

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA



**INCORPORACIÓN DE RESIDUOS DE INGENIO
AZUCARERO EN MATERIALES CERÁMICOS**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

IQ. JOSÉ LUIS VILLEGAS CHÁVEZ

Tijuana, B. C.

Enero 2013

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

FOLIO No. 091

Tijuana, B. C., a 15 de enero de 2013

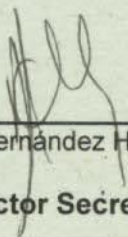
C. JOSE LUIS VILLEGAS CHÁVEZ
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

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

Es propuesto, por el C. Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo
quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al
tema "INCORPORACIÓN DE RESIDUOS DE INGENIO AZUCARERO EN MATERIALES
CERÁMICOS ".

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

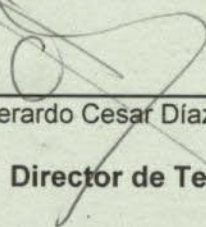
- I.- RESUMEN
- II.- INTRODUCCIÓN
- III.- HIPÓTESIS
- IV.- JUSTIFICACIÓN
- V.- OBJETIVOS
- VI.- METAS
- VII.- IMPACTOS
- VIII.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS
- IX.- MATERIALES
- X.- RESULTADOS
- XI.- CONCLUSIONES
- XII.- FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN
- XIII.- BIBLIOGRAFÍA


Q. Noemí Hernández Hernández

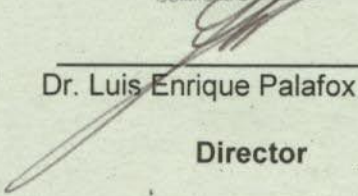
Sub-Director Secretario



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA


Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo

Director de Tesis


Dr. Luis Enrique Palafox Maestre

Director

DEDICATORIA

La presente tesis profesional se la dedico a Dios y a la Virgen de Guadalupe por darme la oportunidad de permitirme cumplir una meta más en mi vida y así dar un paso más como persona.

A mis padres y hermanos por que en todo este tiempo me han brindaron su apoyo para que siguiera adelante y que por ningún motivo me diera por vencido, porque gracias a sus palabras de aliento todo el tiempo me estuvieron motivando para que fuera escalando y superándome día con día en mi formación.

AGRADECIMIENTOS

En primera instancia le extiendo un agradecimiento a la Universidad Autónoma De Baja California en especial a la Facultad De Ciencias Químicas E Ingeniería, por ser la institución de logro desarrollar este proyecto de investigación.

Agradezco la confianza y el apoyo de mi director de tesis, Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo, para el desarrollo del presente trabajo y por brindarme la oportunidad de comenzar mi vida como investigador en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería. Por los mismos motivos estoy muy agradecido con la Dra. Cristina Castañón, por haber codirigido este trabajo y por la ayuda prestada, en especial en los momentos finales más duros, que es cuando más necesite de su apoyo.

De igual manera agradecer el apoyo brindado por el Instituto de Investigación en Materiales de la Universidad Autónoma Nacional de México, primeramente por abrirme las puertas para realizar una estancia de tres meses para llevar a cabo la caracterización de los materiales obtenidos, especialmente a Dra. Adriana Tejeda, Dr. José Chávez, Dr. Omar Novelo y C. Carlos Flores por el apoyo en la caracterización mineralógica (DRX) y caracterización morfológica (MEB y MFA).

Mi más sincero agradecimiento a mi novia, Arcelia Ángeles, por hacerme feliz todos los días, por su apoyo en todas las decisiones, personales y profesionales y por su ayuda, comprensión y paciencia en los momentos de estrés.

Quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que, directa o indirectamente, contribuyeron para el desarrollo de lo que es la Tesis.

Finalmente, agradezco el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

ÍNDICE

	Pág.
I. RESÚMEN	1
II. INTRODUCCIÓN	2
2.1 Problemática de la investigación	3
III. HIPÓTESIS	4
IV. JUSTIFICACIÓN	5
V. OBJETIVOS	7
5.1 Objetivo principal	7
5.2 Objetivos Específicos	7
VI. METAS	8
VII. IMPACTOS	9
7.1 Impacto Científico	9
7.2 Impacto Tecnológico	9
7.3 Impacto Ambiental	9
7.4 Impacto Social	9
7.5 Impacto Económico	9

VIII. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	10
8.1 Materiales	10
8.1.1. Clasificación de los materiales	10
8.2. Materiales cerámicos	10
8.2.1. Clasificación de los materiales cerámicos	11
8.2.2. Propiedades de las cerámicas	11
8.2.3. Aplicación de las cerámicas	11
8.2.4. Materias primas para la elaboración de cerámicas	12
8.2.4.1. Arcilla	12
8.2.4.2. Oxido de silicio (Sílice)	12
8.2.4.3. Feldespatos	13
8.3. Procesamiento de losetas (cerámicas tradicional)	13
8.4. Materiales Vitrocerámicos	16
8.4.1. Propiedades y aplicaciones de los materiales vitrocerámicos	18
8.4.2. Clasificación de los materiales vitrocerámicos	20
8.4.3. Materias primas utilizadas en la preparación de vitrocerámicos	22
8.4.3.1. Factores que determinan la estabilidad de los vitrocerámicos	24
8.4.3.2. La desvitrificación	26
8.5. Residuos generales en una industria azucarera	27
8.5.1. Etapas del proceso de extracción de azúcar	27
 IX. MATERIALES	 31
9.1. Investigación de formulaciones conforme a la identificación	31
9.2. Elaboración de materiales	31
9.2.1. Preparación de materiales cerámicos	32
9.2.2. Elaboración de materiales vitrocerámicos	34
9.3. Métodos	36
9.3.1. Parámetros físicos	36
9.3.1.1 Pérdida de peso	36
9.3.1.2. Pérdida de volumen (% compresión)	37

9.3.1.3. Densidad	37
9.3.1.4. Capacidad de absorción de agua	38
9.3.1.5 Dureza Shord	38
9.4. Caracterización mineralógica	39
9.4.1. Difracción de Rayos X	39
9.4.1.1. Ley de Bragg	40
9.5. Caracterización morfológica	41
9.5.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB)	41
9.5.2. Microanálisis de Rayos X por Dispersión de Energías (EDS)	43
9.5.3. Preparación de muestras para ser caracterizadas en MEB	44
9.5.3.1 Preparación de muestras no conductoras	44
9.6. Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)	45
X. RESULTADOS	48
10.1. Caracterización de cenizas	48
10.2. Materiales cerámicos	50
10.2.1. Propiedades físicas de Cerámicas tradicionales	51
10.2.2. Caracterización morfológica	53
10.2.2.1. Loseta a Base de ceniza de cachaza-Feldespatos	53
10.2.2.2. Loseta a Base de ceniza de caldera-Feldespatos	55
10.2.2.3. Loseta a Base de ceniza de partículas-Feldespatos	57
10.3. Materiales vitrocerámicos	59
10.3.1.1. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ (Si-Al-Mg-K-B)	59
10.3.1.2. Tratamiento I $900^\circ\text{C}/60\text{min.}+1000^\circ\text{C}/240\text{ min}$	59
10.3.1.1. Tratamiento II. $900^\circ\text{C}/30\text{min.}+1000^\circ\text{C}/240\text{ min}$	63
10.3.1.1. Tratamiento III. $900^\circ\text{C}/30\text{min.}+1050^\circ\text{C}/240\text{ min}$	64
10.3.2. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ (Si-Al-Mg-K-P)	66
10.3.2.1. Tratamiento I $900^\circ\text{C}/60\text{min.}+1000^\circ\text{C}/240\text{ min}$	66
10.3.2.2. Tratamiento II. $900^\circ\text{C}/30\text{min.}+1000^\circ\text{C}/240\text{ min}$	69
10.3.2.3. Tratamiento III. $900^\circ\text{C}/30\text{min.}+1050^\circ\text{C}/240\text{ min}$	70
10.3.2. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-TiO}_2$ (Si-Al-Mg-K-Ti)	71

10.3.2.1. Tratamiento I 900°C/60min.+1000°C/240 min	71
10.3.2.2. Tratamiento II. 900°C/30min.+1050°C/240 min	74
10.3.4. Sistema SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -MgO-K ₂ O-ZnO (Si-Al-Mg-K-Zn)	76
10.3.4.1. Tratamiento I 900°C/60min.+1000°C/240 min	76
10.3.4.2. Tratamiento II 900°C/30min.+1050°C/240 min	78
XI. CONCLUSIONES	81
11.1. Recomendaciones	82
XII. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	83
XIII. BIBLIOGRAFÍA	84

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	pág
1. Aplicaciones y propiedades de los materiales vitrocerámicos.	20
2. Esquema de la clasificación de tipos de nucleación.	23
3. Composición de los materiales cerámicos elaborados (% p/p).	33
4. Composición de materiales vitrocerámicos elaborados (% p/p).	34
5. Composición Química por Fluorescencia de Rayos X de las cenizas.	48
6. Elementos traza por Fluorescencia de Rayos X de las cenizas.	48
7. Propiedades físicas de los materiales cerámicos obtenidos.	52
8. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-B (%P).	60
9. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-B (%P).	65
10. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-P (%P).	67
11. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-P (%P).	71
12. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-Ti (%P).	73
13. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-Ti (%P).	75
14. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-Zn (%P).	77
15. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-Zn (%P).	80

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pág
1. Diagrama representativo de cristalización controlada.	17
2. Rutas del proceso Sol-Gel.	21
3. Ejemplos de nucleación homogénea.	25
4. Ejemplos de nucleación heterogénea.	25
5. Diagrama de flujo del proceso de extracción de azúcar.	30
6. Aspecto de la zona donde se han canalizado los residuos.	31
7. Residuos industriales de ingenio azucarera.	32
8. Diagrama de flujo para la elaboración de materiales Cerámicos.	35
9. Interferencias presentes en la interacción de un haz sobre una red cristalina.	41
10. Esquema que muestra la columna de electrones de un MEB.	43
11. Fotografía del sputtering.	45
12. Funcionamiento de un MFA en su interior.	46
13. Micrografías por la técnica de contacto y tapping.	47
14. Difractogramas (DRX) de las cenizas; a) Cachaza, b) Caldera, c) Partículas.	49
15. Losetas obtenidas, a) partículas, b) cachaza, c) caldera.	50
16. Micrografías por MEB de los materiales a base de Cachaza/Feldespatos.	55
17. Micrografías por MEB de los materiales a base de Caldera/Feldespatos.	57
18. Micrografías por MEB de los materiales a base de Partículas/Feldespatos.	59
19. Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-B 1000 °C.	60
20. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-B a 900 °C/60 min. + 1000 °C/240 min.	61
21. Micrografías FA del sistema Si-Al-Mg-K-B.	62
22. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-B a 900 °C/30 min. + 1000 °C/240 min.	63
23. Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-B a 1050 °C.	64
24. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-B a 900 °C/30 min. + 1050 °C/240 min.	65
25. Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-P a 1000 °C	66
26. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-P a 900 °C/60 min. + 1000 °C/240 min.	67
27. Micrografías FA del sistema Si-Al-Mg-K-P.	68

ÍNDICE DE FIGURAS (Continuación)

Figura		Pág
28.	Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-P a 900 °C/30 min. + 1000 °C/240 min.	69
29.	Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-P 1050 °C.	70
30.	Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-P a 900 °C/30 min. + 1050 °C/240 min.	71
31.	Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-Ti a 1000 °C	72
32.	Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-Ti a 900 °C/60 min. + 1000 °C/240 min.	72
33.	Micrografías FA del sistema Si-Al-Mg-K-Ti.	73
34.	Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-Ti a 1050 °C.	74
35.	Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-Ti a 900 °C/30 min. + 1050 °C/240 min.	75
36.	Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-Zn a 1000 °C	76
37.	Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-Zn a 900 °C/60 min. + 1000 °C/240 min.	77
38.	Micrografías FA del sistema Si-Al-Mg-K-Zn.	78
39.	Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-Zn a 1050 °C.	79
40.	Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-Zn a 900 °C/30 min. + 1050 °C/240 min.	80

ABREVIATURAS

SiO₂ : Óxido de Silicio.

Al₂O₃ : Óxido de Aluminio.

MgO : Óxido de Magnesio.

K₂O : Óxido de Potasio.

B₂O₃ : Óxido de Boro.

P₂O₅ : Pentóxido Fósforo.

TiO₂ : Óxido de Titanio.

ZnO : Óxido de Zinc.

Fe₂O₃ : Óxido Férrico.

CaO : Óxido de Calcio.

I. RESUMEN

La generación de residuos industriales va en aumento esto se refleja en el incremento de la contaminación ambiental. Una alternativa para el control de los contaminantes es por medio del encapsulamiento en matrices cerámicas, aprovechando al máximo los componentes inorgánicos, con estos materiales se busca eliminar algunos de los contaminantes que tanto daño le ocasionan al medio ambiente. Las cenizas obtenidas del proceso de calcinación de residuos generados en el ingenio azucarero de la ciudad de los Mochis, Sinaloa son ricas en SiO_2 y Al_2O_3 , bajo este criterio, se diseñó un sistema cerámico ternario; SiO_2 - Al_2O_3 -Feldespatos, donde se incorporan las cenizas del ingenio azucarero (cachaza, caldera y partículas volantes) como fuente sustituta de SiO_2 - Al_2O_3 , el tratamiento térmico aplicado a los sistemas fue continuo e intermitente, lo que permitió analizar los resultados de la composición mineralógica (Difracción de RX, EDS) y morfológica (MEB y MFA), se observa que los materiales presentaron elevada fase vítrea, estructuras cristalinas como: cuarzo, corundum, cristobalita, enstatita, microclina, rutilo, zircón, estas fases se generan al dopar los materiales con distintos fundentes.

II. INTRODUCCIÓN

En el proceso de extracción de jugo de caña se generan una serie de residuos de tipo sólidos inorgánicos que son dirigidos a zonas de confinamiento. Otros residuos de caña, cachaza que es generado durante la molienda, dado su composición es utilizado como abono en las tierras de cultivo de los mismos ingenios azucareros. Con el paso del tiempo y debido al crecimiento de la población, se incrementa la demanda y trae esto consigo un aumento en la producción tanto del producto consumible como de los residuos, que tienden a ocupar un considerable espacio terrestre [Alarcón, 1995, Alcántar, 2006].

Una forma de aprovechar al máximo estos residuos, es reutilizándolos, por lo cual en los últimos años se ha tenido la visión de poder llevar a cabo el encapsulamiento por medio de procesos cerámicos, incluirlos como una alternativa de materia prima, sustituto de aquella de origen natural no renovable como arena (sílice), alúmina, calcita, dolomita, etc., que si bien requieren alto uso energético, este es recompensado por los productos generados y el sostenimiento de recursos mineralógicos naturales. En SudAmérica se cuenta con un número considerable de ingenios azucareros, predominado los localizados en Brasil, Cuba y México, y en donde su residuos se genera en tres fuentes; cachaza que se genera después de moler la caña, Fundido que se obtiene en las calderas y Partículas Volantes generadas en las chimeneas de las calderas que por lo general son retenidas por medio de diferentes sistemas, siendo el más común el de aspersión con agua, que permite que dichas partículas se humectan y sean arrastradas por gravedad a ductos de desecho para su posterior confinamiento. Por estudios preeliminares, se tiene el conocimiento de que dichos residuos constituidos por SiO_2 y Al_2O_3 como agentes mayoritarios, siendo los componentes fundamentales en sistemas cerámicos, dígame cerámicas tradicionales, vidrio o vitrocerámicos.

En el campo de la investigación, se abre la posibilidad de implementar el aprovechamiento y reutilización de los residuos generados en el proceso de extracción de azúcar, el presente trabajo plantea la incorporación de cenizas generadas durante el proceso de producción de azúcar y poder utilizarlo como materia prima en la elaboración de matrices cerámicas tradicionales. [Boccaccini, 2009, Cárdenas, 1995, Castaldo, 1996]

2.1. PROBLEMÁTICA DE LA INVESTIGACIÓN

Aprovechar al máximo los residuos generados en el proceso de extracción de azúcar a partir de caña, aplicándole un tratamiento térmico de 700 °C durante tres horas para convertir en cenizas y ser utilizadas como materia prima alterna en procesos cerámicos para la elaboración de losetas y materiales vitrocerámicos. El reutilizar estos residuos contribuye a disminuir los niveles de confinamiento y el poder utilizar recursos no renovables, debido a que se producen 65% de cachaza, 25% de cenizas volantes y 10% de caldera.

III. HIPÓTESIS

Los residuos sólidos inorgánicos provenientes de ingenio azucarero, pueden ser incorporados como materia prima de forma total o parcial en sistemas cerámicos-vitrocerámicos. Con el objetivo de disminuir los niveles de contaminantes presentes en dichos residuos por medio del encapsulamiento de matrices cerámicas.

IV. JUSTIFICACIÓN

Sin duda, los materiales cerámicos a través del tiempo han estado presente en el uso cotidiano, hasta la fecha se ha logrado encontrar, aplicar y diseñar una metodología que nos permite el elaborar este tipo de materiales, así como el de llevar a cabo una caracterización: Fisicoquímica (Análisis Químico y Físico), Mineralógica (Difracción de Rayos X), Morfológico (Microscopia Electrónica de Barrido, Fuerza Atómica), Térmica (Análisis Térmico Diferencial/Gravimétrico), Mecánica (Dureza Shord) de tal forma que es posible lograr ubicar los materiales dentro del contexto de investigación científica para su posterior estimación de una aplicación tecnológica.

Dentro del proceso de elaboración, ha sido posible el poder implementar de igual forma, dicha metodología, para utilizar como materia prima toda aquella considerada inorgánica : Sílice, óxidos y carbonatos por mencionar los principales, asimismo, el de llevar a cabo una sustitución de uno o varios de los componentes utilizando una serie de residuos sólidos proveniente de ingenio azucarero, de tal forma que los resultados arrojados, una vez caracterizados respectivamente los materiales, ha sido posible elaborar materiales vitrocerámicos y cerámicas, permitiendo el estimar el uso de residuos sólidos de tipo inorgánico, como una alternativa de materia prima.

El alto contenido de silicatos y aluminatos que contienen estos residuos pueden ser utilizados como materia prima para la elaboración de nuevos materiales y de esta manera disminuir los niveles de confinamiento.

Para lograr este fin, los silicatos y aluminatos que le confieren esta característica de formadores de redes cristalinas, son introducidos en matrices cerámicas y vitrocerámicas, las cuales pueden ser usadas para la elaboración de materiales para construcción como son cemento, ladrillos, losetas o baldosas. Debido al contacto que tendrán estos materiales con los seres humanos es necesario cumplir con la normatividad estipulada para asegurarse que no presenten efectos adversos a la población. Los sistemas cerámicos principalmente utilizados son $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MgO-(B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-ZnO)}$ y los residuos adicionados actúan como agentes nucleantes. Pequeñas cantidades de aditivos pueden tener un efecto

considerable en el curso de la cristalización y en las propiedades finales de los materiales vitrocerámicos.

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

V. OBJETIVOS

5.1. Objetivo principal.

Elaborar materiales cerámicos-vitrocerámicos en forma de losetas, utilizando cenizas de cachaza, caldera y partículas generadas en el proceso de fabricación de azúcar como materia prima, posteriormente incorporar residuos industriales de tipo inorgánico y evaluar el efecto ocasionado en los sistemas vitrocerámicos cenizas- B_2O_3 - P_2O_5 - TiO_2 - ZnO .

5.2. Objetivos específicos.

1. Caracterizar los residuos (Análisis químico, Fluorescencia de Rayos X).
2. Calcinar los residuos a la temperatura de 1000 °C a 2000 °C.
3. Formulación y elaboración de materiales cerámicos-vitrocerámicos, conforme a la composición de los residuos que se incorporara y a las fases cristalinas propuestas.
4. Caracterización mineralógica (DRX) de las mezclas de materiales obtenidos.
5. Realizar la caracterización morfológica de las cerámicas (MEB, MFA).
6. Analizar y evaluar el efecto originado por la incorporación de ceniza.
7. Proponer la aplicación tecnológica de los materiales obtenidos.

VI. METAS

1. Obtener una variedad de productos cerámicos.
2. Continuar la investigación realizada a partir de 1988 que se ha estado iniciando en la Universidad Autónoma de Baja California en el área de materiales mineralógicos no-metálicos primordialmente en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería y que ha generado la conformación del Cuerpo Académico de Química Aplicada y dentro de este, la formación de recursos humanos a nivel licenciatura y posgrado, proyectos nacionales e internacionales y la consolidación de la línea de investigación a nivel institucional.
3. Con el apoyo de este proyecto, se da inicio a promover más la extensión de la U.A.B.C. hacia otras regiones del país, puntualmente hacia la zona del estado de Sinaloa, asimismo se fortalece y da continuidad a la colaboración interinstitucional.
4. Difundir la investigación a nivel nacional e internacional por medio de publicaciones y participación en congresos.
5. Realizar y concluir con éxito la tesis para obtener el grado de maestría en ciencias.

VII. *IMPACTOS*

7.1. Impacto científico

Implementar formulación de sistemas cerámicos partiendo de residuos industriales provenientes de ingenio azucarero como fuente alternativa de materia prima.

7.2. Impacto tecnológico

Promover el aprovechamiento de residuos industriales en la elaboración de materiales, a fin de que obtengan el calificativo de Ecomateriales, y buscar lograr colocar los materiales en el contexto social.

7.3. Impacto ambiental

Promover el uso de residuos sólidos a fin de disminuir las zonas de confinamiento, y en sí de la presencia de dicho residuo que se encuentra en contacto directo con el medio ambiente, así mismo el disminuir la explotación de recursos naturales y promover la reutilización de residuos industriales de ingenio azucarero de tipo inorgánico que sean utilizados como sustitutos de arcillas, feldespatos, etc.

7.4. Impacto social

Mejorar las condiciones de vida de habitantes que se encuentran ubicados en zona de confinamiento de este tipo de residuo industrial y promover en la empresa a darle una aplicación específica a sus residuos.

7.5. Impacto económico

Promover que la empresa tienda a presentar una disminución en la generación de residuos mediante el aprovechamiento de los mismos, ya sea de manera directa en la misma empresa o en la industria de la región, lo que traerá un beneficio económico a mediano plazo.

VIII. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

8.1. Materiales

Son sustancias que componen cualquier cosa o producto. Desde el comienzo de la civilización, los materiales junto con la energía han sido utilizados para mejorar el nivel de vida. Entre los productos fabricados se encuentran: madera, hormigón, ladrillo, acero, plástico, vidrio, caucho, aluminio, cobre y papel.[Callister, 1995]

8.1.1. Clasificación de los materiales

Los materiales se clasifican en cinco grupos: metales, cerámicos, polímeros, semiconductores y materiales compuestos. Los materiales de cada uno de estos grupos poseen estructuras, propiedades y resistencias distintas. [Cooper, 2004].

8.2 Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que comprenden fases que contienen elementos metálicos y no metálicos. Sus enlaces iónicos o covalentes les confieren una alta estabilidad y son resistentes a las alteraciones químicas. A temperaturas elevadas pueden conducir iónicamente, pero en menor grado en comparación con los metales. Son generalmente aislantes. Tienen una amplia gama de propiedades mecánicas, sin embargo, su comportamiento mecánico real suele ser menos predecible que el de los metales. Los materiales cerámicos no son tan simples como los metales, sin embargo pueden clasificarse y estudiarse en función de sus estructuras cristalinas.

Los componentes fundamentales que entran en la composición de los materiales cerámicos son, esencialmente: Silicatos aluminicos (arcilla, caolín, etc.), Silicatos magnésicos (talco), Feldespato y Sílice.

8.2.1. Clasificación de los materiales cerámicos

Los materiales cerámicos pueden ser clasificados en: [Angulo, 2000]

1. Materiales no porosos: Son sometidos a temperaturas elevadas en las que vitrifican por completo y esto se refleja en su rigidez.
2. Materiales porosos: No presentan vitrificación, es decir, no se funden. Su estructura muestra fisuras, dando materiales totalmente permeables a los gases, líquidos y grasas.

8.2.2. Propiedades de las cerámicas [Singer-Domínguez, 2005]

1. Color y aspecto: Depende de las impurezas (óxido) y de los aditivos.
2. Densidad y porosidad: Es del orden de 2g/cm^3 .
3. Absorción: Moderadamente baja, propiedad depende de la composición.
4. Elasticidad: Relativamente baja.
5. Resistencia mecánica: Elevada.

