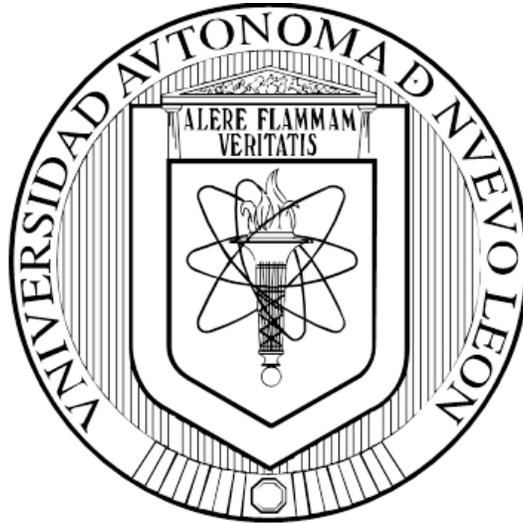


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**VITRIFICACIÓN DE CENIZAS DE RESIDUOS PELIGROSOS  
BIOLÓGICO-INFECCIOSOS Y CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN LA  
PREPARACIÓN DE VITROCERÁMICOS**

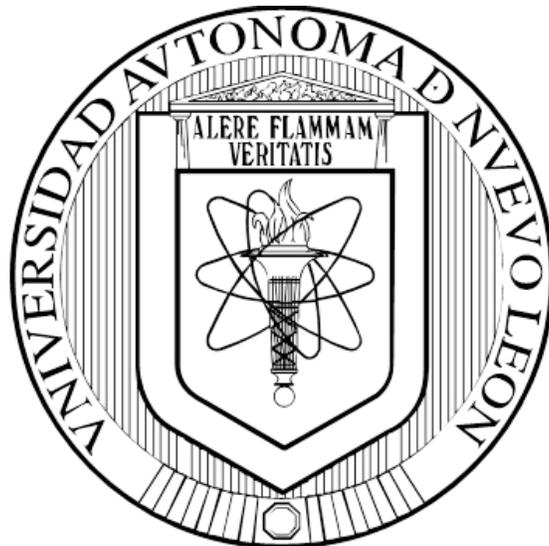
**POR**

**KARINA TREVIÑO RODRÍGUEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE  
MAestrÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN  
EN PROCESOS SUSTENTABLES**

**DICIEMBRE, 2017**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**VITRIFICACIÓN DE CENIZAS DE RESIDUOS PELIGROSOS  
BIOLÓGICO-INFECCIOSOS Y CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN LA  
PREPARACIÓN DE VITROCERÁMICOS**

**POR**

**KARINA TREVIÑO RODRÍGUEZ**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE  
MAestrÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN  
EN PROCESOS SUSTENTABLES**

**DICIEMBRE, 2017**

VITRIFICACIÓN DE CENIZAS DE RESIDUOS PELIGROSOS BIOLÓGICO-  
INFECCIOSOS Y CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN LA PREPARACIÓN  
DE VITROCERÁMICOS

Aprobación de la Tesis:



---

Dra. Anabel Álvarez Méndez

Presidente



---

Dr. Jorge Ibarra Rodríguez

Secretario



---

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez

Vocal



---

Dra. Ma. Aracely Hernández Ramírez

Sub-Director(a) de Posgrado

VITRIFICACIÓN DE CENIZAS DE RESIDUOS PELIGROSOS BIOLÓGICO-  
INFECCIOSOS Y CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN LA PREPARACIÓN  
DE VITROCERÁMICOS

Revisión de la Tesis:



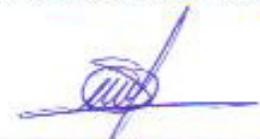
---

Dra. Anabel Álvarez Méndez  
Directora de Tesis



---

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés  
Co-Director de Tesis



---

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez  
Evaluadora de Tesis



---

Dr. Jorge Ibarra Rodríguez  
Evaluador de Tesis



---

Dra. Lourdes Maya Treviño  
Evaluadora de Tesis

## RESUMEN

Karina Treviño Rodríguez      Fecha de graduación: Diciembre 2017

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título del Estudio: VITRIFICACIÓN DE CENIZAS DE RESIDUOS PELIGROSOS BIOLÓGICO-INFECCIOSOS Y CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN LA PREPARACIÓN DE VITROCERÁMICOS.**

Número de páginas: 111      Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables

**Área de Estudio: Procesos Sustentables**

**Propósito y Método de estudio:** El propósito de estudio fue investigar la factibilidad del uso de cenizas de residuos hospitalarios para la producción de materiales vítreos y vitrocerámicos con posible aplicación como materiales de construcción, y realizar el estudio de la cinética de cristalización. Se estableció la formulación de los vidrios de partida en base a la composición de la ceniza, se determinaron los parámetros cinéticos, las condiciones de tratamiento térmico, así como las características de los vidrios y vitrocerámicos como microdureza, estabilidad térmica, propiedades elásticas, además de la resistencia al ataque químico y a la lixiviación.

**Conclusiones y contribuciones:** Se logró la obtención de materiales vítreos a partir de las cenizas por medio de fusión, los cuales no fueron de utilidad para producir vitrocerámicos por sí solos, por lo que la adición de un agente nucleante, así como la formulación de vidrio de partida fue necesaria. Los materiales vítreos presentaron cristalización volumétrica en tamaños de partícula grandes, y baja energía de activación. Los materiales estudiados presentaron propiedades mecánicas y térmicas que los vuelven de utilidad para la construcción. Los procesos de vitrificación y síntesis de vitrocerámicos fueron de utilidad para reducir la lixiviación de Cr. El reciclaje de las cenizas de residuos hospitalarios por estos procesos representa una alternativa para contrarrestar el deterioro ambiental.

FIRMA DEL ASESOR:



## AGRADECIMIENTOS

A Dios todopoderoso por darme esta gran oportunidad, por todas las cosas gratas y enseñanzas que puso en mi camino y por siempre darme fuerza espiritual cuando más la necesitaba y por escuchar siempre mis oraciones.

A mis padres, porque juntos me educaron, y me enseñaron a ser una persona de bien: A mi papá, Eduardo Treviño López, por todo el amor, cariño, apoyo y enseñanza que me ha dado siempre, y a mi madre, Magda Rodríguez Rojas, cuyo amor, ejemplo, legado y perseverancia siempre permanecerá con nosotros y en nuestros corazones.

A todos mis amigos por estar siempre conmigo, apoyándome y escuchándome y por sus buenos consejos, en especial a Paola Villareal González, por alentarme a entrar a este maravilloso camino de la maestría y por ser siempre como una hermana mayor para mí.

A mi asesora, la Dra. Anabel Álvarez Méndez, por darme la oportunidad de ser su alumna de tesis, por ser una asesora excepcional, y todo el tiempo, apoyo, orientación y paciencia, durante todo este periodo de la maestría.

A mi co-asesor, el Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés, y a mi comité tutorial, Dra. Astrid Sánchez, Dr. Jorge Ibarra y Dra. Lourdes Maya por todo su apoyo, orientación y por qué siempre me exigieron ser mejor y sacar lo mejor de mí, además de agradecer a la Dra. Erika Cedillo por todos sus consejos y apoyo que me otorgó para este proyecto.

Al laboratorio de Materiales II: Al Doctor Eduardo Sánchez, a la Dra. Salomé, Dra. Lorena y Dr. Luis Carlos Torres, por su apoyo en parte experimental de este proyecto.

Al Dr. Antonio Zaldívar Cadena de la Facultad de Ingeniería Civil, por su valioso apoyo en este proyecto, así como a los M.C. Patricia López, y Guadalupe Millan, por su valiosa ayuda en el laboratorio de Materiales de la construcción.

A la Dra. Ana María Guzmán y Dra. Doris de F.I.M.E. por su apoyo en el ensayo de microdureza.

A la Prof. Cristina Siligardi por darme la oportunidad de realizar mi estancia de investigación con su grupo de trabajo y todo el gran apoyo dado durante la misma, así como a Consuelo Mugoni y Paola Miselli por todo su apoyo y orientación en el desarrollo de este proyecto de tesis y su valiosa amistad, así también a Virginia, Chiara Ferrari, Magdalena Gualtieri, Silvia Barbieri, Andrea, Pietro, Helena, por toda su compañía, amistad brindada y los buenos momentos vividos en los tres meses de estancia.

A los muchachos de Servicio Social: A Daniela, Claudia, Edwin, Karina Hdz, Ricky, Víctor, Andrea Grimaldo, Andrea Ferriño, Gabriela Aranda, Felipe, Toño, Pancho, Claudia Celestino, Ana, Jenniffer, Osmar y Misael, deseándoles mucho éxito tanto en la licenciatura, así como en su futura vida profesional y personal.

A mis compañeros de generación: a Darithsa, Marina, Manuel, Viridiana, Hector, Jessi y Vero, por su compañerismo y amistad brindada en estos dos años, así como a mis compañeros de laboratorio, Luz, Jair, Abraham, Kiko, y Abraham Zamarripa por toda su amistad.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Facultad de Ciencias Químicas por darme la oportunidad de realizar la maestría en ciencias. Así como a CONACYT por el apoyo económico otorgado.

## TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Importancia del Reciclaje y su Aplicación a Residuos Peligrosos Biológico Infecciosos.....	1
1.2 Materiales Vítreos.....	5
1.3 Materiales Vitrocerámicos.....	7
2. ANTECEDENTES.....	10
2.1 Historia del Vidrio y de los Vitrocerámicos.....	10
2.2 Antecedentes en la Investigación sobre Vitrocerámicos de Residuos Industriales.....	11
2.3 Antecedentes de la Investigación de Materiales Vítreos y Vidrocerámicos a Partir de Residuos Hospitalarios .....	17
2.4 Análisis Crítico de la Literatura .....	20
3. HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA .....	21
3.1 Hipótesis.....	21
3.2 Objetivos y Metas .....	21
3.2.1 Objetivo General .....	21
3.2.2 Objetivos Particulares.....	21
3.2.3 Metas.....	22
3.3 Aportación Científica.....	22
4. METODOLOGÍA .....	23
4.1 Recolección y Preparación de la Muestra. ....	23

4.2 Caracterización de las Cenizas de RPBI .....	24
4.2.1 Análisis Elemental por Fluorescencia de Rayos-X, XRF .....	24
4.2.2 Análisis Cristalográfico .....	25
4.2.3 Análisis Térmico .....	27
4.3 Preparación del Material Vítreo .....	28
4.4 Cinética de Cristalización .....	31
4.4.1 Estudio Cinético por método no Isotérmico .....	31
4.4.2 Efecto del Tamaño de Partícula .....	35
4.4.3 Curvas de Nucleación .....	35
4.4.4 Tiempo Máximo de Nucleación .....	36
4.4.5 Tiempo Máximo de Cristalización.....	37
4.5 Síntesis de Vitrocerámicos .....	37
4.6 Caracterización de Materiales Vitrocerámicos.....	38
4.6.1. Caracterización Cristalográfica.....	38
4.6.2. Microscopia Electrónica de Barrido .....	38
4.6.3. Análisis Rietveld. ....	39
4.7 Propiedades Mecánicas y Térmicas.....	40
4.7.1 Prueba de Microscopía de Calefacción .....	40
4.7.2 Pruebas de Expansión Térmica Lineal y Dilatometría .....	41
4.7.3 Medición de Propiedades Elásticas.....	42
4.7.4 Pruebas de Microdureza Vickers (HV). ....	44
4.8 Pruebas de Resistencia Química.....	45
4.8.1 Prueba de Resistencia al Ataque Químico .....	45
4.8.2 Prueba de Lixiviación Característica .....	46
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	49

5.1 Caracterización de las Cenizas RPBI .....	49
5.1.1 Análisis Elemental por XRF .....	49
5.1.2 Análisis Cristalográfico .....	50
5.1.3 Estabilidad Térmica .....	52
5.2 Preparación de Materiales Vítreos.....	53
5.2.1 Fusión de Cenizas.....	53
5.2.2 Estudio de Agente Nucleante .....	57
5.2.3 Vidrio S15 con Agente Nucleante.....	59
5.2.4 Vidrio Formulado a Partir de la Ceniza F16.....	60
5.3 Cinética de Cristalización .....	62
5.3.1 Vidrio S15C .....	62
5.3.2 Vidrio F16A.....	68
5.3.3 Curva de Nucleación .....	71
5.3.4. Tiempo de Nucleación Máxima .....	73
5.3.5 Tiempo de Cristalización Máxima.....	75
5.4 Preparación de Materiales Vitrocerámicos .....	76
5.5 Caracterización de Materiales Vitrocerámicos.....	77
5.5.1. Caracterización Cristalográfica.....	77
5.5.2. Análisis Microestructural SEM-EDS .....	78
5.5.3 Análisis Rietveld .....	83
5.6 Propiedades Mecánicas y Térmicas.....	84
5.6.1 Pruebas de Expansión Térmica Lineal y Dilatometría .....	84
5.6.2 Prueba de Microscopía de Calefacción .....	87
5.6.3 Medición de Propiedades Elásticas.....	88
5.6.4 Prueba de Microdureza Vickers .....	90

5.7 Pruebas de Resistencia Química.....	92
5.7.1 Prueba de Resistencia al Ataque Químico .....	92
5.7.2 Prueba de Lixiviación Característica .....	93
CONCLUSIONES .....	95
RECOMENDACIONES.....	99
REFERENCIAS .....	100
APÉNDICES .....	108
APÉNDICE A.....	109
APÉNDICE B.....	110

## LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Generación de RPBI desde Marzo 2004 hasta marzo 2014 en la Región Noreste de México.....	2
II. Composiciones para Cenizas RPBI de S15 y F16 (% peso) .....	50
III. Porcentajes de Pérdida de Masa de las Cenizas RPBI al ser Sometidas a Fusión .....	53
IV. Composición Química de los Productos de Fusión de las Cenizas S15 y F16 (% peso) .....	55
V. Composición para el Vidrio S15C .....	59
VI. Composición Formulada con Aditivos.....	61
VII. Formulación a partir de la Ceniza F16, Ceniza Volante CFE, Arena de Cuarzo y Reactivos.....	62
VIII. Composición en Base Óxido de la Formulación a partir de la Ceniza F16, Ceniza Volante CFE, Arena de Cuarzo y Reactivos.....	61
IX. Composición en base óxido de la formulación a partir de la ceniza F16, Ceniza Volante CFE, Arena de Cuarzo y Reactivos.....	67
X. Parámetros Cinéticos para Vidrio F16A.....	71
XI. Tratamientos Térmicos Seleccionados .....	76
XII. Composición de la Esseneíta .....	81
XIII. Coeficientes de Expansión Térmica de los Materiales Analizados y Comerciales.....	86
XIV. Microscopia de Calefacción de los Vidrios Precursores .....	87
XV. Temperaturas de Reblandecimiento y Fusión para Vidrios Comerciales.....	88

XVI. Propiedades Elásticas de los Materiales Producidos y Materiales Comerciales.....	89
XVII. Pruebas de Microdureza en los Materiales Estudiados .....	90
XVIII. Microdurezas Vickers para Materiales Comerciales .....	91
XIX. Durabilidad Química de los Materiales Obtenidos (% peso).....	92
XX. Prueba de TCLP para los Materiales Sintetizados y Cenizas de Partida .....	94
A1. Análisis por XRF a Cenizas RPBI Separadas por Tamaño de Partícula (% peso) .....	109

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
1. Diagrama de Volumen Específico vs. Temperatura de un Vidrio <sup>9</sup> .....	6
2. Diagrama del Proceso de Síntesis de Vitrocerámicos.....	8
3. Tratamiento Térmico de un Proceso Vitrocerámico <sup>7</sup> .....	9
4 Molino Vibratorio ROCKLAB, Benchmill. ....	23
5. Espectrómetro FRX PANalytical, Epsilon 3-XL. ....	24
6. Difractómetro de Rayos-X SIEMENS D5000.....	26
7. Analizador Térmico Simultáneo Perkin Elmer, STA 600. ....	27
8. Analizador Térmico Diferencial SHIMADZU DTA-50.....	28
9. Horno Eléctrico Lindberg Blue M. ....	29
10. Analizador Térmico Diferencial NETZSCH STA 429.....	30
11. Obtención de $\Delta T$ para el Método de Augis y Bennett.....	34
12. Horno Eléctrico Programable VULCAN, 3-550.....	37
13. Microscopio SEM-EDS JEOL, JSM-6510LV. ....	38
14. Difractómetro BRUKER, 2DPHASER.....	39
15. Microscopio de Calefacción Misura 3.32 Expert System Solutions.....	41
16. Módulo de Young. ....	42
17. Módulo de Poisson. ....	43
18. Módulo de Corte. ....	44

19.	Microdurómetro Shimadzu, HMV-2. ....	45
20.	Espectrómetro AAS Thermo Scientific Ice 3000 series. ....	48
21.	Difractogramas de las CRPBI a) S15 b) F16. ....	51
22.	Análisis DTA/TGA de las CRPBI. ....	52
23.	Difractogramas de los Vidrios Producidos a partir de las CRPBI. ....	54
24.	Análisis de DTA y TGA para Materiales Vítreos Sintetizados a partir de las CRPBI. ....	56
25.	Análisis de DTA para Materiales Vítreos Obtenidos a partir de las CRPBI. ....	57
26.	Termogramas de las CRPBI + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.5%). ....	58
27.	Termogramas para la CRPBI + Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2%). ....	58
28.	Difractograma del Vidrio Preparado a partir de la Ceniza S15 + 0.5% en peso de Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	60
29.	Vidrio Formulado con Ceniza F16. ....	62
30.	Termogramas a Diferentes Velocidades de Calentamiento para Vidrio S15C, Tamaños de Partícula 38 – 45 µm. ....	64
31.	Termogramas a Diferentes Velocidades de Calentamiento para Vidrio S15C, Tamaños de Partícula 150 – 212 µm. ....	64
32.	Termogramas a Diferentes Velocidades de Calentamiento para Vidrio S15C, Tamaños de Partícula 710 – 850 µm. ....	65
33.	Gráficas de Kissinger para vidrio S15C. ....	65
34.	Termogramas a Diferentes Velocidades de Calentamiento para Vidrio	

F16A, Tamaño de Partícula 38 -45 $\mu\text{m}$ .....	68
35. Termogramas a Diferentes Velocidades de Calentamiento para Vidrio F16A, Tamaño de Partícula 150 -212 $\mu\text{m}$ .....	69
36. Termogramas a Diferentes Velocidades de Calentamiento para Vidrio F16A, Tamaño de Partícula 710 -850 $\mu\text{m}$ .....	69
37. Gráficas de Kissinger para Vidrio F16A.....	70
38. Curva de Temperatura Nucleación Máxima para Vidrio S15C. ....	72
39. Curva de Temperatura Nucleación Máxima para Vidrio F16A. ....	73
40. Curva de Tiempo de Nucleación Máxima para Vidrio S15C.....	74
41. Curva de Tiempo de Nucleación Máxima para Vidrio F16A. ....	74
42. Patrones de Difracción de Rayos-X para diferentes Tiempos de Cristalización del Vidrio S15C. ....	75
43. Patrones de Difracción de Rayos-X para Diferentes Tiempos de Cristalización del Vidrio F16A.....	75
44. Vidrios Antes y Después del Tratamiento Térmico a) S15C b) F16A.....	76
45. Difractograma de Vitrocerámico S15C. ....	77
46. Difractograma de Vitrocerámico F16A.....	78
47. a) Imagen SEM de Vitrocerámico S15C b) Microanálisis Elemental por EDS. ....	79
48. a) Imagen SEM de Cristales Detectados en Vitrocerámico S15C b) Microanálisis Elemental por EDS .....	80
49. SEM de Vitrocerámico F16A. ....	81

50. a) Micrografía SEM b) EDS Puntual de Vitrocerámico F16A.....	82
51. Refinamiento Rietveld para Vitrocerámico F16A.....	84
52. Curva Dilatómica de los Vidrios S15C y F16A. ....	85
53. Curvas Dilatómicas de los Vitrocerámicos S15CVC y F16AVC. ....	85
B1. Difractogramas de Vidrio S15C a Diferentes Tiempos de Cristalización. ....	110
B2. Difractogramas del Vidrio F16A a Diferentes Tiempos de Cristalización. ....	111

## NOMENCLATURA

$\alpha$	Coeficiente de expansión lineal
AAS	Espectroscopia de Absorción Atómica
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Óxido de Aluminio
$\text{BaSO}_4$	Sulfato de bario
C	Módulo de Corte
c	Constante
$\text{CaCO}_3$	Carbonato de calcio
$\text{CaF}_2$	Fluoruro de calcio
CaO	Óxido de calcio
$\text{CaSO}_4$	Sulfato de calcio
CET	Coeficiente de expansión térmica
CFE	Comision Federal de Electricidad
cm	Centímetros
cP	Centipoises
Cr	Cromo
Cd	Cadmio
Cu	Cobre
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Óxido de cromo
CRPBI	Cenizas de Residuos Peligrosos Biológico Infecciosos
$\delta T_p$	Altura máxima del pico de cristalización en DTA
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTA	Análisis térmico diferencial
E	Módulo de Young o elasticidad
$E_a$	Energía de activación
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva

EPA	Agencia de Protección Ambiental (Estados Unidos)
$\phi$	velocidad de calentamiento
F16	Ceniza Colectada en el mes de Febrero 16
F16A	Formulación a partir de ceniza F16
F16AVC	Vitrocerámico producido a partir de vidrio F16A
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Oxido de fierro III
FeO	Óxido de fierro II
GeO	Óxido de germanio
HCl	Ácido clorhídrico
$\text{HNO}_3$	Ácido nítrico
HV	Microdureza Vickers
ICP	Inducción de Plasma Acoplado
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
k	Constante de reacción
Kg	Kilogramos
Kgf	kilogramos-fuerza
KJ	KiloJoules
$\text{KNO}_3$	Nitrato de potasio
$\text{K}_2\text{O}$	Óxido de Potasio
Kv	Kilovolts
LGPGIR	Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos
m	Factor numérico de la dimensionalidad de cristalización
mA	Miliamperes
mg/l	miligramos por litro
MgO	Óxido de magnesio

MnO	Óxido de manganeso
MPa/cm <sup>3</sup> g	Megapascal por centímetro cuadrado-gramo
n	Parametro de Avrami
N	velocidad de nucleación
Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	Tetraborato de sodio
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de sodio
Na <sub>2</sub> O	Óxido de sodio
NaCl	Cloruro de sodio
NaOH	Hidróxido de sodio
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	Nitrato de amonio
Ni	Níquel
NiO	Óxido de níquel
NOM	Norma Oficial Mexicana
Pb	Plomo
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de fósforo
R	Constante ideal de los gases
RME	Residuos de Manejo Especial
RP	Residuos Peligrosos
RPBI	Residuos Peligrosos Biológico Infecciosos
RPBI	Residuos Peligrosos Biológicos Infecciosos
rpm	Revoluciones por minuto
RSU	Residuos Sólidos Urbanos
S15	Ceniza colectada en Septiembre 2015
S15C	Ceniza S15 con Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S15CVC	Vitrocerámico producido a partir de vidrio S15C
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de antimonio

SEM	Microscopía electrónica de barrido
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SSA	Secretaría de Salud
SEM-EDS	Microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva
SiO <sub>2</sub>	Óxido de Silicio
SL1	Solución lixiviante 1
SL2	Solución lixiviante 2
t	Tiempo
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalización
t <sub>c</sub>	Tiempo de cristalización
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
T <sub>g</sub>	Temperatura de Transición vitrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanio
T <sub>n</sub>	Temperatura de nucleación
t <sub>n</sub>	Tiempo de nucleación
T <sub>nmax</sub>	Temperatura de nucleación máxima
t <sub>nmax</sub>	Tiempo de nucleación máxima
ton	Toneladas
T <sub>onset</sub>	Temperatura de inicio del pico de cristalización
T <sub>p</sub>	Temperatura pico
TTT	Temperatura-Tiempo-Transformación
US-EPA	Agencia de Protección Ambiental (Estados Unidos)
μ	Coeficiente de Poisson
μm	Micrómetros

v	Factor de frecuencia
x	Fracción de volumen cristalizada
XRD	Difracción de rayos-X
XRF	Fluorescencia de rayos-X

## **CAPÍTULO 1**

### **INTRODUCCIÓN**

#### **1.1 Importancia del Reciclaje y su Aplicación a Residuos Peligrosos Biológico Infecciosos**

Los seres humanos llevan a cabo diferentes procesos y actividades tanto en los sectores industriales como en los urbanos y rurales, en los cuales se generan residuos. Todos los residuos sin excepción, deben ser recolectados, transportados y tratados, ya sea por diferentes métodos físicos o químicos en caso de ser necesario, y después ser llevados a un sitio de disposición final. En dicho sitio, los residuos pueden estar al aire libre o dentro de contenedores, donde permanecen por tiempo indefinido. En México se destina espacio territorial para la disposición final de residuos ya sea en centros de acopio o en rellenos sanitarios, en los cuales se da la acumulación de los residuos durante un tiempo indefinido; algunos residuos como los orgánicos son degradados y reintegrados a la tierra, pero otros residuos no se degradan y permanecen durante miles de años en la tierra.

Todos los residuos tienen un diferente grado de peligrosidad según su composición; en México la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR)<sup>1</sup> clasifica los residuos según su grado de peligrosidad y origen en: Residuos Sólidos Urbanos (RSU), Residuos de Manejo Especial (RME) y Residuos Peligrosos (RP). Estos últimos, si no son segregados o dispuestos de la manera indicada, pueden ocasionar daños serios tanto a los seres humanos como al medio ambiente.

Uno de los riesgos latentes provocados por los RP es la contaminación de suelos y mantos acuíferos ocasionados por la lixiviación de contaminantes a través de la tierra. Otro riesgo presente es la contaminación del aire por residuos sólidos de tamaño de partícula reducido que puedan viajar por arrastre del viento y ocasionar daños a la salud del ser humano, esto especialmente tratándose de residuos que se encuentren dispuestos a cielo abierto.

Los RP mencionados anteriormente se pueden clasificar según su origen o contenido. Dentro de esta clasificación se encuentran los Residuos Peligrosos Biológicos Infecciosos (RPBI), los cuales se definen según la NOM-087-SEMARNAT-SSA1-2002<sup>2</sup> como “aquellos materiales generados durante los servicios de atención médica que contengan agentes biológico-infecciosos, y que puedan causar efectos nocivos a la salud y al ambiente”. Dentro de los RPBI se encuentran los residuos clasificados por la norma antes mencionada como: sangre, cultivos y cepas de agentes biológico-infecciosos, residuos patológicos, no anatómicos y objetos punzocortantes. La SEMARNAT<sup>3</sup> ha registrado en el periodo de marzo 2004 a marzo de 2014 la siguiente generación acumulada de RPBI en la región noreste del país (ver Tabla I).

TABLA I

GENERACIÓN DE RPBI DESDE MARZO 2004 HASTA MARZO 2014  
EN LA REGIÓN NORESTE DE MÉXICO

Delegación Federal de SEMARNAT	Total RPBI (ton)	Cultivos y cepas (ton)	Objetos punzo- cortantes (ton)	Patológicos (ton)	No anatómicos (ton)	Sangre (ton)
Coahuila	1,461.34	13.21	727.76	44.11	281.39	394.85
Nuevo León	7,021.96	500.64	3,738.03	351.02	2,098.47	333.78
Tamaulipas	32,995.93	922.01	2,319.87	9,846.71	19,370.69	536.64

En cuanto a la producción de cenizas de RPBI, este dato no le es requerido a las empresas autorizadas para la incineración de RPBI por parte de las autoridades competentes<sup>4</sup> debido a que las cenizas son consideradas residuos no peligrosos, por lo tanto, en México no se tienen datos estadísticos de la generación de cenizas de RPBI. Sin embargo, la expansión urbana aumenta conforme los años, lo cual exige la creación de nuevos hospitales, clínicas y centros de salud. Otro aspecto importante es que en el mes de abril de 2015 se aprobaron modificaciones a la Ley General de Salud, en las cuales se establece la creación del Comité de Residuos Peligrosos Biológico-Infecciosos y de Manejo Especial, el cual es responsable de dar seguimiento para que la identificación, separación, envasado, almacenamiento, acopio, recolección, transporte, tratamiento y disposición final de los RPBI se realicen conforme a la ley<sup>5</sup>. Además, las autoridades sanitarias han puesto mayor vigilancia sobre otros establecimientos generadores de RPBI como veterinarias, tatuadores y acupunturistas con la finalidad de que realicen los procedimientos de separación, almacenamiento y acopio de RPBI conforme lo establecido en la NOM-087-SEMARNAT-SSA1-2002; todo esto da indicios de que la generación de RPBI podrá ir en aumento en los siguientes años.

Los RPBI deben ser segregados según lo estipulan las indicaciones de la NOM-087, recolectados y transportados a plantas tratadoras de RPBI autorizadas previamente por la SEMARNAT, en las cuales pasan por un proceso de tratamiento; la norma indica en su apartado 6.5 que: “los residuos peligrosos biológico-infecciosos deben ser tratados por métodos físicos o químicos que garanticen la eliminación de microorganismos patógenos y deben hacerse irreconocibles para su disposición final en los sitios autorizados”<sup>2</sup>. Uno de los procedimientos de tratamiento de RPBI más utilizados es la incineración, proceso mediante el cual los RPBI son sometidos a una temperatura en la que se pueda destruir la materia orgánica, quedando sólo la materia inorgánica en forma de ceniza, lo que representa una reducción del 75% del volumen de los residuos. Cabe mencionar que la norma obliga que los residuos clasificados como patológicos sean incinerados.

Una vez tratados los residuos, independientemente del método utilizado, son llevados a sitios de disposición final, es decir, son llevados a lugares en los cuales se almacenan por tiempo indefinido, por otro lado, la acumulación de residuos en los rellenos sanitarios está provocando la saturación de los mismos, así como el adelanto de su fecha de clausura, además, la acumulación de RPBI tratados representan un peligro potencial para el ambiente ya que podrían viajar por vía aérea y ser respirados por las personas causando problemas de salud como enfermedades pulmonares, menor funcionamiento pulmonar, bronquitis crónica, entre otras.

Se ha buscado la manera de reducir la cantidad de residuos que se llevan a disposición final, la más utilizada es el reciclaje, el cual es el proceso en el que un residuo proveniente de una actividad es transformado en otro producto de valor y utilidad para otro proceso, esto permite sustituir materias primas provenientes de la naturaleza, por residuos de otros procesos industriales. Los beneficios del reciclaje son diversos, siendo el más destacable desde el punto de vista ambiental y económico, el reducir la necesidad de utilizar materias primas provenientes de recursos naturales; otros beneficios importantes son la reducción de la demanda de espacios en los centros de acopio, rellenos sanitarios y sitios de disposición final, para la permanencia de los residuos generados, así como la reducción del riesgo de contaminación de los suelos, mantos acuíferos y aire. Se han diseñado y optimizado un gran número de procesos de reciclaje de residuos, esto dependiendo de las características de los residuos, y del producto final al que se desea llegar a partir del proceso de los mismos.

Al respecto, los procesos de vitrificación y síntesis de vitrocerámicos representan una alternativa con gran potencial para disminuir los problemas ocasionados por los residuos<sup>6</sup> y tienen un gran potencial de ser alternativas para el reciclaje de los mismos.

