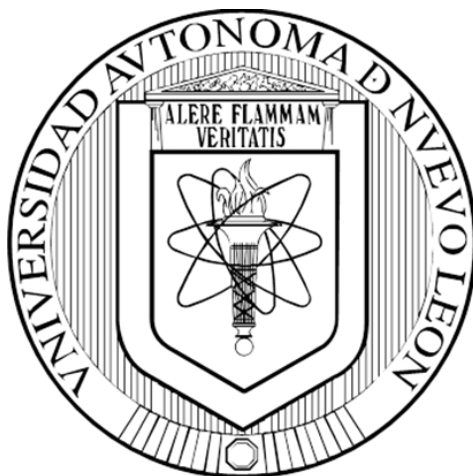


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**USO DE LA CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR COMO  
FUENTE DE  $\text{SiO}_2$  PARA SÍNTESIS DE MATERIALES VITROCERÁMICOS  
CON APLICACIONES EN LA CONSTRUCCIÓN**

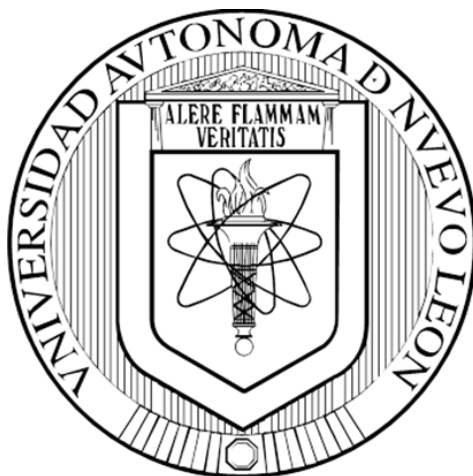
**POR**

**I.Q. JESÚS ABRAHAM PÉREZ CASAS**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS  
SUSTENTABLES**

**DICIEMBRE, 2018**

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



**USO DE LA CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR COMO FUENTE DE  $\text{SiO}_2$   
PARA SÍNTESIS DE MATERIALES VITROCERÁMICOS CON APLICACIONES EN  
LA CONSTRUCCIÓN**

**POR**

**JESÚS ABRAHAM PÉREZ CASAS**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA  
EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN PROCESOS SUSTENTABLES**

**DIRECTOR DE TESIS  
DRA. ASTRID IRIANA SÁNCHEZ VÁZQUEZ**

**CODIRECTOR DE TESIS  
DR. JUAN JACOBO RUIZ VALDÉS**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO    DICIEMBRE, 2018**

Uso de la ceniza de bagazo de caña de azúcar como fuente de óxido de silicio para síntesis de materiales vitrocerámicos con aplicaciones en la construcción.

Aprobación de la tesis.

---

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez

Director de tesis

---

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés

Codirector de tesis

---

Dr. Antonio Zaldivar Cadena

Evaluador de tesis

---

Dr. Jorge Ibarra Rodríguez

Evaluador de tesis

---

Dra. Erika Iveth Cedillo González

Evaluador de tesis

---

Dra. María Araceli Hernández Ramírez

Sub directora de estudios de posgrado

The meaning of life is to give life meaning  
go too fast, move to slow  
restore the balance between thinking  
and feeling, open up and let it flow.

Steve Lee †, "The sixth extinction", Ayreon.

## Agradecimientos.

Quisiera agradecer a mis padres por estar siempre a mi lado y apoyarme aún con mis ideas más aventuradas, sin ellos no pude haber llegado hasta el punto en el que me encuentro ahora.

A mis amigos Eric y Francisco que entre los tres nos apoyábamos mutuamente para poder seguir adelante con la maestría y también por las tardes de juego necesarias para poder bajar el estrés.

Muchas gracias a mis compañeros de generación, muchos de ellos foráneos, el camino recorrido no fue fácil y que sé que para ellos fue más tortuoso, sin embargo, su apoyo y ayuda cuando las cosas se ponían difíciles ayudaron a concluir de manera exitosa el posgrado.

Gracias a Osval, Miguel y Karina por su trabajo el verano de 2017, su esfuerzo contribuyó en gran medida al progreso del proyecto.

Agradezco a la Dra. Astrid y a los miembros de mi comité tutorial, Dr. Jacobo, Dr. Antonio, Dr. Jorge y Dra. Erika por brindarme sus conocimientos y consejos en cada etapa del proyecto, al Dr. Javier Rivera por sus contribuciones en cada seminario departamental.

Gracias a la prof.ssa. Cristina Siligardi y a la dott.ssa Consuelo Mugoni por permitirme trabajar en las instalaciones del DIF en la Università degli studio di Modena e Reggio Emilia y por su ayuda tanto en el proyecto como para acoplarme a la vida italiana.

Por último, agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante la maestría y a la Fundación UANL por el apoyo económico durante mi estancia de investigación.

Jesús Pérez

## Resumen

**Jesús Abraham Pérez Casas**

**Fecha de graduación: diciembre 2018**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Título de Tesis:** Uso de la ceniza de bagazo de caña de azúcar como fuente de óxido de silicio para síntesis de materiales vitrocerámicos con aplicaciones en la construcción.

