

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA

Tesis

Aplicación y Caracterización de Recubrimientos

Cerámicos

Elaborados con Residuos Industriales

Que para obtener el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS

Presenta

ALCÁNTAR VÁZQUEZ BRENDA CECILIA

Tijuana, B.C.

Octubre 2009

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 029

Tijuana, B. C., a 11 de agosto de 2009

C. BRENDA CECILIA ALCÁNTAR VÁZQUEZ
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

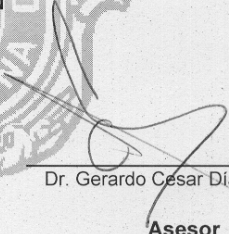
El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la Opción TESIS

Es propuesto, por el C. Dres. Gerardo Cesar Díaz Trujillo y Maria del Pilar Haro Vázquez

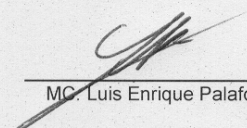
quien será el responsable de la calidad del trabajo que usted presente, referido al tema: Aplicación y Caracterización de Recubrimientos Cerámicos Elaborados con Residuos Industriales.

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

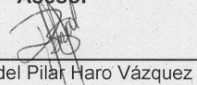
- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- ANTECEDENTES
- III.- MATERIALES Y MÉTODOS
- IV.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- V.- CONCLUSIONES
- VI.- BIBLIOGRAFÍA


Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo

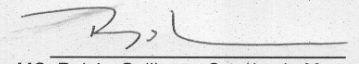
Asesor


MC. Luis Enrique Palafox Maestre

Sub-Director Secretario


Dra. Maria del Pilar Haro Vázquez

Asesor


MC. Rubén Guillermo Sepúlveda Marqués

Director

CONTENIDO

Agradecimientos

Dedicatoria

Lista de figuras

Lista de tablas

I. INTRODUCCIÓN	1
I.1. Objetivo General	3
I.2. Objetivos Específicos	3
I.3. Metas	4
I.4. Hipótesis	4
II. ANTECEDENTES	5
II.1. Materiales cerámicos	5
II.2. Materiales vitrocerámicos	6
II. 3. Recubrimientos	8
II.3.1. Importancia del esmaltado	9
II.3.2. Características de las materias primas	10
II.3.3. Clasificación de los esmaltes	11
II.3.4. Efecto de la composición en las propiedades de los recubrimientos	18
II.4. Biosólidos generados en el tratamiento biológico del agua residual	19

II.4.2. Normatividad aplicada a biosólidos	23
II.4.3. Situación local	25
II.5. Residuos del proceso de anodizado	26
III. MATERIALES Y MÉTODOS	29
III.1. Materias primas	29
III.1.1. Biosólidos	29
III.1.2. Residuos de anodizado	31
III.1.3. Vitrificantes	32
III.1.4. Fundentes	33
III.1.5. Estabilizantes	34
III.1.6. Ligantes	35
III.2. MÉTODOS	36
III.2.1. Técnicas de análisis	36
III.2.1.1. Análisis Químico	37
III.2.1.2. Identificación Mineralógica	38
III.2.1.3. Evaluación morfológica	41
III.2.2. Elaboración de serie de materiales	46
III.2.2.1. Preparación de fritas de materiales vitrocerámicos	47
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	52
IV.1. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	52

IV.2. Sistema SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -K ₂ O	57
IV. 3. Sistema SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO	64
IV. 4. Sistema SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -CaO	71
V. CONCLUSIONES	85
VI. BIBLIOGRAFÍA	87

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia se extiende un agradecimiento a la **Universidad Autónoma de Baja California** en particular a la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, por ser la institución en la cual se desarrollo este proyecto como parte del grupo de Química Aplicada dentro del programa institucional de 12^a Convocatoria Interna para Investigación.

De igual forma es importante destacar el apoyo brindado por el **Instituto de Investigación en Materiales** de la Universidad Nacional Autónoma de México en la caracterización de los materiales obtenidos, especialmente a I.Q. Leticia Baños, M.C. Adriana Tejeda, Ing. Carlos Flores y MC. Omar Novelo.

Además es importante reconocer y agradecer el apoyo académico y personal brindado por la **Dra. María del Pilar Haro Vázquez** que sin duda contribuyo de manera especial en el crecimiento obtenido durante el desarrollo de este proyecto. También se destaca el apoyo y la orientación que el **Dr. Cesar Gerardo Díaz Trujillo** me proporcionó siempre de forma oportuna.

A todos los que de forma conciente o inconciente contribuyeron en el crecimiento académico y personal que viví a raíz de materializar este sueño.

DEDICATORIA

A mis padres que con su ejemplo de vida siempre me mostraron, el apoyo y la fortaleza necesarios para seguir caminando en busca de alcanzar mis sueños.

A mis hermanos por su paciencia, apoyo constante y comentario oportuno durante este proceso de crecimiento.

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1. Sitio destinado al confinamiento	25
Figura 2. Planta del proceso de anodizado	27
Figura 3. Difractograma de Rayos X para la ceniza de los biosólidos	30
Figura 4. Espectro (MEB/EDS) que muestra la composición elemental de las cenizas de biosólidos	31
Figura 5. Difractograma de Rayos X del residuo de anodizado	32
Figura 6. Difracción de rayos X por un cristal	40
Figura 7. Difracción de rayos-X por un cristal	41
Figura 8. Diagrama de flujo para elaborar el material vitrocerámico precursor.	48
Figura 9. Gráfico de tratamiento térmico aplicado en la elaboración de las fritas	49
Figura 10. Imágenes en microscopio óptico de la frita correspondiente al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$	52
Figura 11. Patrones de DRX del material correspondiente al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ (parte inferior: precursor y parte superior: después de T. T)	53
Figura 12. Micrografías por MEB del vitrocerámico precursor bajo el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.	54
Figura 13. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 1er. tratamiento térmico bajo el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.	55
Figura 14. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 2do. tratamiento térmico bajo el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.	56
Figura 15. Imágenes en microscopio óptico de la frita correspondiente al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.	57
Figura 16. Patrones de DRX del material correspondiente al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ (parte inferior: precursor y parte superior: después de T. T)	58

Figura 17. Micrografías por MEB del vitrocerámico precursor bajo el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.	59
Figura 18. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 1er. tratamiento térmico bajo el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.	60
Figura 19. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 2do. tratamiento térmico bajo el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.	62
Figura 20. Patrones de DRX del recubrimiento correspondiente al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ (parte inferior: ciclo completo y parte superior: en dos T.T a $5^\circ\text{C}/\text{min.}$)	63
Figura 21. Imágenes en microscopio óptico de la fritta correspondiente al sistema $5\text{SiO}_2\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{MgO}$.	64
Figura 22. Patrones de DRX del material correspondiente al sistema $5\text{SiO}_2\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{MgO}$ (parte inferior: precursor y parte superior: después de T. T)	65
Figura 23. Micrografías por MEB del vitrocerámico precursor bajo el sistema $5\text{SiO}_2\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{MgO}$.	66
Figura 24. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 1er. tratamiento térmico bajo el sistema $5\text{SiO}_2\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{MgO}$.	67
Figura 25. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 2do. tratamiento térmico bajo el sistema $5\text{SiO}_2\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{MgO}$.	69
Figura 26. Patrones de DRX del recubrimiento correspondiente al sistema $5\text{SiO}_2\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{MgO}$ (parte inferior: ciclo completo y parte superior: en dos T.T a $5^\circ\text{C}/\text{min.}$)	70
Figura 27. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido dos tratamientos térmicos a velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ bajo el sistema $5\text{SiO}_2\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{MgO}$	71
Figura 28. Imágenes en microscopio óptico de la fritta correspondiente al sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.	72
Figura 29. Patrones de DRX del material correspondiente al sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (parte inferior: precursor y parte superior: después de T. T).	73
Figura 30. Micrografía por MEB del vitrocerámico precursor bajo el sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.	74

Figura 31. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 1er. Tratamiento térmico bajo el sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	75
Figura 32. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 2do. tratamiento térmico bajo el sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	77
Figura 33. Patrones de DRX del recubrimiento correspondiente al sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (parte inferior: ciclo completo y parte superior: en dos T.T a $5^\circ\text{C}/\text{min.}$)	78
Figura 34. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido a tratamiento térmico de sistema cerrado bajo el sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.	79
Figura 35. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido dos tratamientos térmicos a velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min.}$ bajo el sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.	80

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla I. Composición de biosólidos en base a toxicidad	29
Tabla II. Análisis semicuantitativo de cenizas de biosólidos por fluorescencia de rayos X (%W)	31
Tabla III. Composiciones Químicas (%W)	47
Tabla IV. Composición del recubrimiento vitrocerámico (%W)	50
Tabla V. Análisis químico del precursor por EDS (%W)	54
Tabla VI. Análisis químico por EDS del recubrimiento después del 1er. T.T. (%W)	55
Tabla VII. Análisis por EDS del recubrimiento después del 2do. T.T. (%W)	57
Tabla VIII. Análisis químico del precursor por EDS (%W)	59
Tabla IX. Análisis por EDS del recubrimiento después del 1er. T.T. (%W)	61
Tabla X. Análisis por EDS del recubrimiento después del 2do. T.T. (%W)	62
Tabla XI. Análisis químico por EDS del material precursor (%W)	66
Tabla XII. Análisis por EDS del recubrimiento después del 1er. T.T. (%W)	68
Tabla XIII. Análisis por EDS del recubrimiento después del 2do. T.T. (%W)	69
Tabla XIV. Análisis químico por EDS del material precursor (%W)	74
Tabla XV. Análisis por EDS del recubrimiento después del 1er. T.T. (%W)	76
Tabla XVI. Análisis por EDS del recubrimiento después del 2do. T.T. (%W)	76

Tabla XVII. Composición química y fases mineralógicas presentes en los recubrimientos VC

83

I. INTRODUCCIÓN

La creciente demanda por disminuir los costos de producción debido al encarecimiento de los recursos minerales, la continúa demanda por índices más altos de productividad en un mundo global competitivo y el constante interés por utilizar tecnologías y materiales que disminuyan en alguna medida las afectaciones medioambientales derivadas de los procesos industriales; generan un incremento en las investigaciones orientadas a reutilizar o incorporar residuos inorgánicos como materia prima. Tanto económica como técnicamente esta es una propuesta interesante ya que presenta un amplio rango de aplicaciones entre las que destacan su incorporación en la producción de cemento, concreto, cerámicas, vidrios y vitrocerámicos; dentro de esta última área sobresalen aquellos con fines de recubrimiento, los cuales son el objetivo principal de esta investigación debido a la importancia que ejercen sobre la calidad, propiedades y funcionalidad del sustrato.

La ciudad de Tijuana en el año 2007 reportó una generación anual de 78,286,031 m³ de biosólidos derivados del tratamiento biológico del agua residual; los cuales son dispuestos en largas extensiones de terreno expuestos a todo tipo de factores climáticos ocasionando afectaciones en los ecosistemas cercanos y en la salud de la población aledaña. En el rubro industrial el proceso de anodizado es una técnica comúnmente utilizada para proteger piezas de aluminio de la corrosión, también se emplea para obtener algunos efectos estéticos, como coloración; siendo un factor importante y a la vez preocupante el gran consumo de agua y la generación grandes cantidades de lodos ricos en materiales inorgánicos (cerca de 100, 000 toneladas métricas por año en ciudades de EUA).

Estos lodos son clasificados como no peligrosos ya que consisten principalmente en coloides de hidróxido de aluminio; sodio o calcio (generados a partir de soluciones neutralizadoras) y sulfatos de aluminio (usados como agentes floculantes); agua (más del 85% en peso). Sin embargo, las dificultades en reducir su volumen, el alto costo de transportación y disposición (22-30 dls por tonelada) y la falta de aplicaciones industriales; tienen como resultado la acumulación de estos residuos en vertederos especializados.

Con este escenario, el presente trabajo plantea la incorporación de biosólidos derivados del tratamiento del agua residual de la ciudad como fuente principalmente de SiO_2 y residuos del proceso de anodizado como sustitutos de alúmina (Al_2O_3) en la elaboración de recubrimientos vitrocerámicos bajo los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, $5\text{SiO}_2\text{-2Al}_2\text{O}_3\text{-2MgO}$ y $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

I.1. Objetivo General

Elaborar recubrimientos vitrocerámicos en base al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ donde $\text{RO} = \text{CaO}, \text{MgO}, \text{Na}_2\text{O}$ o K_2O con residuos sólidos inorgánicos (cenizas de lodos de planta de tratamiento de agua y residuos de planta de anodizado, todos de origen regional) como una fuente alterna de materia prima, aplicarlo sobre material cerámico y evaluar el efecto ocasionado en sus propiedades morfológicas y mineralógicas después de la aplicación de tratamiento térmico.

I.2. Objetivos Específicos

- a) Selección de la base vitrocerámica.
- b) Formulación y Elaboración de material precursor, conforme a la composición del residuo que se incorporará y a las fases cristalinas deseadas.
- c) Formulación y elaboración del recubrimiento vitrocerámico.
- d) Estudio cinético de cristalización del recubrimiento vitrocerámico.
- e) Caracterización microestructural por Microscopia Electrónica de Barrido.
- f) Caracterización mineralógica por Difracción de Rayos X.
- g) Evaluar los resultados obtenidos.

I.3. Metas

- a) Dar continuidad a la línea de investigación de caracterización analítica y aplicación de compuestos inorgánicos en el desarrollo de materiales cerámicos, así como fortalecer la actividad académica del Cuerpo Académico de Química Aplicada.
- b) Elaborar al menos 4 materiales cerámicos con recubrimiento vitrocerámico.
- c) Obtener el grado de Maestría en Ciencias e Ingeniería.
- d) Participar en un par de Congresos Internacionales y publicar al menos un artículo en revista internacional indexada.

I.4. Hipótesis

Los residuos sólidos de composición inorgánica de origen industrial, podrían incorporarse, mediante un tratamiento térmico adecuado a sistemas cerámicos o vitrocerámicos, como materia prima alternativa de forma total o parcial, orientado específicamente a aquellos con aplicaciones como recubrimientos de piezas cerámicas.

II. ANTECEDENTES

II.1. Materiales cerámicos

Su nombre proviene del término griego “keramikos”, que significa “quemado”, dado que su proceso normal de obtención requiere una cocción a alta temperatura. Las cerámicas son materiales inorgánicos, constituidos por metales y no metales, entre los que destacan óxidos metálicos, por lo general óxidos de silicio, aluminio y magnesio; sin embargo, también pueden contener nitruros, carburos, etc., dichos componentes se encuentran unidos por enlaces iónicos o covalentes, que presentan una gran diversidad de estructuras cristalinas. En estos materiales destacan propiedades como dureza, resistencia a temperaturas elevadas, choques térmicos y agentes corrosivos (no se oxidan) [1]. Uno de los componentes principales de las cerámicas es el óxido de aluminio el cual posee dos ventajas importantes con respecto al Al metálico: es químicamente más estable y tiene un punto de fusión mayor (2020°C) lo que confiere a los materiales propiedades refractarias [2].

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

II.2. Materiales vitrocerámicos

Dentro de los materiales cerámicos se encuentran los vitrocerámicos, sólidos policristalinos que contienen una fase vítrea residual, preparados por fusión y cristalización controlada de un vidrio. La 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 definidos por el tratamiento térmico aplicado [3, 4].

El proceso vitrocerámico se perfila como una alternativa real y útil para el reciclado de residuos industriales y urbanos [5] ya que los enlaces de los cuerpos cristalinos son más sólidos que los correspondientes vidrios y, en consecuencia, la capacidad de lixiviación es inferior. Simultáneamente mejoran otras propiedades como la resistencia mecánica o la resistencia al choque térmico comparadas con el vidrio, además, en comparación con las cerámicas, los materiales vitrocerámicos son menos porosos lo que aumenta la densidad y la resistencia mecánica, disminuye la capacidad de absorción de agua y dado que los cristales están orientados al azar, sus propiedades 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 [6].

El tratamiento térmico aplicado influye directamente en la cristalización, fenómeno relacionado, desde el punto de vista termodinámico, con la disminución de la energía libre del sistema y afectado en gran medida por el mecanismo de nucleación que se presente: homogéneo o heterogéneo. Cuando la nucleación sucede de manera homogénea, la composición química del cristal formado es la misma que la del vidrio precursor. En

cambio cuando la nucleación se produce de modo heterogéneo, los cristales formados presentan una composición química diferente de la del vidrio precursor. En este último caso, la nucleación se origina en la superficie de cuerpos extraños, impurezas, en partículas introducidas como agentes de nucleación y también en la superficie libre del material.

Sin embargo, la cristalización del cuerpo vítreo puede suceder de dos maneras: a) en la superficie donde los cristales crecen perpendicularmente a la superficie, este tipo de cristalización es la más común ya que normalmente necesita menor energía de activación y b) en volumen; aquí los cristales núclean uniformemente en todo el volumen del material. La introducción de agentes de nucleación induce la cristalización pero, sobre todo, aumenta el número de núcleos por unidad de volumen y tiempo; la relación entre tiempo y temperatura suele ser crítica. Los valores de velocidad de calentamiento y tiempos de tratamiento a diferentes temperaturas asumen un papel importante en la nucleación, el desarrollo de la fase cristalina deseada y la microestructura resultante. En la elaboración de materiales vitrocerámicos a partir de polvos se requieren elevadas temperaturas durante largos tiempos (980-1000°C por 1H) ya que presentan gran superficie específica y por ende alta energía libre; generando elevadas cinéticas de sinterización y cristalización. Por otra parte en vitrocerámicos monolíticos (que provienen de un vidrio precursor previamente conformado) la nucleación y cristalización se producen lentamente, con viscosidad más alta.

II. 3. Recubrimientos

Las propiedades de los materiales se pueden mejorar o perfeccionar aplicando un recubrimiento o esmalte cerámico. Los esmaltes son finas capas vítreas o cerámicas formadas sobre el cuerpo cerámico, normalmente tienen un espesor que oscila entre los 0.15mm y 0.5mm, son productos de arcilla que se vitrifican fácilmente durante el horneado a una temperatura de 1050°C para que pueda fluir, con una composición común de óxido de silicio - óxido de aluminio – óxido de calcio ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$).

Se distinguen principalmente dos tipos de esmaltes, los tradicionales, de tipo silicático cuya naturaleza puede ser exclusivamente vítrea, constituida por una o varias fases inmiscibles o vitrocristalinas; y los no tradicionales, constituidos principalmente por un sistema policristalino (óxidos, carburos, nitruros, siliciuros, etc.) con o sin presencia de fase vítrea los cuales se caracterizan por ser más duros y refractarios que los tradicionales.

Dos aspectos hacen de los esmaltes un tipo especial de “pasta”, el no estar destinados a ninguna operación de moldeo, y el papel crítico de la composición ya que un pequeño cambio en esta puede ocasionar alteraciones en las propiedades tecnológicas, en el color, la textura, el brillo, etc., afectando así la calidad del producto terminado.

Los pasos a seguir para la preparación de la formulación son:

1. Diseño de la composición en óxidos, con las características intrínsecas necesarias para la aplicación.
2. Preparación mecánica de la mezcla de materias primas que aportan los óxidos requeridos para cada composición y adición de la cantidad necesaria de agua.

3. Control de las propiedades de la barbotina de esmalte y ajuste de los valores de dichas propiedades por medio de aditivos: floculantes, defloculantes, coloides orgánicos, etc.

Cuando se diseña un esmalte cerámico se deben tener en cuenta las propiedades del mismo y las del soporte, ya que ambos constituyen un material compuesto, donde el soporte tiene una composición totalmente diferente.

II.3.1. Importancia del esmaltado

El recubrimiento tiene propiedades generales muy distintas en la pieza terminada a las del soporte. En el esmalte se produce durante la cocción una cantidad importante de fase vítrea, hasta el punto de que el conjunto de materias primas que lo componen llega a comportarse como un líquido viscoso que fluye por las superficies verticales o inclinadas, llenando huecos y produciendo durante el enfriamiento un vidriado que, por las propiedades superficiales que aporta a la pieza acabada, adquiere a través del tiempo una gran importancia. Toda capa de esmalte que este directamente sobre el soporte, tiene una composición que difiere de la superficie externa (que está en contacto con la atmósfera del horno y puede absorber o desprender componentes de su superficie) y de su capa intermedia (capa que se forma por la interacción del esmalte y el soporte); esta heterogeneidad es una característica común de todos los esmaltes. Las propiedades del esmalte pueden ser:

- a) tecnológico: impermeabilidad al agua y a los gases, mayor resistencia mecánica del soporte, resistencia al rayado e inercia química,

- b) estético o decorativo: textura, acabado y brillo y
- c) funcional: facilidad de limpieza.

El esmalte es indispensable aún sobre las cerámicas sinterizadas como el gres y la porcelana, porque además de eliminar algunas irregularidades de la superficie del cuerpo, también influye sobre la resistencia mecánica del mismo [7]. Los vidriados se aplican sobre la superficie de un material cerámico para sellar un cuerpo de arcilla permeable y mejorar sus propiedades.

II.3.2. Características de las materias primas

Propiedades específicas de las materias primas:

- *Constancia de la composición química y mínima de cantidad de impurezas* son requisitos indispensables que debe cumplir la materia prima desde el punto de vista de su composición, para evitar variaciones en las propiedades del esmalte.
- *Distribución de tamaño de partículas* controlada, de manera que las partículas de mayor tamaño se puedan fundir e incorporarse a la masa vítrea durante las etapas de calentamiento y fusión. Si ese tiempo es insuficiente o el tamaño de las partículas es demasiado grande se pueden encontrar partículas sin fundir, que seguramente afectaran las propiedades del esmalte.
- *La cohesión y la fluidez* que adquieren las partículas de las diferentes especies mineralógicas luego de un proceso de molienda, debe ser considerada en el momento de diseñar los movimientos del polvo, dentro de un circuito productivo.

De acuerdo a su función en el esmalte las materias primas se pueden clasificarse en: *principales*, aquellas que forman la base del esmalte y *auxiliares* y *aditivos*, por ejemplo opacificantes, colorantes, mateantes, etc.

II.3.3. Clasificación de los esmaltes

Los esmaltes se pueden clasificar de acuerdo a varios aspectos, entre los que destacan: modos de preparación, microestructura y propiedades ópticas, tipos de soportes, componente fundente principal y temperatura máxima de cocción.