Una de sus ventajas es la inertización de los componentes peligrosos que pudieran estar presentes en los residuos, ya que son procesos que se

llevan a cabo a temperaturas mayores a  $1000^{\circ}\text{C}$  y los componentes peligrosos quedan atrapados dentro de la matriz de los vitrocerámicos. Adicionalmente, los productos vítreos y vitrocerámicos pueden ser utilizados en diversas ramas de la industria, particularmente, los materiales vitrocerámicos tienen alto valor comercial por sus propiedades, como lo son un coeficiente de dilatación térmica bajo, lo cual los hace resistentes a cambios bruscos de temperatura (choque térmico) y su alta resistencia mecánica, entre otras. Estas tecnologías se han utilizado con diversos materiales y residuos generados, especialmente cenizas, lodos y escorias metalúrgicas producidas en una diversidad de procesos industriales<sup>7</sup>. Los residuos industriales que tengan en su composición química compuestos como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , entre otros óxidos inorgánicos pueden ser utilizados para la elaboración de materiales vítreos y vitrocerámicos que pueden ser utilizados como materiales de construcción; entre estos residuos, se encuentran las cenizas de residuos peligrosos biológico infecciosos.

## 1.2 Materiales Vítreos

Un vidrio comercial o común es un material compuesto principalmente por silicato y otros óxidos, como son  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>8</sup>, entre otros. La formulación de un lote de materias primas (batch) para la producción de un vidrio depende principalmente de las propiedades que se desee tener en el material, así como del uso que se le dará al material vítreo. Los vidrios comunes se encuentran clasificados dentro de los vidrios inorgánicos, los cuales están compuestos de óxidos, los que a su vez se clasifican en 3 tipos: formadores de red ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , etc.), intermediarios ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y modificadores de red ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ , etc.)<sup>9</sup>.

La característica principal de los materiales vítreos es que su arreglo atómico se encuentra en un orden de corto alcance, es decir, solo hay un orden

entre las moléculas vecinas, pero no hay un acomodo regular o patrón a lo largo de la estructura atómica<sup>10</sup> y por lo tanto carecen de una estructura cristalina.

Un material vítreo es considerado un líquido subenfriado, la diferencia principal entre un líquido subenfriado y un sólido, es que este último al ser enfriado, llega a un punto de solidificación en la cual se lleva a cabo la formación de cristales, en cambio sí un líquido es enfriado hasta llegar por debajo de su punto de solidificación pero sin reacomodarse en una estructura cristalina, entonces el líquido ha sido subenfriado, es decir, se encuentra en un estado metaestable en el cual su energía libre es mayor a la comparada con la fase cristalina correspondiente<sup>11</sup>.

Durante el proceso de subenfriamiento existe un intervalo de temperatura en el cual se da un cambio en la pendiente de la curva de volumen específico *versus* temperatura (Figura 1), que se conoce como el intervalo de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ); por arriba del límite superior del intervalo, el material se considera un líquido, y por debajo del límite inferior, el material vítreo posee propiedades que lo vuelven un material tan rígido como un sólido.

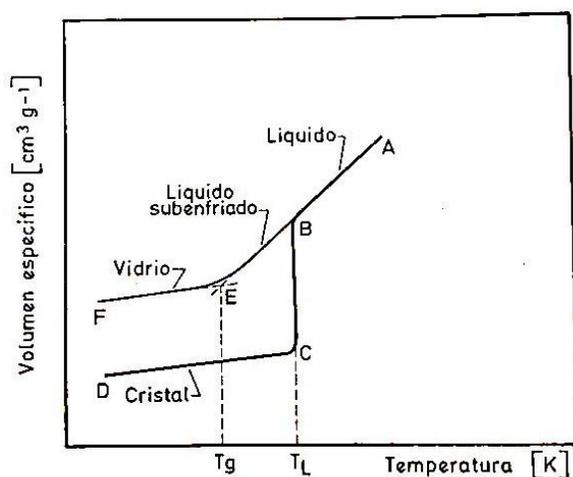


Figura 1: Diagrama de Volumen Específico vs. Temperatura de un Vidrio<sup>9</sup>.

En síntesis, un vidrio se define como un sólido no cristalino que solo presenta orden de corto alcance en su estructura molecular y que exhibe una región de transformación vítrea a un intervalo de temperaturas determinado.

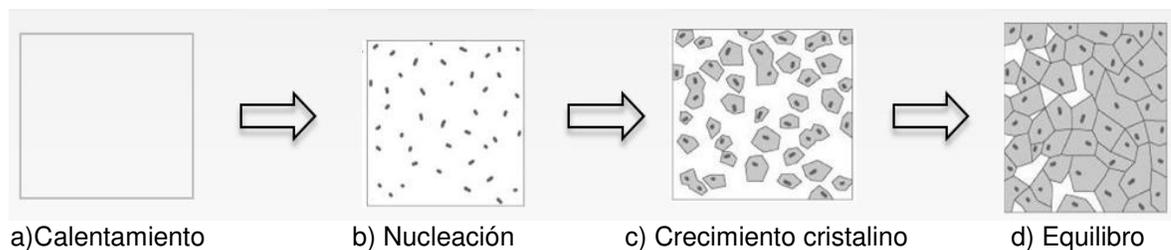
Un vidrio se produce calentando las materias primas a temperaturas elevadas por encima del punto de fusión de la mezcla de los componentes del vidrio, en este punto tiene una temperatura a la cual la viscosidad es  $1 \times 10^4$  cP, y el vidrio es suficientemente fluido para ser considerado como líquido<sup>8</sup>. La técnica más usual para llevar el fundido a un estado vítreo es enfriar bruscamente el líquido hasta la temperatura ambiente en aire, conocida como “*quenching*”.

### 1.3 Materiales Vitrocerámicos

Un material vitrocerámico es un sólido policristalino obtenido por la cristalización controlada de un material vítreo, es decir, un tratamiento térmico controlado<sup>11</sup>. El producto final del proceso tiene una fase cristalina mayoritaria y una fase vítrea residual.

En la Figura 2 se muestra un diagrama del proceso de transformación de un material vítreo a un vitrocerámico: el primer paso que se da en esta transformación es la nucleación, que es la formación de partículas sub-micrónicas o núcleos de la nueva fase<sup>8</sup>. Un núcleo puede ser definido como el precursor del cristal que consta de un ensamble periódico de átomos, pero que carece de planos reconocibles. La nucleación ocurre por la vibración y movimiento de los átomos los cuales son resultado de la energía térmica del sistema. Se puede dar de dos maneras: la nucleación homogénea ocurre cuando la fase cristalina se forma sobre núcleos de su misma composición<sup>9</sup>, es decir, los núcleos se formaron en la matriz vítrea por sí mismos, mientras que la nucleación heterogénea se da debido a la presencia de agentes externos a la matriz vítrea, como pueden ser incrustaciones coloidales, impurezas sólidas, paredes del recipiente, etc. Con la finalidad de promover la nucleación, se

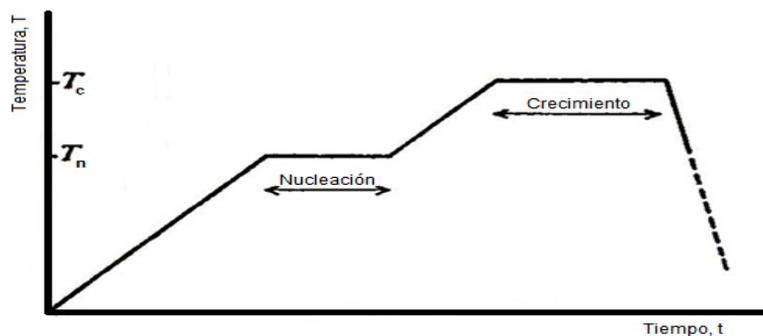
agregan compuestos adicionales a la masa del vidrio, denominados agentes nucleantes.



**Figura 2: Diagrama del Proceso de Síntesis de Vitrocerámicos.**

El siguiente proceso de la síntesis del vitrocerámico es el crecimiento del cristal, o incremento del tamaño del núcleo, que ocurre debido a la deposición de capas atómicas y su velocidad depende de la rapidez de difusión de los átomos desde el líquido a la interfase<sup>12</sup>, en la síntesis de los vitrocerámicos, el proceso de cristalización se finaliza cuando se llega al equilibrio termodinámico, así que normalmente una fracción remanente de vidrio no cristalizado se encuentra en la matriz del vitrocerámico<sup>8</sup>.

En la Figura 3, se muestra el diagrama de un tratamiento térmico típico del proceso de síntesis de vitrocerámicos, también conocido como desvitrificación controlada. El vidrio es calentado hasta llegar a la temperatura de nucleación ( $T_n$ ), en la cual permanece por un tiempo de residencia, después es calentado hasta llegar a la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), en la cual permanece hasta llegar al equilibrio, es decir, el tiempo en el cual el crecimiento cristalino ha cesado.



**Figura 3: Tratamiento Térmico de un Proceso Vitrocerámico<sup>7</sup>.**

Los materiales vitrocerámicos presentan cualidades superiores a los vítreos, entre ellas: mayor dureza y mayor resistencia química y mecánica, es por eso que existe un interés especial en la obtención de materiales vitrocerámicos y no solo en la obtención de los vítreos.

Las curvas de Temperatura-Tiempo-Transformación (TTT) son una herramienta de utilidad en la síntesis de materiales vitrocerámicos, son construidas por medio de una serie de experimentos, en los cuales muestras de vidrios se someten a diferentes temperaturas y tiempos de exposición y se analizan por medio de difracción de rayos-X (XRD por sus siglas en inglés) con la finalidad de observar el grado de cristalización del material vítreo, y así obtener las condiciones necesarias tanto de temperatura como de tiempo, para llevar a cabo el proceso de crecimiento cristalino. Sin embargo, si se desea una curva con mayor precisión se requieren realizar una mayor serie de experimentos.

En este trabajo se pretende estudiar la posibilidad de sintetizar materiales vítreos y vitrocerámicos a partir de cenizas producidas en la incineración de RPBI, realizando estudios cinéticos de la cristalización y curva de nucleación por medio de una técnica no isotérmica por análisis térmico diferencial (DTA por sus siglas en inglés) así como realizar pruebas de resistencia mecánica y química a los productos obtenidos para su posible aplicación como materiales de construcción

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES

#### 2.1 Historia del Vidrio y de los Materiales Vitrocerámicos

Los materiales vítreos han existido en la naturaleza milenios antes de que fueran fabricados por el hombre. Los primeros materiales vítreos fueron encontrados cerca de los volcanes, los cuales se producían a partir de rocas que se fundían por las altas temperaturas, pero se enfriaban rápidamente de tal manera que no llegaban a cristalizar. El material vítreo más utilizado en la antigüedad fue la obsidiana, la cual era utilizada para fabricar diversos instrumentos domésticos, rudimentarios y armas. Se sospecha que los primeros vidrios fabricados en la humanidad fueron en Mesopotamia hace 2500 a.C<sup>9</sup>

En cuanto a los materiales vitrocerámicos, los primeros procesos de cristalización de materiales vítreos fueron realizados por el químico francés Reamur, en 1739<sup>13</sup>, al calentar botellas de vidrio combinadas con arena y yeso a altas temperaturas (rojo vivo) y obtener materiales opacos parecidos a la porcelana pero con baja resistencia mecánica. Sin embargo, el proceso de producción de materiales vitrocerámicos se le atribuye a Stookey en los 50's, quien accidentalmente calentó un material vítreo previamente irradiado con luz ultravioleta a 850°C, y observó que el material se había transformado sin fundirse, al dejar caer accidentalmente el material observó que poseía una "resistencia anormal"<sup>14</sup>.

## 2.2 Antecedentes en la Investigación sobre Vitrocerámicos de Residuos Industriales

Se ha realizado una cantidad de estudios tan grande de la vitrificación como de la síntesis de materiales vitrocerámicos a partir de residuos industriales, que sería muy difícil mencionar todos los aportes realizados para esta línea de investigación. Lo que se puede destacar de dichas investigaciones es que se han utilizado diversos residuos industriales de diferentes ramas de la industria, mencionando entre ellos cenizas volantes de plantas eléctricas, escorias metalúrgicas, cenizas provenientes de residuos municipales y de plantas tratadoras e incluso residuos provenientes de la industria cerámica. Sus objetivos han sido diversos, entre ellos están: la obtención de una mayor resistencia a la lixiviación de metales pesados, propiedades mecánicas aceptables para ser utilizados como materiales de construcción, alta resistencia al ataque químico, la obtención de la mayor fase cristalina posible en el material vitrocerámico, así como la obtención de parámetros cinéticos para la cristalización de los materiales vítreos.

En esta sección se describirán algunos de los estudios realizados en la síntesis de materiales vitrocerámicos a partir de residuos industriales, mientras que en la sección 2.3 se dará un enfoque especial a las investigaciones realizadas en cenizas de residuos hospitalarios.

En 1982 Karyakin y col.<sup>15</sup> produjeron un material vitrocerámico a partir de cenizas de carbón y escorias metalúrgicas, siendo la fase cristalina dominante la espinela-piroxeno  $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)-((\text{Ca},\text{Na},\text{Mg},\text{Li},\text{Mn}) (\text{Cr},\text{Al},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+},\text{Mg},\text{Mn},\text{Ti}) (\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6)$ , además, estos investigadores realizaron pruebas de resistencia mecánica, detectando alta resistencia al desgaste en comparación con piezas metálicas de acero.

En 1999 Barbieri y col.<sup>16</sup> obtuvieron vidrios y vitrocerámicos coloreados a partir de una mezcla de 50% ceniza volante de carbón con otros residuos como

padecería de vidrio y dolomita flotada, se realizaron curvas de Temperatura-Tiempo-Transformación (TTT).

En 1994, en Italia, Cioffi y col.<sup>17</sup> produjeron vitrocerámicos a partir de ceniza volante de carbón y calcularon la energía de activación ( $E_a$ ) por medio de análisis térmico diferencial (DTA) la cual fue de 370 KJ/mol; la temperatura de nucleación máxima encontrada fue de 790°C, encontraron las fases cristalinas de mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) y anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) por medio de XRD, la morfología cristalina fue analizada por microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) observando cristales más finos en vitrocerámicos previamente nucleados en comparación con los no nucleados.

En Alemania, en el año de 1995 Boccaccini y col.<sup>18</sup> sintetizaron materiales vítreos y vitrocerámicos a partir de polvos de filtrado de un incinerador de residuos domiciliarios sin la adición de agentes nucleantes. Las fases cristalinas del vitrocerámico detectadas por XRD fueron, en su mayoría, del grupo de los piroxenos ((Ca,Na,Mg,Li,Mn) (Cr,Al,Fe<sup>2+</sup>,Fe<sup>3+</sup>,Mg,Mn,Ti) (Si,Al)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), principalmente diópsido (CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>). La microestructura fue observada por SEM observando la presencia de granos alargados en el vitrocerámico, además realizaron pruebas mecánicas y termomecánicas, las cuales fueron en general superiores en el material vitrocerámico que en el vidrio de partida, se observó un incremento en la resistencia a la fractura, la dureza y en el módulo de Young, lo cual indica una mayor resistencia al desgaste.

En 1999, en Gran Bretaña Romero y col.<sup>19</sup> produjeron vitrocerámicos a partir de residuos domiciliarios, añadiendo agentes nucleantes como TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estudiaron la velocidad de nucleación utilizando DTA, encontrando las condiciones óptimas de cristalización a 1000°C durante 2 h. Realizaron pruebas mecánicas, con las cuales se observó que las del vitrocerámico producido eran mejores en comparación con las del vidrio de partida.

En 1999, en Egipto, El-Shennawi y col.<sup>20</sup> lograron obtener monopiroxenos microcristalinos a partir de roca basáltica, piedra caliza, dolomita y carbonato de sodio como aditivo. En lugar de agentes nucleantes, fueron añadidos a las mezclas agentes oxidantes como MnO y NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Se observó que la cristalización fue favorecida por una baja relación de FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, es decir, una mayor oxidación de Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>, y la baja relación de CaO con respecto a óxidos como Na<sub>2</sub>O y MgO.

En el 2000, Erol y col.<sup>21</sup> realizaron la síntesis de materiales vitrocerámicos a partir de ceniza volante de una planta termoeléctrica sin la adición de agentes nucleantes o aditivos. La fase cristalina depositada en el material fue dióxido, el cual fue caracterizado por XRD y SEM, además observaron que a mayor tiempo de nucleación, mayor eran los tamaños de los cristales formados, lo cual provocaba el decremento de la microdureza y resistencia al desgaste.

En el 2001, en Taiwan, Cheng y col.<sup>22</sup> estudiaron la producción de vitrocerámicos a partir de cenizas volantes de residuos sólidos municipales de la ciudad de Taipei. Relacionaron las propiedades de los vitrocerámicos con la temperatura de tratamiento térmico, las fases cristalinas fueron examinadas por XRD y observadas por SEM, detectando en su mayoría gehlenita (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>), observaron que el tamaño de los cristales era inversamente proporcional a las temperaturas de tratamiento térmico. Realizaron pruebas de lixiviación característica (TCLP), en las cuales se reportaron cantidades extraídas de Cr, Pb, Ni, Cu, y Cd inferiores a los límites establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA, por sus siglas en inglés). Observaron que en general, la durabilidad de los vitrocerámicos no se correlacionaba con la temperatura de tratamiento térmico, pero mostraron un comportamiento aceptable; sin embargo, se detectaron altas pérdidas de peso relativas en la prueba de ataque químico con HCl.

En el 2005 en Italia, Andreola y col.<sup>23</sup> prepararon vitrocerámicos a partir de residuos de tubos catódicos, combinándolos con materias primas de dolomita y alúmina, encontraron que las fases cristalinas precipitadas estaban influenciadas por la relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en la formulación, las fases cristalinas precipitadas fueron akermanita y nefelina  $\text{K}(\text{Na},\text{K})_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}$ .

En el 2007, en México, Mejía-Ramírez y col.<sup>24</sup> sintetizaron vitrocerámicos de la familia  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  a partir de ceniza volante y lodos galvánicos. Estudiaron la influencia del NiO (contenido en los lodos) en la cristalización de los vitrocerámicos. Encontraron que la presencia de NiO y MgO influía en las formaciones de diferentes fases de cristalización, de las cuales se observaron: piroxeno, dióxido–hedenbergita ( $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ )-(CaFeSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), gehlenita y augita  $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6$ , estas últimas dos sólo se producían en ausencia de NiO, además obtuvieron las temperaturas de cristalización por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés). Realizaron pruebas de resistencia a la flexión, en las cuales encontraron que el vitrocerámico, al tener 6.5% peso de NiO, presenta mayor resistencia. La resistencia química del vidrio y vitrocerámico se midieron de acuerdo con el estándar ruso GOST 10134-82<sup>25</sup>, se detectó lixiviación de Cr y Ni.

En el 2007 Álvarez-Méndez<sup>7</sup> realizó un estudio de la cinética de cristalización en la síntesis de materiales vitrocerámicos a partir de residuos como ceniza volante de una planta carboeléctrica, arena de cuarzo y residuos industriales de dolomita, y determinó el mecanismo dominante de cristalización. Las fases cristalinas precipitadas fueron determinadas por XRD y observadas tanto por SEM como por microscopía óptica, logrando apreciar la evolución de la formación de cristales desde la superficie hacia el centro del monolito a lo largo del tiempo para vidrios con mecanismo de cristalización superficial. Determinó la resistencia al ataque químico y la microdureza de Vickers de los materiales sintetizados, también observó que ambas propiedades en los materiales vitrocerámicos aumentaron con respecto a los vidrios de partida.

En el 2009, en Italia, Bernardo y col.<sup>26</sup> utilizaron residuos de bauxita, cenizas volantes y residuos de una planta de pulido de revestimiento porcelánico para fabricar vitrocerámicos. Realizaron un análisis semi-cuantitativo de las fases cristalinas y la fase vítrea residual por medio del método de Rietveld, en el cual se observó que el 80% del volumen estaba cristalizado, del cual 30% correspondía a eseneita ( $\text{CaFeAlSiO}_6$ ) y labradorita  $(\text{Ca,Na})(\text{Si,Al})_4\text{O}_8$ , 19% wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ) y 10% augita y albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ).

En el 2010, en Italia, Bernardo y col.<sup>27</sup> fabricaron vitrocerámicos a partir de cenizas de incineración de residuos municipales, residuos de vidrio borosilicato y vidrio sódico-cálcico. Encontraron que la temperatura de cristalización de la formulación fue de  $950^\circ\text{C}$ , mientras que la del vidrio fabricado solo de cenizas de incineración era de  $1000^\circ\text{C}$ . Las fases cristalinas se determinaron por medio de XRD, las cuales fueron melilita  $(\text{Ca,Na})_2(\text{Al,Mg})(\text{Si,Al})_2\text{O}_7$  en mayoría, wollastonita y anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )-labradorita. Por medio de SEM observaron que los cristales se encontraban en dos fases vítreas presentes en los vitrocerámicos producidos, observaron cristales en forma de fibras los cuales atribuyeron a la wollastonita. Encontraron que las propiedades mecánicas mejoraban conforme aumentaba la razón de peso de labradorita sobre melilita y realizaron pruebas de lixiviación en las cuales las concentraciones de los metales lixiviados Ag, As, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb y Se, no sobrepasaron los límites permitidos por la US-EPA.

También en el 2010, Cedillo-González<sup>28</sup> realizó un estudio de la cinética de cristalización en la síntesis de materiales vitrocerámicos a partir de escoria metalúrgica y botellas de vidrio. Las fases cristalinas precipitadas fueron determinadas por XRD y SEM. Determinó el coeficiente de expansión térmica (CET) tanto de los vidrios de partida como de los vitrocerámicos obtenidos, así como propiedades elásticas, y microdureza de Vickers. Determinó la resistencia química, siendo mayor la de los materiales obtenidos que la de baldosas comerciales.

En el 2012, Kahter y col.<sup>29</sup> prepararon materiales vitrocerámicos a partir de roca basáltica y residuos de una planta de producción de cerámicos. Observaron que al aumentar la proporción de residuos cerámicos en la mezcla, el  $T_g$  y el  $T_c$  aumentaban y obtenían exotermas menos definidas al realizar pruebas de DTA; sin embargo, observaron que la microdureza de Vickers y la resistencia a la flexión era mayor en los vitrocerámicos con mayor cantidad de residuo cerámico en el *batch* del vidrio de partida. Obtuvieron productos policristalinos cuyas fases fueron, augita, anortita, magnetita ( $Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$ ) olivina ( $(Mg,Fe)_2SiO_4$ ) y cuarzo ( $SiO_2$ ), las cuales fueron observadas por SEM.

En el 2014, en Turquía, Cicek y col.<sup>30</sup> prepararon vitrocerámicos a partir de mezclas de residuos de boro, huesos de carne y ceniza de hueso de alimentos. Midieron propiedades de resistencia mecánica, para una mezcla calentada a  $16.5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , sujeta a  $950^\circ\text{C}$  por un minuto y enfriada en un tiempo de 1 h, se logró obtener una resistencia mayor a  $10\text{ MPa}/\text{cm}^3\text{g}$ . Las fases cristalinas fueron obtenidas por XRD, las cuales fueron akermanita ( $Ca_2MgSi_2O_7$ ), diópsido, wollastonita y fosfatos presentes, que también fueron observadas por SEM, la wollastonita presente como cristales alargados, mientras que las otras fases fueron observadas como cristales granulares.

En el 2016, Başaran y col.<sup>31</sup> estudiaron la cinética de cristalización de un vidrio del sistema  $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$  producido a partir de residuos de magnesita ( $MgCO_3$ ), caolinita ( $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ ), cuarzo y alúmina ( $Al_2O_3$ ). Obtuvieron la energía de activación, parámetro de Avrami y energía de transición vítrea a partir de estudios por DTA a tres diferentes velocidades de calentamiento. Se realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas ( $900, 1000, 1125$  y  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ ) obteniendo cordierita ( $(Mg,Fe)_2Al_4Si_5O_{18}$ ) para las temperaturas de  $900$  y  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  y cristobalita ( $SiO_2$ ) para las temperaturas de  $1125$  y  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ese mismo año Kalirajan y col.<sup>32</sup> estudiaron la cristalización de vidrios fabricados a partir de residuos de tubos de lámparas, borosilicato y frita opaca estándar realizando un estudio cinético a tres composiciones diferentes.

Resultando ser la de menor energía de activación y un parámetro de Avrami más alto aquélla que solo contenía residuos de frita en comparación con las composiciones que contenían los residuos de lámparas y borosilicato; esta misma composición presentó mayor microdureza de Vickers y menor expansión térmica lineal. Las fases cristalinas encontradas tanto por XRD y microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva acoplada (SEM-EDS por sus siglas en inglés) fueron zircón ( $ZrSiO_4$ ), observada como cristales granulares, y wollastonita embebida en la matriz vítrea.

En el 2017 Ballesteros y col.<sup>33</sup> estudiaron la vitrificación de suelos urbanos contaminados como medio de retención de cromo hexavalente. Como resultado de la fusión obtuvieron productos con fase vítrea en su mayoría, pero con una baja cantidad de fases cristalinas como cromo-espinela, hematita ( $Fe_2O_3$ ), albita-anortita y wollastonita. Encontraron que para la prueba de lixiviación característica, las muestras contaminadas con cromo hexavalente superaban los parámetros de la US-EPA, mientras que el lixiviado del material vítreo fabricado a partir de los mismos, era menor que 0.026 mg/l.

### **2.3 Antecedentes de la Investigación de Materiales Vítreos y Vitrocerámicos a partir de Residuos Hospitalarios**

En 1999 en Polonia, Cedzynska y col.<sup>34</sup> estudiaron el proceso de vitrificación de cenizas de residuos hospitalarios combinadas con ceniza volante de una planta generadora de energía eléctrica utilizando un horno de arco de plasma. Obtuvieron una resistencia a la lixiviación alta, lo cual confirmó un material ambientalmente aceptable. Realizaron pruebas de microdureza de Vickers, en las cuales observaron que el  $Al_2O_3$  contenido en la ceniza volante favorecía la dureza del material vítreo.

En el 2006, en España, Hernández-Crespo y col.<sup>35</sup> realizaron un estudio cinético por método no isotérmico en el proceso de cristalización de un material vítreo producido a partir de cenizas de residuos de hospital. Obtuvieron la curva

de nucleación del vidrio por medio de DTA. Para determinar el crecimiento relativo de los cristales realizaron curvas TTT y el parámetro de la  $E_a$  fue determinado por medio de la ecuación de Kissinger.

Ese mismo año, en Japón, Sukandar y col.<sup>36</sup> realizaron estudios de lixiviación característica (TCLP) de As, Ba, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sn y Zn, en cenizas de residuos hospitalarios y estudiaron su comportamiento con respecto al tamaño de partícula. Encontraron que la movilidad de Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Sn y Zn no presentó diferencia significativa con respecto a los diferentes tamaños de partícula de la ceniza. Sin embargo, la lixiviación de arsénico fue mayor en fracciones con tamaño de partícula menor a 38  $\mu\text{m}$ , mientras que el Ba presentó mayor lixiviación en tamaños de partícula entre 38 y 75  $\mu\text{m}$  y el Pb entre 106 y 150  $\mu\text{m}$ .

En el 2009, en España, Romero y col.<sup>37</sup> realizaron pruebas de lixiviación según el estándar DIN 38414 S4 a un vitrocerámico generado a partir de un material vítreo proveniente de cenizas de incineración de residuos hospitalarios utilizando un horno de arco de plasma. Los componentes lixiviados fueron detectados por Inducción de Plasma Acoplado (ICP, por sus siglas en inglés). Se realizaron pruebas de resistencia al ataque químico, XRD y SEM, en las cuales encontraron que para un vitrocerámico producido a 1000°C la única fase presente fue wollastonita cuyos cristales se presentaban en forma de agujas en el vitrocerámico, mientras que para uno producido a 850°C las fases presentes fueron wollastonita y akermanita/gehlenita, estas últimas presentes con morfología granular.

Ese mismo año, en Polonia, Stoch y col.<sup>38</sup> realizaron cinéticas de cristalización de vidrios fabricados a partir de cenizas de residuos hospitalarios y cenizas de residuos municipales. Por medio de XRD encontraron las fases de piroxeno y augita, esta última fase favorecía la resistencia a la lixiviación de los materiales cristalinos producidos.

En el 2010, en México, Ballesteros y col.<sup>39</sup> llevaron a cabo la vitrificación de cenizas de residuos peligrosos como polvos de escorias, lodos de plantas tratadoras de agua industrial y RPBI. Además diseñaron un reactor que utiliza carbón-coque como fuente de energía para realizar el proceso de vitrificación reduciendo el consumo energético en el proceso, en comparación con los hornos de arco eléctrico.

Ese mismo año, en Polonia, Sobiecka y col.<sup>40</sup> realizaron pruebas de lixiviación a cenizas de residuos hospitalarios y a materiales vítreos (EN 12457-2:2000) obtenidos en horno de arco de plasma a partir de las mismas. Detectaron la presencia de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn en los lixiviados de las cenizas, estando el Cd y Pb en concentraciones por arriba del límite establecido por el estándar europeo CD 2003/33/EN. Por otro lado, la lixiviación en los materiales vítreos fue significativamente menor que la de las cenizas de partida, además que no sobrepasaron los límites permitidos por la norma (EN 12457-2:2000).

En el año 2012, Sobiecka y col.<sup>41</sup> estudiaron la influencia de la adición de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$  y  $\text{BaSO}_4$  en la lixiviación de metales pesados, en materiales vítreos fabricados a partir de residuos hospitalarios en un horno de arco de plasma. Encontraron que la adición  $\text{SiO}_2$  favorece la resistencia a la lixiviación de los materiales vítreos fabricados.

Ese mismo año en Grecia, Anastasiadou y col.<sup>42</sup>, realizaron una caracterización de cenizas producidas en la incineración de residuos de hospitales. Determinaron su composición química por medio de Fluorescencia de rayos-X (XRF, por sus siglas en inglés), así como las fases de cristalización por medio de XRD, las cuales fueron calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), halita ( $\text{NaCl}$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). Sin embargo, este estudio fue realizado con la finalidad de usar las cenizas de RPBI como aditivo para fórmulas de cemento Portland.

## 2.4 Análisis Crítico de la Literatura

Existen estudios de vitrificación y producción de materiales vitrocerámicos realizados en Europa y Asia que se encuentran enfocados en realizar pruebas de resistencia química y mecánica<sup>15,18,19,27,29,30</sup>, otros analizan la cinética de cristalización por medio de DTA, siendo éstos principalmente en escorias metalúrgicas, residuos municipales y cenizas de carbón<sup>17,31,32</sup>, pero muy pocos realizaron estudios para la vitrificación y síntesis de vitrocerámicos a partir de RPBI<sup>35,37</sup>. Por otro lado, existen investigaciones relacionadas con la vitrificación de cenizas de residuos hospitalarios<sup>40,41</sup>, en los cuales se estudia la resistencia a la lixiviación de metales pesados de los materiales vítreos en comparación con las cenizas de partida.

