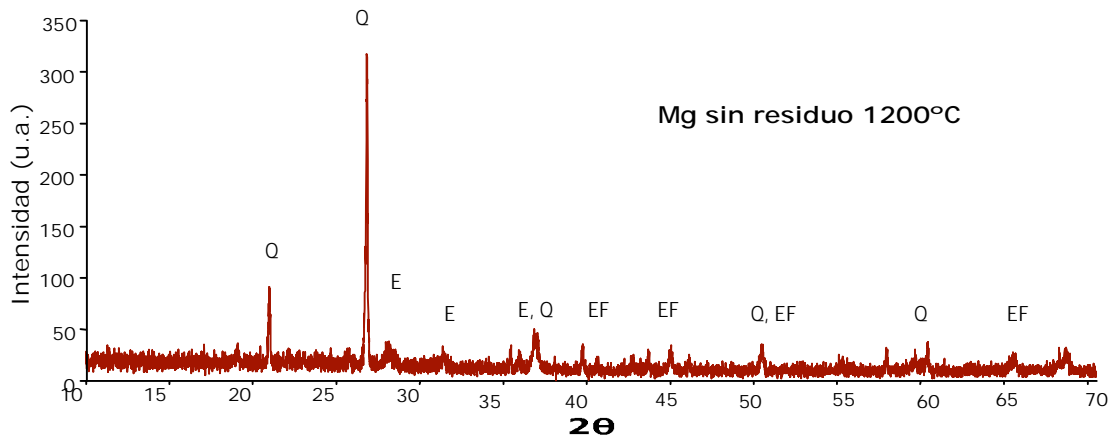
**Figura 43. Difractogramas de Rayos X del material vitrocerámico  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  a 1150 y 1200 °C.**

El sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , a 1150 °C presenta las fases de cuarzo, cordierita y safirina, y a 1200 °C se genera la fase de cuarzo, enstatita, enstatita férrica y se aprecia una variación en cuanto a la definición de bandas y picos del

difractograma que se atribuye a, si bien presencia de misma fase cristalina, a una tendencia a disolución de la fase misma, que genera un ligero incremento en la fase vítrea residual, lo cual se ratifica por la presencia del ligero fondo de dicho difractograma (15 a 30 ° 2θ), como se puede apreciar en la figura 44.



Q= Cuarzo; C=Cordierita; S= Safirina



Q= cuarzo; E= enstatita; EF= enstatita férrica

**Figura 44. Difractogramas de Rayos X del material vitrocerámico SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO a 1150 y 1200 °C.**

Las fórmulas de las fases cristalinas encontradas para ambos sistemas SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO se muestran en la tabla 31.

**Tabla 31. Fases cristalinas presentes en el material**

Fase cristalina	Fórmula
Anortita	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ]
Cordierita	Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>18</sub>
Corindón	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Enstatita	Mg <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Enstatita férrica	(Fe,Mg)SiO <sub>3</sub>
Espodumena	LiAl[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]
Safirina	(Mg,Fe) <sub>4-x</sub> Al <sub>4+x</sub> [Al <sub>4+x</sub> Si <sub>2-x</sub> O <sub>18</sub> ]O <sub>2</sub>

**3.2.2. Materiales vitrocerámicos a partir de ceniza de biosólido tratadas a térmicamente a 1000 y 1100°C por cinco horas.**

Se prepara una serie de materiales vitrocerámicos del sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-X, donde X puede ser Li<sub>2</sub>O, CaO o MgO, seleccionando un tratamiento térmico de 1000 °C para el sistema que introduce óxido alcalino (Li<sub>2</sub>O) y 1100°C para la formulación con óxido alcalinotérreo, por un periodo de permanencia de 5 horas, seguido de un tratamiento térmico para promover la cristalización a 900 °C por cuatro horas en todos los sistemas, excluyendo e incluyendo la adición de residuo de sales de aluminio provenientes de la planta de anodizado (recubrimiento metálico a base de aluminio).

Se obtuvo una serie de materiales homogéneos de los tres sistemas estudiados, como se puede apreciar en la figura 45, piezas de 5.2 cm x 5.2 cm x 1.2 cm utilizando una prensa biaxial y a 2000 kg/cm<sup>2</sup> de presión, introduciendo cenizas de biosólidos, residuos de sales de aluminio en una serie de las mismas. Se aplicaron diferentes tratamientos térmicos una vez realizado el estudio cinético en cada sistema; el SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O se lleva a una temperatura de 1000 °C por cinco horas, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO a 1100 °C por 5 horas.

a) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$

Sin residuo de anodizado



Con residuo de anodizado



b) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Sin residuo de anodizado



Con residuo de anodizado



c) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Sin residuo de anodizado



Con residuo de anodizado



**Figura 45. Fotografía de las losetas obtenidas.**

Las muestras que contienen residuo de sales de aluminio se observan más compactas, duras y menos porosas. En el caso del primer sistema la loseta con residuo muestra una apariencia vitrificada. La muestra que contiene CaO sin residuo de sal de aluminio presenta un aspecto más poroso y tiende a ser más quebradiza que el resto de las piezas.

### **3.2.2.1. Resultados físicos**

En lo que respecta a caracterización por parámetros físicos, se puede observar que muestran un aumento en la densidad cuando se adiciona residuo de anodizado (residuos de sales de aluminio), para los sistemas que contienen CaO y MgO, lo cual es un indicativo que dicho residuo permite una mayor compactación, dada su composición química a base de hidróxido que tiende a ser un compuesto hidratable, actúa de manera ligera como lubricante facilitando una mejor compactación que se ve reflejado en una disminución de su porosidad.

El material obtenido conformado con  $\text{Li}_2\text{O}$ , presenta un efecto contrario en la densidad lo cual se atribuye a la baja densidad del alcalino y de la sal de aluminio. En cuanto al % de pérdida de peso (% PP) y % compactación (% C) los valores aumentan en todos los casos al incorporarse el residuo de anodizado, lo cual es de esperarse ya que se presenta durante el proceso térmico una eliminación de los hidróxidos al adicionarse el residuo como sustituto de alúmina.

Finalmente, el % de absorción de agua (%AA) tiende a disminuir para los materiales con residuos de anodizado, debido a la mejor compactación que minimiza los poros, siendo más marcado en el material del sistema  $\text{Li}_2\text{O}$ . En la tabla 32 se presenta la serie de valores obtenidos y en la figura 46 la representación gráfica.

Tabla 32. Resultados de los parámetros físicos obtenidos para los diferentes sistemas.

No.	Muestra	Densidad	% Pérdida de peso	% Compactación	% Absorción de agua
1	Li S/R (1000 °C/5h)	2.5212	2.77	2.20	27.01
2	Li C/R (1000 °C/5h)	1.8184	4.08	10.67	2.54
3	Ca S/R (1100 °C/5h)	2.6147	2.69	2.65	26.22
4	Ca C/R (1100 °C/5h)	2.6295	4.63	7.37	19.75
5	Mg S/R (1100 °C/5h)	2.5884	0.56	5.08	15.30
6	Mg C/R (1100 °C/5h)	2.6454	3.56	9.28	13.30

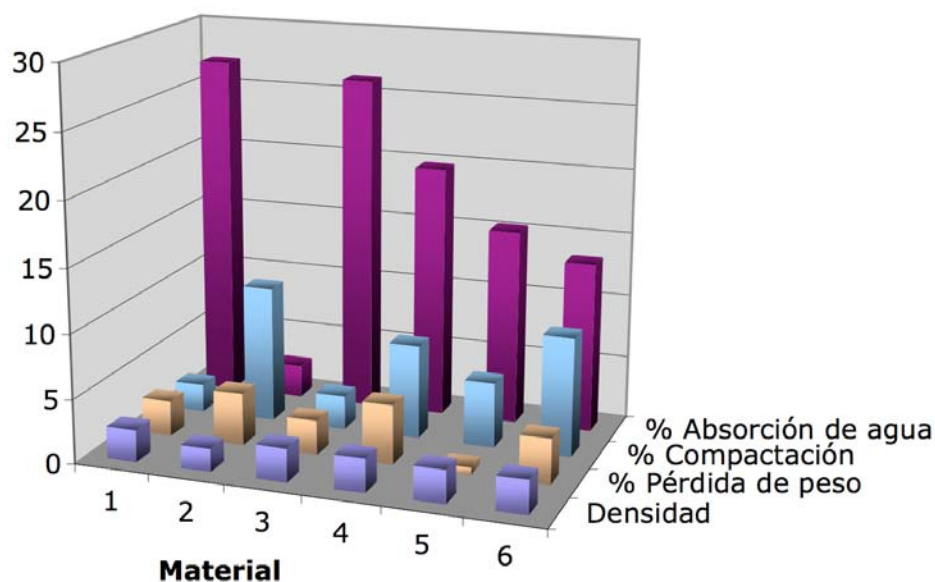


Figura 46. Gráfico que muestra el comportamiento de los parámetros físicos de los materiales.

### **3.2.2.1.1. Resistencia de la superficie vítrea a la acción de los ácidos y bases**

La norma NMX-C-327-1981 determina que los azulejos de cerámica deben de resistir en la superficie vítrea la acción de los ácidos y bases según lo establecido en el apartado 7.9 de la misma, sin que haya variaciones de brillo y/o color en forma visible a la distancia de un metro. Los materiales obtenidos cumplen lo establecido en esta norma, ya que al someterse a esta prueba no se observa cambio alguno en los materiales a simple vista.

### **3.2.2.2. Análisis Químico**

Los materiales obtenidos fueron analizados en cuanto a su contenido de arsénico, bario, cadmio, cromo, plata, plomo y selenio en el lixiviado, con el reactivo de extracción 1 (NOM-053-SEMARNAT-2005), utilizando de ICP (emisión por plasma de acoplamiento inductivo) para este fin. Los resultados muestran un valor inferior a 0.2 ppm para todos los metales antes mencionados, lo cual confirma la inocuidad del material obtenido.

Con ayuda del análisis de emisión de Rayos X de partículas inducidas (PIXE), se lleva a cabo la determinación de la composición química elemental de los materiales obtenidos. Los resultados en la tabla 33, están expresados como porcentaje de los diferentes elementos presentes en la muestra, como se observa en la figura 47; se encontró que los elementos presentes en mayor proporción son silicio (Si) de 52 a 72%, aluminio (Al) de 17 a 24.3% y calcio (Ca) de 2.3 a 16.4%.

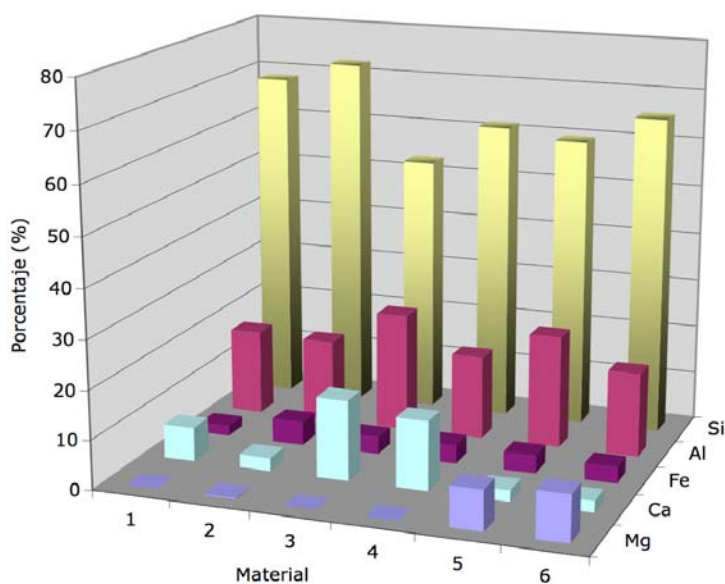
**Tabla 33. Composición elemental de los materiales obtenidos expresadas como porcentaje en peso.**

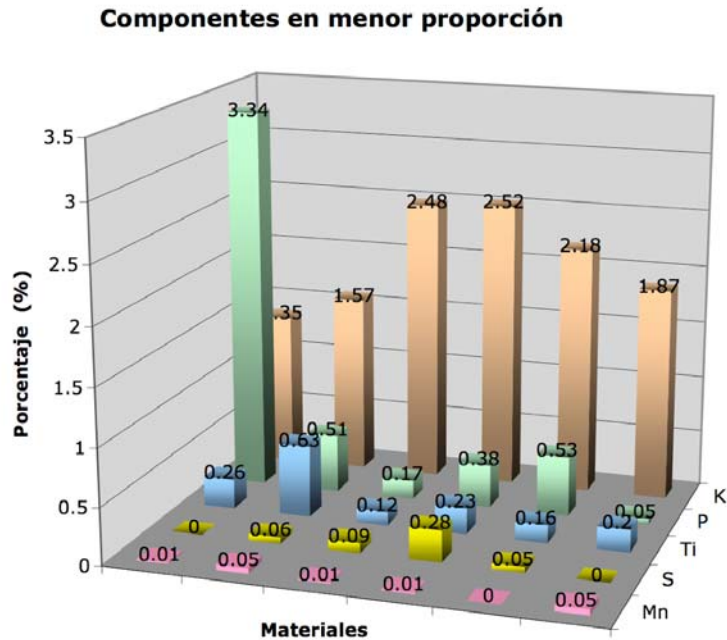
	Si	Al	Ca	Fe	Mg	K	P	Ti	Mn	S
1	68.44	17.49	6.98	2.09	ND	1.35	3.34	0.26	0.01	ILD
2	72.45	17	2.68	4.85	0.19	1.57	0.51	0.63	0.05	0.06
3	52.88	24.29	16.37	3.56	ILD	2.48	0.17	0.12	0.01	0.09
4	61.39	17.14	14.16	3.85	ND	2.52	0.38	0.23	0.01	0.28
5	59.6	23.11	2.29	3.74	8.26	2.18	0.53	0.16	ILD	0.05
6	65.38	17.22	2.31	3.39	9.49	1.87	0.05	0.2	0.05	ILD

ND: No detectado

ILD: Inferior al límite de detección

**Componentes en mayor proporción**





**Figura 47. Gráfico que muestra la composición química elemental analizada por PIXE de los materiales obtenidos.**

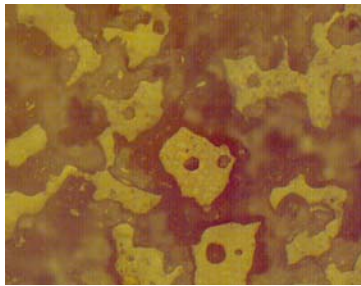
### 3.2.2.3. Análisis macroscópico

Con apoyo de microscopía óptica, se realiza el análisis macroscópico de los de materiales obtenidos, es posible observar la homogeneidad y distribución de las diferentes fases y los poros. En la figura 48 se ofrece la relación de fotografías a diferentes aumentos.