- **Modos de preparación**

Según el modo de preparación los esmaltes se pueden clasificar en crudos, basados en fritas y mixtos.

Los *esmaltes crudos* están compuestos por materias primas fundentes, refractarias y eventualmente colorantes crudas; se preparan por molienda en vía húmeda de las materias primas, las cuales usualmente se caracterizan por ser insolubles en agua; estos se utilizan para altas temperaturas de cocción, por ejemplo aisladores eléctricos, gres sanitario, etc.

Los *esmaltes basados en fritas* se componen en su mayoría de una o varias fritas y un plastificante como caolín plástico lavado, molidos por vía húmeda hasta granulometría fina; la utilización de fritas que caracteriza a estos esmaltes surge de la necesidad de insolubilizar los compuestos solubles en agua, transformándolos por fusión y brusco enfriamiento en un cuerpo vítreo insoluble. Normalmente las fritas son el resultado de la fusión de los compuestos solubles ya que éstos no se distribuyen de manera uniforme en la capa de esmalte y también pueden ser absorbidos parcialmente en el bizcocho, además

suelen incluirse componentes que son tóxicos en su estado natural, pero dejan de serlo cuando se integran a la masa vítrea. Las ventajas que ofrecen respecto a los esmaltes crudos son: facilidad de fusión, mayor intervalo de cocción, disminución de la temperatura de cocción (lo que permite un contenido más alto de Al_2O_3 y SiO_2 que aumentan la resistencia a la abrasión), utilización adecuada de compuestos inicialmente tóxicos, aplicación de materias primas solubles en agua, etc.

Los *esmaltes mixtos* se obtienen por molienda fina de una mezcla de fritas y fundentes minerales como caolín lavado. Se utilizan en un intervalo de cocción (1080-1150°C) donde un esmalte crudo resulta insuficiente.

- **Microestructura y propiedades ópticas**

Cuando la luz pasa por un medio transparente como el vidrio, una parte es absorbida, otra es reflejada y el resto lo atraviesa. Un trozo de vidrio óptico transmite aproximadamente un 93% de la luz y su superficie refleja el 7% restante, con escasa absorción. Cuando en la capa vítrea existen partículas muy finas suspendidas, la luz que penetra sufre una gran dispersión y el ojo humano percibe un cambio en el brillo superficial del cuerpo vítreo. Las diferentes propiedades ópticas del vidrio se manifiestan a través de los fenómenos de reflexión, refracción y difusión de la luz por la superficie; los cuales están condicionados por las partículas sólidas, su forma y dimensiones, la uniformidad de su distribución en la masa vítrea, así como por la presencia de burbujas vítreas o de aire. Según la microestructura y las propiedades ópticas los esmaltes se pueden clasificar de acuerdo a su grado de transparencia y opacidad, brillo y textura.

Grado de transparencia y opacidad: por su interacción con la luz los esmaltes se dividen en transparentes, opacos y mates. Son *transparentes* los que permiten ver el sustrato, pueden ser incoloros o ligeramente coloreados, la capa de esmalte debe tener una composición homogénea donde no se presenten defectos como burbujas, restos de materia prima sin fundir o segregaciones cristalinas desarrolladas durante el enfriamiento; estos defectos se pueden evitar: aplicando la capa de vidriado lo más delgada posible, diseñando y cociendo el esmalte a una temperatura tal que la masa fundida tenga la viscosidad adecuada para fluir correctamente por las paredes del sustrato y formar una capa homogénea, manteniendo constante la temperatura final de cocción el tiempo necesario para que las burbujas desaparezcan del cuerpo vítreo y la superficie quede lisa, diseñando una curva de enfriamiento lo suficientemente rápida que no permita la desvitrificación de alguna especie cristalina, mediante un proceso de molienda adecuado que evite la existencia de partículas gruesas que en un proceso de calentamiento rápido no tengan el tiempo suficiente para incorporarse a la masa vítrea. Los esmaltes *opacos* y *mates* contienen sustancias que no permiten ver el sustrato, se diferencian en que los primeros tienen brillo y los segundos no, muchos esmaltes contienen defectos en la capa vítrea homogénea sin que se puedan reconocer como tales a simple vista y sin que se afecte la superficie del vidriado, estos vidriados dejan pasar la luz de forma muy limitada. Esta turbidez se hace más marcada a mayor número y menor tamaño de los defectos o microheterogeneidades uniformemente distribuidas, que pueden estar formadas por partículas no fundidas de la mezcla, cristales generados por desvitrificación, o burbujas gaseosas o líquidas. Estas heterogeneidades actúan como centros de dispersión de los rayos

luminosos, desviándolos de su dirección inicial por reflexión, refracción y difracción. El grado de opacificación del cuerpo vítreo depende de la diferencia entre los índices de refracción de las fases presentes el número y tamaño de las partículas de la fase dispersa, al igual que el volumen total de partículas, la opacificación es mayor cuanto más elevado sea el número y menor su tamaño. Los esmaltes opacos se caracterizan por ser casi siempre lisos y brillantes.

Brillo: según el brillo se clasifican en brillantes y mates. Los brillantes incluyen los transparentes y cubritivos. Los esmaltes *mates* carecen de brillo por el desarrollo de una rugosidad superficial, esto se logra cuando se enfría la masa vítrea y una parte se separa por cristalización, los cristales deben ser tan pequeños y estar dispuestos de una forma tan regular que la superficie sea lisa y aterciopelada al tacto. En la fabricación del esmalte mate o brillante se utilizan los mismos componentes y se agregan pequeñas cantidades de otros óxidos, por ejemplo, se reduce el contenido de sílice reemplazándolo por alúmina, una parte de sodio se reemplaza por calcio o magnesio, el agregar pequeñas cantidades de TiO_2 y ZnO propicia el desarrollo de superficies tersas al tacto.

Textura: de acuerdo a la textura se clasifican en: cristalinos, craquelados, ásperos, rugosos y opalescentes. Los esmaltes *cristalinos* se utilizan con fines artísticos y su textura se debe a la formación de cristales de dimensiones apreciables en el seno o en la superficie del esmalte que se disponen en forma simétrica en una matriz vítrea; estos cristales grandes se obtienen cuando se enfría muy lentamente un cuerpo vítreo que esta sobresaturado con un compuesto que cristaliza fácilmente. Cuando se desarrollan numerosos cristales diminutos se aprecia una superficie mate pero lisa, cuanto mayor sean los cristales

individuales más gruesas serán las irregularidades de la superficie del esmalte que resulta áspera al tacto y se lograrán nuevos efectos decorativos. Los esmaltes cristalinos no son tan resistentes mecánicamente como los esmaltes vítreos homogéneos o esmaltes mate dado que en los esmaltes cristalinos la superficie no es completamente lisa y pueden existir microfisuras en los límites entre los racimos cristalinos y la masa vítrea, que son el punto de partida de fisuras que se pueden propagar a lo largo del cuerpo provocando su rotura. Los esmaltes *craquelados* solamente contienen óxidos alcalinos como fundentes fuertes, se caracterizan por tener una baja temperatura de fluidez y por desarrollar una capa vítrea brillante y transparente que en la mayoría de las piezas produce grietas capilares, debido a que los óxidos de sodio y potasio elevan el coeficiente de dilatación térmica del esmalte. En los esmaltes *ásperos* con adiciones de TiO_2 (aproximadamente el 12%) se obtienen superficies con una aspereza suave al tacto; mientras que en los esmaltes *rugosos* se desarrollan efectos especiales con grandes adiciones de CaCO_3 (aproximadamente el 30%). Finalmente, los esmaltes *opalescentes* son una variedad de los cristalinos que se obtienen a partir de la preparación de una suspensión de diminutos cristales de sílice, estaño, etc.

- **Tipos de soporte**

Según el tipo de soporte los esmaltes se pueden dividir en: para terracota, para loza feldespática, para gres y para porcelana.

Para terracota (loza caliza): se utilizan esmaltes basados en fritas, donde los componentes fundentes principales son óxidos de plomo y boro; se aplican sobre el soporte en un proceso de doble cocción y se hornean a baja temperatura, entre 950 y 1050°C, la

cantidad de óxidos fundentes que se requieren ocasionan su baja resistencia mecánica, baja dureza y baja resistencia química.

Para loza feldespática: se utilizan esmaltes mixtos que funden alrededor de 1080 a 1120°C, razón por la cual los fundentes más usuales están compuestos por óxidos alcalinos, calcio, plomo y zinc, también se aplican en un proceso de doble cocción a una temperatura 120° C mayor que los materiales con terracota.

Para gres: los esmaltes apropiados son principalmente los crudos y maduran en monococción a la temperatura de 1200 a 1250°C, están compuestos por materias primas más refractarias y menos fundentes que las correspondientes a las lozas; se utilizan principalmente para esmaltar aislantes eléctricos y artículos sanitarios, etc. Los óxidos fundentes principales son los de: calcio, zinc y álcalis.

Para porcelana: se utilizan esmaltes crudos cuya composición difiere poco de la correspondiente a la pasta, ya que sus ingredientes principales son los mismos: caolín, feldespato y cuarzo; solamente cambia la proporción de las materias primas. La diferencia que existe con el gres (que en general se fabrica por monococción) es que el proceso térmico es de doble cocción, donde primero se esmalta el sustrato poroso cocido a 1000°C y en una segunda etapa, se cuece el esmalte de porcelana a la misma temperatura de sinterización que el sustrato (1375-1400°C).

- **Componente fundente principal**

Esmaltes plúmbicos: el PbO es considerado el fundente más antiguo, los esmaltes de plomo se caracterizan por tener un alto brillo y suavidad superficial, bajo coeficiente de dilatación térmica, baja viscosidad y tensión superficial y amplio intervalo de maduración;

también destacan por tener buena compatibilidad respecto de los óxidos colorantes y opacificantes.

Esmaltes alcalinos: son los antiguos esmaltes utilizados en alfarería, en los cuales los óxidos alcalinos son los fundentes principales. Estos esmaltes son de baja fluidez, poco estables a la intemperie, fácilmente solubles y tienen alto coeficiente de dilatación térmica.

Esmaltes alcalinotérreos: los óxidos alcalinotérreos son los fundentes principales, por tener alto punto de fusión (1280-1480°C) estos esmaltes se utilizan en vajillas de loza-piedra y porcelana, destacándose por su dureza y resistencia a los ácidos.

Esmaltes bóricos: el B_2O_3 es un componente que, además de ser utilizado en esmaltes para bajar la temperatura de fluidez, usado en baja proporción, sirve para prevenir los problemas de cuarteo debido a que baja el coeficiente de dilatación térmica, en este sentido el B_2O_3 se comporta como el SiO_2 pero la ventaja es que no incrementa la temperatura de fluidez.

Esmaltes de zinc: son esmaltes constituidos por varios fundentes que tienen como mínimo 0.1 mol de ZnO, se destacan por tener baja temperatura de fusión, buen brillo y dureza. Utilizando pequeñas cantidades de ZnO se puede controlar el cuarteo y con cantidades mayores se pueden desarrollar superficies opacas y mateadas.

- **Temperatura de cocción**

De baja temperatura de cocción: comprende a todos los esmaltes con alto contenido de fundentes, particularmente con fritas. Se utilizan en lozas a temperaturas inferiores a 1100°C; los esmaltes que contienen plomo desarrollan superficies más lisas y con menos defectos, los esmaltes sin plomo para vajilla funden bien y sin defectos superficiales

cuando la curva de calentamiento es lenta, hay un tiempo de maduración y el enfriamiento es rápido para evitar opacidades.

De alta tempera de cocción: comprende a todos los esmaltes mixtos o generalmente crudos, en base a feldespatos, con el aporte de otros óxidos como: CaO, BaO, SrO, MgO y ZnO, que funden a temperaturas superiores a los 1200°C. En esmaltes con una temperatura de fluidez entre 1200 y 1260°C, el aporte de pequeñas cantidades de B₂O₃ disminuye la viscosidad y la tensión superficial del cuerpo vítreo, por lo cual se consiguen superficies más lisas y sin burbujas. Estos esmaltes se utilizan en diferentes tipos de gres y porcelana.

II.3.4. Efecto de la composición en las propiedades de los recubrimientos

Los esmaltes deben cumplir exigencias crecientes respecto a sus propiedades térmicas, químicas y mecánicas. La mejora de estas propiedades se aborda usualmente de forma empírica, modificando la composición e introduciendo nuevos óxidos a la ya complicada composición de las fritas.

El intervalo de fusión depende básicamente del contenido de óxidos formadores y modificadores, óxidos alcalinos (Li₂O, K₂O, Na₂O), B₂O₃, PbO y SrO disminuyen la temperatura de fusión; mientras que un alto contenido en MgO, Si₂O y Al₂O₃ la aumenta.

La resistencia química de los vidrios y esmaltes está básicamente relacionada con la composición y los mecanismos de ataque dependen del medio de ataque: hidrolítico, ácido o básico. Para la evaluación de la resistencia química existen diversos métodos, la mayoría de los cuales asignan categorías de resistencia (del 1 al 5) según la cantidad de material disuelto, siendo el 1 la categoría más resistente y 5 la menos resistente.

La resistencia hidrolítica o durabilidad, está directamente relacionada con la rigidez de la red y su contenido en óxidos formadores. Una alta concentración de SiO_2 genera muy buena durabilidad, esta disminuye con el contenido de óxidos alcalinos. Un efecto similar ocurre con la resistencia a los ácidos, los óxidos alcalino-térreos tienen un papel secundario en el mecanismo de ataque; la máxima resistencia la presentan los borosilicatos seguidos de los silicatos. La resistencia a las bases sigue un mecanismo distinto, con un ataque generalizado a la red vítrea, que se disuelve como consecuencia del mismo; la mayoría de las composiciones vítreas presentan una limitada resistencia a las bases.

Del análisis conjunto de las propiedades térmicas y químicas, y del efecto de la composición sobre las mismas, se observa que una alta resistencia química implica altas temperaturas de fusión, altas viscosidades del fundido y bajos coeficientes de dilatación, condiciones usualmente contradictorias con la mayoría de los sustratos cerámicos.

Por otro lado, la resistencia química de los esmaltes frente a cualquier medio atacante depende de forma muy importante de la homogeneidad, densidad y ausencia de defectos de la superficie esmaltada.

II.4. Biosólidos generados en el tratamiento biológico del agua residual

En la mayor parte del mundo el tratamiento de aguas residuales se realiza mediante lodos activados, proceso biológico que consume grandes cantidades de energía y genera cantidades significativas de lodos orgánicos. Estos lodos, separados del agua tratada en la última etapa del proceso, contienen más del 90% de agua y son altamente biodegradables. Para facilitar el manejo y la eliminación de los lodos se suelen aplicar procesos de

deseccación; actualmente las principales vías de eliminación han sido transportarlos a vertederos, esparcirlos en la tierra, verterlos al mar (sobre todo en el Reino Unido) o incinerarlos.

A principios de 1999 se prohíbe verterlos al mar, potencialmente, la opción más atractiva sería esparcirlos en terrenos agrícolas ya que podrían reciclar nutrientes y ser útiles desde el punto de vista agronómico, sin embargo, esto depende de la procedencia de las aguas tratadas ya que esta puede ser de giro industrial y concentrar trazas de metales pesados y compuestos orgánicos poco biodegradables ocasionando preocupación por posibles riesgos medioambientales, agudizando así el problema de la eliminación de los lodos. Otro problema sería la existencia de suficiente terreno agrícola en las proximidades de los centros de producción de lodos para evitar gastos de transporte; lo que a menudo no se considera es el costo de manejo de las altas cantidades de lodos producidas por las grandes plantas de tratamiento, en algunos casos, el tratamiento y la eliminación de los lodos suponen hasta la mitad de los costos globales del tratamiento de aguas residuales. Sin embargo, continúan construyéndose plantas de tratamiento de aguas residuales mediante lodos activados, y, previsiblemente, continuarán funcionando como "fábricas de lodos" a largo plazo, con una producción imparable; en contraste constantemente están apareciendo restricciones sobre sus vías de eliminación [5].

Un factor importante a considerar, es que la calidad de los lodos no es constante; varía según las características de diseño de cada planta, el tipo de aguas residuales tratadas, las industrias que las producen, la época del año, la climatología, la situación de la planta, etc.; por ello La Directiva del Consejo de la Unión Europea (UE) sobre tratamiento de aguas residuales urbanas (91/271/EEC) exigió que, para finales del año 2005, cada núcleo

urbano de más de 2000 habitantes que realice vertidos a aguas superficiales y estuarios, y cada núcleo urbano de más de 10000 habitantes que lo haga a aguas costeras, aplique, al menos, un tratamiento secundario a sus aguas residuales, antes del vertido. Para cumplir esta directiva, la mayoría de los municipios escogen tecnología de lodos activos, debido a tres motivos principales: su carácter compacto, fiabilidad y eficacia (si se realiza y mantiene de forma adecuada); sin embargo, esta tecnología produce grandes cantidades de lodo. La estimación actual para la UE es de 15 a 20 millones de toneladas en el año 2005 [5].

El grupo de trabajo de la Organización Mundial de la Salud (OMS) sobre riesgos para la salud de los productos químicos presentes en los lodos residuales vertidos en tierras agrícolas llegó a la conclusión de que "la absorción total por el hombre de contaminantes orgánicos identificados procedentes de la aplicación de lodos a las tierras de cultivo es poco importante y probablemente no causará efectos adversos para la salud". Sin embargo, a pesar de que cada vez se investiga más, el papel eco toxicológico de los contaminantes orgánicos en el sistema suelo-planta-agua y en la cadena alimentaria es aun poco claro. Con el fin de eliminar los agentes patógenos presentes, se puede aplicar una serie de tratamientos, como la pasteurización, la digestión aerobia o anaerobia, el compostaje, la estabilización con cal, el almacenamiento en estado líquido y la desecación y el almacenamiento en seco.

En últimas décadas, el transporte a vertederos de los lodos ha sido una vía de eliminación ampliamente utilizada, sin embargo, la nueva propuesta de Directiva del Consejo sobre transporte de residuos a vertederos pretende reducir gradualmente, hasta el

año 2010, la cantidad total de residuos biodegradables que se llevan a los vertederos a menos del 25% de la cantidad total (en peso) de los residuos urbanos biodegradables producidos. Tan fuerte reducción probablemente no será aceptada al final (se ha propuesto una cifra del 35%), pero la tendencia general está marcada. La nueva situación impulsará el desarrollo de vías alternativas de eliminación de los lodos.

La incineración aunque es el sistema más caro, se usa con frecuencia simplemente porque reduce el volumen de lodos en más del 90% y produce una ceniza principalmente mineral (<5% de materia orgánica) que se puede transportar a vertedero. A pesar de que presenta problemas medioambientales específicos, es de esperar que la incineración aumente, debido a las restricciones sobre el contenido en materia orgánica del material que se lleva a los vertederos [9].

Actualmente se ponen en práctica, otras vías alternativas de eliminación como son la silvicultura, recuperación de energía, recuperación de productos minerales, vitrificación, utilización en hornos de cemento, compostas, etc. En Japón, la legislación más reciente limita el transporte a vertedero de las cenizas que contengan metales pesados (como la procedente de incineradoras). En Europa, existen ya ejemplos de utilización de lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales en hornos de cemento y recientemente está apareciendo una nueva aplicación: la fabricación de ladrillos para construcción, utilizando lodos. En España se ha iniciado un primer proyecto industrial, a escala real, que consume unas 18 toneladas de lodos sólidos para producir 200 toneladas de ladrillos.

Un proceso aplicado cada día con mayor frecuencia como alternativa para la reutilización de residuos es la vitrificación, en la cual las altas temperaturas destruyen los contaminantes orgánicos con una eficiencia del 99.9%, mientras que los metales pesados quedan encapsulados en una matriz de SiO₂ [8]; en este campo se han utilizado cenizas de residuos del proceso de anodizado en la elaboración de materiales de construcción sin encontrarse cambios significativos en las propiedades de los materiales en comparación con los elaborados con Al₂O₃ grado industrial [9], también se reporta que la incorporación simultánea residuos de anodizado (sin ningún tratamiento previo) y cenizas de biosólidos (como sustituto de arcilla) en materiales vitrocerámicos da como resultado mejores propiedades físicas en el producto terminado [10].

II.4.2. Normatividad aplicada a biosólidos

En Estados Unidos de América, el uso de lodos residuales se inicia desde principios del siglo XX, sin embargo, es hasta los años 80 y 90 cuando se generan las primeras leyes y normas para su regulación. La Agencia para Protección del Ambiente (EPA) es la autoridad encargada de implementar programas para el control de la contaminación, en 1987 teniendo como marco las Enmiendas de la Ley del Agua, desarrolló una nueva normatividad para proteger la salud pública y el medio ambiente de cualquier efecto adverso de ciertos contaminantes que podrían estar presentes en los lodos residuales y biosólidos. Por lo que se elaboraron Los Criterios para el Uso o Disposición de Lodos Residuales, Capítulo 40 del Reglamento del Código Federal del 19 de febrero de 1993, Apartado 503 [11]. En este apartado se sugieren las posibles aplicaciones de los biosólidos en función de la cantidad

de contaminantes inorgánicos y al contenido de patógenos, se sugieren técnicas para la reducción de estos, requerimientos para colocarlos en sitios de disposición superficial y para llevar a cabo su incineración.

La normatividad mexicana en materia de lodos residuales se ha ido transformando e incrementando debido a la creciente necesidad de dar solución a la problemática de su manejo. Una de las acciones más importantes es definir a los lodos residuales como biosólidos eliminando así su clasificación como residuos peligrosos a fin de impulsar su aprovechamiento.

En nuestro país la reutilización de lodos y biosólidos está regulada por la Norma Oficial Mexicana NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección Ambiental.- Lodos y Biosólidos, la cual enlista las especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final [12].

Dentro de la norma los biosólidos se clasifican en tipo excelente y bueno en función de su contenido de metales pesados; y en clase A, B y C de acuerdo a su contenido de patógenos y parásitos; su aprovechamiento dependerá del tipo y clase.