Sin embargo, no se realizan cinéticas de cristalización de dichos materiales vítreos, mientras que los estudios de cinéticas de cristalización y síntesis de vitrocerámicos a partir de cenizas de residuos hospitalarios no estudian la vitrificación de dichas cenizas, es decir, estos estudios parten de vidrio fabricado previamente de las cenizas mencionadas. Cabe destacar los estudios realizados referentes a la lixiviación de metales pesados en las cenizas de RPBI<sup>34,36,40,41,43</sup> con los cuales se comprueba el posible daño al ambiente que pueden provocar dichos residuos. En México, se han llevado a cabo algunas investigaciones de la vitrificación y cristalización de diversos residuos<sup>24,39</sup>, pero existen muy pocos estudios de la cinética de cristalización en la producción de vitrocerámicos<sup>6,7,28,44,45</sup>.

En este trabajo se estudió la posibilidad de producir materiales vítreos partiendo de cenizas de RPBI, y sintetizar materiales vitrocerámicos partiendo de los vidrios obtenidos, para ello, se realizaron estudios cinéticos de la cristalización, así como la curva de nucleación máxima. También se determinaron propiedades mecánicas, térmicas y pruebas de resistencia química a los productos obtenidos para su posible aplicación como materiales de construcción.

## **CAPÍTULO 3**

### **HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA**

#### **3.1 Hipótesis**

Es posible sintetizar materiales vítreos y vitrocerámicos a partir de cenizas de residuos peligrosos biológico infecciosos (RPBI) cuyas propiedades les permitan ser utilizados como materiales de construcción.

#### **3.2 Objetivos y Metas**

##### 3.2.1 Objetivo General

Obtener un material vítreo a partir de cenizas de RPBI (CRPBI) y realizar un estudio cinético de la cristalización en la síntesis de vitrocerámicos, para su posible aplicación en materiales de construcción.

##### 3.2.2 Objetivos Particulares

- Estudiar la factibilidad de la vitrificación y síntesis de materiales vitrocerámicos a partir de cenizas de RPBI por medio de su caracterización química.
- Determinar la cinética de cristalización de materiales vítreos obtenidos a partir de cenizas de RPBI.
- Caracterizar los materiales vitrocerámicos obtenidos, con la finalidad de observar las fases cristalinas precipitadas en el material.

- Determinar la resistencia al ataque químico y resistencia a la lixiviación de metales pesados, de materiales vítreos y vitrocerámicos sintetizados a partir de CRPBI.
- Comparar la resistencia a la lixiviación de los materiales vítreos y vitrocerámicos con respecto a las cenizas de partida.
- Verificar la posibilidad de utilizar los materiales vitrocerámicos como materiales de construcción, debido a sus propiedades mecánicas en base a procedimientos normados en materiales de revestimiento.
- Proponer los procesos vítreo y vitrocerámicos como alternativas de reciclaje para mitigar el impacto ambiental producido por el confinamiento de la ceniza de RPBI.

### 3.2.3 Metas

- Iniciar la cultura del reciclaje de cenizas provenientes de la incineración de RPBI de alto volumen de generación en el noreste del país.
- Obtener grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables.
- Divulgar los resultados de la investigación en un congreso internacional.

## 3.3 Aportación Científica

Determinación de la cinética de cristalización, parámetros cinéticos y mecanismos preferentes de cristalización en la síntesis de vitrocerámicos partiendo de cenizas de RPBI, así como la caracterización de la fracción cristalizada y fracción vítrea residual.

## CAPÍTULO 4

### METODOLOGÍA

#### 4.1 Recolección y Preparación de la Muestra.

Se obtuvo una primera muestra de 5 Kg de cenizas de residuos peligrosos biológico infecciosos (CRPBI) de un lote producido en el mes de septiembre del año 2015 proveniente de una planta de incineración localizada en Cadereyta Jiménez, Nuevo León. A esta muestra se le denominó S15. Transcurridos 6 meses, se procedió a obtener una muestra del mismo peso procedente de un segundo lote de la misma planta; a esta segunda muestra se le denominó F16. Cada muestra fue analizada con un detector de radiación marca Geiger Muller, modelo X Gamma Ludlum ubicado en la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas de la UANL para descartar la presencia de emisión de radiación en las muestras. Después ambas muestras fueron sometidas a un proceso de homogeneización, con la finalidad de obtener una muestra representativa por medio del método de cuarteo y posteriormente fueron molidas en un mortero de tungsteno y molino vibratorio marca ROCKLAB, modelo Benchmill, mostrado en la Figura 4, hasta obtener un polvo fino, con el cual se realizó la parte experimental de este trabajo.



Figura 4: Molino Vibratorio ROCKLAB, Benchmill.

## 4.2 Caracterización de las Cenizas de RPBI

### 4.2.1 Análisis Elemental por Fluorescencia de Rayos-X, XRF

Por medio del análisis XRF, se analizaron las cenizas de ambos lotes con la finalidad de identificar los elementos presentes en su base óxido y en qué proporción se encuentran en las cenizas, así como estudiar la variabilidad de dichos componentes de un lote al otro.

Para realizar dichos análisis, se tomaron 10 g de ceniza, la cual fue mezclada con 1 g de cera (aglutinante). Las muestras fueron prensadas bajo una fuerza de 20N con la finalidad de obtener pastillas, las cuales fueron montadas y analizadas en un espectrómetro marca PANalytical, modelo Epsilon 3-XL, mostrado en la Figura 5, ubicado en el Instituto de Ingeniería Civil de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL, el equipo trabajó bajo una atmósfera de helio a 0.47 L/min, con un voltaje de 5 kV, una intensidad de corriente de 894 mA y un factor de normalización de 1.296.



**Figura 5: Espectrómetro FRX PANalytical, Epsilon 3-XL.**

Adicionalmente, se tomó una muestra de las cenizas cuarteadas y fueron separadas por tamaño de partícula, obteniendo dos fracciones, una con tamaño de partícula mayor a 1 mm y otra con tamaño menor a 1 mm. Ambas fracciones se molieron y se analizaron por XRF, (ver Apéndice A) un análisis similar a éste

fue publicado por Sobiecka y col.<sup>40</sup> para cenizas de residuos hospitalarios por medio de espectrometría de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés) con horno de grafito y flama de aire-acetileno.

#### 4.2.2 Análisis Cristalográfico

Una estructura cristalina está compuesta por un arreglo periódico tridimensional, y cuando un haz de rayos-X choca contra un sólido cristalino, se da la difracción de los rayos-X, lo que ocasiona la formación de un ángulo entre el haz y el sólido, conocido como el ángulo de difracción ( $\theta$ ), el cual depende del arreglo atómico, la densidad planar, y de la longitud de onda ( $\lambda$ ) del haz de rayos-X, dicho comportamiento se puede explicar por medio de la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

En donde  $d$  es la distancia entre los planos de la celda unitaria de la estructura cristalina, conocido como distancia interplanar.

Cuando existe un arreglo periódico de los átomos, los rayos-X serán difractados solamente en ciertas direcciones cuando chocan con los diferentes planos de la estructura, lo cual provocará picos de alta intensidad en el difractograma detectado. Por otro lado, los materiales amorfos como el vidrio no poseen un arreglo periódico atómico, y se encuentran distribuidos de manera desordenada en el espacio tridimensional, por lo que los rayos-X serán dispersados en todas direcciones, provocando señales dispersas de baja intensidad en vez de picos estrechos de alta intensidad<sup>46</sup>.

Las muestras de ceniza RPBI, fueron analizadas por medio de XRD con la finalidad de determinar las fases cristalinas presentes, así como estudiar la variabilidad de ambos lotes. Las muestras fueron analizadas por XRD, en un difractómetro marca SIEMENS modelo D5000, mostrado en la Figura 6. Para este análisis el equipo trabajó a voltaje de 35 kV y corriente de 25 mA, rejilla de

0.6 mm, utilizando una radiación de  $\text{CuK}\alpha$  con una longitud de onda de 1.5418 Å. Las muestras se sometieron a un recorrido  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$  y un tiempo de paso de 2 s. Cada uno de los patrones de difracción observados fueron comparados con la base de datos del *International Centre for Diffraction Data*® (ICDD®)<sup>47</sup> con la finalidad de detectar los compuestos y las fases cristalinas presentes en ambas cenizas.



**Figura 6: Difractómetro de Rayos-X SIEMENS D5000.**

#### 4.2.3 Análisis Térmico

Se realizaron pruebas de estabilidad térmica a las cenizas por medio de un analizador térmico diferencial/termogravimétrico simultáneo (DTA/TGA), al igual que los productos de la fusión de dichas cenizas con la finalidad de evidenciar tanto la transición vítrea como el fenómeno de cristalización.

En el análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés), se estudia la masa perdida o ganada al ser sometida a un programa de calentamiento. Generalmente se reporta el porcentaje de masa perdida o la cantidad en unidades de miligramos (mg), mientras que el análisis térmico diferencial compara la temperatura de una muestra con la de un material de referencia durante un cambio de temperatura programado<sup>7</sup>. En resumen, esta técnica reporta la diferencia de temperatura entre el material estudiado y el de referencia ( $\Delta T$ ), DTA es un experimento termodinámico que permite observar cambios de energía relativa en comparación con un material térmicamente inerte<sup>48</sup>, dicho material es usado como referencia para el estudio de DTA.

El equipo utilizado para los análisis térmicos de las cenizas fue un PERKIN ELMER Simultaneous Thermal Analyzer, modelo STA 600, mostrado en la Figura 7, y las condiciones de calentamiento fueron bajo una atmósfera de aire seco a un flujo de 20 mL/min. Las muestras fueron sometidas a un rango de calentamiento de 25 a 995 °C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, utilizando  $Al_2O_3$  como material de referencia.



**Figura 7: Analizador Térmico Simultáneo Perkin Elmer, STA 600.**

Con la finalidad de observar eventos de cristalización en los materiales vítreos obtenidos, se utilizó un SHIMADZU modelo DTA-50, mostrado en la Figura 8. Las condiciones de calentamiento fueron bajo una atmósfera de nitrógeno, a un flujo de 30 mL/min, las muestras fueron sometidas a un rango de calentamiento de 25 a 1200 °C, a una velocidad de calentamiento: de 15 °C/min, utilizando celdas de platino y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como referencia.



**Figura 8: Analizador Térmico Diferencial SHIMADZU DTA-50.**

### **4.3 Preparación del Material Vítreo**

Las mezclas vitrificables fueron fundidas en un horno eléctrico marca Thermo Scientific, modelo Lindberg Blue M, mostrado en la Figura 9, utilizando crisoles de platino para posteriormente vaciar el material vítreo y prensarlo en frío entre placas de acero inoxidable. Las muestras fueron calentadas a una velocidad de 8 °C/min, hasta llegar a 1500°C, a partir de ahí, pasaron un tiempo de residencia de 2 h a esa temperatura.



**Figura 9: Horno Eléctrico Lindberg Blue M.**

Para este estudio, primero se fundieron solamente las cenizas de RPBI, con la finalidad de estudiar la factibilidad de producir materiales vítreos y vitrocerámicos a partir de las mismas y sin adición de otros componentes. Se prepararon además mezclas con otros residuos, compuestos grado reactivo y agentes nucleantes como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . En el caso de la ceniza S15, se determinó el tipo y la cantidad de agente nucleante óptimo, y en el caso de la ceniza F16, fue formulada con ceniza CFE y arena de cuarzo previamente estudiados<sup>7</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$  grado reactivo con la finalidad de obtener un producto con mayor grado de cristalización. En la Tabla II se muestra la composición formulada, a la cual se le denominó como F16A.

En el caso del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{MgO}$  grado reactivo, éstos fueron previamente tratados a una temperatura de  $300^\circ\text{C}$  por un periodo de 48 h, con la finalidad de deshidratar el  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y deshidroxilar el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  presente en el  $\text{MgO}$ .

Cada uno de los productos de las fusiones fueron analizados por XRD bajo las condiciones mencionadas anteriormente para las cenizas de RPBI, para descartar la presencia de fases cristalinas y confirmar la estructura vítrea de los productos.

Los productos de las fusiones de las cenizas puras (S15 y F16) fueron analizados por medio de XRF, para determinar los elementos que permanecen en la matriz vítrea.

Se realizaron análisis térmicos a los productos de las fusiones. En el caso de los vidrios obtenidos a partir de las cenizas de RPBI fundidas sin aditivos, éstas fueron analizadas en el mismo equipo y en las mismas condiciones en las cuales se analizaron las cenizas de partida, mientras que en el caso de los productos obtenidos de las formulaciones, se utilizó un DTA marca NETZSCH STA 429, mostrado en la Figura 10, localizado en el Dipartimento d'Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italia, trabajando bajo atmósfera de aire a 50 mL/min, utilizando celdas de platino-rodio, y usando una celda vacía como referencia.



**Figura 10: Analizador Térmico diferencial NETZSCH STA 429.**

## 4.4 Cinética de Cristalización

### 4.4.1 Estudio Cinético por Método no Isotérmico

Para entender las bases del estudio de la cristalización por método no-isotérmico y la obtención de los parámetros cinéticos, es importante entender la base del método isotérmico y cómo a partir de éste se desarrolla el método no-isotérmico, así como las ventajas que representa este último. A continuación se dará una breve introducción del método isotérmico.

En un estudio isotérmico, las muestras son llevadas al DTA, en el que son sometidas a temperatura constante por un determinado tiempo. Un modelo termodinámico de cristalización isotérmica para la cristalización del material vítreo se puede describir con la ecuación de Avrami<sup>49</sup>.

$$x = 1 - e^{-kt^n} \quad (2)$$

Donde  $x$  es la fracción de volumen cristalizada cuando se somete el material a un tiempo  $t$ ,  $n$  es el orden de la reacción ó número de Avrami y  $k$  es la constante de reacción que se puede determinar por la ecuación de Arrhenius.

$$k = \nu e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

En la cual  $R$  es la constante de los gases,  $E_a$  es la energía de activación,  $T$  es la temperatura y  $\nu$  es el factor pre-exponencial o conocido también como factor de frecuencia.

Sin embargo, si se desea estudiar la cinética de la cristalización a diferentes temperaturas, el estudio isotérmico presenta desventajas ya que se requiere la elaboración de una serie de experimentos a diferentes temperaturas, por lo cual es conveniente el estudio cinético por cristalización no isotérmica. La ventaja principal de los experimentos no isotérmicos es que permiten estudiar el comportamiento de nucleación y cristalización conforme la temperatura

aumenta y haciendo un análisis de datos más simple; en los experimentos no isotérmicos, la temperatura a la cual es sometida la muestra aumenta a una velocidad constante ( $\phi$ ), por lo tanto, la temperatura  $T$  de la muestra a cualquier tiempo  $t$ , está dada por:

$$T(t) = T_i + \phi t \quad (4)$$

Donde  $T_i$  es la temperatura inicial del material. Establecido esto, las ecuaciones propuestas por Avrami ya no son de utilidad para definir la cristalización del material en un proceso no isotérmico.

Kissinger<sup>50</sup> desarrolló un modelo matemático para el estudio de la cristalización no isotérmica, partiendo de modelos matemáticos previamente propuestos para la descomposición de arcillas y de la cinética de reacción tipo Arrhenius, además tomando en cuenta experimentos no isotérmicos por DTA a diferentes velocidades de calentamiento,  $\phi$ , como base para las deducciones matemáticas, el modelo desarrollado se presenta en la ecuación (5) donde  $T_p$  es la temperatura máxima del pico de cristalización.

$$\ln \left( \frac{\phi}{T_p^2} \right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{Cte} \quad (5)$$

Esta ecuación se puede graficar para obtener una línea recta, en la cual  $1/T_p$  es el eje de las abscisas,  $\ln \left( \frac{\phi}{T_p^2} \right)$  es el eje de las ordenadas, y  $\frac{E_a}{R}$  es la pendiente, la cual se puede obtener por el método de regresión lineal, el valor de la pendiente multiplicado por  $R$  da como resultado el valor de la  $E_a$ . Este modelo matemático ha sido utilizado también para calcular la energía de transición vítrea ( $E_{Tg}$ ) por Mahadevan y col.<sup>51</sup>, por Basaran y col.<sup>31</sup> en el cual se sustituye la  $T_p$  por la  $T_g$  para cada velocidad de calentamiento.

Bansal, Doremus, Bruce y Moynihan<sup>52</sup> estudiaron la cinética de desvitrificación de un vidrio  $ZrF_4$ - $BaF_2$ - $LaF_3$ , y desarrollaron el modelo para la cristalización no isotérmica descrito en la ecuación (6).

$$\ln \frac{\phi}{T_p^2} = \ln v - \ln \frac{E_a}{R} - \frac{E_a}{RT_p} \quad (6)$$

En el cual se puede observar que se obtiene el valor del intercepto de la ecuación de Kissinger, correspondiente al valor de  $\ln v - \ln \frac{E_a}{R}$  siendo  $v$  el factor de frecuencia mencionado anteriormente.

Un parámetro importante de la cinética de cristalización es la tendencia de la dimensionalidad de la cristalización, es decir, si la cristalización es superficial o volumétrica; dicha tendencia se puede determinar por medio del parámetro de Avrami ( $n$ ), en el que  $n$  cercanos a 1, la cristalización tiene tendencia superficial, mientras que para  $n$  cercanos a 3, la tendencia de la cristalización es volumétrica. Para el cálculo de  $n$ , se pueden utilizar los siguientes métodos:

Método de Ozawa<sup>53</sup>: Para una misma temperatura, se utilizan varias exotermas de cristalización a diferentes velocidades de calentamiento ( $\phi$ ) se relacionan los datos de  $\phi$  con la fracción de volumen cristalizada ( $a$ ) que se puede obtener por el área bajo la curva de la exoterma de cristalización a la temperatura a estudiar. Dichos datos se correlacionan por medio de la ecuación (7):

$$\frac{d[\ln(-\ln(1-a))]}{d(\ln \phi)} = -n \quad (a \text{ T cte.}) \quad (7)$$

Al realizar una integración de la ecuación (7), se obtiene una ecuación del tipo  $y = mx + b$ , donde  $-n$  es la pendiente,  $\ln \phi$  es la variable independiente, y  $\ln(-\ln(1-a))$  es la variable dependiente. Por lo tanto, una solución para encontrar el valor de  $n$ , será dada por medio de una regresión lineal.

Método de Augis y Bennett<sup>54</sup>: Se requiere el dato previo de la energía de activación, la cual se puede obtener por los métodos mencionados con anterioridad. Utiliza la ecuación:

$$n = \frac{2.5 RT_p^2}{\Delta T E_a} \quad (8)$$

En la que  $\Delta T$  es obtenida por medio de la medida del ancho a la mitad de la altura máxima de la exoterma de cristalización, donde se localiza la  $T_p$ . La Figura 11 ilustra cómo obtener este dato.

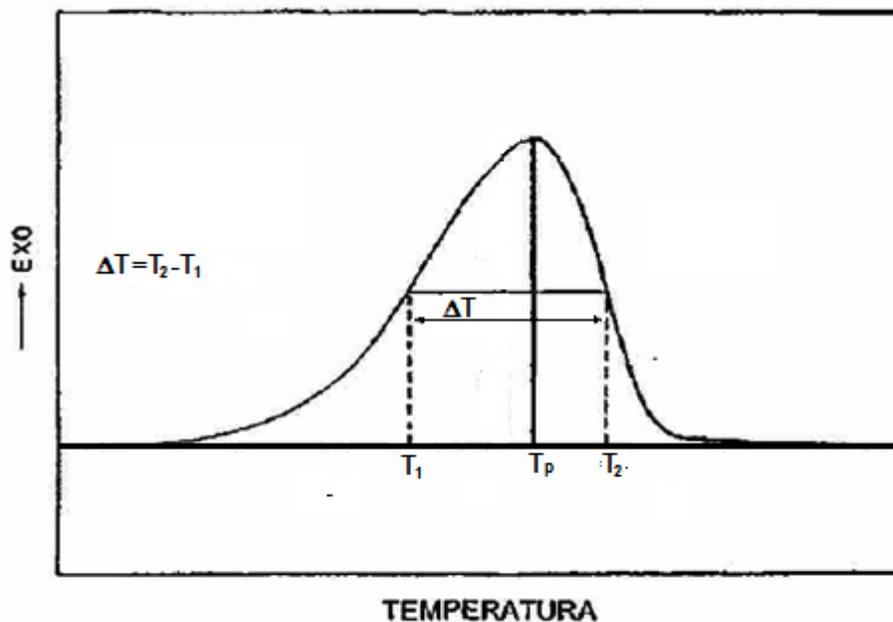


Figura 11: Obtención de  $\Delta T$  para el Método de Augis y Bennett.

Se debe aclarar que para aplicar la ecuación de Kissinger, se parte del hecho de que el vidrio fue previamente nucleado y que la cantidad de núcleos es fijo, además de que la cantidad de núcleos formados es independiente de la velocidad de calentamiento<sup>55</sup>, de lo contrario el cálculo de la  $E_a$  por medio de esta ecuación tendrá un margen de error; para ello, Matusita y col.<sup>56</sup> desarrollaron una modificación a la ecuación de Kissinger.

$$\ln \left( \frac{\phi^n}{T_p^2} \right) = -\frac{mE_a}{RT_p} + \text{Cte} \quad (9)$$

En la cual  $m$ , es un factor numérico que depende de la dimensionalidad de la cristalización, toma valores de 1 a 3. Si el número de núcleos es constante

e independiente de la velocidad de calentamiento se toma como  $m = n$ , pero si la nucleación es inversamente proporcional a la velocidad de calentamiento entonces  $m = n - 1$ ,  $n$  puede ser obtenido por medio de la ecuación de Ozawa mencionada anteriormente, ya que ésta es independiente de la  $E_a$ .

Para este estudio, se realizó la cinética de cristalización por el método no isotérmico por medio de una serie de experimentos por DTA, las muestras fueron calentadas a 5, 10, 15, 20 y 25 °C/min con la finalidad de observar cada uno de los eventos exotérmicos de cristalización y cómo estos varían con respecto a la velocidad de calentamiento. A partir de ahí, se obtuvieron los parámetros cinéticos.

#### 4.4.2 Efecto del Tamaño de Partícula

Para este estudio se evaluó el efecto del tamaño de partícula en el proceso de cristalización de los vidrios, en este caso se usaron los tamaños de partícula de 710-800  $\mu\text{m}$ , 150-212  $\mu\text{m}$  y 38-45  $\mu\text{m}$ , los cuales fueron obtenidos triturando y moliendo las muestras vítreas con un mortero de ágata y pistilo del mismo material, y fueron separadas según su granulometría por medio de tamices marca Tyler.

#### 4.4.3 Curvas de Nucleación

La velocidad de nucleación se define como la cantidad de núcleos formados en una unidad de volumen de un vidrio en un intervalo de tiempo. Es de utilidad para los estudios de cinética de cristalización determinar la temperatura en la cual la velocidad de nucleación es máxima. Existe una relación entre la  $T_p$  y el número de núcleos formados por unidad de volumen,  $N$ , de acuerdo a la ecuación (10)<sup>57</sup>:

$$\ln N = \frac{mE_a}{RT_p} + c \quad (10)$$

Como se puede observar en la ecuación presentada, existe una relación entre  $1/T_p$  y  $N$ . Se ha utilizado experimentalmente<sup>57-59</sup> tanto  $1/T_p$ , como la altura máxima de la curva de cristalización ( $\delta T_p$ ), para determinar la curva de velocidad de nucleación máxima. Dicho procedimiento ha sido justificado por Weinberg<sup>60</sup> y Kelton<sup>61</sup>.

Ray y Day<sup>62</sup> establecieron una metodología en la cual se grafican  $1/T_p$  contra su respectiva  $T_n$  para obtener el intervalo de temperaturas de nucleación, la temperatura de nucleación máxima y las velocidades de nucleación a diferentes temperaturas. La experimentación para esta metodología se realiza sometiendo muestras de vidrio a isothermas de DTA, a diferentes temperaturas que van desde la  $T_g$ , hasta antes de la temperatura de cristalización, por un determinado tiempo. Una vez pasado dicho tiempo, las muestras de vidrio se calientan hasta llegar al proceso de cristalización.

Para este estudio, las muestras de tamaño de partícula de 710 a 850  $\mu\text{m}$  fueron sometidas a diferentes experimentos de DTA, siendo calentadas hasta llegar a diferentes temperaturas que van desde el  $T_g$ , hasta la temperatura en la cual inicia el pico de cristalización ( $T_{\text{onset}}$ ) en intervalos de 25°C. Fueron nucleadas en dichas temperaturas por un tiempo de 1 h, y después calentadas hasta 1200°C, con la finalidad de observar la exoterma de cristalización. Después fueron graficados los datos de  $T_n$ , contra  $T_p$  y  $\delta T_p$ . De este gráfico se determinó el punto máximo, el cual fue considerado como la temperatura de nucleación máxima ( $T_{n\text{max}}$ ), que posteriormente fue utilizada para llevar a cabo los tratamientos térmicos en la síntesis de vitrocerámicos.

#### 4.4.4 Tiempo Máximo de Nucleación

Una vez determinada la  $T_{n\text{max}}$  se llevaron a cabo experimentos de DTA en los cuales muestras de vidrio de tamaño de partícula de 710 a 850  $\mu\text{m}$  fueron nucleadas a diferentes tiempos (30, 60 y 120 min). Después fueron

graficados los datos de  $T_n$ , contra  $T_p$  y  $\delta T_p$ , y se definió aquél que llegó al máximo como el tiempo de nucleación máxima ( $t_{nmax}$ ).

#### 4.4.5 Tiempo Máximo de Cristalización.

Con la finalidad de encontrar el tiempo de cristalización máxima, varias muestras fueron calentadas a 15 °C/min hasta llegar a la  $T_n$  máxima, y permanecieron en el  $T_n$  máximo determinado previamente en el estudio de nucleación. Después fueron calentadas a la misma velocidad hasta llegar a la  $T_c$  máxima previamente determinada por DTA, y permanecieron a diferentes tiempos de cristalización,  $t_c$  (30, 60, 120 y 180 min). Cada muestra tratada térmicamente fue analizada por medio de XRD para observar el grado de cristalización de las mismas y determinar el  $t_c$  máximo para cada una de las composiciones vítreas.

### 4.5 Síntesis de Vitrocerámicos

Cada uno de los vidrios fue tratado térmicamente en un horno eléctrico programable marca VULCAN, modelo 3-550, mostrado en la Figura 12, de acuerdo a los resultados obtenidos tanto por el estudio de nucleación, como el estudio de tiempo de cristalización máxima; es decir, fueron calentadas a 15 °C/min hasta llegar a la  $T_{nmax}$ , y permanecieron en el  $t_{nmax}$ , después fueron calentados a la misma velocidad hasta llegar a la  $T_c$  máxima, y permanecieron al  $t_c$  máximo obtenido.



**Figura 12: Horno Eléctrico Programable  
VULCAN, 3-550.**

## 4.6 Caracterización de Materiales Vitrocerámicos

### 4.6.1. Caracterización Cristalográfica

Los materiales vitrocerámicos obtenidos del tratamiento térmico de cada uno de los vidrios de partida, fueron molidos hasta obtener polvo fino, y analizados por medio de XRD en el mismo equipo y a las mismas condiciones mencionadas anteriormente en el apartado 4.2.2. Al igual que con las cenizas de RPBI, los patrones de difracción obtenidos fueron comparados con aquellos de la base de datos del JCPDS<sup>47</sup> con la finalidad de observar las fases cristalinas precipitadas en el material tratado térmicamente.

### 4.6.2. Microscopia Electrónica de Barrido

Se realizó un análisis microestructural y químico elemental de las fases cristalinas obtenidas por medio de microscopia electrónica de barrido con detector de energía dispersiva (SEM-EDS), en un microscopio electrónico marca JEOL, modelo JSM-6510LV, mostrado en la Figura 13, ubicado en el Laboratorio de Investigación de Materiales de la Construcción de la Facultad de Ingeniería Civil de la UANL. Las muestras a observar fueron montadas en resina de acrílico, pulidas, atacadas en ácido fluorhídrico al 2.5% en volumen durante 2 min en baño de ultrasonido, secadas y recubiertas con oro/paladio en un recubridor marca Denton VACUM modelo Desk V a una presión de vacío de 0.05 Torr.



**Figura 13: Microscopio SEM-EDS JEOL, JSM-6510LV.**

#### 4.6.3. Análisis Rietveld.

El método de Rietveld<sup>63</sup> fue creado inicialmente para el refinamiento de los patrones de estructuras cristalinas y magnéticas de datos de neutrones para polvos. Está basado principalmente en algoritmos matemáticos en los cuales se incluyen el ajuste de los picos a campanas de Gauss y el método de los mínimos cuadrados, con la finalidad de corregir “problemas” como la superposición de picos y la orientación preferencial, pero recientemente es utilizado para la cuantificación de fases cristalinas incluso en muestras complejas<sup>64</sup>. Sin embargo, se requiere el conocimiento de las estructuras cristalinas de todas las fases presentes con la finalidad de realizar la cuantificación de los patrones<sup>65</sup>.

Para las pruebas de Rietveld, se realizaron análisis de XRD en un difractómetro marca BRUKER, modelo 2DPHASER, mostrado en la Figura 14 utilizando 10 mA, 30 KV y radiación  $\text{CuK}_\alpha$  de 1.5418 Å, tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de irradiación de 4 segundos. Una vez obtenidos los patrones de difracción, así como identificadas cada una de las fases cristalinas, y la fase vítrea presente en los vitrocerámicos sintetizados, se procedió a realizar el refinamiento con la ayuda del software MAUD.



Figura 14: Difractómetro BRUKER, 2DPHASER.

## 4.7 Propiedades Mecánicas y Térmicas.

### 4.7.1 Prueba de Microscopía de Calefacción

Los materiales vítreos no poseen un punto específico en el cual su estructura cambia de estado sólido a líquido, ya que sus propiedades varían con respecto a la temperatura de manera logarítmica, sin embargo, existen puntos de interés para el trabajo del vidrio como son el sinterizado, reblandecimiento y fusión.

Si un vidrio es molido hasta partículas finas y comprimido, este puede ser calentado hasta llegar a una temperatura determinada, que se encuentra debajo del punto de fusión, en la cual ocurre la adhesión de las partículas individuales<sup>66</sup>, este proceso es conocido como sinterizado. Por otro lado, el reblandecimiento es el punto en el cual una pieza de vidrio empieza a tener deformaciones visibles, si se calienta el vidrio, se llega finalmente hasta la fusión, el punto en el cual el vidrio es completamente líquido.

La microscopía de calefacción permite seguir la evolución de muestras sólidas (polvo prensado o piezas en forma de cubos o cilindros) al ser sometidas a un programa térmico con el fin de determinar las temperaturas correspondientes de sinterizado, reblandecimiento, temperaturas de formación de esfera, media esfera y de fusión<sup>67</sup>.

Para este caso, las muestras de los vidrios fueron molidas hasta polvo fino con tamaño de partícula menor a 35  $\mu\text{m}$  y se formaron pastillas cuadradas de 3 mm de lado y observadas en un microscopio de calefacción Misura 3.32, Expert System Solutions, mostrado en la Figura 15, ubicado en el Departamento d'Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italia. Las muestras fueron calentadas a 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión.



**Figura 15: Microscopio de Calefacción Misura 3.32 Expert System Solutions.**

#### 4.7.2 Pruebas de Expansión Térmica lineal y Dilatometría

La expansión térmica de un material es una propiedad importante ya que de ésta depende la aplicación del material a estudiar. Las técnicas dilatométricas permiten además de estudiar la expansión térmica lineal, encontrar la  $T_g$  y los cambios en el proceso de cristalización<sup>68</sup>.