**Número de páginas:** 80

**Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables.**

**Área de estudio:** Procesos Sustentables.

El residuo obtenido denominado ceniza de bagazo de caña de azúcar (CBC), es un residuo rico en óxidos inorgánicos principalmente óxido de silicio, y que actualmente no se le da utilidad, siendo el destino final de este producto, el confinamiento en montículos al aire libre. El alto contenido de óxido de silicio (82.13%) presente en la CBC, sugiere la capacidad de este residuo para su empleo en la síntesis de materiales vitrocerámicos; reduciendo de esta manera, el impacto ambiental derivado de la extracción de la materia prima para la industria cerámica.

El vitrocerámico es sintetizado mediante el método tradicional, el cual consiste en la síntesis de un vidrio precursor al cual posteriormente se le realiza un tratamiento térmico de cristalización. La composición empleada para la síntesis del vidrio precursor se estableció en 82.5 % de CBC, 12.5 % de óxido de potasio ( $K_2O$ ) y 5 % de óxido de titanio ( $TiO_2$ ). El óxido de titanio y el óxido de potasio fueron empleados como agente nucleante y agente fundente respectivamente, en el proceso de síntesis. El vidrio precursor fue sintetizado mezclando la materia prima y empleando una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de 1475 °C.

El estudio del comportamiento térmico del vidrio precursor mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés), dio como resultado una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de 756 °C y una temperatura de cristalización ( $T_c$ ) de 920 °C. Las fases cristalinas en el material vitrocerámico fueron identificadas mediante Difracción de Rayos-X (DRX), encontrando la presencia de las fases augita ( $(Ca,Mg,Fe)_2(Si,Al)_2O_6$ ) y leucita ( $K(Si_2Al)O_6$ ). En la medición de las propiedades mecánicas del vitrocerámico se ha determinado el módulo de Young en un valor de 74 GPa, el módulo de corte en 32.70 GPa y el módulo de flexión en los 72 MPa. Exhibiendo este material propiedades mecánicas muy similares al mármol y granito, materiales empleados actualmente en la industria de la construcción.

Firma del asesor: \_\_\_\_\_

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez

# Índice

Capítulo 1	Introducción.....	1
1.1	Vidrios y vitrocerámicos.....	1
1.2	Panorama de la industria azucarera y cerámica en México.....	5
1.3	Residuos agroindustriales.....	8
1.4	Un nuevo recurso para la industria cerámica.....	10
Capítulo 2	Antecedentes.....	12
Capítulo 3	Hipótesis, objetivos, metas y aportación científica.....	18
3.1	Hipótesis.....	18
3.2	Objetivos.....	19
3.2.1	Objetivo general.....	19
3.2.2	Objetivos específicos.....	19
3.3	Metas.....	20
3.3.1	Metas personales.....	20
3.3.2	Metas del proyecto.....	20
3.4	Aportación científica.....	21
Capítulo 4	Metodología.....	22
4.1	Tratamiento térmico y caracterización de la Ceniza de Bagazo de Caña de azúcar (CBC).....	23
4.2	Síntesis del vidrio precursor.....	25
4.3	Síntesis y caracterización del material vitrocerámico FN 12.5-5.....	28
4.3.1	Módulo de Young, módulo de corte y coeficiente de Poisson.....	30
4.3.2	Módulo de flexión.....	32
4.3.4	Micro dureza Vickers.....	34
4.3.5	Resistencia química vitrocerámico FN 12.5-5.....	34
	Disposición de residuos.....	36
Capítulo 5	Resultados y discusiones.....	37
5.1	Caracterización de la CBC.....	37
5.1.1	Análisis elemental.....	37
5.1.2	Fluorescencia de rayos-X (FRX).....	39
5.2	Caracterización del vidrio precursor.....	42
5.2.1	Difracción de rayos-X (DRX).....	42
5.3	Calorimetría diferencial de barrido (CDB).....	55

5.4 Caracterización de material vitrocerámico.....	56
5.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB). ....	56
5.4.2 Difracción de rayos-X material vitrocerámico FN 12.5-5.....	63
5.4.3 Propiedades mecánicas del vitrocerámico FN 12.5-5. ....	66
5.5 Resistencia al ataque químico.....	72
Capítulo 6 Conclusiones. ....	74
Capítulo 7 Referencias bibliográficas. ....	77