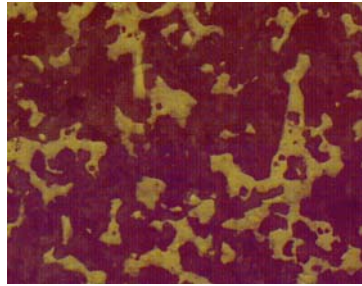
Como se puede observar, el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  con residuo de anodizado presenta mayor fase vítrea que el resto de los materiales, seguido del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  con residuo. En general el material con residuo de anodizado presenta mayor fase vítrea que el que no lo contiene, además de mostrar estructuras cristalinas con partículas más grandes lo cual es atribuido a una mayor reacción de vitrificación y cristalización cuando se encuentra el aluminio en forma de hidróxido en fases cristalinas bayerita y gibsita.

a) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$

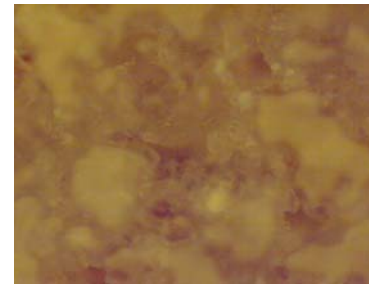
Sin residuo de anodizado (1)



**50X**

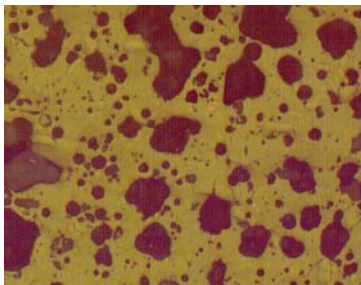


**100X**

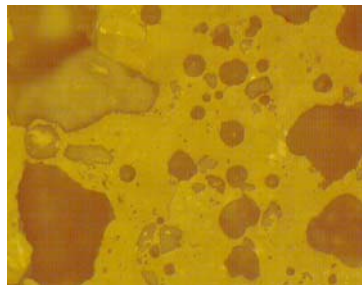


**200X**

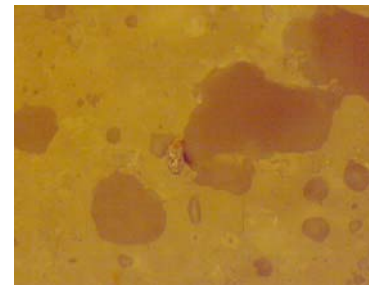
Con residuo de anodizado (2)



**50X**



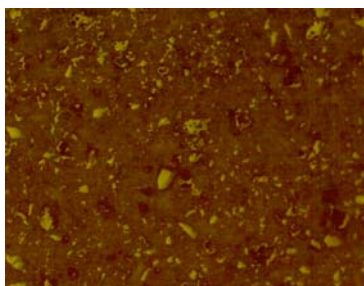
**100X**



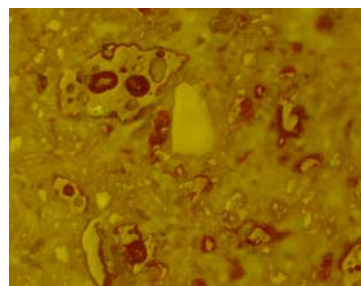
**200X**

b) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

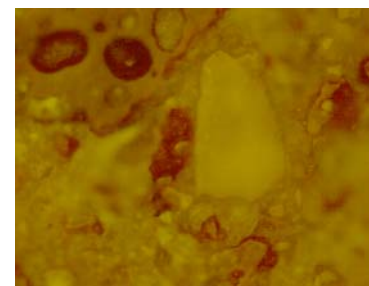
Sin residuo de anodizado (3)



**50X**

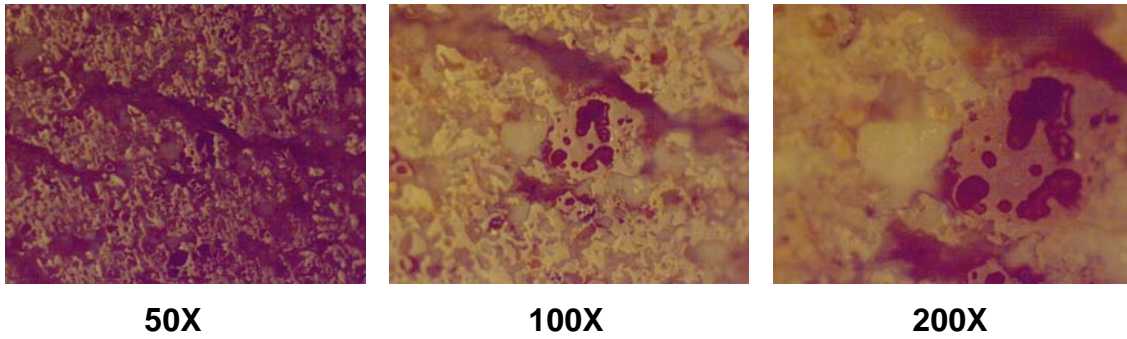


**100X**



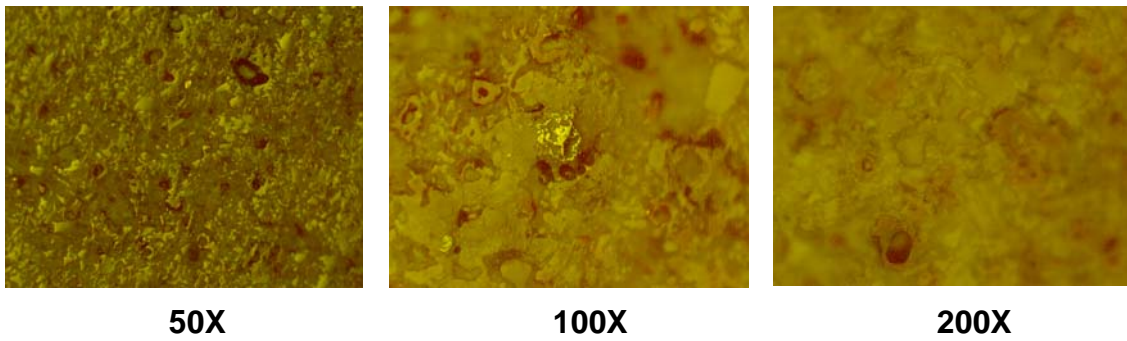
**200X**

Con residuo de anodizado(4)



c) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Sin residuo de anodizado (5)



Con residuo de anodizado(6)

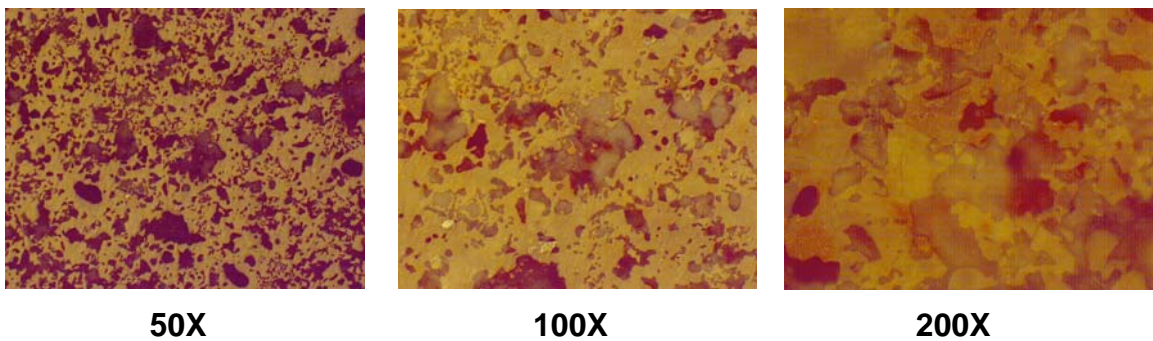


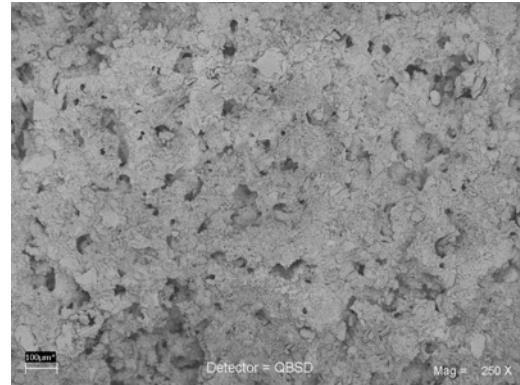
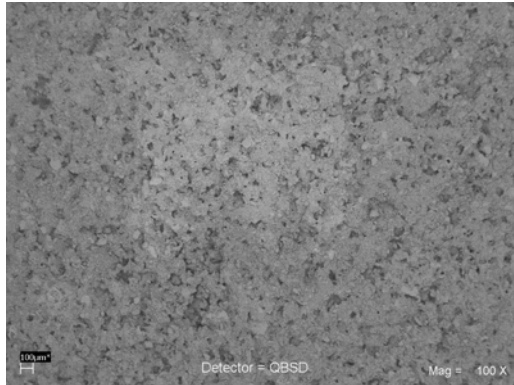
Figura 48. Imágenes de microscopio óptico para los diferentes materiales vitrocerámicos.

#### **3.2.2.4. Análisis microestructuras**

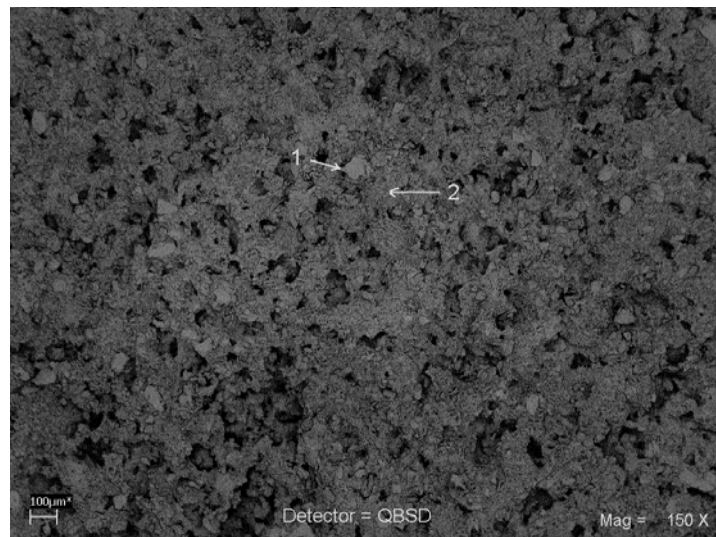
Con ayuda de microscopía electrónica de barrido y análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva (MEB/EDS), se lleva a cabo la caracterización microestructural superficial de la serie de materiales obtenidos.

Se observan de manera clara las fases vítrea y cristalina en cada sistema en cuanto a distribución y composición química elemental, coincidiendo con la composición elemental de la fase cristalina definida y, en su caso, con la composición de la fase vítrea que contiene el resto de los elementos en forma soluble, que se encuentran en exceso o que no ha sido posible incorporarse a la forma cristalina. Es pertinente mencionar que durante un proceso de sinterización, es común la presencia de fase vítrea que por lo general tiende a actuar como cemento de cristales. En la figura 49 se presentan la serie de micrografías con su respectivo análisis elemental, que permite ubicar las diferentes fases y su composición.

a) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  sin residuo de anodizado (1)

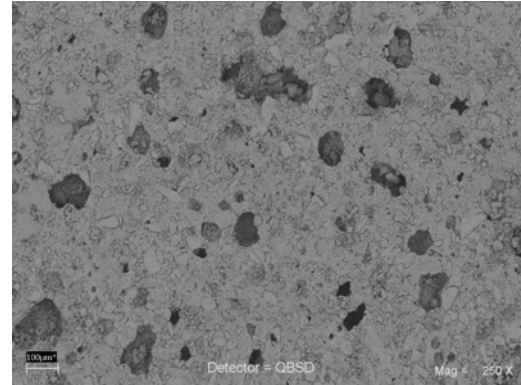
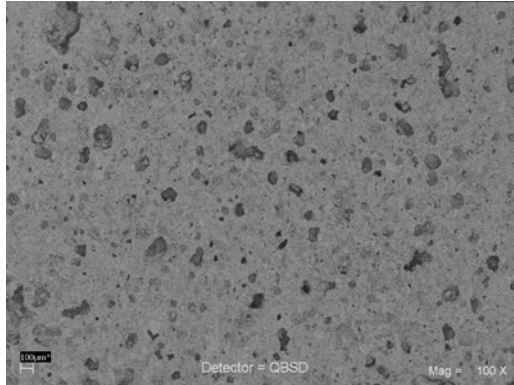


Punto 1  
O=53.65%  
Mg=1.70%  
Al=10.58%  
Si=25.25%  
Ca=5.04%  
Fe=3.78%

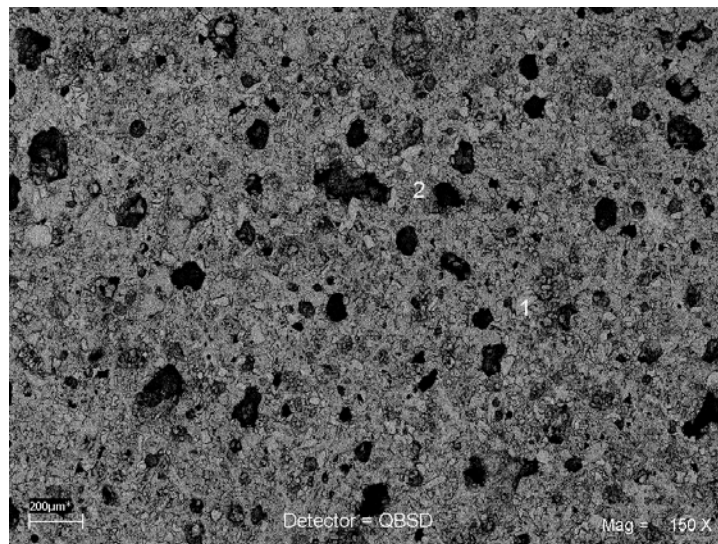


Punto 2  
O=54.71%  
Al=11.46%  
Si=30.76%  
Ca=1.73%  
Fe=1.34%

Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  con residuo de anodizado (2)

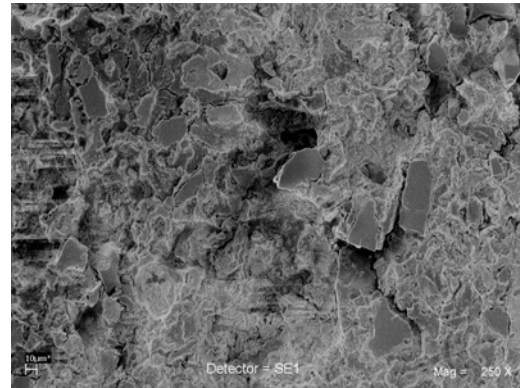
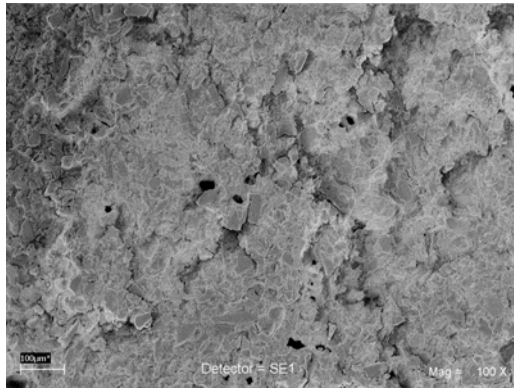


Punto 1  
O=40.47%  
Al=7.91%  
Si=28.31%  
K=2.66%  
Ca=16.29%  
Fe=4.36%

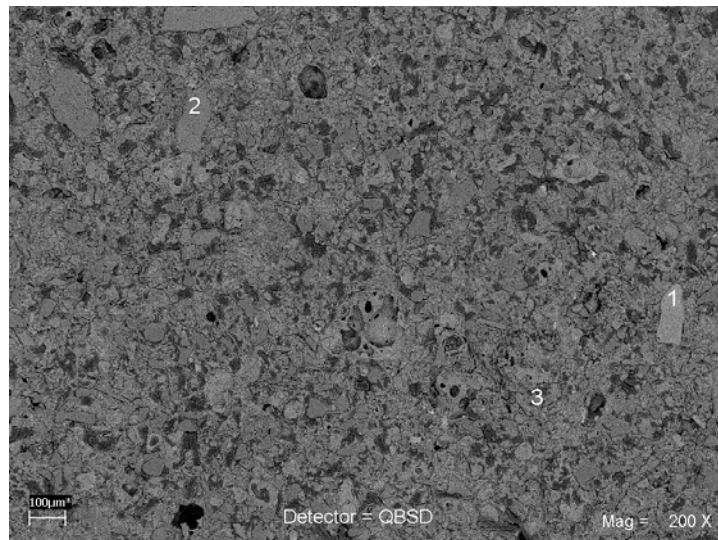


Punto 2  
O=45.89%  
Al=10.92%  
Si=25.88%  
K=1.30%  
Ca=13.48%  
Fe=2.54%

b) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  sin residuo de anodizado (3)



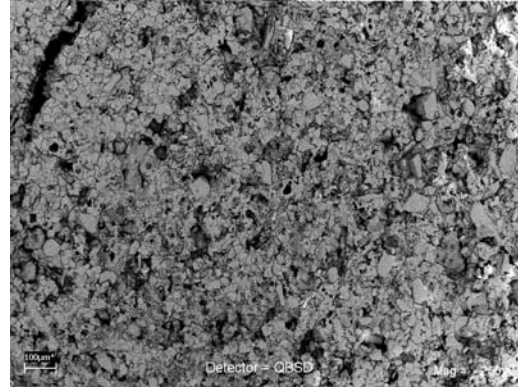
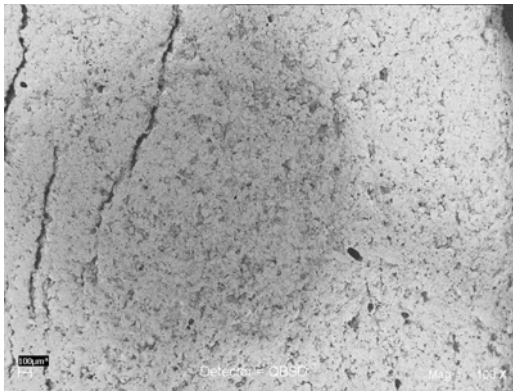
Punto 1  
O=46.90%  
Mg=2.47%  
Al=23.53%  
Si=2.68%  
Ca=22.95%  
Fe=1.46%