El parámetro que se utiliza para determinar dicha propiedad es el coeficiente de expansión térmica (CET), el cual mide el cambio de longitud de un material con respecto al cambio de temperatura. Esta propiedad es dependiente de la red vítrea, ya que es proporcional a la cantidad de oxígenos no enlazantes en el vidrio. En el caso de los materiales vitrocerámicos, es dependiente del grado de cristalización, y el tipo de fase cristalina presente en el material<sup>68</sup>.

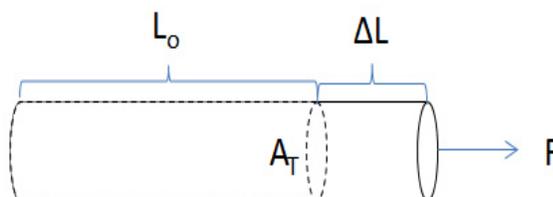
Para materiales destinados como revestimiento cerámico, el CET debe ser similar a los soportes donde serán colocados, de lo contrario se generarán tensiones por cizalladura debido a los gradientes de temperaturas<sup>28</sup>.

Para este estudio se realizó la técnica de dilatometría óptica, en un equipo Misura 3.32, Expert System Solutions mencionado en el apartado 4.7.1 y mostrado en la Figura 15, se usaron prismas cuadrados de 1 cm de largo por 0.5 cm de ancho como probetas, las cuales fueron calentadas a una velocidad de 5 °C/min.

#### 4.7.3 Medición de Propiedades Elásticas

Las propiedades elásticas de un material son de gran importancia para determinar su comportamiento al ser sometidas a deformación<sup>11</sup>, las constantes elásticas para sólidos son el módulo de corte (C), módulo de Young o módulo de elasticidad (E) y coeficiente de Poisson ( $\mu$ ).

El módulo de Young o módulo de elasticidad, define la cantidad de esfuerzo necesaria para deformar un material a cierta unidad de longitud, o más bien la resistencia del material a deformarse al aplicársele una fuerza de tensión (perpendicular al área transversal del material) y es medido en GPa. En la Figura 16, se esquematiza un alambre o cilindro con una área transversal ( $A_T$ ) y una longitud inicial ( $L_0$ ) al cual se le aplica una fuerza ( $F$ ) y el cilindro es deformado, de tal manera que hay un aumento en la longitud ( $\Delta L$ ) del cilindro.



**Figura 16: Módulo de Young.**

En la ecuación 11 se muestra el cálculo del módulo de Young a partir de las variables descritas anteriormente

$$E = \frac{F/A_T}{\Delta L/L_o} \quad (11)$$

Ahora bien, no solo habrá una deformación en la longitud del alambre, sino también en el radio del mismo. Considérese que el cilindro anterior posee un radio inicial ( $r_o$ ), al aplicarse la misma fuerza al material se produce una deformación tal que el radio se reduce en una cantidad  $\Delta r$  como se muestra en la Figura 17. El coeficiente de Poisson ( $\mu$ ), indica la relación entre la deformación longitudinal y la deformación en el área del centro del material cuyo cálculo se describe en la ecuación 12.

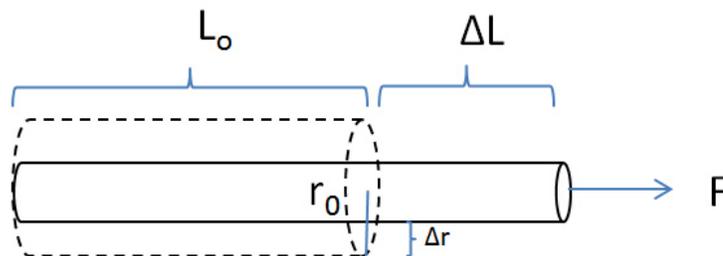


Figura 17: Módulo de Poisson.

$$\mu = \frac{\Delta L/L_o}{\Delta r/r_o} \quad (12)$$

En la Figura 18 se esquematiza un material con un área ( $A_T$ ) y una longitud inicial ( $L_o$ ), al aplicarse una fuerza de cizalla ( $F$ ) paralela a  $A_T$  el material sufrirá una deformación  $\Delta x$ . El módulo de corte ( $C$ ) es aquel que define la resistencia del material a deformarse al aplicársele dicha fuerza de cizalla, la ecuación 13 indica el cálculo del módulo de corte.

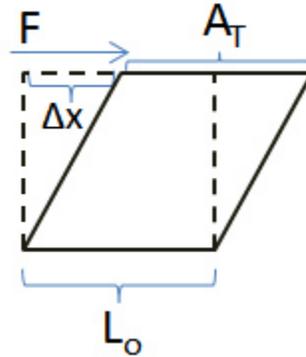


Figura 18: Módulo de Corte.

$$C = \frac{F/A_T}{\Delta x/L_o} \quad (13)$$

Para este estudio, se midieron las propiedades elásticas por medio de la técnica de excitación por impulso, un método de prueba no destructivo que utiliza la frecuencia natural, dimensiones y la masa de la muestra<sup>28</sup>. Se utilizaron discos de 4 cm de diámetro por 0.4 cm de espesor de cada una de las muestras para realizar las mediciones correspondientes. El equipo utilizado para esta prueba fue un Grindosonic Mk5, J.W. Lemmens, ubicado en el Departamento d'Ingegneria dei Materiali e dell'Ambiente, Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia, Italia.

#### 4.7.4 Pruebas de Microdureza Vickers (HV).

El ensayo de microdureza Vickers, descrito por la norma ASTM E384<sup>69</sup>, determina la dureza de un material. En esta prueba el material es presionado con un indentador piramidal de diamante, con una fuerza en específico (P, en Kgf) y sostenido por un tiempo determinado (t). Después de este tiempo, el indentador es retirado, la huella dejada es observada por medio de microscopia con la finalidad de medir las marcas diagonales (D1 y D2, en  $\mu\text{m}$ ) dejadas por el indentador<sup>70</sup>. Para calcular la dureza Vickers, se utiliza la ecuación (14), donde d

es el promedio de las medidas de las diagonales D1 y D2 dejadas por el indentador.

$$H_v = 1.8544P/d^2 \quad (14)$$

Para realizar las pruebas de microdureza, se utilizó un microdurómetro Shimadzu, modelo HMV-2, mostrado en la Figura 19, con enfoque óptico y temporizador integrado. Las muestras fueron montadas en resina de metilmetacrilato de montaje en frío, y desbastadas utilizando lijas de SiC de números 350, 500, 800, 1000, 1200, 2400 y finalmente pulidas hasta acabado espejo utilizando un paño y suspensión de alúmina ácida. Las indentaciones fueron realizadas con una fuerza de 500 Kgf y se sostuvo el indentador por un tiempo de 15 s.



**Figura 19: Microdurómetro Shimadzu, HMV-2.**

## **4.8 Pruebas de Resistencia Química.**

### **4.8.1 Prueba de Resistencia al Ataque Químico**

Para medir la resistencia al ataque químico, se utilizó la prueba descrita por el estándar GOST 10134-62<sup>71</sup>.

Para esta prueba, muestras de 5 g de los vidrios y vitrocerámicos obtenidos con tamaño de partícula de 500 a 150  $\mu\text{m}$  fueron pesadas en una

balanza analítica, sumergidas en soluciones de 50 ml de HCl 1 N y NaOH 1 N respectivamente a 100°C durante 3 h. Para la prueba de resistencia en pH neutro, las muestras fueron expuestas en agua destilada a 96 °C durante 5 h. Transcurrido el tiempo de exposición indicado, las muestras se filtraron, se lavaron con agua destilada, se secaron a 100°C y se pesaron para calcular la pérdida de peso de cada una de las muestras.

#### 4.8.2 Prueba de Lixiviación Característica

Una prueba importante en el estudio de materiales vítreos y vitrocerámicos a partir de residuos es la prueba de lixiviación, ya que con ella se podrá determinar la factibilidad de estos materiales para ser utilizados en el ramo de la construcción, debido a que un material que presente una lixiviación de compuestos peligrosos que sobrepase lo indicado por la norma correspondiente, no debe ser utilizado para tal fin por que se podría exponer a los usuarios finales a dichos compuestos y causar daños a la salud y al medio ambiente. Otra aportación de esta prueba es determinar la eficiencia de estos materiales de retener componentes peligrosos en las redes vítreas y cristalinas y ayudar a reducir los posibles impactos ambientales que podrían ocasionar los residuos de los cuales fueron fabricados.

Para la prueba de lixiviación característica, se utilizó el procedimiento de lixiviación característica de la toxicidad (TCLP por sus siglas en inglés) indicado el método 1311 de la US-EPA<sup>72</sup> para la evaluación de metales pesados en residuos sólidos.

Previamente al estudio de lixiviación, se realizó el ensayo preliminar indicado en el procedimiento para cada una de las cenizas, así como de los materiales vítreos y vitrocerámicos, esto con la finalidad de determinar la solución lixivante a utilizar en la prueba de TCLP. El ensayo consistió en agregar 5 g de muestra a 96.5 ml de agua destilada y someter a agitación magnética durante 5 min, después se le determinó el pH a cada ensayo por

medio de un pH-metro electrónico marca HANNA, modelo Checker HI 1208. Posteriormente se procedió a añadir 3.5 mL de HCl 1 N a la mezcla, se calentó a 50°C y se mantuvo en esa temperatura durante 10 min; transcurrido el tiempo, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y nuevamente se midió el pH del agua y en base a ello se eligió la solución lixivante indicado por el procedimiento de TCLP.

Las soluciones lixiviantes fueron preparadas en base al punto 5.7 del procedimiento TCLP<sup>72</sup>:

Para la solución lixivante 1, (SL1) se agregaron 5.7 ml de ácido acético glacial a 500 mL de agua destilada, se añadieron 64.3 ml de NaOH 1 N, y se aforó hasta 1 L, el pH de esta solución debe ser  $4.93 \pm 0.05$ , mientras que para la solución lixivante 2 (SL2), se diluyeron 5.7 ml de ácido acético glacial con agua destilada hasta aforar 1 L de solución, la cual debe tener un pH de  $2.88 \pm 0.05$ .

Para realizar la prueba de lixiviación, se añadieron 25 g de cada muestra en 500 mL de solución lixivante correspondiente, la cual se envasó en un recipiente para pruebas de TCLP y se mantuvo en movimiento rotacional longitudinal a 30 rpm durante 18 h. Transcurrido el tiempo, el líquido fue filtrado por medio de un papel filtro de fibra de vidrio de 0.7 micras.

Se tomaron 100 mL del lixiviado de cada una de las muestras y se llevaron a digestión agregando 10 mL de HCl y 5 mL de HNO<sub>3</sub> bajo una campana de extracción, el líquido resultante fue aforado a 100 mL y analizado por medio de Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS por sus siglas en inglés). El equipo utilizado fue un Thermo Scientific modelo Ice 3000 series, mostrado en la Figura 20, con flujo de aire-acetileno a 1.2 mL/min y de acetileno-óxido nítrico a 4.5 mL/min para la medición de Cr.



**Figura 20: Espectrometro AAS Thermo Scientific Ice 3000 series.**

## CAPÍTULO 5

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.1 Caracterización de las Cenizas RPBI

##### 5.1.1 Análisis Elemental por XRF

En la Tabla II se muestran las composiciones que se obtuvieron para ambas cenizas por medio de XRF.

Se puede observar que en ambos lotes los componentes mayoritarios son  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  lo cual, con excepción del  $\text{Cl}^-$ , es un indicador de que la CRPBI puede ser utilizada para elaborar materiales vítreos. Por otro lado, se puede observar además que se detectaron óxidos de metales pesados como  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y  $\text{PbO}$  los cuales son altamente tóxicos, por lo que su posible lixiviación podría causar daños al medio ambiente.

Sobiecka y col.<sup>40</sup> reportaron la composición de cenizas de residuos hospitalarios, en las cuales los componente mayoritarios fueron  $\text{SiO}_2$  con un 48.60%, y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un 16.80%, mientras que la presencia de  $\text{CaO}$  fue de 10.10%. Por otra parte, Anastasiadou y col.<sup>42</sup> reportaron ceniza de fondo de residuos hospitalarios cuya composición fue de 39.74% de  $\text{SiO}_2$ , 27.77% de  $\text{CaO}$ , 9.13% de  $\text{Na}_2\text{O}$  y elementos presentes como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  entre otros óxidos. Se puede observar que aunque las cenizas de residuos hospitalarios contienen elementos en común como  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaO}$ ,  $\text{MgO}$ , etc., sus concentraciones varían con respecto a cada planta de tratamiento, esto es debido al tipo y cantidad de residuos hospitalarios que se incineran en cada una de las plantas.

TABLA II  
COMPOSICIONES PARA CENIZAS RPBI DE S15 Y F16 (% Peso)

	S15	F16		S15	F16
<b>CaO</b>	<b>34.368</b>	<b>36.927</b>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.645	0.359
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>15.532</b>	<b>13.437</b>	BaO	0.525	0.600
<b>Cl<sub>2</sub></b>	<b>15.480</b>	<b>16.315</b>	SrO	0.273	0.321
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>7.837</b>	<b>6.689</b>	Ag <sub>2</sub> O	0.235	0.230
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>6.949</b>	<b>3.664</b>	NiO	0.157	0.061
<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>4.254</b>	<b>4.251</b>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.123	0.075
SO <sub>3</sub>	2.533	2.698	PbO	0.110	0.108
K <sub>2</sub> O	2.167	1.798	MnO	0.103	0.070
Na <sub>2</sub> O	2.133	1.569	ZrO <sub>2</sub>	0.081	0.094
CuO	2.040	2.614	Br <sup>-</sup>	0.079	0.043
ZnO	1.811	2.877	SnO <sub>2</sub>	0.061	0.092
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.363	3.085	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.033	0.063
MgO	1.075	1.935	<b>TOTAL</b>	<b>99.967</b>	<b>99.975</b>

### 5.1.2 Análisis Cristalográfico

En la Figura 21 se presentan los difractogramas obtenidos para las cenizas de RPBI de ambos lotes estudiados:

En los difractogramas se puede observar la presencia mayoritaria de calcita, halita, sulfato de calcio, silicato de cloruro de calcio y aluminio, así como óxido de calcio, lo que confirma los resultados del análisis por XRF, al presentarse en mayoría elementos como el Ca, Cl, Si y Al, entre otros. También se observa fase amorfa en la composición de la ceniza, la cual es atribuida a materiales vítreos incorporados a la misma.

Estos resultados son comparables con los estudios realizados por Anastasiadou y col.<sup>42</sup>, en los cuales reporta calcita, halita, cuarzo, anhidrita, hidróxido de cloruro de calcio ( $\text{CaClOH}$ ), hidróxido de cloruro de zinc, ( $\text{Zn}_4\text{Cl}_4(\text{OH})_4$ ) y óxido de cobre y aluminio ( $\text{CuAlO}_2$ ) para las cenizas volantes de residuos hospitalarios, mientras que para las cenizas de fondo reportó una alta cantidad de material con fase amorfa, así como halita, hematita, calcita y  $\text{CaO}$ .

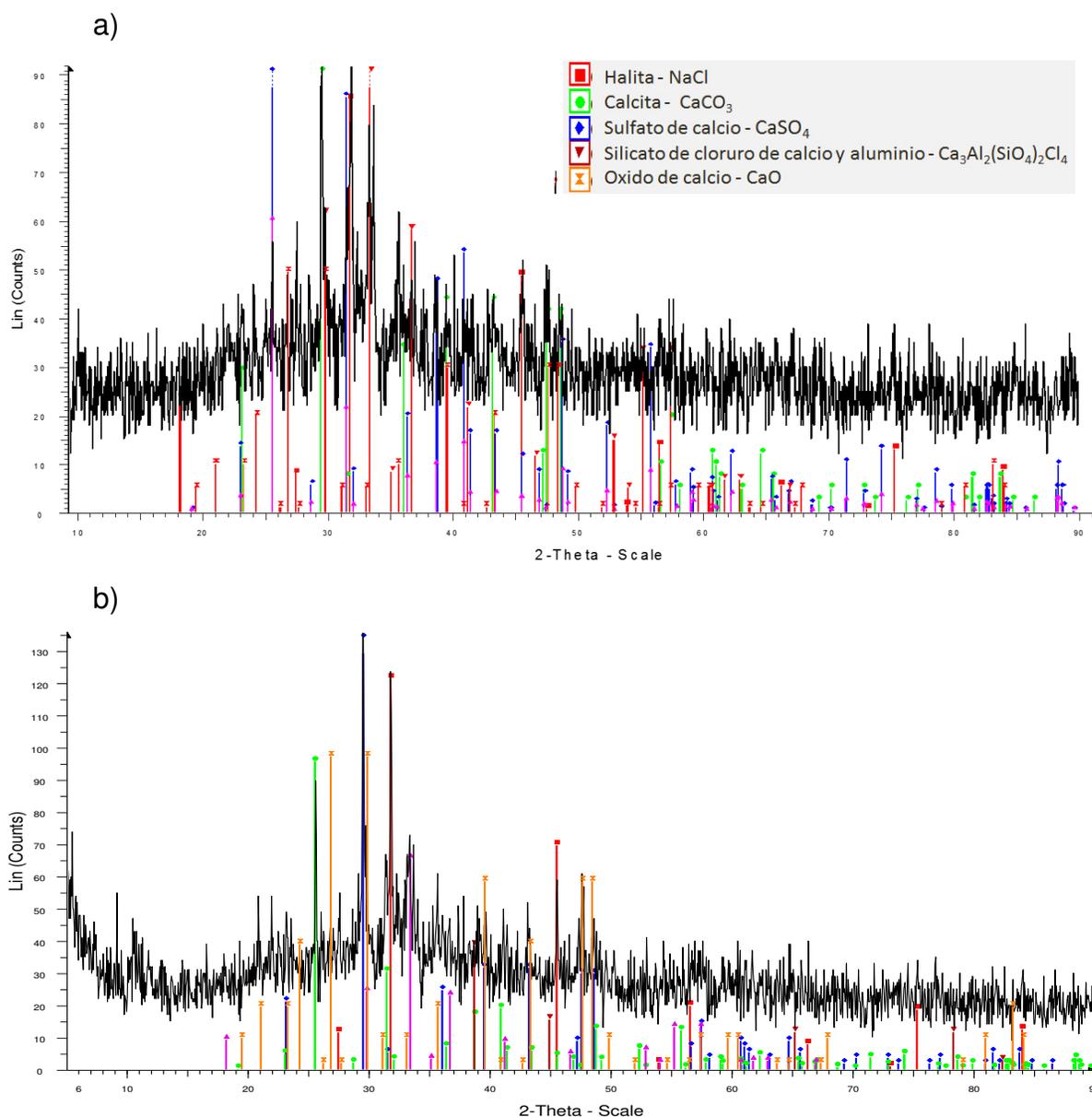
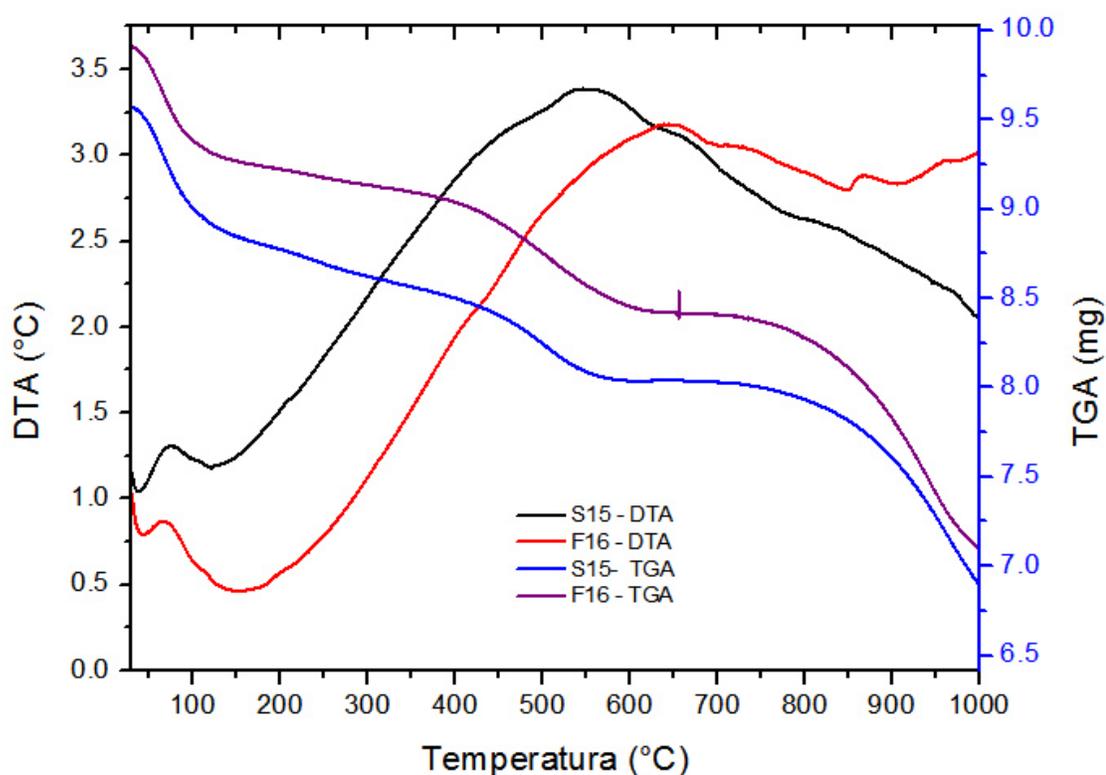


Figura 21: Difractogramas de las CRPBI a) S15 b) F16.

### 5.1.3 Estabilidad Térmica

En la Figura 22 se muestra el análisis DTA/TGA simultáneo de cada una de las CRPBI, para ambas cenizas se obtuvieron los respectivos eventos endotérmicos mostrados hacia arriba y exotérmicos hacia abajo, así como las pérdidas de material.



**Figura 22: Análisis DTA/TGA de las CRPBI.**

Dentro de los primeros 100°C se observan eventos endotérmicos relacionados con la pérdida de agua y compuestos volátiles, lo cual coincide con las pérdidas de 5.3% y 5.9% de masa para las cenizas S15 y F16 respectivamente. Entre los 900 y 1000 °C, ocurre la descarbonatación de la calcita presente en las cenizas. En el caso particular de la ceniza F16 se presenta un evento endotérmico a los 866°C, el cual puede ser atribuido a la

fusión de un residuo metálico presente en dicha ceniza, pero ausentes en la ceniza S15.

## 5.2 Preparación de materiales Vítreos

### 5.2.1 Fusión de Cenizas

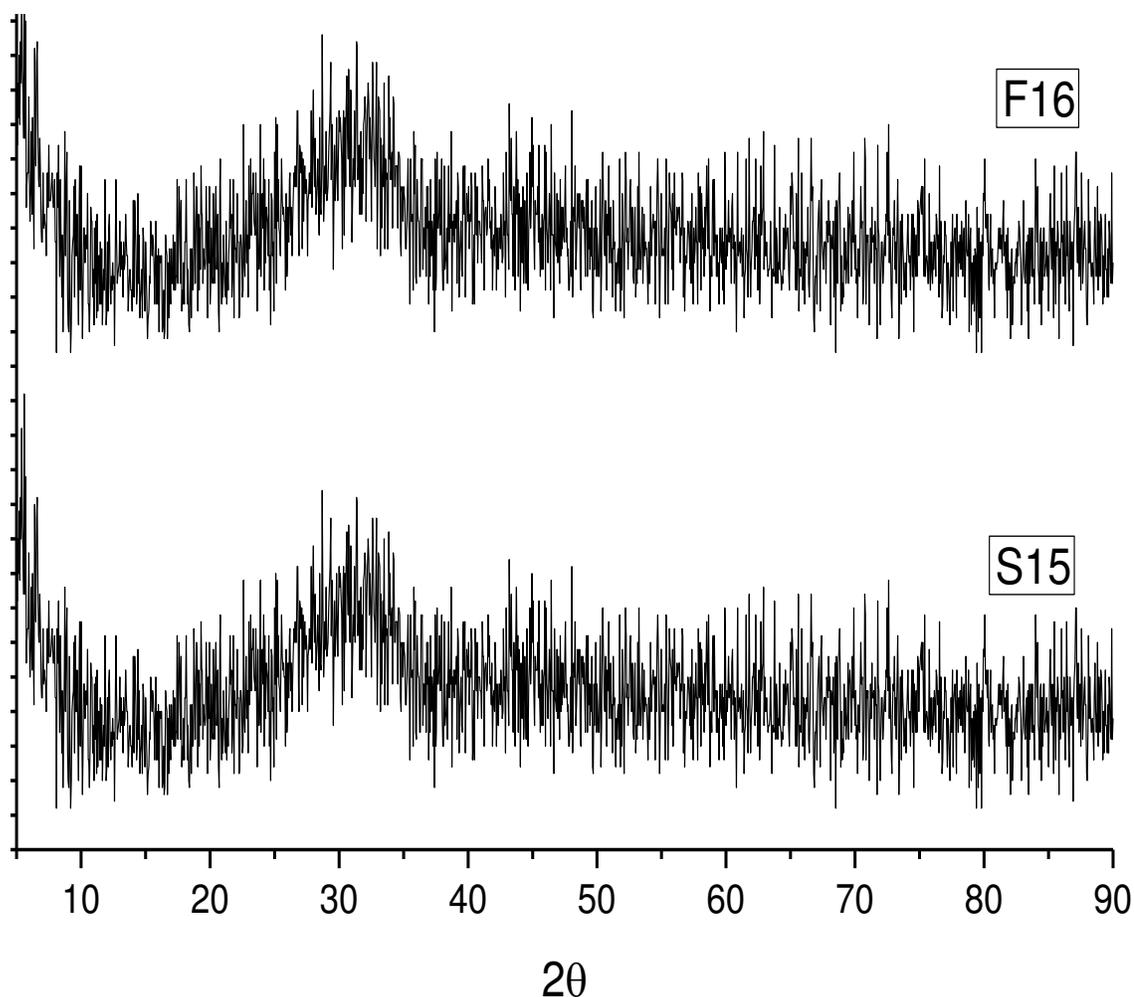
Para ambas cenizas, se obtuvo un producto oscuro color negro con brillo ámbar, que presentó fluidez al ser vaciado a las placas de acero. En la Tabla III se presentan las pérdidas de masa en las cenizas de ambos lotes por el proceso de fusión.

TABLA III  
PORCENTAJES DE PÉRDIDA DE MASA DE LAS CRPBI AL SER  
SOMETIDAS A FUSIÓN

Ceniza	Peso crisol (g)	Peso crisol y muestra (g)	Peso inicial muestra (g)	Peso final crisol y fundido(g)	Peso final (g)	% Pérdida
S15	27.30	34.78	7.48	32.20	4.91	34.40
F16	21.92	26.39	4.47	24.88	2.96	33.76

Se registró un porcentaje de pérdida de masa de 34.40% para S15 y 33.76% para la F16. Esta pérdida es atribuida a la descarbonatación del  $\text{CaCO}_3$ , la desulfatación de  $\text{CaSO}_4$ , así como la pérdida de  $\text{Cl}_2$ .

Los materiales obtenidos en la fusión fueron analizados por XRD. En la Figura 23 se muestran los difractogramas de los materiales vítreos obtenidos de la fusión de las CRPBI, en los que se observó el patrón amorfo característico.



**Figura 23: Difractogramas de los Vidrios Producidos a partir de las CRPBI.**

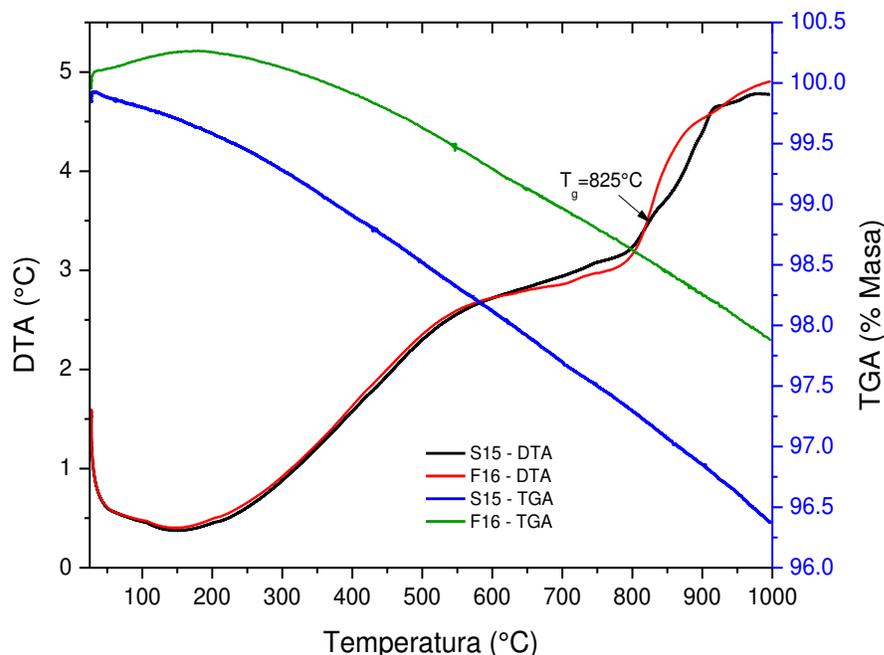
Se obtuvo la composición química base óxidos para ambos productos de fusión de las cenizas S15 y F16 por medio de XRF, según se puede ver en la Tabla IV.

Se puede observar en los resultados de XRF que el  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_3$  y  $\text{Br}^-$ , ya no son detectados en el producto fundido de ambas cenizas. Esto es debido tanto a la descomposición de sulfatos presentes en las cenizas, como a la pérdida de Na, K y Br que se puede atribuir a la evaporación de sales de estos elementos.