## Índice de tablas.

Tabla 1 Composición de la CBC obtenida en Brasil.....	16
Tabla 2 Lotes de fusión utilizados durante la síntesis del vidrio precursor.....	25
Tabla 3 Parámetros empleados durante la prueba de resistencia al ataque químico. ....	36
Tabla 4 Contenido de elementos volátiles en la CBC previo a la calcinación.....	38
Tabla 5 Contenido de elementos volátiles en la CBC tras la calcinación. ....	39
Tabla 6 Composición de la CBC determinados por FRX.....	40
Tabla 7 Composición de un vidrio comercial sódico cálcico. ....	40
Tabla 8 Composiciones empleadas para la obtención del material vitrocerámico, las composiciones están reportadas en % peso. ....	53
Tabla 9 Composición en %mol para cada sitio indicado en la micrografía de la figura 22.	61
Tabla 10 Composición en % atómico para la micrografía de la figura 23. ....	63
Tabla 11 Características físicas y condiciones de síntesis para las probetas para la prueba de sonido. ....	67
Tabla 12 Resultados de propiedades mecánicas obtenidos a través de la prueba de sonido.....	67
Tabla 13 Resultados del módulo de flexión para la figura 28. ....	68
Tabla 14 Resultados del módulo de flexión para la figura 29. ....	69
Tabla 15 Comparación de propiedades mecánicas con otros materiales empleados en la industria de la construcción. ....	71
Tabla 16 Resultados del ensayo de resistencia al ataque químico, para la nomenclatura, N refiere a medio neutro, Alc al medio alcalino y Ac al medio ácido. ....	72

## Índice de figuras.

Figura 1 Transición de fase vítrea a) a un estado vitrocerámico c).....	4
Figura 2 Producción en el año 2015 y producción esperada para el año 2025 de los principales países productores de azúcar en millones de toneladas <sup>4</sup> .....	6
Figura 3 Máquina universal utilizada en el ensayo de módulo de flexión.....	33
Figura 4 Aspecto de la CBC previo a la calcinación, es posible observar formaciones similares a la fibra.....	38
Figura 5 Aspecto de la CBC después del proceso de calcinación.....	39
Figura 6 Patrones de DRX para los vidrios con composición de 6% de fundente.....	43
Figura 7 Vidrio de composición CoFV 6-10, la viscosidad es tan elevada que el vidrio difícilmente fluyó por el crisol.....	44
Figura 8 Difractograma para los vidrios con composición de fundente del 10%. ..	45
Figura 9 Vidrios con 10% de fundente después de haber realizado el tratamiento de cristalización.....	46
Figura 10 Difractograma para los vidrios con composición de 10% fundente, después de un tratamiento térmico a 1030 °C durante 2 horas.....	47
Figura 11 Difractograma para los vidrios con composición 15% de fundente.....	48
Figura 12 Difractogramas para el vidrio con 15% de fundente después de tratamiento térmico a 1030 °C durante 2 horas.....	49
Figura 13 Difractograma para el vidrio CoFN 15-5 antes y después del tratamiento térmico a 1030 °C durante 2 horas.....	50
Figura 14 Vidrio CoFN 15-5 previo al tratamiento térmico.....	51
Figura 15 Vitrocerámico CoFN 15-5 VC obtenido tras el tratamiento térmico.....	51
Figura 16 Difractograma para el vitrocerámico CoFN 15-5 VC.....	52
Figura 17 Vitrocerámicos sintetizados bajo diferentes composiciones de fundente y nucleante.....	54
Figura 18 Calorimetría diferencial de barrido para el vidrio CoFN 12.5-5.....	55
Figura 19 Micrografías para el vitrocerámico CoFVN 15-5-2 con un tratamiento térmico de 2 horas.....	57
Figura 20 Micrografía para el vitrocerámico CoFVN 15-5-2 con un tratamiento térmico por 4 horas.....	58
Figura 21 Micrografías del vitrocerámico CoFN 15-5.....	59
Figura 22 Micrografía para el material CoFN 12.5-5 tratado a 920 °C por 8 horas.....	61
Figura 23 Micrografía para el material CoFN 12.5-5 con un tratamiento térmico a 1030 °C durante 8 horas.....	62
Figura 24 Difractograma para los vitrocerámicos CoFN 12.5-5.....	64
Figura 25 Difractograma para el vitrocerámico CoFN 12.5-5.....	65
Figura 26 Materiales vitrocerámicos CoFN 12.5-5 sintetizados bajo diferente tratamiento térmico.....	66
Figura 27 Probetas empleadas en la prueba del módulo de flexión.....	67
Figura 28 Módulo de flexión para la probeta sintetizada a 920 °C.....	68
Figura 29 Módulo de flexión para las probetas sintetizadas a 1030 °C.....	69

## Índice de ecuaciones.

Ecuación 1 Velocidad de onda ( $V_P$ ) en términos del módulo de Young ( $E$ ) y el coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) donde $\rho$ es la densidad del material. ....	32
Ecuación 2 Relación entre frecuencia ( $f$ ) con velocidad de onda ( $V_P$ ) y longitud de onda ( $\lambda$ ). ....	32
Ecuación 3 Módulo de Young ( $E$ ) en función del módulo de corte ( $G$ ) y el coeficiente de Poisson ( $\nu$ ). ....	32