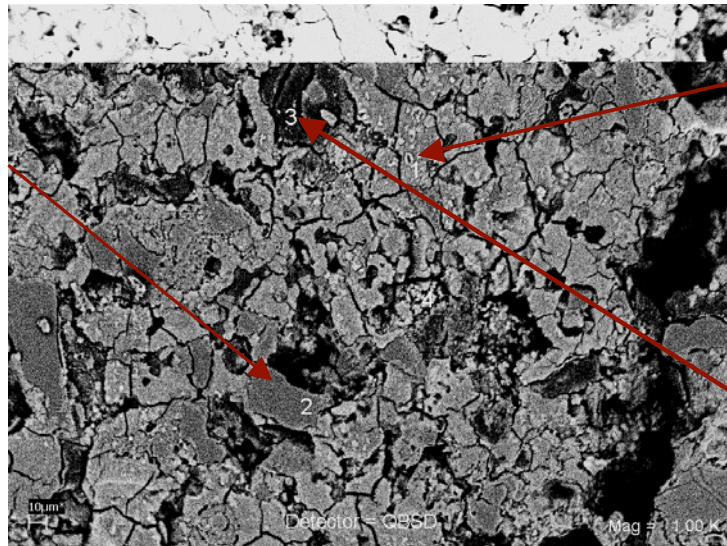
Punto 2  
O=46.67%  
Mg=1.91%  
Al=12.37%  
Si=16.55%  
K=2.36%  
Ca=15.18%  
Fe=4.96%

Punto 3  
O=33.90%  
F=31.06%  
Mg=0.74%  
Al=17.33%  
Si=9.29%  
K=0.53%  
Ca=7.15%

Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  con residuo de anodizado (4)



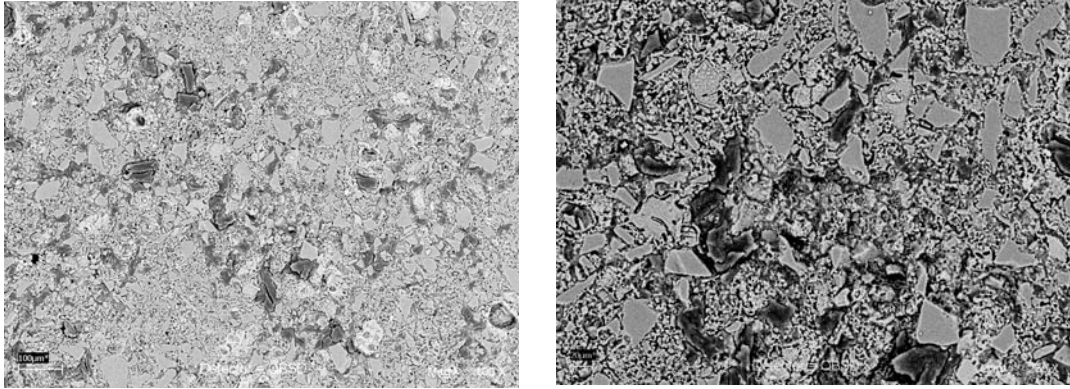
Punto 2  
O=26.99%  
F=31.23%  
Mg=1.03%  
Al=10.68%  
Si=12.99%  
K=1.51%  
Ca=15.57%



Punto 1  
F=39.71%  
Al=16.80%  
Si=18.81%  
K=2.03%  
Ca=22.66%

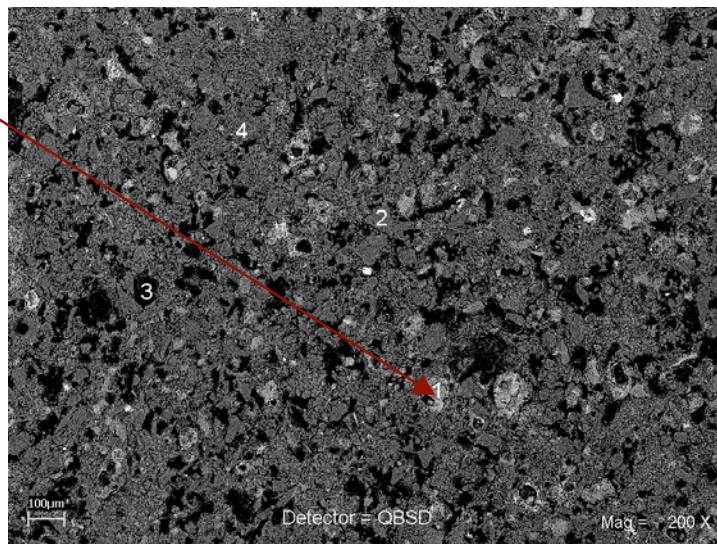
Punto 3  
O=13.65%  
F=45.82%  
Mg=2.70%  
Al=21.68%  
Si=0.65%  
K=0.80%  
Ca=14.59%

c) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  sin residuo de anodizado (5)



Punto 1  
O=48.99%  
Mg=8.87%  
Al=10.18%  
Si=21.34%  
K=0.43%  
Ca=3.06%  
Fe=7.12%

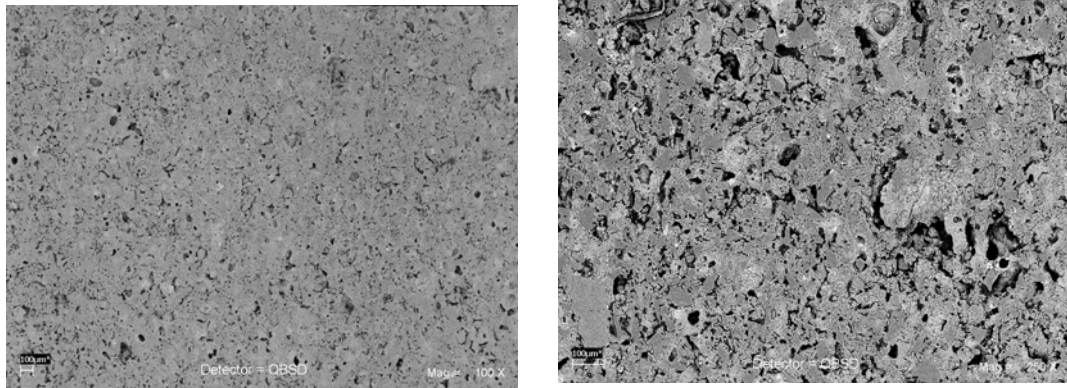
Punto 2  
O=48.70%  
Mg=14.20%  
Al=11.03%  
Si=22.94%  
K=0.64%  
Ca=1.12%  
Fe=1.37%



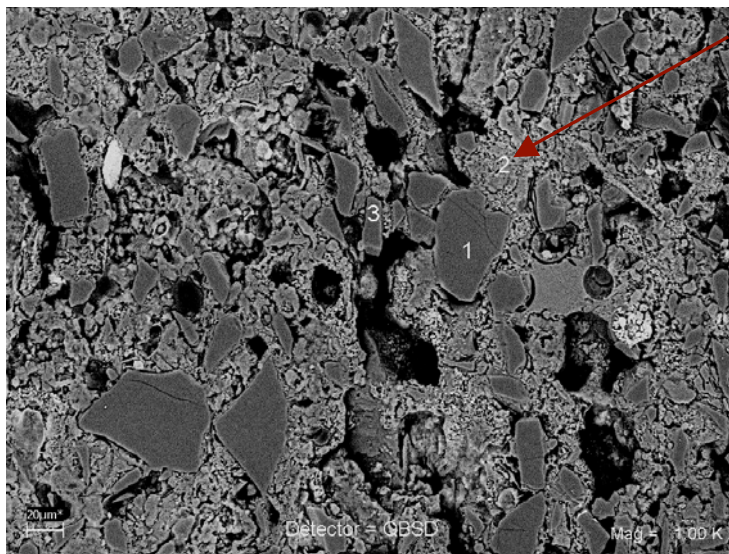
Punto 3  
O=31.88%  
F=19.28%  
Mg=5.47%  
Al=23.08%  
Si=15.86%  
K=2.09%  
Ca=2.34%

Punto 4  
O=40.71%  
F=15.93%  
Mg=4.61%  
Al=11.63%  
Si=23.61%  
K=1.21%  
Ca=2.30%

Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  con residuo de anodizado (6)



Punto 1  
O=32.65%  
Mg=4.65%  
Al=17.76%  
Si=24.01%  
K=2.82%  
Ca=14.53%  
Fe=3.59%



Punto 2  
O=55.46%  
Mg=1.19%  
Al=5.08%  
Si=29.63%  
K=3.22%  
Ca=5.42%

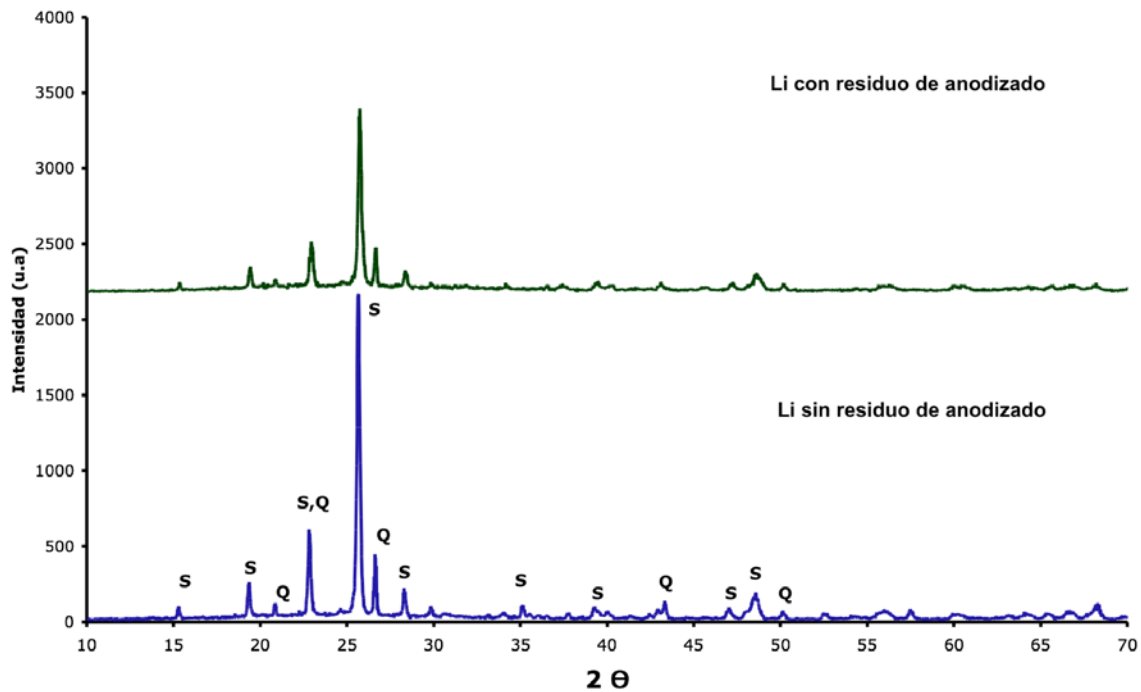
Punto 3  
O=51.71%  
Mg=8.15%  
Al=5.67%  
Si=29.87%  
K=2.14%  
Ca=0.79%  
Fe=1.66%

Figura 49. Micrografías de barrido para los diferentes materiales vitrocerámicos.

### 3.2.2.5. Caracterización mineralógica.

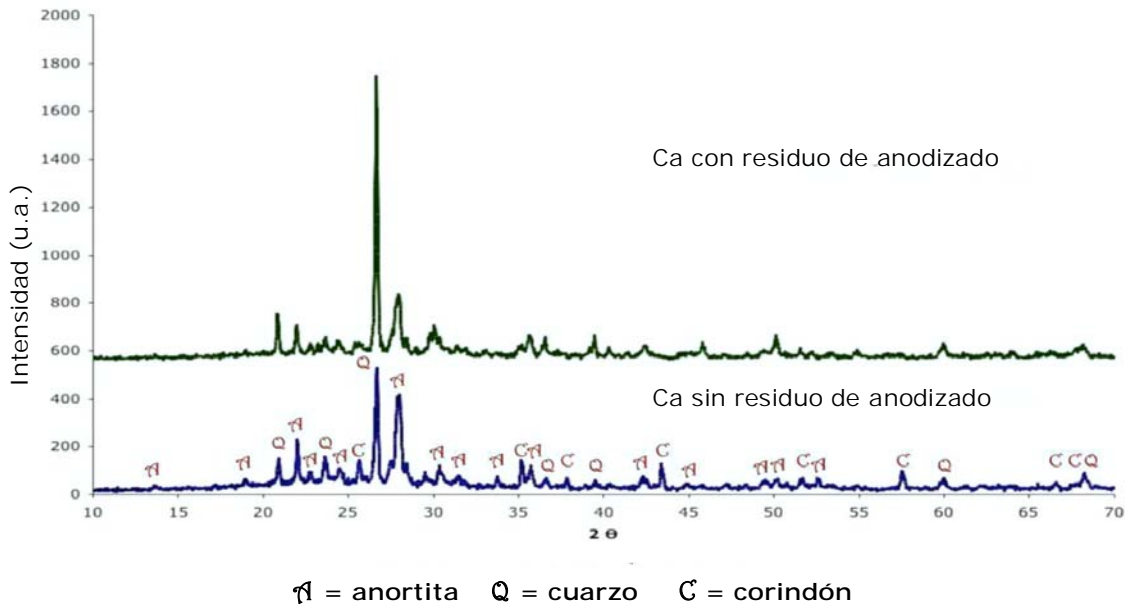
La composición mineralógica se determina por medio de difracción de Rayos X, para los materiales obtenidos. Se identifican las fases: cuarzo y silicato de litio y aluminio (espodumena) en el sistema con  $\text{Li}_2\text{O}$ , propuestas en la formulación inicial. Se aprecia una ligera diferencia en cuando a la definición de los picos, siendo más intensos en el material libre de residuo de sal de aluminio. El material que contiene en la formulación  $\text{CaO}$ , presenta de igual forma la fase deseada, anortita ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ) de manera marcada y dos adicionales de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y Corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en ambos materiales, no se ve diferencia alguna entre el material que se le adiciona como fuente de aluminio la sal residual y el que está exento de la misma. Finalmente, en el material en cuya composición se involucra  $\text{MgO}$ , se aprecia una serie de fases: anortita, enstatita ( $\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$ ), enstatita férrica ( $(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_3$ ) y cuarzo. En la figura 50 se presentan los difractogramas con la ubicación de los picos correspondientes a las fases identificadas.

#### a) Para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$



S = Espodumena      Q = cuarzo

b) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$



c) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

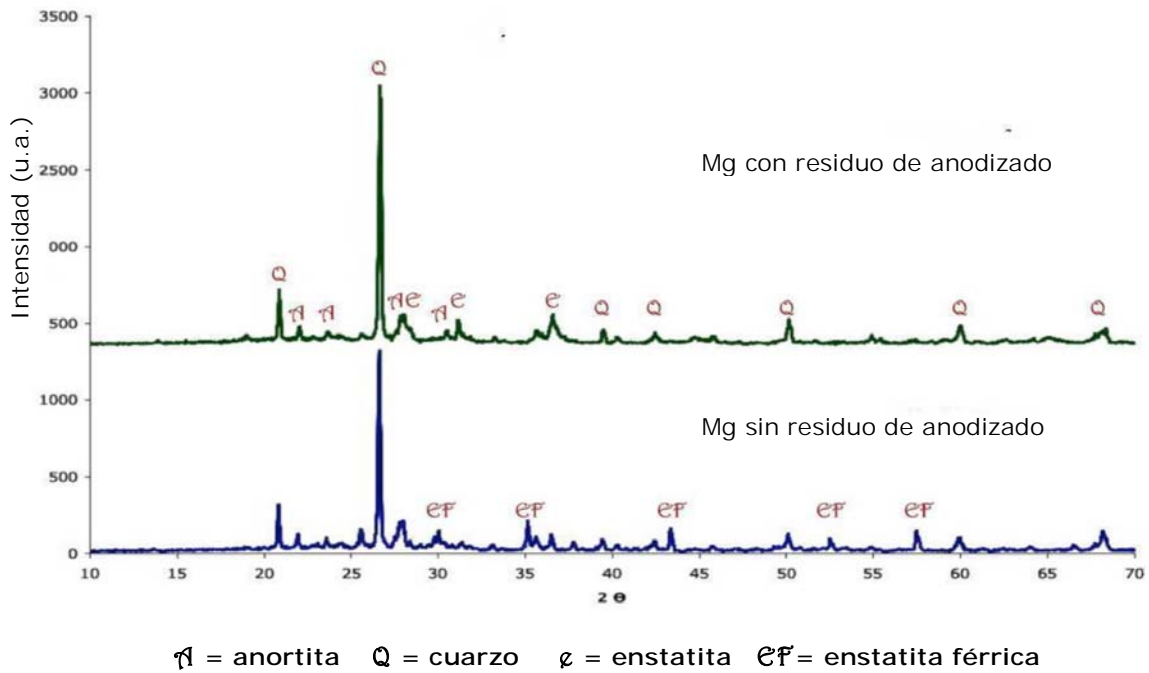


Figura 50. Difractogramas del material vitrocerámico obtenido: a) sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ , b) sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  y c) sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .

### 3.2.3. Materiales a base de ceniza + residuo de Al + residuo Cu-Sn

Se lleva a cabo la preparación de otra serie de materiales en donde se incorpora un residuo generado por la industria manufactura de tarjetas de circuitos electrónicos, donde se utiliza soldadura de estaño libre de plomo y que durante el proceso de tratamiento de su agua residual, se obtiene un lodo el cual requiere ser confinado.

Se parte de sistemas cerámicos con formulaciones similares a las elaboradas anteriormente, las cuales incluyen cenizas de biosólidos, residuos de anodizado y se incorpora el residuo de Cu-Sn en dos proporciones: 10 y 20 gramos de residuo por cada 100 gramos de mezcla base para cada sistema, aplicando el mismo tratamiento térmico 1000 °C/5 h-900 °C/4 h para el sistema con Li<sub>2</sub>O, 1100 °C/5 h-900 °C/4 h para los sistemas con CaO u MgO.

Se obtiene una serie de piezas que presentan una deformación después del tratamiento, el sistema con Li<sub>2</sub>O da una coloración verdosa no homogénea, macroporos superficiales, deformación en bordes, lo que permite estimar que se ha iniciado un proceso de fusión del material. El material que contiene CaO, presenta un efecto particular, en la zona superficial se presenta una capa que da la apariencia de estar conformada por un metal, con una coloración plomiza, muy pocos macroporos. Finalmente el material conformado con MgO, es el que presenta un aspecto superficial rugoso, carente de fase vítrea y de aspecto poroso. En la figura 51 se presenta una serie de fotografías que permiten apreciar el aspecto superficial de los materiales.

a) Para el sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O

Con residuos de anodizado y cobre- estaño

1A



2A



b) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Con residuos de anodizado y cobre- estaño

3A



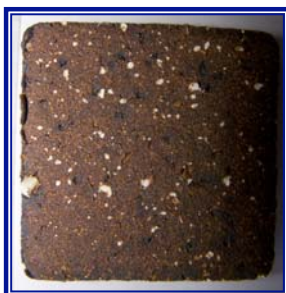
4A



c) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Con residuos de anodizado y cobre- estaño

5A



6A



**Figura 51. Fotografía de las losetas obtenidas con residuos Sn-Cu; 1A , 3A y 5A con 10 %p y 2A, 4A y 6A con 20 %p.**

### 3.2.3.1. Resultados físicos

En lo que se refiere al análisis físico de los materiales se puede apreciar en la tabla 34 que la densidad no muestra gran diferencia, que permita sugerir un análisis comparativo al igual que la pérdida de peso, como se puede observar en la figura 52. La compactación que va relacionada con la capacidad de absorción de agua, se puede observar con cambios marcados en el sistema con MgO. Al incrementar la cantidad de residuo Sn-Cu, se incrementa su compactación que se ve reflejado en la disminución de capacidad de absorción de agua, lo cual permite estimar que el residuo ha permitido promover una mejor reacción que disminuye los poros.

Tabla 34. Resultados de los parámetros físicos obtenidos en las diferentes muestras.

	Material	Densidad	% Pérdida de peso	% Compactación	% de Absorción de agua
1A	Li + 10g R. Cu/Sn (1000 °C/5h)	2.07	10.17	34.92	2.86
2A	Li + 20g R. Cu/Sn (1000 °C/5h)	2.1717	10.31	32.44	3.05
3A	Ca + 10g R. Cu/Sn (1100 °C/5h)	2.3529	13.88	47.33	2.79
4A	Ca + 20g R. Cu/Sn (1100 °C/5h)	2.4049	13.98	45.5	1.09
5A	Mg + 10g R. Cu/Sn (1100 °C/5h)	2.4386	14.36	33.38	16.31
6A	Mg + 20g R. Cu/Sn (1100 °C/5hr)	2.4293	14.25	42.77	2.98

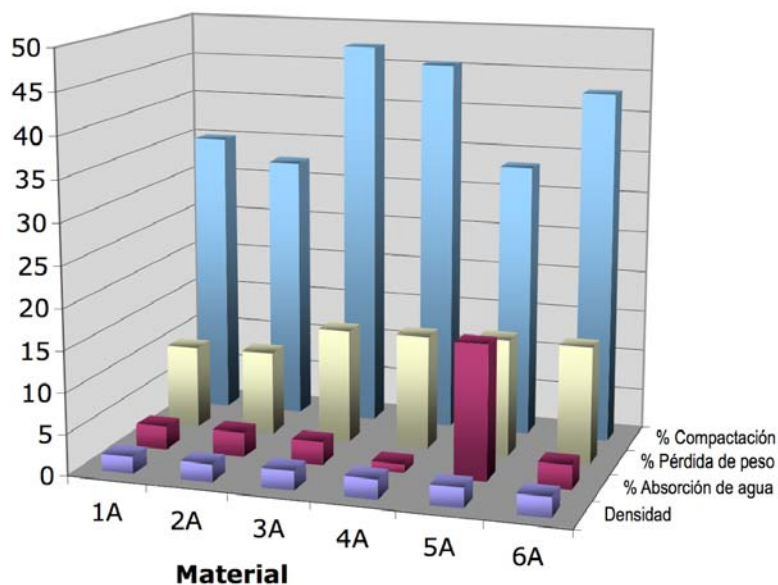


Figura 52. Gráfico que muestra el comportamiento de los parámetros físicos de los materiales.

### **3.2.3.1.1. Resistencia de la superficie vítrea a la acción de los ácidos y bases**

La norma NMX-C-327-1981 determina que los azulejos de cerámica deben de resistir en la superficie vítrea la acción de los ácidos y bases según lo establecido en el apartado 7.9 de la misma, sin que haya variaciones de brillo y/o color en forma visible a la distancia de un metro. Los materiales obtenidos cumplen lo establecido en esta norma, ya que al someterse a esta prueba no se observa cambio alguno en los materiales a simple vista.

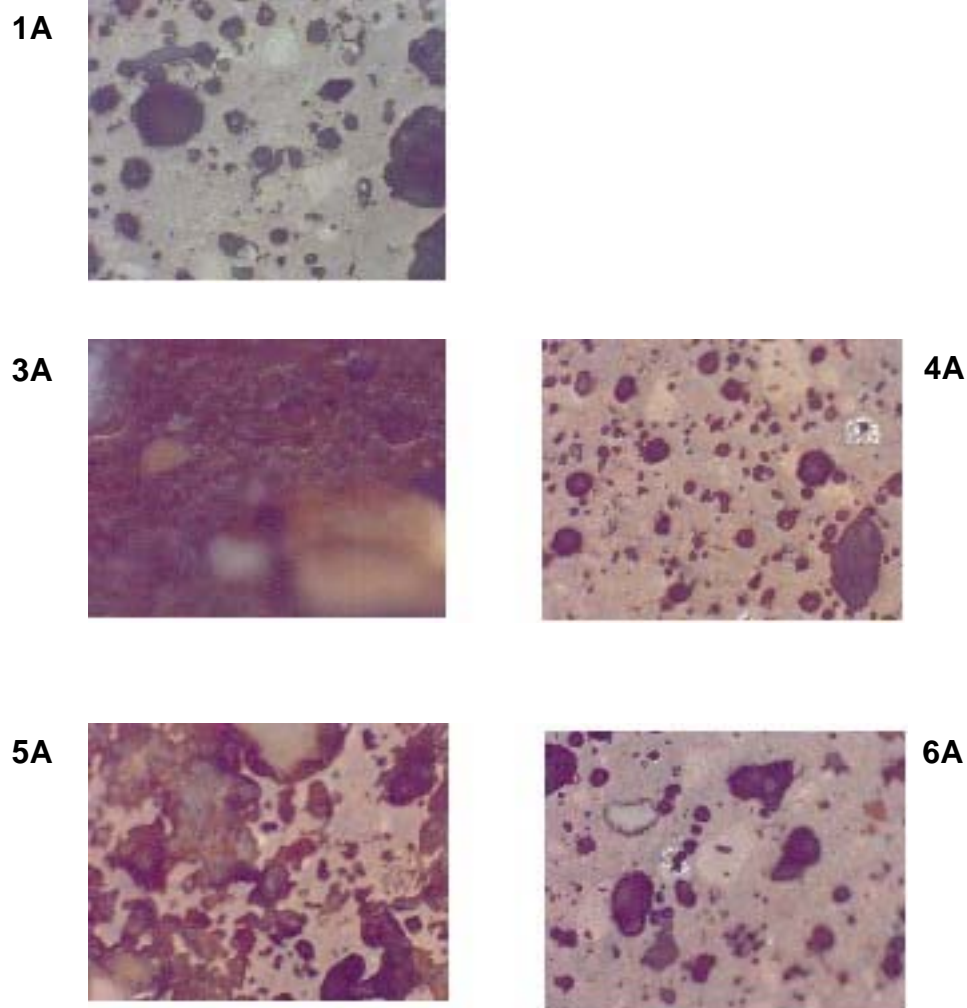
### **3.2.3.2. Análisis Químico**

Los materiales obtenidos fueron analizados en cuanto a su contenido de arsénico, bario, cadmio, cromo, plata, plomo y selenio en el lixiviado, con el reactivo de extracción 1 (NOM-053-SEMARNAT-2005), utilizando de ICP (emisión por plasma de acoplamiento inductivo) para este fin. Los resultados muestran un valor inferior a 0.2 ppm para todos los metales antes mencionados, lo cual confirma la inocuidad del material obtenido.

### **3.2.3.3. Análisis macroscópico**

En el análisis macroscópico de la serie de materiales obtenidos, es posible observar la homogeneidad y distribución de las diferentes fases. En la figura 53 se muestran las macrografías de los materiales a un aumento de 100X.

Como se puede observar el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  con 10 g de residuo de Cu-Sn presenta mayor fase vítrea que el resto de los materiales. En general se observa una fase vítrea con una serie de cristales de gran tamaño incrustados y una fase sólida diferente sobre la fase vítrea.



**Figura 53. Imágenes de microscopio óptico (100X) para los diferentes materiales vitrocerámicos.**

#### **3.2.3.4. Análisis microestructural**

Con ayuda de Microscopía Electrónica de Barrido y análisis elemental por espectroscopia de energía dispersiva (MEB/EDS), se lleva a cabo la caracterización microestructural superficial de la serie de materiales obtenidos en donde se incluye el residuo que contiene predominantemente estaño y en mínima cantidad cobre.

En la figura 54 se aprecia la relación de micrografías que permiten visualizar la morfología e identificar la composición química de determinadas zonas/fases del material.

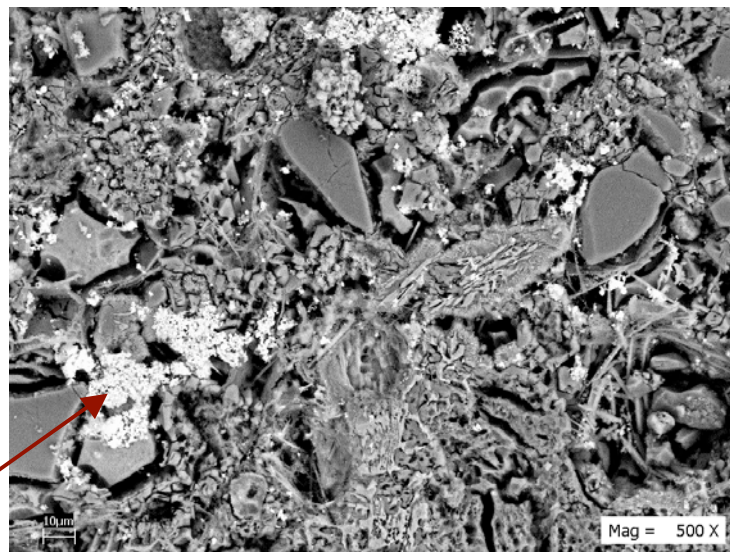
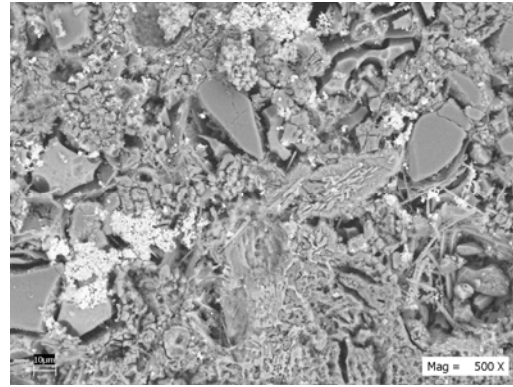
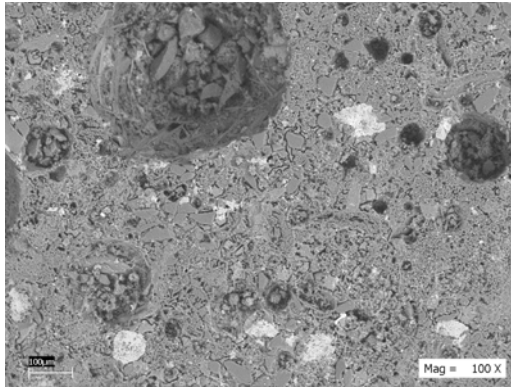
El material del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  que presenta una mayor superficie con fase vítrea, con bordes redondeados, indicando que se está iniciando una fusión, es heterogénea en lo que se refiere a distribución de fases, destacando la zona de tono claro, con apoyo de MEB/EDS se identifica la composición elemental que permite estimar un silicato con aluminio, cobre, estaño, sodio, magnesio y calcio (figura 54 a), esta zona se incrementa al aumentar el porcentaje de residuo de Sn-Cu. En lo que se refiere a composición general, se tiene los elementos considerados en la formulación con excepción del litio que por ser un elemento ligero no es detectado por la técnica. El incremento de residuo Sn-Cu, permite la definición de un par de cristales; unos que dan un aspecto de aguja y otros poliédricos.

El material del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , presenta un efecto similar, heterogéneo, zonas claras que se incrementan con la adición de residuo de Sn-Cu, de igual forma se aprecian cristales en forma de aguja que contienen la misma composición elemental (figura 54 b). Presenta una apariencia superficial metálica al incrementar el residuo de Cu-Sn, que se atribuye a la presencia del óxido de estaño, que tiende a ubicarse en la superficie. El material obtenido presenta en general un aspecto similar en las micrografías, mostrando la presencia de cobre en la muestras que contiene el 20 g por cada 100 g de mezcla base.