TABLA IV  
COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS PRODUCTOS DE FUSIÓN DE LAS  
CRPBI (% PESO)

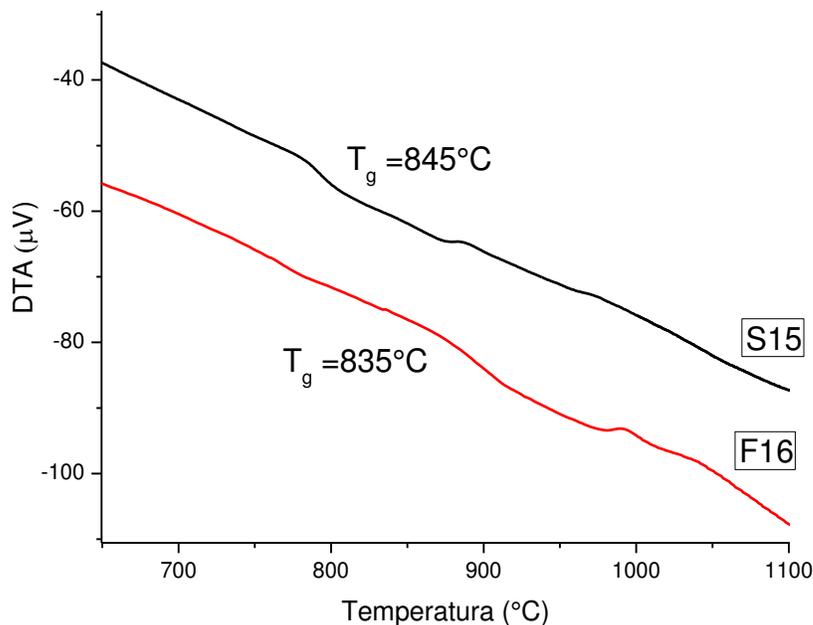
Óxido	S15	F16
CaO	39.641	42.776
SiO <sub>2</sub>	26.179	23.263
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.237	5.817
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.619	12.232
TiO <sub>2</sub>	5.616	5.321
MgO	1.792	2.609
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.434	4.159
ZnO	0.834	1.410
SrO	0.565	0.285
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.559	0.472
BaO	0.395	0.470
CuO	0.248	0.303
NiO	0.200	0.154
Ag <sub>2</sub> O	0.188	0.191
ZrO <sub>2</sub>	0.122	0.126
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.102	0.093
MnO	0.101	0.100
SnO <sub>2</sub>	0.074	0.107
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.042	0.081
PbO	0.022	0.012
TOTAL	99.97	99.981

Para ambos productos fundidos se determinó su estabilidad térmica (Figura 24), en el analizador térmico simultáneo PERKIN ELMER Simultaneous Thermal Analyzer, modelo STA 600, a las condiciones mencionadas anteriormente en el apartado 4.2.3, detectándose un  $T_g$  aproximado a 825°C para ambas. Sin embargo, no se presentó exoterma de cristalización, al menos hasta 1000°C, la cual fue la máxima temperatura alcanzada por el equipo.



**Figura 24: Análisis de DTA y TGA para Materiales Vítreos Sintetizados a partir de las CRPBI.**

Un segundo análisis fue realizado en el Analizador Térmico Diferencial SHIMADZU DTA-50, el cual se muestra en la Figura 25, en este segundo DTA se puede observar que no se presentan exotermas de cristalización hasta los 1200°C. Por lo tanto, se puede establecer que las cenizas por sí mismas son capaces de producir materiales vítreos, sin embargo, no se pueden sintetizar materiales vitrocerámicos a partir de ellas, ya que no presentan cristalización.



**Figura 25: Análisis de DTA para Materiales Vítreos Obtenidos a partir de las CRPBI.**

### 5.2.2 Estudio de Agente Nucleante

Debido a que los vidrios obtenidos a partir de las CRPBI no resultaron ser susceptibles a la cristalización por sí mismos, se decidió promover el fenómeno con la adición de dos agentes nucleantes:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  al 0.5% y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  al 2%. Dichos porcentajes fueron seleccionados por haber resultado ser las concentraciones óptimas en estudios previos<sup>7</sup>. Los materiales vítreos fueron analizados utilizando el equipo Shimadzu DTA-50, a las condiciones mencionadas en el apartado 4.2.3. En las Figuras 26 y 27 se observan los análisis DTA resultantes para dichos materiales vítreos.

Se puede observar que para ambos agentes nucleantes, las CRPBI presentaron eventos de cristalización diferentes al añadirse la misma proporción de agente nucleante del mismo tipo. Se puede observar que S15 presenta un solo evento de cristalización en comparación con la F16 la cual presenta dos eventos exotérmicos, por lo que se puede inferir que las diferencias entre los componentes de ambos lotes juegan un papel importante en la cristalización de

los materiales vítreos. Para este estudio la ceniza S15 con 0.5% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fue seleccionada como uno de los vidrios de partida ya que presentó una sola exoterma a menor temperatura, y mejor definida en comparación con la de S15 con  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (2%).

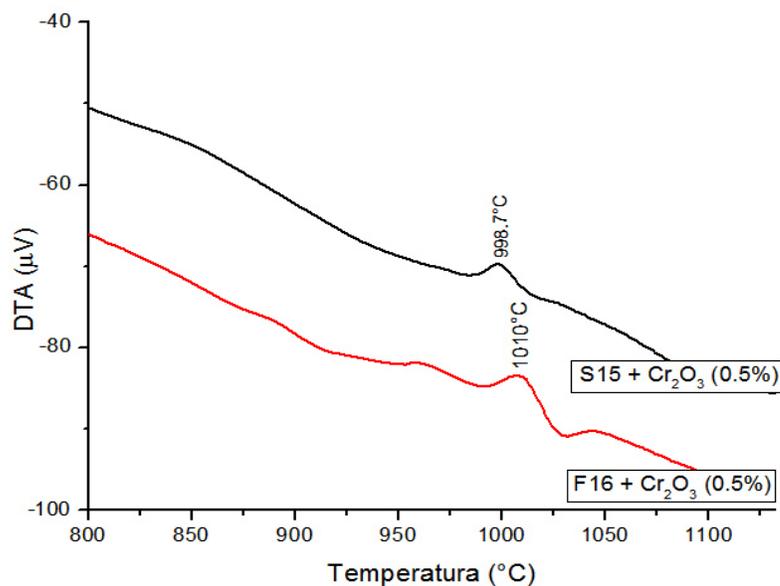


Figura 26: Termogramas de las CRPBI +  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0.5%).

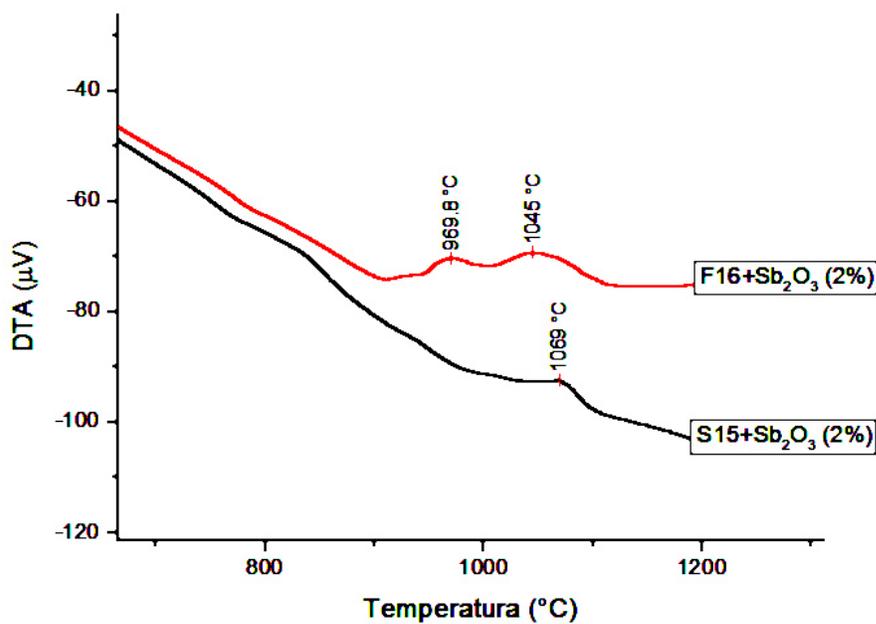


Figura 27: Termogramas para la CRPBI +  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (2%).

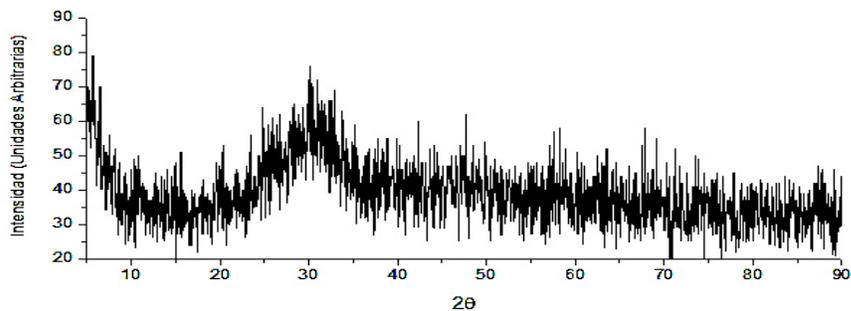
### 5.2.3 Vidrio S15 con Agente Nucleante

Para la ceniza S15 se eligió y preparó vidrio a partir de esta ceniza y 0.5% en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  denominándole S15C. En la Tabla V se muestra la composición calculada para dicho vidrio

TABLA V  
COMPOSICIÓN PARA EL VIDRIO S15C

Óxido	% Peso
CaO	44.02
SiO <sub>2</sub>	19.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.90
TiO <sub>2</sub>	5.45
ZnO	2.32
CuO	2.61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.75
K <sub>2</sub> O	0.00
Na <sub>2</sub> O	0.00
MgO	1.38
BaO	0.67
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.47
SrO	0.35
Ag <sub>2</sub> O	0.30
NiO	0.20
PbO	0.14
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16
ZrO <sub>2</sub>	0.10
MnO	0.13
SnO <sub>2</sub>	0.08
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04
TOTAL	100.00

En la Figura 28 se observa el difractograma para dicho material vítreo, el cual presenta el patrón amorfo característico de los vidrios.



**Figura 28: Diffractograma del Vidrio Preparado a partir de la Ceniza S15 + 0.5% en Peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .**

#### 5.2.4 Vidrio Formulado a Partir de la Ceniza F16

En base a la composición de la ceniza F16, fue formulada una mezcla vitrificable con la finalidad de obtener un material vítreo cristalizabile. Para este caso, se seleccionó una formulación de El-Shenawi y col.<sup>20</sup> mostrada en la Tabla VI, debido a su alto grado de cristalización reportado y su alta compatibilidad con la composición química de la CRPBI.

**TABLA VI  
COMPOSICIÓN FORMULADA CON ADITIVOS**

Óxido	Composición (% Peso)
CaO	17.981
SiO <sub>2</sub>	43.914
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.873
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.612
TiO <sub>2</sub>	3.017
K <sub>2</sub> O	0.626
Na <sub>2</sub> O	4.128
MgO	5.467
MnO	1.382

Para llegar a esta composición, se adicionaron otros dos residuos industriales, utilizados en estudios previos<sup>6,7</sup>, así como algunos compuestos grado reactivo. En la Tabla VII se muestran los porcentajes utilizados de los residuos industriales y de los reactivos utilizados.

TABLA VII

FORMULACIÓN A PARTIR DE LA CENIZA F16, CENIZA VOLANTE  
CFE, ARENA DE CUARZO Y REACTIVOS

Componente	Ceniza F16	Ceniza Volante	Arena de Cuarzo	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , grado reactivo	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , grado reactivo	MgO, grado reactivo	MnO <sub>2</sub> , grado reactivo	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , grado reactivo
% Peso	39.771	31.473	12.151	6.064	5.351	3.526	1.129	0.535

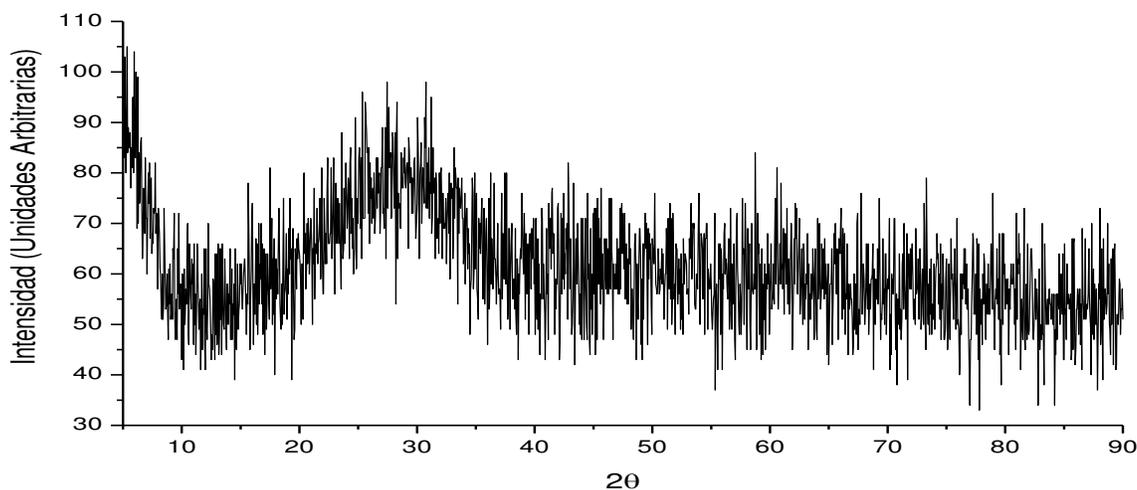
En la Tabla VIII se muestra la composición calculada del vidrio F16A, los cuales fueron realizados tomando en cuenta los resultados de XRF del material vítreo, así como la composición reportada para los otros 2 residuos en los estudios previos<sup>6,7</sup>

TABLA VIII

COMPOSICIÓN EN BASE ÓXIDO DE LA FORMULACIÓN A PARTIR DE LA CENIZA F16, CENIZA VOLANTE CFE, ARENA DE CUARZO Y REACTIVOS

Óxido	% Peso
CaO	17.21
SiO <sub>2</sub>	42.02
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.15
TiO <sub>2</sub>	2.31
ZnO	1.32
CuO	1.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.42
Na <sub>2</sub> O	3.95
MgO	5.23
MnO	1.32
< 1 %	1.55
TOTAL	100

En la Figura 29 se muestra el difractograma realizado al vidrio F16A, donde se aprecia el patrón amorfo característico de los materiales vítreos.



**Figura 29: Vidrio Formulado con Ceniza F16.**

### 5.3 Cinética de Cristalización

Una vez definidos los dos vidrios de partida, se procedió a elaborar el estudio cinético de cristalización para ambos vidrios, esto con la finalidad de obtener parámetros cinéticos así como observar el mecanismo dominante de cristalización. En este caso, el estudio fue realizado por método no isotérmico: se seleccionaron tres tamaños de partícula de los materiales vítreos, los cuales fueron sometidos a diferentes velocidades de calentamiento.

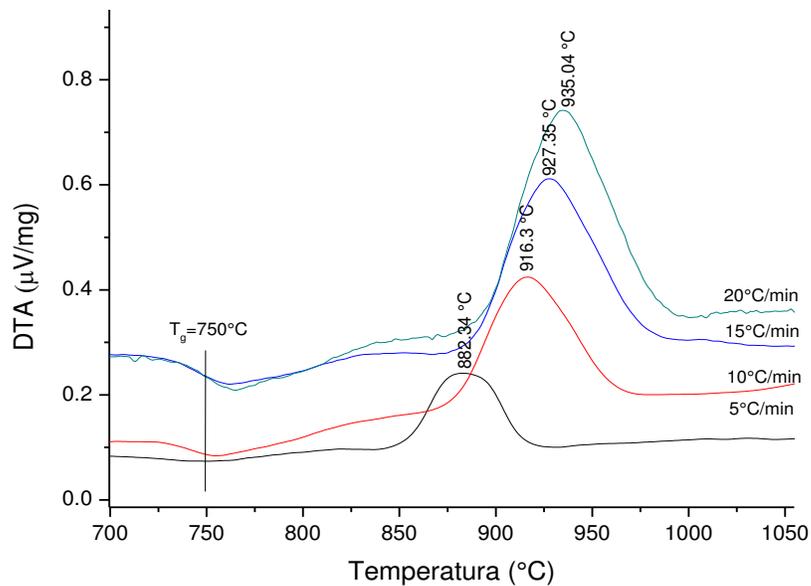
#### 5.3.1 Vidrio S15C

En las Figuras 30–32 se muestran las exotermas por DTA obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento para los tres tamaños de partícula estudiados. Se observa para los tres tamaños de partícula diferentes que a medida que la velocidad de calentamiento aumenta, la  $T_p$  y las exotermas se desplazan a temperaturas mayores, esto se explica ya que para que se de la formación de núcleos, se requiere un tiempo de incubación, y al reducir la

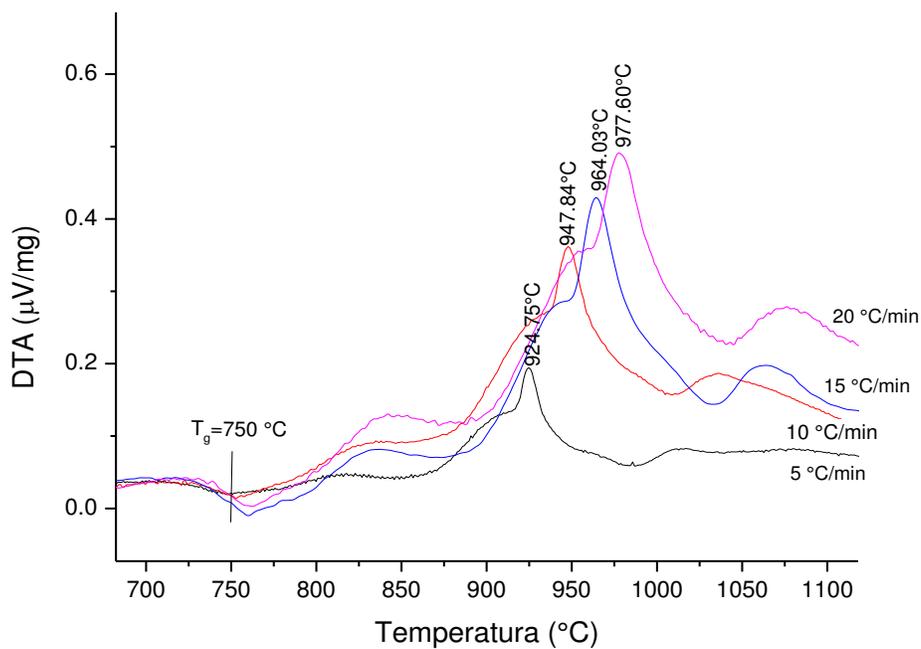
velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia aumenta y se alcanza el tiempo de cristalización a temperaturas más bajas<sup>7</sup>.

En los termogramas del tamaño de partícula menor, se observa un solo pico, con anchura considerable, de acuerdo con Ray y col.<sup>73</sup>, la anchura del pico es de utilidad para predecir o realizar una medición cualitativa del mecanismo de cristalización en base a la ecuación (8) de Augis y Bennett<sup>54</sup>, en la cual la anchura media del pico,  $\Delta T$  es inversamente proporcional a la dimensionalidad de la cristalización, es decir, el parámetro de Avrami, para este caso en particular, se puede estimar que se trata de un evento de cristalización con mecanismo superficial. Para estas exotermas, no se detectó traslape de picos, sin embargo, este comportamiento es totalmente diferente a los tamaños de partícula superiores, en los cuales se aprecian un pico ancho principal acompañado de un hombro, la aparición de estos hombros se puede deber a la cristalización de una segunda fase cristalina como en el caso de Lacourse y col.<sup>74</sup>, o bien al cambio de mecanismo de cristalización de una sola fase<sup>75</sup>.

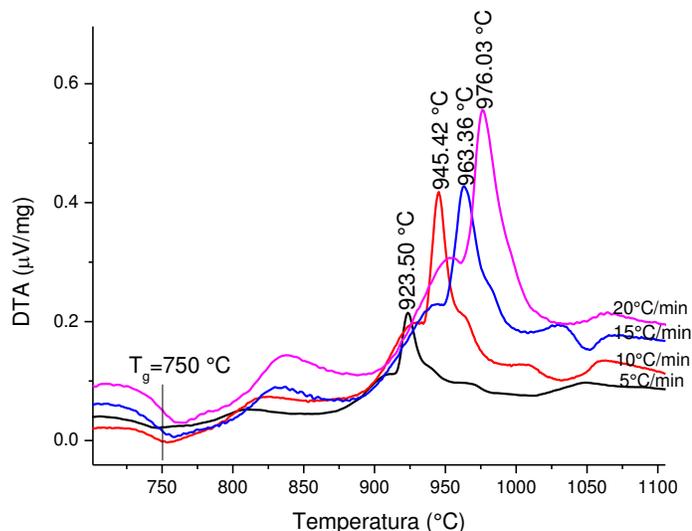
A una velocidad de calentamiento fija, la  $T_p$  del tamaño de partícula de 38-45  $\mu\text{m}$  es menor que la del pico principal y del hombro de los tamaños de partícula superiores, esto quiere decir que la concentración de núcleos en el tamaño de partículas de mayor tamaño es menor comparándose con tamaños de partícula menores, esto de acuerdo con la ecuación (10) presentada anteriormente, la cual dice que la concentración de núcleos por unidad de volumen es inversamente proporcional a  $T_p$ . Por el contrario, se aprecia que a velocidades de calentamiento constantes, las  $T_p$  de 150-212  $\mu\text{m}$  son aproximadamente 1.5°C mayores que las de 710-850  $\mu\text{m}$ , esto quiere decir que la concentración de núcleos en tamaños de 710-850  $\mu\text{m}$  es mayor que en tamaños de 150-212  $\mu\text{m}$ , y que a tamaños de partícula mayores, la formación de núcleos se favorece en partícula con menor proporción de área superficial/volumen, al contrario del caso de tamaños de partícula menores.



**Figura 30: Termogramas a Diferentes Velocidades de Calentamiento para Vidrio S15C, Tamaños de Partícula 38 – 45 μm.**

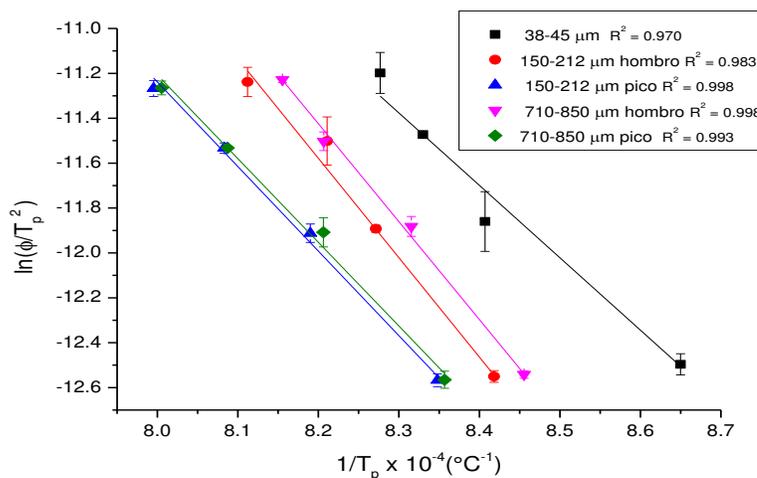


**Figura 31: Termogramas a Diferentes Velocidades de Calentamiento para Vidrio S15C, Tamaños de Partícula 150 – 212 μm.**



**Figura 32: Termogramas a Diferentes Velocidades de Calentamiento para Vidrio S15C, Tamaños de Partícula 710 – 850  $\mu\text{m}$ .**

Se calcularon los parámetros cinéticos para los picos del tamaño de partícula menor, mientras que para los tamaños de partícula mayores, se calcularon los parámetros cinéticos, de los picos principales y de sus respectivos hombros. En la Figura 33 se presentan las líneas de Kissinger para los tres tamaños de partícula del vidrio S15C, a partir de los cuales se calcularon los valores de la energía de activación, factor de frecuencia y números de Avrami para los tres tamaños de partícula.



**Figura 33: Gráficas de Kissinger para Vidrio S15C a Diferentes Tamaños de Partícula.**

Se pueden apreciar los ajustes aceptables de la línea de Kissinger de todos los tamaños de partícula, tanto de los picos del tamaño de partícula menor, así como de los picos y hombros de los tamaños de partículas mayores.

En la Tabla IX se muestran los parámetros cinéticos calculados para el vidrio S15C. Debido a la alta separación de los picos con respecto a las velocidades de calentamiento en los tamaños de partícula mayores, no fue posible aplicar el método de Ozawa para calcular el orden de cristalización de este vidrio a estos dos tamaños de partícula.

Se puede observar que el mecanismo de cristalización es dependiente del tamaño de partícula del vidrio, para el tamaño de partícula menor, se obtuvo la menor  $E_a$ , y un parámetro de Avrami de  $2.2 \pm 0.2$  (2.82 por método de Ozawa) lo que indica un mecanismo de cristalización bidimensional. Se puede observar que en el caso de los tamaños de partícula de 150-212  $\mu\text{m}$  y 710-850  $\mu\text{m}$  mayores se obtuvieron energías de activación más altas, y parámetros de Avrami de  $3.3 \pm 0.7$  y  $4.4 \pm 0.2$  respectivamente, lo cual señala un mecanismo de cristalización volumétrico.

Por su parte, Hernández-Crespo y col.<sup>35</sup> obtuvieron una  $E_a$  de 271 KJ/mol y orden de cristalización superficial predominante para un vidrio producido a partir de residuos hospitalarios y de tamaño de partícula de 35  $\mu\text{m}$ , la cual es comparable con las energías de Activación de este vidrio. Por su parte, Álvarez-Méndez<sup>7</sup> obtuvo energías de cristalización de 402 KJ/mol (1ra exoterma) y 405 KJ/mol (2da exoterma) para un vidrio (710-850  $\mu\text{m}$ ) producido a partir de residuos industriales como arena de cuarzo, ceniza volante de una planta carboeléctrica y dolomita y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0.5% peso) como agente nucleante, obtuvo parámetros de Avrami de 1.4 y 2.6 para cada una de las exotermas, por lo que las  $E_a$  de este vidrio producido con CRPBI y la misma cantidad de agente nucleante resultaron ser más bajas.

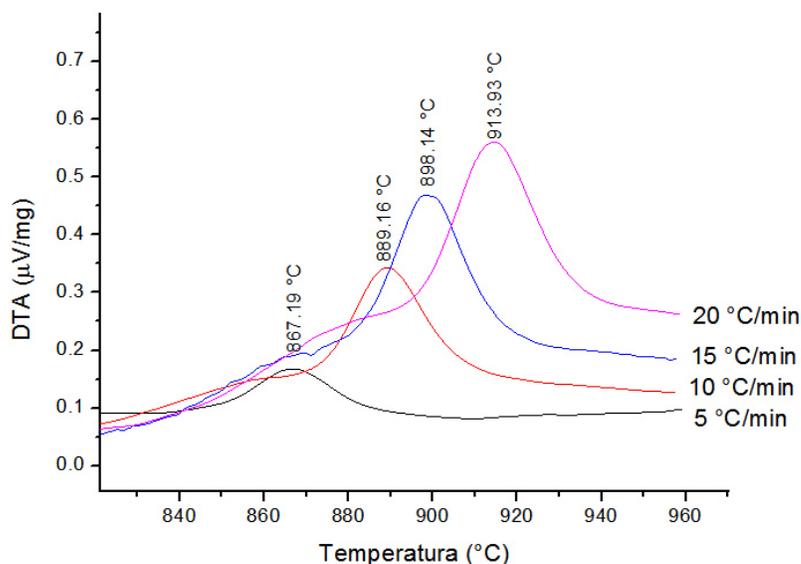
TABLA IX  
PARÁMETROS CINÉTICOS PARA VIDRIO S15C

Exotermas				
Tamaño de partícula (μm)	E <sub>a</sub> (KJ/mol)	v (min <sup>-1</sup> )	Φ ( °C/min)	n Augis-Bennett
38-45	<b>279.94</b>	<b>5.10 x 10<sup>11</sup></b>	5	2.5
			10	2.1
			15	2.1
			20	2.0
			Promedio	<b>2.2 ± 0.2</b> 2.82 (Ozawa)
150-212	<b>308.21</b>	<b>3.66 x 10<sup>12</sup></b>	5	4.2
			10	3.4
			15	3
			20	2.7
			Promedio	<b>3.3 ± 0.7</b>
710-850	<b>305.77</b>	<b>1.98 x 10<sup>12</sup></b>	5	4.2
			10	4.1
			15	4.4
			20	4.6
			Promedio	<b>4.4 ± 0.2</b>
Hombros				
150-212	366.85	<b>2.17 x 10<sup>15</sup></b>	5	1.5
			10	1.4
			15	1.6
			20	1.4
			Promedio	<b>1.5 ± 0.1</b>
710-850	355.55	<b>7.87 x 10<sup>14</sup></b>	5	2.5
			10	2.5
			15	2
			20	2
			Promedio	<b>2.2 ± 0.3</b>

### 5.3.2 Vidrio F16A

En las Figuras 34 – 36 se muestran los análisis DTA para el vidrio F16A a diferentes tamaños de partícula y velocidades de calentamiento, al igual que en el vidrio S15C, se observa que a medida que la velocidad de calentamiento aumenta, la  $T_p$  y las exotermas se desplazan a temperaturas mayores, al igual que en el caso anterior, a velocidades de calentamiento menores, los tiempos de residencia son mayores, y por lo tanto se presenta la cristalización a menor temperatura.

Por otro lado, se puede observar que a mayores tamaños de partícula, las  $T_p$  se desplazan a temperaturas menores. Este fenómeno puede ser explicado debido a la alta concentración de núcleos formados en la matriz del vidrio, la cual es inversamente proporcional al  $T_p$ <sup>28</sup>.



**Figura 34: Termogramas a Diferentes Velocidades de Calentamiento para Vidrio F16A, Tamaño de Partícula 38 -45  $\mu\text{m}$ .**

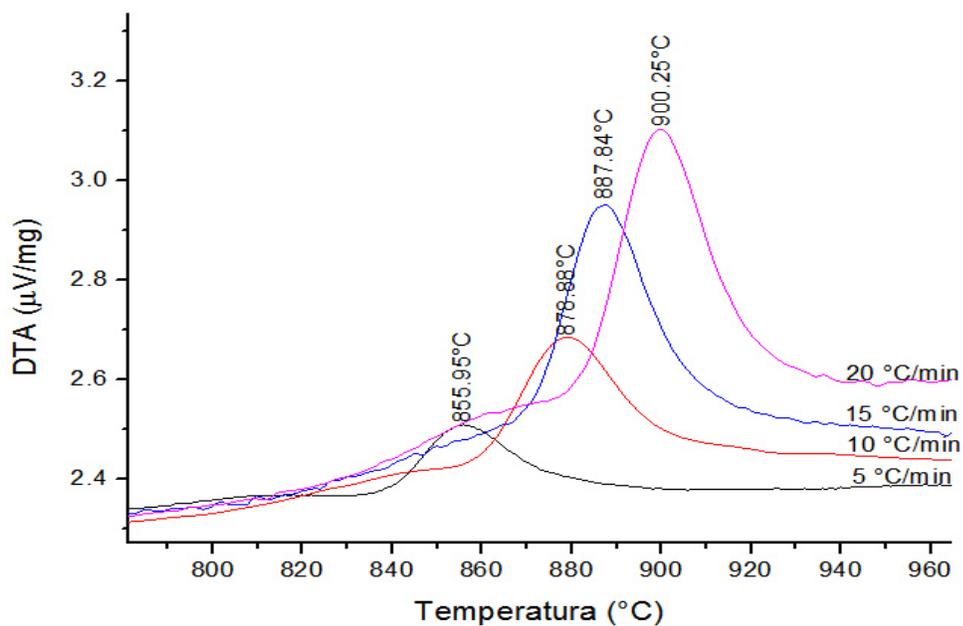


Figura 35: Termogramas a Diferentes Velocidades de Calentamiento para Vidrio F16A, Tamaño de Partícula 150 -212 μm.