# Capítulo 1

## Introducción.

### 1.1 Vidrios y vitrocerámicos.

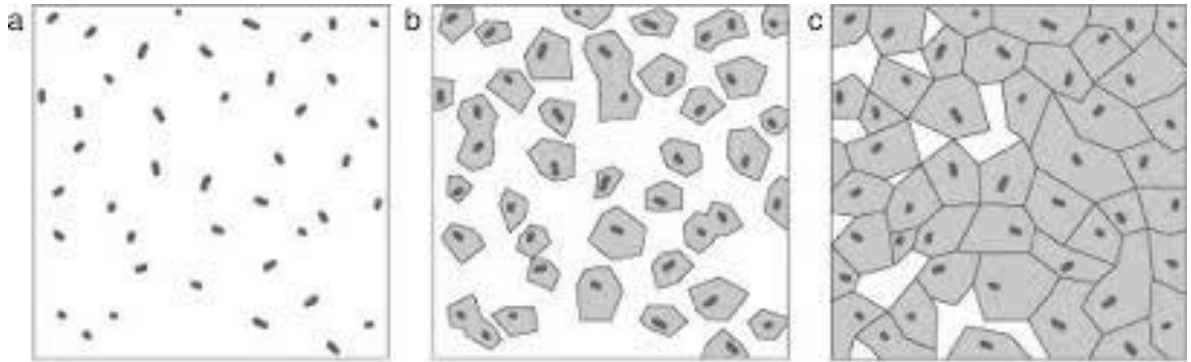
Los vidrios forman un grupo particular entre los materiales, el estado vítreo consiste en un estado metaestable, es decir, se encuentra en un punto de equilibrio en el cual, perturbaciones como las ocasionadas por la temperatura, pueden causar que el material pase a un estado con una mayor estabilidad, como líquido o sólido cristalino. Un vidrio es obtenido cuando un cuerpo cristalino previamente fundido es enfriado súbitamente sobrepasando el punto de fusión, evitando la formación de cristales, obteniendo un líquido subenfriado el cual es denominado vidrio<sup>1</sup>.

Los vidrios son silicatos no cristalinos y por lo tanto presentan isotropía, sus propiedades no presentan variación, independientemente del lugar donde sean medidas. En su composición contienen otros tipos de óxidos como óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), mismos que influyen en sus características y propiedades físicas. La adición de óxidos en el vidrio depende principalmente para su aplicación, los vidrios comerciales, utilizados en ventanas, envases y vasos, son vidrios sódicos cálcicos, elaborados con arena de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) y óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ )<sup>1</sup>. En las actividades humanas actuales, es inevitable la generación de residuos, los cuales pueden contener en diferente proporción los óxidos necesarios para la síntesis de un material vítreo. Los principales residuos estudiados para la síntesis de vidrios y cerámicos son las cenizas volantes, la ceniza de cascarilla de arroz, la ceniza de bagazo de caña de azúcar y las escorias metálicas<sup>2-4</sup>.

Un ejemplo de vidrio con una aplicación específica es el utilizado para la elaboración de material de laboratorio, el cual es vidrio de borosilicato ( $\text{Na}_2\text{O}$ - $(\text{K}_2\text{O})\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )<sup>5</sup>, lo cual da cualidades refractarias al material, principalmente la disminución del coeficiente de dilatación térmica, haciendo de este vidrio más resistente al choque térmico<sup>1</sup>; Así los óxidos que conformen la mezcla de fusión proporcionan diferentes propiedades al vidrio resultante, en este trabajo se estudia la propiedad que tienen los vidrios para formar fases cristalinas, dando origen a un compuesto denominado vitrocerámico.

La adición de fundentes, comúnmente óxidos alcalinos, depende de la materia prima utilizada para la síntesis del vidrio, empleo de cenizas procedentes de fuentes variables, como son los residuos, requieren la adición de óxidos fundentes, esto debido al contenido de óxidos de alto punto de fusión, como el óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )<sup>3</sup>. El mecanismo por el cual los óxidos alcalinos disminuyen la temperatura de fusión, es el principio de la disolución, los óxidos alcalinos presentan un bajo punto de fusión, al fundirse primero en el lote de fusión, permiten que el resto de los óxidos se disuelvan en ellos<sup>1</sup>.

La mayoría de los vidrios pueden ser sometidos a un proceso de alta temperatura denominado desvitrificación, este es un tratamiento térmico secundario realizado posterior al recocido del vidrio, mediante el cual los vidrios pasan de un estado amorfo a un estado en que coexisten las fases vítrea y cristalina, denominado vitrocerámico, materiales de grano fino y libres de esfuerzos residuales<sup>6</sup> (Figura1)<sup>7</sup>. El proceso de desvitrificación consiste en dos etapas, la primera es la nucleación o la formación de las regiones en las cuales los granos cristalinos comenzarán a crecer y la segunda etapa que consiste en una cristalización controlada donde los granos se desarrollan hasta un punto en donde las fases vítreas y cristalinas se estabilizan. Este proceso se lleva a cabo de manera práctica con un control sobre la temperatura y el tiempo de cristalización, así como la concentración de óxidos nucleantes en la mezcla de fusión<sup>6,8</sup>.