En la norma se establece que los sitios para disposición final de lodos y biosólidos, serán los que autorice la autoridad competente, conforme a la normatividad vigente en la materia. Esta norma permite que los lodos y biosólidos que cumplan con lo establecido pueden ser almacenados hasta por un periodo de dos años, solo se exige que el predio en el que se almacenen debe ser habilitado para que no existan infiltraciones al subsuelo y contar con un sistema de recolección de lixiviados [11].

II.4.3. Situación local

La ciudad de Tijuana, Baja California (con más de 1, 410, 000 habitantes, sin considerar la población flotante [13]) cuenta con 8 plantas de tratamiento de agua residual doméstica además de una planta en punta Bandera donde se recibe la mayor parte del agua de la ciudad y se da tratamiento por lodos activados. Los lodos generados en estas plantas son depositados en un confinamiento cercano a esta última, donde por su gran contenido de materia orgánica y humedad generan problemas de malos olores y lixiviados, lo cual debido al clima de la ciudad se convierte en un foco de infección.

A su vez, teniendo como marco el Tratado de Colaboración México-Estados Unidos, se cuenta con una Planta Binacional de Tratamiento de Agua (PITAR), en la cual se trata parte del agua residual de la ciudad de Tijuana, Baja California y San Isidro, California; sin embargo, a pesar de que dicha planta se encuentra en territorio estadounidense, los lodos generados son depositados en territorio mexicano en una zona seccionada ubicada en los alrededores de la Planta Tratadora de Agua en Punta Bandera, ocasionando la problemática anteriormente citada. En el año 2007 se reportó una generación anual de 31,357 m³ de lodos [14].



Figura 1. Sitio destinado al confinamiento de biosólidos.

II.5. Residuos del proceso de anodizado

El anodizado de aluminio es una técnica comúnmente usada para proteger los cuerpos metálicos de la corrosión y para lograr algunos efectos estéticos, como coloración; piezas de aluminio para edificios industriales, para el sector de transportación y maquinas de la industria manufacturera son sometidas principalmente a este proceso. Esta técnica consume altos volúmenes de agua y genera grandes cantidades de lodos compuestos principalmente por coloides de hidróxido de aluminio; sulfatos de sodio o calcio (generados a partir de las soluciones de neutralización), sulfato de aluminio (usado como agente floculante) y agua (más del 85% en peso). Estos residuos son clasificados como no peligrosos. Las dificultades en la reducción del volumen de los lodos mediante un filtro prensa, los altos costos de transportación para su disposición (22-30 DLLS por tonelada) y la falta de aplicaciones industriales; tienen como resultado la acumulación de los residuos en terrenos destinados a su confinamiento.

El alto contenido de alúmina y su constante composición hacen a los lodos muy atractivos para el proceso de reciclado; por ejemplo para recubrimientos a base de compuestos de aluminio; también han sido utilizados en diversas matrices inertes como concreto, vidrio y vitrocerámicos. Algunos estudios sugieren como una buena opción medioambiental el reciclaje de lodos de anodizado ricos en aluminio en cuerpos refractarios de mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$) y cordierita ($2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{SiO}_2\text{-}2\text{MgO}$). En este sentido, las investigaciones se dirigen primero a caracterizar completamente los residuos, para después diseñar las composiciones para usar los lodos solos o mezclados con materia prima natural o comercial (arcilla, caolín, etc.) o como productos (diatomita) [15].

El anodizado es un proceso electroquímico que modifica físicamente la superficie del aluminio acelerando la formación natural de un recubrimiento de óxido. Este proceso forma una particularmente estructurada y densa capa de óxido que protege al metal, le confiere propiedades como resistencia a la corrosión, resistencia a la abrasión y aislamiento eléctrico.

Durante este proceso se llevan a cabo lavados del material con soluciones alcalinas (sosa cáustica al 5%) con el objetivo de eliminar posibles impurezas depositadas en la superficie de las piezas provenientes del proceso de extrusión o de los tratamientos mecánicos, además, se realiza un baño ácido (H_2SO_4 o HNO_3) para evitar posibles desequilibrios superficiales; posteriormente se efectúa la oxidación anódica utilizando como electrolito una solución de ácido sulfúrico al 20% a una temperatura de 18°C y una



Figura 2. Planta del proceso de anodizado.

corriente continua de 1.5 A/dm^2 ; finalmente se lleva a cabo la coloración, y colmatado o sellado que consiste en cerrar los poros que se formaron durante el proceso de anodizado sobre la superficie de las piezas, esto se realiza con baños de sales de níquel a una temperatura de 30°C .

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

En la franja fronteriza, donde la industria de acabados metálicos y galvanoplastia juega un papel protagónico, los residuos del proceso de anodizado aumentan constantemente, estos son un subproducto de alto valor comercial por su contenido de sulfato e hidróxido de aluminio [16]. En el presente trabajo se pretende demostrar la factibilidad de utilizar dichos residuos como sustituto de alúmina (Al_2O_3) en la elaboración de recubrimientos vitrocerámicos.

III. MATERIALES Y MÉTODOS

III.1. Materias primas

III.1.1. Biosólidos

Análisis realizados por un Laboratorio certificado demuestran que los biosólidos provenientes de la PITAR no poseen características CRETIB ya que cumplen con la NOM-052-SEMARNAT-1993 [17]. Algunos parámetros importantes se muestran en la Tabla I.

Tabla I. Composición de biosólidos en base a toxicidad

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

Fuente: CESPT

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

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 3 se presenta un difractograma representativo de la ceniza de biosólidos caracterizada.

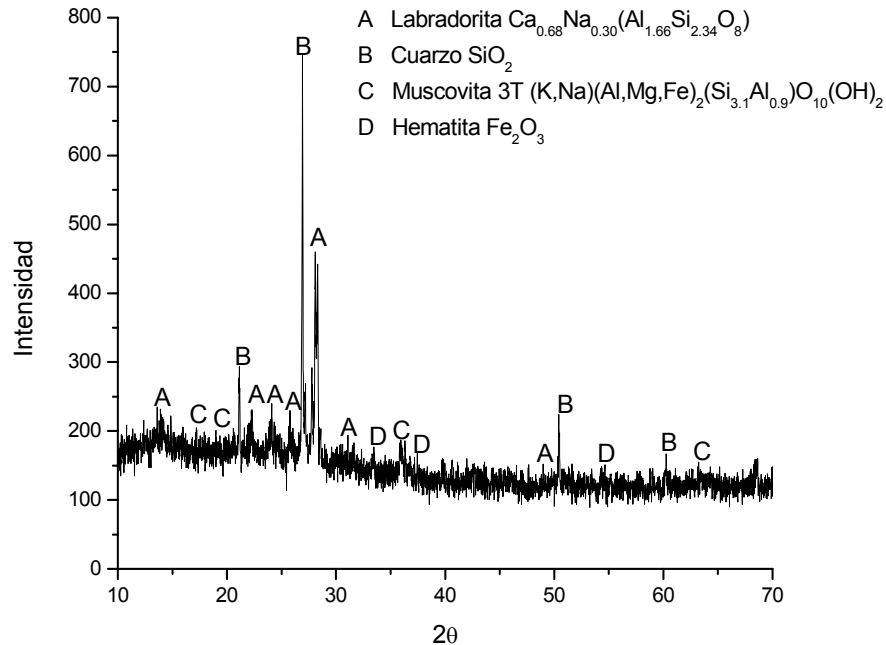


Figura 3. Difractograma de Rayos X para la ceniza de los biosólidos [18,19].

La identificación semicuantitativa de la composición de los biosólidos realizada por fluorescencia de rayos X en el instituto de geología de la UNAM demuestra alto contenido de CaO , SiO_2 , F_2O_3 y P_2O_5 (Tabla I), esto se confirma por espectroscopia de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) en un equipo marca Leica, modelo Estereoscan 440. En la figura 4 se puede observar el espectro donde se identifica de manera clara la presencia de potasio, oxígeno, hierro, magnesio, aluminio, fósforo, azufre, calcio y silicio; todos reportados en forma de óxidos por fluorescencia de rayos X.

Tabla II.

Análisis semicuantitativo de cenizas de biosólidos por fluorescencia de rayos X (%W)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	F ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	BaO	ZnO	PXC
18,10	0,712	4,17	14,30	0,18	2,89	34,30	0,39	1,03	12,20	6,01	ND	0,16	0,52	4,75

PXC: Perdida por calcinación

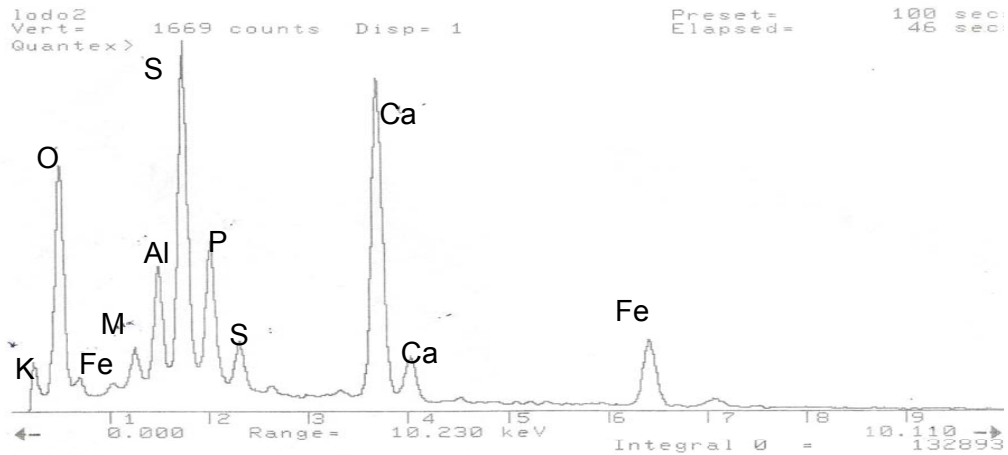


Figura 4. Espectro (MEB/EDS) que muestra la composición elemental de las cenizas de biosólidos [18,19].

III.1.2. Residuos de anodizado

Con apoyo de Difracción de Rayos X, fue posible identificar los diferentes compuestos presentes en los residuos del proceso de anodizado. Los análisis sobre la muestra previamente libre de humedad y pulverizada muestran 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 5. Además, por EDS se encontró 42.4% de Al₂O₃, 19.6% de Na₂O y en menor proporción CaO y K₂O.

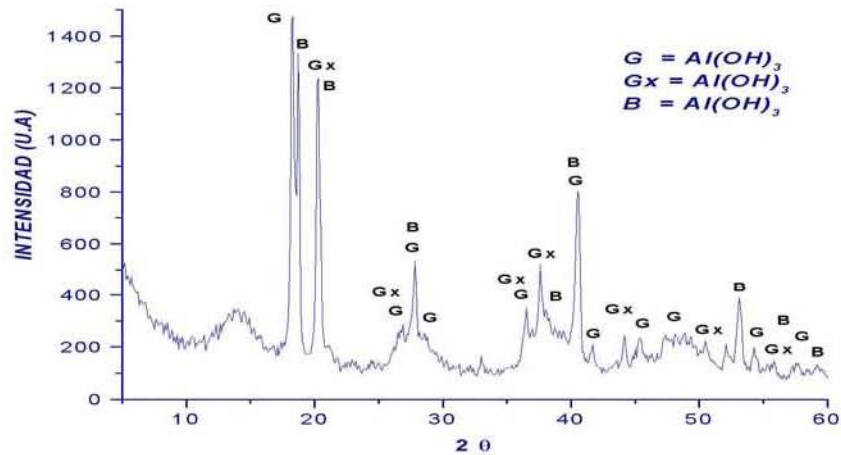


Figura 5. Difractograma de Rayos X del residuo de anodizado [18,19].

III.1.3. Vitrificantes

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

a) Sílice – SiO₂

La sílice es el principal componente de cualquier tipo de esmalte. Su aporte en la composición influye de la siguiente manera: Aumenta la viscosidad del cuerpo vítreo y por lo tanto incrementa el intervalo de fusión (temperatura a la cual el esmalte tiene la suficiente viscosidad para estirarse en forma homogénea sobre el soporte y formar una capa vítrea con las características físicas deseadas), mejora la resistencia química (a los ácidos) y mecánica (a la compresión) y disminuye la dilatación térmica.

III.1.4. Fundentes

La finalidad de este grupo de componentes es favorecer la formación de la fase vítrea, disminuyendo la temperatura de fusión. Los óxidos que actúan así son los modificadores de red y, dentro de ellos son los alcalinos los que ofrecen mejores resultados [20]. La adición de fundentes ocasiona mayor tendencia a la desvitrificación provocando la formación de especies cristalinas estables. Por consideraciones económicas comúnmente los óxidos fundentes se introducen en el material en forma de carbonatos.

a) Óxido de litio – Li_2O

El Li_2O , debido a su menor radio atómico, es el fundente más energético de los óxidos alcalinos, pero a la vez es el de mayor precio. Su aporte en la composición provoca: disminución en la temperatura de fusión, en la viscosidad de los líquidos que se forman y en la dilatación térmica; mejores propiedades dieléctricas y elevada resistencia al ataque químico. La sustitución de otros óxidos alcalinos por Li_2O garantiza una mayor resistencia al ataque ácido y a la abrasión y una mejora del brillo.

b) Óxido de sodio – Na_2O

El ión sodio como los otros iones alcalinos, actúa como modificador del retículo vítreo, al situarse en los intersticios que hay entre los tetraedros de sílice, causa deformación y provoca relajación de la estructura vítrea, disminuyendo el punto de ablandamiento y fluidez del esmalte; por el contrario, su presencia incrementa la dilatación térmica y disminuye la elasticidad.

El exceso de Na_2O en la composición de un esmalte puede tener un efecto no deseado porque producirá: intervalo de fusión limitado, debido a una menor viscosidad de los líquidos que se forman; mayor solubilidad de ácidos; dureza al rayado elevada e insuficiente resistencia a la acción de los agentes atmosféricos.

c) Óxido de potasio – K_2O

El K_2O tiene un efecto análogo al Na_2O sobre las propiedades del esmalte, pero menos intenso, razón por la cual se prefiere el potasio cuando se requiere un esmalte con mayor viscosidad y con un intervalo de cocción más largo. Este comportamiento se explica porque el ión potasio tiene dimensiones mayores que el ión sodio y forma enlaces más fuertes en la estructura vítrea.

III.1.5. Estabilizantes

a) Alúmina – Al_2O_3

La alúmina liga los óxidos básicos y los óxidos ácidos en un vidrio estable, ejerciendo así un efecto estabilizante en el esmalte. El aporte de alúmina: incrementa la viscosidad del cuerpo vítreo, la refractariedad y opacidad de los esmaltes e incide en el mateado y el brillo. Dentro de los efectos más significativos en el producto terminado están: aumento de la resistencia mecánica, mejoramiento de la estabilidad química, elevación de la refractariedad, disminución del coeficiente de dilatación térmica y, consecuentemente, una mejor resistencia al choque térmico. Por otra parte, el Al_2O_3 incrementa potencialmente la viscosidad del fundido [20].

b) Óxido de calcio – CaO

El agregado en cantidades adecuadas actúa como fundente a temperaturas próximas a 1050°C, incrementa la resistencia química y mecánica, reduce el coeficiente de dilatación térmica y mejora la adherencia al bizcocho. Adicionando CaO en altos porcentajes se logran cristalizaciones en el cuerpo vítreo (desvitrificación), con la siguiente opacifidad del esmalte.

c) Óxido de magnesio – MgO

El MgO tiene un comportamiento similar al CaO, no obstante con él se obtienen productos fundidos más viscosos. Hasta temperaturas de cocción de 1170°C tiene efecto opacificante, pero a temperaturas superiores actúa como fundente; reduce el coeficiente de dilatación térmico, pero aumenta la tensión superficial del cuerpo vítreo; un exceso de MgO en la composición del esmalte incrementa la temperatura de fusión.

III.1.6. Ligantes

Los ligantes se agregan a los esmaltes para darles adherencia y para regular la velocidad de evaporación del agua de la capa de aplicación. Con esto se consigue, por un lado, una cubierta más uniforme sin fisuras por secado, y por otro, una dureza superficial que evita el deterioro de la pieza por manipulación.

a) Carboximetilcelulosa

La sal sódica de la carboximetilcelulosa (CMC) es un polímero lineal que actúa como espesante ya que el grupo carboxilo hace al producto soluble en agua aumentando la

viscosidad. Su interacción con las partículas de esmalte en suspensión aporta estabilización estérica, actuando por tanto como *dispersante*. Cuando las suspensiones de esmalte se aplican sobre el soporte cerámico y se seca la capa depositada, se obtiene un lecho de partículas cuya cohesión y adhesión al sustrato es determinada por la presencia de la carboximetilcelulosa, que actúa como *ligante*.

Durante la calcinación del esmalte, el CMC se descompone a temperaturas debajo de los 150°C, dejando un porcentaje no mayor del 15% de cenizas. Esta cantidad depende del grado de pureza del material y del grado de sustitución. En condiciones normales esta ceniza (básicamente sódica) no produce problemas.

III.2. MÉTODOS

III.2.1. Técnicas de análisis

La determinación de las propiedades químicas, físicas y tecnológicas de los materiales tanto cerámicos como vítreos, resulta esencial para interpretar el comportamiento y delimitar las aplicaciones de dichos materiales. El disponer de una caracterización microestructural completa requiere de múltiples y variados aspectos, como son: el tipo de elementos de que está constituido el material, el estado de oxidación, la naturaleza y la intensidad de su enlace, su índice de coordinación, el grado de orientación reticular, la posible existencia de heterogeneidades y su composición, el nivel de homogeneidades químicas y la distribución de los distintos componentes, el estado de la superficie y sus posibles alteraciones, el tamaño de grano, temperaturas de fusión y/o de sinterización lo más exacto posible, etc. Dado que no

existe un método específico para estudiar los materiales del tipo vítreo, vitrocerámico y cerámico que pueda aportar esta serie de datos simultáneamente, es necesario recurrir a un conjunto de técnicas instrumentales que permitan obtener resultados para el análisis y la posterior evaluación del material elaborado. En este sentido el área de investigación es amplia y variada, para una caracterización completa que permita evaluar la calidad y las posibles aplicaciones de los materiales es pertinente realizar análisis químico, identificación mineralógica y evaluación morfológica.

III.2.1.1. Análisis Químico

a) Fluorescencia de Rayos X

La técnica fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo, entonces, los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X fluorescente o secundaria. Esta radiación de fluorescencia es característica para cada elemento químico, por lo tanto, es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la energía entre los orbitales atómicos implicados (longitud de onda). La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones, es decir, la salida de un análisis EDXRF es un espectro que muestra la intensidad de radiación en función de la energía.

Es una técnica de análisis rápida y no destructiva (en algunos casos en los que la penetración de los rayos X no fuera suficiente se requerirían cortes o pulidos, dependiendo también de la uniformidad de la muestra), reconoce un gran número de elementos químicos y logra alcanzar límites de detección de hasta 0.002% (20 ppm).

III.2.1.2. Identificación Mineralógica

a) Difracción de Rayos-X

Los rayos-X son radiaciones en el espectro electromagnético de longitud de onda corta producida por la desaceleración de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que implican electrones de los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de la espectroscopía de rayos-X convencional abarca la región de aproximadamente 0,1 Å a 25 Å.

Las fuentes de rayos-X, producen un espectro continuo y otro discontinuo (líneas de rayos característicos). La radiación continua se llama también radiación blanca o frecuentemente "Bremsstrahlung", que proviene del alemán *strahlung* (que significa radiación), y *brems* (que significa frenar, es decir, desacelerar), la cual según el nombre se interpreta como: radiación que proviene de la desaceleración de partículas. La radiación continua es el resultado de las colisiones entre los electrones del haz incidente y los átomos del material del blanco. En cada colisión, el electrón se desacelera y la energía que pierde el electrón aparece en forma de radiación como un fotón de energía de rayos-X siendo

muchos de los fotones discretos cuyas longitudes de onda varían desde λ_{\min} hasta λ_{∞} correspondiendo a las diferentes pérdidas de energía en los choques individuales.

La interacción entre el vector eléctrico de la radiación-X y los electrones de la materia por la que pasa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos-X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

El método usado en este estudio se conoce con el nombre de difracción de rayos-X de polvo cristalino, el cual es el único método analítico que es capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos presentes en una muestra sólida.

En este método, la muestra cristalina se tritura hasta obtener un polvo fino homogéneo. Esto trae consigo, que el enorme número de pequeños cristales presenten orientaciones en todas las direcciones posibles; y por consecuencia, cuando un haz de rayos-X atraviesa el material, se esperaría que un número significativo de partículas esté orientado de tal manera que cumpla la condición de Bragg para la reflexión en todos los espacios interplanares posibles.

Ley de Bragg

En 1912, W.L. Bragg estudió la difracción de rayos-X mediante el uso de cristales, mostrando que cada uno de los planos atómicos (capas) compuestos en los cristales,

reflejan la radiación en la misma forma como la luz es reflejada por un espejo. De esta forma cuando un rayo-X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ , una fracción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La fracción no dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde otra vez una parte es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 6).

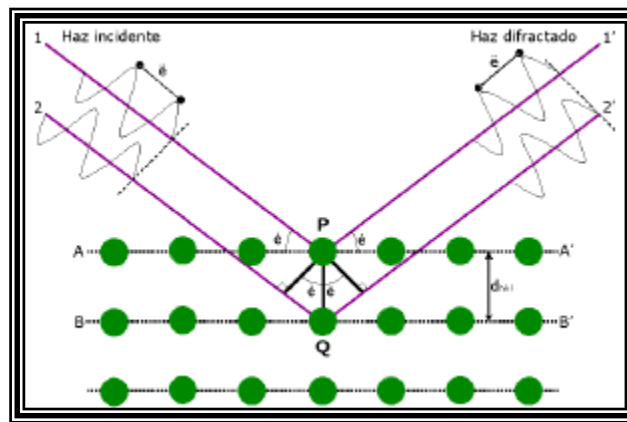


Figura 6. Difracción de rayos X por un cristal

Ecuación de Bragg

$$2d \text{ Sen } \theta = n\lambda$$

$$\text{Sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Hay que señalar que los rayos-X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia corresponde con los ángulos de Bragg, para que el haz reflejado esté en fase y nos dirija a una interferencia constructiva, se debe satisfacer la ley de Bragg. Las

condiciones para la difracción de rayos-X consisten en 2 puntos: que la distancia entre capas de átomos sea aproximadamente igual a la longitud de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de forma muy ordenada (Figura 7).