8.2.3. Aplicación de las cerámicas

Sus aplicaciones son muy diversas en los distintos campos y pueden ser utilizadas como: [Brown, 2004]

1. Dieléctricos - Ferroeléctricos: Componentes y partes eléctricas.
2. Piezoeléctricos: Componentes electrónicos (Sensores).
3. Semiconductores: Componentes electrónicos de refrigeradores.
4. Superconductores: Cerámicos a base de Cu.
5. Partes automotrices: Cubiertas y placas de motores.
6. Catalizadores: Industria automotriz.
7. Elaboración de vidrios ópticos.
8. Elaboración de productos de la industria alfarera y de construcción.
9. Materiales refractarios y aislantes.

8.2.4. Materias primas para la elaboración de cerámicas

Los materiales cerámicos están constituidos por tres componentes básicos: arcilla, sílice (pedernal) y feldespato. Estas a su vez se dividen en tres grupos para su aplicación tecnológica, que son: Elemento plástico, elemento magro o desengrasante y elemento fundente [Sonja, 2008, Guo-Wei-Struble, 1997].

1. Elementos plásticos: Son las arcillas y caolines (arcilla blanca muy pura) que forman la base de las pastas cerámicas debido a su plasticidad.
2. Elementos magros o desengrasantes: Son la sílice, la arena, trozos molidos de terracota (chamota) y las arcillas silíceas. Son para reducir su excesiva plasticidad, para aumentar la porosidad así como facilitar el secado del objeto.
3. Elementos fundentes: son los feldespatos, las micas, la cal, los fosfatos, las fritas molidas, los vidrios pulverizados y las arcillas fundentes, ferrosas y calcáreas.

8.2.4.1. Arcilla

Está constituida por agregados de silicatos de aluminio hidratados, procedentes de la descomposición de minerales de aluminio. Presenta coloraciones según las impurezas que contiene, siendo blanca cuando es pura. Surge de la descomposición de rocas que contienen feldespato. Pueden clasificarse de distintas maneras según el aspecto que se tenga en cuenta: color, plasticidad, fusibilidad, según su naturaleza.

8.2.4.2. Óxido de silicio (sílice)

El dióxido de silicio (SiO_2) es un compuesto de silicio y oxígeno, llamado comúnmente sílice. Una de las formas en que aparece naturalmente es el cuarzo. Este compuesto ordenado tiene red tridimensional (cristalizado) forma el cuarzo y todas sus variedades. Si se encuentra en estado de amorfo constituye el ópalo y suele incluir un porcentaje elevado de agua. [Wei-Struble, 1997].

8.2.4.3. Feldespatos

Son grupos de minerales formados por silicatos dobles de aluminio y de calcio, sodio, potasio, algunas veces de bario o mezclas de esas bases. Es de la familia de los tectosilicatos.

Su estructura consiste en una base de silicio (Si^{4+}) en la que una parte ha sido sustituida, isomórficamente, por aluminio. Al desequilibrarse las cargas se compensan con cationes metálicos. (K^+ , Na^+ , Ca^{+2}) [Mitchell, 2004].

Pueden ser monoclinicos o triclinicos. Son de color blanco, de brillo vítreo o bien de colores muy claros. Su origen es petrográfico, muy abundante, formado a través de la consolidación de los magmas. Son muy alterables y se deterioran a través de un proceso llamado caolinización.

Estos compuestos juegan un papel importante en las cerámicas, por ejemplo él: Feldespato sódico actúa principalmente como fundente generando el producto a una menor temperatura, sobre todo en alta temperatura, para temperatura baja es necesario reforzarlos con otros fundentes. Constituye el "cemento" entre las partículas de los demás componentes. También en productos porosos disminuye el coeficiente de dilatación.

8.3 Procesamiento de losetas (cerámicas tradicional)

Las etapas básicas para el proceso de cerámica de aglomeración de partículas son: (1) preparación del material; (2) moldeado o fundido; (3) tratamiento térmico por secado y horneado por calentamiento de la pieza de cerámica a temperaturas suficientemente altas para mantener las partículas enlazadas. A continuación se describen cada una de estas etapas. [Cárdenas 2008, Reynoso Soto, 2004].

1. **Preparación de materiales:** La mayoría de los productos están fabricados por aglomeración de partículas. Las materias primas para estos productos varían, dependiendo de las propiedades requeridas por la pieza de cerámica terminada. Las partículas y otros

constituyentes tales como aglutinantes y lubricantes pueden ser mezclados en seco o húmedo.

a) Técnicas de conformado: Los productos cerámicos fabricados por aglomeración de partículas pueden ser conformados mediante varios métodos en condiciones secas, plásticas o líquidas. Los procesos de conformado en frío son predominantes en la industria cerámica, pero los procesos de modelado en caliente también se usan con frecuencia. Prensado, moldeo en barbotina y extrusión son los métodos de modelado de cerámica que se utilizan comúnmente.

2. **Prensado:** La materia prima puede ser prensada en estado seco, plástico o húmedo, dentro de un troquel para formar productos elaborados.

a) Prensado en seco: este método se usa frecuentemente para productos refractarios (materiales de alta resistencia térmica) y componentes cerámicos electrónicos. El prensado en seco se puede definir como la compactación uniaxial simultánea y la conformación de los polvos granulados con pequeñas cantidades de agua y/o pegamentos orgánicos en un troquel. Después del estampado en frío, las partículas son normalmente calentadas (sinterizadas) a fin de que se consigan la fuerza y las propiedades microestructurales deseadas. Este tipo de prensado es muy utilizado por que permite fabricar una gran variedad de piezas con uniformidad y tolerancia pequeñas.

b) Compactación isostática: El polvo cerámico se carga en un recipiente flexible (generalmente de caucho) hermético (llamado cartucho) el cual se encuentra dentro de una cámara de fluido hidráulico a la que se aplica a presión. La fuerza de la presión aplicada compacta el polvo uniformemente en todas las direcciones, tomando el producto la forma del contenedor flexible. Después de presionar la pieza isostáticamente en frío se ha de pasar por el fuego (sinterización) para obtener las propiedades microestructurales requeridas.

c) Extrusión: Las secciones transversales sencillas y las formas huecas de los materiales cerámicos en estado plástico a través de un troquel de embutir. Este proceso es de aplicación común en la producción.

3. **Tratamientos térmicos:** El tratamiento térmico es un paso esencial en la fabricación de la mayoría de los productos cerámicos. En esta subdivisión consideramos los siguientes tratamientos térmicos: secado, sinterizado, verificación. Secado y eliminación de aglutinantes. El propósito del secado de cerámicas es eliminar el agua del cuerpo cerámico plástico antes de ser sometida a altas temperaturas. Generalmente, la eliminación de agua se lleva a cabo a menos de 100°C y puede tardar tanto como 24 hs. para un trozo de cerámica grande. La mayoría de los aglutinantes orgánicos pueden ser eliminados de piezas cerámicas por calentamiento en el rango de 200 a 300°C, aunque algunos residuos hidrocarbonados pueden requerir un calentamiento a temperaturas más elevadas.

a) Sinterización: El proceso por el cual se consigue que pequeñas partículas de un material se mantengan unidas por difusión al estado sólido se llama sinterización. En la fabricación de cerámicas este tratamiento térmico se basa en la transformación de un producto poroso en otro compacto y coherente. La sinterización se utiliza de modo generalizado para producir formas cerámicas de, por ejemplo, alúmina, berilia, ferrita y titanatos. En el proceso de sinterizado las partículas pasan por difusión al estado sólido a muy altas temperaturas pero por debajo del punto de fusión del compuesto que se desea sinterizar. En la sinterización, la difusión atómica tiene lugar entre las superficies de contacto de las partículas a fin de que resulten químicamente unidas.

Algunos productos cerámicos tales como la porcelana, los productos arcillosos estructurales y algunos componentes electrónicos contienen una fase vítrea. Esta fase vítrea sirve como medio de reacción para que la difusión pueda ocurrir a menor temperatura que en el resto de los materiales sólidos cerámicos. Durante el tratamiento de este tipo de materiales sólidos cerámicos a altas temperaturas, tiene lugar un proceso llamado desvitrificación por medio del cual la fase vítrea se licua y rellena los poros del material. Esta fase vítrea líquida puede también reaccionar con algunos sólidos remanentes del

material refractario. Bajo enfriamiento, la fase líquida solidifica para formar una matriz vítrea que une las partículas que no se han fundido.

8.4. *Materiales vitrocerámicos*

Son sustancias sólidas policristalinas que contienen, normalmente, una fase vítrea residual, y que se obtienen por fusión y solidificación de composiciones vítreas inorgánicas susceptibles a la cristalización controlada [Romero-Rincón, 1998]. La cristalización controlada de un vidrio se refiere a la separación de una fase cristalina del vidrio precursor en la forma, normalmente, de finos cristales, donde el número de cristales, su velocidad de crecimiento y su dimensión final están controlados por la aplicación de un adecuado ciclo de tratamiento térmico [Castrillón-Paucar, 2003]. El éxito en la preparación de materiales vitrocerámicos depende esencialmente de la garantía de la formación de un número suficiente de núcleos cristalinos distribuidos uniformemente a lo largo de todo el volumen del vidrio, y que sigue creciendo con el incremento de la temperatura hasta que la fase cristalina ocupe un volumen que suele situarse entre un 50 y un 100% del volumen original ocupado por el vidrio precursor.

Las fases cristalinas son producidas por el crecimiento de cristales a partir de una fase homogénea vítrea, mediante diferentes tratamientos térmicos y esto los distingue de los materiales cerámicos, en donde la mayor parte del material cristalino es generado por medio de una reacción de sinterización, en la selección del agente nucleante se ve reflejado al momento de estar efectuando las operaciones de fusión usando un tratamiento térmico controlado. En la figura 1 se muestra el diagrama de cristalización controlada [Johnson-Lamoreau, 1995].

Los vitrocerámicos son materiales relativamente nuevos y encuentran cada vez más aplicaciones en diferentes sectores debido a sus excepcionales características técnicas, incluyendo una amplia gama de propiedades, que varían dentro de grandes intervalos.

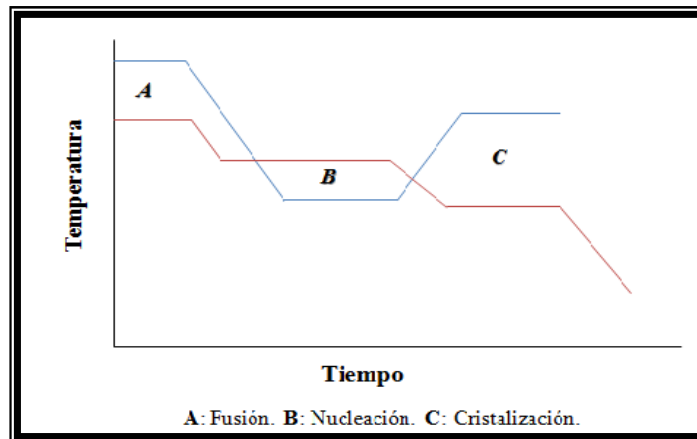


Figura 1. Diagrama de cristalización controlada.

La separación de fases puede proporcionar la dispersión de las fases en el material, que pueden formar una fase cristalina. [Pelino-Rincón, 1997].

El proceso de materiales vitrocerámicos se perfila como una alternativa real y útil para el aprovechamiento de residuos industriales ya que los enlaces de los cuerpos cristalinos son más sólidos que los correspondientes a un vidrio, y en consecuencia, la capacidad de contaminación ambiental disminuye. Simultáneamente se mejoran otras propiedades como la resistencia al choque térmico comparadas con el vidrio, los materiales vitrocerámicos son menos porosos lo que aumenta su densidad y resistencia mecánica, disminuye su capacidad de absorción de agua, debido a que las zonas de cristalización son al azar, por lo cual las propiedades de un vitrocerámico depende de la orientación cristalina. [Ferreira-Ribeiro-Ottosen, 2003].

Este proceso consta de tres etapas:

1. Formación de una fase amorfa de movilidad relativamente alta en un intervalo de temperaturas en la cual la fuerza impulsora para la cristalización es grande. A partir de tal fase, la nucleación cristalina puede ocurrir rápidamente.
2. Introducción de límites en la fase secundaria entre las regiones separadas de la fase en las cuales la nucleación de la primera fase cristalina puede ocurrir.

3. Disposición de una fuerza impulsora para la cristalización en los casos en los cuales ésta no existe para la solución homogénea. De estas posibilidades, la primera parece ser la más importante y la más aplicable.

Las características de los materiales vitrocerámicos dependen básicamente de las propiedades de los cristales formados y de la fase residual que constituyen estos materiales. El tipo de base cristalina, así como las propiedades finales de los materiales vitrocerámicos pueden ser controlados a partir de la composición del vidrio precursor y del tratamiento térmico aplicado [Zhang-Soga-Hirao, 1995].

Los sistemas vitrocerámicos resultan ser adecuados para la protección cerámica, y/o desarrollo de nuevos soportes cerámicos en los que estén presentes en grandes cantidades y puedan ser considerados componentes mayoritarios, en la obtención de sinterizados y de compuestos con matriz vitrocerámica (Esmaltes), en muchos de los casos son depositados sobre la superficie de las cerámicas tradicionales, buscando mejorar las propiedades mecánicas como estéticas y/o funcionales [Zhiem-Yihui-Jiang-Jijian, 1995].

8.4.1. Propiedades y aplicaciones de los materiales vitrocerámicos

El espectro de propiedades inherentes a los cristales formados a partir de vidrios precursor determina a su vez el potencial de los vitrocerámicos. Entre las características más interesantes de estos materiales se incluyen bajos coeficientes de expansión térmica y transparencia óptica, al igual que elevada resistencia mecánica y química. Es importante resaltar la biocompatibilidad en aplicaciones en las que se requiere alta resistencia a choques térmicos y oxidación, en particular en prótesis donde se sustituyen huesos humanos por vitrocerámicos basados en apatita. La elección del sistema vitrocerámico, el desarrollo de la morfología de los cristales y la microestructura en las diversas fases del proceso, determinan el comportamiento del material para una aplicación determinada. Durante los últimos treinta años, se han introducido en el mercado cantidad de productos vitrocerámicos.

En algunos casos, un material vitrocerámico no se diseña para sus características en el estado cristalizado sino para la facilidad con la cual los tratamientos de postcristalización pueden ser efectuados [McMillan, 2008, Romero, 1999].

1. Microestructura y porosidad: Es baja por la ausencia de poros, se refleja en los cristales dispersados de forma homogénea, esto se relaciona con los pequeños cambios de volumen relativamente implicados en la cristalización y al hecho de que los cambios en el volumen se pueden orientar por el flujo. El pequeño tamaño cristalino es resultado de la nucleación abundante alcanzada por la adición de nucleante a la fusión.
2. Densidad: Es una función aditiva de las densidades de varias fases vítreas y cristalinas presentes. está determinado por su composición química global. Depende del tratamiento térmico al cual sea sometido, a mayor temperatura es menos denso, gracias a que su viscosidad es baja, pero de lo contrario si la temperatura es baja, su viscosidad es elevada.
3. Resistencia mecánica: Baja, gracias a su fina micro estructura, imperfecciones en la superficie que afectan su resistencia, además la constitución química también influye de forma importante. La resistencia se ve reflejada en la fase vítrea del sistema, si dicho sistema presenta mucha fase vítrea tiene a ser mas material de recubrimiento.

Los materiales vitrocerámicos presentan ventajas sobre los materiales tradicionales debido al amplio intervalo de combinaciones de propiedades posibles lo que hace que se utilicen en todo el campo industrial, laboratorios y tecnología moderna. En la tabla 1 se muestran algunas de la gran diversidad de aplicaciones y propiedades de los vitrocerámicos con esto se observa que ocupan una posición entre vidrios y los materiales cerámicos, representando una importante familia de materiales no metálicos inorgánicos [Deng, 2005].

Tabla 1. Aplicaciones y propiedades de los materiales vitrocerámicos.

<i>Propiedad</i>	<i>Aplicación</i>
Resistencia; mecánica, choque térmico refractario, propiedades ópticas (transmisión espectral específica en infrarrojo o visible).	Intercambiadores de calor, accesorios de cocina (Platos, ventanas de hornos), material de laboratorio.
Resistencia; mecánica, química y abrasión a impacto.	Materiales de construcción.
Dureza, resistencia mecánica y a la abrasión.	Anillos, conectores, Válvulas, recubrimiento de mesas de trabajo.
Expansión térmica, transmisión y acabados.	Instrumentos ópticos, miras telescópicas.
Biocompatibilidad, resistencia mecánica y abrasión.	Implantes (dientes, prótesis).

8.4.2. Clasificación de los materiales vitrocerámicos

Los materiales vitrocerámicos están con base a la naturaleza de las materias primas utilizadas en su fabricación, se clasifican en: [Yo-Chen-Huang-Wang, 2010].

1. Vitrocerámicos técnicos. Se obtienen a partir de materias primas utilizadas en la fabricación de la mayoría de los vidrios comerciales.
2. Vitrocerámicos de escorias. Fabricados a base de desechos galvanizados como: aceros, aluminios, hierros y soldaduras.
3. Vitrocerámicos de cenizas. Elaborados a partir de las cenizas de combustión de sólidos y residuos industriales.

4. Vitrocerámicos petrúrgicos. Aquellos cuya materia prima está constituida por rocas, minerales y mezclas de ambos.
5. Vitrocerámicos coloreados. Son sistemas dopados con óxidos para conseguir colores y modificar la estética del material.
6. Vitrocerámicos orientados. Dependen de la orientación que toman los cristales en la etapa de fusión.
7. Proceso Sol- Gel. Se obtienen a partir de alcóxidos, esto se realiza en dos formas: desestabilización de una disolución coloidal e hidrólisis y policondensación de un compuesto organometálico. En la figura 2 se muestra la ruta del proceso sol-gel. Cabe mencionar que en la actualidad esta técnica se utiliza para formar partículas de menor tamaño y de bajo punto de fusión. La preparación de un vidrio se realiza mezclando por vía líquida sus distintos constituyentes hasta obtener una disolución homogénea a nivel molecular. Seguidamente se somete esto a un proceso de polimerización y gelificación, y el gel resultante se transforma después en un vidrio mediante un tratamiento térmico controlado, durante el cual tiene lugar la eliminación de todos los compuestos volátiles y al mismo tiempo se produce la densificación del material [Suárez,2009].

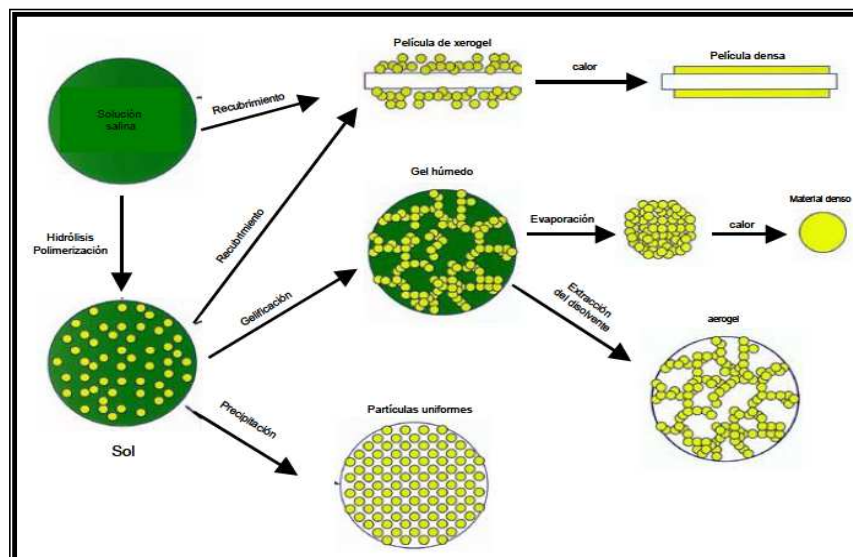


Figura 2. Rutas del proceso Sol-Gel. [Wei ,2005]

8.4.3. Materias primas utilizadas en la preparación de vitrocerámicos

La preparación consta de tres pasos.

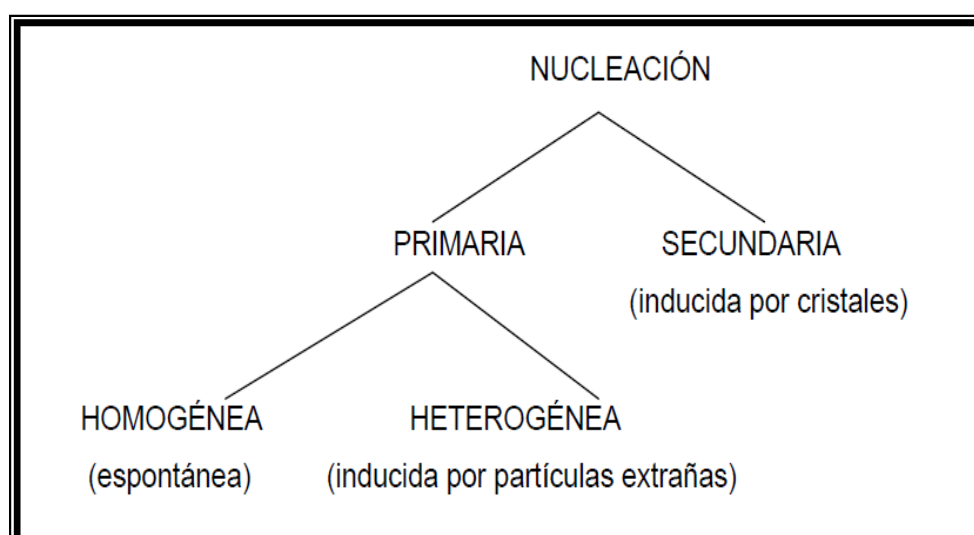
1. **Mezclado y fusión.** En ésta etapa se mezcla todos los compuestos que constituirán el material y se agrega el agente nucleante para mejorar la fusión. La velocidad de calentamiento y temperatura de fusión dependen del tipo de mezcla de vidrio en cuestión, del modelo de construcción del horno, del tipo de sistema de calentamiento y, sobre todo, de la composición del vidrio fundido. En las composiciones más comunes de los sistemas vitrocerámicos, son muy importantes los contenidos de SiO_2 y Al_2O_3 , ya que determinan la temperatura de fusión. Si la suma de los contenidos de SiO_2 y Al_2O_3 se eleva, la temperatura de fusión también aumenta. Por mencionar un ejemplo los vidrios con altos contenidos de Na^+ y Ca^+ , que presentan baja viscosidad a las temperaturas de fusión utilizadas en la producción de vidrios y vitrocerámicos, requieren el desarrollo de hornos refractarios especiales [Díaz-Torres, 1996] .

2. **Conformación.** En la producción de vitrocerámica se emplean todas las técnicas de conformación utilizadas en la fabricación de vidrios, tales como fusión y vaciado en moldes, compactación, soplado y laminación. Como los materiales vitrocerámicos se producen a partir de una variedad de composiciones de vidrios, la conformación de un dado tipo de forma o geometría requiere de una cierta viscosidad, independiente de la composición del vidrio, y una cierta temperatura de trabajo que deben ser superiores a la de transición vítrea (son más adecuadas las que exceden de 80 a 120 ° C) para prevenir una cristalización no deseada en los dispositivos de alimentación, que puede dar origen a defectos en la pieza de vidrio. Durante las operaciones de conformación es importante la prevención del recalentamiento del vidrio a temperaturas en las que se observa crecimiento de cristales. Esto puede ocurrir si el vidrio ha sido previamente enfriado por debajo de la temperatura crítica de nucleación, o sea, inferior a la temperatura donde la nucleación es medible [Durán-Galliano-Solier, 1995]. El enfriamiento del vidrio por debajo de esta temperatura puede provocar nucleación, dando origen, con el recalentamiento, a una cristalización parcial y, en consecuencia, a la formación de agrietamiento como resultado

de las tensiones internas. En esta fase es fundamental conocer el ciclo térmico del vidrio precursor como su cinética de nucleación y cristalización, entre otros factores.