*Figura 1 Transición de fase vítrea a) a un estado vitrocerámico c).*

Existen vidrios que presentan una gran estabilidad e impiden la cristalización con un tratamiento térmico de desvitrificación, en estos casos para la formación de un vitrocerámico se requiere la adición de un óxido adicional que promueva la nucleación del grano, denominados agentes u óxidos nucleantes los cuales generan zonas, denominadas núcleos de cristalización, en donde los cristales crecen formando redes de fases cristalinas, el óxido nucleante comúnmente es utilizado el  $\text{TiO}_2$ <sup>6</sup>.

Entre las características principales de los materiales vitrocerámicos se encuentran el poseer un coeficiente de dilatación térmica pequeño, una resistencia mecánica mayor debido al clivaje, propiedad de las vitrocerámicas que consiste en la tendencia de separarse de los planos cristalográficos definidos, conduciendo a la desviación y astille de las fracturas, impidiendo su propagación a través de los materiales cristalinos<sup>4</sup>. A su vez cuentan con una conductividad significativamente elevada, estas propiedades están sujetas a la o las fases cristalinas formadas en la red vítrea, así como también ser de fácil

elaboración. Siendo estos materiales utilizables para la fabricación de artículos de cocina para utilizar en hornos, aislantes y como sustratos en placas de circuitos integrados<sup>6</sup>. Las aplicaciones de los vitrocerámicos se extienden a la industria de la construcción, en donde la empresa Neopariés de Nippon electric glass, sintetiza lozas para piso y pared, empleando un vitrocerámico de wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), las losas, con apariencia similar a la del mármol, poseen una mayor tenacidad y propiedades mecánicas superiores al mármol y granito, destacando su módulo de corte, propiedad que le da ventaja como material antisísmico<sup>9</sup>.

## 1.2 Panorama de la industria azucarera y cerámica en México.

La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO por sus siglas en inglés) divide la producción de azúcar de acuerdo con los principales cultivos desde los cuales ésta puede ser extraída, estos cultivos son la caña de azúcar y la remolacha o betabel dulce<sup>10</sup>. En la figura 2 se muestra la tendencia desde el año 2015 hasta el año 2025 para la producción de azúcar. México es uno de los principales productores de azúcar de caña a nivel mundial ocupando el quinto lugar con una producción de alrededor de 5.20 millones de toneladas métricas al año<sup>10</sup>. Siendo Veracruz el estado con una mayor producción contando con un total de 22 ingenios azucareros que producen el 36% de la producción anual; para el año 2025 se

espera un ligero incremento en la producción azucarera de México con un pronóstico a 5.30 millones de toneladas métricas<sup>11</sup>.

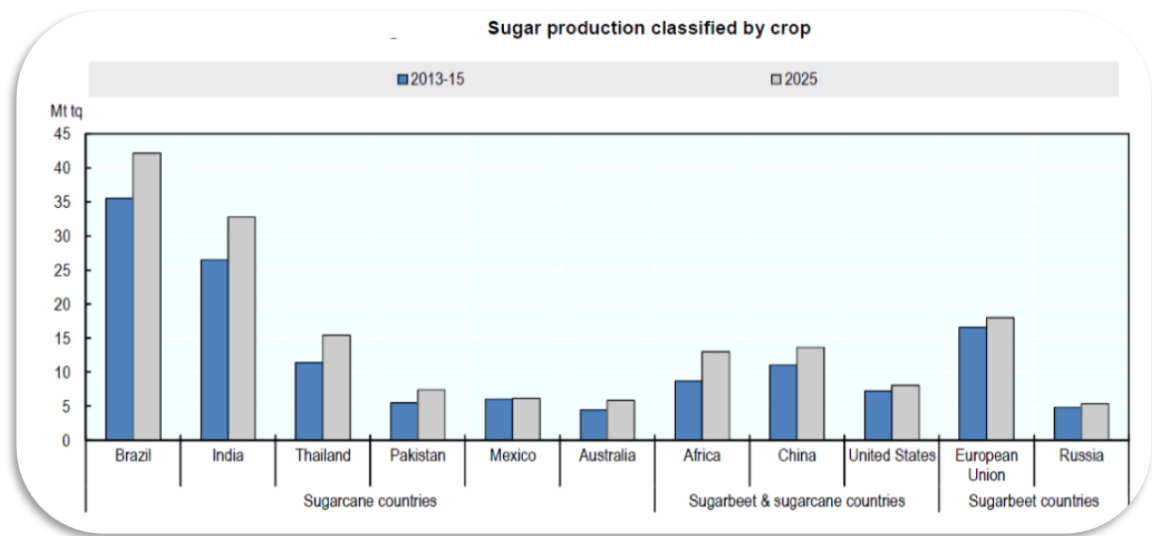


Figura 2 Producción en el año 2015 y producción esperada para el año 2025 de los principales países productores de azúcar en millones de toneladas<sup>10</sup>.

La Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación (SAGARPA) reporta una producción de aproximadamente media tonelada de bagazo por tonelada de caña de azúcar procesada, conteniendo el bagazo alrededor de 500 litros de agua por tonelada y aproximadamente un 2.4% de material inorgánico. Después de ser usado como combustible en las calderas, el residuo remanente consta principalmente de carbón y ceniza inorgánica en una composición aproximada de 26 y 74% respectivamente. Tras ser calcinada para eliminar el resto de carbón la ceniza resultante es rica en SiO<sub>2</sub> y otros óxidos que permiten su utilización como materia prima para la producción materiales vítreos, cerámicos o vitrocerámicos<sup>11</sup>

La industria cerámica en México está focalizada principalmente en la elaboración de materiales para su aplicación en la construcción tales como losetas y ladrillos. La elaboración de vidrios se centra en el vidrio, plano utilizado comúnmente para ventanas y espejos, sin embargo, también se encuentra la producción de vidrio especializado como el vidrio de borosilicato para material refractario y vidrios ópticos empleados para la elaboración de lentes, ambos vidrios son ampliamente utilizados en los laboratorios químicos. La industria vitrocerámica, por otro lado, se enfoca en la producción de electrodomésticos.

La materia prima para la industria de la cerámica, vidrio y vitrocerámicas proviene principalmente de canteras las cuales causan un daño irreparable al medio ambiente. En el año 2015 en México, fue reportada la extracción de más de 362 millones de toneladas de material inorgánico, del cual solo cerca del 50% es de utilidad por la industria de la cerámica en la elaboración de losas, tejas, vidrio, piezas decorativas, etc. El otro 50% lo componen metales empleados en construcción, joyería y electrónica<sup>12</sup>.

La extracción de materia prima para su uso en la industria cerámica supone un impacto ambiental a gran escala, por un lado, se encuentra la contaminación del aire por la emisión de partículas, principalmente carbonatos, silicatos y metales que quedan suspendidos tras la detonación de explosivos en la obtención de minerales y por otro lado, conlleva la degradación de los suelos, sin mencionar la destrucción de los ecosistemas para el establecimiento de nuevas canteras derivando en la desaparición de plantas y animales, un ejemplo es la cantera “El Crucero” en San Luis Potosí en 2003, en la cual, para su

operación en un ecosistema de apariencia desértica fueron comprometidas 22 especies de plantas y 19 de animales, entre ellas el halcón peregrino, especie en peligro de extinción<sup>13</sup>.

### 1.3 Residuos agroindustriales.

Un residuo agroindustrial es aquel que proviene de la extracción u obtención de bienes derivados de fuentes agrícolas. Con el constante incremento de la población, la demanda de productos como semillas, harinas, zumos, alcohol y azúcar se ha visto afectada presentando una tendencia a incrementar en los siguientes años y con ellos la generación de residuos. La mayoría de los residuos provenientes de la industria agrícola generalmente son fácilmente degradables por el ambiente pues consisten principalmente en cascaras o pulpa no utilizada, sin embargo, existen residuos fibrosos ricos en lignina y lignocelulosa los cuales suponen un problema para el ambiente, debido a su lenta degradación por procesos biológicos, pudiendo tardar hasta dos años su degradación inoculando el suelo con hongos capaces de digerirla<sup>14</sup>, impidiendo así el transporte de nutrientes al suelo, provocando una zona de desertificación<sup>15</sup>.

Otros problemas generados por los residuos agroindustriales son aquellos derivados de fuentes antropogénicas, esto cuando tras la acumulación de residuos, los trabajadores de las agroindustrias realizan prácticas como la quema descontrolada que libera gases nocivos al ambiente, de manera similar,

cuando estos residuos comienzan su lento proceso de descomposición, son liberadas al ambiente de manera poco significativa sustancias las cuales desprenden olores desagradables y que además pueden poner en riesgo a la flora y fauna nativa del lugar de confinamiento<sup>15</sup>, para ambos casos, las sustancias liberadas al ambiente además de CO y CO<sub>2</sub> provenientes de la combustión, se encuentran compuestos aromáticos, aldehídos, metanol y ácidos carboxílicos, capaces de causar irritación en vías aéreas y mutaciones a los organismos cercanos a la fuente de emisión<sup>14,15</sup>.

Debido al impacto ambiental que supone esta contaminación se han presentado propuestas para mitigarla. Las propuestas han sido, entre las más destacables, el uso de dichos desechos como combustible para procesos posteriores, la utilización de residuos fibrosos para la producción de papel o bien, el empleo de estos para fabricar polímeros y biomasas<sup>16-18</sup>. Sin embargo, muchos de estos residuos están constituidos por una cantidad considerable de material inorgánico, principalmente óxido de silicio, como es el caso del bagazo de caña de azúcar y la cascarilla de arroz, dificultando su empleo en las alternativas presentadas anteriormente, donde es preferible tener la mayor cantidad de material orgánico para la síntesis de polímeros, así como para asegurar un mayor poder calorífico para las biomasas<sup>17,18,19</sup>.

Desde 2009 surgió la propuesta para el empleo de residuos con alto contenido de material inorgánico en sus cenizas, con el propósito de emplearlos como materia prima para producción de materiales vítreos, cerámicos y vitrocerámicos, para ser utilizados como materiales de construcción<sup>17</sup>.