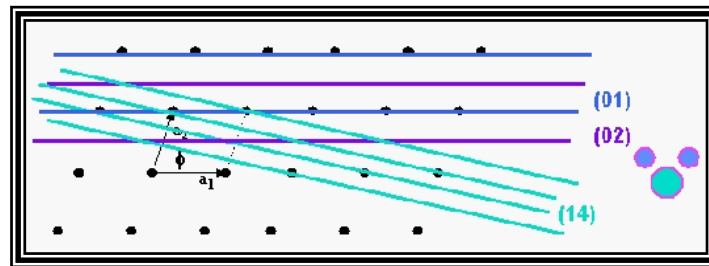


Figura 7. Difracción de rayos-X por un cristal

Preparación de las muestras

La muestra cristalina se tritura en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino homogéneo, procediendo a extender la muestra en una placa plana (porta muestra) con un área de 1.5 cm y un espesor de 0.5 mm.

III.2.1.3. Evaluación morfológica

a) Microscopía Óptica

A pesar de los enormes y sofisticados avances de la microscopia electrónica, la microscopia óptica, lejos de quedar como una técnica obsoleta, continua mejorando gracias a las constantes investigaciones que se llevan a cabo para reducir en lo posible, sus limitaciones e incorporar nuevos elementos para mejorar los exámenes microscópicos. En cualquier estudio de materiales, la forma correcta de proceder es empezar por el nivel

macroscópico, antes de estudiar los detalles microscópicos, y utilizar, la microscopia óptica y electrónica no como técnicas competitivas, sino complementarias.

En los microscopios ópticos de transmisión, la luz se dirige a través de una lente condensadora a la muestra. La luz transmitida es amplificada por el objetivo y el sistema ocular.

Aplicado en la investigación de materiales esta técnica permite obtener información sobre la uniformidad, vitrificación, grado de cristalización y morfología del material con lo cual se tiene en primera instancia idea del efecto del tratamiento térmico aplicado.

b) Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. En comparación con el microscopio óptico el microscopio electrónico de barrido posee una resolución y profundidad de foco mayores, además utiliza un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos que permiten obtener mayor información sobre la orientación cristalina, composición química, estructura magnética o el potencial eléctrico del material en observación.

Con esta técnica se puede formar la imagen de los detalles más profundos de la superficie de la muestra, ya que da una impresión más real de la tridimensionalidad; por lo tanto puede ser extraordinariamente útil para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra. La resolución de este equipo depende directamente del tamaño

del haz de electrones que se emplee para barrer; en la práctica, este tamaño es bastante pequeño, pero no podemos esperar resoluciones mayores de 5nm.

Su funcionamiento se basa en el hecho de barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía; el cual genera una imagen punto por punto de ella. Si se bombardea una superficie con un haz de electrones, los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos (monitor de TV). De esta manera se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Si se repite la operación varias veces y se barre la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de ésta. Por lo tanto la imagen en la pantalla es un mapa de las intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación.

Ventajas:

- 1) La brillantez de la imagen no disminuye con la amplificación
- 2) No hay rotación de la imagen al incrementar la amplificación
- 3) Las fotografías se toman en forma externa al sistema de vacío del microscopio. Esto elimina las posibles contaminaciones producidas por la desgasificación de la película fotográfica.
- 4) Se le pueden conectar varios sistemas de análisis o de detección fácilmente, sin implicación de adaptaciones o modificaciones del diseño del microscopio.

En el Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es necesario acelerar los electrones mediante la aplicación de un campo eléctrico para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 Volts.

Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea [21].

c) Microanálisis de Rayos X por Espectrómetro de Dispersión de Energía (EDS)

El análisis químico de un material desconocido es un problema frecuentemente encontrado tanto en la investigación como en la industria. La identificación de precipitados en una aleación metálica, de las inclusiones en una fibra sintética, el desarrollo de nuevas aleaciones, el estudio de las transformaciones de fase en sistemas metálicos o cerámicos y el control de la especificación de un material durante su producción son algunas de las aplicaciones del microanálisis, técnica capaz de hacer una correlación a escala fina entre el

análisis químico y la microestructura de la muestra, dentro de una región menor a una micra de diámetro.

El análisis químico se obtiene a partir de la emisión de rayos X que se genera de una muestra que es bombardeada con electrones. La dispersión del haz de electrones dentro de la muestra se debe principalmente a la colisión múltiple que sufren los electrones con los átomos de la muestra mientras pierden su energía. Algunas de estas colisiones son elásticas y, en tales casos, los electrones del haz pasan a través de la muestra sin pérdida significativa de energía. Sin embargo, la mayoría son colisiones inelásticas, por lo que la distribución de electrones emitidos tiene un pico muy grande en la región de energías de 0 a 50 eV.

La colisión puede resultar en algunos casos en la emisión de un electrón de los átomos de la muestra. Cuando un electrón de la capa interna del átomo es sacado por un electrón de alta energía del haz, el átomo puede regresar a su estado base o queda en un estado intermedio de baja energía; siendo este proceso posible por dos mecanismos: un electrón de las capas superiores puede ocupar el hueco en la capa interna emitiendo un fotón, o emitiendo otro electrón de una capa superior. La emisión de fotones produce un espectro característico de rayos X, mientras que los electrones emitidos son conocidos como electrones Auger. Ambos efectos son muy importantes en el análisis microestructural, debido a que sus energías son características de los elementos que los emitieron. Por lo tanto, la medida de estas energías permiten el análisis químico de la muestra, y la medida de la intensidad de la emisión nos da un análisis químico cuantitativo, dependiendo de qué tan bien se manejen estos procesos.

En el espectrómetro de dispersión de energía se usa un detector de estado sólido colocado cerca de la muestra, el cual al momento de su interacción con los rayos X, produce un pulso eléctrico que es proporcional a la energía del rayo X característico. Conociendo el número de pulsos y su intensidad, puede medirse la energía de los rayos X y la composición química de la muestra. Algunas ventajas de utilizar esta técnica son: los análisis de las muestras son rápidos, buenos resultados con bajas corrientes, el análisis de superficies rugosas y es fácilmente adaptable a cualquier microscopio, ya sea de barrido o de transmisión. Pese a que muchas otras técnicas tienen mayor precisión para detectar metales, ninguna tiene la resolución espacial del EDS: ya que determina los elementos que constituyen a la muestra y la región donde están localizados. Esto último es a veces más importante que la cantidad exacta de un elemento.

El hecho de que la muestra a observar esté al vacío se lleva a cabo para que el aire no interfiera con el haz de electrones provocando una pérdida en la calidad y efectividad del análisis. Una limitante de esta técnica es que las muestras deben estar libres de humedad, además deben ser buenas conductoras de la electricidad. Lo anterior no es crítico cuando se observan metales, pero cuando se observan materiales aislantes o biológicos es necesario, a veces, cubrirlos con una capa conductora (por ejemplo de oro), si se desea tener imágenes de mejor calidad.

III.2.2. Elaboración de serie de materiales

Se han seleccionado cuatro formulaciones de materiales vitrocerámicos afines a las composiciones de los residuos industriales inorgánicos que se desean incorporar bajo el

sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ($\text{RO} = \text{CaO}, \text{MgO}, \text{K}_2\text{O}$ o Na_2O). En la Tabla III se muestran las composiciones de las fritas elaboradas donde se utiliza el residuo del proceso de anodizado como sustituto de alúmina (Al_2O_3) y los biosólidos derivados del tratamiento biológico del agua residual como fuente de SiO_2 .

Tabla III. Composiciones Químicas (%W)

Compuesto	VC-1	VC-2	VC-3	VC-4
SiO_2	52.3	53.4	60.0	60.0
Al_2O_3	20.3	17.7	19.0	19.0
CaO	-	17.8	-	-
MgO	24.4	-	-	-
Na_2O	-	-	17.0	-
K_2O	-	-	-	17.0
TiO_2	3.0	11.1	4.0	4.0

III.2.2.1. Preparación de fritas de materiales vitrocerámicos

Los biosólidos utilizados fueron sometidos a un tratamiento previo que consistió en su deshidratación, calcinación y molienda a fin de eliminar la materia orgánica presente y obtener un tamaño de grano adecuado que permita su incorporación en las formulaciones en estudio. El proceso aplicado en la elaboración de las fritas con fines de recubrimiento se puede apreciar en el diagrama que se presenta en la figura 8. Se llevó a cabo la homogeneización de la mezcla en medio acuoso, el tratamiento térmico se realizó en un Horno Termoline de alta temperatura ($1700\text{ }^\circ\text{C}$) equipado con un controlador automático a una velocidad de calentamiento de $2\text{ }^\circ\text{C}$ por minuto; la elaboración se realizó en crisoles de alta alúmina de la casa comercial Coors ya que presentan menor efecto corrosivo en su superficie.

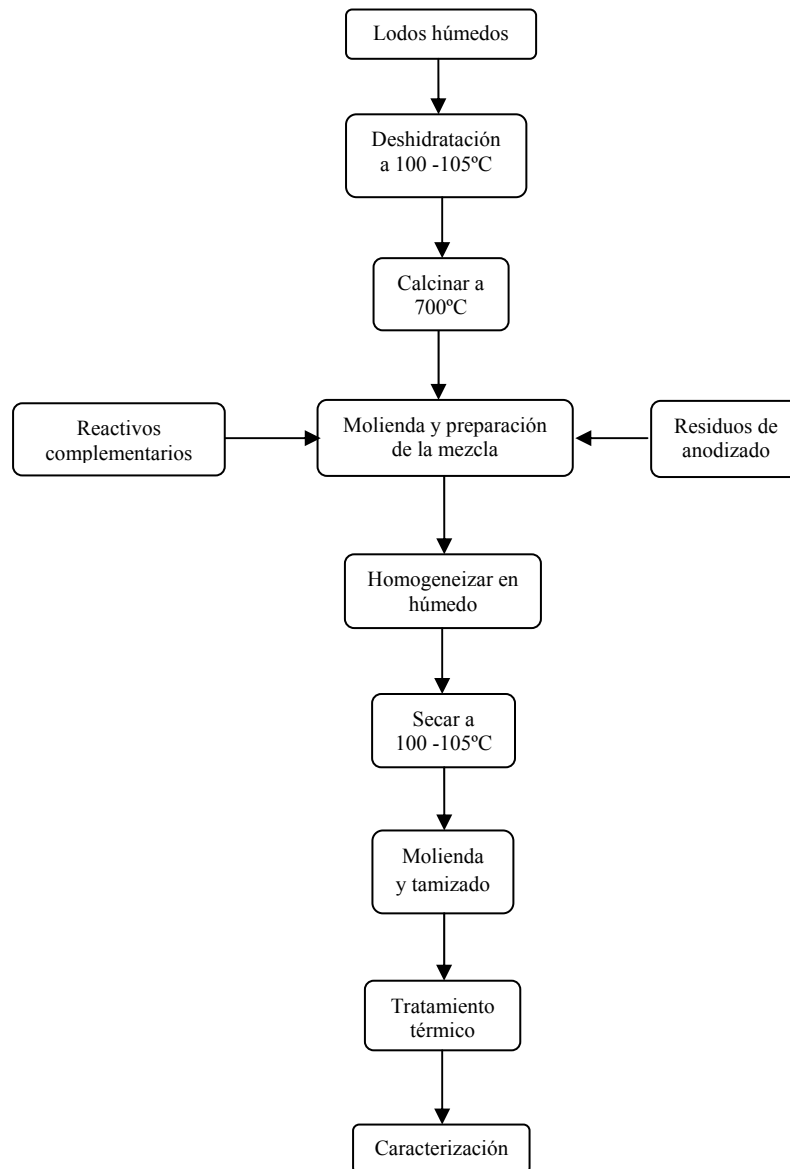


Figura 8. Diagrama de flujo para elaborar el material vitrocerámico precursor.

La rampa de calentamiento consistió en: 900°C/30 minutos con el objetivo de consumir los compuestos orgánicos y carbonatos presentes en la mezcla, posteriormente se lleva a fusión a 1450°C por un periodo de 120 minutos, seguido de un periodo de estabilidad térmica a 900°C/60 minutos a fin de dar inicio a la nucleación, finalmente se lleva a 1000°C/240 minutos para lograr el crecimiento de cristales. Posteriormente el material obtenido es sometido a dos tratamientos térmicos adicionales a fin de promover el crecimiento cristalino y favorecer el desarrollo de las fases cristalinas predominantes, el primero a 900°C por un periodo de 240 minutos y el segundo inicia con 900°C por 240 minutos, seguido de 240 minutos a 1000°C y finaliza con 800°C durante 480 min. En la figura 9 se presenta el diagrama térmico seguido durante el proceso de obtención de las fritas vitrocerámicas.

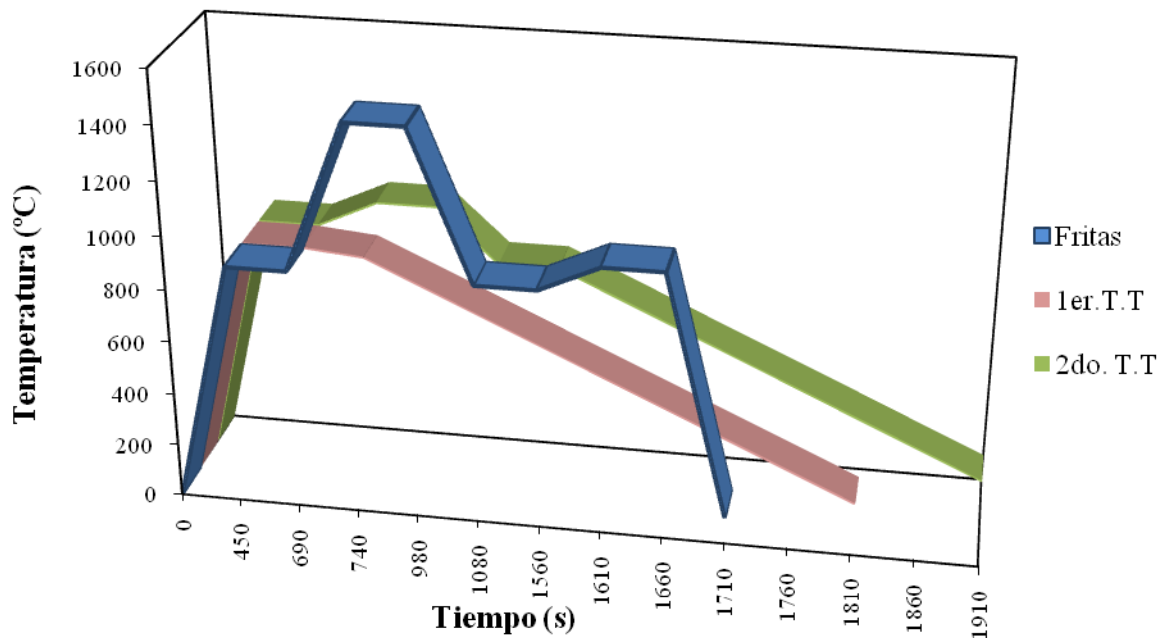


Figura 9. Gráfico de tratamiento térmico aplicado en la elaboración de las fritas

Una vez obtenidos los materiales vitrocerámicos necesarios para la formulación de los recubrimientos en estudio se procede a molerlos hasta obtener un polvo fino a fin de incorporarlos en una mezcla en proporción 70:30, donde el 30% corresponde a material fundente, de acuerdo a la composición mostrada en la tabla IV. Posteriormente se prepara una pasta con una solución de carboximetilcelulosa con el objetivo de aumentar la adherencia entre las moléculas de recubrimiento y el sustrato cerámico que se va a recubrir. Se recubrieron sustratos cerámicos y se llevaron a un primer tratamiento térmico a 800°C/120 minutos y 1200°C/240 minutos a una velocidad de 2°C/minuto, con un tratamiento subsecuente a 800°C/120 minutos y 1000°C/240 minutos a una velocidad de 5°C por minuto.

Tabla IV. Composición del recubrimiento vitrocerámico (%W)

VC precursor	Fundente				
	B ₂ O ₃	ZnO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O
70	7	7	8	4	4

Con el objetivo de observar el efecto de la velocidad de calentamiento y enfriamiento en el proceso de cristalización se recubrieron sustratos cerámicos con la pasta correspondiente a los sistemas SiO₂-Al₂O₃-RO (RO= K₂O, MgO y CaO) y se sometieron al mismo tratamiento térmico (1er. T.T.: 800°C/120min y 1200°C/240min.; 2do. T.T: 800°C/120min. y 1000°C/240min.) bajo un sistema por lotes a una velocidad de 5°C por minuto. A fin de reducir el gasto energético derivado de realizar dos tratamientos térmicos separados se optó por trabajar con un tratamiento térmico de sistema cerrado que a

su vez reduciría el tiempo de elaboración; este consistió en llevar los materiales a 800°C/120min, posteriormente a 1200°C/240min y finalmente a 1000°C/240min todo a una velocidad de 5°C por minuto.

IV. RESULTADOS Y DISCUSION

La morfología de los materiales elaborados fue analizada con ayuda de un microscopio óptico modelo Leica Zoom 2000 la composición mineralógica se determinó por difracción de rayos X en polvos (DRX) utilizando un difractómetro Bruker modelo D-8 Advance, el análisis semicuantitativo obtenido por EDS permite corroborar la composición de las fases cristalinas presentes; finalmente, el análisis microestructural se realizó por MEB utilizando un microscopio STEREOSCAN 440 para lo cual las muestras fueron atacadas previamente con ácido fluorhídrico (HF) a fin de eliminar la fase vítrea presente. A continuación se presentan los resultados del material precursor y del sustrato cerámico recubierto de cada uno de los sistemas en estudio.

IV.1. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

Precursores

La figura 10 muestra las imágenes en microscopio óptico de las fritas obtenidas en las cuales se observa una coloración global gris claro en la superficie con destellos naranjas que se mantienen inmersos en zonas de color gris oscuro en el interior.

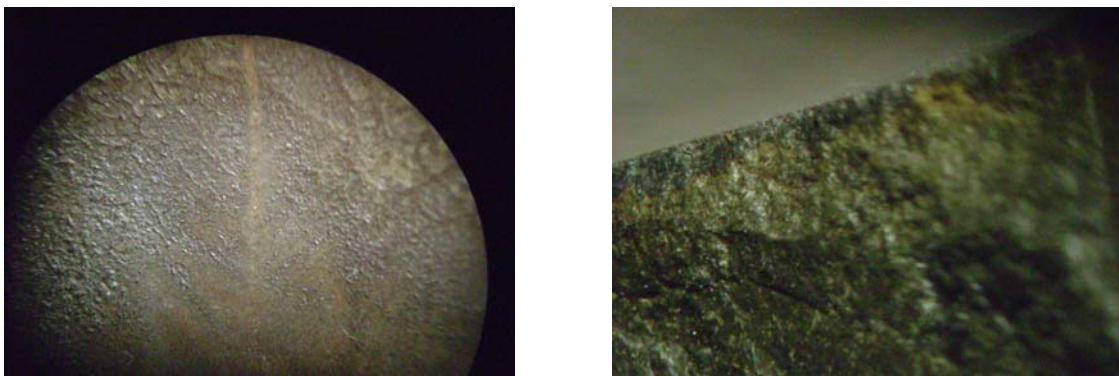


Figura 10. Imágenes en microscopio óptico de la frita correspondiente al sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$

En la figura 11 se observan los difractogramas de rayos-X correspondientes a las fritas elaboradas: en el vitrocerámico precursor podemos identificar fases cristalinas de tipo silicato, diopside y nepheline, con dureza entre 5.5 y 6.5 en la escala de Mohs; al aplicar los tratamientos térmicos (900°C/4H y 900°C/4H, 1000°C/4H, 800°C/8H) los cuales disminuyen la fase vítrea presente, reordenándola para generar el crecimiento cristalino preferentemente de las fases diopside y nepheline observando un aumento considerable en la intensidad de éstas y la presencia de fases de tipo fosfato.

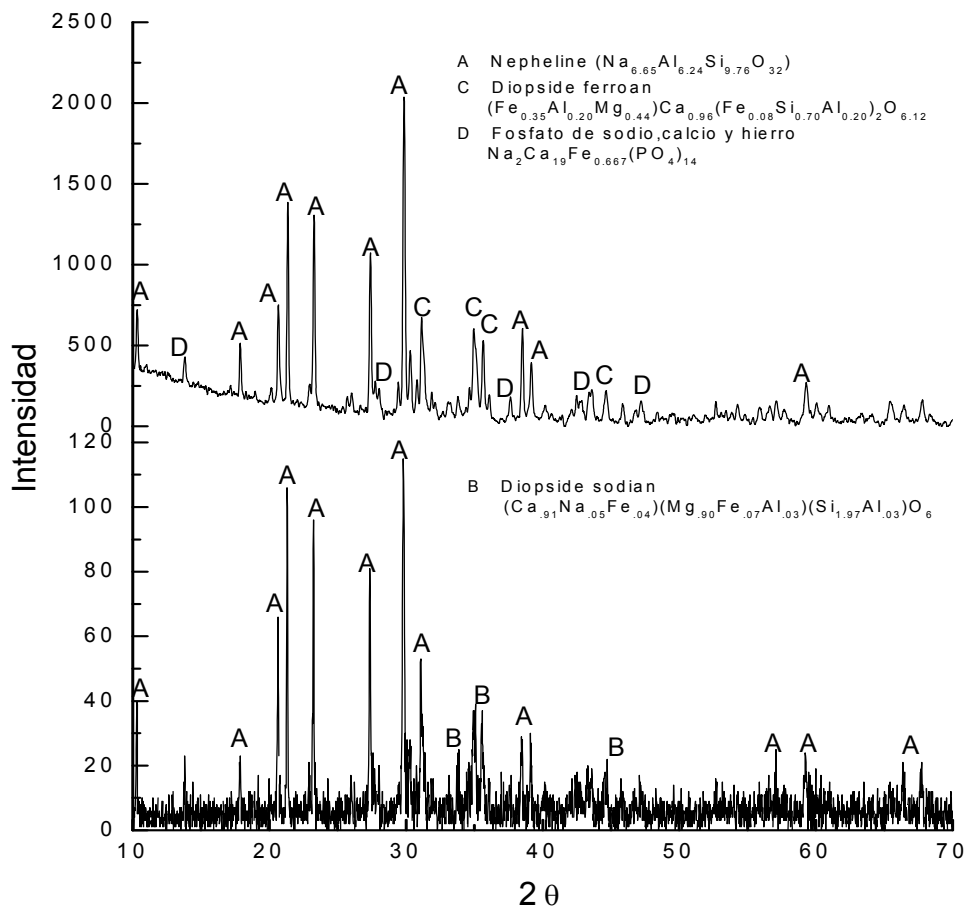


Figura 11. Patrones de DRX del material correspondiente al sistema SiO_2 - Al_2O_3 - Na_2O (parte inferior: precursor y parte superior: después de T. T)

Por MEB es posible distinguir pequeños cristales de hábito circular (tamaño menor a $1\mu\text{m}$) formando aglomerados de mayor tamaño (figura 12), en cuya composición obtenida por EDS destacan los óxidos de calcio, aluminio, silicio, hierro y fósforo (Tabla V) observándose homogeneidad en el material.