Finalmente, el material del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , presenta un aspecto diferente, superficie rugosa y heterogénea, de igual forma una distribución de zonas claras con composición elemental similar a las identificadas en los materiales de los otros sistemas y de manera definida se aprecia una mezcla de dos fases cristalinas; cristales de apariencia circular de composición elemental a base de silicato de magnesio y estaño, además de cristales rectangulares de óxido de estaño. La muestra que presenta menor cantidad del residuo metálico

en este sistema tiene una menor capacidad para la conducción de corriente ya que se carga fácilmente a diferencia del resto de los materiales obtenidos, como se observa en la figura 54 c

**a) Muestra 1A a 100X y 500X**

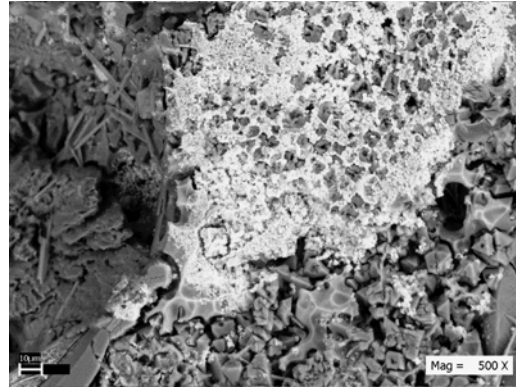
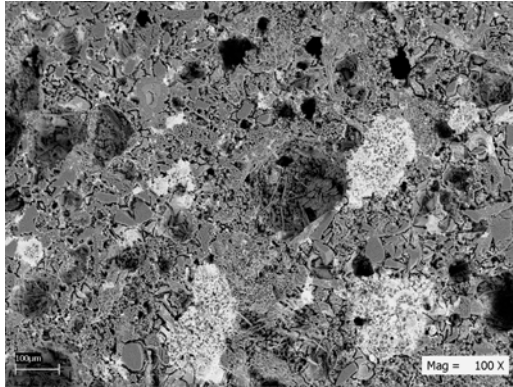


O= 30.16%  
Na= 4.20%  
Mg=4.06%  
Al=10.4%  
Si= 9.31%  
Ca= 4.76%  
Sn=35.93%

**General**

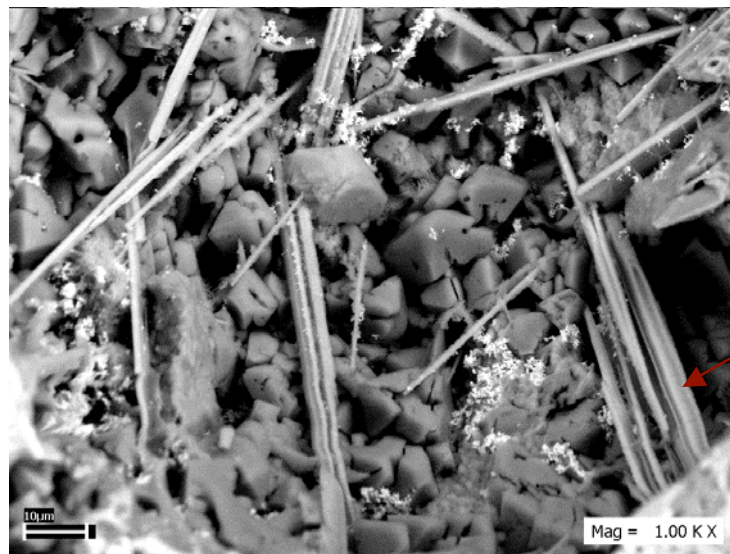
O= 55.61%  
Al=8.21%  
Si= 26.72%  
Ca= 6.10%  
Fe= 1.20%  
Sn= 0.95%  
Cu=1.21%

Muestra 2A a 100X y 500X



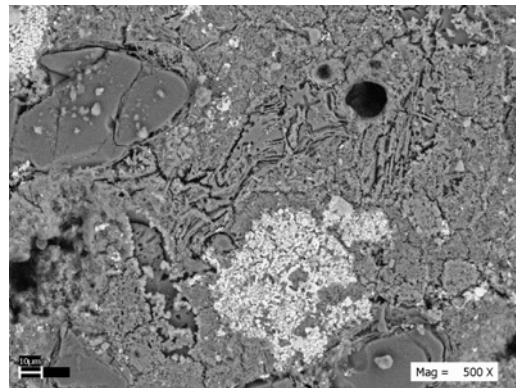
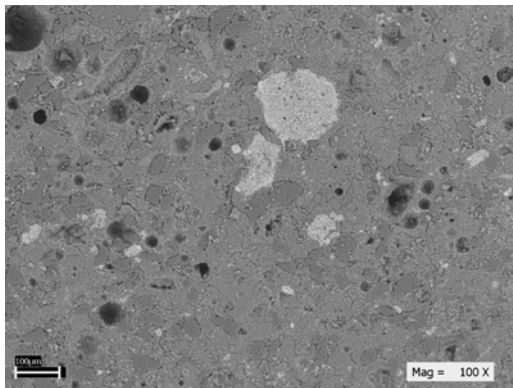
General

Na= 1.69%  
Mg=1.40%  
Al=16.19%  
Si= 61.65%  
Ca= 7.82%  
Fe= 1.65%  
Sn= 9.60%

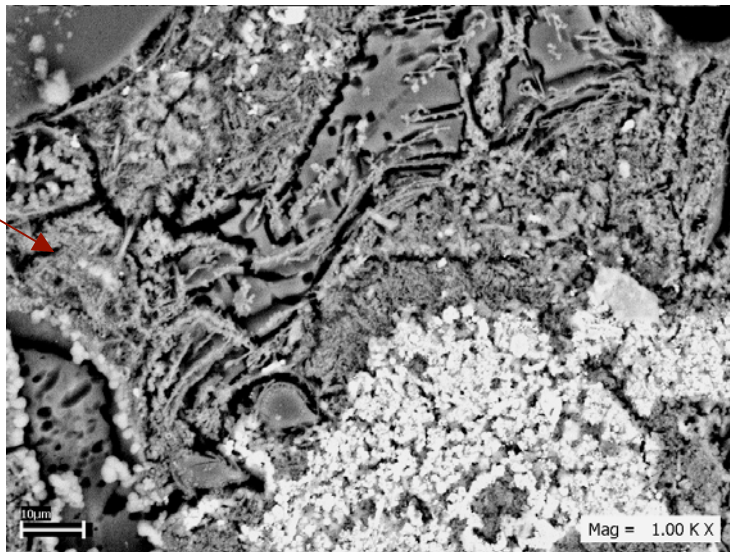


Na= 4.99%  
Al=44.16%  
Si= 27.39%  
Ca= 5.55%  
Fe= 10.20%  
Cu=7.76%

b) Muestra 3A a 100X y 500X



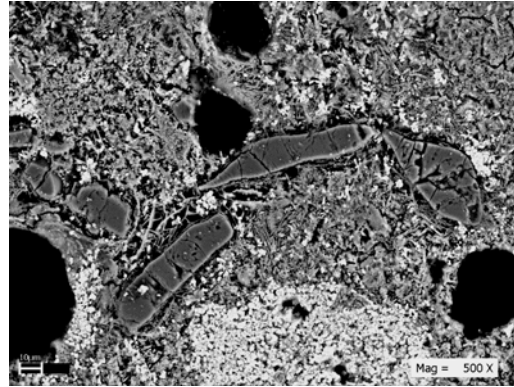
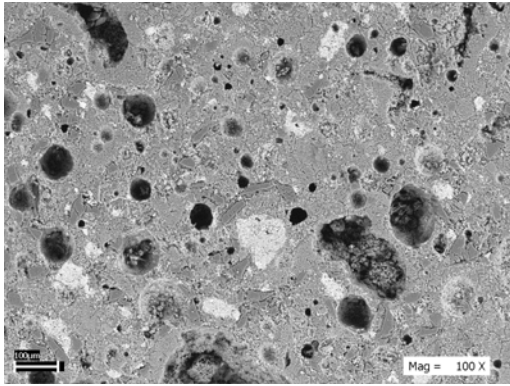
O= 56.71%  
Mg= 4.10%  
Al= 3.18%  
Si= 17.97%  
Ca= 11.78%  
Fe= 2.10%  
Cu= 1.95%



General

O= 57.07%  
Mg= 0.96%  
Al= 7.17%  
Si= 19.86%  
Ca= 7.98%  
Fe= 2.62%  
Sn=4.33%

Muestra 4A a 100X y 500X



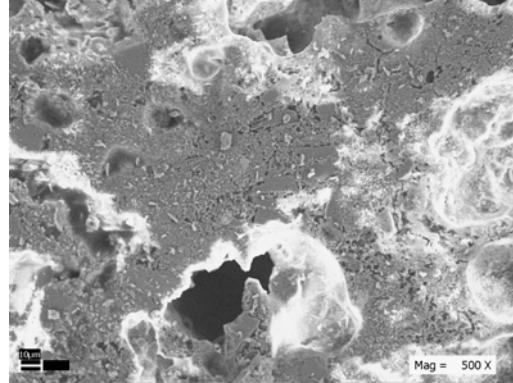
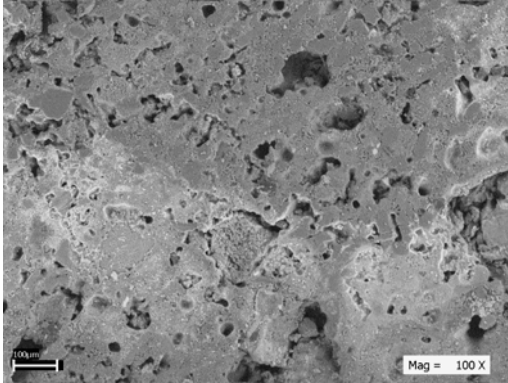
General

O=56.06%  
Mg= 1.00%  
Al=7.05%  
Si= 20.47%  
Ca= 6.61%  
Fe= 1.86%  
Sn=3.10%  
Cu=3.85%



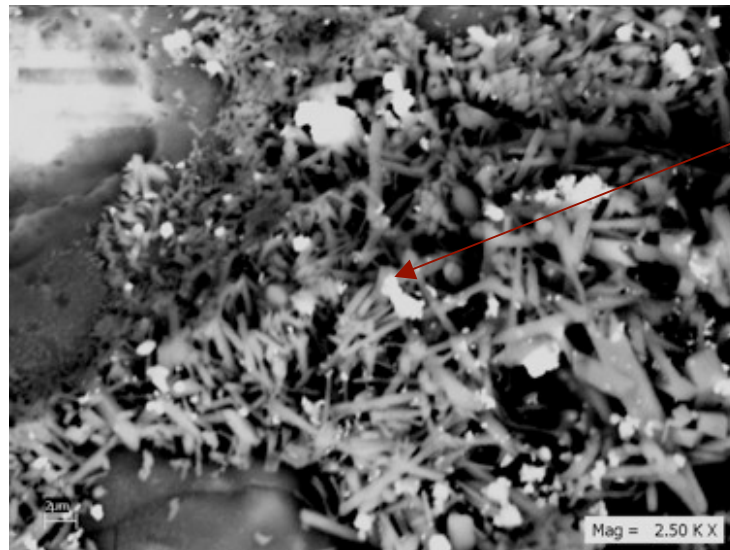
O= 48.49%  
Al=3.59%  
Si= 18.80%  
Ca= 9.09%  
Fe= 6.99%  
Cu=13.04%

c) Muestra 5A a 100X y 500X



General

O= 55.89%  
Mg= 7.39%  
Al= 7.79%  
Si= 23.61%  
Ca= 1.52%  
Fe= 3.81%



O= 58.48%  
Mg= 7.75%  
Al= 2.24%  
Si= 25.91%  
K= 0.77%  
Ca= 0.49%  
Fe= 1.59%  
Cu= 1.12%  
Sn= 1.65%

Muestra 6A a 100X y 500X

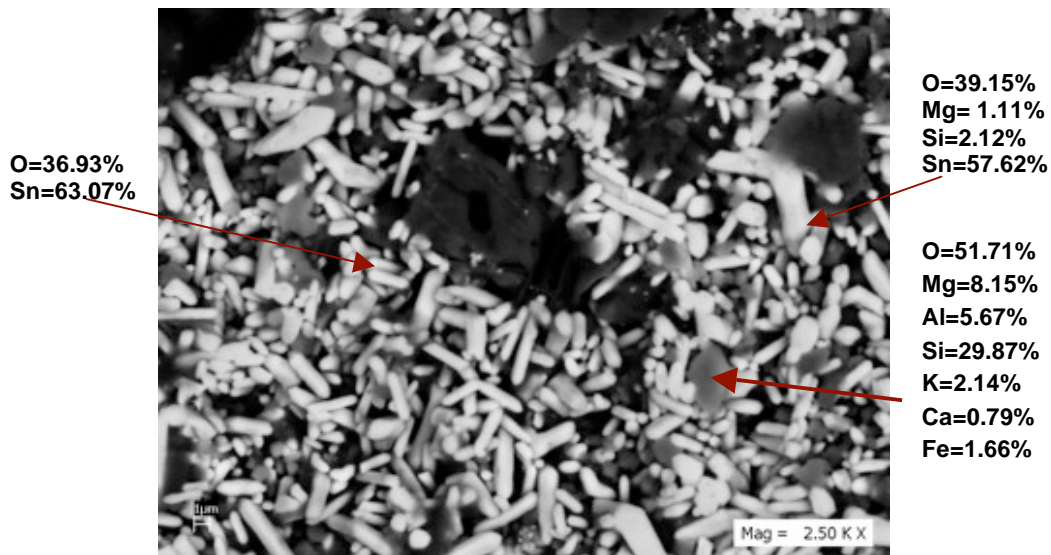
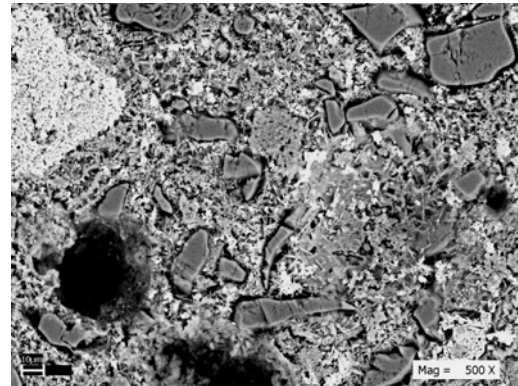
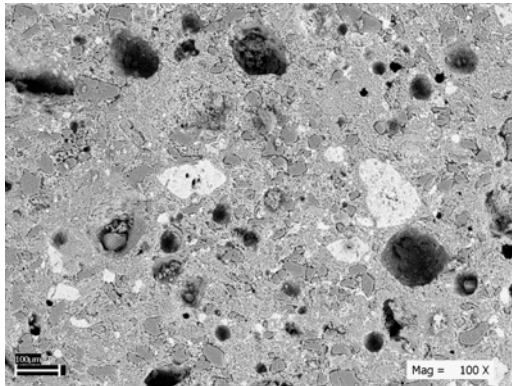


Figura 54. Micrografías de barrido para los diferentes materiales vitrocerámicos con residuo de Cu-Sn.

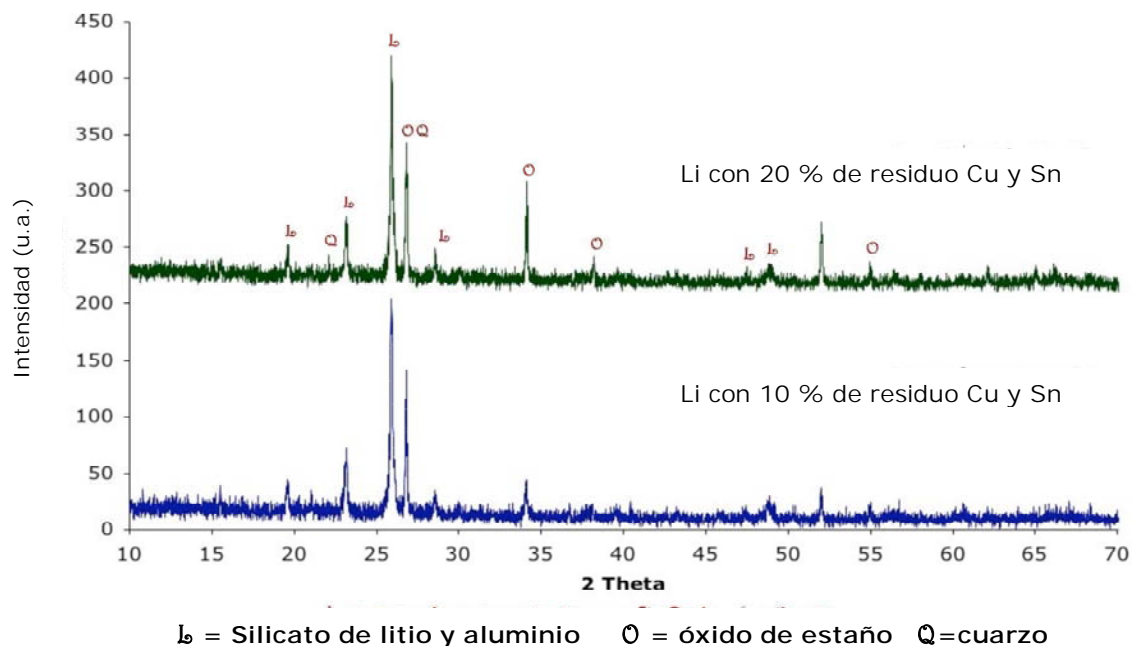
### 3.2.3.5. Caracterización mineralógica

En el estudio de los materiales por difracción de Rayos X para el primer sistema con  $\text{Li}_2\text{O}$  se identifican fases cristalinas donde predomina el cuarzo y silicato de litio y aluminio (espodumena,  $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ), al igual que las obtenidas en los sistemas mencionados anteriormente, además de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) formado por la presencia del residuo de Cu-Sn. Se aprecia una ligera diferencia en cuanto a la definición de los picos, siendo más intensos en el material que contiene 20 gramos de residuo de Cu-Sn.