3. **Nucleación y crecimiento de cristal.** Una vez que se forma los cristales, se presenta una nucleación heterogénea, donde el crecimiento de los cristales se da sobre las partículas del agente nucleante [Durán, 1994-Mitchell, 2004]. Teniendo nucleado el material, es necesario incrementar la temperatura para aumentar el crecimiento cristalino sobre los núcleos. La velocidad de incremento en la temperatura debe ser cuidadosamente controlada puesto que es necesario evitar la deformación del vitrocerámico. Si la velocidad de calentamiento es demasiado alta, la velocidad de crecimiento cristalino puede no ser suficientemente rápido para asegurar que un “esqueleto cristalino rígido” está presente en todas las temperaturas. Con calentamiento más lento, la deformación no debe ocurrir puesto que, aunque haya una proporción elevada de la fase cristalina presente, ésta disminuirá progresivamente conforme la temperatura es controlada, siendo substituida por las fases cristalinas más refractarias. En la tabla 2 se muestra el esquema representativo de la clasificación de los tipos de nucleación.

Tabla 2. Esquema de la clasificación de tipos de nucleación [Fernández, 1994].



8.4.3.1. Factores que determinan la estabilidad de los vitrocerámicos

Todos los vitrocerámicos son sustancias metaestables y para obtener los vitrocerámicos ordinarios el estado de equilibrio se obtiene a temperatura ambiente. Hay dos posibles razones para la falta de fusiones en enfriamiento al cristalizar; la velocidad de nucleación es muy pequeña o la velocidad de crecimiento de cristales sobre los núcleos es insignificante en todas las temperaturas. No es fácil decidir cuál de estos factores es el más importante y no hay razón aparente por la que la nucleación y la velocidad de crecimiento no podrían ser igual de importantes, un parámetro quizás es el factor dominante para algunos vidrios mientras que el otro puede ser más importante en otros casos. La nucleación puede dividirse en:

1. **Nucleación heterogénea:** consiste en la formación de núcleos en zonas donde ya existe superficie sólida, por ejemplo, en paredes de molde o en el borde de partículas sólidas introducidas en el metal fundido. La preexistencia de una superficie sólida ayuda a la nucleación, puesto que ofrece una cantidad de superficie que permite que el gasto energético de solidificación sea menor. Un esquema de nucleación heterogénea a partir de una impureza.

La adición de impurezas como elementos nucleantes es una técnica utilizada para obtener mayor homogeneidad en la estructura del metal solidificado. Al agregar partículas que sirvan de nucleantes, se puede producir a solidificación a subenfriamiento menores y evitar que la formación y el crecimiento de granos sea mayoritariamente a partir de las paredes del molde, cuestión que resulta en estructuras de comportamiento anisotrópico.

Para que un nucleante sea efectivo debe, sin embargo, cumplir ciertas características base, como

- a)** Debe tener una temperatura de fusión mayor que la del metal o aleación que se está solidificando. De lo contrario, con el metal sobrecalentado las partículas se fundirían y no serían capaces de ofrecer superficies sólidas.
- b)** Debe tener una alta entropía de cambio de fase (fusión), con el mismo objetivo.

2. **Nucleación homogénea:** se da en el líquido fundido cuando el metal proporciona por si mismo los átomos para formar el núcleo. Cuando se enfría un vidrio puro por debajo de su temperatura de equilibrio de solidificación en un grado suficiente, se crean numerosos núcleos homogéneos por movimiento lento de átomos que se mantienen juntos. La nucleación homogénea requiere habitualmente un elevado grado de subenfriamiento. Para que un núcleo estable pueda transformarse en un cristal debe alcanzar un tamaño crítico. Ocurre generalmente en el interior de una sustancia uniforme, si el núcleo formado no es lo bastante grande, la energía liberada al crearse su volumen no sería la suficiente para crear su superficie formadora de un vitrocerámico líquido que puede ser considerado improbable porque su energía de activación de difusión se encuentra relativamente arriba incluso en temperaturas altas y aumenta mientras baja la temperatura [Askeland, 1998].

La figuras 3 y 4, muestra algunos ejemplos de materiales obtenidos a través de nucleación heterogénea y homogénea.

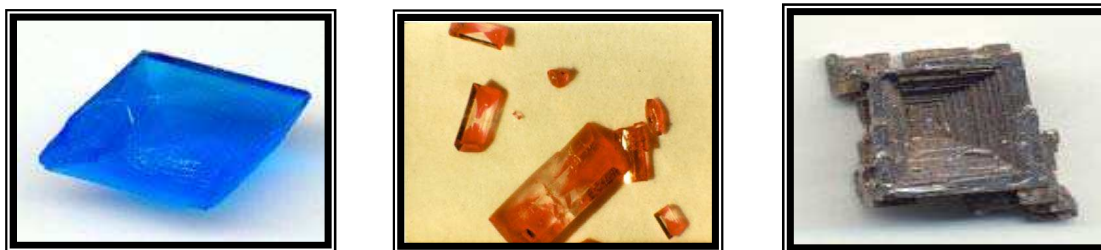


Figura 3. Ejemplos de nucleación homogénea [Rivas-De Aza-Turrillas, 2010].



Figura 4. Ejemplos de nucleación heterogénea [Rivas-De Aza-Turrillas, 2010].

8.4.3.2 La desvitrificación

Es una condición del proceso de cristalización donde el cristal fundido desarrolla una espuma blanquecina, resquebrajadura, o arrugas en vez de un liso brillante brillo, como moléculas en el cambio de cristal su estructura en el de sólidos cristalinos.

La desvitrificación puede ocurrir debido a la selección de una composición inadecuada, ya que las composiciones se deben de elegir cuidadosamente para buscar la resistencia a la desvitrificación. Sin embargo, si la composición ha cambiado debido al contacto prolongado y reacción con los materiales refractarios estancados en regiones del horno.

Las posibles de que ocurra la desvitrificación, se puede atribuir por llevar a cabo un tratamiento térmico de elevada temperatura durante demasiado tiempo, que hace algunos de los elementos químicos consumirse, o la presencia del residuo extranjero tal como polvo en la superficie del cristal. Las composiciones químicas de un poco de cristal pueden hacerlos más vulnerables a la desvitrificación que el otro cristal [Martínez-López, 1995].

Las técnicas para evitar la desvitrificación incluyen la limpieza de las superficies de cristal del polvo o del residuo indeseado, y permitir refrescarse rápido una vez que el pedazo alcance la temperatura deseada, hasta que la temperatura acerca a recocido temperatura [Singer, 2008].

8.5. Residuos generales en una industria azucarera

8.5.1. Etapas del proceso de extracción de azúcar

1. **Cultivo y transporte de caña.** La caña se transporta desde los cañaverales, llegan a la fábrica y se pesa en las básculas y luego se descarga sobre las mesas de alimentación, con grúas tipo hilo o volteadores de camiones.
2. **Molienda de caña.** La molienda consiste en romper o desfibrar los tallos de caña por medio de picadoras. Después es enviada a unas bandas transportadoras que la conducen a los molinos en donde se realiza el proceso de extracción de la sacarosa, exprimir y lavar el colchón de bagazo en una serie de molinos.
3. **Clarificación del jugo de caña.** Consiste en calentar el jugo de caña y decantarlo, en tres clarificadores en los cuales las impurezas, en forma de barro, van al fondo y el jugo clarificado se extrae por la parte superior. La cachaza, todavía contiene azúcar y requiere ser pasada por filtros rotativos al vacío en los cuales se recupera el jugo, ya clarificado pasa a los evaporadores y los productos sedimentados se procesan en filtros al vacío para entregar una cachaza muy agotada en lo que a sacarosa se refiere. El jugo filtrado se retorna al inicio del proceso al tanque de jugo pesado y la cachaza se mezcla con la ceniza de la caldera y se utiliza como fertilizante en campos agrícolas.
4. **Evaporadores.** El jugo clarificado pasa a la etapa de evaporación. El jugo claro no es más que azúcar disuelta en agua y con cierta cantidad de impurezas, el objetivo de evaporación es eliminar el agua.
5. **Cristalización de la azúcar.** Es la operación por la cual se forman el grano de azúcar. Esto ocurre dentro de los evaporadores de simple efecto, aquí ocurre pérdida de agua en la alimentación para la formación del grano de azúcar.

Esta operación de mezclar la masa cocida por ciertos tiempos después de caer del evaporador de simple efecto, permite que se complete la formación de los cristales y evita también la tendencia que tiene la masa cocida a cristalizarse. La masa cocida deja en el evaporador a una temperatura elevada, que después se enfría y posteriormente se centrifuga o purga.

6. Centrifugación. Esta operación consiste en separar los cristales en la masa para obtener el azúcar en forma comercial. Esta operación varía su tiempo (2 a 4 minutos) donde la azúcar atrapada en las mallas se lava con vapor y agua caliente creando así el cristal o cristales de azúcar limpios. La miel resultante del centrifugado (Tipo B o C) se conoce como melaza. Después que el azúcar sale de la centrífuga pasa a ser secada; esto es necesario pues sirve para una buena conservación del azúcar en el almacén, así si se envasa arriba de 38° C ésta se endurecerá.

7. Refinación del azúcar. La refinación ocurre en los evaporadores de refinado, donde el azúcar es fundido y el clarificado es introducido a los evaporadores de refinación. De este se obtiene una azúcar que es enviada a las centrífugas de refinado las cuales entregan como producto, azúcar refinado. Todo lo generado en este punto del proceso es enviado al departamento de crudo. Mediante la refinación, se eliminan las materias coloidales, inorgánicas que el licor pueda contener. El azúcar disuelto se trata con ácido fosfórico y sacarato de calcio para formar un compuesto floculante que arrastra las impurezas, las cuales se retiran fácilmente en el clarificador. El material clarificado pasa a unas cisternas de carbón que quitan, por adsorción, la mayor parte de las materias colorantes presentes en el licor, se cristaliza de nuevo en un evaporador de a una temperatura de 1500 ° C y se pasa a las centrífugas, para eliminar el jarabe.

8. Secado y enfriado. Los azúcares refinados son mezclados en una tolva, para obtener el azúcar comercial. El azúcar refinado se lava con condensado de vapor, se seca con aire caliente se clasifica según el tamaño del cristal y luego se almacena en silos para su posterior empaque. El secado se lleva a cabo en dos secadores horizontales giratorios, donde el azúcar húmedo es alimentado por un extremo e impulsado en contracorriente con aire caliente a 100 ° C el enfriamiento ocurre de manera similar en enfriadores giratorios en contra corriente con aire frío hasta bajar la temperatura entre 50 y 60 ° C .

9. Generación de residuos.

a) Cachaza. Son todas las impurezas resultantes de la decantación es el proceso encargado de eliminar partículas no deseadas , ya sea por sedimentación o flotación, así el jugo de

caña de azúcar, es un lodo que tiene un porcentaje de bagacillo (pequeñas fibras) y sale de un filtro en un promedio 15 ton/día. La cachaza se aplica como fertilizante en los canales y campos agrícolas.

b) Caldera. Este proviene del interior de las calderas, que se genera por las cenizas que se van acumulando durante el tiempo de zafra.

c) Cenizas volates o partículas. Este residuo es un polvo bastante fino el cual es emitido a la atmósfera por medio de torres, generando malos olores por lo que la industria azucarera instala depuradores húmedos en el interior de las torres. Los depuradores húmedos son unidades de transferencia de masa, donde el gas cargado de contaminantes se hace pasar en contra corriente o en un flujo paralelo, con un líquido (agua), el cual tiene la particularidad de sedimentar las cenizas y así son depositadas a un canal donde son confinadas.

El proceso de extracción del jugo de azúcar se muestra el diagrama de flujo en la figura 5, donde se observan las zonas del proceso donde se generan los residuos. (Cuadros rojos). Los residuos con los que se trabajó en esta investigación se describen después del diagrama de flujo.

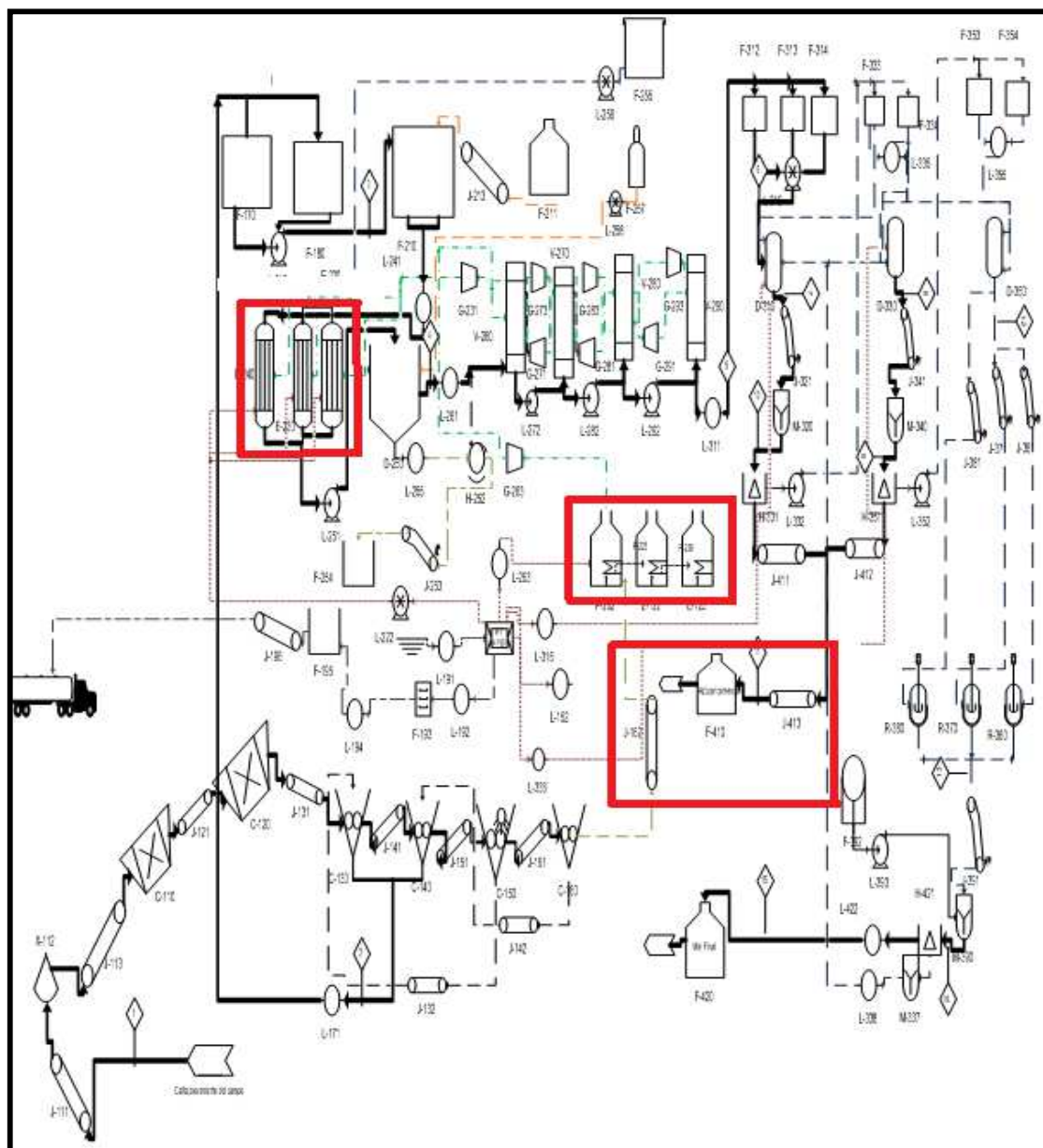


Figura 5. Diagrama de Flujo del proceso de extracción de azúcar.

IX. MATERIALES Y MÉTODOS(FASE EXPERIMENTAL)

En esta investigación los materiales elaborados fueron con el objetivo de resolver un problema en la Ciudad de Los Mochis, Sinaloa, debido a los elevados volúmenes de residuos que están sin alguna aplicación útil y su alto costo de la disposición de los residuos industriales y a la escasez de sitios para confinarlos. En este capítulo se describirán las características de los residuos con los cuales se trabajo en esta investigación, los procesos a los que fueron sometidos y los análisis realizados para caracterizarlos.

9.1. Investigación de formulaciones conforme a la identificación

Conforme a la identificación cualitativa, se procede a realizar las posibles formulaciones de materiales cerámicos del tipo “rojos”; SiO_2 -Arcilla-Feldespatos, buscando obtener uno o varios materiales que puedan ser utilizados dentro de la construcción tales como; losetas, ladrillos, tejas y materiales vitrocerámicos.

9.2. Elaboración de materiales

Se han seleccionado tres formulaciones basadas en las composiciones de materiales cerámicos comerciales para su aplicación en la industria de la construcción a base de Ceniza de ingenio azucarero-feldespatos. En la Figura 6 se presenta una fotografía que permite apreciar el aspecto de residuo que se genera durante el proceso de extracción de jugo de caña.



Figura 6. Aspecto de la zona donde se han canalizado los residuos.

Se parte de tres residuos; la cachaza (1) que corresponde al material generado como desecho de la molienda de la caña, las cenizas volantes (2) generadas en las chimeneas transportadoras de gases que son capturadas por medio de un sistema de aspersión en la parte superior de la torre y finalmente el fundido de caldera (3) que se deposita en el fondo de la caldera que es producido por el material utilizado para la generación de energía. Dichos residuos, se calcina para eliminar la materia orgánica, siendo mínima en el fundido y en cenizas volantes, debido a que son producto de un proceso térmico, la variante se presenta en la cachaza que es un material fibroso de cáscara de caña siendo en la actualidad utilizado como fuente de abono o fertilizante en los campos agrícolas de la zona. En la figura 7 muestra los tres residuos en su estado industrial.



Figura 7. Residuos industriales de ingenio azucarero.

Los tres residuos fueron secados a una temperatura promedio entre 100-105°C y posteriormente calcinados a 700°C durante tres horas. Esta temperatura fue seleccionada después de realizar una serie de calcinaciones a diferentes temperaturas (700, 800, 900 °C) encontrando esta como la mejor y posteriormente son molidos para homogeneizar el tamaño de partícula.

9.2.1. Preparación de materiales cerámicos

Analizadas las respectivas cenizas, se diseñan formulaciones en las cuales se busca incorporar al máximo dichas cenizas, de manera independiente adicionando como fundente únicamente feldespato, de tal forma seleccionar tres composiciones por ceniza de residuo. En la Tabla 3, se presenta la relación Ceniza/feldespato, con base al sistema ternario de

feldespato-arcilla-sílice, aplicado en sistemas cerámicos tradicionales, la variante es la sustitución de sílice y arcilla por la ceniza del residuo.

Tabla 3. Composición de los materiales cerámicos elaborados (% p/p).

Loseta	Cachaza	Ceniza	Caldera	Feldespato
L-1_{Cachaza}	25	--	--	75
L-2_{Cachaza}	50	--	--	50
L-3_{Cachaza}	75	--	--	25
L-1_{partículas}	--	25	--	75
L-2_{partículas}	--	50	--	50
L-3_{C partículas}	--	75	--	25
L-1_{Caldera}	--	--	25	75
L-2_{Caldera}	--	--	50	50
L-3_{Caldera}	--	--	75	25

Se inicia la elaboración de los materiales mediante el mezclado de materias primas, homogeneizado, prensado a 2 Ton. /cm² en piezas cerámicas de dimensiones de 2.5 In², posteriormente se elimina la humedad a 110 °C y finalmente tratamiento térmico a 1150 °C durante 120 min. a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min. para este propósito se utiliza un horno Thermoline de alta temperatura (1700 °C) equipado con un controlador automático.

9.2.2. Elaboración de materiales vitrocerámicos

De igual manera se prosigue a diseñar cuatro formulaciones para elaborar materiales vitrocerámicos, en donde se utiliza la materia prima es el residuo de cachaza, debido a que contiene en su mayoría óxidos tales como; SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , K_2O , P_2O_5 . A dichas cenizas se le agrega cuatro compuestos secundarios (B_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 , ZnO). Estos óxidos se incluyen con la finalidad que actúen como agentes nucleantes, para evaluar los sistemas con respecto al tratamiento térmico al que fueron sometidos [Dymnikov-Dymshits-Zhilin, 1996, Chuang-Sea-Yuh, 2011].

La composición de materiales vitrocerámicos se muestra en la tabla 4.

Tabla 4. Composición de materiales vitrocerámicos elaborados (% p/p).

<i>Sistema</i>	<i>CENIZA</i>	<i>B₂O₃</i>	<i>P₂O₅</i>	<i>TiO₂</i>	<i>ZnO</i>	<i>Total</i>
V1		9.72	-----	-----	-----	100
V2		-----	-----	9.72	-----	100
V3		-----	9.72	-----	-----	100
V4		-----	-----	-----	9.72	100

La elaboración de los materiales vitrocerámicos se inicia mezclando la ceniza de cachaza-compuesto secundario, adicionando agua destilada para lograr mayor homogeneidad. Después se somete a 60°C, para que se evapore el agua adicionada al sistema, se depositan las mezclas en crisoles de porcelana, aplicando un tratamiento térmico de 900 °C / 60 min.-1000 °C / 240 min., para que se lleve a cabo la fusión y crecimiento de los cristal. Posteriormente se le aplican dos tratamientos térmicos adicionales para evaluar el crecimiento del cristal, 900°C / 30 min.- 1000 °C / 240 min. y 900°C / 30 min.- 1050 °C / 240 min., el primer tratamiento se efectúan para evaluar la nucleación y formación de cristales, y

el segundo es para evaluar el crecimiento de cristal y aglomerados. La velocidad de calentamiento y enfriamiento es de $3^{\circ}\text{C} / \text{min}$ [Lee-Chen-James, 1995].

A continuación, en la figura 8 se esquematiza el procedimiento utilizado en la elaboración de los materiales.

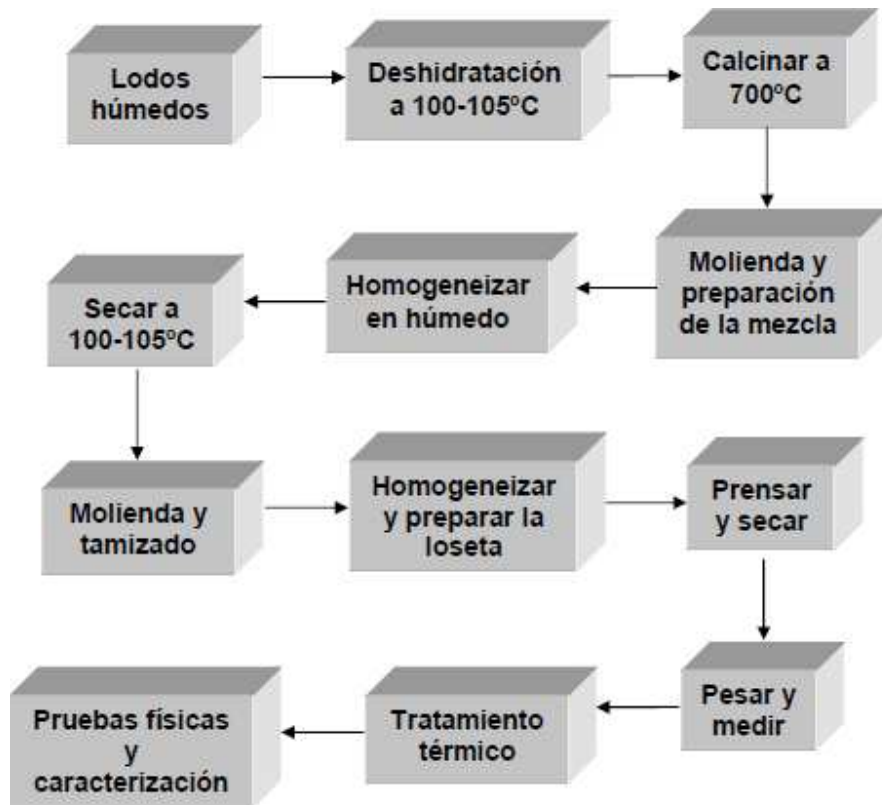


Figura 8. Diagrama de flujo para la elaboración de materiales Cerámicos-Vitrocerámicos losetas a partir de cenizas de Cachaza-Caldera y Partículas.