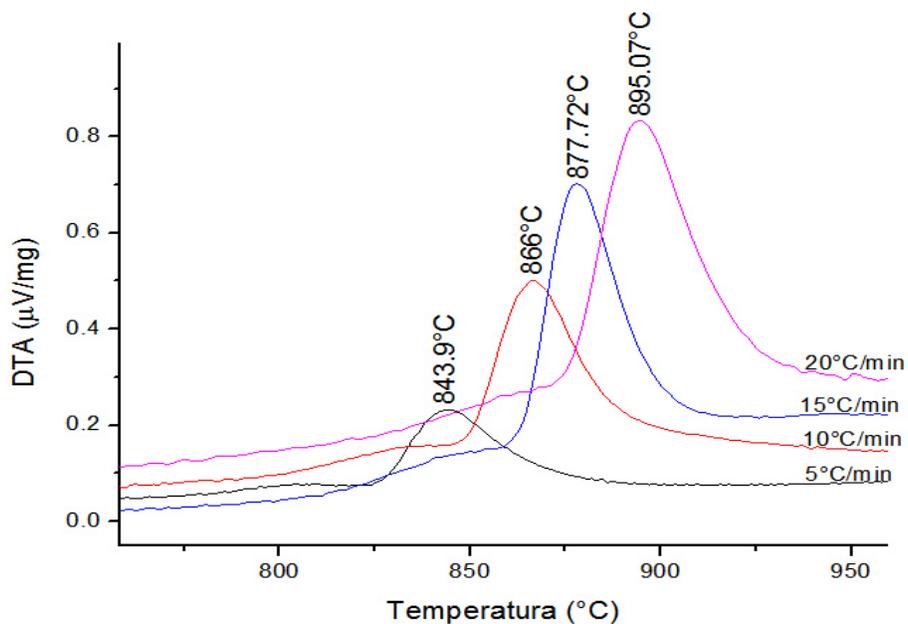
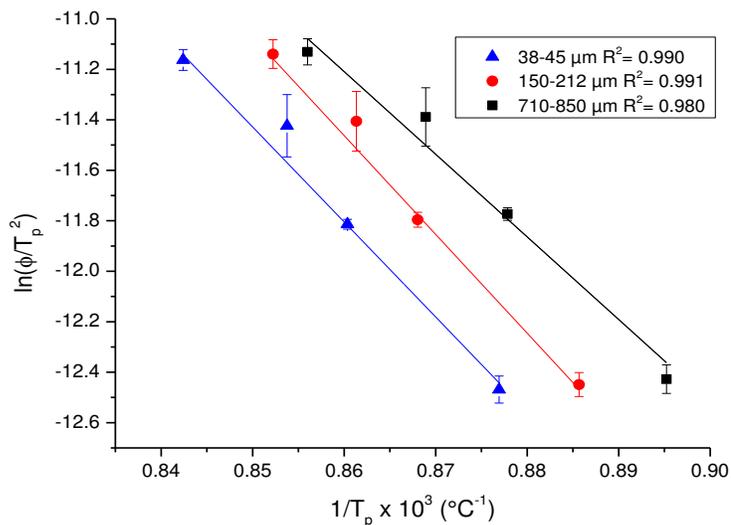


Figura 36: Termogramas a Diferentes Velocidades de Calentamiento para Vidrio F16A, Tamaño de Partícula 710 -850 μm.

En la Figura 37 se muestran las líneas de Kissinger para el vidrio F16A para los tres tamaños de partícula estudiados, a partir de las cuales se calculó  $E_a$  y  $\nu$ , se puede observar que para los tres tamaños de partícula presentaron un ajuste aceptable.



**Figura 37: Gráficas de Kissinger para Vidrio F16A.**

En la Tabla X se presentan los parámetros cinéticos calculados para el vidrio F16A. Para esta formulación se obtuvo un parámetro de Avrami de  $4.37 \pm 0.33$  para todos los tamaños de partícula por el método de Augis-Bennett y de  $3.58 \pm 0.4$  por el método de Ozawa, con lo cual la cristalización de este vidrio es volumétrica, e independiente del tamaño de partícula del vidrio F16A. Se puede observar que la energía de activación disminuye al aumentar el tamaño de partícula y el factor de frecuencia aumenta al reducir el tamaño de partícula, esto se explica ya que en el mecanismo de cristalización volumétricos, la cristalización se ve favorecida por relaciones de superficie/volumen bajas, como es el caso del tamaño de partícula 710-850, mientras que en el caso de 38-45  $\mu\text{m}$ , la relación superficie/volumen es alta, y se requiere mayor energía para el proceso de cristalización volumétrica.

TABLA X  
PARÁMETROS CINÉTICOS PARA VIDRIO F16A

Tamaño de partícula ( $\mu\text{m}$ )	$E_a$ (KJ/mol)	$v$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\phi$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	n Augis-Bennett	n Ozawa
710-850	273.86	$8.944 \times 10^{11}$	5	3.7	3.7
			10	4.5	
			15	5.0	
			20	4.1	
			Promedio	$4.4 \pm 0.5$	
150-212	299.745	$1.092 \times 10^{13}$	5	4.0	3.13
			10	4.1	
			15	4.7	
			20	4.5	
			Promedio	$4.3 \pm 0.3$	
38-45	308.65	$2.06 \times 10^{13}$	5	4.6	3.92
			10	4.4	
			15	4.7	
			20	4.1	
			Promedio	$4.4 \pm 0.2$	

Comparando con vidrios producidos a partir de otros residuos, Bařaran y col.<sup>31</sup> obtuvo una  $E_a$  de 410 KJ/mol y un mecanismo volumétrico para un vidrio producido a partir de residuos de magnesita, caolinita, cuarzo y alúmina. Por su parte, Romero y col.<sup>19</sup> estudiaron la cristalización de un vidrio producido a partir de cenizas de incineración de residuos urbanos, el cual presentó dos picos de cristalización, obtuvieron  $E_a$  de 379 KJ/mol y 319 KJ/mol para el primer y segundo pico respectivamente, y n de 1.1 y 3.1. Por lo que la energía de activación para los vidrios estudiados en este trabajo es relativamente más baja que la de vidrios producidos a partir de otros residuos industriales.

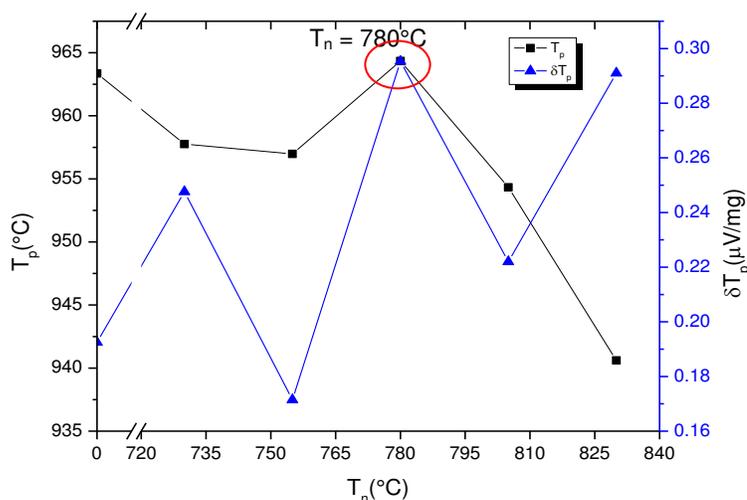
### 5.3.3 Curva de Nucleación

Se llevaron a cabo diversos experimentos con la finalidad de encontrar la temperatura de nucleación máxima, en los cuales se seleccionaron

temperaturas entre la  $T_g$  y la  $T_p$  separadas en intervalos de  $25^\circ\text{C}$ . Se realizaron corridas de DTA donde se mantenía una isoterma por 1 h de dichas temperaturas. Se graficó tanto la altura de los picos como la  $T_p$  de cada exoterma de cristalización resultante.

### 5.3.3.1 Vidrio S15C

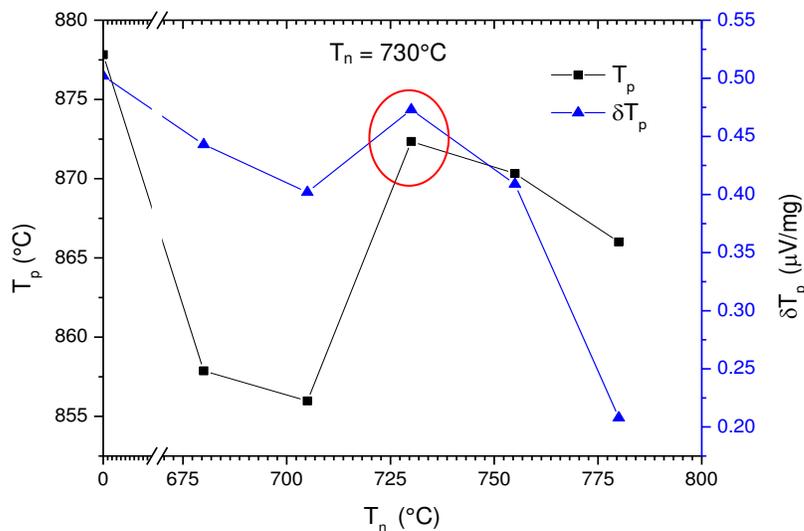
Se puede observar en la Figura 38 que para el vidrio S15C, la altura de pico máxima, así como la  $T_p$  máxima de cristalización fue producida al ser nucleado el vidrio a  $780^\circ\text{C}$ , por lo que esta temperatura fue seleccionada como  $T_{n\text{max}}$  para el vidrio S15C.



**Figura 38: Curva de Temperatura Nucleación Máxima para Vidrio S15C.**

### 5.3.3.2 Vidrio F16A

La temperatura de nucleación máxima corresponde al punto máximo de la curva  $T_p$  vs.  $T_n$ . En la Figura 39 se puede observar que para el vidrio F16A éste ocurre  $730^\circ\text{C}$ , en esta temperatura también se obtuvo la altura máxima del pico de cristalización del gráfico  $\delta T_p$  vs.  $T_n$ , por lo que se seleccionó como  $T_n$  para el vidrio F16A.



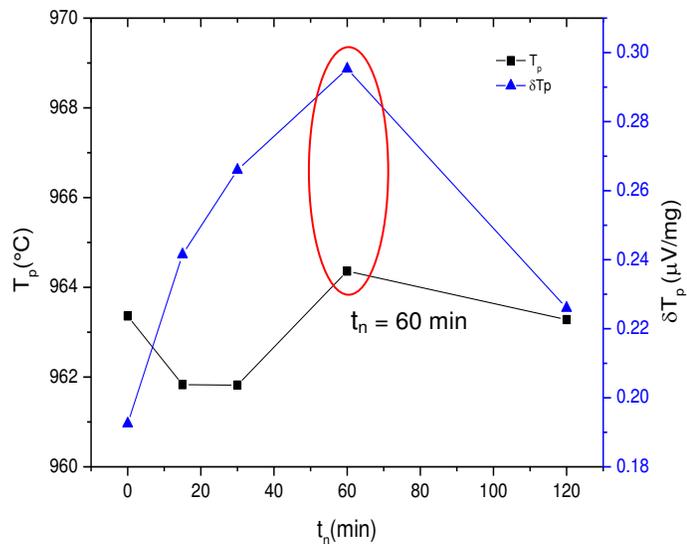
**Figura 39: Curva de Temperatura de Nucleación Máxima para Vidrio F16A.**

#### 5.3.4. Tiempo de Nucleación Máxima

Una vez obtenida la temperatura de nucleación máxima, se procedió a encontrar el tiempo de nucleación máximo ( $t_{n\max}$ ). Las muestras de vidrio fueron calentadas hasta la  $T_{n\max}$  encontrada anteriormente, y se mantuvieron isoterma a diferentes tiempos, al igual que para la curva de nucleación máxima, se graficaron tanto  $T_p$  como  $\delta T_p$  para cada tiempo de nucleación.

##### 5.3.4.1 Vidrio S15

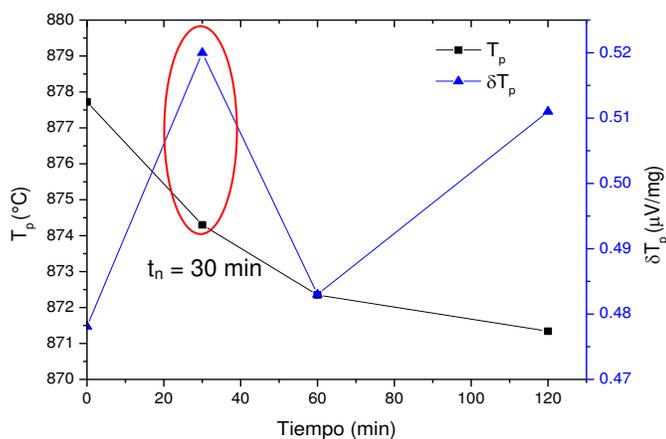
En la Figura 40 se muestra el tiempo de nucleación máximo para el vidrio S15C. El tiempo de nucleación con mayor  $T_p$  y  $\delta T_p$  fue de 1 hora, dicho tiempo se seleccionó como  $t_n$  para el tratamiento térmico posterior que se le dará a este vidrio y la  $T_p$  observada para este tiempo fue de  $964^\circ\text{C}$ .



**Figura 40: Curva de Tiempo de Nucleación Máxima para Vidrio S15C.**

#### 5.3.4.2 Vidrio F16A

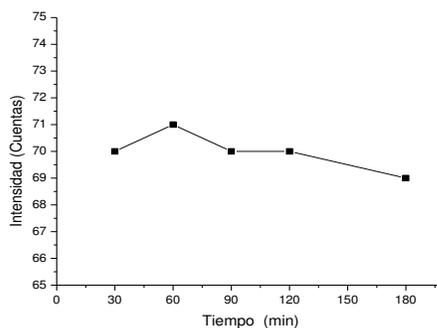
En el caso de vidrio F16A se puede observar en la Figura 41 que el tiempo de nucleación máxima es de 30 min, ya que se obtuvo tanto el  $T_p$  como el  $\delta T_p$  máximos, por lo tanto las temperaturas y tiempo de nucleación son de 730°C y 30 min, mientras que la temperatura de cristalización corresponde a los 874°C, estos parámetros serán utilizados para realizar el tratamiento térmico del vidrio.



**Figura 41: Curva de Tiempo de Nucleación Máxima para Vidrio F16A.**

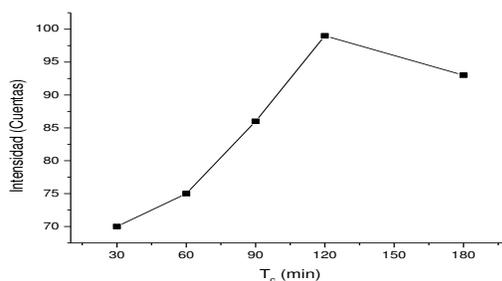
### 5.3.5 Tiempo de Cristalización Máxima.

En la Figura 42 se muestra la gráfica de intensidad del pico principal vs. tiempo de cristalización,  $t_c$ . Se puede apreciar que no existe una diferencia considerable en el grado de cristalización, sin embargo, se seleccionó el tiempo de cristalización de 1 h debido a que presenta una ligera mayor altura de pico principal del difractograma lo cual indica un mayor grado de cristalización (ver difractogramas en Apéndice B).



**Figura 42: Patrones de Difracción de Rayos-X para Diferentes Tiempos de Cristalización del Vidrio S15C.**

En la Figura 43 se muestra la gráfica de tiempo de cristalización vs. Intensidad del pico principal para el vidrio F16A (ver difractogramas en Apéndice B), en el que se puede observar que el tratamiento de 120 min de cristalización alcanzó la mayor altura en su pico máximo de difracción, por lo que se seleccionó este tiempo como el  $t_c$  para el vidrio F16A.



**Figura 43: Patrones de Difracción de Rayos-X para Diferentes Tiempos de Cristalización del Vidrio F16A.**

### 5.4 Preparación de Materiales Vitrocerámicos

En la Tabla XI se recopilan los tiempos y temperaturas tanto de nucleación como de cristalización máximos obtenidos en los estudios de nucleación y cristalización previamente mencionados para ambas composiciones vítreas.

TABLA XI

TRATAMIENTOS TÉRMICOS SELECCIONADOS

	$T_n$ (°C)	$t_n$ (min)	$T_c$ (°C)	$t_c$ (min)
S15C	780	60	964	60 min
F16A	730	30	874	120 min

A estas temperaturas y tiempos, tanto de nucleación como de cristalización se procedió a realizar los tratamientos térmicos a los materiales vítreos, en la Figura 44 se aprecian los materiales antes y después del tratamiento, en el caso del vidrio S15C se aprecia el cambio de color negro con lustre brillante a verde olivo oscuro con lustre opaco, mientras que para F16A se observa el cambio de negro con lustre brillante a un color gris oscuro con lustre opaco después del tratamiento térmico.

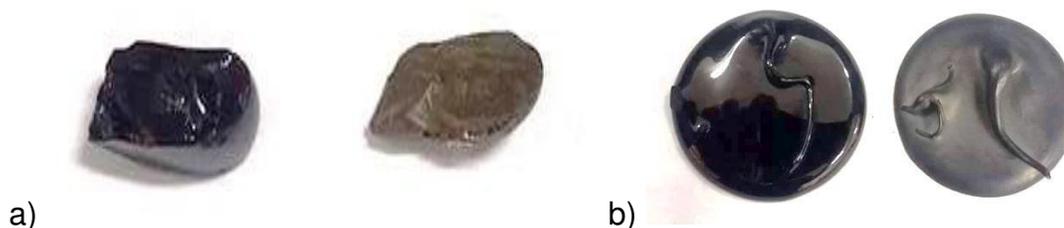


Figura 44: Vidrios antes y después del Tratamiento Térmico a) S15C b) F16A.

## 5.5 Caracterización de Materiales Vitrocerámicos

### 5.5.1. Caracterización Cristalográfica

En la Figura 45 se presenta el difractograma del vitrocerámico producido a partir del lote septiembre 2015 y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0.5%) como agente nucleante, donde se observa la presencia de essenita [ $\text{CaFe}_{0.6}\text{Al}_{1.3}\text{SiO}_6$ ] (JCPDS No. 01-084-1206) como fase cristalina principal, y silicato de fosfato de calcio [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)_6$ ] (JCPDS No. 01-083-1494) como fase cristalina secundaria, una tercera fase de fosfato de calcio [ $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ] (JCPDS No. 00-033-0297) se observa en menores proporciones, además se distingue la presencia de una fase vítrea; esto se puede apreciar debido a la curvatura presente en la línea base del difractograma.

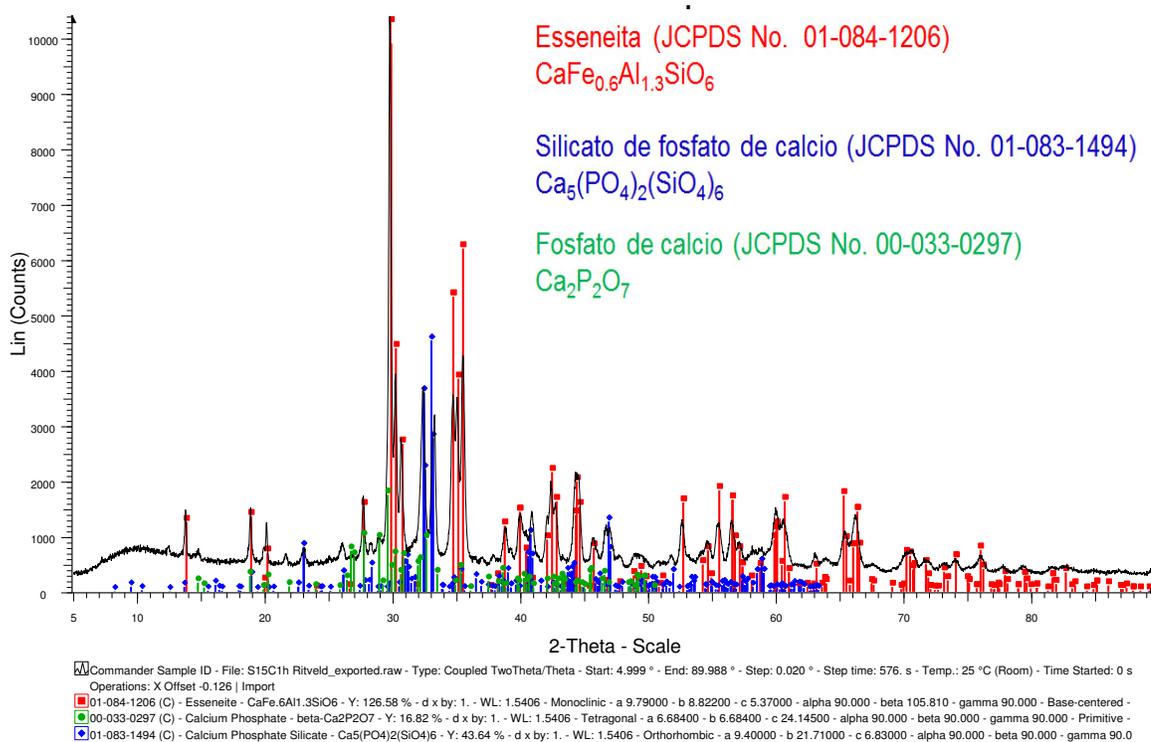
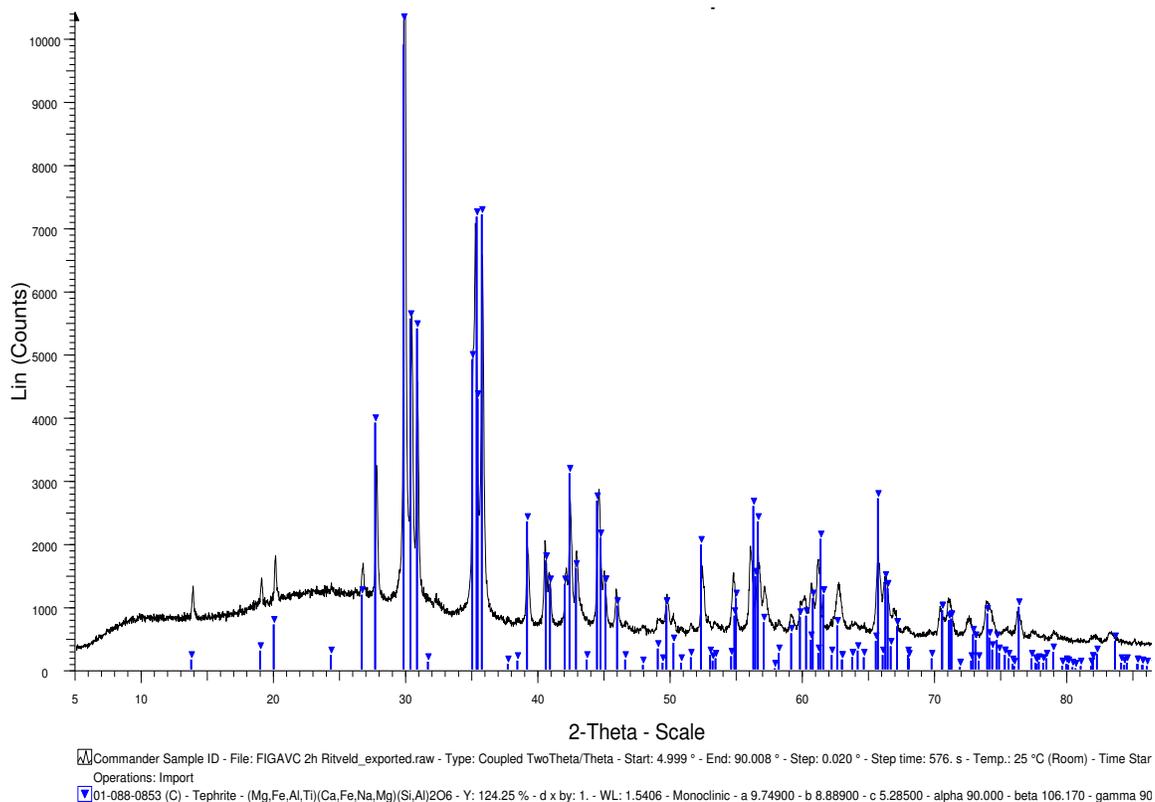


Figura 45: Difractograma de Vitrocerámico S15C.

En la Figura 46 se muestra el difractograma del vitrocerámico producido a partir del vidrio F16A, donde se puede observar la fase de tefrita [(Mg,Fe,Al,Ti)(Ca,Fe,Na,Mg)(Si,Al)2O<sub>6</sub>] (JCPDS No. 01-088-0853) como única fase cristalina presente, así también, la presencia de dos fases vítreas, esto se puede apreciar debido a las dos curvaturas (de 5 a 33°) en la línea base del difractograma.



**Figura 46: Difractograma de Vitrocerámico F16A.**

## 5.5.2. Análisis Microestructural SEM-EDS

### 5.5.2.1 Vitrocerámico S15CVC

En las Figura 47 se presenta una micrografía SEM (a) con su respectivo análisis EDS (b) del vitrocerámico S15C atacado con HF al 2.5%.

Se observan los huecos formados por el ataque de HF, y la presencia de cristales romboidales, los cuales están asociados a estructuras monoclinicas de cristales pertenecientes al grupo de los piroxenos, como es el caso de la esseneita detectada por XRD en el vitrocerámico S15C, Bhattacharjee y col.<sup>76</sup> observaron estructuras similares en polvos provenientes de la industria de molido de piedras de la India.

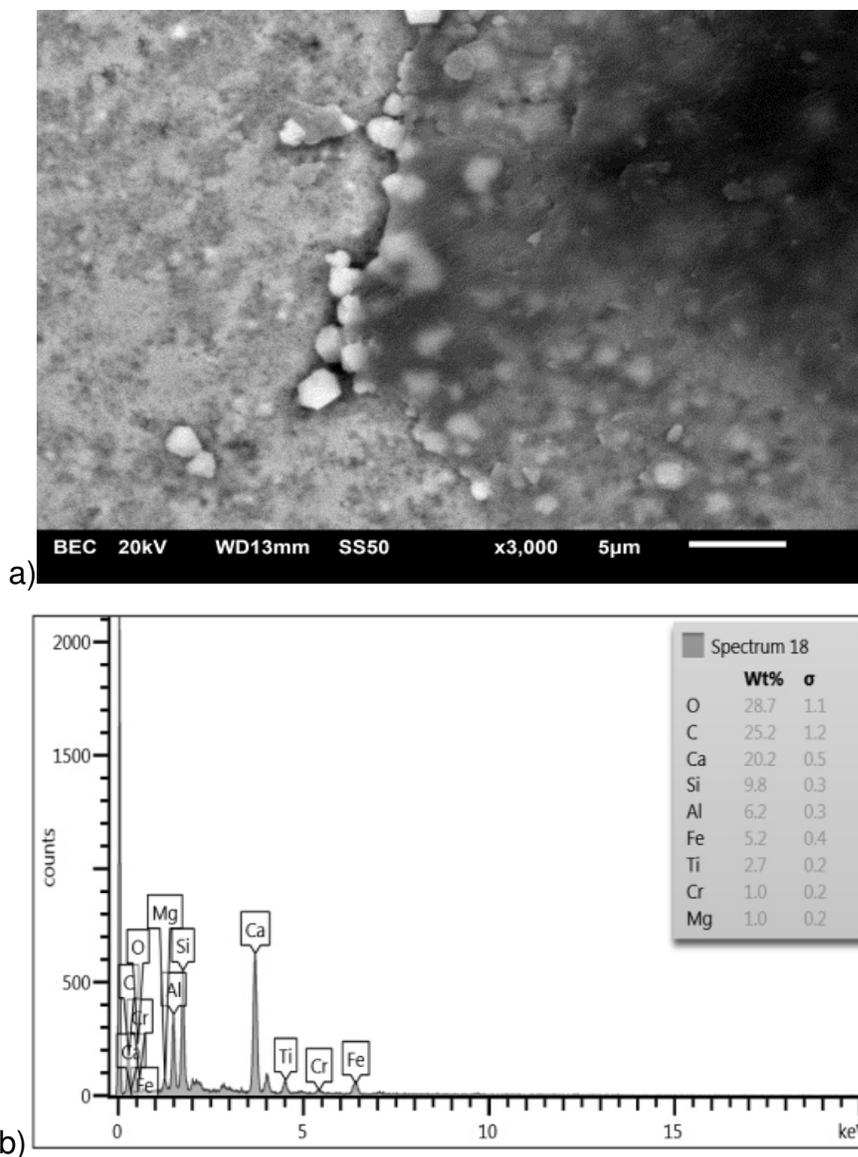


Figura 47. a) Imagen SEM de Vitrocerámico S15C b) Microanálisis elemental por EDS.

En la Figura 48 se presenta una micrografía SEM (a) con su respectivo análisis EDS (b) de dichos cristales encontrados en el vitrocerámico S15CVC, en el análisis puntual de EDS se detecta Ca, Fe, Al, Si, O, sin embargo estos no se encuentran en la proporción correspondiente a la esseneita indicados en la Tabla XII, ya que elementos como O y Ca se encuentran en exceso, si se considera todo Fe como parte de la esseneita y se realiza el cálculo estequiométrico, se encuentra que apenas el 20.1% de los elementos detectados corresponderían a la esseneita.

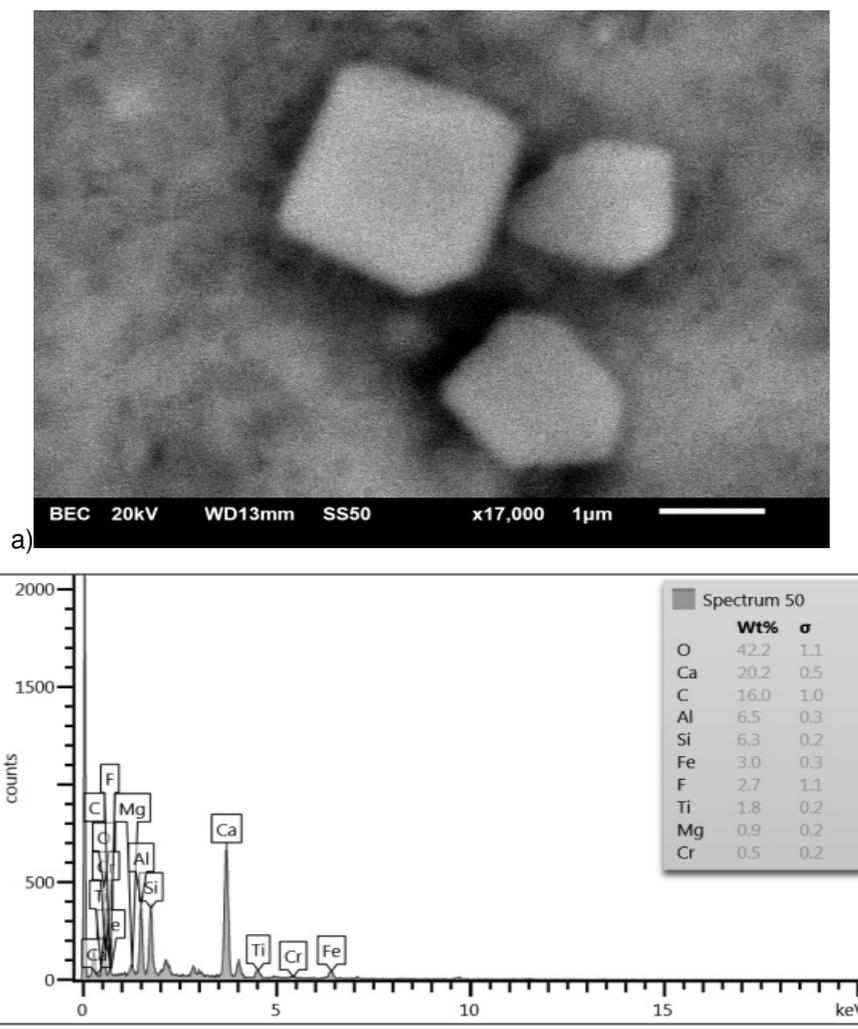


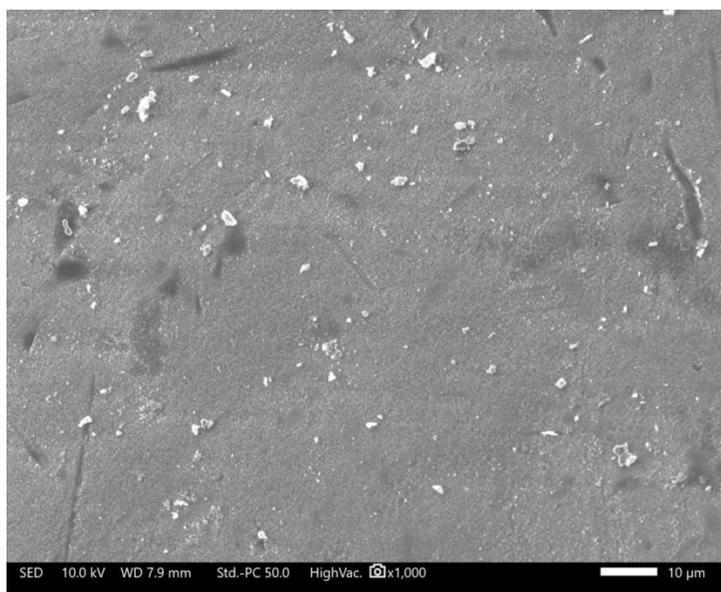
Figura 48. a) Imagen SEM de Cristales Detectados en Vitrocerámico S15C  
b) Microanálisis Elemental por EDS

## COMPOSICIÓN DE LA ESSENEÍTA

Esseneita	
Elemento	% Peso
O	41.3
Ca	17.2
Al	15.1
Si	12.1
Fe	14.3

## 5.5.2.2 Vitrocerámico F16AVC

En la Figura 49 se observa una micrografía SEM correspondiente a la matriz del vitrocerámico F16A atacado con HF al 2.5%, en esta primera imagen, se puede observar la presencia de ataque preferencial del HF, en ciertas zonas de las superficie, además se observan los cristales de manera dispersa en la matriz del vitrocerámico.