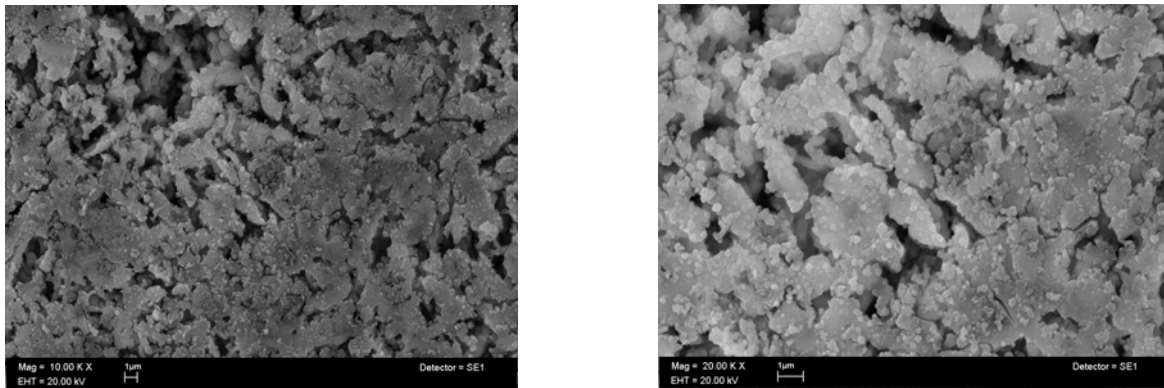


Figura 12. Micrografías por MEB del vitrocerámico precursor bajo el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

Tabla V. Análisis químico del precursor por EDS (%W)

	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
Global	34.44	11.46	11.13	1.67	15.94	12.81	4.3	5.31	0.46

Recubrimientos

Primer tratamiento térmico

El material obtenido es heterogéneo ya que es fácil observar dos fases cristalinas, una de color blanco donde los cristales son alargados y delgados (figura 13 área identificada con el No. 1) y otros de coloración oscura que ocupan la mayor área del

material (figura 13 área identificada con el No. 2). Los cristales No. 1 son ricos en Fe_2O_3 (41.2%), CaO (14.8%), P_2O_5 (10.15%) y en menor proporción SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , TiO_2 y Na_2O ; mientras que la mayor proporción identificada como No. 2 está compuesta principalmente por CaO en un 61.3% y 39.3% de P_2O_5 .

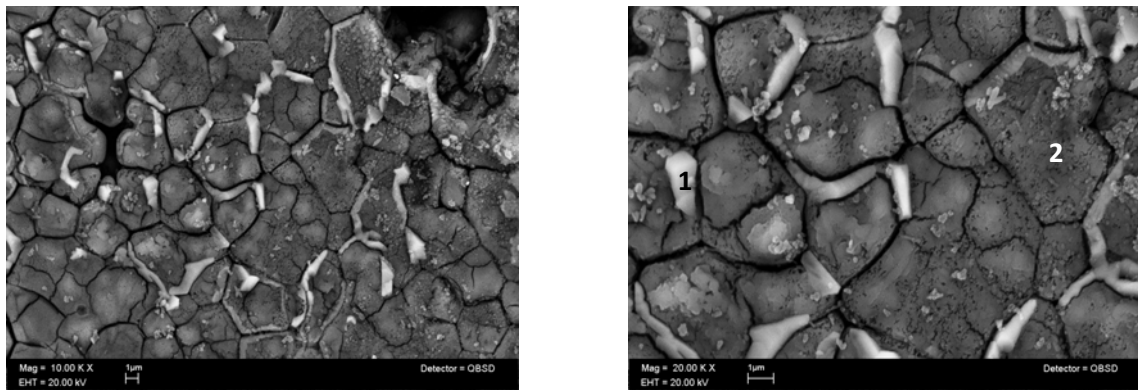


Figura 13. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 1er. tratamiento térmico bajo el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

Tabla VI. Análisis químico por EDS del recubrimiento después del 1er. T.T. (%W)

	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O
1	14.8	0.84	10.15	2.34	1.78	41.2	7.9	5.8
2	61.3	1.1	39.3	-	-	-	-	5.3

Segundo tratamiento térmico

Al aplicar un segundo tratamiento térmico a los materiales obtenidos se observa el desarrollo de un mayor número de cristales de menor tamaño de hábito circular depositados sobre la superficie de los cristales de mayor tamaño, también se observa aumento en la

cantidad y tamaño de los cristales identificados con el No. 1 en los cuales aumenta la concentración de CaO y disminuye en un 50% la proporción de Fe_2O_3 (de 41.2% a 19.8%) con respecto al primer tratamiento térmico; mientras que en la zona identificada como 2 se aprecia que se favorece el crecimiento de pequeños cristales (aproximadamente de 200 nm) de hábito circular donde prevalece la alta concentración de óxidos de calcio y fosforo, sin embargo es importante destacar que se incluyen en la composición pequeñas cantidades de Al_2O_3 , Fe_2O_3 y TiO_2 que en el primer tratamiento térmico no se identificaron (Tabla VII).

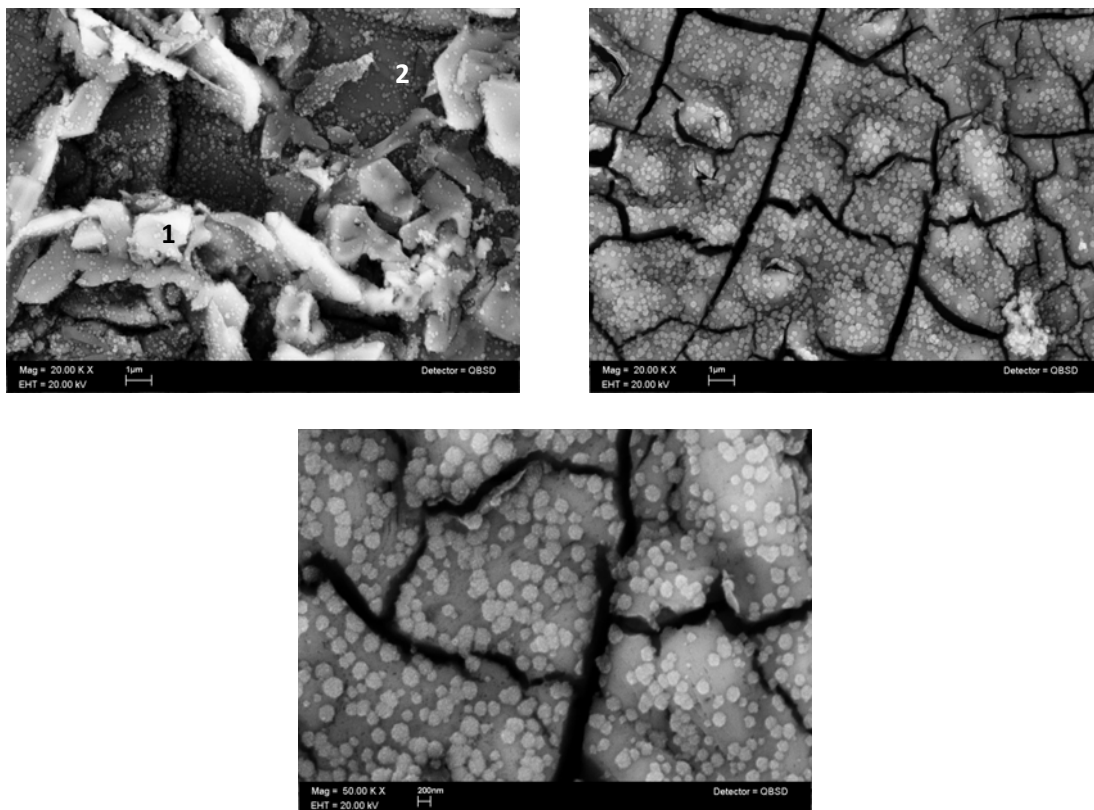


Figura 14. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 2do. tratamiento térmico bajo el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$.

Tabla VII. Análisis por EDS del recubrimiento después del 2do. T.T. (%W)

	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	Na ₂ O
1	23.2	1.6	13.2	1.0	2.8	19.8	5.6	3.2	-
2	43.8	2.7	22.3	-	2.6	1.4	0.6	-	3.6

IV.2. Sistema SiO₂-Al₂O₃-K₂O

Precursores

Los materiales obtenidos bajo este sistema muestran una coloración naranja en diversas tonalidades en la superficie mientras que el resto del material es uniforme de color gris y con algunos puntos en color naranja (figura 15).

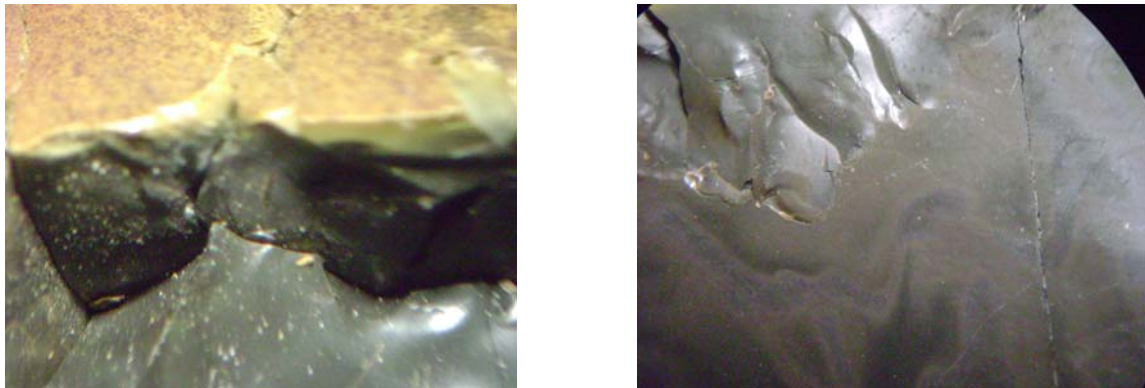


Figura 15. Imágenes en microscopio óptico de la frita correspondiente al sistema SiO₂-Al₂O₃-K₂O.

Los patrones de DRX del material se muestran en la figura 16, en el material precursor es posible identificar a diopside (monoclínico) y mullite (ortorrómbico) como fases mayoritarias, ambas de tipo silicato con dureza entre 6 y 7 en la escala de Mohs. Al aplicar el tratamiento térmico disminuye la fase vítrea, disminuye la heterogeneidad en las fases conservando la presencia de diopside y favoreciendo el desarrollo de fases cristalinas de sistemas menos complejos como leucite también de tipo silicato.

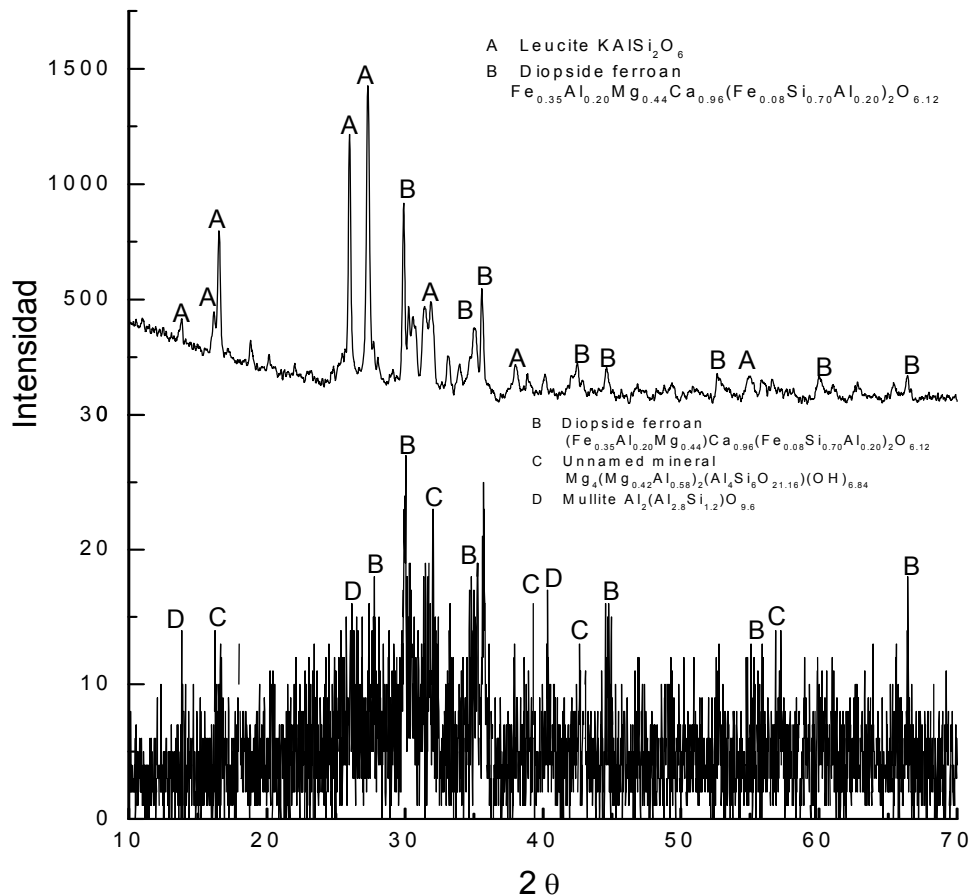


Figura 16. Patrones de DRX del material correspondiente al sistema $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$ (parte inferior: precursor y parte superior: después de T. T)

El análisis microestructural (figura 17) revela la presencia de cristales de hábito circular formando aglomerados de diversos tamaños (3) depositados sobre una superficie aparentemente de material fundido (2), también encontramos cristales de mayor tamaño en color blanco (1).

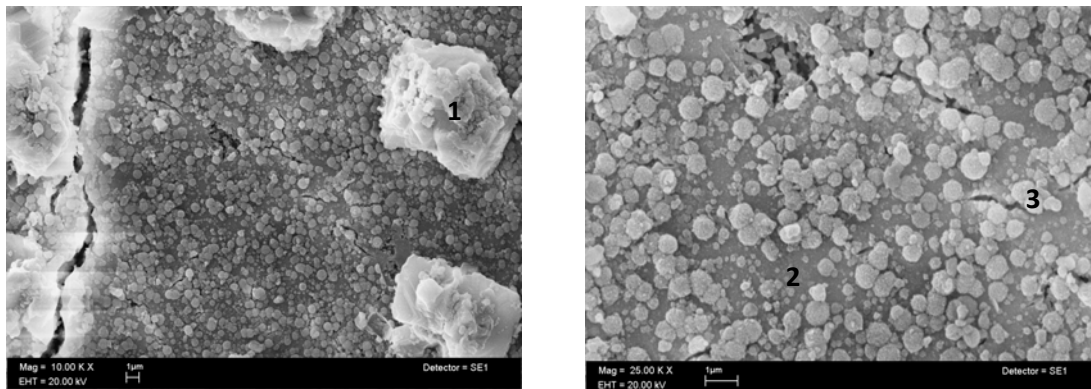


Figura 17. Micrografías por MEB del vitrocerámico precursor bajo el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.

El análisis semicuantitativo por EDS mostrado en la Tabla VIII muestra que las tres zonas identificadas en MEB contienen un alto porcentaje de CaO (entre el 30% y 40%), 1 y 3 contienen cerca del 20% de SiO_2 , 3 contiene una cantidad importante de P_2O_5 y la proporción de Al_2O_3 y Fe_2O_3 es mayor en 2.

Tabla VIII. Análisis químico del precursor por EDS (%W)

	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O
1	32.05	18.42	1.92	1.18	19.98	9.22	3.21	24.8
2	40.1	8.34	3.64	1.21	30.22	14.44	3.96	6.49
3	37.56	22.89	13.51	1.14	16.22	8.9	4.08	4.1

Recubrimientos

Primer tratamiento térmico

En la micrografía mostrada en la figura 18 se identifican varios cristales de diferente morfología que van desde cristales pequeños de hábito circular depositados sobre material fundido (2), hasta agujas o laminas delgadas (3) que forman una telaraña a lo largo del material de las cuales se desprende cristales en forma de copo de nieve (1).

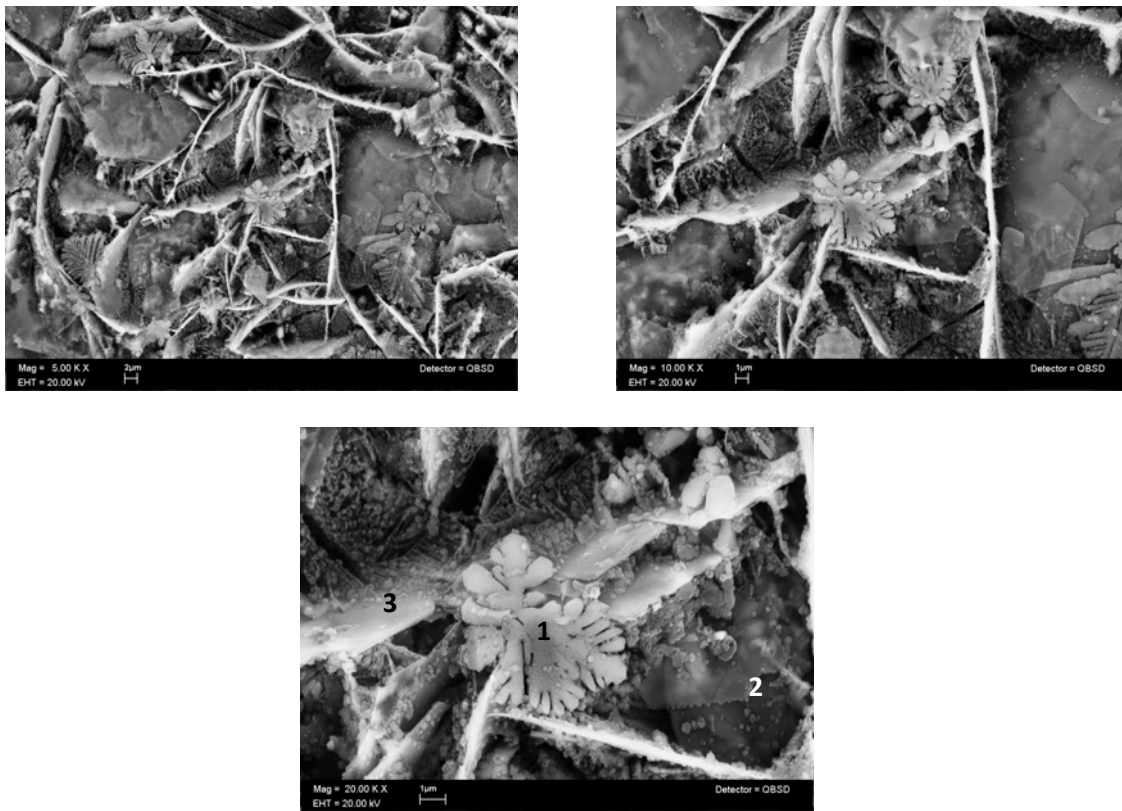


Figura 18. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 1er. tratamiento térmico bajo el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.

En los cristales en forma de copo de nieve predominan los óxidos de calcio, aluminio y hierro, mientras que en la zona donde encontramos material fundido aumenta el porcentaje de SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃; por el contrario los cristales en forma de aguja son ricos en CaO y P₂O₅ (Tabla IX).

Tabla IX. Análisis por EDS del recubrimiento después del 1er. T.T. (%W)

	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	ZnO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O
1	20.7	4.2	-	5.1	28.2	13.7	12.1	-	-
2	13.1	10.1	-	5.6	31.8	17.0	8.0	0.8	4.4
3	43.1	1.1	26.0	-	13.4	12.21	5.7	3.6	4.6

Segundo tratamiento térmico

El aplicar el segundo tratamiento térmico al recubrimiento vitrocerámico tiene como resultado un cambio drástico en la morfología de los cristales presentes ya que se observan piezas fundidas sobre las cuales se depositan pequeños cristales de hábito circular (menor a 1 µm) que forman aglomerados y desaparecen los cristales en forma de copo y aguja (laminas).