9.3 Métodos

La determinación de las propiedades Químicas, Físicas y Tecnológicas de los materiales cerámicos y vitrocerámicos, resulta esencial para interpretar el comportamiento y delimitar las aplicaciones de dichos materiales [Boccaccini-Yang-Xiao, 2005]. 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. En este caso el campo de investigación es amplio y variado, para una caracterización completa de los materiales obtenidos y para evaluar la calidad y aplicaciones de estos materiales se han determinado:

a) Propiedades Físicas.

b) Caracterización Mineralógica.

c) Caracterización Microestructural.

9.3.1. Parámetros físicos

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

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

9.3.1.1. Pérdida de peso

Este parámetro es calculando como la diferencia de peso de la loseta seca antes de dársele el tratamiento térmico y el peso posterior a este, expresado en forma de porcentaje [Norma Mexicana NMX-C-024, 2010].

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

Donde:

P_1 = Peso de la loseta seca antes del tratamiento térmico.

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

9.3.1.2. Pérdida de volumen (% compresión)

La pérdida de volumen del material es la diferencia entre el volumen de la loseta seca antes del tratamiento térmico y el volumen obtenido después de llevar a cabo la sinterización [Norma Mexicana NMX-C-036, 2010].

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

Donde:

V_1 = Volumen de la loseta seca antes del tratamiento térmico.

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

9.3.1.3. Densidad.

Se determina en base al principio de Arquímedes. Según este principio cualquier cuerpo sumergido en un líquido pierde tanto peso como pesa el volumen del líquido desplazado. La densidad nos refiere el grado de compactación del material y la porosidad del

mismo, es decir, a mayor densidad menor porosidad disminuyendo así su capacidad de absorción de agua [Norma Mexicana NMX-C-010, 2010].

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Donde:

m: masa.

v: volumen.

9.3.1.4. Capacidad de absorción de agua

Se obtiene tomando en cuenta la Norma Mexicana NMX-C-037, y se define como el porcentaje de agua absorbida por el material cerámico después de su inmersión en agua por un lapso de 24 horas. Este parámetro es un indicador usado para estimar el tamaño de poro de las muestras de losetas.

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

Donde:

%AA = Porcentaje de absorción de agua.

M₁ = Masa seca.

M₂ = Masa de la muestra después de su inmersión por 24 horas.

9.3.1.5. Dureza shord

Consiste en hacer una indentación en una probeta con un penetrador de diamante esferocónico o un penetrador esférico de acero, aplicando sucesivamente una cargas y

determinándose la profundidad permanente de la huella que se produjo bajo las condiciones específicas de una carga menor, y una mayor [Norma Mexicana NMX-C-042, 2010].

9.4. Caracterización mineralógica

9.4.1. Difracción de rayos x

Es una técnica de análisis, no destructiva, versátil que permite realizar la identificación y cuantificación de las fases presentes en un material. La difracción consiste en irradiar una muestra sólida con radiación x y detectar los rayos x difractados, sea éste un sólido o bien en forma de polvo. En función de la naturaleza de la muestra (monocristalina o policristalina), del tipo de radiación (monocromática o policromática) y del tipo de detector se originan las diferentes técnicas de difracción [Skoog, 2002].

La difracción de polvos consiste en un haz de rayos x monocromático que incide sobre una muestra de polvo muy fino, que idealmente tiene los cristales (granos) dispuestos al azar en todas las posibles orientaciones, detectándose los rayos x difractados mediante una película fotográfica(método de Debye y Guinier) o contador de radiación (método del difractómetro).

Actualmente se utiliza el método de Guinier, el cual está sustituyendo al de Debye-Scherrer, alcanzando excelentes resoluciones de líneas en cortos lapsos de tiempo. La difractometría es la radiación difractada que se detecta con un detector (contador de centelleo o contador Geiger) conectado a un ordenador. Esta técnica consiste en colocar la muestra en el centro de lo que se denomina círculo difractométrico, estando la fuente de rayos x fija en un punto de la circunferencia y el detector moviéndose alrededor de la circunferencia. La muestra gira a una velocidad angular constante θ /min y el detector a una velocidad 2θ /min. La razón radica, como en general en los métodos de polvo, en que el ángulo formado por el haz incidente y difractado es 2θ (siendo θ el ángulo de Bragg). El principio del método de enfoque es disponer la fuente de rayos, la muestra y el detector sobre la circunferencia de un círculo denominado, círculo de enfoque. Este círculo es de

tamaño variable disminuyendo cuando el ángulo de Bragg aumenta. Con esto se obtiene un registro de la intensidad del haz difractado en función del ángulo 2θ formado entre el rayo difractado y el no difractado (incidente). Usualmente el intervalo depende de 2θ para determinar el patrón de polvo.

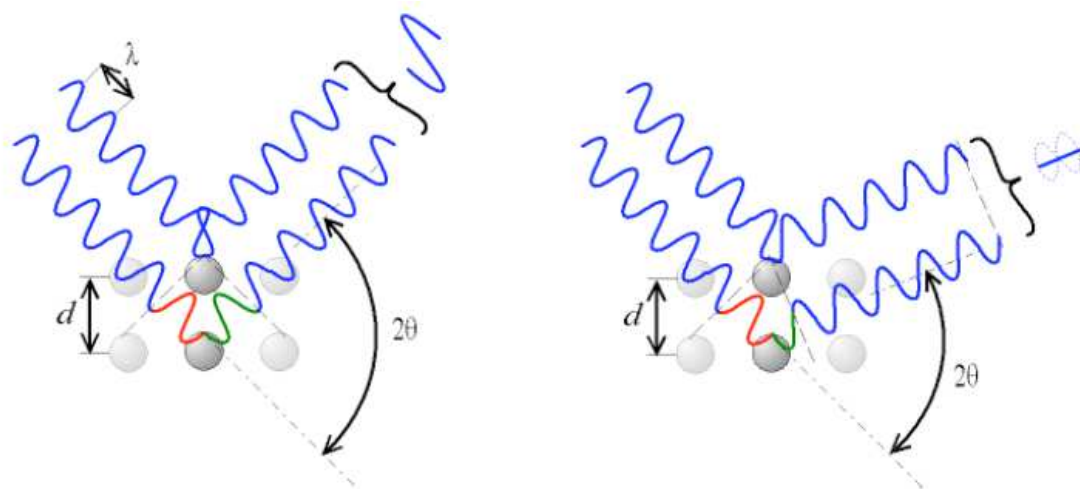
9.4.1.1. Ley de Bragg

Este modelo considera a los cristales formados por capas en forma planas que actúan como espejos semitransparentes. Algunos de los rayos x son reflejados por un plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, siendo el resto transmitido para ser reflejados por los subsiguientes planos. Es importante tomar en cuenta la condición para que los rayos difractados estén en fase y la interferencia sea constructiva. La diferencia de camino recorrido por los diferentes rayos incidiendo a un ángulo determinado debe ser un número entero de longitudes de onda. La relación entre la distancia reticular del conjunto de planos (distancia entre los planos), el ángulo de difracción (ángulo de incidencia o reflexión) y λ de la radiación incidente es: denominada la Ley de Bragg y está dada por la siguiente ecuación.

$$N\lambda = 2 d \text{ Sen } \theta, \text{ denominada Ley de Bragg}$$

Esta ley nos permite obtener las condiciones de difracción para un cristal, o para muestras solidas. 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 consiste en 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.

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



A) Interferencia Constructiva

B) Interferencia destructiva.

Figura 9. Interferencias presentes en la interacción de un haz sobre una red cristalina.

Existen tres variables que gobiernan las técnicas de Rayos X:

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

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

9.5. Caracterización morfológica

9.5.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

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

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

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

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

Es por ello que se utiliza el microscopio electrónico de barrido explora haz de electrones a través de la superficie de la muestra y recoge electrones dispersados por formación de imágenes. Debido a que la imagen se forma con señales retrodispersión en lugar de adelante transmitidas señales, la energía del haz de electrones no es necesario que sea alta y la muestra no requiere transparencia electrónica, sino que tiene solo una conductividad requisito para enviar al conductividad.

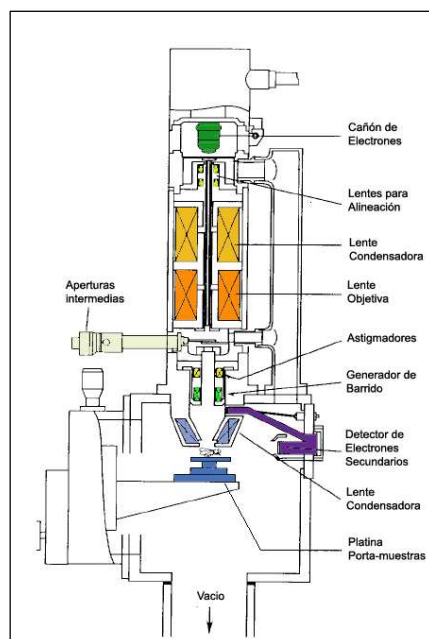


Figura 10. Esquema que muestra la columna de electrones de un MEB [Wei,2005].

9.5.2. *Microanálisis de rayos x por dispersión de energías (EDS)*

Cuando el haz incide sobre la muestra se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y entre los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos x, electrones Auger, etc. Para poder ver cada uno de estos "productos", se necesita un detector apropiado. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido. Si el laboratorio cuenta con suficientes recursos, se puede adquirir un detector que "vea" electrones rebotados (llamados retrodispersados). Se puede adquirir también un detector de rayos x, y aprovechar la característica de que los rayos-X tienen la "firma" del elemento que los produjo, y por lo tanto podemos hacer un análisis químico en áreas de la resolución del instrumento, esto es, del orden de 1 nm; además, con la ventaja de no tener que deshacer la muestra [Alcántar, 2006].

9.5.3. Preparación de muestras para ser caracterizadas en el microscopio electrónico de barrido

Es fundamental que las muestras que vayan a ser observadas en MEB estén exentas de líquidos, partículas libres y además que sean conductoras. En especial la superficie del material cerámico o vitrocerámico debe ser pulida previamente utilizando lijas y soluciones de diamante de 6, 3 y 1 micrones.

Por último debe pulirse utilizando una solución saturada de alúmina, hasta lograr una superficie uniforme. Las muestras son lavadas perfectamente con agua destilada y sumergidas a un baño de ultrasonido, para eliminar cualquier residuo de las soluciones de pulido, posteriormente son sumergidas en una solución de ácido fluorhídrico al 5% para eliminar la fase vítrea. Finalmente son sumergidas en varios recipientes con agua para eliminar cualquier residuo del ácido, enjuagándose con metanol y se secan a 105 °C en una estufa.

9.5.3.1. Preparación de muestras no conductoras

Cuando se desea visualizar una muestra en un microscopio electrónico de barrido ésta debe ser conductora ya que, de no ser así, se produce una acumulación de carga que desvía el haz electrónico y, como consecuencia, aparecen distorsiones en la imagen. Una solución a este problema es recubrir la muestra con una película conductora, de un espesor entre 10 y 25 nm (figura 11).

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



Figura 11. Fotografía del sputtering

9.6. Microscopía de fuerza atómica (MFA)

Al estar analizando las muestras, el equipo es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible. El MFA ha sido esencial en el desarrollo de la nanotecnología, para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas (10^{-9} m=1nm), este microscopio puede sacar detalles de la superficie de partículas tan pequeñas como 100 nanómetros, una milésima parte de la anchura de un cabello [Flores, 2010]. El funcionamiento de un MFA es de la siguiente manera: una micropunta rígida montada en el extremo de una pequeña viga en cantiléver se acerca de forma controlada hacia la superficie de la muestra a analizar. Sobre la superficie reflectora de la viga se hace incidir un haz de láser que al reflejarse es capturado por un fotodiodo. Manteniendo constante la fuerza de interacción entre la punta y la muestra, se procede a realizar un barrido sobre la superficie [Castañón, 2008].

En la figura 12 se ilustra el funcionamiento de un MFA en su interior. La longitud del cantilever es de 200 μ m, y tiene una punta muy aguda de cristal en el extremo. La muestra es movida en el barrido en las tres direcciones, mientras el cantiléver traza la superficie de la muestra en detalle.

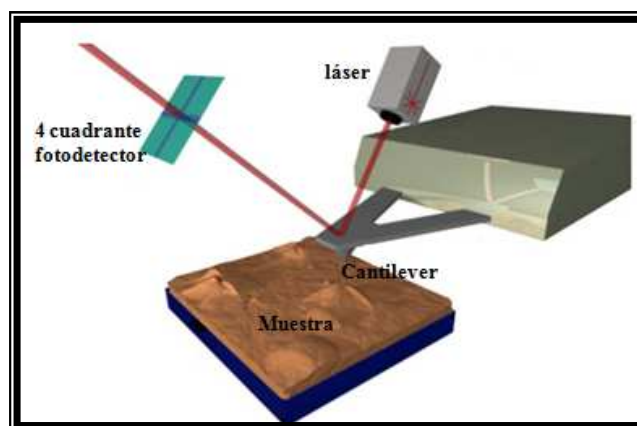


Figura 12. Funcionamiento de un MFA en su interior.

Este Microscopio utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir. Existen varias técnicas de trabajo posibles como lo son:

1. **Técnicas de contacto:** Este modo de barrido provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre el cantiléver y la muestra permanece constante. De la intensidad de la retro-alimentación se mide la altura. Este es el modo más común de barrido. En la figura 12 se muestran unas micrografías analizadas por esta técnica en distintos compuestos materiales [Flores, 2010].
2. **Técnicas de altura constante:** En este modo de barrido la altura del cantiléver se mantiene constante durante el barrido. Se mide la torsión del cantiléver. Al no haber retroalimentación, es posible barrer a alta velocidad. La imagen se genera con los datos de coordenadas x-y del barrido más el valor z de la deflexión del cantiléver.
3. **Técnicas sin contacto:** La punta se hace vibrar cerca de la superficie pero sin llegar a tocarla, y sin embargo se pueden medir fuerzas ya que actúan las fuerzas de Van der

Waals. Estas fuerzas son pequeñas, y esto hace adecuada la técnica para estudiar materiales blandos o elásticos. Otra ventaja es que la punta al no tocar la muestra no la contamina.

4. **Tapping:** También llamado contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie. Uno de los problemas que presenta la técnica AFM es el deterioro que ocasiona en algunas muestras por el arrastre continuo de la punta sobre la superficie de la muestra. En esta aplicación, la punta está en intermitente contacto con la superficie a la vez que la barre. La variación de la amplitud de oscilación de la punta, debida a la amortiguación sobre la superficie es lo que se utiliza como señal de control. Esta técnica presenta ventajas como: medida muy estable; fuerza de presión muy débil; resolución elevada; proporciona las mejores prestaciones para la medida topográfica de alta resolución, pero como toda técnica presenta desventaja como: no puede trabajar en medio líquido; no se llega a resolución atómica; barridos más lentos [Reséndiz-Castrellón, 2005].

5. **Litografía:** Se emplea una punta especial para grabar información sobre la superficie de muestra. Se pueden observar metales, semiconductores, cerámicos, materiales orgánicos, polímeros de alto peso molecular muestras biológicas sin necesidad de un revestimiento previo, y la imagen de la superficie se puede obtener con una magnificación de varios millones de veces. La resolución es de menos de 1 nm en los tres ejes [Flores, 2010].

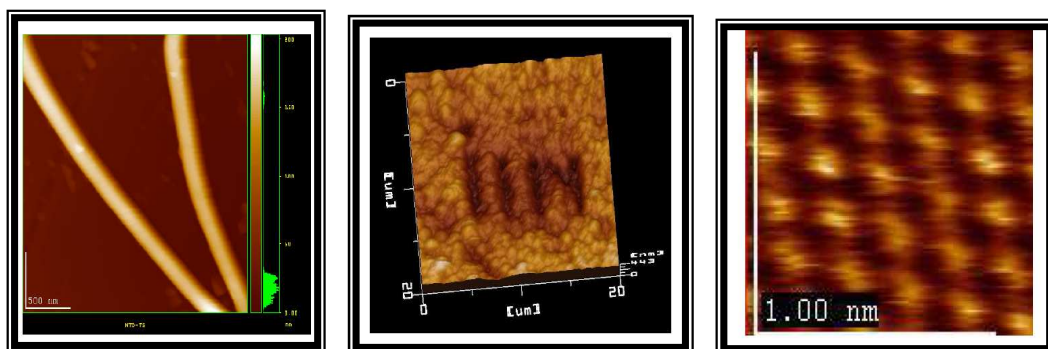


Figura 13. Micrografías por la técnica de contacto y tapping.

X. RESULTADOS

10.1. Caracterización de cenizas

Primeramente se llevó a cabo la identificación semicuantitativa por medio de la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX) de las cenizas para verificar los elementos presentes sobre una muestra de ceniza que se genera durante el proceso de extracción del jugo de caña para la fabricación del azúcar (ingenio azucarero). En donde se puede apreciar en la tabla 5 y 6 las cenizas presentan una composición rica en SiO_2 y Al_2O_3 .

El análisis de elementos mayores se realizó con la muestra en base seca, y la pérdida por calcinación (PXC) se determinó calcinando 1 g de muestra a 950°C durante 1 hr. con estos resultados se verifican los elementos que se encuentran en las cenizas, para poder compararlos con el permitido por las Normas Mexicanas y así seleccionar las formulaciones en caso de proponer un recubrimiento para losetas.

Tabla 5. Composición Química por Fluorescencia de Rayos X (% p/p) de las cenizas de residuos.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	MgO	PXC	Suma
Caldera	70.351	0.533	12.353	3.5	0.082	2.396	2.137	5.63	0.913	ND	1.662	0.17	99.73
Cachaza	71.878	0.462	10.477	3.399	0.083	2.191	1.945	6.572	1.04	ND	1.449	0.3	99.8
Partículas	64.105	0.903	11.268	11.163	0.109	2.031	2.029	4.05	0.678	0.98	1.002	1.38	99.7

Tabla 6. Elementos traza por Fluorescencia de Rayos X (ppm) de las cenizas de residuos.

	Rb	Sr	Ba	Y	Zr	Nb	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Th	Pb
Caldera	163	268	894	59	145	26	71	35	86	37	110	163	268	894
Cachaza	169	310	929	61	154	40	63	37	84	28	76	169	310	929
Partículas	144	241	954	60	313	26	1253	304	128	343	1403	144	241	954

La composición mineralógica de las materias primas (cenizas de residuos) es determinada por medio de Difracción de Rayos X en polvos (DRX) utilizando un difractómetro Siemens 5000. Para la ceniza de cachaza se identifican las fases Óxido de Silicio (SiO_2), Alúmina (Al_2O_3), Óxido Ferroso (FeO) y Óxido de Magnesio (MgO), y una ligera banda ancha entre 10° y 30° , que puede atribuirse a presencia de fase amorfa.

En la ceniza de caldera muestra una fase amorfa en el ángulo 10° - 35° , se identifican las fases óxido de silicio (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxido ferroso (FeO) y silicato de aluminio ($\text{Al}(\text{SiO}_3)$), por último la ceniza de partículas volantes se identifican las fases óxido de silicio (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxido ferroso (FeO) y óxido de potasio (K_2O). Las fases identificadas por medio de difracción de rayos x son similares a las obtenidas por el análisis de fluorescencia de rayos x. En la figura 14 se presentan los difractogramas de las tres cenizas analizadas con la ubicación de los picos correspondientes a las fases.

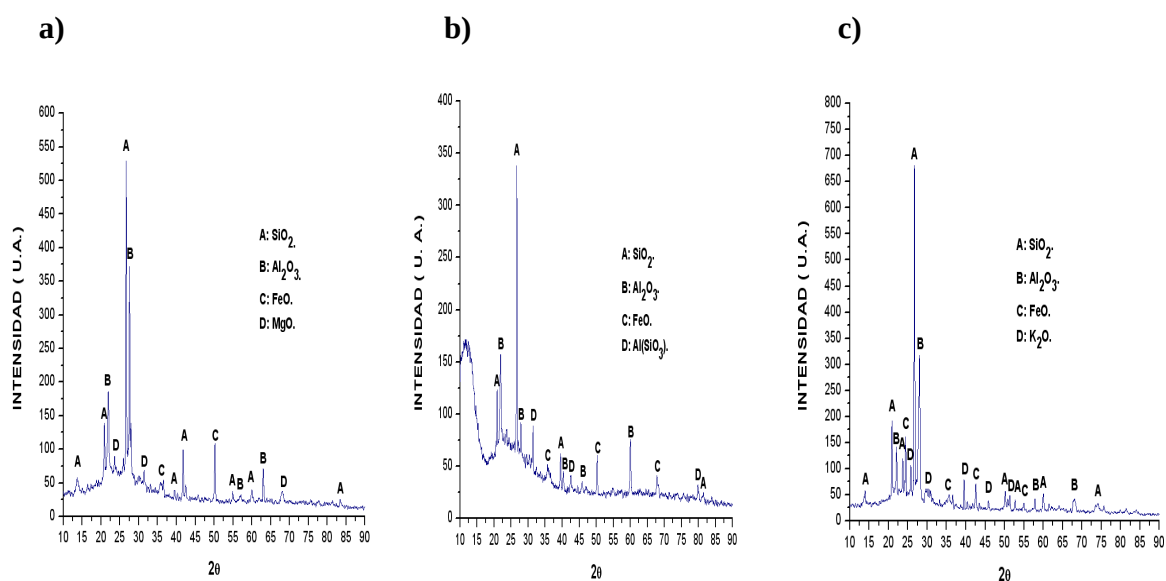


Figura 14. Difractogramas (DRX) de las tres cenizas; a) Cachaza, b) Caldera, c) Partículas.

10.2. Materiales cerámicos

Se obtuvieron materiales con relativa homogeneidad y distinta coloración, como se puede apreciar en la Figura 15, las cerámicas presentan una dimensión promedio de 2.5 In^2 prensadas a 2 Ton. /cm^2 de presión. Introduciendo las distintas cenizas de partículas, cachaza y caldera en los sistemas. Los materiales se sometieron a tres tratamientos térmicos que fueron: 1200°C , 1150°C , 1000°C con el objetivo de evaluar la cinética de sinterización en cada sistema. Observándose que la serie de cerámicas tratadas a 1200°C presentan aspectos superficiales que tiende a deformarse, los vértices tienden a perder el ángulo de 90° y a tener un aspecto vidrioso, debido a la fusión de la sílice en el sistema, que es un indicativo de inicio de proceso de fusión del cerámico. Los materiales tratados a 1150°C presentan una apariencia homogénea y no se aprecia fase vítrea superficial, la cerámica mantiene su forma original, y a 1000°C de tratamiento térmico la variante es que este último tiende a presentar una superficie porosa, y que tiende a eliminar partículas y/o polvos identificados por DRX de ser incompleta la reacción de sinterización.

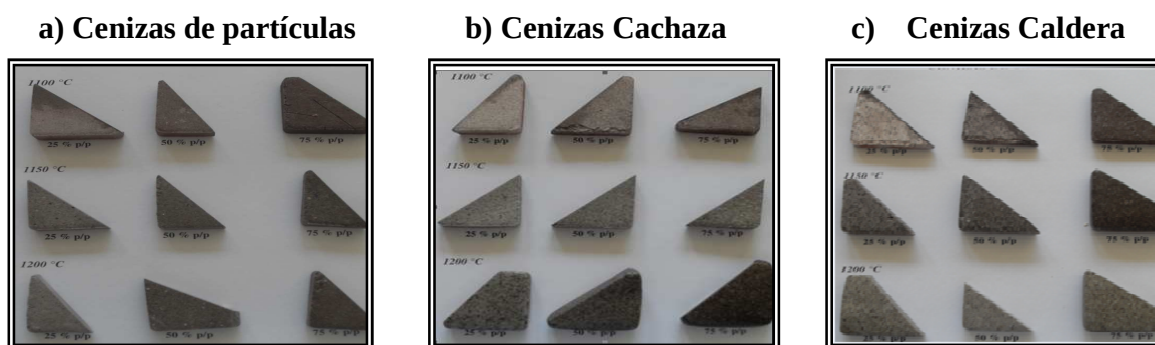


Figura 15. Losetas obtenidas, a) partículas, b) cachaza, c) caldera.