**Figura 49. SEM de Vitrocerámico F16A.**

En las Figura 50 se presenta una micrografía SEM (a) con su respectivo análisis EDS (b) del vitrocerámico F16AVC atacado con HF al 2.5%. al igual que en S15CVC, se observan cristales monoclinicos, sin embargo, para este vitrocerámico producido, no se observa una población considerable de cristales en la matriz del material, los elementos presentes en el EDS corresponden al análisis puntual de uno de los cristales, el cual presenta elementos presentes en la tefrita.

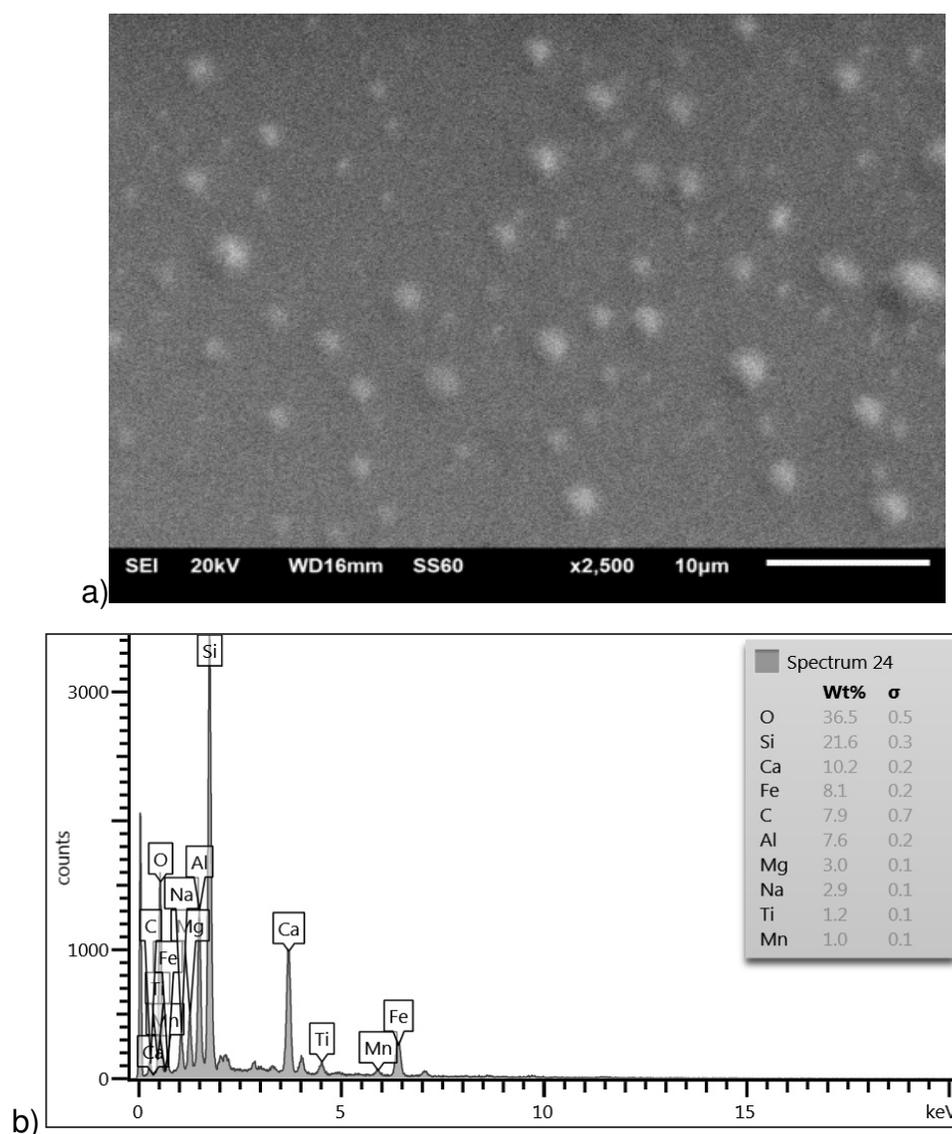


Figura 50: a) Micrografía SEM b) EDS Puntual de Vitrocerámico F16A

Debido a que este caso la tefrita corresponde a una solución sólida de 40 compuestos diferentes, existen combinaciones de la proporción de cada uno de ellos presentes en los cristales, por lo que un análisis estequiométrico de los resultados de EDS con la finalidad de comprobar la presencia de tefrita resultaría de mayor complejidad.

### 5.5.3 Análisis Rietveld

Debido que no se encontró información sobre las posiciones atómicas de las fases secundarias presentes en el vitrocerámico S15CVC, el análisis Rietveld solo fue realizado para el vitrocerámico S15C.

#### 5.5.3.1 Vitrocerámico F16A

En la Figura 51 se muestra el refinamiento Rietveld para el vitrocerámico F16AVC, mostrándose tanto el patrón experimental obtenido como el calculado por el refinamiento así como la diferencia de los patrones en la parte inferior de la imagen, apreciándose el ajuste que tuvo este último con respecto al patrón experimental. En este refinamiento, se utilizó el modelo estructural de Salviulo y col.<sup>77</sup> de la tefrita para el cálculo de la concentración de dicha fase presente en el vitrocerámico, mientras que para las fases vítreas presentes, se utilizó el modelo de Boisen y col.<sup>78</sup> para el silicato y el de Van Koningsveld<sup>79</sup> para el aluminosilicato. Para realizar el refinamiento de las fases vítreas, estas se suponen como cristales de tamaño muy pequeño (aprox. 20 Å) de tal manera que sus patrones se ajusten a cada curvatura correspondiente de la línea base del difractograma.

Para el vitrocerámico F16AVC se calculó la presencia de tefrita en  $61.90 \pm 2.45\%$  peso, siendo esta la única fase cristalina presente, mientras que las fases vítreas se componen de vidrio de sílice en un  $26.91 \pm 1.07\%$  y vidrio de aluminosilicato en un  $11.19 \pm 0.45\%$ , el porcentaje de presencia de fase cristalina calculado por Rietveld concuerda con la concentración de cristales

observada por medio de SEM-EDS en el vitrocerámico F16AVC, la cual no se presenta con una densidad considerable.

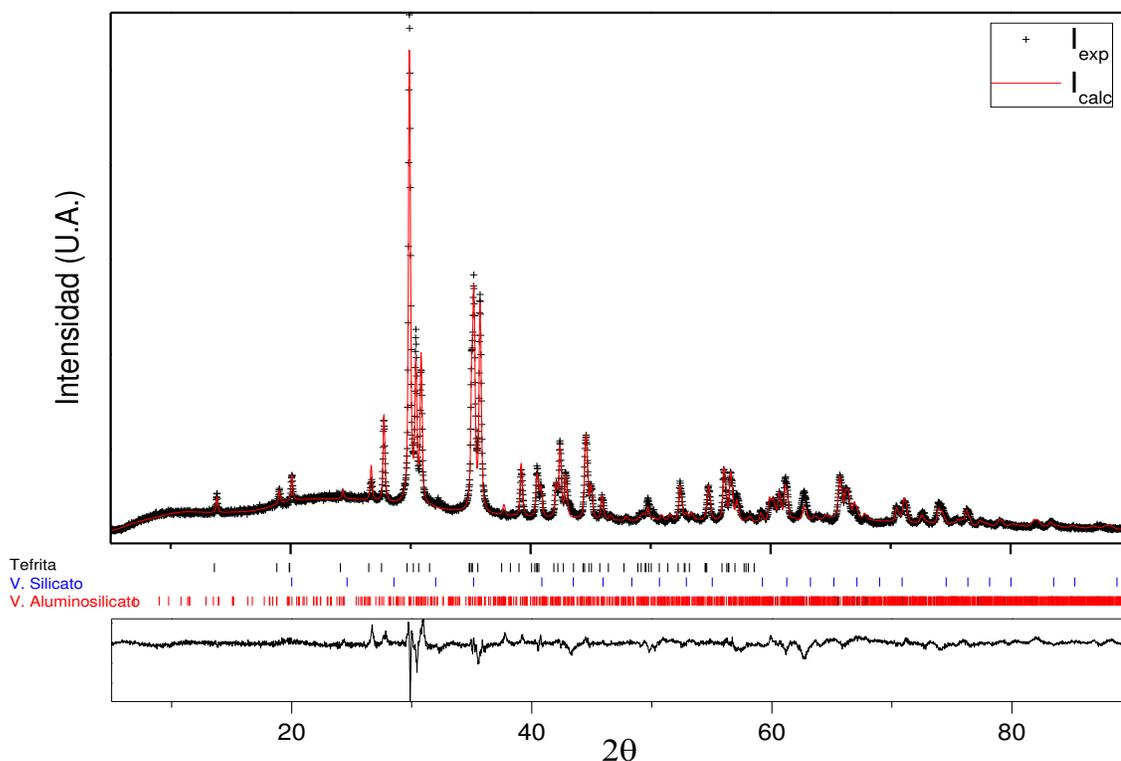
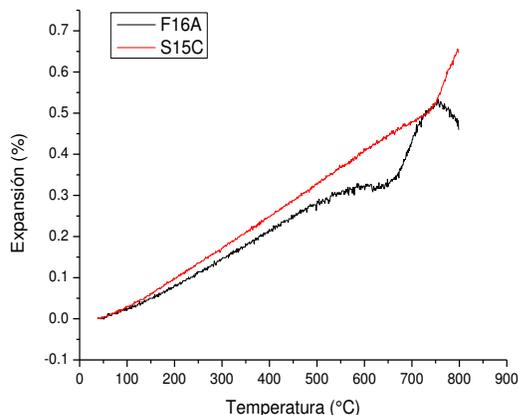


Figura 51: Refinamiento Rietveld para Vitrocerámico F16A.

## 5.6 Propiedades Mecánicas y Térmicas.

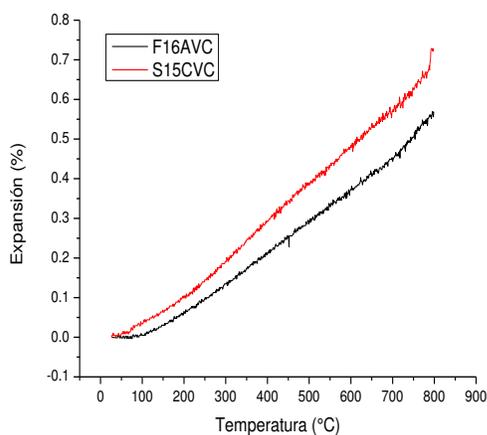
### 5.6.1 Pruebas de Expansión Térmica Lineal y Dilatometría

En la Figura 52 se muestran las curvas dilatométricas de los materiales vítreos S15C y F16A. En el vidrio S15C se presenta un porcentaje de expansión de 0.24% en el intervalo de 50 a 400°C, mientras que para el F16A es de 0.21%, esto indica que los materiales vítreos son térmicamente estables ya que tienen una expansión menor 0.5% en un intervalo de 350°C<sup>28</sup>.



**Figura 52: Curva Dilatométrica de los Vidrios S15C y F16A.**

En la Figura 53 se muestran las curvas dilatométricas de los vitrocerámicos S15CVC y F16AVC. Se puede observar que los % de expansión a 400°C son de 0.29% y 0.21% respectivamente, lo cual también indica que son materiales térmicamente estables. En el caso particular del vitrocerámico F16AVC se puede observar que su curva dilatométrica no se ajusta a una línea recta, sino a un polinomio de 4to orden por lo que utilizar un ajuste a una línea recta para calcular un coeficiente de expansión térmica a un rango alto de temperatura para este vitrocerámico arrojaría un resultado con bajo ajuste a los datos experimentales.



**Figura 53: Curvas Dilatométricas de los Vitrocerámicos S15CVC y F16AVC.**

En la Tabla XIII se muestran los coeficientes de expansión térmica lineal,  $\alpha$ , de los materiales obtenidos a diferentes intervalos de temperatura, con la finalidad de compararlos con los de materiales comerciales.

Los materiales vítreos presentaron coeficientes menores a los vidrios templados, pero son similares a los del mármol y del hormigón con perlita. En cuanto a los vitrocerámicos, se puede observar que el  $\alpha$  del vitrocerámico S15CVC es similar al del mármol, pero se encuentra por debajo de otros materiales como el yeso, hormigón, mortero y ladrillo; por otro lado, el vitrocerámico F16AVC presenta un coeficiente de expansión muy bajo a temperaturas menores a 100°C, lo cual se tendrá que considerar si se desea utilizarlo como material de la construcción, ya que debido a su bajo  $\alpha$  a esas temperaturas, estará sometido a tensiones de cizalladura debido a los gradientes de temperaturas presentes en el ambiente.

TABLA XIII  
COEFICIENTES DE EXPANSIÓN TÉRMICA DE LOS MATERIALES  
ANALIZADOS Y COMERCIALES

Material	Rango (°C)	$\alpha \times 10^{-6} (^{\circ}\text{C}^{-1})$
Vidrio S15C	20-400	7.13
Vidrio F16A	20-400	6.17
Vitrocerámico S15CVC	50-100	4.75
Vitrocerámico F16AVC	50-100	0.79
Vidrio templado <sup>80</sup>	20-200	9
Granito <sup>81</sup>	50-100	8-10
Mármol <sup>81</sup>	50-100	4-7
Mortero, hormigón <sup>81</sup>	50-100	10-13
Hormigón con perlita <sup>81</sup>	50-100	6-8
Yeso <sup>81</sup>	50-100	18-21
Ladrillo <sup>81</sup>	50-100	18-21

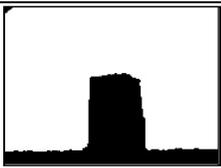
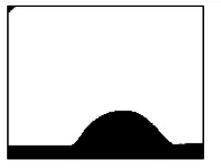
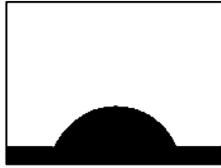
### 5.6.2 Prueba de Microscopía de Calefacción

En la Tabla XIV se recopilan las imágenes y las temperaturas de los eventos característicos en los materiales vítreos y se puede observar que el vidrio S15C presenta menor temperatura de sinterizado que el vidrio F16A, sin embargo, presenta reblandecimiento y fusión a mayor temperatura.

La preparación del vidrio por sinterizado permite la reducción de la temperatura de trabajo en comparación con el proceso de fusión de vidrio, además permite la formación de piezas complejas por medio de métodos utilizados en la tecnología cerámica<sup>82</sup>, es por eso la importancia de conocer las temperaturas de sinterizado de los vidrios, sin embargo, factores como la granulometría del vidrio deben ser considerados para utilizar esta técnica.

TABLA XIV

#### MICROSCOPIA DE CALEFACCION DE LOS VIDRIOS PRECURSORES

	S15C	F16A
Sinterización	 810 °C	 823 °C
Reblandecimiento	 1220 °C	 1130 °C
Fusión	 1269 °C	 1182 °C

En la Tabla XV se muestran temperaturas de reblandecimiento y de fusión de algunos vidrios comerciales, se puede observar que las temperaturas de reblandecimiento de los vidrios de este estudio son notablemente más altas que las de los vidrios comerciales, pero las temperaturas de fusión son similares a las de estos materiales.

TABLA XV  
TEMPERATURAS DE REBLANDECIMIENTO Y FUSIÓN PARA  
VIDRIOS COMERCIALES

Vidrio	Temperatura Reblandecimiento <sup>83</sup> (°C)	Temperatura Fusión <sup>84</sup> (°C)
Vidrio de sosa-cal	750	1210
Borosilicato	820	1220
Vidrio de plomo	677	1175
Aluminosilicato	910	-

### 5.6.3 Medición de Propiedades Elásticas

En la Tabla XVI se presentan los valores del módulo de Young (E), módulo de corte (G) y el coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) para los vidrios y vitrocerámicos producidos así como de otros materiales comerciales. Debido a los altos esfuerzos residuales que presentó el vidrio S15C, no fue posible formar las probetas con las características necesarias para realizar las mediciones, por lo que estos parámetros no se determinaron en el vidrio S15C ni en el vitrocerámico S15CVC.

Se puede observar que para el vitrocerámico F16AVC, el módulo de Young y de corte son mayores con respecto al vidrio de partida, tanto el vidrio como el vitrocerámico F16A presentaron módulos de elasticidad mayores en

comparación con las del vidrio plano, vidrio templado, así como de otros materiales de construcción como el mármol, granito, concreto y ladrillo. Por lo que el vidrio F16A y el vitrocerámico F16AVC son materiales más resistentes a la deformación en comparación con los de construcción. Se puede observar que en el caso del coeficiente de Poisson, el del vidrio F16A fue ligeramente reducido después de ser sometido al tratamiento térmico, sin embargo, ambos materiales presentan coeficientes de Poisson similares a los del vidrio plano y vidrio comercial. Por lo que las propiedades elásticas tanto del vidrio F16A y como del vitrocerámico F16AVC son favorables para que dichos materiales sean utilizados como materiales estructurales como es el caso de las losetas cerámicas, especialmente si se desean materiales con mayor rigidez.

TABLA XVI  
PROPIEDADES ELÁSTICAS DE LOS MATERIALES PRODUCIDOS Y  
MATERIALES COMERCIALES

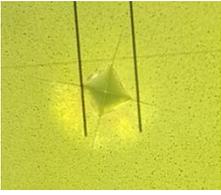
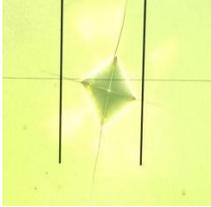
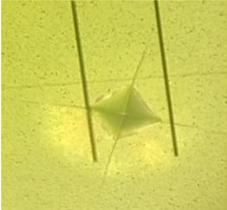
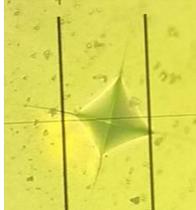
	E (GPa)	G (GPa)	( $\nu$ )
F16A	92.88	36.36	0.28
F16AVC	117.1	46.92	0.25
Vidrio plano <sup>85</sup>	70	-	-
Vidrio comercial <sup>10</sup>	55 – 90	-	0.16 – 0.28
Vidrio templado <sup>80</sup>	71.7	29.38	0.22
Ladrillo <sup>86</sup>	14	-	-
Marmol <sup>86</sup>	50	-	-
Concreto <sup>86</sup>	20	-	-
Granito <sup>86</sup>	45	-	-

#### 5.6.4 Prueba de Microdureza Vickers

En la Tabla XVII se recopilan los datos de los valores de microdureza obtenidos para los materiales producidos, así como las distancias promedio de las diagonales, e imágenes de una de las indentaciones realizadas para cada uno de los materiales. Se puede observar que la microdureza del vitrocerámico S15CVC es relativamente mayor con respecto a la de su vidrio de partida S15C, lo cual indica que la formación de fases cristalinas en el vitrocerámico S15CVC impacta en el aumento de la microdureza del mismo, por otro lado, el material F16AVC presentó una microdureza similar a la de su vidrio de partida, esto es debido a que en este vitrocerámico aún presenta un porcentaje de fase vítrea residual considerable, según lo indicado por el refinamiento de Rietveld, por lo que la microdureza de la fase vítrea es dominante en este material.

TABLA XVII

#### PRUEBAS DE MICRODUREZA EN LOS MATERIALES ESTUDIADOS

Material	S15C	F16A	S15CVC	F16AVC
Imagen de la indentación	a) 	b) 	c) 	
D1 prom. μm	35.68± 0.64	35.30 ± 0.70	30.73 1.09	35.61±1.02
D2 prom μm	36.63 ± 0.79	35.33 ± 0.85	31.78 0.94	35.63±0.73
HV (Vickers)	709.6 ± 18.85	743.73 ± 23.78	915.03 ± 48.35	730.93 ± 28.73

En la Tabla XVIII se presentan los valores de microdureza de materiales comerciales, donde se puede observar que los materiales presentan durezas similares o mayores que las de vidrios y vitrocerámicos comerciales, sin embargo, esta dureza es menor que la de cerámicos esmaltados destinados al revestimiento, pero superan el límite mínimo indicado por el estándar EN 101<sup>87</sup> para piso cerámico.

TABLA XVIII  
MICRODUREZAS VICKERS PARA MATERIALES COMERCIALES

<b>Material</b>	<b>HV</b>
Vidrio calizo <sup>38</sup>	662.8
Vidrio sílice <sup>80</sup>	713.8
Vidrio plano <sup>85</sup>	451
Vitrocerámicos comerciales <sup>9</sup>	496- 614
Piso cuerpo rojo esmaltado <sup>88</sup>	965 - 1161
Mínimo aceptado por EN 101 para piso cerámico <sup>87</sup>	535

## 5.7 Pruebas de Resistencia Química

### 5.7.1 Prueba de Resistencia al Ataque Químico

Con la finalidad de determinar la resistencia de los materiales tanto vítreos como vitrocerámicos a ser atacados por sustancias químicas tanto ácidas como básicas, así como su resistencia al desgaste acuoso, se llevaron a cabo pruebas de resistencia química en base al procedimiento GOST 10134-62 para ataque ácido, acuoso y alcalino. En la Tabla XIX se muestran los resultados de las pruebas de ataques químicos en porcentaje de pérdida de masa.

TABLA XIX  
DURABILIDAD QUÍMICA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS (% Peso)

Material	% Pérdida de peso		
	Ataque ácido	Ataque neutro	Ataque alcalino
Vidrio S15C	17.71 ±0.46	0.21 ±0.03	0.10 ±0.01
Vitrocerámico S15CVC	18.60 ±0.39	0.30 ±0.01	0.20 ±0.04
Vidrio F16A	14.05 ±0.76	0.22 ±0.05	0.20 ±0.05
Vitrocerámico F16AVC	0.97 ±0.04	0.16 ±0.04	0.76 ±0.02

Para los 4 materiales, el ataque más agresivo fue el ácido, pero el vitrocerámico F16AVC presentó mayor resistencia a este ataque, además, su resistencia al ataque ácido es considerablemente mayor en comparación a su vidrio de partida, esto se puede explicar debido a la integración de iones alcalinos a la fase cristalina de tefrita, reduciendo la cantidad de iones alcalinos en la fase vítrea residual en consecuencia, el intercambio iónico entre la fase vítrea residual y la solución ácida se da con mayor dificultad<sup>9</sup>. Por otro lado, el

vitrocerámico S15CVC no presentó un cambio considerable en comparación a su vidrio de partida.

En cuanto al ataque alcalino, todos los materiales presentaron resistencia a este ataque, siendo el vitrocerámico F16AVC el menos resistente al ataque alcalino. Ambos vitrocerámicos presentaron una pérdida de peso mayor en comparación a sus vidrios de partida, especialmente F16AVC los dos vidrios presentaron resistencias similares.

En general, todos los materiales presentaron resistencia al ataque neutro, siendo el vitrocerámico S15CVC el menos resistente a la hidrólisis, esto también comparándolo con su vidrio de partida; por el contrario, el vitrocerámico F16AVC presentó mayor resistencia al ataque neutro con respecto al vidrio precursor.

Por su parte, Cedillo-Gonzalez<sup>28</sup> estudió la resistencia química de vidrios y vitrocerámicos producidos a partir de residuos de escorias metalúrgicas utilizando el mismo estándar. En el caso de los materiales vítreos, obtuvo pérdidas de masa en ataque ácido de 3.8% a 5.75% las cuales fueron menores a las de los vidrios estudiados en este trabajo. En el caso del ataque neutro fue de 0.75% a 1.25%, siendo pérdidas mayores a las de los vidrios de este trabajo, mientras que el ataque alcalino obtuvo pérdidas de 0.2 a 0.6%, similares a las de los vidrios S15C y F16A. Para el caso de los vitrocerámicos, Cedillo-Gonzalez<sup>28</sup> obtuvo pérdidas en ataque ácido de 5.3% a 8.3% siendo menores a las del vitrocerámico S15CVC pero mucho mayor que las del vitrocerámico F16AVC, por otro lado, obtuvo pérdidas de masa en ataque alcalino de 1.2% y en ataque neutro de 1.5%, siendo mayores que las de los vitrocerámicos estudiados en este trabajo.

#### 5.7.2 Prueba de Lixiviación Característica

Se estudió la resistencia a la lixiviación de los metales pesados Cr y Pb, tanto en los materiales obtenidos así como en las CRPBI de partida, por medio

de pruebas de lixiviación característica. Esto con la finalidad de observar la efectividad de los materiales vítreos y vitrocerámicos producidos para retener dichos metales pesados.

En la Tabla XX se presentan los resultados de los análisis por AAS a las soluciones resultantes del proceso de TCLP, para Pb y Cr. No fue realizada la determinación de Cd, debido a que este no se detectó en los análisis por XRF de las cenizas o de sus productos vítreos.

TABLA XX  
PRUEBA DE TCLP PARA LOS MATERIALES SINTETIZADOS Y  
CENIZAS DE PARTIDA

Material	Solución lixivante utilizada	Pb (mg/L)	Cr (mg/L)
Ceniza S15	SL2	< 0.2	1.1365
Vidrio S15C	SL 1	< 0.2	0.2735
Vitrocerámico S15CVC	SL 1	<0.2	< 0.2
Ceniza F16	SL2	< 0.2	1.024
Vidrio F16A	SL 1	< 0.2	< 0.2
Vitrocerámico F16AVC	SL2	< 0.2	0.6629
Límite US-EPA <sup>89</sup>		5.0	1

En cuanto al Pb se refiere, ninguno de los lixiviados sobrepasa los límites de la US-EPA, incluso, sus concentraciones se encuentran por debajo del límite de detección del AAS. En el caso del Cr, los lixiviados de ambas cenizas sobrepasan el límite establecido por la US-EPA, sin embargo, este es retenido en los materiales vítreos y vitrocerámicos sintetizados. Se puede observar que

la retención se dio mejor en el vitrocerámico S15C, esto se explica ya que al funcionar como agente nucleante en su estado oxidado ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), se integró dentro de la red cristalina del vitrocerámico.

Por el contrario, en el caso del vitrocerámico F16A, el Cr quedó atrapado dentro de la red vítrea, sin embargo, el vitrocerámico F16AVC presentó una lixiviación mayor que la de vidrio de partida. Cheng y col<sup>90</sup> atribuyen este fenómeno a la presencia de partículas de grafito en la matriz vítrea, provenientes de moldes de este material, lo cual provoca la reducción del Cr y su segregación al exterior en la lixiviación. En esta investigación en particular, se utilizaron moldes de grafito en la elaboración de probetas para las diferentes pruebas realizadas.

## **CAPÍTULO 6**

### **CONCLUSIONES**

En este proyecto se logró la producción de materiales vítreos y vitrocerámicos partiendo de ceniza de RPBI, y cuyas características fueran de utilidad como material de construcción.

Por medio de XRD, se encontraron en las muestras de cenizas de RPBI provenientes de dos lotes fueron en su mayoría compuestos como calcita, halita, y sulfato de calcio. Por otro lado, el análisis elemental por XRF reveló la presencia de Ca, Fe, Si, Cl, Na, Mg, Al, y otros elementos en menor proporción.

Se logró la obtención de materiales vítreos por medio de fusión de las cenizas a  $1500^\circ\text{C}$  por 2 h, vaciadas y prensadas entre placas frías de acero inoxidable. En el proceso de fusión se perdieron  $\text{Cl}^-$ , K, Na, Br y  $\text{SO}_3$  presentes en las CRPBI.

Los vidrios obtenidos de los dos diferentes lotes de cenizas de RPBI no exhibieron cristalización al ser analizados por DTA y por lo tanto no son de utilidad para producir materiales vitrocerámicos por sí solos.

Se logró la cristalización del vidrio producido a partir de CRPBI del primer lote añadiendo 0.5% en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como agente nucleante.

Para el vidrio S15C se presentaron energías de activación de las exotermas principales de 279.94 KJ/mol (38-45  $\mu\text{m}$ ), 308.21 KJ/mol (150-212  $\mu\text{m}$ ) y de 305.77 KJ/mol (150-212  $\mu\text{m}$ ) para los tres tamaños de partícula estudiados, el vidrio S15C presenta mecanismo de cristalización dependiente del tamaño de partícula, a tamaños de partícula menores se da de manera bidimensional y con menor energía de activación, a tamaños de partícula grandes se da de manera volumétrica y requiere mayor energía de activación.

El vidrio F16A presenta cristalización volumétrica e independiente del tamaño de partícula, la cual se ve favorecida en tamaños de partícula grandes, dándose con menor energía de activación.

El material vitrocerámico fue preparado en base a los tiempos y temperaturas de nucleación y cristalización obtenidos, los cuales fueron para el vidrio S15C temperatura y tiempo de nucleación de 780°C y 60 min, y temperatura y tiempo de cristalización de 964°C y 60 min, mientras que para el vidrio F16A la temperatura y tiempo de nucleación de 730°C y 30 min, y temperatura y tiempo de cristalización de 874°C y 120 min. Se detectó la precipitación de esseneita y silicato de fosfato de calcio en el vitrocerámico formado a partir de S15C, en el caso del de F16A, se detectó tefrita y dos fases vítreas inmiscibles.