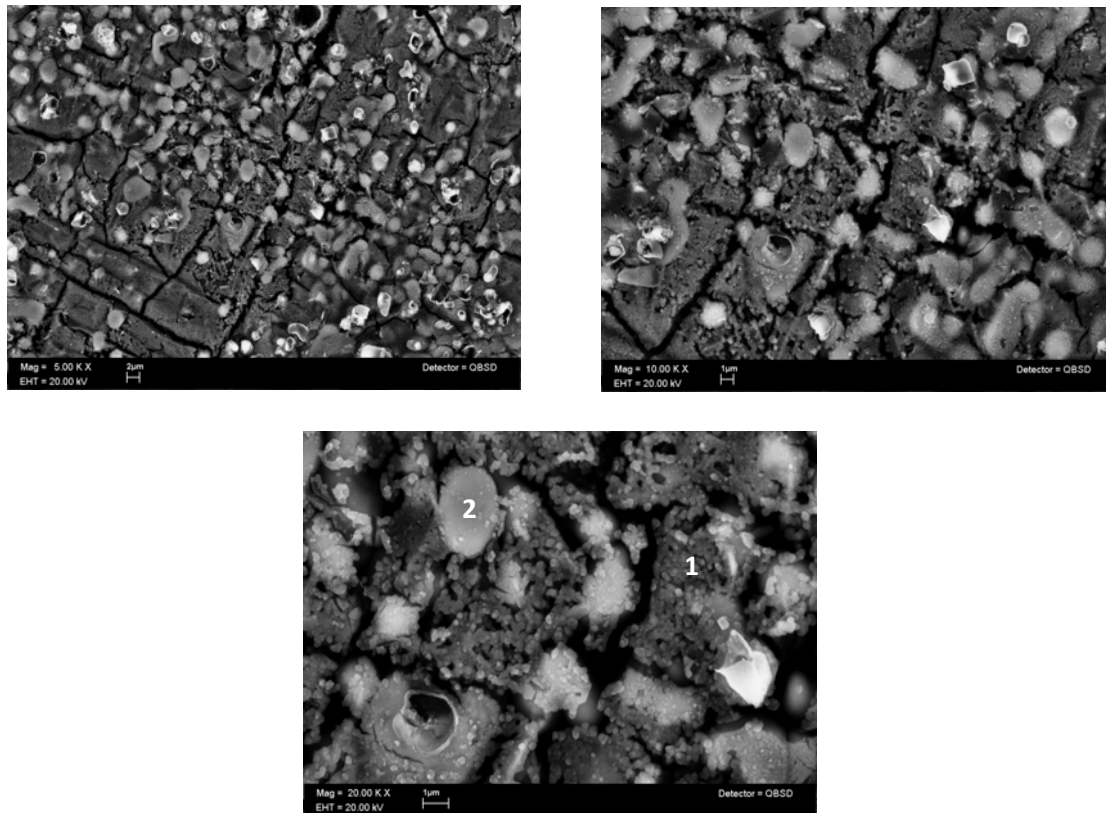


Figura 19. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 2do. tratamiento térmico bajo el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$.

En la figura 19 se identifica con el número 1 la zona rica en cristales de hábito circular la cual según los resultados obtenidos por EDS se compone principalmente por CaO y P_2O_5 , mientras que en las piezas redondas de material fundido destaca la cantidad de Al_2O_3 y CaO .

Tabla X. Análisis por EDS del recubrimiento después del 2do. T.T. (%W)

	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O
1	31.4	2.5	32.1	3.6	0.7	-	2.8	0.6
2	24.6	0.4	11.3	17.8	3.1	0.8	5.0	2.8

Comparación entre tratamiento térmico aplicado bajo un sistema cerrado y un sistema por lotes

En parte inferior de la figura 20 se muestra el patrón de DRX correspondiente al recubrimiento elaborado bajo un tratamiento térmico cerrado, destaca la homogeneidad en las fases presentes donde el corundum (de estructura ordenada y dureza elevada) es el componente principal. En el material elaborado mediante un tratamiento térmico por lotes (parte superior de la figura 20) se observa mayor pluralidad de fases, entre las que se encuentra un arreglo adicional al corundum para el óxido de aluminio y nepheline.

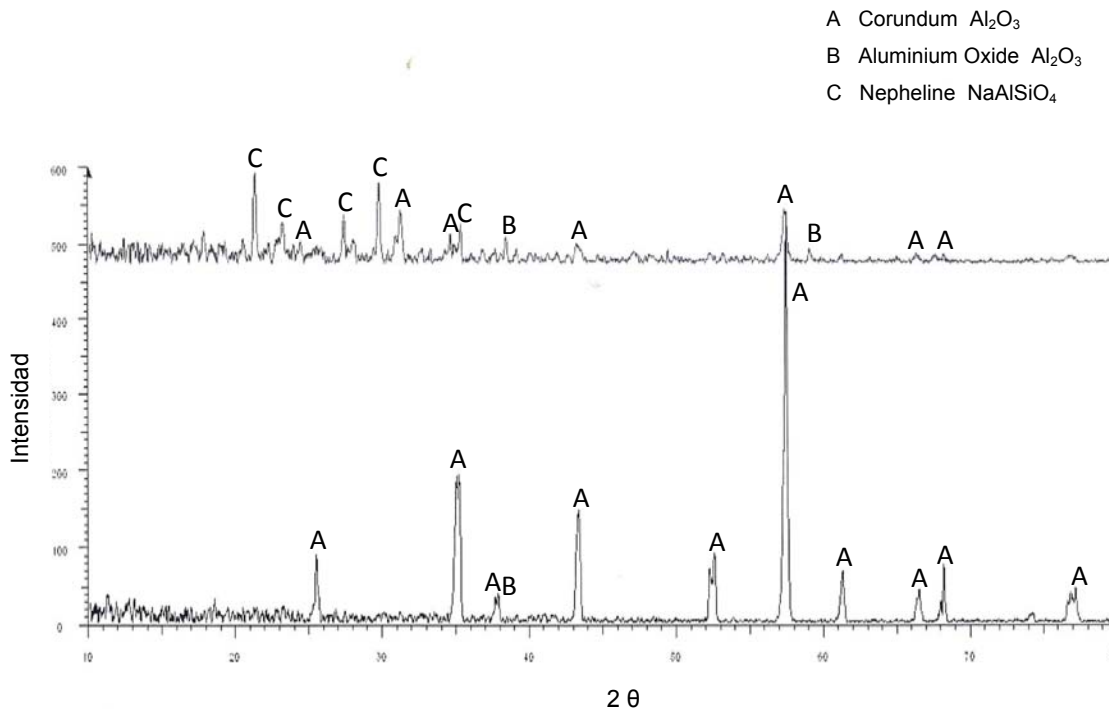


Figura 20. Patrones de DRX del recubrimiento correspondiente al sistema SiO₂- Al₂O₃-K₂O (parte inferior: ciclo completo y parte superior: en dos T.T a 5°C/min.)

IV. 3. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Precursores

Las fritas obtenidas bajo este sistema presentan varios núcleos de cristalización en la superficie de color oscuro rodeados por una fase en tonos naranja, en el interior el material es liso, con orificios perfectamente definidos seguramente producto del escape de los vapores generados durante su elaboración (parte superior de la figura 21). En la parte inferior de la figura 21 se muestran las imágenes obtenidas por un microscopio óptico electrónico donde es posible observar con mejor detalle los núcleos de cristalización.

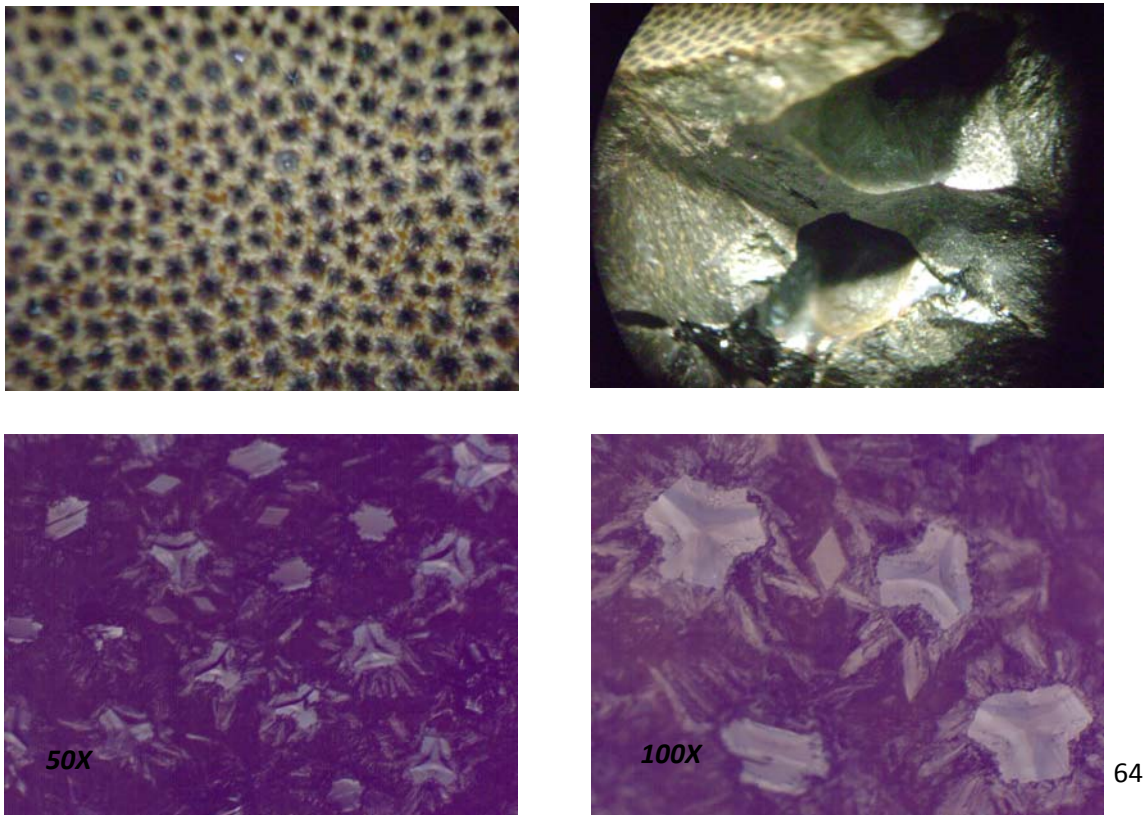


Figura 21. Imágenes en microscopio óptico de la frita correspondiente al sistema $5\text{SiO}_2\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{MgO}$.

La figura 22 muestra los difractogramas de rayos-X del material vitrocerámico precursor antes y después del tratamiento térmico. En el que corresponde a la fritada obtenida podemos identificar una gran variedad de fases cristalinas de estructuras complejas entre las que destacan de tipo silicato (diopside, anortite y akermanite-gehlenite) además de otras de tipo fosfato y óxido; el aplicar tratamiento térmico a dichos materiales tiene como resultado disminución en la pluralidad de las fases cristalinas presentes, siendo la diopside y las de tipo óxido (magnesium iron oxide y magnesium aluminum iron oxide) las que predominan.

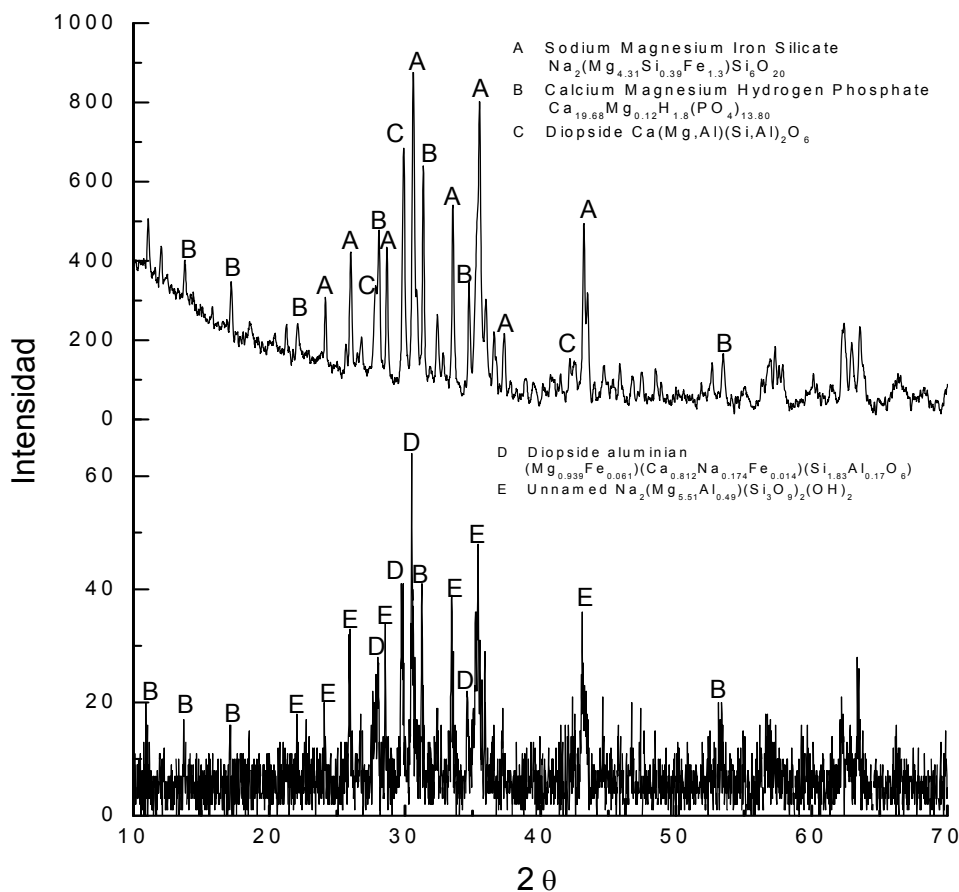


Figura 22. Patrones de DRX del material correspondiente al sistema $5\text{SiO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{MgO}$ (parte inferior: precursor y parte superior: después de T. T)

En la figura 23 se muestra la micrografía por MEB donde se distinguen pequeños cristales de hábito circular formando aglomerados de mayor tamaño, cuya composición predominante obtenida por EDS se muestra en la Tabla XI observándose homogeneidad en el material ya que las dos zonas marcadas presentan los mismos óxidos en proporciones semejantes.

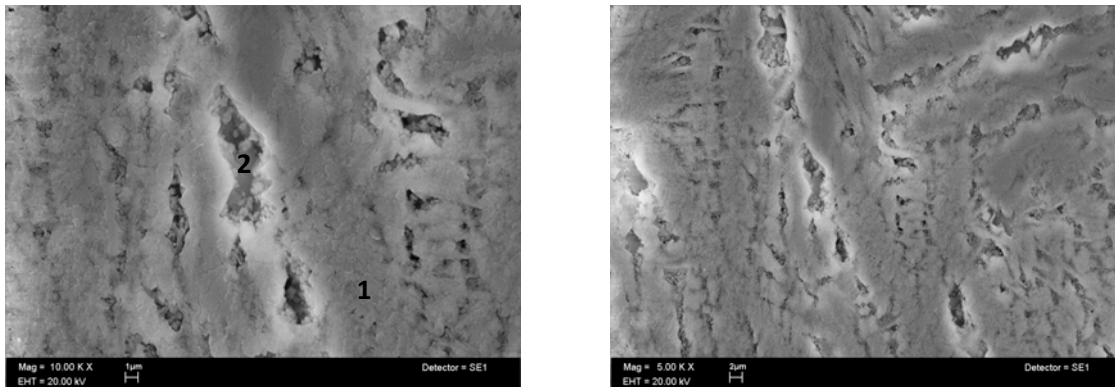


Figura 23. Micrografías por MEB del vitrocerámico precursor bajo el sistema $5\text{SiO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{MgO}$.

Tabla XI. Análisis químico por EDS del material precursor (%W)

	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	17.62	19.42	2.82	17.36	14.48	12.66	3.36
2	18.13	21.63	4.28	14.62	10.88	6.26	1.8

Recubrimientos

Primer tratamiento térmico

Como se observa en la figura 24 al aplicar el primer tratamiento térmico al material utilizado como recubrimiento es posible identificar agregados cristalinos de tipo acicular formados por la unión de unos cuantos cristales con hábito hexaédrico (aguja), también se identifica la presencia de varios cristales de hábito circular de tamaño mucho menor a una micra que a su vez se depositan sobre los agregados aciculares.

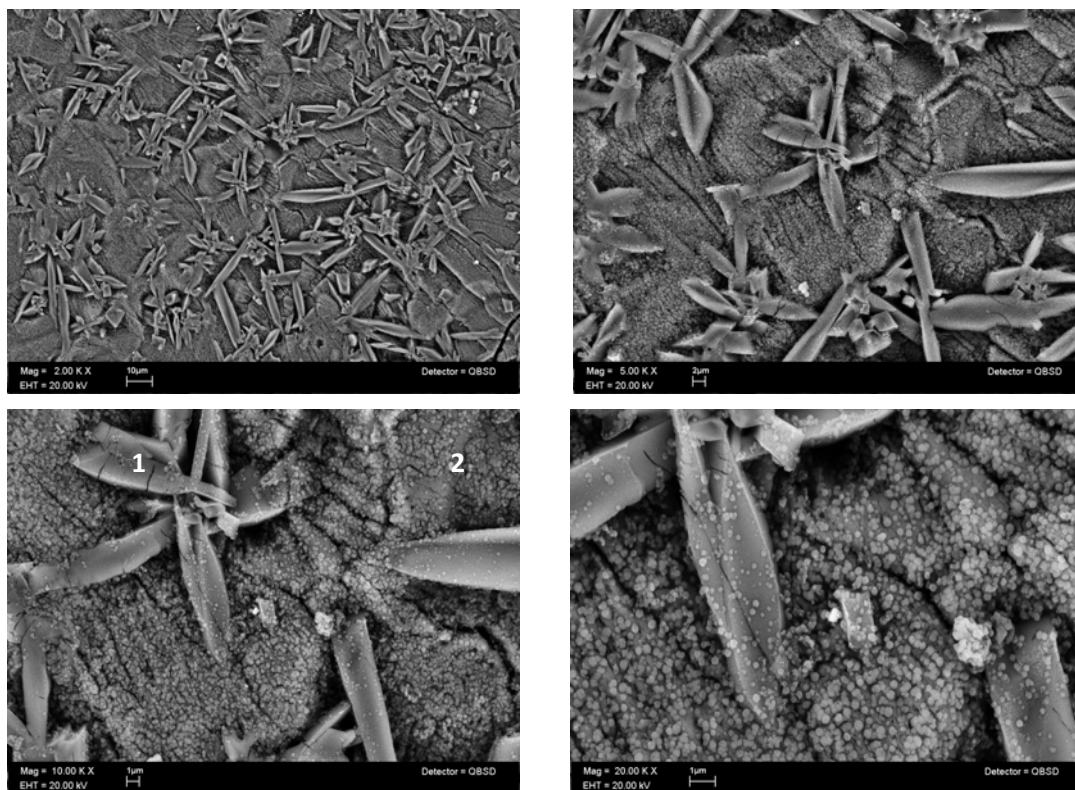


Figura 24. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 1er. tratamiento térmico bajo el sistema $5\text{SiO}_2\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{MgO}$.

El análisis por EDS (Tabla XII) indica que los cristales en forma de aguja son ricos en óxidos de calcio, fosforo y silicio, y en menor proporción se encuentran MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂ y Na₂O; mientras que en la zona formada en su mayoría por pequeños cristales de hábito circular la proporción de SiO₂ disminuye considerablemente y la presencia de CaO y P₂O₅ se ve favorecida, confirmando así la presencia de por lo menos dos fases distintas en el material resultante.

Tabla XII. Análisis por EDS del recubrimiento después del 1er. T.T. (%W)

	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O
1	24.3	11.8	15.3	7.8	6.6	3.4	2.0	1.5
2	37.8	2.2	28.4	3.1	4.0	-	-	1.6

Segundo tratamiento térmico

Al aplicar el segundo tratamiento térmico los agregados aciculares comenzaron a fundirse, es decir, las fases cristalinas se re-disuelven, se observa menor cantidad de cristales de hábito circular (cuyo tamaño es aproximadamente de 200 nm) y aumenta la presencia de zonas de material fundido sobre las cuales se depositan estos últimos (figura 25). El análisis por EDS de los cristales identificados con el número 1 muestra que al igual que con el primer tratamiento térmico los óxidos de calcio y fosforo son los que se encuentran en mayor proporción, destacando un aumento en la concentración de estos de aproximadamente un 5%. En la zona marcada con el número 2 sobresale el aumento en la

proporción de P_2O_5 en casi un 15% comparado con el primer tratamiento térmico (Tabla XIII)

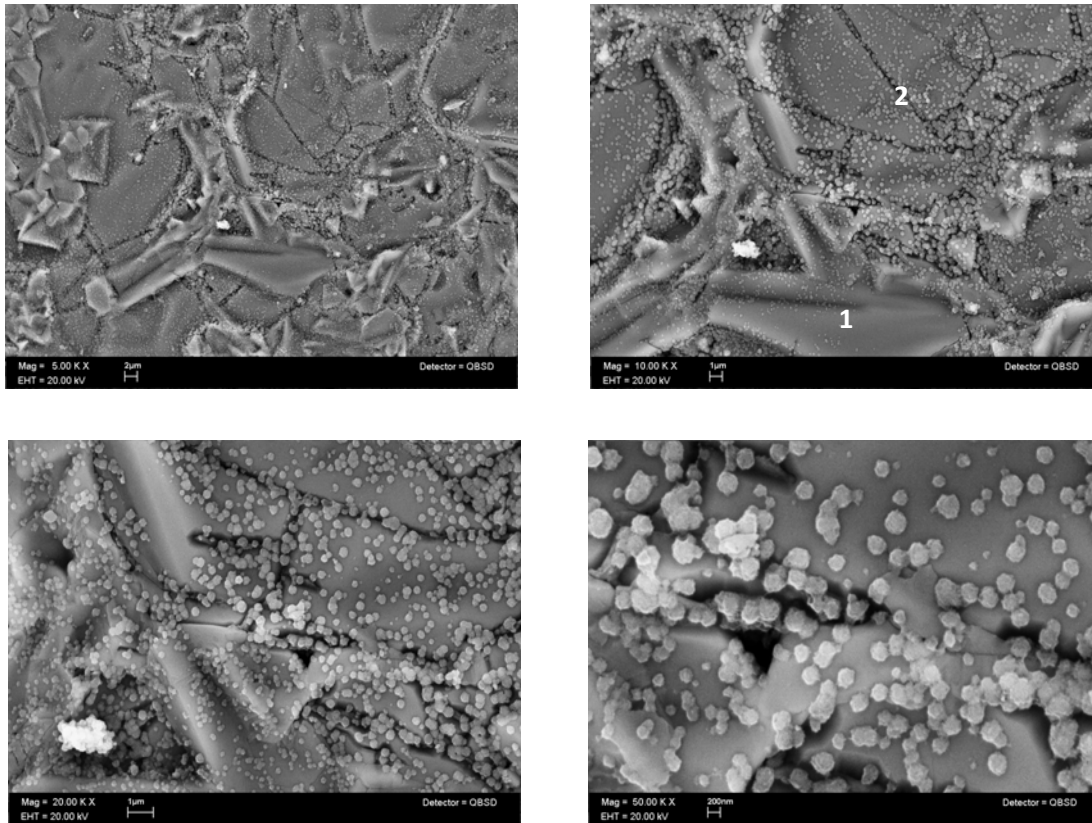


Figura 25. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 2do. tratamiento térmico bajo el sistema $5SiO_2-2Al_2O_3-2MgO$.