10.2.1. *Propiedades físicas de cerámicas tradicionales*

La caracterización de parámetros físicos, se puede observar que la capacidad de absorción de agua disminuye cuando se aumenta la cantidad de cenizas, debido a la mejor compactación que minimiza los poros, siendo más notorio en el material elaborado con ceniza de caldera debido a que es un residuo proveniente de una fundición. En lo que respecta a la Pérdida de peso, las muestras que se elaboraron con cenizas de material particulado presentaron una mayor pérdida que se atribuye a que el residuo utilizado es una ceniza proveniente de un proceso térmico. La densidad de cada uno de los materiales elaborados, aquellos que fueron tratados con cenizas de partículas son las que presentan mayor valor, atribuyéndose a que está constituido en su totalidad por partículas demasiado finas que tienden a ser introducidas en forma de cenizas. Finalmente en lo que respecta a la dureza el material a base de cenizas de partículas presenta el menor valor, esto se atribuye a su baja densidad, pero algo contrario es el comportamiento del material a base de cenizas de cachaza presenta mayor dureza pero con menor adición de ceniza. En la Tabla 7, se presenta la relación de los resultados de parámetros físicos, es importante mencionar que estos valores se encuentran dentro de las Normas Mexicanas para la fabricación y comercialización.

Las propiedades físicas determinadas son las de interés tecnológico, que permite presentar los elementos ubicar las cerámicas dentro de su uso en la industria de la construcción.

Tabla 7. Propiedades físicas de los materiales cerámicos obtenidos.

	Número de loseta	L-1	L-2	L-3
Propiedad Física	Proporción de las mezclas- Tipo de residuo	25:75	50- 50	75- 25
	C. Partículas	0.96	0.85	1.61
Absorción de agua (%)	C. Caldera	1.61	0.36	1.36
	C. Cachaza	2.39	2.35	2.18
	C. Partículas	35.48	27.17	18.35
Compresión (%)	C. Caldera	35.48	21.97	16.76
	C. Cachaza	42.37	40	35
	C. Partículas	2.96	1.97	3.93
Pérdida de peso (%)	C. Caldera	8.16	7.78	9.34
	C. Cachaza	5.27	1.29	13.26
	C. Partículas	1.59	1.22	1.17
Densidad (g/cm ³)	C. Caldera	1.79	1.54	1.45
	C. Cachaza	1.69	1.54	1.36
	C. Partículas	72	84	70
Dureza Shord	C. Caldera	82	90	76.5
	C. Cachaza	93	87.5	73

10.2.2. Caracterización morfológica

En lo concerniente al análisis microestructural, se utilizó un Microscopio electrónico de Barrido (MEB) STEREOSCAN 440 para identificar la composición cualitativa el Análisis por emisión de Rayos X (EDS) acoplado al Microscopio Electrónico de Barrido, se llevó a cabo la caracterización microestructural de los materiales obtenidos a 1150 °C que fueron los que presentaron mejores propiedades físicas.

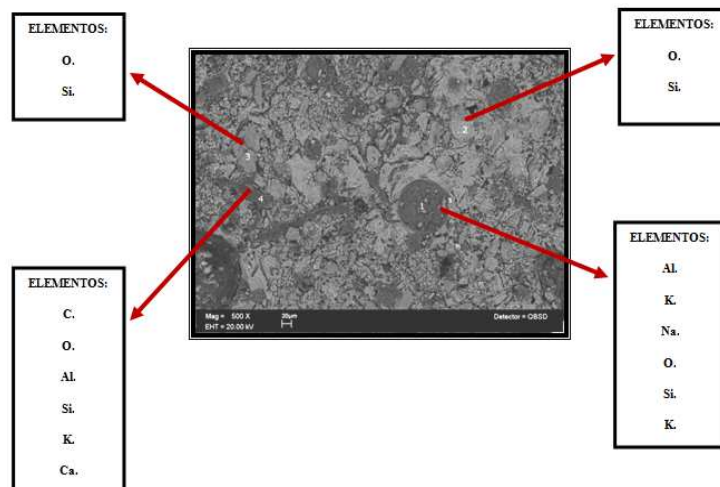
Con el Análisis por Emisión de Rayos X se identifica cualitativamente de la composición química elemental de cada formulación diseñada, en lo que se refiere a distribución de fases cristalinas en la distintas zonas del material lo cual es atribuido a la propia composición de la ceniza.

10.2.2.1. Loseta a base de ceniza de cachaza-feldespató

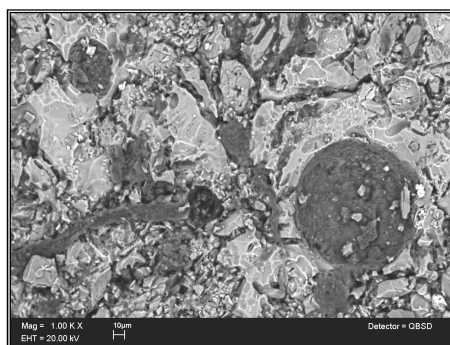
Se parte de una mezcla cachaza con feldespató, se utilizaron tres formulaciones en donde se varía la composición de ceniza de cachaza, para evaluar el grado de sinterización en función del incremento de la ceniza.

En la figura 16 se presenta una serie de micrografías del material cachaza-feldespató donde se aprecia la morfología en cada una de las composiciones, existe una variedad de fases, a medida que se incrementa el porcentaje de ceniza se obtiene un material con una presencia de fases más homogénea en cuanto a cristales, lo cual es considerable ya que la acción del feldespató tiende a ser agente fundente y que en altos porcentajes tiende a generar fase vítrea y/o a disolver cristales. En cuanto a su composición química elemental, en todos los casos es similar, se mantienen constantes; Silicio, Aluminio, Calcio, Magnesio, Sodio, Potasio y Hierro, no se aprecia introducción de elemento al utilizar de 25 a 75 % de cenizas.

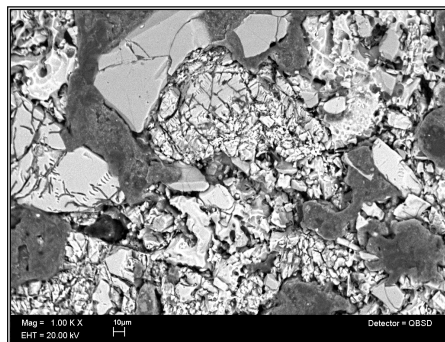
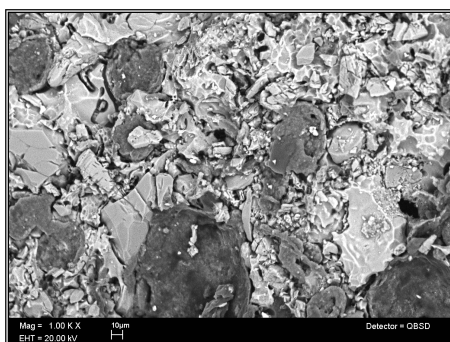
Cachaza 25 -75 feldespato (EDS)



a) Cachaza 25-75 Feldespato.



b) Cachaza 50-50 Feldespato.



C) Cachaza 75-25 Feldespato.

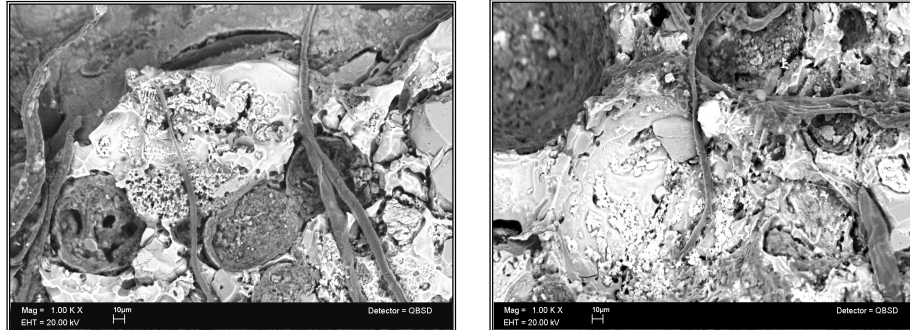
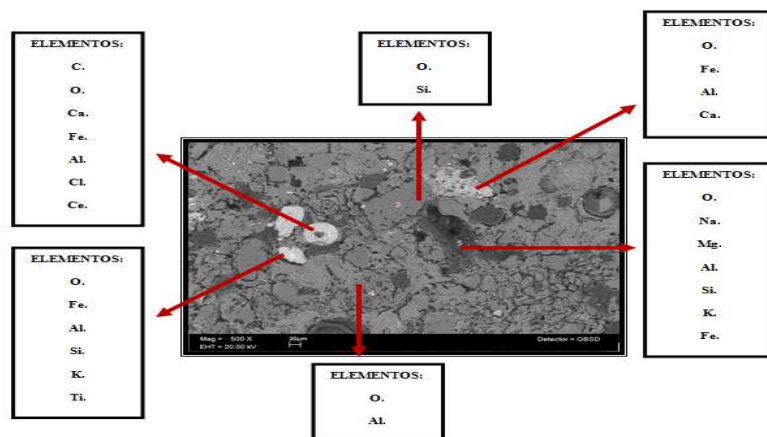


Figura 16. Micrografías por MEB de los materiales a base de Cachaza/Feldespatos; a) 25-75, b) 50-50, c) 75-25.

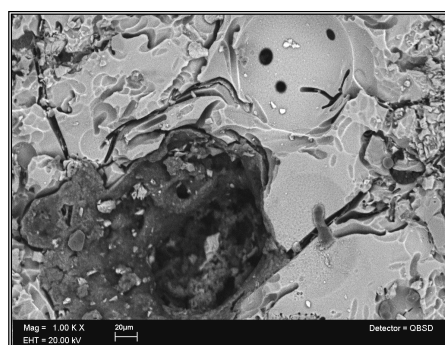
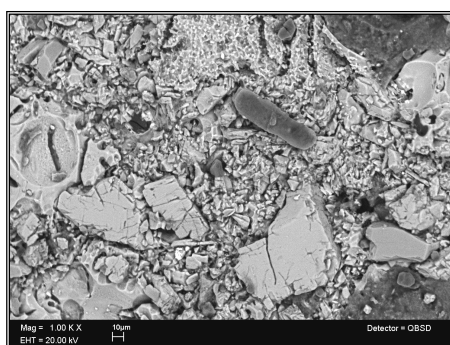
10.2.2.2. Loseta a base de ceniza de caldera-feldespatos

Estos materiales presentan una apariencia con mayor presencia de fase vítrea, y es de esperarse debido a que se parte de una ceniza que es producto de un fundido, al unir con el feldespato este tiene un comportamiento de fundente, y genera un material con mayor presencia de fase vítrea, con menos poros y/o microporos pero a su vez un material con mayor fragilidad por dicha fase vítrea predominante. En la Figura 17 se presentan la serie de micrografías de los diferentes materiales sinterizados, y se puede apreciar la superficie vítrea. Químicamente se identifica: Silicio, Aluminio, Calcio, Magnesio, Sodio, Potasio y Hierro.

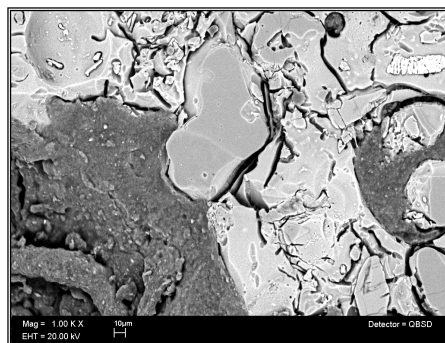
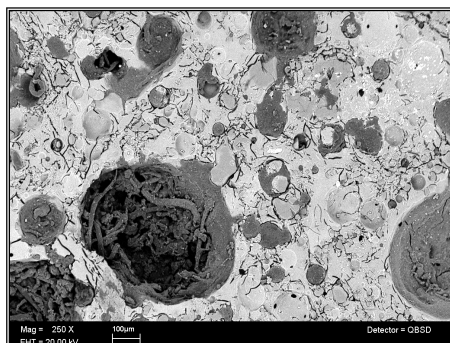
Caldera 25-75 Feldespato (EDS)



a) Caldera 25 -75 Feldespato.



b) Caldera 50 –50 Feldespato.



c) Caldera 75 -25 Feldespato.

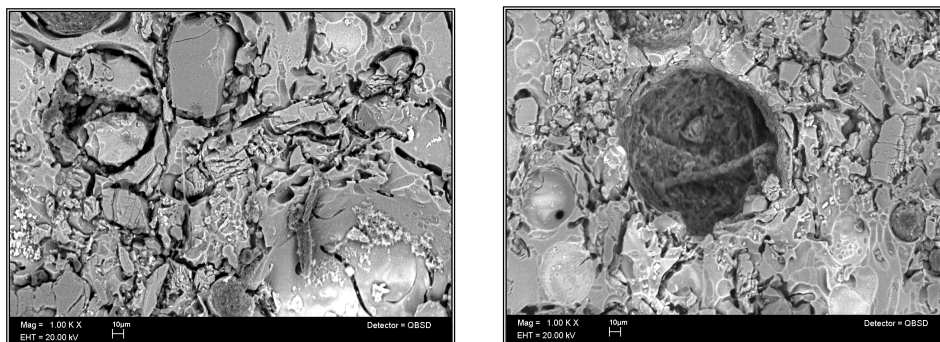
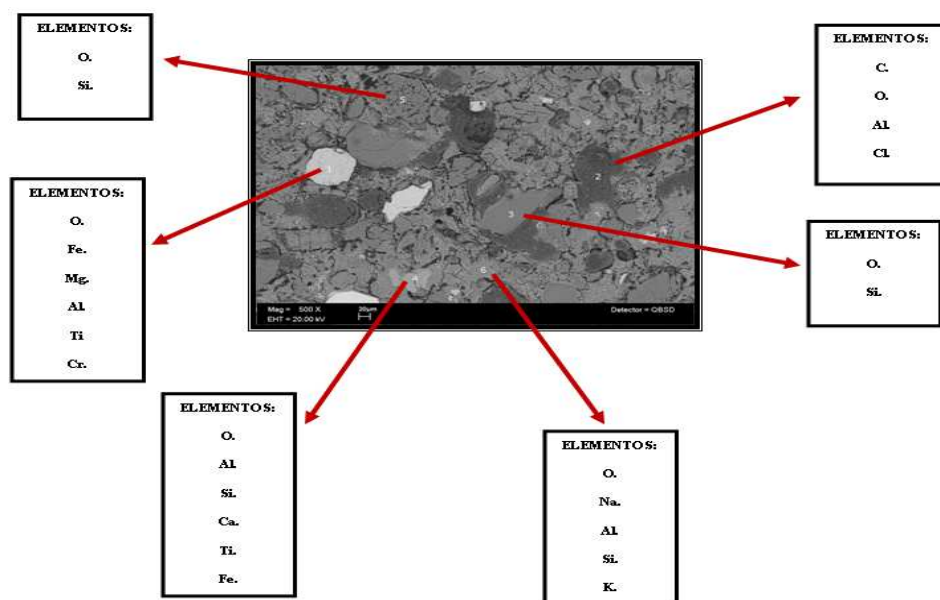


Figura 17. Micrografías por MEB de los materiales a base de Caldera/Feldespato; a) 25-75, b) 50-50, c) 75-25.

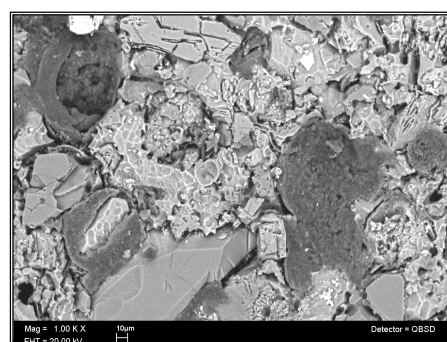
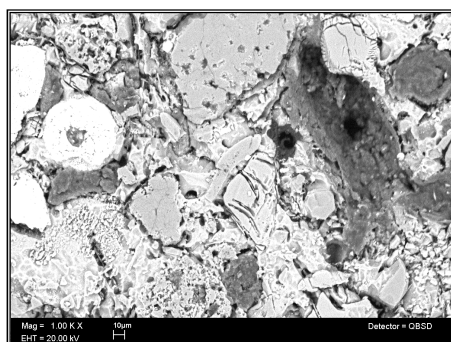
10.2.2.3. Loseta a base de ceniza de partículas-feldespato

Finalmente, el material conformado a partir de la mezcla de Ceniza/Feldespato, sigue el mismo comportamiento de los materiales anteriormente analizados, químicamente sigue presenten los elementos Silicio, Aluminio, Calcio, Magnesio, Sodio, Potasio y Hierro, se mantiene constante, a medida que aumenta la ceniza, se incrementa la cantidad de hierro, propio de su existencia en dicha ceniza. La variante se aprecia en el grado de sinterización, al partir de un residuo el cual es producto un proceso terminal de fusión y que no funde, que tiene a ser eliminado (partículas emitidas a través de las calderas), genera un material que presenta un mejor efecto en sinterización en cuanto a generar mayor grado de fase cristalina y disminución en fase vítrea. En la Figura 18 se presenta la serie de micrografías que permiten el dar seguimiento al proceso en función del incremento de residuo, a mayor residuo un material con menor grado de poros y mayor fase cristalina que se traduce en un mejor comportamiento desde el punto de vista tecnológico; resistencia mecánica, a la abrasión y corrosión principalmente.

Partículas 25-75 Feldespato (EDS)



a) Partículas 25-75 Feldespato.



b) Partículas 50-50 Feldespato.

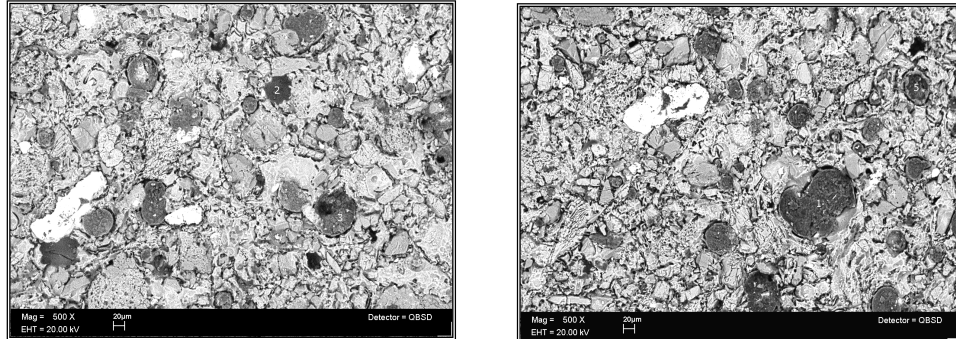


Figura 18. Micrografías por MEB de los materiales a base de Partículas/Feldespato; a) 25-75, b) 50-50.

10.3. *Materiales vitrocerámicos*

Para elaboración de los materiales vitrocerámicos se utiliza las cenizas de cachaza por que presenta ser rica en SiO_2 y Al_2O_3 donde el SiO_2 tiene la propiedad de actuar como formador de red y la Al_2O_3 modificadora de red. Los materiales obtenidos, en principio presentaron una apariencia vítrea oscura, donde se puede apreciar un material de apariencia opaca que se atribuye a la presencia de zonas de cristalización.

10.3.1. *Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ (Si-Al-Mg-K-B)*

10.3.1.1 *Tratamiento I 900 °c/60 min. + 1450 °c/240 min. + 900 °c/60 min. + 1000 °c/240 min.*

La figura 19 muestra el Difractograma de Rayos X del material vitrocerámicos utilizando como fundente el B_2O_3 , en donde se puede observar que tiene un comportamiento similar al de un vidrio que a un material vitrocerámico, esto se puede atribuir a que, el B_2O_3 tiene doble función tanto nucleante como fundente, en este caso se aprecia su actividad como fundente. Esta actividad se corrobora con la presencia de fase amorfa por el fondo del difractograma y la banda ancha entre 10 ° y 35 °, indicativo de fase amorfa pero se puede

asimismo observar una ligera tendencia a generar fase cristalina por un pronunciamiento de la banda a aproximadamente 25°.

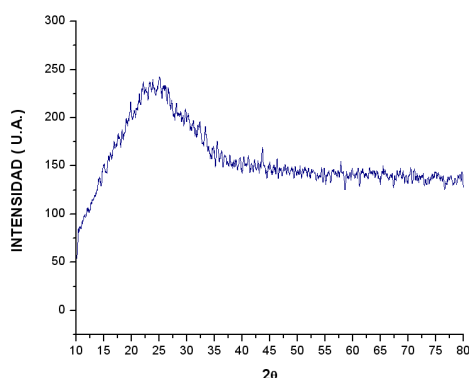


Figura 19. Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-B 1000 °C

En lo que respecta a la caracterización morfológica, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (STEREOSCAN 440) y su respectivo analizador semicuantitativo de elementos químicos (EDS) y un Microscopio de Fuerza Atómica (Scanning Probe Microscope). La superficie del material no presenta zonas cristalinas definidas, se puede apreciar menos poros e inicios ligeros de zonas de cristalizaciones, cuya composición predominante obtenida por EDS se muestra en la tabla 8 observándose en el material homogeneidad ya que las dos zonas analizadas presentan los mismos óxidos en proporciones semejantes. Esto se observa en la figura 20 donde se muestra una serie de micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-B a 900 °C/60 min + 1000 °C//240 min.

Tabla 8. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-B (%P).

Zonas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃
1	35.17	16.02	3.85	10.28	12.29	1.51	--
2	30.43	17.82	2.95	9.92	12.95	1.29	--

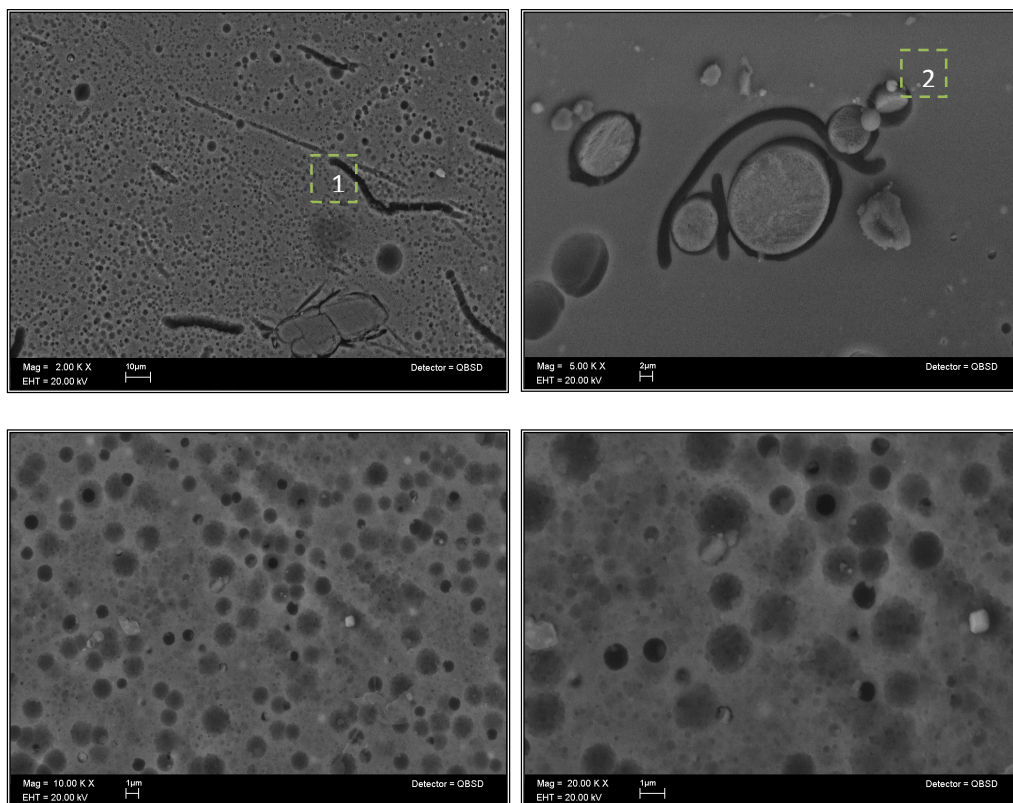


Figura 20. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-B a 900 °C/60 min. + 1000 °C/240 min.

Para continuar con el análisis morfológico se utiliza microscopia de fuerza atómicas, el principio de la técnica se basa en un proceso mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nanoNewton) a través de la medición óptica del movimiento de un Cantilever, sobre la superficie de la muestra y midiendo luego la fuerza atómica entre ambas. Se aplicó la técnica de contacto intermitente que es un modo de barrido, en tanto que la repulsión entre el cantiléver y la muestra permanece constante. La información obtenida, se trata aplicando un software (WinSPMProcess), que permite analizar el tamaño de las partículas en lo individual o en una determinada superficie, asimismo el promover una visión tridimensional.