#### 1.4 Un nuevo recurso para la industria cerámica.

Algunos de los residuos agroindustriales ricos en compuestos inorgánicos pueden ser usados como materia prima para la producción de materiales cerámicos, siempre y cuando en su composición predomine la presencia de  $\text{SiO}_2$ <sup>3</sup>. El bagazo de caña es el residuo de la industria azucarera y comúnmente es utilizado como combustible en las calderas en las fábricas azucareras para producir vapor con el cual generar electricidad para el proceso de extracción de azúcar y posteriormente la ceniza resultante es desechada. Se ha planteado el uso de esta ceniza como fertilizante, sin embargo, por su naturaleza su composición es variable y puede contener compuestos los cuales son absorbidos por los cultivos y son nocivos para el ser humano, entre ellos metales como cadmio y plomo, cuya concentración no puede ser controlada por lote de ceniza obtenida<sup>18</sup>.

Para su empleo como materia prima de la industria cerámica, la ceniza de bagazo de caña de azúcar debe ser calcinada para eliminar los residuos orgánicos, así como restos de cloro, sulfatos y otros compuestos volátiles, esto para evitar la contaminación por carbón o la formación de burbujas en los productos terminados. Actualmente la ceniza de bagazo de caña de azúcar se emplea como aditivo para el cemento o para la fabricación de ladrillos ligeros por lo que defectos como las burbujas incrementan la capacidad de absorción de agua, comprometiendo la integridad del material<sup>20</sup>.

El empleo de la ceniza de bagazo de caña que es desechada de la industria azucarera, en la industria cerámica, implica beneficio en múltiples aspectos, por un lado, se cambiará el empleo de materia prima extraída de los suelos por un recurso proveniente de otro renovable evitando la degradación de suelos y la destrucción de ecosistemas, utilizando un residuo previniendo su acumulación, así como su mala disposición.

## Capítulo 2

### Antecedentes.

El empleo de residuos agroindustriales como fuente de materia prima para la industria cerámica ha tomado un amplio campo de desarrollo en los últimos años, debido al alto contenido de sílice que estos residuos poseen<sup>21</sup>.

Trabajos como el de *Kazmi Syed y col.*<sup>2</sup> reportan la elaboración de un ladrillo de arcilla adicionando ceniza de cascara de arroz y de bagazo de caña como aditivo modificador de propiedades. Los resultados de adicionar estas cenizas a la arcilla mostraron un incremento en la cantidad de óxido de silicio y una disminución de peso, esto debido al incremento de la presencia de poros.

Derivado de estos poros la fuerza de compresión y el módulo de elasticidad de los ladrillos se vieron disminuidos; mientras que la capacidad de absorción de agua por parte de los ladrillos se incrementó considerablemente, propiedad que resulta desfavorable para los materiales con aplicación en la industria de la construcción. La absorción de agua supone un rápido deterioro en el material, esto debido a que al absorber el agua ésta se queda contenida dentro del material, si este material se usa en una región en donde las temperaturas fácilmente llegan a los 0 ° C, el agua contenida en los poros se expandiría provocando la fractura del material.

Como objeto de interés está el desarrollo de vidrios y materiales vitrocerámicos haciendo uso de CBC como fuente de sílice. La composición de la CBC depende en gran medida al tratamiento térmico previo a su empleo. Según *Sultana y col.*<sup>20</sup>, una mayor temperatura de calcinación reduce el contenido de carbono en la CBC sin mostrar una alteración significativa en el tamaño de partícula del resto de los componentes. Además, reportaron una reducción del 97% del carbón a temperaturas de 1000 ° C y del 94% a 900 ° C calcinando durante 2 horas. A su vez, mediante difracción de rayos-X (DRX) se reporta que el componente predominante de la CBC es el óxido de silicio en distintas fases cristalinas, tras la calcinación en un rango de temperaturas de 400 a 600 ° C se presenta en forma de cuarzo y cristobalita, y después de los 800 ° C la cristalización en la CBC se incrementa mostrando altas intensidades en el espectro correspondiente al aluminosilicato sillimanita ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ ) y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). El conocimiento de las fases cristalinas en la CBC, aporta información sobre el

punto de fusión posible para el material, a su vez, estas fases pueden no ser disueltas por el óxido fundente, permaneciendo en el vidrio precursor del material vitrocerámico y de este modo actuar como puntos de nucleación.

Análisis realizados sobre la composición de la CBC<sup>2,3,9,10,11,16</sup>, han mostrado un contenido de óxido de silicio en un rango de entre 60.0 a 90.0%, y de otros óxidos metálicos modificadores de red vítrea y estabilizantes, como K<sub>2</sub>O y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente; presentes en cantidades cercanas al 6.0%. Demostrando la capacidad de la CBC como materia prima para la producción de materiales vitrocerámicos.