Tabla XIII. Análisis por EDS del recubrimiento después del 2do. T.T. (%W)

	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O
1	28.7	10.9	20.1	8.2	6.2	1.6	0.8	1.2
2	39.0	-	43.6	3.8	-	-	-	2.6

Comparación entre tratamiento térmico aplicado bajo un sistema cerrado y un sistema por lotes

La figura 26 muestra el difractograma del recubrimiento obtenido bajo un tratamiento térmico cerrado (parte inferior) y el correspondiente al material al que se le aplicó tratamiento térmico por lotes (parte superior)

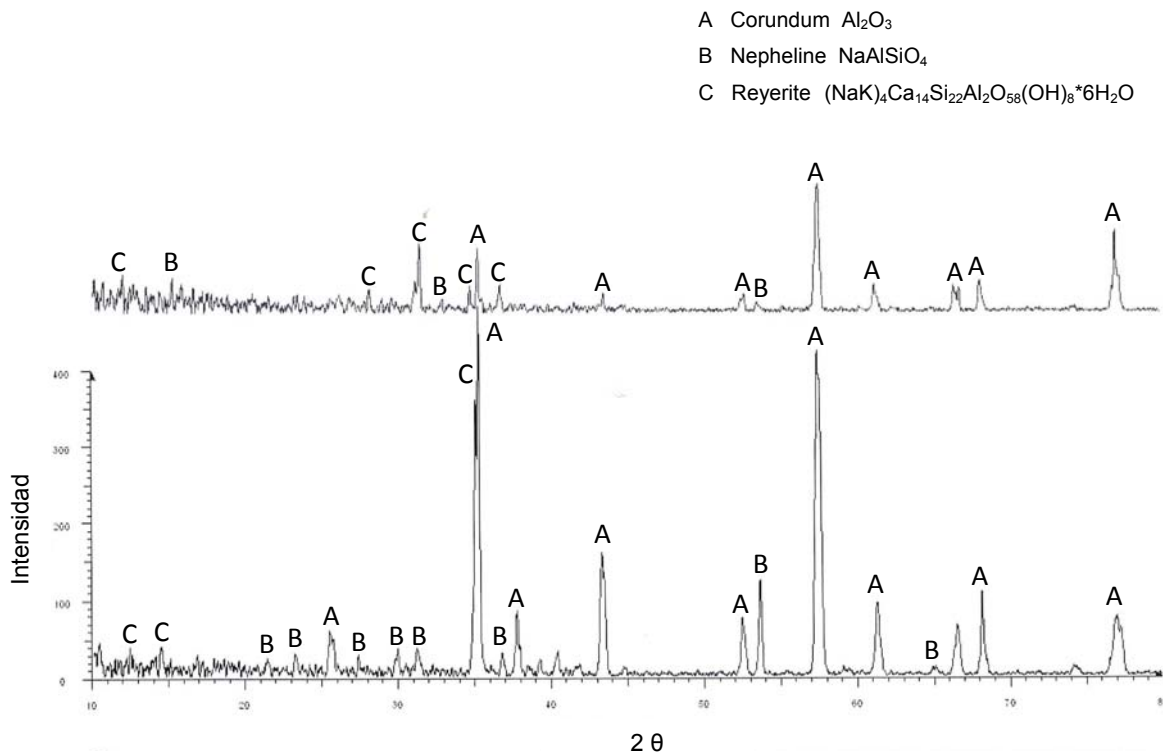


Figura 26. Patrones de DRX del recubrimiento correspondiente al sistema $5SiO_2-2Al_2O_3-2MgO$ (parte inferior: ciclo completo y parte superior: en dos T.T a $5^\circ C/min.$)

En ambos casos se observan fases muy definidas en comparación con el tratamiento realizado por lotes a una velocidad de $2^\circ C$ por minuto; predominan corundum, nepheline y reyerite; siendo la primera de tipo óxido, estructura trigonal y dureza de 9, nepheline es de

tipo silicato, estructura hexagonal y dureza entre 5.5 y 6, mientras que reyerite presenta menor dureza (3-4).

En el material obtenido bajo un sistema por lotes se distinguen pequeños cristales de hábito circular cuyo tamaño es de orden nanométrico (200nm) sobre material fundido, destaca también la presencia de fracturas a lo largo del material (figura 27).

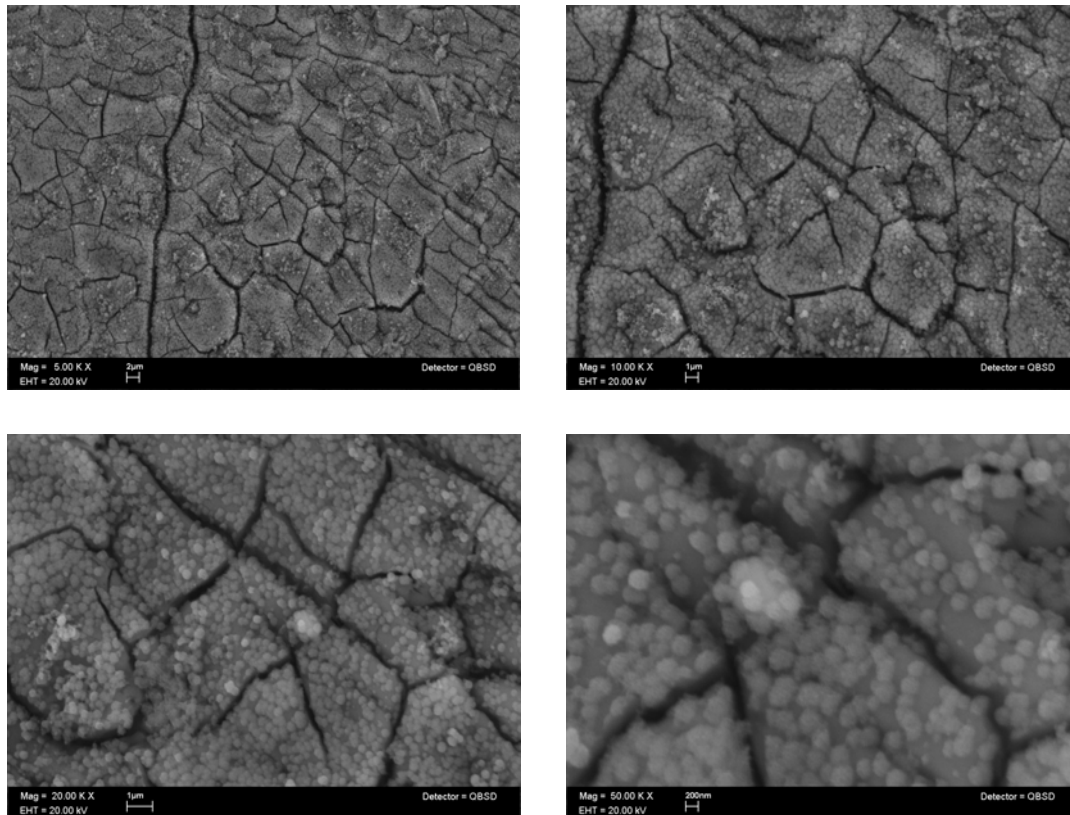


Figura 27. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido dos tratamientos térmicos a velocidad de 5°C/min. bajo el sistema $5\text{SiO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{MgO}$.

IV. 4. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Precursores

Las fritas obtenidas presentan varios núcleos de cristalización sobre la superficie con crecimiento dendrítico, predomina la coloración naranja con zonas de mayor y menor intensidad reflejando así la heterogeneidad en las fases presentes (figura 28).

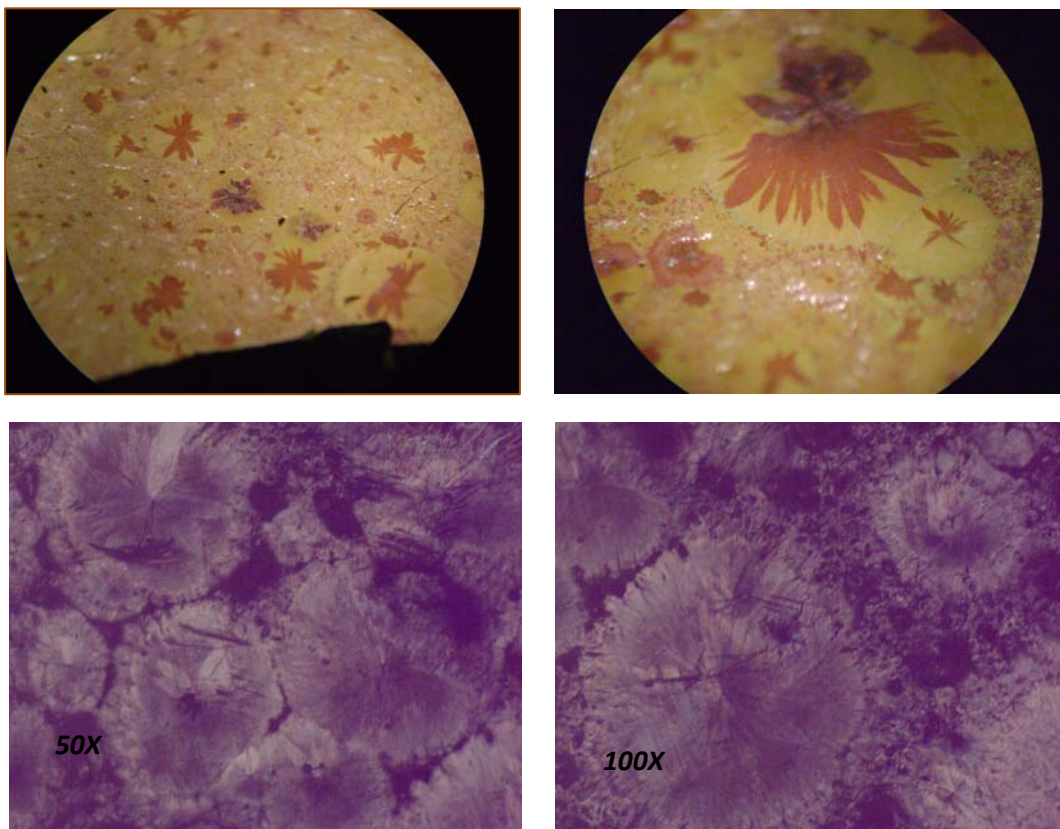


Figura 28. Imágenes en microscopio óptico de la frita correspondiente al sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

En la figura 29 se observa que el vitrocerámico precursor (abajo) presenta en su mayoría fases cristalinas de tipo silicato (albite, dachiardite, muscovite, vesuvianite y gehlenite) con sistemas poco ordenados y dureza relativamente baja sobretodo dachiardite (4) y muscovite (2.5); después del tratamiento térmico se identifica la presencia de fases cristalinas con estructura más estable (trigonal) y con mayor dureza como la wihitlockite (5) y corundum (9); además predomina leucita y diposide ferroan, ambas de tipo silicato y dureza aproximada a 6 en la escala de Mohs.

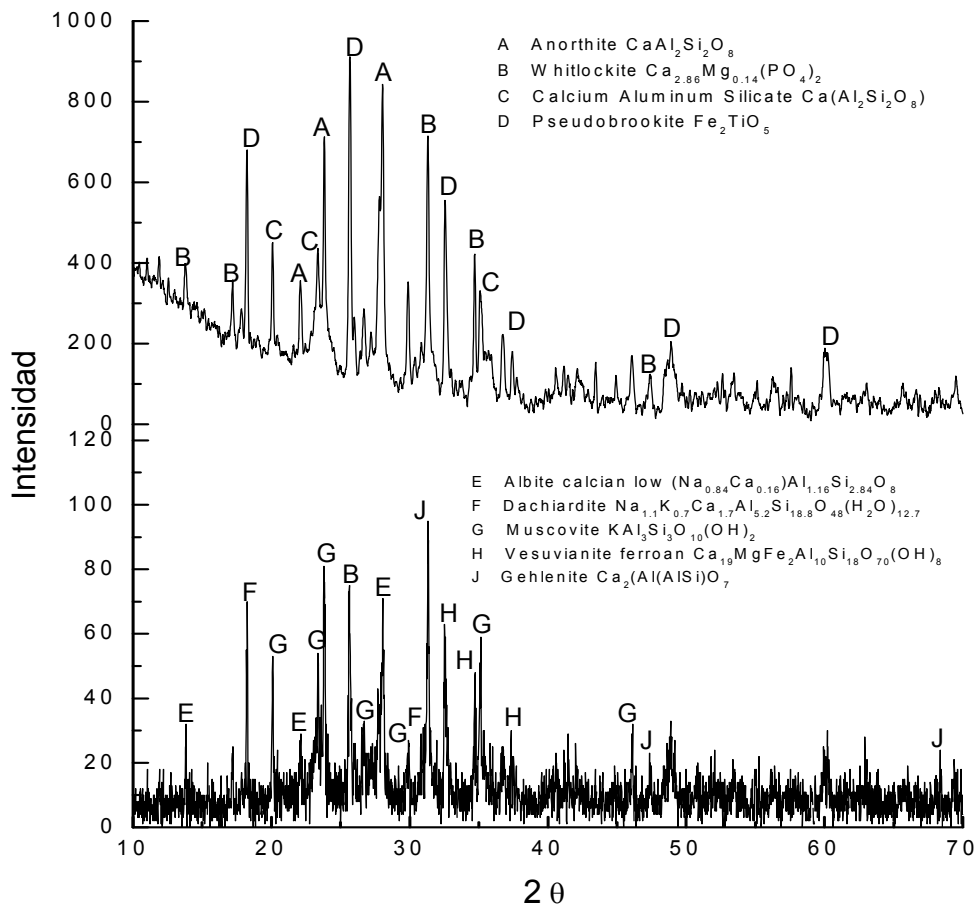


Figura 29. Patrones de DRX del material correspondiente al sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (parte inferior: precursor y parte superior: después de T. T).

El análisis por MEB muestra el desarrollo de pequeños cristales de habito circular (cuyo tamaño es menor a 1 μm) agrupados formando aglomerados que se depositan en la superficie de otros cristales en forma de aguja de mayor tamaño (figura 30), en la Tabla XIV se puede observar la composición global del material obtenida por EDS destacando la proporción de SiO_2 , CaO y Al_2O_3 .

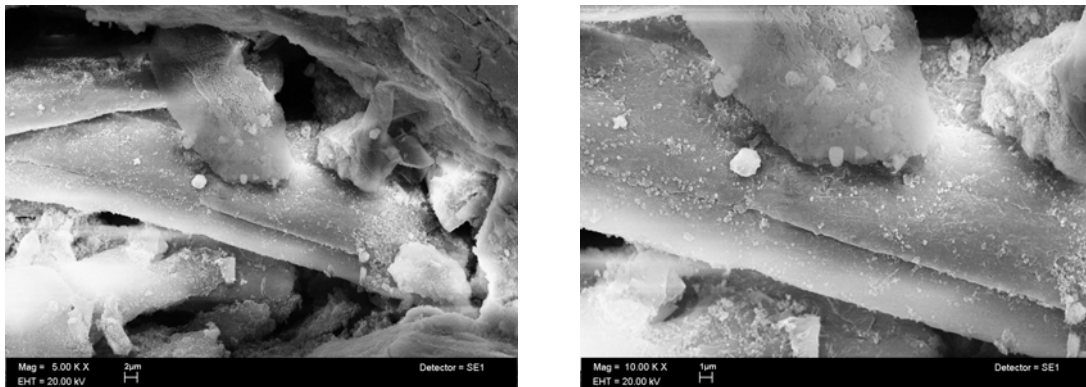


Figura 30. Micrografía por MEB del vitrocerámico precursor bajo el sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

Tabla XIV. Análisis químico por EDS del material precursor (%W)

	CaO	SiO₂	P₂O₅	MgO	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	Na₂O	K₂O
Global	15.82	23.08	7.6	1.46	14.94	8.19	6.46	1.84	0.65

Recubrimiento

Primer tratamiento térmico

La figura 31 muestra las micrografías electrónicas de barrido de los materiales obtenidos al recubrir un sustrato cerámico con la mezcla correspondiente al sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Se puede observar que después de someter a los materiales al primer tratamiento térmico predominan cristales de hábito circular (tamaño aproximado de $2\mu\text{m}$) de composición rica en óxidos de calcio y fósforo, también se identifican zonas de material fundido de composición heterogénea (Tabla XV).

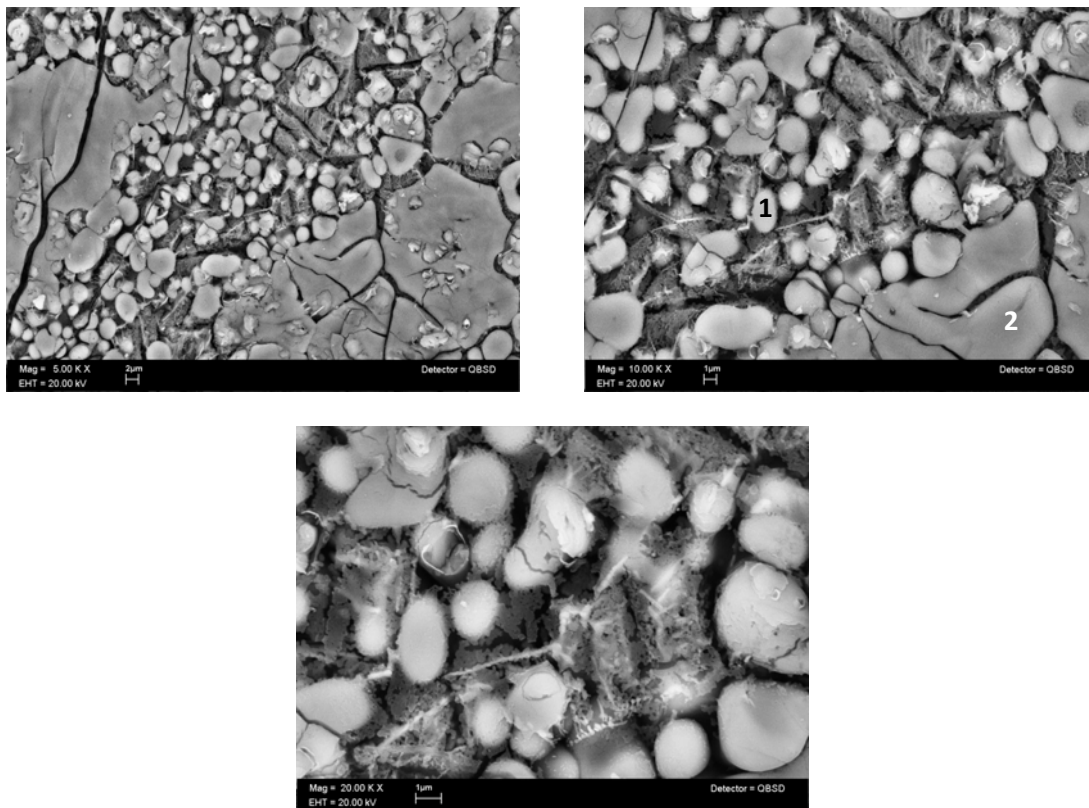


Figura 31. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 1er. Tratamiento térmico bajo el sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

Los cristales de hábito circular observados en la figura 31 e identificados con el número 1 están compuestos en su mayoría por óxidos de calcio y fosforo, en cambio, las zonas de material fundido identificadas con el número 2 presentan menor proporción de estos óxidos ya que también contienen cantidades importantes de SiO₂, Al₂O₃ además de incorporar Fe₂O₃ y K₂O (Tabla XV).

Tabla XV. Análisis por EDS del recubrimiento después del 1er. T.T. (%W)

	CaO	SiO₂	P₂O₅	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	Na₂O	K₂O
1	44.7	0.7	43.6	1.6	-	-	2.2	-
2	30.1	14.3	30.6	9.2	4.3	1.4	4.4	3.4

Segundo tratamiento térmico

La figura 32 muestra que aplicar el segundo tratamiento térmico favorece el crecimiento de cristales de mayor tamaño de tipo hexaédrico en cuya composición predominan óxidos de calcio y fosforo (Tabla XVI) al igual que en los cristales de hábito circular observados en el primer tratamiento térmico; también se identifican cristales de tipo laminar de longitud importante en los que el óxido de aluminio es el componente principal pero que también incluyen pequeñas cantidades de CaO, SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂ y Na₂O, destacando la ausencia de P₂O₅.

Tabla XVI. Análisis por EDS del recubrimiento después del 2do. T.T. (%W)

	CaO	SiO₂	P₂O₅	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	Na₂O
1	44.6	1.0	46.6	1.2	-	-	-
2	5.9	1.1	-	43.1	5.6	4.9	6.6

Es importante mencionar que después de aplicar el segundo tratamiento térmico tiende a disminuir la proporción de zonas de material fundido, es decir, se logra favorecer el desarrollo de cristales ya que resulta evidente que los cristales hexaédricos (su tamaño es mayor a $2\ \mu\text{m}$) provienen de los cristales de hábito circular observados en el primer tratamiento térmico.