En el presente estudio se aplicó el análisis superficial en dos dimensiones y en determinados casos el análisis tridimensional y finalmente la determinación de tamaño de partícula y/o aglomerado.

En la figura 21, ofrece las respectivas micrografías del análisis realizado, superficial que permite apreciar el aspecto de las partículas, que tienden a formar un aglomerado constituido por partículas de tipo circular de menor tamaño, esto se aprecia por la poca definidad de la frontera de grano-partícula se puede decir que están en un alto grado de compactación, lo que tiende a estimar que se disminuye la probabilidad de desintegración en partículas aisladas o más finas, por esta razón el sistema presenta elevada rugosidad. El tamaño de partícula se encuentra en el intervalo entre los 20 y 80 nm.

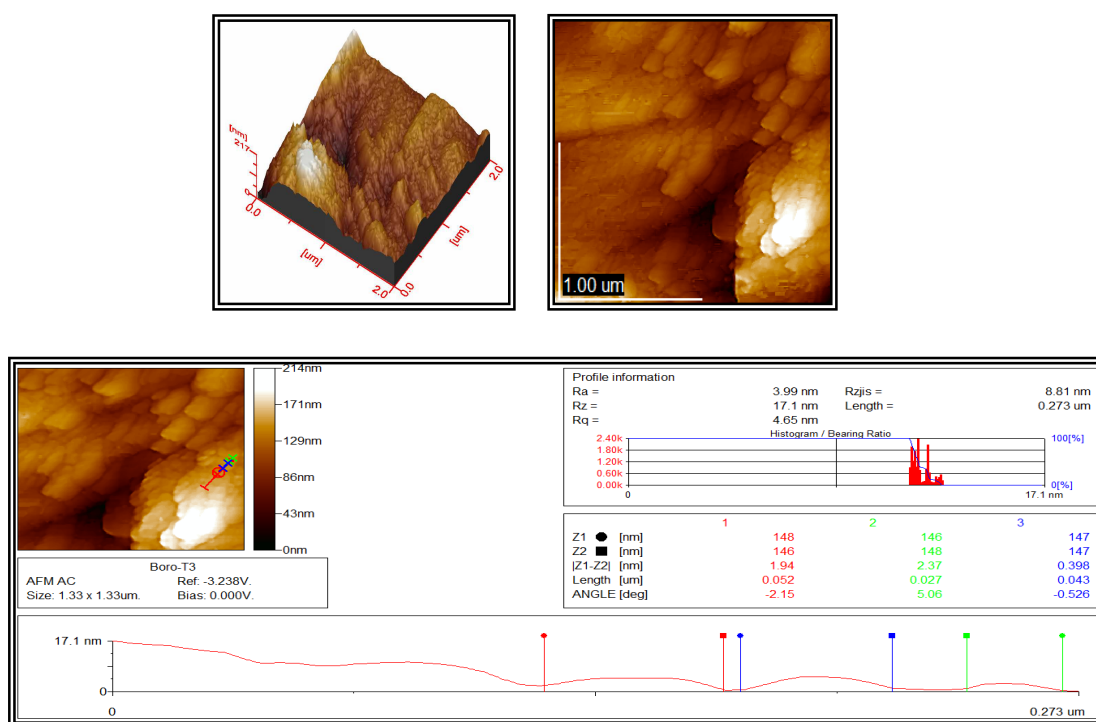


Figura 21. Micrografías FA del sistema Si-Al-Mg-K-B.

10.3.1.2. Tratamiento II 900 °C/30 min. + 1450 °C/240 min. + 900 °C/60 min. + 1000 °C/240 min

El objetivo del este tratamiento térmico es evaluar la nucleación de 900 °C/60 min disminuyendo 30 min., presentando composición mayoritaria amorfa, debido a que los compuestos inorgánicos están disueltos en la fase vítrea, lo que indica que se ha superado la temperatura de transición vítrea.

En la figura 22 se muestra una serie de micrografías donde se puede apreciar la morfología y la presencia de los primeros cristales de forma irregular de tono claro y concentrados en zonas circulares, por lo tanto, el precipitado que se genera se nuclea con más facilidad en los bordes de grano, lo cual se observa en el crecimiento del cristal, donde los átomos están fuertemente unidos dentro de la fase vítrea.

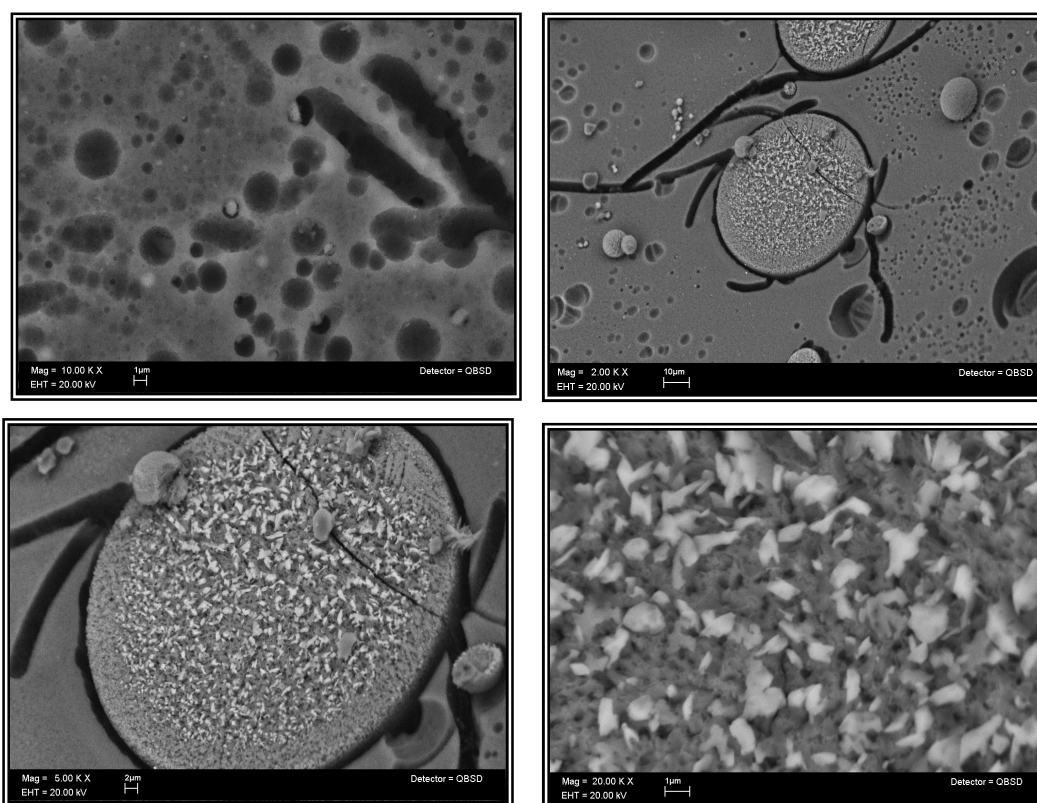


Figura 22. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-B a 900 °C/30 min. + 1000 °C/240 min.

10.3.1.3. Tratamiento III 900 °C/30 min. + 1450 °C/240 min. + 900 °C/60 min. + 1050 °C/240 min

Al aumentar la temperatura de 1000° a 1050 ° con la finalidad de evaluar el crecimiento de cristales se observa que el sistema sigue presentando fase amorfa en la banda 10° y 35°, con esto se llega a la conclusión que los compuestos inorgánicos presentes en el residuo al mezclarlo con el B₂O₅, éstos se disuelven por completo en la fase vítrea, esto se observa en el difractograma de la figura 23. Con este comportamiento se comprueba que el sistema no puede ser utilizado como recubrimiento para cerámicas (losetas) por la presencia mayoritaria de fase vítrea, lo cual hace al material más frágil, siendo la opción el utilizarse recubrimiento en azulejos.

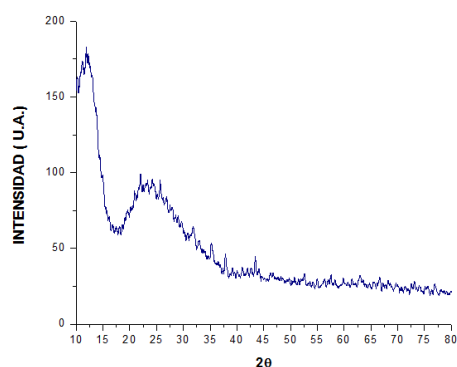


Figura 23. Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-B a 1050 °C

Morfológicamente, se observan un cambio ligero en cuanto a la estructura de los cristales y lo cual se ve reflejado en la disminución de la fase vítrea, esto se comprueba con el crecimiento y homogeneidad. Debido al tratamiento térmico al cual se sometieron. En la figura 24, se muestra una serie de micrografías representativas del crecimiento de los cristales con el aumento de la temperatura de 1000° a 1050 °C, las zonas de cristalización se encuentran más definidas presentándose cristales en forma de estrellas, en aglomerados, lo que hace que el sistema tienda a ser más un material vitrocerámicos para ser utilizado como recubrimiento, que puede ser utilizado como esmalte para azulejos por su aspecto estético. La composición química de las fases similar en las dos zonas analizadas por la técnica EDS, ver la tabla 9 que muestra los porcentajes de los elementos.

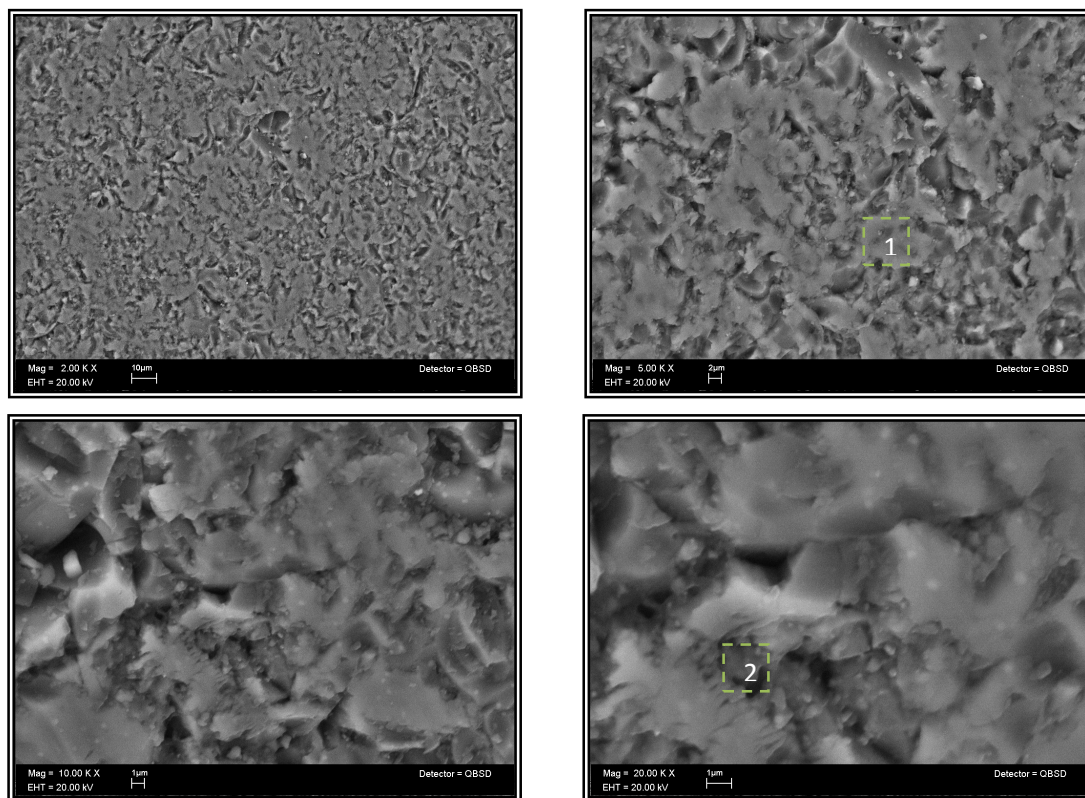


Figura 24. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-B a 900 °C/30 min. + 1050 °C/240 min.

Tabla 9. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-B (%P)

Zonas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃
1	28.93	13.10	2.63	8.95	11.84	1.48	--
2	27.71	11.48	1.95	7.86	10.73	1.27	--

Con los resultados obtenidos en las tablas 8 y 9 se pueden observar las variaciones en composición química, conforme se aumente la temperatura de nucleación y crecimiento de cristal disminuye la composición química elemental de los compuestos inorgánicos presentes

en el sistema por que se encuentran disueltos en la fase vítrea, como es el caso del B_2O_3 que se disuelve en su totalidad.

10.3.2. Sistema $SiO_2-Al_2O_3-MgO-K_2O-P_2O_5$ (Si-Al-Mg-K-P)

10.3.2.1. Tratamiento I 900 °C/60 min. + 1450 °C/240 min. + 900 °C/60 min. + 1000 °C/240 min

Por difracción de Rayos X se identifican las fases de SiO_2 en sus formas de Cristobalita y dos adicionales en forma de Cuarzo, Al_2O_3 como Corundum, y $MgSiO_3$ en Enstatita. En la figura 25 se ofrece el difractograma del tratamiento, las fases cristalinas propuestas al realizar las formulaciones se identifican, esto permite estimar que en los próximos tratamientos las fases permanecerán en su forma o se disolverán en la matriz vítrea.

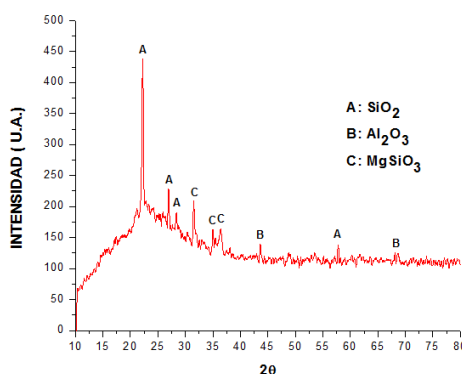


Figura 25. Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-P a 1000 °C

En la figura 26 se presentan las micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido que permiten apreciar la superficie homogénea del material, con las primera zonas de cristalización definidas en forma dendrítica cuya composición química es similar en las dos zonas analizadas por EDS. Observándose que en las zonas de cristalización están presentes los elementos utilizados en la mezcla en forma elemental. El P_2O_5 se utiliza como un compuesto fundente y poder evaluar las propiedades físicas, principalmente su estructura cúbica al mezclarlo con los compuestos que conforman el sistema Si-Al-Mg-K-P.

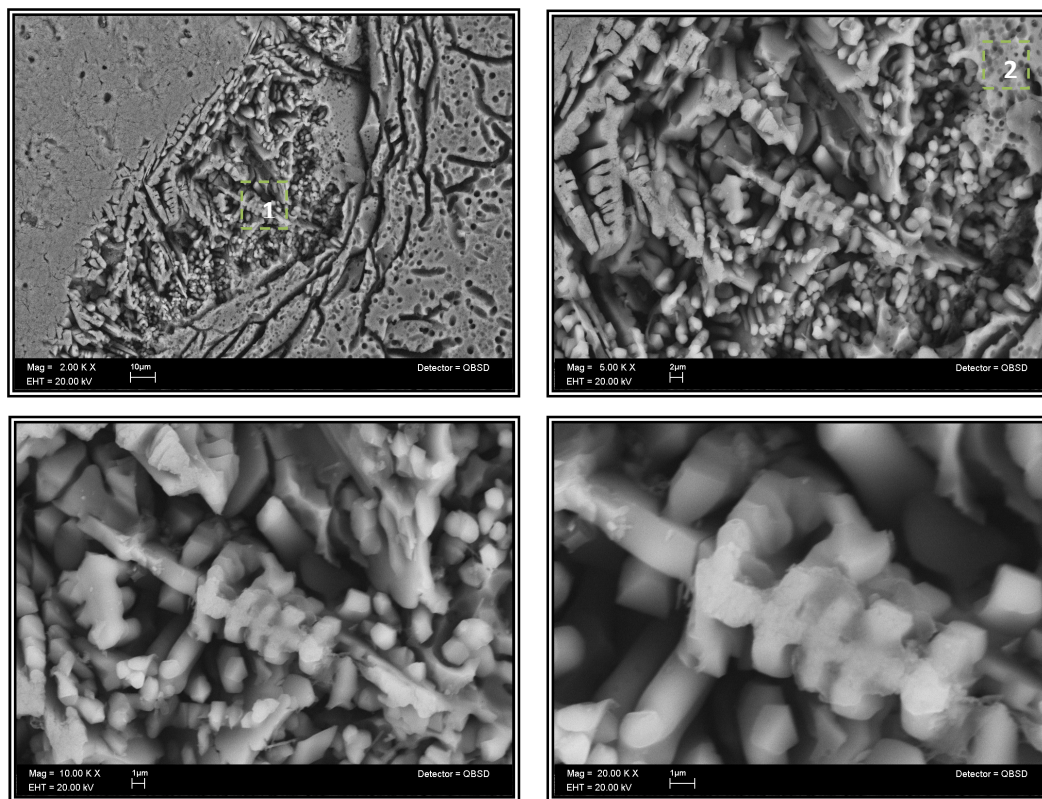


Figura 26. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-P a 900 °C/60 min. + 1000 °C/240 min.

En la tabla 10 se presenta el análisis químico de dos zonas cristalinas, para corroborar la presencia de los compuestos utilizados en la formulación.

Tabla 10. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-P (%P)

Zonas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	22.89	16.07	0.79	12.88	7.29	2.19	9.85
2	20.79	15.65	1.28	11.26	8.66	1.64	18.94

La Figura 27, presenta las micrografías obtenidas por microscopia de fuerza atómica que permite analizar la superficie, es posible observar presencia de aglomerados conformados por partículas de hasta 25.5 nm. de forma circular, a diferencia con el sistema de Si-Al-Mg-K-B analizado. Se puede apreciar con mayor claridad la frontera del grano, la conformación del aglomerado por nanopartículas, es por ello que el material presenta mayor porosidad en su estructura, en lo que respecta a la compactación es baja lo cual se refleja en la rugosidad.

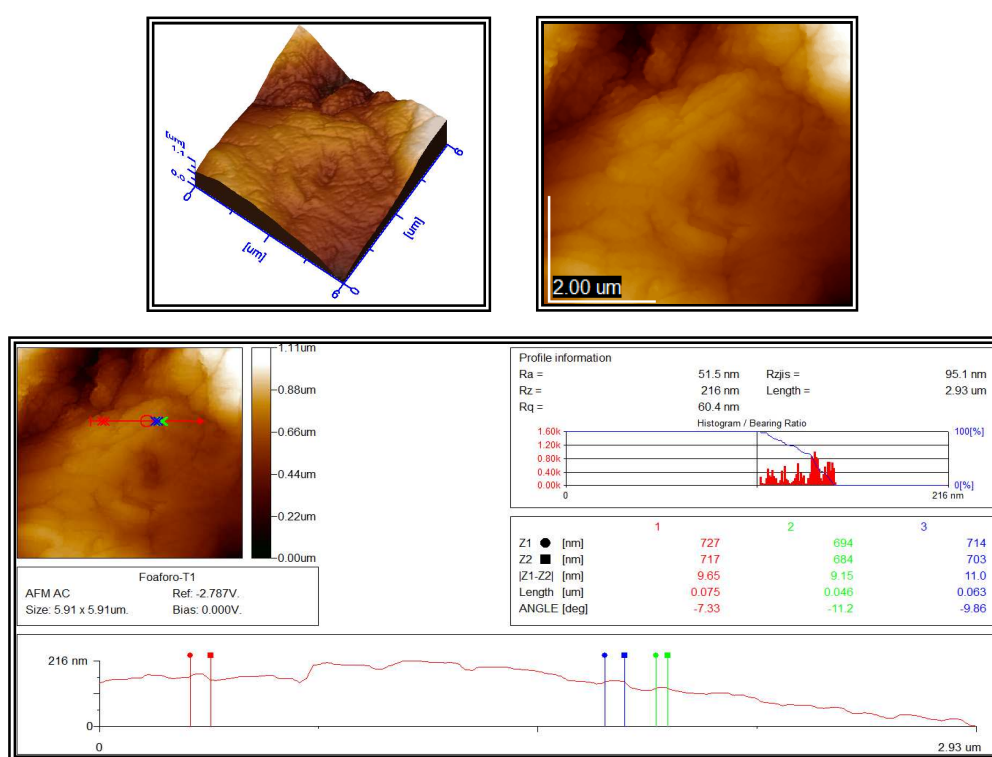


Figura 27. Micrografías AFM del sistema Si-Al-Mg-K-P.

10.3.2.2. Tratamiento II 900 °C/30 min. + 1450 °C/240 min. + 900 °C/60 min. + 1000 °C/240 min

Al disminuirse el tiempo en la temperatura de eliminación de compuestos orgánicos de 60 min. a 30 min., presentando la misma composición de fase cristalinas tales como: SiO_2 en sus formas de Cristobalita y dos adicionales en forma de Cuarzo, Al_2O_3 como Corundum, y MgSiO_3 en Enstatita.

En la figura 28 se muestra una serie de micrografías donde se observa la presencia de cristales de forma definida de tono claro y concentrados en aglomerados de aspecto dendrítico, por lo tanto, se observa que al tratamiento que se sometió el sistema se incrementó la zona de cristalización.

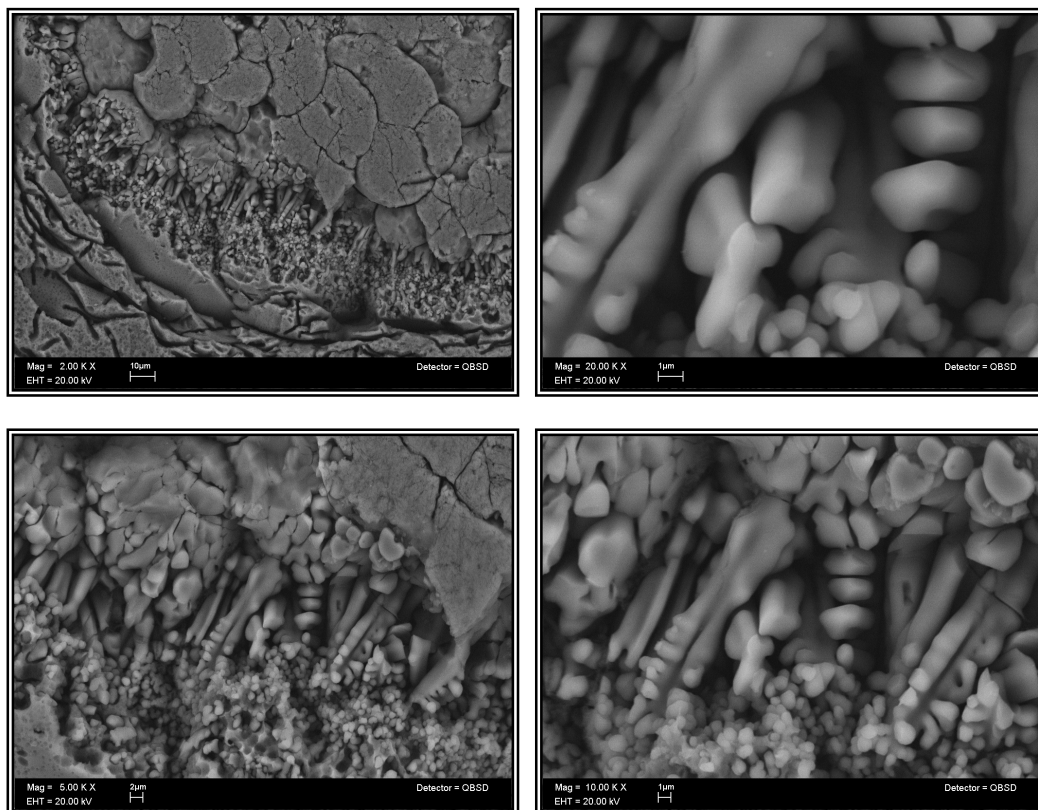


Figura 28. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-P a 900 °C/30 min. + 1000 °C/240 min.