Se observaron por SEM-EDS las superficies de los materiales vitrocerámicos sintetizados, se encontraron cristales romboidales, los cuales son característicos de las fases cristalinas monoclinicas, como lo son la esseneita y la tefrita.

Los materiales vítreos obtenidos presentaron coeficientes de expansión térmica de  $7.13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para el vidrio S15C y de  $6.17 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  para el vidrio F16A, los cuales son menores a los de vidrios templados, pero similares a los del mármol y hormigón con perlita. El coeficiente de expansión del vitrocerámico S15CVC es de  $4.75 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , el cual es comparable con el del mármol, mientras que el vitrocerámico F16AVC presenta un coeficiente de expansión de  $0.79 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ , el cual es muy bajo en comparación con materiales de la construcción.

Los módulos de Young y corte para el vidrio F16A fueron de 92.88 GPa y 36.36 GPa respectivamente y su coeficiente de Poisson fue de 0.28, mientras que el vitrocerámico F16AVC obtuvo valores de 117.1 GPa para el módulo de Young, 46.92 GPa para el módulo de corte y un coeficiente de Poisson de 0.25.

Por lo que el vitrocerámico F16AVC y su vidrio precursor son materiales con una rigidez mayor en comparación con materiales como vidrio plano, vidrio templado, mármol, concreto y granito.

El vitrocerámico S15CVC presentó una microdureza de  $915.03 \pm 48.35$  HV, la cual es mayor en comparación con la de su vidrio precursor que fue de  $709.6 \pm 18.85$  HV, por otro lado, el vitrocerámico F16AVC presentó una microdureza de  $730.93 \pm 28.73$  HV, la cual fue similar a la de su vidrio precursor, que es de  $743.73 \pm 23.78$  HV. Las microdurezas de los cuatro materiales estudiados son superiores a las de vidrios destinados a la construcción y se encuentra por arriba del límite menor señalado por el estándar EN 101 para pisos cerámicos, pero están por debajo de la de los pisos esmaltados.

El vitrocerámico F16AVC presentó alta resistencia al ataque ácido, mientras que el resto de los materiales vítreos y vitrocerámicos son susceptibles a este ataque, esto comparado con resistencias químicas de otros estudios previos. En cuanto los medios neutro y alcalinos, todos los materiales son

relativamente estables comparándose también con las resistencias químicas de materiales de otros estudios.

Las CRPBI no presentaron lixiviación de Pb por encima del límite de la US-EPA, de igual modo en el caso de los vidrios y vitrocerámicos. En cuanto al Cr, la lixiviación de la CRPBI sobrepasa el límite establecido de la US-EPA, pero fue retenido en los materiales sintetizados, en particular el vitrocerámico S15CVC, presentó una resistencia mayor a la lixiviación de Cr en comparación con su vidrio de partida.

Todos los materiales estudiados en este trabajo, tanto los vidrios como los vitrocerámicos presentaron propiedades mecánicas y térmicas que los vuelven de utilidad para la industria de la construcción. Sin embargo, el vitrocerámico F16AVC presentó características especiales como muy baja expansión térmica (dentro de los 100°C) y alta resistencia al ataque ácido, por lo que su aplicación se puede dar en otros procesos o productos donde se requiera resistencias térmicas y químicas altas. En el caso del vitrocerámico S15C, este presentó una microdureza cercana, pero por debajo de la de pisos cerámicos esmaltados, y su resistencia a los ataques químicos fue la más baja de los 4 materiales estudiados, por lo que se su aplicación sugerida es como material de construcción doméstico (hogares y oficinas). Ambos materiales vítreos estudiados en este trabajo presentaron mayor microdureza, menor coeficiente de expansión y mayor rigidez (en el caso de F16A) que las de vidrios comerciales.

## RECOMENDACIONES

Se recomienda para futuros trabajos:

- Reducir o evitar la emisión de contaminantes gaseosos perjudiciales para el medio ambiente, ya que, a pesar de que la ceniza presentó elementos que la hicieron susceptible para ser vitrificada, presentó otros compuestos que al descomponerse producen gases como  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{Cl}_2$ .
- Debido a la heterogeneidad de la CRPBI, una recomendación tanto para su caracterización como la preparación del vidrio de partida, es la previa separación física de sus componentes (agujas, estructuras óseas, vidrios, partículas finas, etc.) así como su estudio individual.
- Realizar un estudio sobre la influencia de diferentes tipos de agentes nucleantes, así como la cantidad de los mismos añadidos a la ceniza RPBI, de tal manera que se propicie una mayor cristalización, o bien estudiar el efecto de usar un agente reductor como el estudio realizado por El-Shenawi y col.20 esto debido al contenido de hierro presente en la CRPBI.
- Si bien los resultados son satisfactorios, el estudio de nucleación siempre puede ser mejorado al reducir los intervalos de temperatura en el que se divide la zona desde la  $T_g$  hasta  $T_c$  y obtener un estudio de nucleación con mayor exactitud.
- Con la finalidad de tener materiales vitrocerámicos que puedan ser aplicados en la industria de la construcción, se recomienda realizar formulaciones con las cuales se puedan mejorar las propiedades de los vitrocerámicos actuales, como es el caso del aumento de la dureza y/o obtener coeficientes de dilatación térmica compatibles con materiales como yeso, hormigón y cemento.

## REFERENCIAS

1. Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (LGPGIR): Diario Oficial de la Federación 2003.
2. Norma Oficial Mexicana NOM-087-ECOL-SSA1-2002, Protección ambiental - Salud ambiental - Residuos peligrosos biológico-infecciosos - Clasificación y especificaciones de manejo 2003.
3. SEMARNAT. Estimación de residuos peligrosos a generar, por tipo de residuo, indicado por empresas registradas en el Padrón de Generadores de la SEMARNAT 2015.
4. Respuesta a solicitud de “Datos de generación y disposición final en toneladas anuales de cenizas proveniente del proceso de tratamiento por incineración de Residuos Peligrosos Biológico-Infecciosos en los estados de Nuevo León, Coahuila y Tamaulipas, en el periodo 2005 a 2015” por medio de INFOMEX.: Dirección General de Gestión Integral de Materiales y Actividades Riesgosas; 2016.
5. Aprueba Senado reforma legal para modernizar manejo de residuos infecciosos.: Comunicación Social en el Senado de la República; 2015.
6. Espinoza-Villegas LAE. Estudio de La Cristalización de Vidrios Tipo Piroxeno Obtenidos a Partir de Residuos Industriales, Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León; 2011.
7. Alvarez Méndez A. Estudio cinético de la formación de vitrocerámicos a partir de residuos industriales inorgánicos, Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León; 2007.
8. Callister, W.D., Rethwisch DG. Materials Science and Engineering: an introduction. Vol 7, pp 82-101, Wiley New York; 2007.
9. Fernández Navarro, J.M. El vidrio. Vol 6, pp 105-114, Editorial Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
10. Askeland D.R., Phulé P.P., Pozo V.G., García, G.S., Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Vol 3, pp 85-110, International Thomson Editores, 1998.
11. McMillan P.W. Glass-ceramics, pp 25-31, 1964.

12. Moreira M, Pianaro S, Cava S, et al. Desarrollo de materiales vitrocerámicos de elevada dureza basados en los sistemas SiO. 2005.
13. Réaumur M. The art of making a new type of porcelain by very simple and easy methods of transforming glass into porcelain. Part. I. Memoires de l'Academie des Sciences.139:370-388.
14. Stookey S. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1959;51(7):805-808.
15. Karyakin V, Kruchinin YD, Sazonov A, Nagornova E, Turusheva GY. Wear-resistant slag sital for compressed-air lines. *Glass and Ceramics*. 1982;39(3):159-161.
16. Barbieri L, Lancellotti I, Manfredini T, Queralt I, Rincon J, Romero M. Design, obtainment and properties of glasses and glass–ceramics from coal fly ash. *Fuel*. 1999;78(2):271-276.
17. Cioffi R, Pernice P, Aronne A, Marotta A, Quattroni G. Nucleation and crystal growth in a fly ash derived glass. *Journal of materials science*. 1993;28(24):6591-6594.
18. Boccaccini A, Köpf M, Stumpfe W. Glass-ceramics from filter dusts from waste incinerators. *Ceramics International*. 1995;21(4):231-235.
19. Romero M, Rawlings RD, Rincón JM. Development of a new glass–ceramic by means of controlled vitrification and crystallisation of inorganic wastes from urban incineration. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999;19(12):2049-2058.
20. El-Shennawi AWA, Mandour MA, Morsi MM, Abdel-Hameed SA. Monopyroxenic Basalt-Based Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999;82(5):1181-1186.
21. Erol M, Genç A, Öveçoğlu M, Yücelen E, Küçükbayrak S, Taptk Y. Characterization of a glass-ceramic produced from thermal power plant fly ashes. *Journal of the European Ceramic Society*. 2000;20(12):2209-2214.
22. Cheng T, Ueng T, Chen Y, Chiu J. Production of glass-ceramic from incinerator fly ash. *Ceramics International*. 2002;28(7):779-783.
23. Andreola F, Barbieri L, Corradi A, Lancellotti I, Falcone R, Hreglich S. Glass-ceramics obtained by the recycling of end of life cathode ray tubes glasses. *Waste Management*. 2005;25(2):183-189.

24. Mejia-Ramirez E, Gorokhovskiy A, Escalante-Garcia JI. Crystallization behavior of glasses in the system of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  with high contents of nickel oxide. *Journal of non-crystalline solids*. 2007;353(4):366-373.
25. Norma GOST. 10134-82. Inorganic and Glass-Ceramics Materials. Method for the Determination of Chemical Resistance. Russia. 1982.
26. Bernardo E, Esposito L, Rambaldi E, Tucci A, Pontikes Y, Angelopoulos G. Sintered eseneite-wollastonite-plagioclase glass-ceramics from vitrified waste. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(14):2921-2927.
27. Bernardo E, Bonomo E, Dattoli A. Optimisation of sintered glass-ceramics from an industrial waste glass. *Ceramics International*. 2010;36(5):1675-1680.
28. Cedillo González EI. Síntesis y caracterización de materiales vitrocerámicos a partir de escorias metalúrgicas y su posible aplicación tecnológica, Tesis de maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León; 2010.
29. Khater GA, Abdel-Motelib A, El Manawi AW, Abu Safiah MO. Glass-ceramics materials from basaltic rocks and some industrial waste. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2012;358(8):1128-1134.
30. Cicek B, Tucci A, Bernardo E, Will J, Boccaccini A. Development of glass-ceramics from boron containing waste and meat bone ash combinations with addition of waste glass. *Ceramics International*. 2014;40(4):6045-6051.
31. Başaran C, Canikoğlu N, Toplan HÖ, Toplan N. The crystallization kinetics of the  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  glass ceramics system produced from industrial waste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1-7.
32. Kalirajan M, Ranjeeth R, Vinothan R, Vidyavathy SM, Srinivasan N. Influence of glass wastes on the microstructural evolution and crystallization kinetics of glass-ceramic glaze. *Ceramics International*. 2016.
33. Ballesteros S, Rincón JM, Rincón-Mora B, Jordán M. Vitrification of urban soil contamination by hexavalent chromium. *Journal of Geochemical Exploration*. 2016.

34. Cedzyska K, Kolacinski Z, Izydorczyk M, Sroczynski W. Plasma vitrification of waste incinerator ashes. Paper presented at: International Ash Utilization Symposium, Centre for Applied Energy Research, University of Kentucky 1999.
35. Hernández-Crespo MS, Romero M, Rincon JM. Nucleation and crystal growth of glasses produced by a generic plasma arc-process. *Journal of the European Ceramic Society*. 2006;26(9):1679-1685.
36. Sukandar S, Yasuda K, Tanaka M, Aoyama I. Metals leachability from medical waste incinerator fly ash: A case study on particle size comparison. *Environmental Pollution*. 2006;144(3):726-735.
37. Romero M, Hernández-Crespo M, Rincon JM. Leaching behaviour of a glassy slag and derived glass ceramics from arc plasma vitrification of hospital wastes. *Advances in Applied Ceramics*. 2009.
38. Stoch L, Procyk B, Stoch P. Thermochemistry of vitrified waste incineration ashes crystallization. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 2009;97(1):197-201.
39. Ballesteros S, Parga J, Rincón J. Vitrificación para inmovilizar residuos peligrosos. *Revista Ciencia y Desarrollo*. 2010;36:6-11.
40. Sobiecka E, Cedzyska K, Smolinska B. Vitrification as an alternative method of medical waste stabilization. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2010;19(12a):3045-3048.
41. Sobiecka E, Izydorczyk M, Maniukiewicz W, Bielski C. Influence of different chemical compounds addition into medical waste ash to reduce leaching of vitrificates. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2012;21(4):814-818.
42. Anastasiadou K, Christopoulos K, Mousios E, Gidaracos E. Solidification/stabilization of fly and bottom ash from medical waste incineration facility. *Journal of hazardous materials*. 2012;207:165-170.
43. Cedzyńska K, Izydorczyk M, Kołaciński Z. The effect of vitrified ash chemical content on the leachability of metals. *Polish Journal of Applied Chemistry*. 2005;49(1-2):147-152.
44. Cedillo González EI, Ruiz Valdés JJ, Álvarez Méndez A. Kinetics study on controlled crystallization of a  $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$  phase in materials obtained from vitrification of metallurgical slag and recycled soda lime glass. Paper presented at: *Advances in Science and Technology* 2010.

45. Alvarez-Mendez A, Torres-Gonzalez L, Alvarez N, Torres-Martí L. Kinetic thermal analysis of glass ceramics from industrial wastes. *Journal of non-crystalline solids*. 2003;329(1):73-76.
46. Cullity BD. *Elements of X-ray Diffraction*. 2001.
47. ICDD PDF. International Centre for Diffraction Data. Powder Diffraction File”(Newtown Square, PA 19073, USA). 1997.
48. El-Shennawi A, Morsi M, Khater G, Abdel-Hameed S. Thermodynamic investigation of crystallization behaviour of pyroxenic basalt-based glasses. *Journal of thermal analysis and calorimetry*. 1998;51(2):553-560.
49. Avrami M. Kinetics of phase change. I General theory. *The Journal of Chemical Physics*. 1939;7(12):1103-1112.
50. Kissinger HE. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *Journal of research of the National Bureau of Standards*. 1956;57(4):217-221.
51. Mahadevan S, Giridhar A, Singh A. Calorimetric measurements on as-sb-se glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1986;88(1):11-34.
52. Bansal NP, Doremus RH, Bruce AJ, Moynihan C. Kinetics of Crystallization of  $ZrF_4$ - $Ba_2$ - $LaF_3$  Glass by Differential Scanning Calorimetry. *Journal of the American Ceramic Society*. 1983;66(4):233-238.
53. Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*. 1971;12(3):150-158.
54. Augis J, Bennett J. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1978;13(2):283-292.
55. Erol M, Küçükbayrak S, Ersoy-Mericboyu A. The application of differential thermal analysis to the study of isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of coal fly ash based glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2009;355(9):569-576.
56. Matusita K, Sakka S. Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1980;38:741-746.

57. Xu XJ, Ray CS, Day DE. Nucleation and crystallization of  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  glass by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(5):909-914.
58. Marotta A. Nucleation and Crystallization of  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  Glass, A DTA Study. *Advances in Ceramics*. 1981;4:146.
59. Xu X, Li J, Yao L. The Crystal Nucleation of Li-Al-ON Glasses. *J. Shanghai Inst. Build. Mater*. 1989;2:104-109.
60. Weinberg MC. Interpretation of DTA experiments used for crystal nucleation rate determinations. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(8):1905-1909.
61. Kelton KF. Estimation of the nucleation rate by differential scanning calorimetry. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992;75(9):2449-2452.
62. Ray CS, Day DE. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990;73(2):439-442.
63. Rietveld H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*. 1969;2(2):65-71.
64. Hill R, Howard C. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*. 1987;20(6):467-474.
65. De La Torre A, Bruque S, Aranda M. Rietveld quantitative amorphous content analysis. *Journal of Applied Crystallography*. 2001;34(2):196-202.
66. Kalpakjian S, Schmid SR. *Manufactura, ingeniería y tecnología*: Pearson Educación; 2002.
67. Instituto de Cerámica y Vidrio, Microscopia de Calefacción. 10 de Noviembre de 2016]; <http://www.icv.csic.es/en/node/36>.
68. Pisciella P, Pelino M. Thermal expansion investigation of iron rich glass-ceramic. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28(16):3021-3026.
69. ASTM A. E384: Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials. *ASTM Stand*. 2012:1-43.

70. Gong J, Wu J, Guan Z. Examination of the indentation size effect in low-load Vickers hardness testing of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*. 1999;19(15):2625-2631.
71. Norma GOST. 10134-62. Inorganic and Glass-Ceramics Materials. Method for the Determination of Chemical Resistance. Rusia. 1962.
72. US-EPA TCLP. EPA method 1311. Washington, US. 1990.
73. Ray C, Day D, Huang W, Narayan KL, Cull T, Kelton KF. Non-isothermal calorimetric studies of the crystallization of lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1996;204(1):1-12.
74. Likitvanichkul S, Lacourse W. Apatite–wollastonite glass-ceramics part I Crystallization kinetics by differential thermal analysis. *Journal of materials science*. 1998;33(24):5901-5904.
75. Li W, Mitchell BS. Nucleation and crystallization in calcium aluminate glasses. *Journal of non-crystalline solids*. 1999;255(2):199-207.
76. Bhattacharjee A, Mandal H, Roy M, Kusz J, Zubko M, Gütlich P. Microstructural and magnetic characterization of dusts from a stone crushing industry in Birbhum, India. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2010;322(22):3724-3727.
77. Salviulo G, Secco L, Antonini P, Piccirillo EM. C2/c pyroxene from two alkaline sodic suites (Western Ross Embayment–Antarctica): crystal chemical characterization and its petrologic significance. *Mineralogical Magazine*. 1997;61(3):423-439.
78. Boisen M, Gibbs G, Bukowinski M. Framework silica structures generated using simulated annealing with a potential energy function based on an H<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> molecule. *Physics and Chemistry of Minerals*. 1994;21(5):269-284.
79. Van Koningsveld H. High-temperature (350 K) orthorhombic framework structure of zeolite H-ZSM-5. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*. 1990;46(6):731-735.
80. EUROGLASS. Ficha Técnica Cristal Templado. 2017.
81. Lineal DT. Institut De Promoció Ceràmica. Consulta Marzo. 2011;18:12.
82. Rabinovich E. Preparation of glass by sintering. *Journal of Materials Science*. 1985;20(12):4259-4297.

83. Varshneya AK. Industrial Glass. 1999; <https://www.britannica.com/topic/glass-properties-composition-and-industrial-production-234890#toc234890main>. Consultado el 25 de Octubre de 2017.
84. glassproperties. Glass Viscosity Calculation. 2007; <http://glassproperties.com/viscosity/>. Consultado el 27 de Octubre de 2017.
85. SAINT-GOBAIN. Propiedades del vidrio. <http://www.saint-gobain-sekurit.com/es/glosario/propiedades-del-vidrio>. Consultado el 31 de mayo de 2017, 2017.
86. Douglas CG. Física para Universitarios. Volumen I, 3ª edición. Cap. 2002;3.
87. Engineers IoEaE. CEN-EN 101: Ceramic tiles - determination of scratch hardness of surface according to mohs. 1999.
88. Interceramic. Ficha Técnica: Terra PEI IV ETT 2 Piso Cuerpo Rojo Estandar Esmaltado. 2013, 2015.
89. Agency USEP. Permissible limits for metals1979.
90. Cheng T. Combined glassification of EAF dust and incinerator fly ash. Chemosphere. 2003;50(1):47-51.

## APÉNDICES

## APÉNDICE A

A.1. Análisis por XRF a Cenizas RPBI Separadas por Tamaño de Partícula de 1 mm.

TABLA A1

ANÁLISIS POR XRF A CENIZAS RPBI SEPARADAS POR TAMAÑO DE PARTÍCULA (% PESO)

Compuesto	S15			F16		
	Entera	Gr>1 mm	Gr<1 mm	Entera	Gr>1 mm	Gr<1 mm
CaO	34.3680	31.0625	37.6875	36.9270	36.5545	39.9845
SiO <sub>2</sub>	15.5320	21.1795	11.1815	13.4370	18.4630	11.2830
Cl <sub>2</sub>	15.4795	12.3665	19.7380	16.3150	12.1145	19.0460
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.8365	8.2615	5.4070	6.6885	7.2860	5.0725
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.9485	9.1245	3.5955	3.6635	4.7255	2.1265
TiO <sub>2</sub>	4.2535	2.7110	5.6375	4.2510	2.6445	5.4760
SO <sub>3</sub>	2.5325	2.3705	2.7785	2.6980	2.0710	2.8935
K <sub>2</sub> O	2.1665	1.7590	4.4920	1.7975	1.4295	2.3615
Na <sub>2</sub> O	2.1325	2.1740	1.1100	1.5685	1.9705	0.8740
CuO	2.0395	2.3870	2.1620	2.6135	2.2940	1.7795
ZnO	1.8105	1.5425	1.9980	2.8770	2.0005	1.8455
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.3625	1.3270	1.1385	3.0850	4.8665	3.0100
MgO	1.0750	1.1085	1.3595	1.9350	1.5760	2.5625
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6445	0.7705	0.1700	0.3585	0.4450	0.1165
BaO	0.5250	0.5060	0.4770	0.6000	0.4160	0.5695
SrO	0.2725	0.2910	0.3370	0.3205	0.2540	0.2540
Ag <sub>2</sub> O	0.2350	0.2090	0.2040	0.2300	0.2305	0.2035
NiO	0.1570	0.2665	0.0290	0.0605	0.1335	0.0140
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1230	0.0790	0.0130	0.0750	0.0190	0.0170
PbO	0.1095	0.1845	0.1240	0.1080	0.2135	0.1030
MnO	0.1025	0.1055	0.0440	0.0700	0.0745	0.0385
ZrO <sub>2</sub>	0.0810	0.0475	0.1030	0.0940	0.0420	0.1485
Br	0.0785	0.0580	0.0990	0.0430	0.0365	0.0520
SnO <sub>2</sub>	0.0605	0.0535	0.0600	0.0915	0.0715	0.0720
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0330	0.0210	0.0375	0.0630	0.0330	0.0790
Total	99.9590	99.9660	99.9830	99.9705	99.9650	99.9825

## APÉNDICE B

## PRUEBAS DE TIEMPO DE CRISTALIZACIÓN MÁXIMA

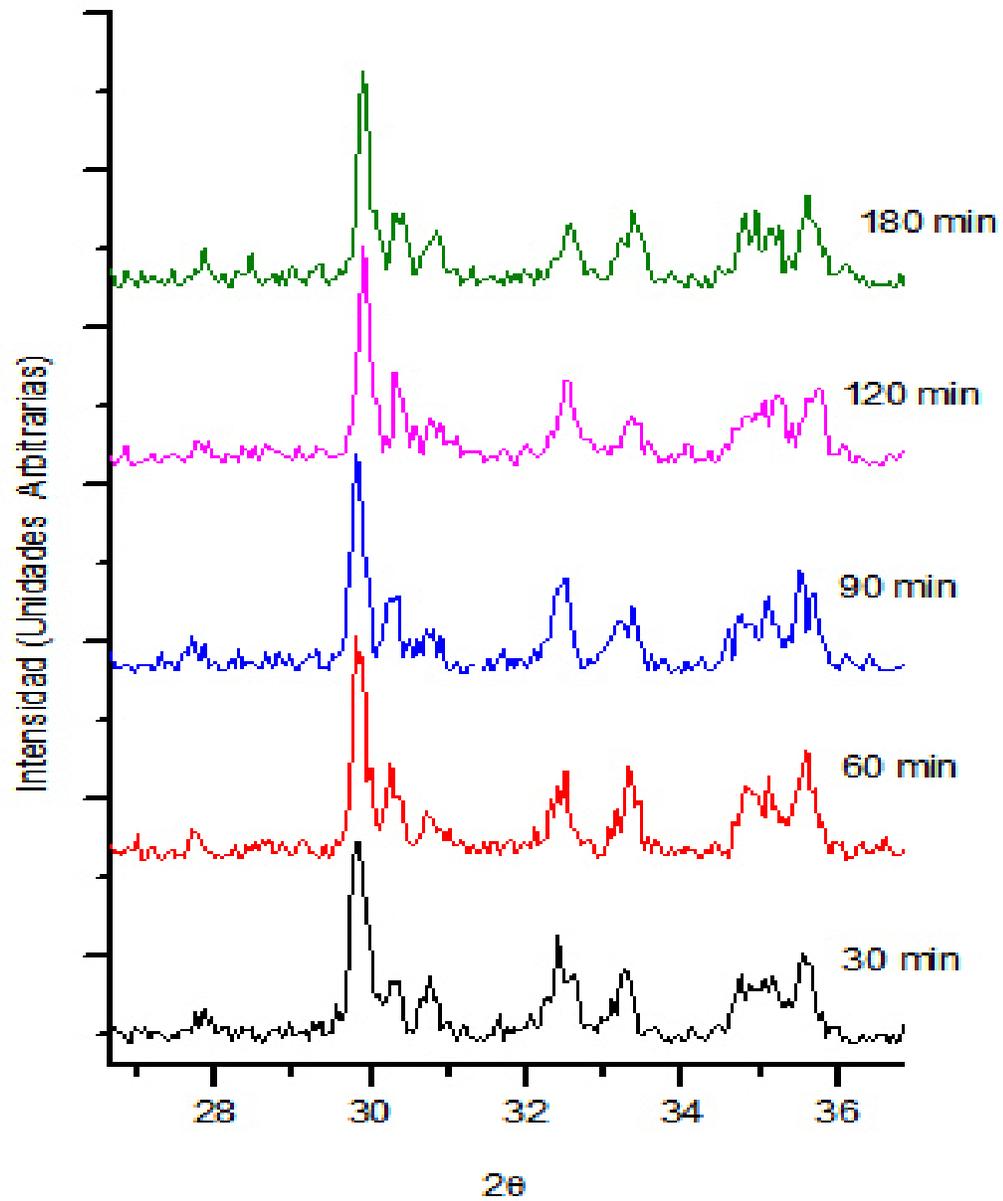


Figura B1: Difractogramas de Vidrio S15C a Diferentes Tiempos de Cristalización.

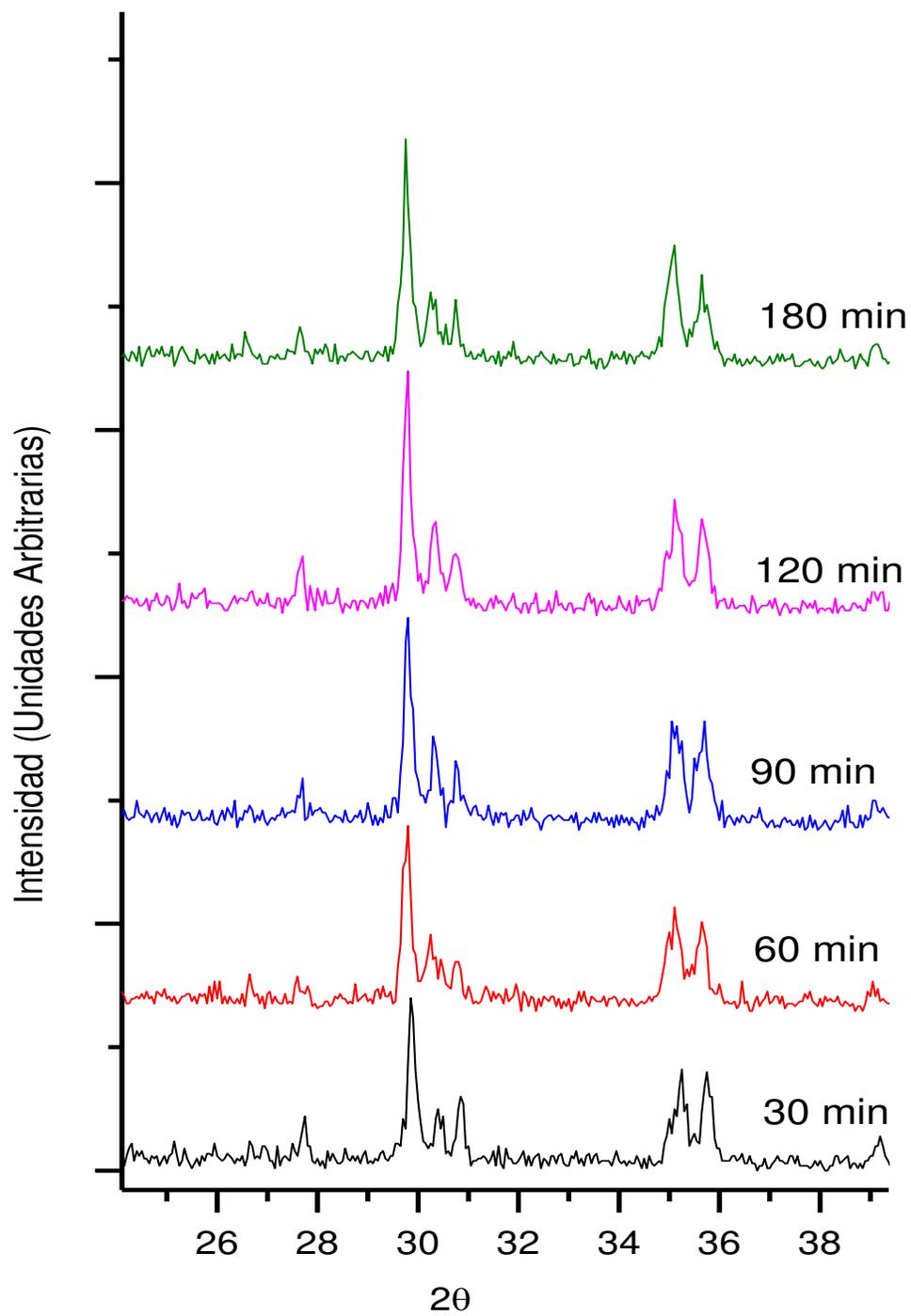


Figura B2: Difractogramas del vidrio F16A a Diferentes Tiempos de Cristalización.

## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

**Karina Treviño Rodríguez**

**Candidata al Grado de  
Maestra en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables**

**Tesis: VITRIFICACIÓN DE CENIZAS DE RESIDUOS PELIGROSOS BIOLÓGICO INFECCIOSOS Y CINÉTICA DE CRISTALIZACIÓN EN LA PREPARACIÓN DE VITROCERÁMICOS.**

**Campo de estudio:** Ciencias Químicas

**Biografía:** Datos personales: Nacida en Monterrey, Nuevo León, el 4 de Agosto de 1988, hija de Magda Rodríguez Rojas (q.e.p.d.) y Eduardo Treviño López.

**Educación:** Egresada del Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey, Grado Obtenido: Ingeniero Químico Administrador en 2013.

**Experiencia profesional:**

Practicante de Calidad Laboratorio ATLATEC S.A. de C.V., de Agosto 2012 a Febrero 2013. Asistente de Programación de Producción en DAL-TILE México, S. A. de C. V., de Noviembre de 2013 a Abril de 2014. Analista de Seguridad laboral y Medio Ambiente, CIS Consultores de Noviembre 2014 a Marzo 2015.