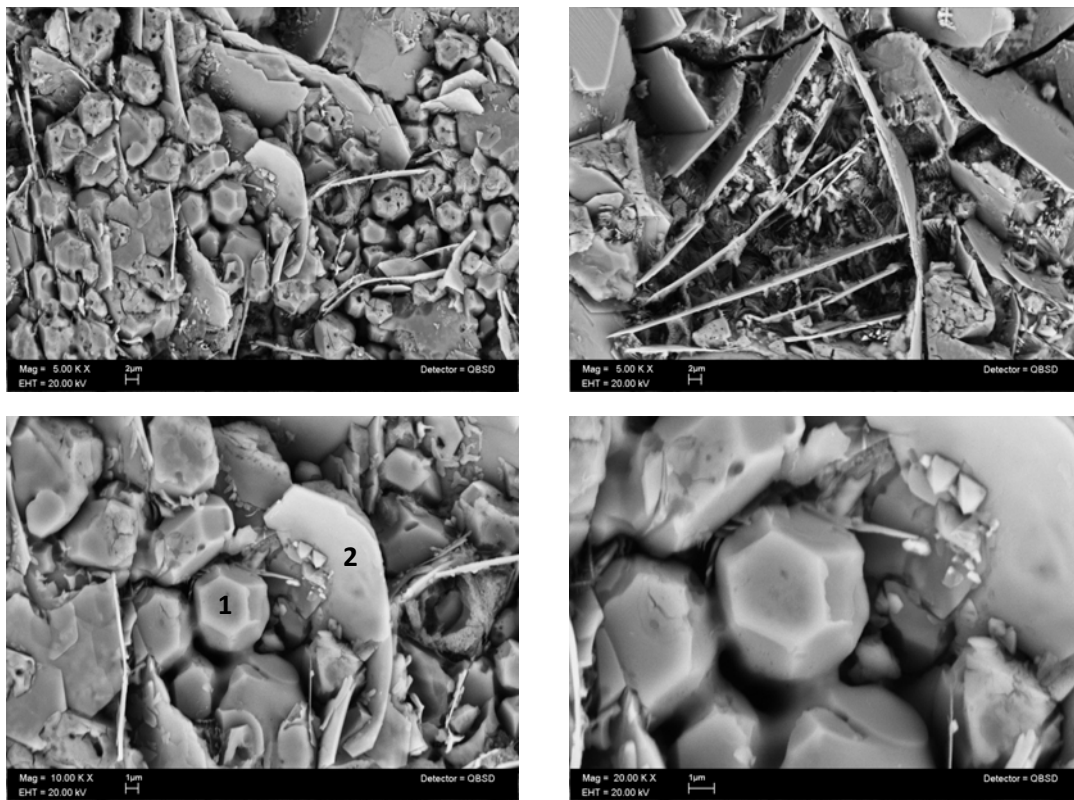


Figura 32. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido al 2do. tratamiento térmico bajo el sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

Comparación entre tratamiento térmico aplicado bajo un sistema cerrado y un sistema por lotes

Los recubrimientos elaborados bajo un tratamiento térmico cerrado incluyen en su composición mineralógica fases cristalinas de tipo silicato como anorthite y nepheline además de corundum de tipo óxido (figura 33 parte inferior). Por otra parte, el utilizar un tratamiento térmico por lotes favorece la presencia de Gibbsite de estructura monoclinica, anorthite y corundum.

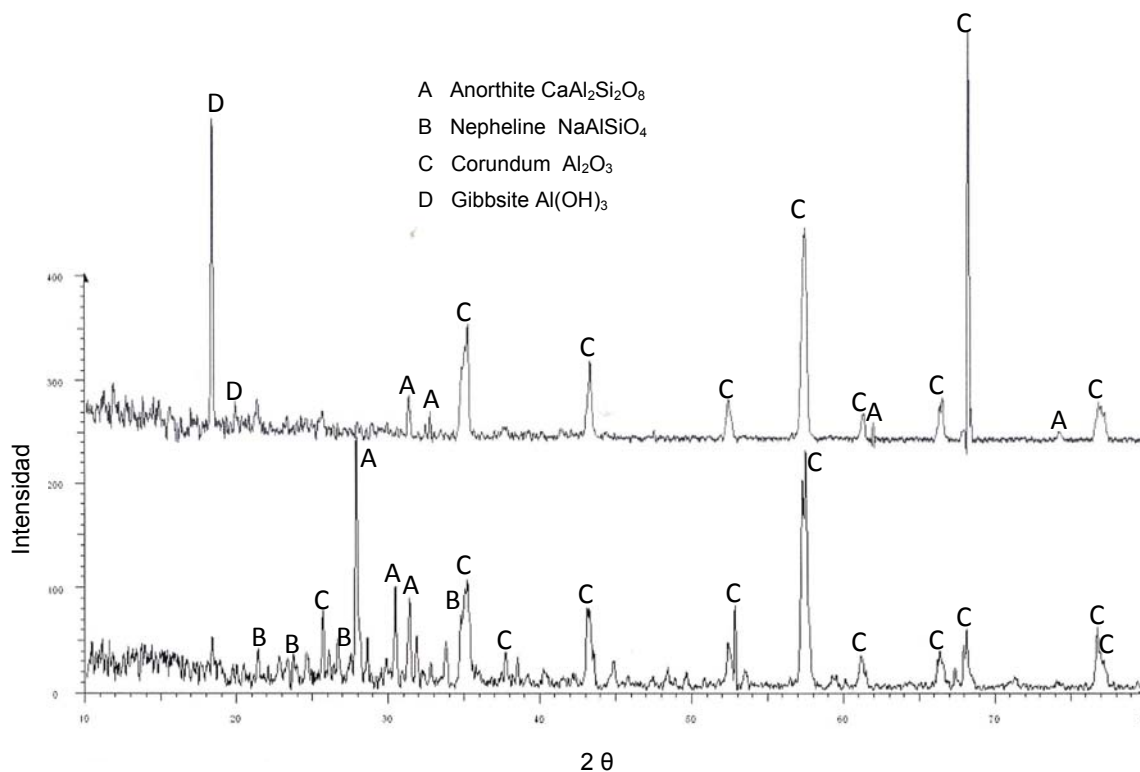


Figura 33. Patrones de DRX del recubrimiento correspondiente al sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (parte inferior: ciclo completo y parte superior: en dos T.T a $5^\circ\text{C}/\text{min.}$)

En la micrografía número 34 se observa que al elaborar el recubrimiento vitrocerámico bajo un tratamiento térmico de sistema cerrado favorece el desarrollo de cristales grandes de hábito hexagonal (mayores de 10 μm) perfectamente definidos y en menor proporción pequeños cristales de hábito circular (menores a 1 μm) que pueden formar aglomerados o depositarse sobre la superficie de los cristales hexagonales.

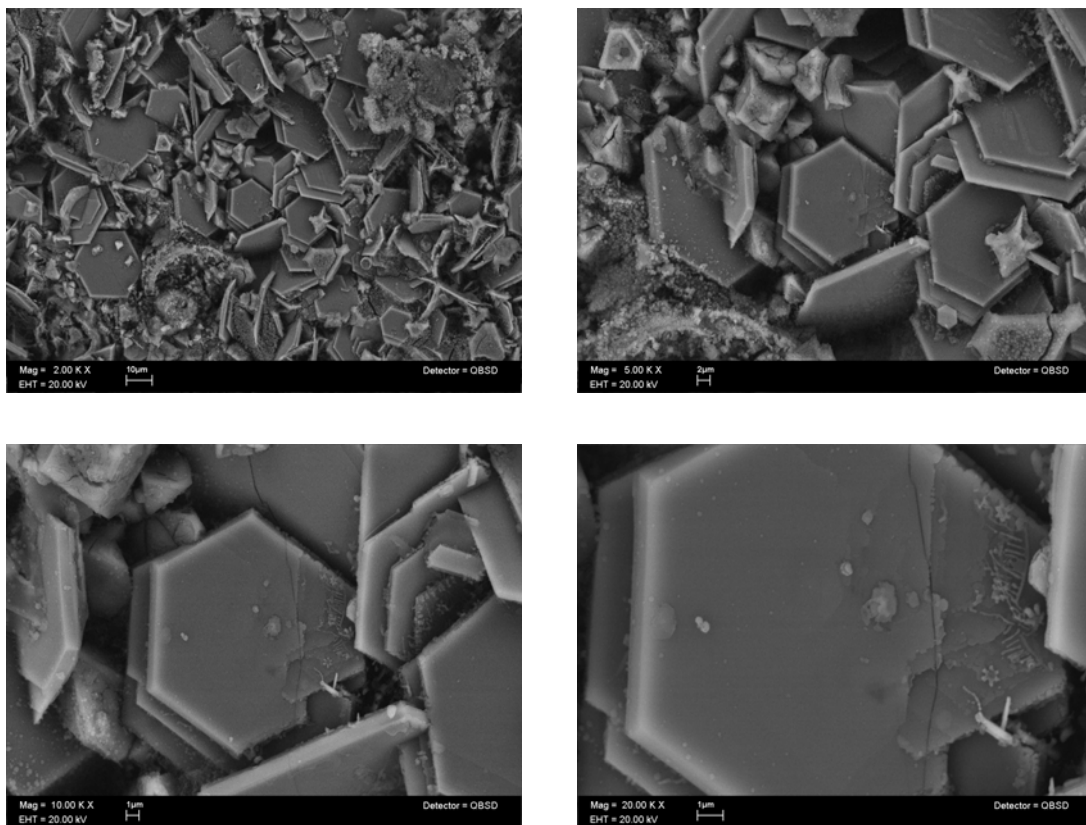


Figura 34. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido a tratamiento térmico de sistema cerrado bajo el sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

En contraste, al aplicar el tratamiento térmico por lotes se observa un aumento en la proporción de cristales de hábito circular (de orden nanométrico) que forman aglomerados de tipo helecho o se depositan sobre la superficie de cristales de hábito hexagonal (figura 35).

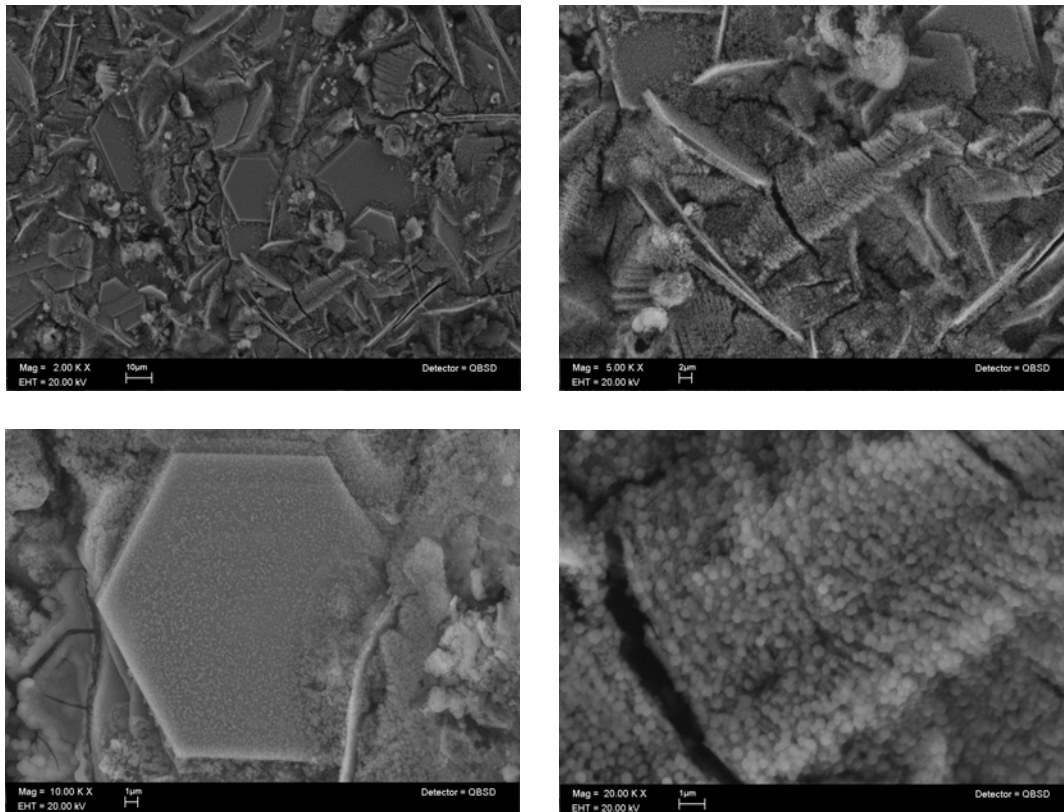


Figura 35. Micrografías por MEB del recubrimiento vitrocerámico sometido dos tratamientos térmicos a velocidad de 5°C/min. bajo el sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

Discusión

En la tabla XVII se agrupan los resultados obtenidos por EDS (composición química) y DRX (fases cristalinas presentes) de los recubrimientos vitrocerámicos en cada uno de los tratamientos térmicos aplicados.

El aplicar tratamiento térmico al material precursor en todos los sistemas se observa la disminución en la pluralidad de las fases cristalinas presentes además de un aumento en la intensidad de los picos correspondientes, predominan estructuras cristalinas de sistemas ordenados y dureza elevada, la fase vítrea tiende a disminuir debido al aumento en la cristalización del material.

Una vez aplicada la mezcla de material vitrocerámico y fundente en una proporción 70:30 como recubrimiento sobre un sustrato cerámico se observa el crecimiento de aglomerados cristalinos de hábito acicular correspondientes a diopside en el sistema $5\text{SiO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{MgO}$ además de cristales de menor tamaño de hábito circular; mientras que en el sistema $2\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ se observa una mayor diversidad de estructuras cristalinas destacando cristales de hábito circular y fase fundida de gran tamaño. Al aplicar el segundo tratamiento térmico se favorece el crecimiento de cristales de mayor tamaño en el sistema $2\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ destacando cristales de tipo hexagonal; por el contrario las fases cristalinas presentes en el sistema $5\text{SiO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{MgO}$ se redisuelven generando aumento de zonas fundidas. En el sistema $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ al aplicar el segundo tratamiento térmico se favorece el desarrollo de cristales de hábito circular, mientras que el sistema $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$ después de aplicar el primer tratamiento térmico presenta heterogeneidad

en el tipo de cristales ya que se identifican de tipo copo, agujas, circulares y zonas de material fundido; como consecuencia del segundo tratamiento térmico se redisuelven las fases presentes observándose aumento en las zonas de material fundido.

Al observar los resultados obtenidos por DRX en los materiales elaborados bajo un tratamiento térmico de sistema cerrado y por lotes, en los 3 sistemas en los cuales se aplicó, se identifica la presencia de corundum, fase cristalina de tipo óxido, estructura trigonal y dureza de 9 en la escala de Mohs y nepheline, de tipo silicato, estructura hexagonal y dureza de 6 en la escala de Mohs. El análisis por MEB refleja el gran efecto que ejerce la velocidad de calentamiento y enfriamiento en el proceso de cristalización ya que trabajar bajo un tratamiento térmico de sistema cerrado a una velocidad de 5°C/min. favorece el desarrollo de cristales muy definidos de tipo hexagonal en el sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ los cuales en el sistema abierto se ven acompañados de cristales de hábito circular, es decir, hay mayor diversidad en los cristales presentes.

Tabla XVII. Composición química y fases mineralógicas presentes en los recubrimientos VC

		Composición química (%W)										
	Tratamiento Térmico	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	ZnO	K ₂ O	Fases Minerales
VC-1	Primero	24.3	19.68	15.3	7.74	6.57	3.44	1.97	1.53	-	-	Diopside aluminian, anorthite, akermanite-gehlenite
	Segundo	28.71	18.22	21.0	8.27	6.25	1.63	0.76	1.2	-	-	Diopside, sodium magnesium iron silicate
	Sistema cerrado	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	Corundum, nepheline, reyerite
	Sistema por lotes	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	Corundum, nepheline, reyerite
VC-2	Primero	44.74	1.22	43.63	-	1.66	-	-	2.27	-	-	Gehlenite, muscovite dachiardite, albite vesuvianite ferroan,
	Segundo	44.69	1.71	46.56	-	1.27	-	-	-	-	-	Anorthite, corundum whitlockite, pseudobrookite
	Sistema cerrado	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	Anorthite, nepheline, corundum
	Sistema por lotes	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	Corundum, gibbsite, Anorthite

VC-3	Primero	14.8	0.84	10.15	2.34	1.78	41.2	7.9	5.8	-	-	Nepheline, diopside sodian, sodium magnesium silicate, albite
	Segundo	23.2	1.6	13.2	1.0	2.8	19.8	5.6	-	3.2	-	Nepheline, diopside ferroan, sodium calcium, iron phosphate
VC-4	Primero	20.7	4.2	-	-	28.2	13.7	12.1	-	5.1	-	Diopside ferroan, sodium iron oxide, mullite
	Segundo	24.6	0.4	11.3	-	17.8	3.1	0.8	5.0	-	2.8	Leucite, diopside ferroan, whitlockite
	Sistema cerrado	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	Corundum, aluminium oxide
	Sistema por lotes	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	Corundum, nepheline, aluminium oxide

* Resultados no obtenidos al hacer el análisis

V. CONCLUSIONES

La incorporación de residuos industriales en materiales vitrocerámicos con fines de recubrimiento es una opción viable para reutilizar los biosólidos generados del tratamiento biológico del agua residual y los residuos del proceso de anodizado. A partir del análisis químico de los biosólidos por fluorescencia de rayos X se determina la composición idónea para los sistemas en estudio incorporando los lodos de anodizado como sustituto de Al_2O_3 .

Al someter a los vitrocerámicos precursores a un tratamiento térmico adicional se observa que las fases cristalinas resultantes pertenecen a sistemas más ordenados y con mayor grado de dureza que los correspondientes a sus precursores donde observó gran diversidad de fases.

Al recubrir sustratos cerámicos con los materiales vitrocerámicos elaborados se aplica el tratamiento térmico, en una primera opción, a una velocidad de 2°C por minuto, con lo cual se obtienen materiales con estructuras cristalinas definidas sobre todo en los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, $5\text{SiO}_2\text{-2Al}_2\text{O}_3\text{-2MgO}$ y $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ en un primer tratamiento térmico. El aplicar el segundo tratamiento térmico favorece el crecimiento cristalino en los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ y $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ donde las estructuras cristalinas se vuelven más definidas, sin embargo, en los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$ y $5\text{SiO}_2\text{-2Al}_2\text{O}_3\text{-2MgO}$ los cristales se redisuelven generando un aumento en el material fundido.

El efecto en la velocidad de calentamiento y enfriamiento durante el tratamiento térmico se puede analizar en el sistema cerrado y por lotes donde se utilizó una velocidad

de 5°C por minuto. En ambos casos predominan fases cristalinas de estructura ordenada y dureza elevada como corundum en los sistemas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$, $5\text{SiO}_2\text{-2Al}_2\text{O}_3\text{-2MgO}$ y $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, la cual no se encontró en los otros tratamientos. El sistema cerrado permite obtener estructuras cristalinas más definidas en comparación con el sistema abierto sobre todo en el sistema $2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

El tratamiento térmico bajo un sistema cerrado a una velocidad de 5°C por minuto se perfila como una opción recomendable ya que permite disminuir el tiempo de elaboración a la vez que disminuye el gasto energético generado en la elaboración.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. Enciclopedia didáctica Kirt-otmer.
2. Shackelford James F. Ciencia de materiales para ingenieros, Ed. Pearson Educación (3era edición),1995.
3. Betejtin, A., Curso de Mineralogía, editorial Pueblo y Educación, La Habana, 1987.
4. McMillan, P. W., Glass-Ceramics, editorial Academic Press, (2ª edición), New York, London, 1979. pp. 125-146
5. C. Ferreira, A. Ribeiro, L. Ottosen (2003). Possible applications for municipal solid waste fly ash. Journal of Hazardous Materials B96, pp. 201-216.
6. Mari, Eduardo A., Los Materiales Cerámicos, Ed. Alsina, Buenos aires, Argentina.
7. Fernández Navarro, J. Ma., El Vidrio, Consejo Superior De Investigaciones Científicas, (2ª edición), Madrid.
8. Stookey, S. D.: History of the de development of Pyroceram., Resarch Manag., 1958 1, 155-163.
9. 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
10. Stmad, Z.; “Glass-Ceramic Materials”, Ed. Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokio, 1986, pp.167-174.

11. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua y Red Iberoamericana de Potabilización y Depuración de Agua, Centro Interamericano de Recursos del Agua, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del estado de México. "Tratamiento, disposición y aprovechamiento de lodos residuales" 2005.
12. Norma Oficial Mexicana, NOM-004-SEMARNAT-2002, Protección Ambiental.- Lodos y Biosólidos, la cual enlista las especificaciones y límites máximos permisibles de contaminantes para su aprovechamiento y disposición final.
13. Censo INEGI 2005.
14. Análisis proporcionado por la Comisión Estatal de Servicios Públicos de Tijuana en 2007.
15. M.J. Ribeiro, J.A. Labrincha, Properties of sintered mullite and cordierite pressed bodies manufactured using Al-rich anodizing sludge. *Ceramics International* 34, 2008.
16. Askeland, Donald R., *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, International Thomson Editores (3^a edición), México, 1998.
17. NOM-052-SEMARNAT-1993
18. Haro Vázquez Ma. Pilar, *Materiales cerámicos elaborados con biosólidos y residuos industriales inorgánico*, Tesis Doctoral, UABC, 2008
19. Vargas Cuevas, J.C., Hernández Montiel O.A., *Obtención de subproductos de aluminio a partir de lodos del proceso de anodizados*, Tesis Licenciatura, UABC, 2007.

20. M. Nuernberg Sartor, S. Leite Correia, D. Hotza, A.M. Segadães, J.A. Labrincha and A.P. Novaes de Oliveira; Aluminum Anodizing Sludge Used to Fabricate Engobes, Glazes and Frits, *American Ceramic Society Bulletin*, 2008, *Vol. 87, No. 5*, 9201-9208.
21. Yacamán M.J., Reyes J., *Microscopía Electrónica, una visión del microcosmos*. Fondo de Cultura Económica, México 1995.
22. Ma. P. Haro Vázquez, B.C. Alcántar Vázquez, E.G. Carrillo Cedillo, Ma. E. Villafuerte Castrejón and G.C. Diaz Trujillo, Glass-Ceramics Manufacturing from Sludge and Anodized Waste, *American Ceramic Society Bulletin*, 2008, *Vol. 87, No.1*, 50-52.
23. Raupp- Pereira F., Ball R.J., et al., New waste based clinkers: Belite and lime formulations. *Cement and Concrete Research* 38 (2008). pp. 511-521.
24. R.R. Menezes, et al., Optimization of waste content in ceramic tiles using statistical design of mixture experiments. *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 3027-3039.
25. Ribeiro M.J., Blackburn S., Labrincha J.A.; Single screw extrusion of mullite-based tubes containing Al-rich anodising sludge. *Ceramics International*, 2008.
26. Alvarez-Ayuso E.; Approaches for the treatment of waste streams of the aluminium anodizing industry. *Journal of Hazardous Materials*, 2008.
27. Farinha A.R., Ribeiro J.B., et al.; Shock activation of α -alumina from calcinated Al-rich sludge. *Ceramics International*, 2008.

28. Mitchell Brian S.; An introduction to materials engineering an science for chemical and materials engineers. Wiley-Interscience, Canada, 2004.
29. Scholze Horst; Glass Nature, structure and properties. Springer-Verlag, 1991.
30. Rawson Harold, Properties and applications of glass. Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.