10.3.2.3. Tratamiento III 900 °C/30 min. + 1450 °C/240 min. + 900 °C/60 min. + 1050 °C/240 min

Se identifican por difracción de Rayos X las fases de SiO_2 en sus formas de Cristobalita y Cuarzo, Al_2O_3 como Corundum. Esto permite considerar que la reacción de sinterización y nucleación fue completa, se refleja en las fases cristalinas consideradas y obtenidas al aumentar 50^o la temperatura de crecimiento de cristales. Algo notorio es que la fase de Enstatita se disolvió porque supero la temperatura de fusión incrementando la fase vítrea, generando fase amorfa en la banda 10°- 15°, esto se observa en la figura 29.

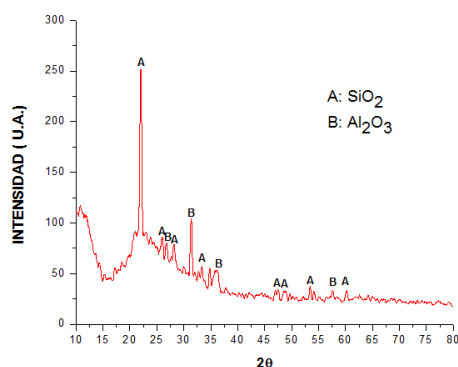
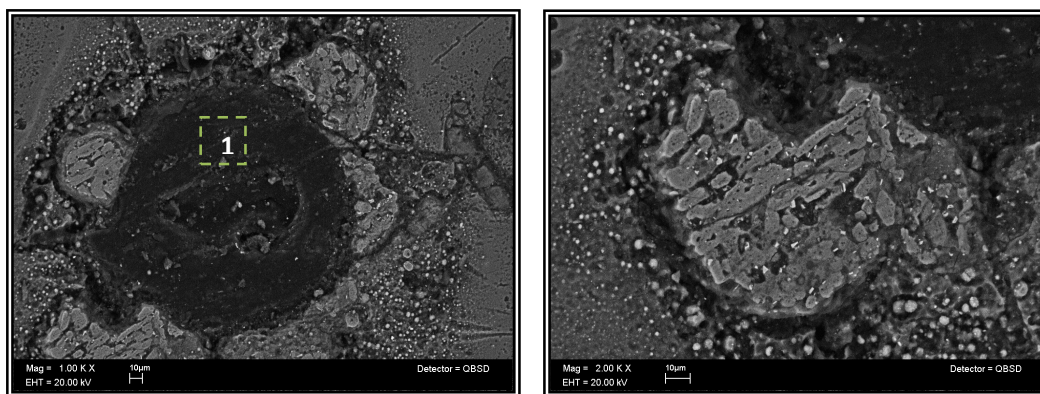


Figura 29. Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-P 1050 °C

En la figura 30 se muestra una serie de micrografías donde se observan dos fases vítreas con estructura heterogénea y cristalina que se identifica por el complejo de aglomerados, constituidos por cristales en forma hexaédrica.



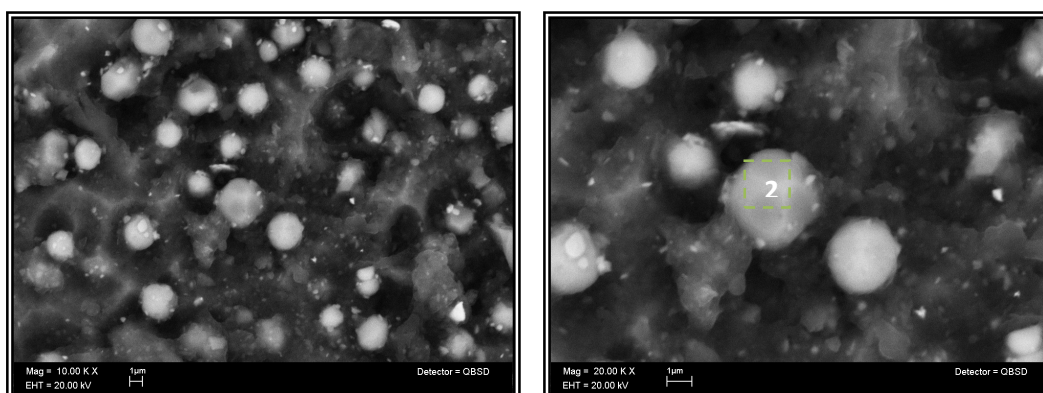


Figura 30. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-P a 900 °C/30 min. + 1050 °C/240 min.

En la tabla 11 se presenta el análisis químico de dos zonas cristalinas analizadas, con el objetivo de evaluar la presencia del agente nucleante y el crecimiento de cristal.

Tabla 11. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-P (%P)

Zonas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
1	11.19	10.99	2.43	0.53	23.70	2.53	18.19
2	12.73	8.45	1.97	1.74	21.19	3.16	19.45

10.3.3. Sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO-K₂O-TiO₂ (Si-Al-Mg-K-Ti)

10.3.3.1. Tratamiento I 900 °c/60 min. + 1450 °c/240 min. + 900 °c/60 min. + 1000 °c/240 min

Con el objetivo de evaluar la composición mineralógica del sistema Si-Al-Mg-K-Ti, se utiliza la técnica de difracción de Rayos X para identificar las fases cristalinas presentes. En la figura 31 se muestra el difractograma de RX, donde se observa, que predominan las fases formadas por el agente nucleante, TiO₂ (Rutilo), Al₂O₃ (Corundum) y SiO₂ en sus formas de Cristobalita y α-Cuarzo.

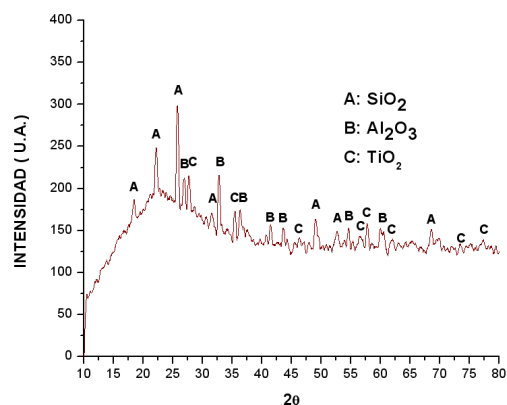


Figura 31. Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-Ti a 1000 °C

En la figura 32 se presentan la serie de micrografías obtenidas por microscopia electrónica de barrido donde se observa la iniciación de cristalización con un superficie heterogénea constituida por cristales de tipo esférico.

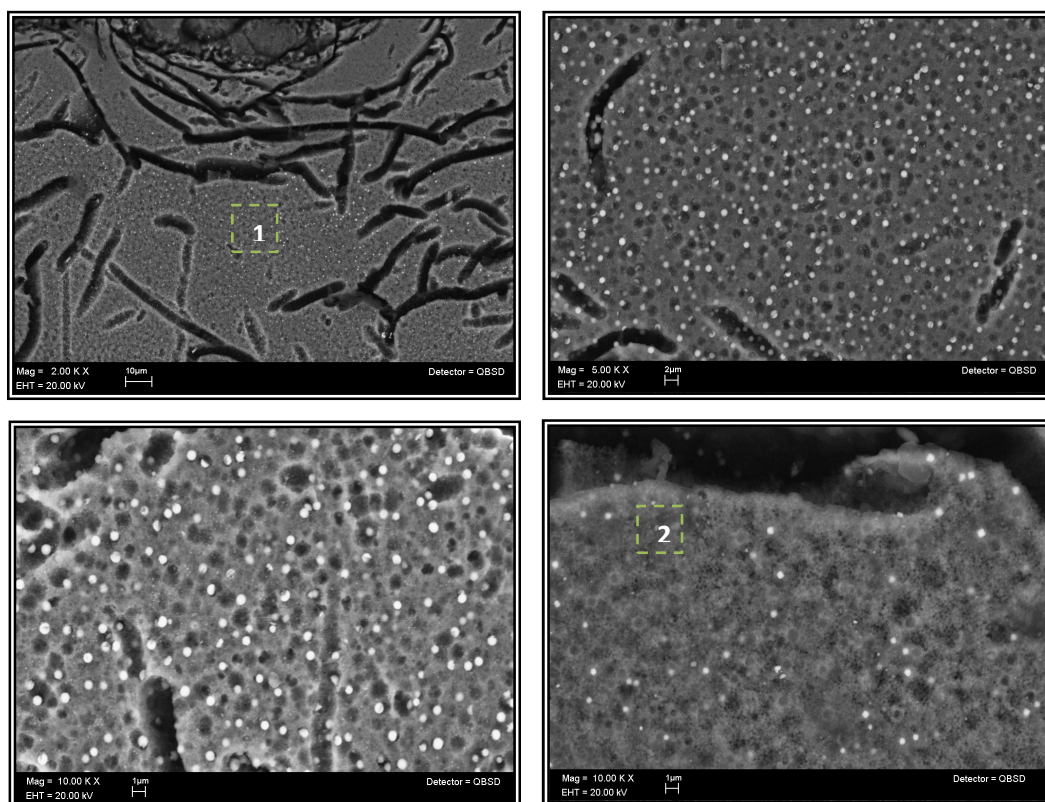


Figura 32. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-Ti a 900 °C/60 min. + 1000 °C/240 min.

En la tabla 12 se muestran las composiciones químicas elementales del sistema Si-Al-Mg-K-Ti determinadas por EDS a 1000°C. Con el análisis EDS se comprueba que la superficie del material es heterogénea por la actividad fundente del TiO_2 generando fase vítrea.

Tabla 12. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-Ti (%P)

Zonas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	23.43	4.31	1.42	3.23	1.81	5.45
2	17.94	3.59	1.72	3.13	6.20	11.83

Continuando con el análisis morfológico se utilizó microscopía de fuerza atómica donde el sistema Si-Al-Mg-K-Ti presenta partículas de tipo esférico con un tamaño promedio de 30 nm. La serie de micrografías por fuerza atómica se realizó por la técnica de contacto intermitente como se observa en la figura 33.

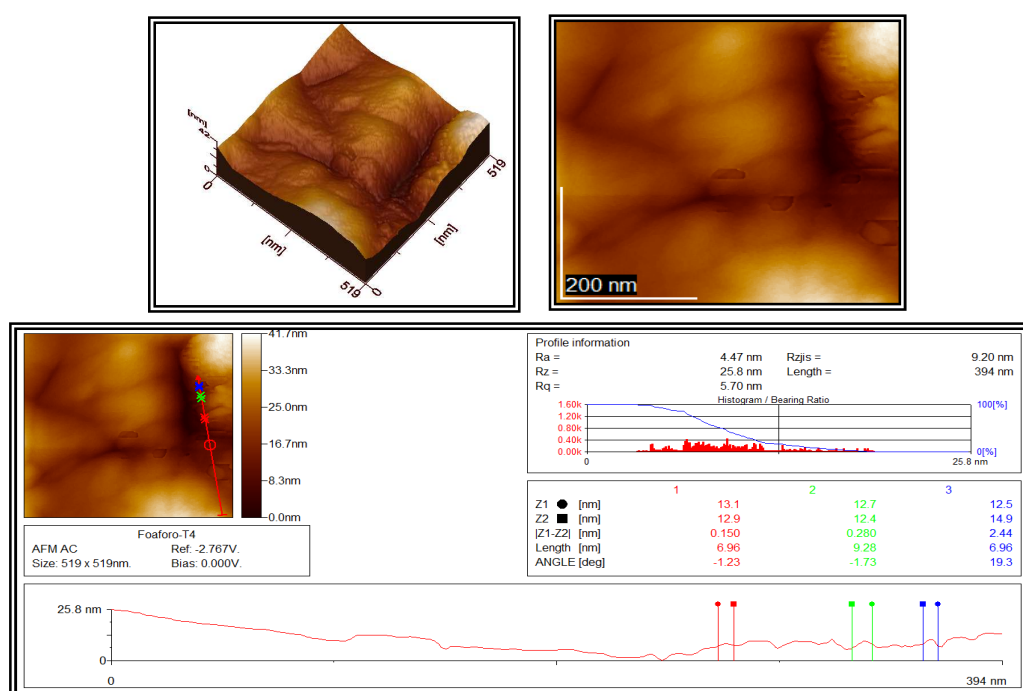


Figura 33. Micrografías AFM del sistema Si-Al-Mg-K-Ti.

Con estas micrografías es posible apreciar el grado de compactación de las partículas que conforman las zonas de aglomerados, esto permite considerar el que los aglomerados se conforman con una mezcla de partículas con alto grado de cementación rodeado de partículas esféricas los cuales presentan baja rugosidad y porosidad, por la actividad fundente del TiO_2 y poder estimar que se disminuye la probabilidad de desintegración de los aglomerados en partículas aisladas o más finas.

10.3.3.2. Tratamiento II 900 °C/30 min. + 1450 °C/240 min. + 900 °C/60 min. + 1050 °C/240 min

Por difracción de rayos X se obtiene el difractograma, observándose que las fases cristalinas presentes son: TiO_2 (Rutilo), SiO_2 en sus formas de Cristobalita y α -Cuarzo, analizando el difractograma de la figura 34 se observa que la fase Corundum (Al_2O_3) se disolvió en la vítrea, generando fase amorfa por la mezcla del Al_2O_3 con el SiO_2 .

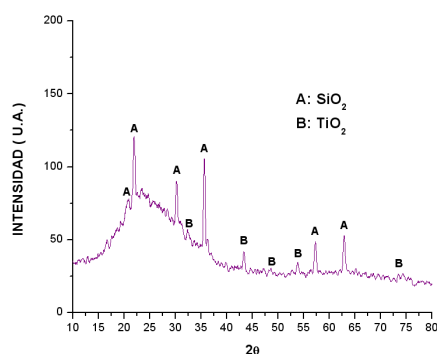


Figura 34. Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-Ti a 1050 °C

Por microscopía electrónica de barrido se determina la morfología del sistema a 1050 °C se observa la presencia de fase vítrea en la superficie del material donde los núcleos de cristalización se desarrollan sobre la fase vítrea generando cristales de tipo esférico, como se puede apreciar en la serie de micrografías de la figura 35.

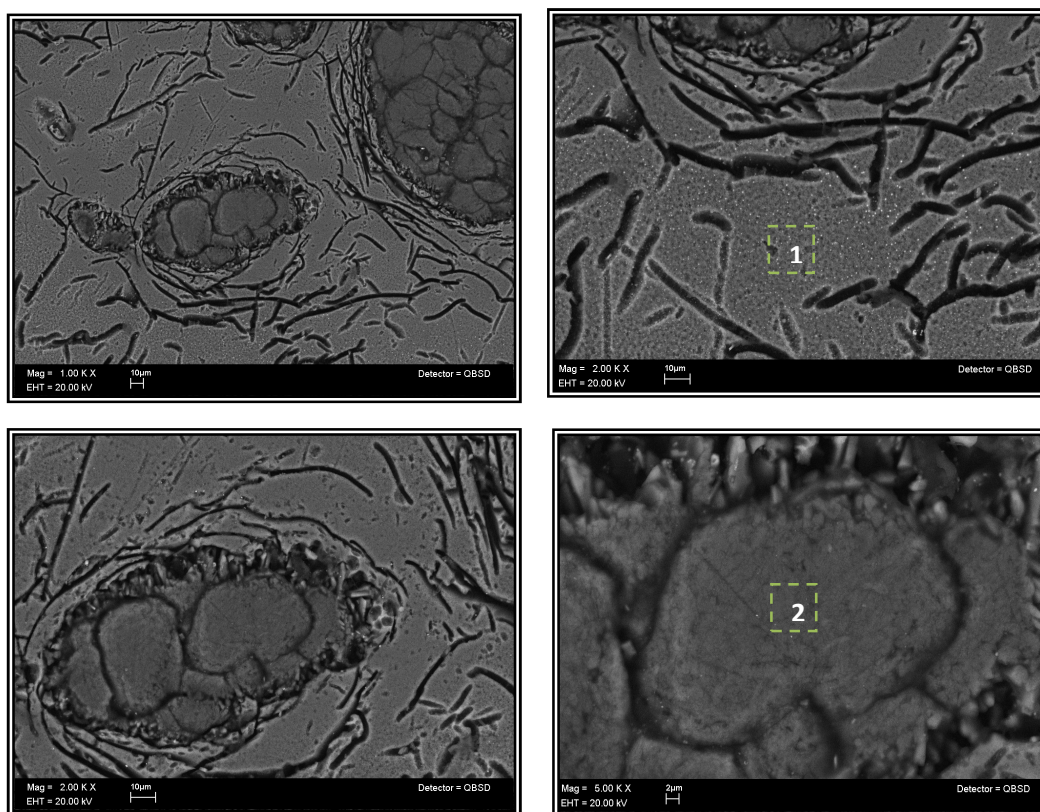


Figura 35. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-Ti a 900 °C/30 min. + 1050 °C/240 min.

En la tabla 13 se muestran las composiciones químicas elementales del sistema.

Tabla 13. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-Ti (%P)

Zonas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
1	31.89	--	0.72	0.67	1.81	5.44
2	28.63	--	1.29	1.86	2.76	6.73

Con el análisis EDS se observa que la fase Corundum constituida por Al₂O₃ se disuelve por completo en la fase vítrea, por tal razón no se identifica por que el punto de fusión Al₂O₃ se supera conforme se incrementa la temperatura de nucleación aumentan las

zonas de cristalización alrededor de los rupturas del material generando que la apariencia del material sea heterogénea en la superficie por la actividad del fundente.

10.3.4. Sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-K}_2\text{O-ZnO}$ (Si-Al-Mg-K-Zn)

10.3.4.1. Tratamiento $1\ 900\ ^\circ\text{C}/60\ \text{min.} + 1450\ ^\circ\text{C}/240\ \text{min.} + 900\ ^\circ\text{C}/60\ \text{min.} + 1000\ ^\circ\text{C}/240\ \text{min}$

En el sistema Si-Al-Mg-K-Zn sometido a un tratamiento térmico de $900\ ^\circ\text{C}/60\ \text{min.} + 1000\ ^\circ\text{C}/240\ \text{min.}$ con el objetivo de evaluar el proceso de nucleación y crecimiento de cristal, Las fases cristalinas se identifican por difracción de rayos x, El SiO_2 en forma de Cristobalita, Al_2O_3 como Corundum y Silicato de Zinc (Zn_2SiO_4), Microclina (KAlSi_3O_8), Zincita (ZnO) estas tres últimas fases se obtienen por la adición del fundente ZnO , de igual forma se identifica fase amorfa donde la banda ancha entre 10° y 20° con ligera tendencia a generar fase cristalina por un pronunciamiento de la banda a aproximadamente 22.5° como se muestra en la figura 36.

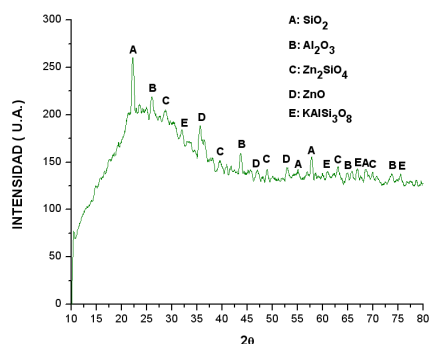


Figura 36. Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-Zn a $1000\ ^\circ\text{C}$

En la figura 37 se presentan la serie de micrografías por microscopia electrónicas de barrido donde se observa la iniciación de cristalización de partículas esférica.

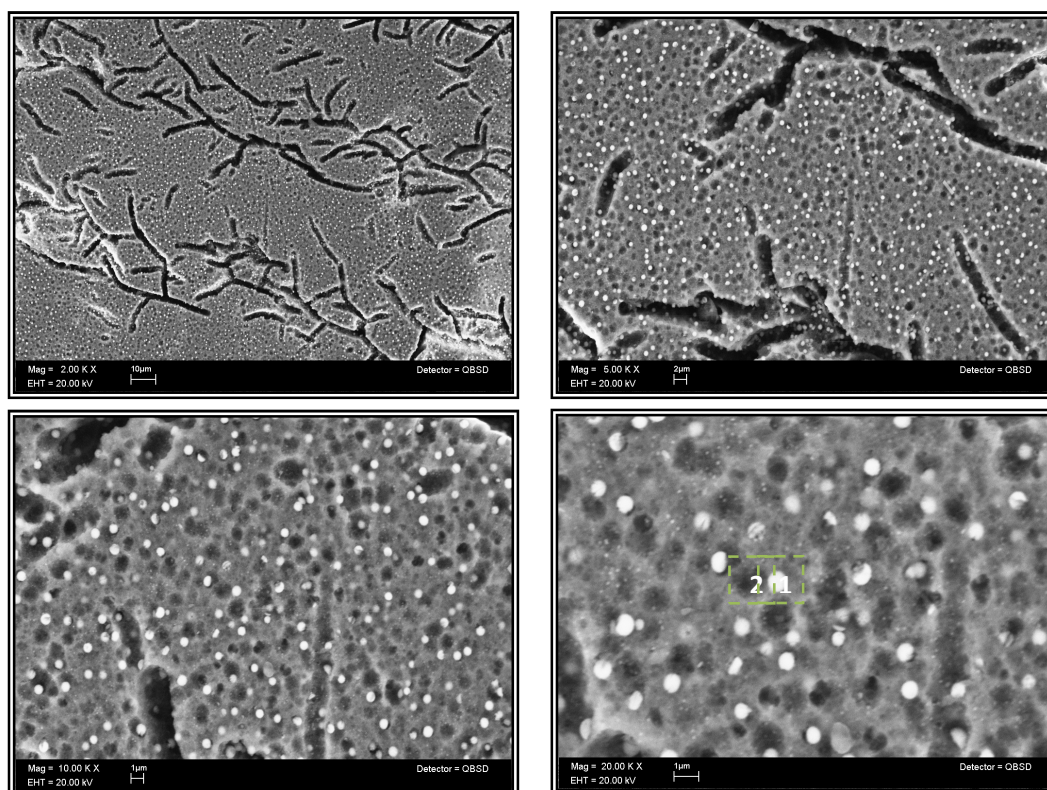


Figura 37. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-Zn a 900 °C/60 min. + 1000 °C/240 min.

En la tabla 14 se muestran las composiciones químicas elementales del sistema S determinadas por EDS a 1000°C. donde se observa una similitud en las dos zonas analizadas.

Tabla 14. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-Zn (%P)

Zonas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	ZnO
1	24.76	3.56	--	1.03	0.93	4.98
2	24.80	3.88	0.83	0.81	2.89	2.59

Continuando con el análisis morfológico se utilizó microscopia de fuerza atómica, en la figura 38, se ofrece la serie de micrografías, donde se pueden observar zonas de aglomerados constituido por partículas de aspecto esférico con un tamaño promedio entre los 40 nm, esto se refleja en la baja presencia de frontera de grano lo que hace que el sistema presente una superficie homogénea de baja amplitud y rugosidad.

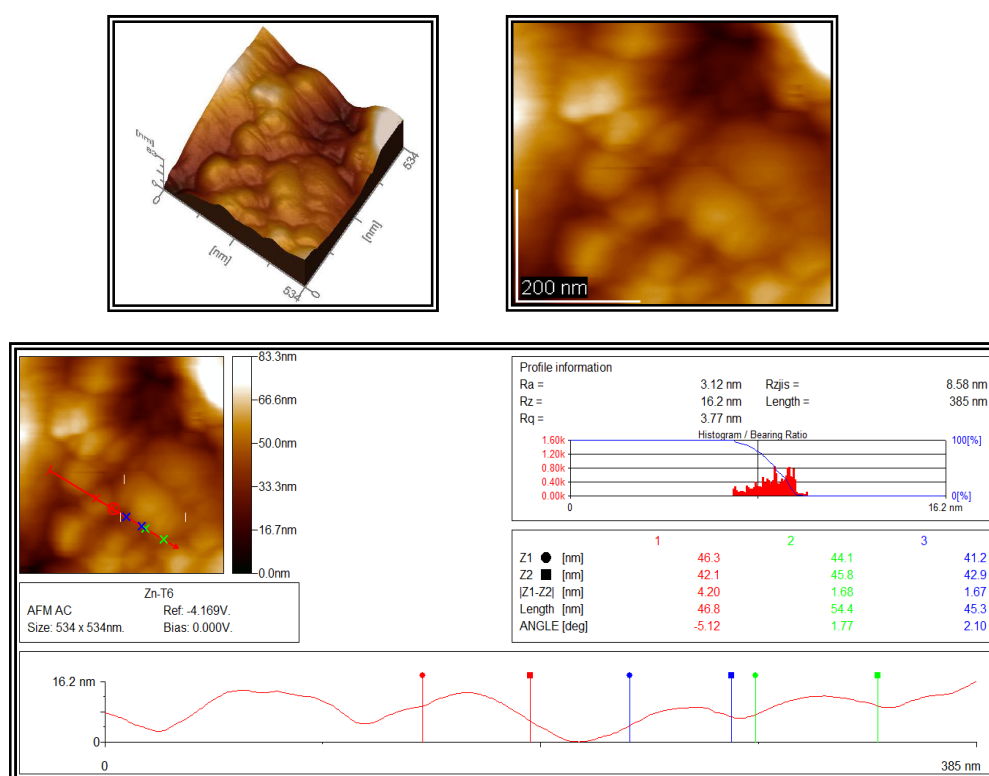


Figura 38. Micrografías AFM del sistema Si-Al-Mg-K-Zn.