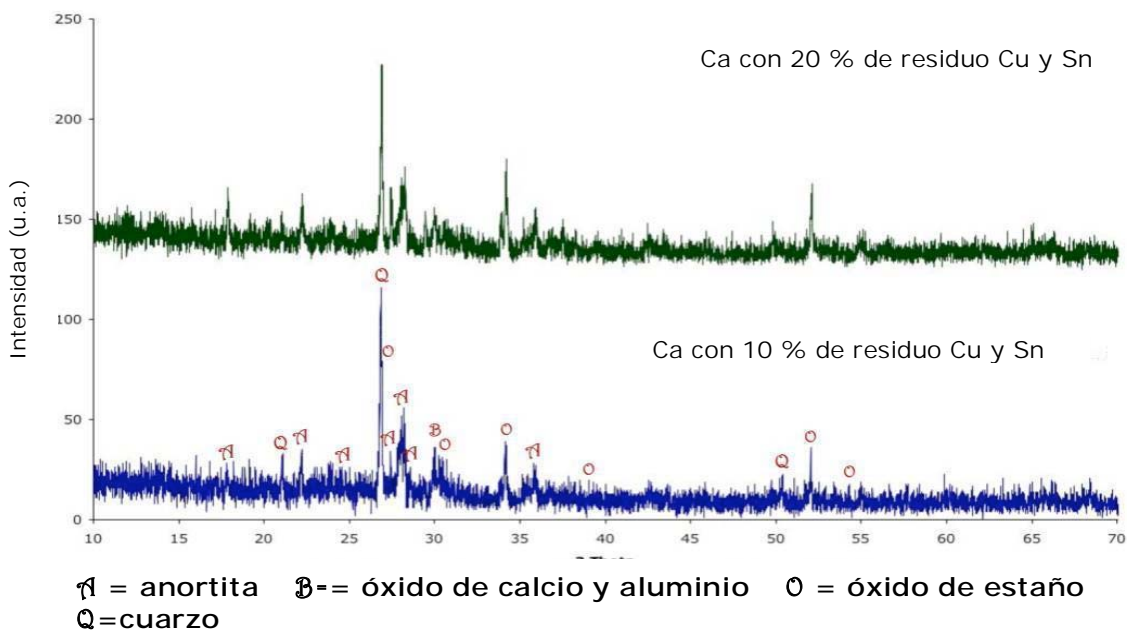
El material que contiene en la formulación CaO, presenta de igual forma la fase esperada; anortita ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ), óxido de calcio y aluminio, cuarzo y óxido de estaño en ambos materiales, no se ve diferencia alguna entre los materiales.

Finalmente, el material en cuya composición se involucra MgO, se aprecia una serie de fases: enstatita ( $\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$ ), enstatita férrica ( $(\text{Fe,Mg})\text{SiO}_3$ ), cuarzo y óxido de estaño. En la figura 55 se presentan los difractogramas de esta serie de materiales donde se denotan los picos correspondientes a las fases identificadas.

#### a) Para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$



b) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$



c) Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (10g de residuo de Cu y Sn)

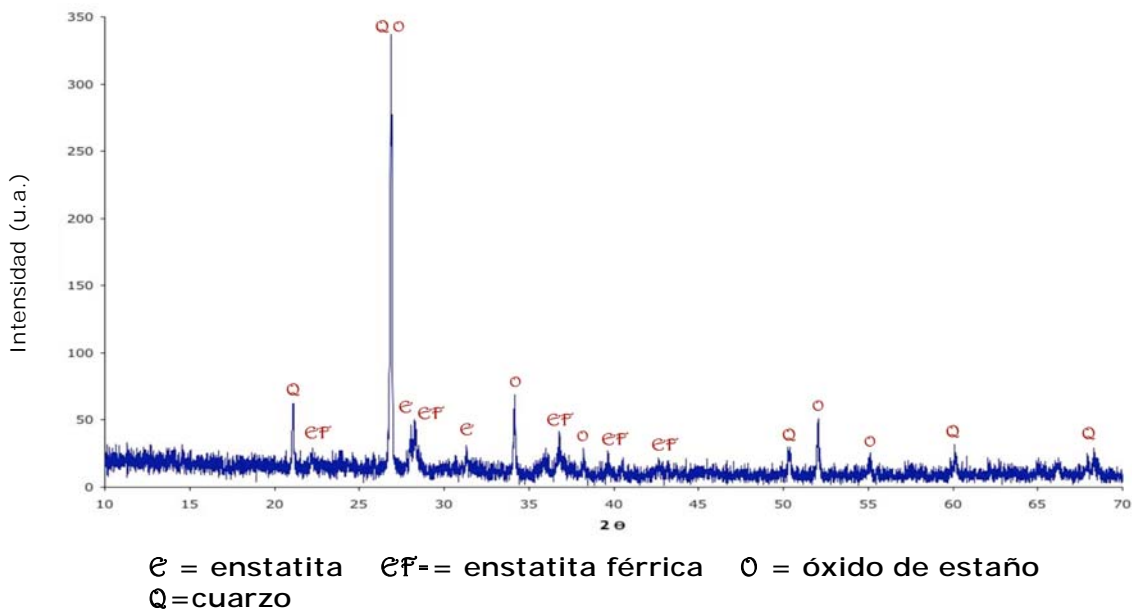


Figura 55. Difractogramas de Rayos X de los materiales obtenidos: a) sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ , b) sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  y c) sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .

**CAPITULO IV**  
**CONCLUSIONES**

## **Caracterización de residuos**

Con el propósito de aprovechar la reutilización de los tres residuos industriales: a) biosólidos provenientes de plantas de tratamiento de aguas residuales, de la Ciudad de Tijuana y de la planta binacional en San Ysidro California (Estados Unidos Americanos), b) sales de aluminio generados en proceso de anodizado y c) residuo inorgánico de una industria electrónica a base de estaño principalmente y cobre, se toman en cuenta las normas establecidas, convenios aplicables.

a) Biosólido, está conformado en un promedio de 70 %p de humedad, y mediante un tratamiento térmico de 700 °C por sesenta minutos es posible obtener la ceniza que se considera apta para ser utilizada en el proceso cerámico. Con ayuda del análisis por dispersión de energías (EDS) se identifican los elementos: K, O, Fe, Mg, Al, Si, P, S y Ca. Este residuo cumple con los límites máximos permisibles de metales pesados establecidos en la Norma Oficial Mexicana para lodos y biosólidos NOM-004-SEMARNAT-2002, lo cual permite su aprovechamiento de este material al no ser considerado como un residuo peligroso.

En cuanto a su composición mineralógica, predominan dos fases cristalinas: albita cálcica  $[(Na,Ca)Al(Si,Al)_3O_8]$  y cuarzo  $[SiO_2]$  y por el fondo del difractograma entre 0 y 40 ° en escala  $2\theta$ , se asume existencia de fase carente de cristalinidad (fase vítrea).

b) Sales de aluminio, químicamente contiene: Al, Na, K, Ca, Mg, Fe, S, P, Si y O. Por medio de difracción de Rayos X se identifica la presencia de  $Al(OH)_3$  en sus formas cristalinas gibbsita y bayerita sintética y, de igual manera que el caso anterior, se puede identificar se puede estimar la presencia de compuestos carentes de cristalinidad.

c) residuo generado generado en la industria electrónica por el uso de soldadura de estaño, por medio de EDS sabemos que está compuesto por; Sn, Cu, Zn, Ba,

O, Si y S. En cuanto a la presencia de fases cristalinas, se identifican; cristobalita  $[\text{SiO}_2]$  y  $\text{BaS}_4\text{SnZn}$ .

Una vez identificadas las fases presentes y las composiciones químicas de los residuos sólidos de composición inorgánica, se evalúa su actividad dentro de sistemas cerámicos, considerando que los elementos inorgánicos presentes en un momento determinado pueden actuar de agentes fundentes o nucleantes y en su momento llegar a incorporarse a la estructura cristalina.

Se incorporan los residuos inorgánicos a sistemas vitrocerámicos a base de  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{XO}$ , donde  $\text{X} = \text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{Li}_2\text{O}$ , siendo estos los sistemas que en la actualidad son de mayor grado de comercialización y aplicación en materiales cerámicos ya sean en un 100% o como parte de recubrimiento de cerámicas rojas,

Los sistemas cristalinos esperados son anortita  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ , cordierita  $(\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18})$  y espodumena  $(\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6])$ , principalmente, sin descartar la presencia de los silicatos de calcio, magnesio y litio.

Por su actividad, los elementos metálicos identificados, se ubican como agentes nucleantes, que promueven una mejor cristalización en menor tiempo y temperatura, si bien el residuo proveniente de soldadura, contiene alto contenido de estaño, su introducción se regula dentro de la formulación vitrocerámica, en cuanto a los residuos de biosólidos y sales de aluminio, lo que pueden actuar de manera directa como sustitutos de materia prima tradicional.

## **Materiales vitrocerámicos**

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

#### **Utilizando; cenizas de biosólido**

Se elaboraron una serie de materiales que permitieron poder evaluar el efecto de la incorporación de cenizas de biosólidos; sales de Aluminio, y por último residuo de Estaño.

El proceso térmico aplicado a este sistema es de 1000 °C por 5 h, con un tratamiento posterior para promover la cristalización a 900°C por 4 horas. Esta temperatura fue seleccionada ya que a superiores la muestra se fundía, siendo difícil su análisis. Conforme a resultados obtenidos, se selecciona el tratamiento que se considera adecuado, ya que se determinaron la temperatura.

Las piezas obtenidas presentan una tendencia a la fusión que se aprecia por la excesiva presencia de burbujas que son producto de fusión de fase vítrea en la superficie, de tal forma que se optó por descartar los materiales obtenidos a temperaturas superiores a 1100 °C, por lo que es reducida la temperatura a 1000 °C.

### **Cenizas de biosólido, sales de aluminio**

Se aplicó un ciclo térmico de 1000 °C/5 h, seguido de un tratamiento térmico para promover la cristalización a 900°C/4 h, excluyendo e incluyendo la adición de residuo de sales de aluminio. Con apoyo de microscopia óptica se observa un aumento en la fase vítrea en el sistema que contiene residuo con sal de aluminio (residuo de anodizado).

En el análisis macroscópico de los materiales obtenidos, es posible observar una homogeneidad superficial de color beige, deformándose ligeramente de las orillas, visualmente el material presenta buena apariencia, y más cuando se agrega la sal de aluminio que tiende a depositarse en los poros superficiales; al tacto se ven más compactas, muy duras y menos porosas.

Los parámetros físicos analizados, presentan una marcada diferencia entre el material que no ha utilizado residuo de sal de aluminio y el que lo contiene, en cuanto al porcentaje de pérdida de peso que va del 2.77 al 4.08 % y al porcentaje de compactación que se incrementa de forma efectiva del 2.20 al 10.67 %, Estos cambios son esperados ya que durante el proceso térmico se presenta una eliminación de los hidróxidos provenientes del residuo de anodizado como sustituto de alúmina y esto conlleva a una marcada disminución de % de absorción de agua (del 27.01 al 2.54 %) lo que era de esperar ya que la

presencia de fase vítrea tiende a depositarse en los macro y microporos y por ende el que se vean disminuidos, que si bien es una ventaja, también afecta a las propiedades mecánicas del material tendiendo a ser disminuida su resistencia. En lo que concierne a la densidad esta tiende a disminuir de 2.5212 a 1.8184 g/cm<sup>3</sup> lo cual se atribuye a la baja densidad del óxido alcalino y de la sal de aluminio.

El análisis químico por PIXE (emisión de Rayos X por partículas inducidas) corrobora que los principales elementos presentes en ambos materiales de mayor a menor concentración son Si, Al, Ca, Fe, K, así como P, Ti, Mg, Mn, S, en concentraciones menores a 0.7% estos últimos 5 elementos.

Con apoyo de microscopia electrónica de barrido y análisis elemental espectroscopia por energía dispersiva (MEB/EDS), se identifican de manera clara las fases vítrea, con una composición elemental de O, Al, Si, Fe y Ca, la fase cristalina en cada sistema en cuanto a distribución y composición química elemental O, Al, Si, Fe, Ca y Mg. El material que contiene residuo de anodizado presenta la misma composición además de la presencia de potasio. No es posible identificar Li, ya que es un elemento ligero que no es detectado por el equipo.

Se identifican las fases cristalinas espodumena [LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] y cuarzo [SiO<sub>2</sub>], siendo la primera fase la estimada en la formulación inicial. Se aprecia una ligera diferencia en cuando a definición de los picos, siendo más intensos en el material libre de residuo de sal de aluminio. Y en cuanto a los resultados por difracción de Rayos X no se aprecia fase vítrea, por lo cual se estima que el aspecto vidriado que presenta el material es por la presencia de SiO<sub>2</sub> como cuarzo.

### **Cenizas de biosólido, sales de aluminio y residuo de soldadura**

Las piezas obtenidas conteniendo los tres residuos, presentan una marcada deformación después del tratamiento térmico. El sistema con Li<sub>2</sub>O da una coloración verdosa no homogénea, macroporos superficiales, deformación en

bordes, siendo mayor en la muestra que contiene mayor cantidad de residuo de estaño, lo que permite estimar que se ha iniciado un proceso de fusión del material.

En lo que se refiere al análisis físico de los materiales, no se observa gran diferencia en densidad y pérdida de peso. La compactación presenta una disminución del 2.48 % y de igual forma la capacidad de absorción de agua ( $\approx 3$ ) no presenta un cambio notable.

En lo que se refiere a la distribución de fases, ésta es heterogénea, predominando una zona clara, cuya composición elemental (MEB/EDS) se sugiere la presencia de silicato con aluminio, estaño, sodio, magnesio y calcio, zona que se incrementa al aumentar el porcentaje de residuo de soldadura. En lo que se refiere a composición general, se tiene los elementos considerados en la formulación con excepción del litio, como se menciono anteriormente no es detectado por la técnica. El incremento de residuo, permite la definición de un par de cristales; unos que dan un aspecto de aguja (Si, Na, Al, Ca, Fe y Cu) y otros poliédricos (Al, Si, Ca, Fe, K,O).

La composición mineralógica de los materiales, obtenida por difracción de Rayos X para el primer sistema con  $\text{Li}_2\text{O}$  permite identificar las fases cristalinas donde predomina el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y espodumena [ $\text{LiAl}(\text{Li}_2\text{O}_6)$ ], al igual que las obtenidas en los sistemas mencionados anteriormente, con inclusión de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) formado por la presencia del residuo con Sn. Se aprecia una ligera diferencia en cuanto a la definición de los picos, siendo más intensos en el material que contiene 20 gramos de residuo con Sn. La fase vítrea aquí es marcada y constante en ambos materiales observado por difracción de Rayos X.

Realizando un análisis comparativo del sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  el que presenta la menor capacidad de absorción de agua es el material obtenido con ceniza de biosólidos, residuo de anodizado (2.54%) seguido del material que también contiene 10 g de residuo de estaño (2.86%). En cuanto a una mejor apariencia

macroscópica le corresponde a la muestra que contiene ceniza de biosólido y residuo de anodizado.

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

#### **Cenizas de biosólido**

Se elaboraron una serie de materiales que permitieron poder evaluar el efecto de la incorporación de cenizas de biosólidos; sales de aluminio, y por último residuo de estaño. A los sistemas vitrocerámicos con óxido de calcio y cenizas de biosólidos se aplicaron diferentes procesos de tratamiento térmico; a temperaturas de 1100 °, 1150 ° y 1200 °C, por 4 h, con un tratamiento posterior para promover la cristalización a 900 °C por 4 horas, conforme a resultados obtenidos, se selecciona el tratamiento que se considera adecuado.

Macroscópicamente, los materiales obtenidos presentan una apariencia homogénea, en cuanto a color y distribución de poros, los cuales tienden a verse disminuidos a medida que aumenta el tratamiento térmico, lo cual es de esperar ya que se presenta una reacción de sinterización en mejor grado, sin llegar al inicio de la fusión. Este material presenta una consistencia a simple vista un poco quebradiza.

En cuanto a caracterización de parámetros físicos, se aprecia un aumento en el porcentaje de compactación al aumentar la temperatura y una disminución de la Capacidad de Absorción de Agua (%AA); este valor disminuye abruptamente de 26.72 al 6.39% con el aumento de 100 °C e indica que la porosidad del material es menor. En el caso de la densidad la que muestra un valor mayor en este sistema es el material a 1150 °C, con una pérdida de peso menor que las otras temperaturas.

Con ayuda de microscopio electrónico de barrido (MEB), es posible apreciar de manera clara y precisa los macroporos, zona vítrea y cristalina al igual que se identifica materia prima sin reaccionar la cual es ratificada por medio de análisis

elemental espectroscopia por energía dispersiva (MEB/EDS), que apoya la caracterización microestructural superficial de los materiales obtenidos, coincidiendo con la composición elemental esperada, esto es: Si, Al, Mg, Ca, K y O, al igual que con la composición de las fases cristalina y vítrea, la cual es proporcionada por el análisis por difracción de Rayos X (DRX).

La composición mineralógica (DRX) indica que el material se trata a 1150 °C esta conformado por cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y óxido de aluminio y calcio ( $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ ); cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y anortita [ $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ] e Intermediario de Anortita Sódica [ $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ] para las muestras tratadas a 1200 °C, lo cual permite el poder considerar que la reacción de sinterización aceptable es la generada a 1200 °C, dado que se forma la fase cristalina considerada inicialmente.

Conforme a los resultados obtenido en lo que respecta a morfología y mineralogía, durante la primera fase de sinterización de materiales, se puede concluir que la temperatura adecuada es de 1200 °C.

### **Utilizando; cenizas de biosólido, sales de aluminio**

Se selecciona un ciclo térmico de 1100 °C a un periodo de permanencia de 5 h, seguido de un tratamiento para promover la cristalización a 900 °C/4 h. Se prepara una serie de materiales vitrocerámicos con la misma composición que los anteriores, excluyendo e incluyendo el residuo de sales de aluminio (residuo de anodizado), logrando obtener materiales homogéneos en todos los casos.