10.3.4.2. Tratamiento II 900 °C/30 min. + 1450 °C/240 min. + 900 °C/60 min. + 1050 °C/240 min

Por difracción de Rayos X se identifican las fases cristalinas Cristobalita (SiO_2), Silicato de Zinc (Zn_2SiO_4), Corundum (Al_2O_3), Zincita (ZnO). En la figura 39 muestra el difractograma del sistema Si-Al-Mg-K-Zn, se obtiene, la fase Microclina (KAlSi_3O_8) se disuelve en la fase vítrea y una ligera presencia de fase amorfa en la banda ancha entre 10° y

50 ° con ligera tendencia a generar fase cristalina por un pronunciamiento de la banda a aproximadamente 17.5°. De las fases cristalinas obtenidas la mas importante es la zincita por tener simetria hexagonal y dar coloracion amarilla, se puede agregar en diversos materiales y productos.

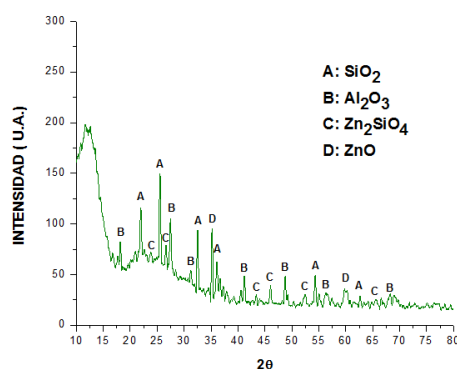


Figura 39. Difractograma del Sistema Si-Al-Mg-K-Zn a 1050 °C

En la figura 40 se muestran una serie de micrografías del sistema a 1050 °C se observan distintas zonas de cristalización homogéneas, donde predominan los cristales de aspecto esférico sobre una fase vítrea en la superficie del material.

El análisis por EDS de los cristales de aspecto esférico identificados muestra que al igual que con el primer tratamiento. Los óxidos de Silicio y zinc se encuentran en mayor proporcion, disminuyendo en la concentracion de estos aproximadamente en un 8 % comparadas con el tercer tratamiento. En las zonas oscuras sobre sale el aumento del 4 % de óxido de zinc comparado con el primer tratamiento. En la tabla 15 se muestran las composiciones químicas elementales determinadas por EDS a 1050°C.

Tabla 15. Análisis químico por EDS del sistema Si-Al-Mg-K-Zn(%P)

Zonas	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZnO
1	20.15	2.83	1.32	0.75	1.84	7.48
2	22.86	3.42	1.21	2.39	1.73	5.17

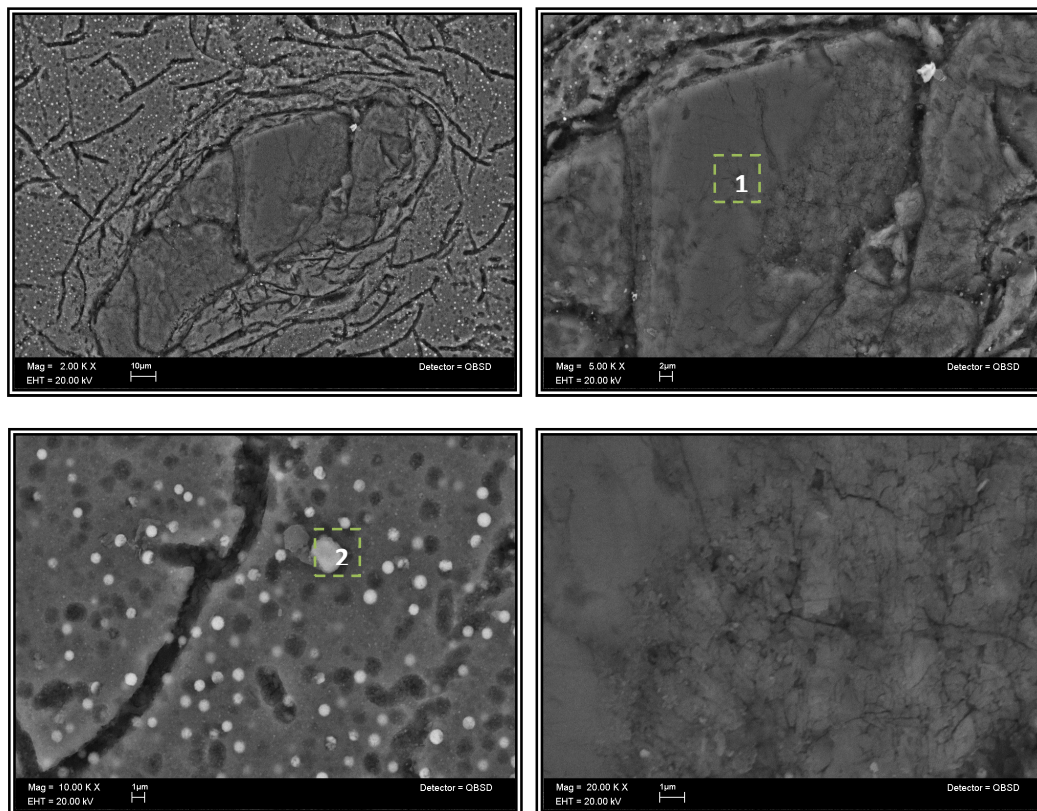


Figura 40. Micrografías del sistema Si-Al-Mg-K-Zn a 900 °C/30 min. + 1050 °C/240 min.

XI. CONCLUSIONES

La incorporación de residuos industriales en materiales cerámicos es una excelente opción para la utilización de residuos generados dentro del proceso de extracción de jugo de caña para la fabricación de azúcar. A partir del análisis químico de los residuos de ingenio azucarero por fluorescencia de rayos x se determina la composición apta para los sistemas estudiados incorporando las cenizas de ingenio azucarero como sustituto de SiO_2 y Al_2O_3 en el sistema ternario arcilla-sílice-feldespato. Esto se corrobora analizando por difracción de rayos x donde se observa que las cenizas son ricas en SiO_2 y Al_2O_3 , pero de igual manera por otros óxidos como: FeO , MgO , $\text{Al}(\text{SiO}_3)$ y K_2O .

Al someter los materiales cerámicos a tres tratamientos térmicos entre 1200 °C hasta 1100 °C, se selecciona la temperatura de sinterización a 1150 °C como la optima por el aspecto físico que presentan las cerámicas en acabado sin deformación y superficie libre de poros y/o fase vítrea en exceso. Con el apoyo de microscopía electrónica de barrido (MEB) con su analizador de composición química elemental (EDS) se concluye que los materiales obtenidos presentan características similares: en cuanto a la homogeneidad de su composición de fases cristalinas interconectadas por fase vítrea, los resultados de análisis de propiedades físicas, químicamente no se identifican elementos que se puedan considerarse contaminantes solubles, digase sales de elementos pesados.

El efecto positivo de utilizar matrices cerámicas en procesos de encapsulamiento de residuos industriales, es el hecho de que al aplicar altas temperaturas, generan la inclusión de los elementos en las estructuras ya sean cristalinas o vítreas de forma estable, que evita en gran medida la liberación en forma iónica, que tiende a ser la manera de generar contaminación.

Con los resultados obtenidos de los vitrocerámicos se procesa a elaborar una serie de materiales vitrocerámicos a partir del sistema SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - K_2O - B_2O_3 - P_2O_5 - TiO_2 - ZnO donde el SiO_2 es formador de red, el Al_2O_3 modificador de red, el MgO y K_2O estabilizantes de red y los B_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 , ZnO fundentes. Los sistemas formulados se sometieron a tres tratamientos térmicos con el objetivo de promover la cristalización (900 °C /

60 min.- 900 °C / 30 min.) y evaluar el crecimiento de cristal (1000 °C - / 240 min. - 1050 °C - / 240 min.) a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 °C / min. obteniéndose resultados favorables en los materiales.

Las fases cristalinas identificadas en los cuatros sistemas son las siguientes: Cristobalita, Cuarzo, α -Cuarzo (SiO_2), Corundum (Al_2O_3), Enstantita (MgSiO_3), Rutilo (TiO), Silicato de Zinc (Zn_2SiO_4), Zincita (ZnO) y Microclina (KAlSi_3O_8)

Sistema I Si-Al-Mg-K-B: Fase amorfa.

Sistema II Si-Al-Mg-K-P: Cristobalita, cuarzo, Corundum y Enstantita.

Sistema III Si-Al-Mg-K-Ti: Cristobalita, α -Cuarzo, Corundum y Rutilo.

Sistema IV Si-Al-Mg-K-Zn: Cristobalita, Corundum, Silicato de Cinc, Microlina y Zincita.

La morfología de los materiales se determina por microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia de fuerza atómica (MFA). Por MEB se observa que conforme se va incrementando la temperatura de nucleación aumentan las zonas de cristalizaciones constituidos por cristales de hábito esférico, cónico y rómbico. Mediante MFA se aprecia un comportamiento similar en los sistemas por que presentan baja rugosidad, amplitud y frontera de grano, obteniendo partículas sin forma definida en formando aglomerados de mayor tamaño.

Con los resultados obtenidos de los materiales vitrocerámicos se puede concluir que pueden ser utilizados como recubrimiento sobre materiales cerámicos y darle el aspecto de azulejo por la presencia en su totalidad por fase vítrea

11.1. RECOMENDACIONES

Conforme a los resultados favorables obtenidos, se dará continuidad al proceso de caracterización de estos materiales a fin de promover el aprovechamiento de estos residuos y presentar alternativa de aplicación al ingenio azucarero de la ciudad de los Mochis, Sinaloa.

XII. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

La investigación va encaminado en la reutilización de residuos provenientes de una industria azucarera y si bien se utilizan de manera directa en diferentes procesos ya sea como carga, combustible, es pertinente el dar alternativas a fin de generar productos de un mayor valor agregado y el que, apoye de manera directa la disminución de zonas de confinamiento de dichos residuos sólidos.

El presente trabajo es la etapa inicial, se logra aplicar y adaptar una metodología para el proceso de elaboración de losetas partiendo de residuos sólidos, se obtiene resultados que permiten el considerar una continuidad en la línea de investigación. Las propuestas de usos o aplicaciones del material obtenido son tan variadas, se requiere el determinar las propiedades físicas y químicas del producto, mezclando los residuos con otros compuestos inorgánicos y así poder promover más su uso.

XIII. Bibliografía.

1. Alarcón Javier, Química de materiales cerámicos, pp.48-86, 1995.
2. Albella, Miranda, Serratos, Introducción a la ciencia de materiales, C.S.I.C., pp. 90-125, 1993.
3. Alcántar Vázquez Brenda, Obtención de material vitrocerámico a partir de residuos de planta tratadora de agua, Tesis Licenciatura, UABC, 2006.
4. Angulo Íñiguez Diego, historia del arte cerámico en el ámbito contemporáneo, pp. 567-622, 2000.
5. Akiyoshi M. M., Pereira R., Da Silva A.P., Pandolfelli V.C., Thermal conductivity of refractories. American Ceramic society Bulletin, 82 [6], pp. 26-33, 2011.
6. Ashok Saxena, James P. Schaffer, Stephen D. Antolovich, Thomas H. Sanders Jr., Steven B. Warner, Ciencia y Diseño de ingeniería de los materiales. 2^{da}. edición editorial Continental, pp. 879-956, 2000.
7. Boccaccini Aldo- Yang Jiakuan- Xiao Bo. Preparation of low meeting temperature glass- ceramics from municipal waste incineration fly ash. Contents lists available at Science Direct, 88, pp.1275-1280, 2009.
8. Brown- Lemay, Química: Ciencia de los materiales, pp. 234-987, 2004.
9. C. Ferreira, A. Ribeiro, L. Ottosen, Possible applicattions for municipal Solid waste fly ash. Journal of Hazardoos Materials, 98 [7], PP. 201-206, 2010.
10. Callister D William., Jr., ciencia e ingeniería de los materiales, Editorial Reverte, pp. 896-1239, 1995.
11. Cárdenas Sánchez M., material arcilloso con plata como fuente de SiO₂ de sistema SiO₂-Al₂O₃-R (R=BaO, CdO), Tesis Licenciatura, UABC, 2008.
12. Castaldo Paris, Lluís, Necesidad e importancia de la cerámica como manifestación humana. Edicios do Castro, Seminario de Sargadelos, 72 [5], pp. 113, 1996.
13. Castañón Bautista María Cristina. Monitoreo de los niveles de contaminación de material particulado en zonas rurales y urbanas del estado de Baja California. Tesis Doctorado, UABC, 2008.

14. Castrillón Mariana, Paucar Carlos, Transformación de fases durante la desvitrificación del sistema amorfo $\text{MgO-Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-3.5SiO}_2$. Efecto en las propiedades de transparencia y microdureza, 18 [120], 2006.
15. Cooper M., Historia de la cerámica, Grupo editorial CEAC, pp. 234-358, 2004.
16. Clasen Rolf and Shimohira T., Preparation of high-purity silica glasses by sintering of colloidal particles. J. Am. Ceram. Soc., 67 [8], pp. 526-532, 2009.
17. Chang, Mao, Wu. Characteristics of crystals precipitated in sintered apatitel wollastotine glass-ceramics, J. Am. Ceram. Soc, 23, pp. 779-785, 2012.
18. Cheng T. W., Veng T.H., Chen Y.S., Chiu J.P. Production of glass-ceramics from incinerator fly ash, Ceramics International, pp. 779-783, 2011.
19. Chuang-Chung Chiang, Sea-Fue Wang, Yuh-Ruey Wang. Densification and microwade dielectric properties of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system glass-ceramics, Journal of the European Ceramic Society, pp. 599-604, 2011.
20. Deng-Fong L., Glazed tiles manufactured from incinerated sewage sludge ash and clay. Air & Waste Management Association, 55, pp. 163-172, 2010.
21. Díaz A., Álvarez, F., Cerámica colonial y contemporánea. pp. 23-523, 1998.
22. Díaz César, Torres Luis Carlos. El uso de vidrio reciclado para la fabricación de envases en México. El reciclado del vidrio en Iberoamérica, pp. 89-100, 1996.
23. Díaz C., Valle-Fuentes F.J., Zayas M.E., Avalos-Borja M. Cordierite glassceramic from geothermic waste. Am. Ceram. Soc. Bull., 78 [3], pp. 62-64, 1999.
24. Durán Alicia. Introducción a los esmaltes cerámicos. CYTED Red Iberoamericana sobre ciencia y tecnología de materiales vítreos, pp. 15-30, 1994.
25. Durán Alicia, Galliano Pablo y Solier Carlos. El reciclado del vidrio en Iberoamérica. CYTED Red Iberoamericana sobre ciencia y tecnología de materiales vítreos. pp. 67-88, 1995.
26. Dymnikov A.A., Dymshits O.S., Zhilin A.A., Savostjanov V.A., Chuevaeva T.I. The structure of luminescence centers of neodymium in glass and transparent glass-ceramics of the $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_3$ system, Journal of Non-Crystalline Solids, 196, pp. 67-72, 1996.

27. E. Bernardo, R. Castellan, S. Hreglich, Sintered glass-ceramics from mixtures of wastes, *Ceramics International*, 33 [1], pp 27–33, 2007.
28. Ediz Ercek, Sen Ugur, Yilmaz Senol. Structural characterization of plasma sprayed basalt-SiC glass-ceramics coatings, *Journal of the European Ceramic Society*, pp. 883-889, 2012
29. Fernández Navarro, J. Ma. El vidrio. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, pp. 125-322, 1994.
30. Flores Morales Carlos, Microscopio de fuerza atómica., Instituto De Investigación de Materiales, 2010.
31. Ghash Sumana, Sundar Pal, Ghosh Jiten. Glass-ceramic glaze for future generation floor tiles, *Journal of the European Ceramic Society*, 12 [5], 2012.
32. Guo Lei-Wei and Struble Leslie. Microstructure and flow behavior of fresh cement paste. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [8] pp. 2021-2028, 1999.
33. Haro Vázquez. María Del Pilar, Materiales cerámicos elaborados con biosólidos y residuos industriales inorgánicos, tesis doctoral, 2008.
34. Herman Daniela, Okupski Tomasz. Wear resistance glass-ceramics with a gahnite phase obtained in $\text{CaO-MgO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, *Journal of the European Ceramic Society*, pp. 485-492, 2011.
35. Johnson Sylvia M. and Lamoreau Robert H., Crystallization of Silicate Glass-Ceramic under pressure. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [4], pp. 1115-17, 1995.
36. Jordán-Hernández R., Zayas M.E. Modified Zeolite increases chemical resistance of bottle glass. *American Ceramic Society Bulletin*, 82 [6], pp. 123-129, 1999.
37. Jurado-Egea, J.R. Owen, H. L. Basalt glass-ceramic correlation with magnetite crystallization. *J. Mat. Sci.*, 22, pp. 3602-3606, 2005.
38. K. J. Rao, Solid State and Structural Chemistry Unit, Indian Institute of Science, Bangalore, India, *Structural Chemistry of Glasses*, 44, pp. 34-42, 2002.
39. Lee William, Chen Makan and James Peter, Crystallization of Celsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}$) Glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 [8], pp. 2180-86, 1995.
40. Mitchell Brian S., An introduction to Materials engineering and science for chemical and Materials engineers, Pág. 1-191, 2004.

41. McMillan, P. W. Now-metallic solid, Glass–Ceramics. Editorial Academic Press. Segunda Edición. New York, London, pp.889-1455, 2008.
42. Norma Oficial Mexicana NMX-C-010, SECOFIN. Bloques, ladrillos o tabiques y tabicones, 2011.
43. Norma Oficial Mexicana NMX-C-024, SECOFIN. Determinación de la contracción por secado de bloques- ladrillos, 2011.
44. Norma Oficial Mexicana NMX-C-036, SECOFIN. Resistencia a la compresión en bloques - ladrillos, 2011.
45. Norma Oficial Mexicana NMX-C-037, SECOFIN. Capacidad de absorción de agua en bloques – ladrillos, 2011.
46. Norma Oficial Mexicana NMX-C-042, SECOFIN. resistencia mecánica, 2011.
47. Olivia A. I., P. Quintana, caracterización microestructural de materiales cerámicos, acta geológica hispánica, 30 [1-3], pp. 73-82, 1996.
48. Pelino, M., Cantalini, C., Rincón, J. Ma. Preparation and properties of glass-ceramic materials obtained by recycling goethite industrial waste, J. Mat. Sci., Vol. 32, pp. 4655-4660, 1997.
49. Pomies M.P., Morin G., Vignaud C. XRD study of goethite-hematite transformation: application to the identification of heated prehistoric pigments. Eur. J. Solid State Inorg. Chem. T. 35, pp.9-25, 1998.
50. Salas M. and Alarcón. Crystallization of sol-gel derived glass ceramic powders in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system, part II Cordierite. Journal of materials science, 30, pp.2342-2347, 1995.
51. Singer F., Singer.S., Domínguez Sanz, Enciclopedia de la Química, Cerámica industrial, ed. Urmo, España, pp. 789-1348, 2008.
52. Suárez Menéndez Marta, Tesis doctoral, Materiales cerámicos policristalinos de Al₂O₃ y YAG con funcionalidad óptica, Grupo de materiales Nanoestructurado (CSIC), 2009.
53. Sumana Ghosh' Kalyan Sundar Pal, Nandadulal Dandapat, Jiten Ghosh, Someswar Datta, Glass-ceramic glazes for future generation floor tiles, Journal of the European Ceramic Society, 2012

54. Smith F. William, Fundamentos de Ciencia de los materiales. 2da. Edición McGraw-Hill, pp. 983-1024, 2008.
55. Skoog D., Principios de Análisis Instrumental, pp. 345-398, 2002.
56. Sonja S. Singer, Industrial Ceramic, publicación Chapman-Hall, pp. 223-248, 2007.
57. Reséndiz González Mary Cruz, Castrellón Jesús. Microscopio de Fuerza Atómica. Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2005.
58. Reyes Romero Pamela Lizbeth, Incorporación de material arcilloso con plata en sistema vitrocerámico, Tesis Licenciatura, UABC, 2008
59. Reynoso Soto. E.A., Elaboración de Espínela Inversa de Hierro a partir de un residuo industrial, Tesis Licenciatura, UABC, 2004.
60. Rincon Jesus and Romero Maximina. Characterization techniques of glass and ceramic, *Ceramics International*, 38 [9], pp. 17-159, 2010.
61. Rivas Mercury, Turrillas X. Hidratación de los cementos de aluminosilicatos de calcio. Parte II: Efectos de las adiciones de sílice y alúmina, *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio*, pp. 360-364, 2010.
62. Rodríguez Ruiz M. A., Incorporación de material particulado proveniente de residuos industriales de composición inorgánica en sistema vitrocerámico, Tesis Licenciatura, UABC, 2002.
63. Romero, M., et al. surface and bulk crystallization of glass-ceramic in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{PbO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system derived from a goethite waste. *J. American Ceramic Society*, 82[5], pp. 1313-1317, 1999.
64. Romero M. and Ma. Rincón. Preparation and properties of high iron oxide content glasses obtained from industrial waste. *Journal of the European Ceramic Society*, 18, pp. 153-160, 1998.
65. T.W Cheng, T.H Ueng, Y.S Chen, J.P Chiu, Production of glass-ceramic from incinerator fly ash, *Ceramics International*, 28 [7], pp. 779-783, 2002.
66. Tadeo Sugimoto. Fine particles: synthesis, characterization and mechanism of growth, *Ceramics International*, 38, pp. 889-901, 2007.

67. Torres Francisco, Ruiz De Sola, Alarcón Javier. Effect of boron oxide on the microstructure of mullite-based glass-ceramic glaze for floor-tiles in the $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system, *Ceramics International*, pp, 2285-2292, 2012.
68. Toya Tomohiro, Atsuo Yasumori, Okada Kiyoshi. Preparation and properties of glass-ceramics from waste (kura) of silica sand and kaolin clay refining, *Ceramics International*, pp. 2367-2372, 2011.
69. Tulyaganor D.U., Ventura J., Fabrichnaya M.A. Synthesis of glass-ceramics in the CaO-MgO-SiO_2 system with $\text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5, \text{Na}_2\text{O}$ and CaF_2 additives, *Journal of the European Ceramic Society*, pp. 1463-1471, 2012.
70. Wei G.C. Transparent Ceramic Lamp Envelope Materials. *Journal of Physics. D: Applied Physics*, 38, pp. 3057-3065, 2005.
71. Yu Liping, Xiao Hanning, Cheng Yin. Influence of magnesia on the structure and properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-F}^-$ glass-ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 23, pp. 63-68, 2011.
72. Yu Yunlong, Chen Daqin, Huang Ping, Lin Hang, Wang Yuansheng. Structure and luminescence of Eu^{3+} doped glass ceramics embedding ZnO quantum dots. *Science Direct, ceramics international*, 36, pp. 1091-1094, 2010.
73. Zhang Zuyi, Soga Naohiro, Hirao Kazuyuki. Indentation deformation and fracture of densified silicate glass. *Journal of materials science* 30, pp.6359-6362, 1995.
74. Zhiem Liu, Yihui Sun, Jiang Xi Du, Preparation and crystallization of ultrafine $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ powder. *Journal of materials science*, 30, pp. 390-394, 2005.
75. La ciencia e ingeniería de los materiales, grupo editorial Iberoamérica S. A. de C. V. , pp. 189-532, 2002.