De los materiales obtenidos, los que contienen residuo de sales de aluminio se observan más compactos, duros y menos porosos. El material sin residuo de sal de aluminio presenta un aspecto más poroso y tiende a ser más quebradizo que el resto de las piezas, lo cual se atribuye a que ya en estudio previo se había identificado 1200 °C como temperatura óptima de sinterización, y es de esperarse el que se presente una reacción incompleta a 1100 °C a pesar de aumentar el tiempo de estabilidad una hora.

Aun así, se aprecia una reacción aceptable en el material que se ha adicionado residuo que contiene sales de aluminio, lo cual al estar conformado predominantemente de aluminio en forma de hidróxido, permite el disminuir la temperatura de sinterización dada la actividad como agente fundente que presenta el hidróxido, lo cual industrialmente es relevante ya que dicho residuo inorgánico además de actuar como sustituto de materia prima convencional aportadora de aluminio, participa como agente fundente, disminuyendo la temperatura de sinterización.

Asimismo, la incorporación del residuo de sales de aluminio permite el obtener un material que muestran un aumento en la densidad siendo un indicativo que dicho residuo permite una mayor compactación, dada su composición química a base de hidróxido el cual tiende a ser un compuesto hidratable, actuando de manera ligera como lubricante facilitando una mejor compactación, reflejando este efecto en una disminución de su porosidad. En cuanto al % de pérdida de peso (% PP) y % compactación (% C) los valores aumentan en ambos casos para este material, debido a la eliminación de los hidróxidos durante el proceso térmico. Finalmente, la capacidad de absorción de agua (%AA) tiende a disminuir, debido a la mejor compactación que minimiza los poros.

El análisis químico por PIXE ( Emisión de Rayos X por partículas Inducidas) corrobora que los principales elementos presentes en ambos materiales de mayor a menor son Si, Al, Ca, Fe, K, así como P, Ti, Mn, S, en concentraciones menores a 0.4% estos últimos 4 elementos. El análisis de lixiviados por ICP, en todas las muestras se presentan concentraciones menores a 0.2 ppm, lo cual confirma que no es un residuo peligroso y que los metales presentes se incorporan a la estructura cerámica.

Con apoyo de Microscopía Electrónica de Barrido y espectroscopia de energía dispersiva (MEB/EDS), se lleva a cabo la caracterización microestructural superficial, donde se definen de manera clara las fases; vítrea que tiende a contener el resto de los elementos en forma soluble y que se encuentran en

exceso o que no han sido posible el incorporarse a la forma cristalina y la fase cristalina en cada sistema, en cuanto a distribución y composición química elemental; O, Al, Mg, Si, Ca, Fe y K en términos generales, identificando F el cual es aportado durante el proceso de tratamiento de ataque a la superficie del material para eliminar fase vítrea superficial. Es pertinente mencionar que durante un proceso de sinterización, es común la presencia de fase vítrea que por lo general tiende a actuar como cemento de cristales.

En ambos materiales se presenta la fase deseada: anortita [ $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ] de manera marcada y dos adicionales de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), no se ve diferencia alguna en las fases cristalinas presentes en ambos materiales, al que se le adiciona como fuente de aluminio la sal residual y la que se utiliza alumina grado reactivo, solo varía en la intensidad de los picos, siendo mayor en la muestra que contiene el residuo de sales de aluminio (residuo de anodizado).

Al hacer un análisis comparativo con la primera serie de materiales elaborados, el tratamiento térmico aplicado promueve la formación de la fase deseada (anortita) y no se aprecia fase intermedia de anortita y óxido de aluminio y calcio.

### **Cenizas de biosólido, sales de aluminio, residuo de soldadura.**

La tercera serie de materiales preparados con este sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , incluye la incorporación de un residuo generado en industria de manufactura de tarjetas de circuitos electrónicos, donde se utiliza soldadura de estaño Sn y una pequeña cantidad de cobre en dos proporciones; 10 y 20 gramos de residuo por cada 100 gramos de mezcla base siguiendo con el mismo tratamiento térmico:  $1100^\circ\text{C}/5\text{h}$ - $900^\circ\text{C}/4\text{H}$ ; se obtienen un par de materiales que presentan una característica especial después del tratamiento, esto es, en la zona superficial se forma una capa de apariencia metálica, con una coloración plomiza y pocos macroporos, lo cual se atribuye al efecto fundente que introduce el residuo con estaño y que tiende a verse incrementado al aumentar la cantidad del mismo, que debido al exceso de Sn, este, en cierto grado tiende a evaporarse para

posteriormente condensarse en la superficie, paralelamente el material tiende a iniciar su deformación mediante la ligera curvatura de sus bordes.

En lo que se refiere a análisis físico de los materiales, no se aprecia gran diferencia entre densidad, pérdida de peso, compactación que va relacionada con la capacidad de absorción de agua, que permita sugerir un análisis comparativo. En el análisis macroscópico es posible observar la homogeneidad y distribución de las diferentes fases, en general se observa una fase vítrea con una serie de cristales de gran tamaño incrustados, y una fase sólida diferente sobre la fase vítrea.

A nivel microscópico, presenta un efecto superficial heterogéneo, zonas muy claras que se incrementan con la adición de residuo de Sn, con una composición elemental de Na, Mg, Al, Si, Ca, Sn y O; se aprecian cristales en forma de aguja cuya composición elemental es Al, Si, Ca, Fe, Cu y O; la composición elemental general muestra Mg, Al, Si, Ca, Fe, Cu, Sn y O.

Se aprecia una superficie uniforme de aspecto metálica al incrementar el residuo de Sn, que se atribuye a la presencia del óxido de estaño, que tiende a ubicarse en la superficie al igual el que se ve un aumento en abundancia y el tamaño de poros en el corte transversal es mayor en la muestra que contiene mayor cantidad de residuo de estaño, ya que esta capa superficial que se forma impide la salida de los gases formados durante el tratamiento térmico.

En lo que respecta a su composición mineralógica, los materiales presentan de manera similar fases cristalinas de anortita [ $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ] y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) e introducen dos nuevas fases, una conformada de óxido de calcio-aluminio, y otra que se identifica como óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ).

Comparando este material con el obtenido en las formulaciones anteriores, la consistencia es más firme, presenta mayor dureza ya que no es quebradizo, superficialmente menos poroso y su capacidad de absorción de agua es considerablemente inferior que los anteriores.

En general se puede concluir que las cenizas de biosólidos y los residuos tanto de anodizado como de estaño, pueden ser incorporados en este sistema vitrocerámico bajo condiciones controladas de tratamiento térmico tratamiento térmico, ya que favorece la actividad fundente de los metales, aunado a la presencia de elementos alcalinos.

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

#### **Cenizas de biosólido**

Se lleva a cabo un proceso de elaboración similar al sistema previamente descrito, sustituyendo el  $\text{CaO}$  por  $\text{MgO}$ , el diseño de formulación esta basado en generar una fase de silicato de aluminio y magnesio.

Macroscópicamente, los materiales obtenidos presentan una apariencia homogénea y firme, en cuanto a color rojo de tonalidad ligera que tiende a incrementar el tono con el aumento de la temperatura. La distribución de poros se ve disminuida a medida que aumenta el tratamiento térmico.

En cuanto a caracterización de parámetros físicos, los mejores valores se encuentran a la temperatura a  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ . Se observa un aumento en el porcentaje de compactación, aunado a una disminución de la Capacidad de Absorción de Agua (%AA) y Pérdida de Peso (PP) y densidad.

Por medio de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB/EDS), es posible apreciar de manera clara y precisa las fases presentes; vítrea con composición química elemental de O, Si, Al, Mg, Na, K y Fe principalmente y cristalina que contiene los mismo elementos con excepción de Na. No se aprecian infundidos o materia prima sin reaccionar.

La composición mineralógica es una mezcla de cristales de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), enstatita [ $\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$ ] y enstatita férrica [ $(\text{Fe},\text{Mg})\text{SiO}_3$ ] a  $1100\text{ }^\circ$  y  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  y a  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  es posible identificar las fases de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), cordierita [ $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ] y safirina [ $(\text{Mg},\text{Fe})_{4-x}\text{Al}_{4+x}(\text{Al}_{4+x}\text{Si}_{2-x}\text{O}_{18})\text{O}_2$ ], siendo la cordierita la fase esperada,

lográndose obtener a 1150 °C. Se aprecia una variación en cuanto a definición de bandas y picos del difractograma que se atribuye a la presencia de misma la fase cristalina, con una tendencia a solubilizarse, que genera un ligero incremento en fase vítrea residual, lo cual se ratifica por la presencia del ligero fondo de dicho Difractograma a 1150 °C pero a su vez permite la formación de la fase Cordierítica.

### **Utilizando; cenizas de biosólido, sales de aluminio**

Se elabora una serie de materiales vitrocerámicos siguiendo el mismo procedimiento experimental; sinterización a 1100 °C a un periodo de permanencia de 5 horas, seguido de un tratamiento térmico para promover la cristalización a 900 °C/4 horas, excluyendo e incluyendo la adición de residuo de sales de aluminio (residuo de anodizado), logrando obtener materiales homogéneos, con una combinación de fases de color rojo en dos tonos; claro e intenso, estéticamente, tiene una apariencia aceptable a la vista en ambos casos. Los materiales que contienen residuo de anodizado se observan mas compactas, duras y menos porosas. Se puede hacer notar que es el material que ha presentado mejor aspecto de los tres sistemas estudiados.

Asimismo, la incorporación del residuo de sales de aluminio permite el obtener un material que muestran un aumento en la densidad, incrementándose de 2.5884 a 2.6454 g/mL lo cual es un indicativo que dicho residuo permite al aumentar su pérdida de peso, una mayor compactación ya que se incrementa de 5.08 a 9.28 %, dada su composición química a base de hidróxido que tiende a ser un compuesto hidratable, actúa de manera ligera como lubricante facilitando una mejor compactación que se ve reflejado en una disminución de su porosidad y como consecuencia una menor capacidad de absorción de agua.

El análisis químico por PIXE (Emisión de Rayos X por partículas Inducidas) corrobora que los principales elementos presentes en ambos materiales de

mayor a menor son Si, Al, Mg, Fe, Ca, K, así como P, Ti, Mn, S, en concentraciones menores a 0.5% estos últimos 4 elementos.

La caracterización microestructural superficial se lleva a cabo con apoyo de Microscopía Electrónica de Barrido y espectroscopia de energía dispersiva (MEB/EDS), se observan de manera clara las fases; vítrea (composición elemental O, Si, Mg, Al, Ca y K) la cual tiende a contener el resto de los elementos en forma soluble, en exceso o que no se incorporaron en alguna forma cristalina. En el material se observa la presencia de tres estructuras cristalinas cuya composición química elemental; O, Si, Mg, Al, Ca, K y Fe en dos de las formas variando la concentración de hierro en estas formas y una tercera la cual no lo contiene. En términos generales se identifica F, que al igual que en el sistema que contiene CaO, es aportado durante el proceso de tratamiento de ataque a la superficie del material para eliminar fase vítrea superficial. El material elaborado con residuo de sales de aluminio, presenta una definición mas clara superficial en cuanto a ubicación de las diferentes fases cristalinas y vítrea.

Las fases cristalinas identificadas por DRX son; anortita [ $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ ], enstatita [ $\text{Mg}_2(\text{SiO}_3)_2$ ], enstatita férrica [ $(\text{Fe},\text{Mg})\text{SiO}_3$ ] y cuarzo [ $\text{SiO}_2$ ] en ambos materiales, no forma la fase cordierítica, lo cual hace estimar el que la variación en el proceso de tratamiento térmico tiende a disolver la fase de cordierita y promueve la fase de enstatitas. La presencia del residuo de anodizado incrementa la intensidad de las señales en el análisis.

### **Cenizas de biosólido, sales de aluminio y residuo de soldadura.**

Se lleva a cabo la preparación de nuevos materiales que al igual que en el sistema para CaO, el cual es sustituido por MgO, se incorpora un residuo sólido producto de tratamiento de agua de planta que utiliza soldadura de estaño, de igual forma se aplican dos proporciones; 10 y 20 gramos de residuo por cada 100 gramos de mezcla base para cada sistema, y el mismo tratamiento térmico; 1100°C/5h-900°C/4H.

Se obtienen un par de materiales cuya superficie tiende a ser rugosa y heterogénea, que tiene a disminuir ligeramente con el incremento en el residuo de Sn. No presenta visualmente fase vítrea lo cual se ve reflejado en mayor grado en el material que contiene 10 g de residuo inorgánico.

En lo que se refiere al análisis físico de los materiales, no se aprecia gran diferencia entre densidad y pérdida de peso en cambio en % de compactación se ve un incremento de 33.38 a 42.77 que favorece de manera marcada en la disminución de porosidad con su respectiva minimización en porcentaje de absorción de agua de 16,31 hasta 2.98 %.

Morfológicamente, los materiales presentan un aspecto diferente, superficie rugosa y heterogénea, de igual forma una distribución de zonas claras con composición elemental similar a las identificadas en los materiales de los otros sistemas; O, Al, Si, Mg, K, Ca y Fe, cristales cuya composición elemental es O, Al, Si, Mg, K, Ca, Fe, Cu y Sn. De manera definida en la muestra con mayor cantidad de este residuo se aprecia una mezcla de dos fases cristalinas; cristales de habito circular de composición elemental a base de silicato de Mg y Sn además de cristales rectangulares de SnO<sub>2</sub>. La muestra que presenta menor cantidad del residuo metálico en este sistema tiene una menor capacidad para la conducción de corriente ya que se carga fácilmente se aprecia por el tono claro en determinadas zonas superficiales del material al ser analizado por (MEB/EDS).

En lo que respecta a su composición mineralógica (DRX), el material con 10g de residuo de estaño presenta de manera similar fases cristalinas de; enstatita [Mg<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], enstatita férrica [(Fe,Mg)SiO<sub>3</sub>], cuarzo (SiO<sub>2</sub>) y óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>).

Podemos concluir que la temperatura recomendada es de 1100°C ya que no hay diferencia en las fases cristalinas predominantes para este sistema entre 1100 y 1200°C, las cuales son enstatita [Mg<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], enstatita férrica [(Fe,Mg)SiO<sub>3</sub>] y cuarzo (SiO<sub>2</sub>), logradas en los tres sistemas trabajados solo se logra obtener

cordierita en el sistema con biosólido a 1150°C, pero no se logra una buena compactación ni una capacidad de absorción de agua baja. El sistema que contiene 20g de residuo de estaño es el que presenta menor capacidad de absorción de agua (2.98%) de todos los sistemas obtenidos.

En resumen, los materiales obtenidos con residuo de biosólidos presentan las fases cristalinas esperadas para cada uno de los sistemas, mostrando diferente comportamiento al variar la temperatura de sinterización.

El sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  presentó deformidades a 1100°C, por lo cual no se continuo con el estudio a 1150 y 1200 °C por cuatro horas con un tratamiento para favorecer su cristalización a 900 °C por 4 horas, como los sistemas  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  y  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ .

Si partimos de que la loseta debe presentar una capacidad de absorción baja y buena compactación para asegurar una porosidad baja y mejores propiedades mecánicas, la muestra obtenida en el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  a 1200 °C presenta las mejores características físicas que los tratados a 1100 o 1150 °C, el % de absorción de agua es de 6.32, mejor compactación y una densidad de 2.170, favoreciendo la formación de anortita y cuarzo como fases cristalinas.

Para el sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  la temperatura a la que presenta mayor compactación es 1150 °C con un valor de absorción de agua de 10.23% y una densidad de 2.1744. Las fases cristalinas presentes son cuarzo, cordierita y safirina.

Como las temperaturas que favorecían los sistemas no fueron uniformes se decide utilizar 1100 °C y aumentar el tiempo de sinterización a cinco horas para los sistemas con CaO y MgO y 1000 °C para el sistema con  $\text{Li}_2\text{O}$ , sin modificar el tratamiento de cristalización a 900 °C por 4 horas para los tres sistemas.

Para las muestras preparadas con cenizas de biosólidos y alúmina comercial como fuente de aluminio el sistema que contiene MgO mostró mejores propiedades físicas: menor capacidad de absorción de agua de 15.30% y mayor

porcentaje de compactación de 5.08%, y un análisis. El análisis elemental por PIXE indica que sus principales elementos son Si, Al, Mg, Fe, Ca y K, los cuales son corroborados en el análisis por MEB/EDS. Las fases cristalinas presentes son: enstatita, enstatita férrica, cuarzo y anortita.

Las muestras con cenizas de biosólidos y residuo de anodizado como fuente de aluminio, muestra mejores parámetros físicos el sistema que contiene  $\text{Li}_2\text{O}$ , con una capacidad de absorción de agua de 2.54%, un porcentaje de compactación del 10.67 y una densidad de 1.8184. Su análisis elemental muestra que sus componentes son Si, Al, Fe, Ca y K principalmente. Las fases cristalinas presentes son espodumena y cuarzo.

Las muestras con cenizas de biosólidos, residuo de anodizado y residuos de cobre y estaño muestran deformaciones en las orillas de las losetas para todos los sistemas. El sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  con 20g de residuo de cobre y estaño presenta la menor capacidad de absorción de agua de los tres sistemas con un valor de 1.09%, un porcentaje de compactación de 45.5% y una densidad de 2.4049, las fases cristalinas presentes son: anortita, óxido de calcio y aluminio, óxido de estaño y cuarzo.

En general los valores presentados en este último sistema son muy similares a excepción del sistema 5A, ( $\text{MgO}$  con 10g de residuo de cobre y estaño). La adición del residuo de cobre y estaño no modifica las fases cristalinas originales presentes en los tres sistemas cuando no lo incluían.

Todos los materiales preparados presentan resistencia en la superficie a la exposición de ácidos y bases y sus lixiviados no muestran la presencia de metales que lo pudieran considerar peligroso para el humano, ya que están por debajo de 0.2 ppm.

Se cumple con el objetivo de este trabajo, incorporar los residuos en una matriz cerámica o vitrocerámica y así, aprovechar los residuos que son generados en las plantas de tratamiento de agua residuales y los residuos de plantas de

galvanizado que contienen metales que pueden ser incorporados y encapsulados en matrices vitrocerámicas para evitar su acumulación en confinamiento o rellenos, reduciendo los costos de gestión de residuos para la empresa generadora transformándolos en un producto útil que puede ser usado como losetas en banquetas y pisos.

CAPITULO V

BIBLIOGRAFÍA

- 1) García Amador. El desarrollo en el uso de bio-sólidos en el Noroeste de España. [www.agroamb.com](http://www.agroamb.com). Agosto 2006.
- 2) <http://www.semarnat.gob.mx/gestionambiental/MaterialesyActividadesRiesgosas/residuospeligrosos/disposicion/disposicion.pdf>
- 3) <http://app1.semarnat.gob.mx/dgeia/indicadores04/index.htm>
- 4) <http://www.inegi.gob.mx>
- 5) <http://www.semarnat.gob.mx/informacionambiental/Pages/sniarn.aspx>
- 6) <http://www.sedesol.gob.mx> (Subsecretaria de Desarrollo Urbano, hábitat agua)
- 7) Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana.
- 8) Salgot M. Folch M. Huertas E. Torrens A. Conceptos básicos del tratamiento de aguas residuales: microbiología, bioquímica, fisicoquímica. Tratamiento disposición y aprovechamiento de lodos residuales IMTA, RIPDA-CYTED 2005.
- 9) Cuadernos de difusión medioambiental Grupo Agbar #10. Depuración de aguas residuales. Dic. 2001.
- 10) Inventario Nacional de Plantas de Tratamiento de Aguas Residuales Municipales. SGIHU. CNA.
- 11) [http://www.programaagua.com/secciones/calidad\\_contaminacion/indicadores\\_ambientales/perfil\\_ambiental\\_2006/pdf/perfilamb2006\\_residuos.pdf](http://www.programaagua.com/secciones/calidad_contaminacion/indicadores_ambientales/perfil_ambiental_2006/pdf/perfilamb2006_residuos.pdf)
- 12) Norma Oficial Mexicana, NOM-001-ECOL-1996. Diario Oficial de la Federación el 24 de junio de 1996.
- 13) Norma Oficial Mexicana, NOM-002-ECOL-1996. Diario Oficial de la Federación el 9 de enero de 1997.
- 14) Norma Oficial Mexicana, NOM-003-ECOL-1997. Diario Oficial de la Federación el 14 de enero de 1998.
- 15) Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Medio ambiente.
- 16) NOM-052-SEMARNAT-2005.
- 17) NOM-053-SEMARNAT-1993.

- 18) NOM-004-SEMARNAT-2002. Lodos y biosólidos. Especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final. Diario Oficial de la Federación del viernes 15 de agosto de 2003.
- 19) Norma Oficial Mexicana NOM-055-ECOL-1993. Diario Oficial de la Federación el 22 de octubre de 1993.
- 20) Norma Oficial Mexicana NOM-083-ECOL-1993. Diario Oficial de la Federación el 25 de noviembre de 1996.
- 21) Norma Oficial Mexicana NOM-087-ECOL-1993. Diario Oficial de la Federación el 07 de noviembre de 1995.
- 22) Ley general para la prevención y gestión integral de los residuos.
- 23) [www.esmag.cl/esmagcad/estanque](http://www.esmag.cl/esmagcad/estanque)
- 24) Hernández M.A., 2001. Depuración y desinfección de aguas residuales. Editorial Thomson Learning Parainfo. España.
- 25) Llagostera R., Salgot M., Gestión integrada de lodos (fangos) de depuradora. Tratamiento disposición y aprovechamiento de lodos residuales IMTA, RIPDA-CYTED 2005.
- 26) Bhogal A., Nicholson F.A., Chambers B.J. and Shepherd M.A. Effects of past sewage sludge additions of heavy metal availability in light textured soils: implications for crop yields and metal uptakes. *Environmental Pollution* 121 (2003) 413-423.
- 27) Beck A.J., Johnson D.L., Jones K.C. The form and bioavailability of non-ionic organic chemicals in sewage sludge-amended agricultural soils. *The Science of the Total Environment*, 1996, 185,125-149.
- 28) Cuadernos de difusión medioambiental Grupo Agbar #5. Compostaje. Dic. 1997.
- 29) Tay J.H. Reclamation of wastewater and sludge for concrete making. *Resources, Conservation & recycling*, 1989, 2, issue 3, 211-227.
- 30) Nasziakiewicz J, Koziol M. Co-combustion of sludge with coal. *Applied Energy* 2003, 75, 239-248.

- 31) [www.slopublichealth.org/environmentalhealth](http://www.slopublichealth.org/environmentalhealth). Departamento de salud pública del condado de San Luis Obispo, Ca, USA.
- 32) [WWW.fcca.es](http://WWW.fcca.es). El Manantial, núm.13, año 3, marzo 2002. Edición del Centro Canario del Agua.
- 33) CONSLEG: 1986L0278 — 05/06/2003, directiva del consejo de 12 de junio de 1986, relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura (86/278/CEE).
- 34) <http://europa.eu/scadplus/>. Utilización de lodos de depuradora en agricultura (Actividades de la union Europea, España).
- 35) United State Office of Water EPA 832-F-00-067. Folleto informativo del manejo de biosólidos y residuos, sept. 2000.
- 36) Hongxia Y., Jing C., Yuxia C., Huihua S., Zhonghai D., Hongiun J. Application of toxicity identification evaluation procedures on wastewaters and sludge from municipal sewage treatment works with industrial inputs. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2004, 57, 426-430.
- 37) Veeken A.H., Hamelers H.V. Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids. *Water Science and Technology*, 1999, vol 40, issue 1, 129-136.
- 38) Merrington G., Oliver I., Smernik R.J., McLaughlin M.J. The influence of sewage sludge properties on sludge-borne metal availability. *Advances in Environmental Research*, 2003, 8, 21-36.
- 39) Shijin Ren. Assessing wastewater toxicity to activated sludge: a recent research and developments. *Environment International*, 2004, 30, 1151-1164.
- 40) Korsak L., Moreno L. Alternativas de uso del lodo en Nicaragua. *Revista Científica Nexo*, 2006, Vol. 19, No. 01, 36-41.
- 41) Baeyens J., Van Puyvelde F. Fluidized bed incineration of sewage sludge. *Journal of Hazardous Materials*, 1994, Vol. 37, issue 1, 179-190.
- 42) Corella J., Toledo J.M. Incineration of dropped sludges in fluidized bed. *J. of Hazardous Material*, B80, 2000, 81-105.

- 43) Guía para el ciudadano sobre vitrificación. Environmental Protection Agency, EE.UU.
- 44) Scarinci G., et al. Vitrification of industrial and natural waste with production of glass fibres. *ECERS*, 2000, 20,2485-2490.
- 45) Moeller Ch. G., Mijaylova Nacheva P. Estabilización de lodos, digestión anaerobia. Tratamiento disposición y aprovechamiento de lodos residuales IMTA, RIPDA-CYTED 2005.
- 46) Dermatas Dimitris, Xiaoguang Meng. Utilization of fly ash for stabilization/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology* , 2003, 70, 3-4, pp. 377-394.
- 47) Anderson Michael, Skerratt R.G., Thomas J.P. & Clay S.D. Case study involving using fluidized bed incinerator sludge as a partial clay substitute in brick manufacture. *Water, Science and Technology*, 1996, 34, Issue 3-4, 507-515.
- 48) Okuno N., Takahashi S. Full scale application of manufacturing bricks from sewage. *Water, Science and Technology*,1997, 36, Issue 11, 243-250.
- 49) Wiebusch B., Seyfried C.F. Utilization of sewage sludge ashes in the brick and tile industry. *Water Science and Technology*, 1997, Vol. 36, Issue 11, 251-258.
- 50) Tay J.H., Show K.Y. Resource recovery of sludge as building and construction material- a future trend in sludge management. *Water Science and Technology*, 1997, Vol. 36, Issue 11, 259-266.
- 51) Cheeseman C.R., Sollars C.J., McEntee S. Properties, microstructure and leaching of sintered sewage sludge ash. *Resources, Conservation & Recycling*, 2003, 40, 13-25.
- 52) Favoni C., Minichelli D. , Tubaro F., Brückner S., Bachiorrini A., Maschio S. Ceramic processing of municipal sewage sludge (MSS) and steelworks slags (SS). *Ceramic International*, 2005, 31, 697-702.
- 53) Cusidó J.A., Cremades L.V., González M. Gaseous emissions from ceramic manufactured with urban sewage sludge during firing processes. *Waste Management*, 2003, 23, 273-280.

- 54) Endo H., Nagayoshi Y., Suzuki K. Production of glass ceramics from sewage sludge. *Water Science and Technology*, 1997, Vol. 36, Issue 11, 235-241.
- 55) Liaw C.T, Chang H.L, Hsu W.C., Huang C.R. A novel method to reuse paper sludge and co-generation ashes from paper mill. *Journal of Hazardous Materials* ,1998, 58, 93-102.
- 56) Terrence W. C., Reeves W. L. Glass Aggregate Technology Turns Mill Sludge into Useful Product. *Pulp & Paper* 73, 4; ABI/INFORM. Trade & Industry, 1999; 79-86.
- 57) INE 2005.
- 58) <http://ine.gob.mx/ueajei/publicaciones/libros/109/cap9.html>.
- 59) Bertha Alicia Galindo. Artículo: Sin control, manejo de residuos tóxicos.
- 60) [www.cce.org.mx/cespedes/publicaciones/articulos/residuos.html](http://www.cce.org.mx/cespedes/publicaciones/articulos/residuos.html) .
- 61) INE 1996, 1999.
- 62) <http://www.semarnat.gob.mx/gestionambiental/materialesyactividadesriesgos/residuos peligrosos/generadores/generacion.aspx>.
- 63) <http://www.ine.gob.mx/publicaciones/residuos peligrosos en México>.
- 64) <http://www.smcr.fisica.unam.mx/8temas utiles/articulos utiles/Crist%20y%20Ciencia%20de%20Mats.pdf>.
- 65) *Advancing Material Research*, 1987. National Academic Press. Status of Selected Scientific and Technical Areas. Whitesides G. M, Wrighton M.S., Parshall G. The roles of chemistry in materials science; pp. 203-223.
- 66) Enciclopedia didáctica Kirt-otmer.
- 67) Betejtin, A. *Curso de Mineralogía*. Editorial Pueblo y Educación. La Habana, 1987.
- 68) <http://www.google.com.mx/search?q=que+son+los+materiales+vitrocer%C3%A1micos&hl=es&lr=&start=30&sa=Ninducidas>.
- 69) [www.es.wikipedia.org/wiki/Corrosi3n](http://www.es.wikipedia.org/wiki/Corrosi3n).
- 70) William F. Smith. *Fundamentos de la ciencia de los materiales*. Segunda Edici3n. Mc-Graw-Hill.
- 71) <http://www.cnpml.org/html/archivos/Ponencias/Ponencias-ID65.pdf>.

- 72) Advancing Material Research, 1987. National Academic Press. Status of Selected Scientific and Technical Areas. Westwood A. & Winzer S. Advanced Ceramics pp.225.
- 73) Mari, Eduardo A. Los materiales cerámicos. Editorial Alsina. Buenos Aires, Argentina.
- 74) Fernández Navarro, J. Ma. El vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Segunda edición, Madrid.
- 75) McMillan, P. W. Glass-Ceramics. Editorial Academic Press. Segunda Edición. New York, London, 1979. pp. 125-146.
- 76) Stookey, S. D. History of the development of Pyroceram. Research Manag., 1958 1, 155-163.
- 77) 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.
- 78) Reynoso Soto E. A. Tesis: "Elaboración de espinela inversa de hierro a partir de un residuo industrial", 2005, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería.
- 79) Jurado-Egea, J. R. Owen, H. L. Basalt glass-ceramic correlation with magnetite crystallization. J. Mat. Sci., 22 (1987), 3602-3606.
- 80) Wastaff, F. E. Crystallization and kinetics of cristobalite. J. Amer. Cer. Soc., (1969) 52, 650-654.
- 81) Jacodine, R. I. Study of devitrification of lithium glass. J. Amer. Cer. Soc., (1961) 44, 472-475.
- 82) Stmad, Z. Glass-ceramic materials, Ed. Elsevier. Amsterdam-Oxford-New York-Tokio, 1986, pp.167-174.
- 83) Tamman G. Y., Hesse W. Die abhaugigkeit der viskositat vander temperature bei unterku hiten flussigkeiten. Z. Anorg. Allog. Chem., 1958, pp. 155-163.
- 84) 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

- 85) 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
- 86) Romero, M., et al. Propiedades magnéticas de vidrios obtenidos por reciclado de residuos industriales de goethita (FeOOH), Anuales de Física, 1997, Vol. 93[7], pp. 10-14
- 87) Romero, M., et al. surface and bulk crystallization of glass-ceramic in the  $\text{Na}_2\text{O-CaO-ZnO-PbO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system derived from a goethite waste. J. American Ceramic Society, 1999, Vol. 82[5], pp. 1313-1317
- 88) 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.
- 89) Valenzuela D., Díaz 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
- 90) Rincón J.M., Romero M., Díaz 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.
- 91) Díaz 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.
- 92) Díaz C., Valle-Fuentes F.J. Use of silicon residue in ceramic and glass. Am. Ceram. Soc. Bull., 1999, Vol. 78[8], pp. 112-115.
- 93) Díaz, C. Torres, L. M., Avalos, M.-Borja, Rincón, J. M. Glasses and glass ceramics. Amer. Ceram. Soc. Bull., 1993, Vol.72-[10], pp. 81-82.
- 94) Díaz 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.
- 95) Romero M., Rawlings R.D., Rincón 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.
- 96) Romero M., Rincón J. Ma., Musik S., Kozhukharov V., Mossbauer. Effect and X-Ray distribution function analysis in complex  $\text{Na}_2\text{O-CaO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses and glass-ceramics. Material Research Bull., 1999, Vol. 34 [7], pp.1107-1115.
- 97) Barbieri L., Lancelloni I., Manfredini T., Queralt I., Rincón 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.
- 98) Zayas Ma. E., Espinoza-Beltrán F. J., Romero M., Rincón J. Ma. Preparation and characterization of new glasses from the  $\text{Te}_2\text{-CdO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. J. Mat. Sci. Letters, 1998, Vol.17, pp. 1099-1102.
- 99) Norma Oficial Mexicana NMX-C-327-1981.
- 100) Skoog D., Holler J., Nieman T. Principios de análisis instrumental. quinta edición, editorial Mc. Graw Hill.
- 101) <http://www.mrsec.harvard.edu/cams/PIXE.html>.
- 102) [http://www.eaglabs.com/techniques/analytical\\_techniques/pixe.php](http://www.eaglabs.com/techniques/analytical_techniques/pixe.php).
- 103) <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>.
- 104) Fernández Lozano J.F; De Frutos Vaqueriza J. "Introducción a la electrocerámica". (RED VIII F. Materiales Electrocerámicos, proy. VII 13, PROALERTA) Editor. Fundación Rogelio Segovia, para el desarrollo de las telecomunicaciones. Ciudad Universitaria s/n, 28040, Madrid.
- 105) West A. Solid state chemistry and its applications. Chapter 5. Edit. John Wiley & Sons,1998. ISBN 0 47190874 6.