En 2009 *Teixeira, R.S. y col.*<sup>3,23,24</sup> Trabajaron con la cristalización de un vidrio de SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O y CaO utilizando carbonatos de sodio y calcio como fuente de los respectivos óxidos y CBC como fuente de óxido de silicio, empleando una composición de 49.1% de ceniza, 45.8% de CaO y 5% de Na<sub>2</sub>O. Las temperaturas de transición vítrea (T<sub>g</sub>) y de cristalización (T<sub>c</sub>) fueron obtenidas mediante un análisis térmico diferencial (ATD) resultando en una T<sub>g</sub> de aproximadamente 710 ° C y la T<sub>c</sub> en un rango entre 830 a 970 ° C. El procedimiento para la síntesis del material vitrocerámico consistió en el vaciado del vidrio en agua para producir una frita, la cual sería molida, prensada y sinterizada para obtener un monolito, el cual fue tratado térmicamente para ser cristalizado. En el proceso de cristalización a diferentes temperaturas se observó la formación de rankinita (Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>) y de aluminosilicato de calcio (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>), al incrementar la temperatura de cristalización observaron que la rankinita actuaba como una fase precursora para la wollastonita y que el

aluminosilicato de calcio se descompone dando lugar a gehlenita ( $\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{AlSi}))\text{O}_7$ ) y a silicato de sodio-calcio ( $\text{Na}_2\text{CaSi}_3\text{O}_8$ ), el vitrocerámico obtenido fue evaluada su dureza dando como resultado un valor de 55 GPa que corresponde a un 6 en la escala de Mohs.

*Teixeira, R.S. y col.*<sup>3</sup> desarrollaron un material vitrocerámico empleando CBC como una de las materias primas. Las mezclas empleadas para la elaboración del vidrio tuvieron composiciones equivalentes de CBC y piedra caliza, como fuente de calcio, (45-45% y 40-50%) con un adición del 10% en peso de carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) como agente fundente. Sometiendo posteriormente el vidrio a un tratamiento térmico a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea y a la temperatura de cristalización (770 a 1010 ° C) para obtener el material vitrocerámico.

Otra de las investigaciones de *Teixeira, R.S. y col.*<sup>23</sup>, trata sobre la caracterización de un material vitrocerámico producido con CBC adicionada con cantidades diferentes de CaO y  $\text{Na}_2\text{O}$ . La mezcla empleada fue CBC 50%, CaO 45% y  $\text{Na}_2\text{O}$  5% en este trabajo se presenta la composición de la CBC utilizada (Tabla 1). El material resultante presentó una apariencia similar a la del mármol con una coloración café verdoso. El estudio de DRX reportado, presenta una predominancia de la fase cristalina wollastonita (con una fracción de 0.6 de acuerdo al método de Rietveld), y una fase correspondiente a vidrio de silicato amorfo (con una fracción de 0.4).

*Tabla 1 Composición de la CBC obtenida en Brasil.*

<b>Wt. %</b>	<b>CBC</b>
K <sub>2</sub> O	2.04
CaO	0.67
MgO	1.56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.46
SiO <sub>2</sub>	91.53
TiO <sub>2</sub>	0.23
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.91
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.50

El alto contenido de SiO<sub>2</sub> en la CBC, reportado por Teixeira en sus estudios, en conjunto con la adición de caliza que básicamente esta compuesta de carbonato de calcio CaCO<sub>3</sub> y en pequeñas proporciones de óxido de magnesio MgCO<sub>3</sub> para compensar el déficit de estos óxidos en la CBC, hace posible el empleo de este residuo como materia prima para la síntesis de vidrios, los cuales son posibles de cristalizar para generar un vitrocerámico de wollastonita.

El vitrocerámico de wollastonita, sintetizado por Teixeira es similar al empleado por la empresa Neopairés, para la producción de lozas empleadas en la industria de la construcción. El atractivo de los vitrocerámicos en la industria de la construcción radica en la baja o nula porosidad que estos poseen, lo que previene la absorción de agua, su fácil elaboración, ya que pueden ser obtenidos mediante el proceso de síntesis y cristalización vítrea y su módulo de corte superior a los 25 GPa, en comparación con los 20 GPa del concreto armado,

haciendo de este material vitrocerámico, una alternativa viable para la construcción de estructuras sismorresistentes.

Lu, Jinshan y *col.*<sup>25</sup> Estudiaron el empleo de otros residuos como las cenizas volantes y vidrio de desecho para la síntesis de materiales vitrocerámicos, obteniendo un vidrio altamente viscoso capaz de cristalizar una temperatura de 1000 °C, la fase obtenida fue identificada como augita por medio de difracción de rayos-X y confirmada mediante un estudio de microscopía electrónica de barrido, fue evaluado el módulo de flexión por medio de la prueba de tres puntas, con un valor de 78 MPa. El inconveniente del empleo de la ceniza volante para la síntesis de vidrios y vitrocerámicos radica en el alto contenido de  $Al_2O_3$ , llegando a un 32.70% de la composición total de la ceniza volante, el efecto del óxido de aluminio es el incremento la temperatura de fusión, motivo por el cual fue necesaria la adición de vidrio de desecho en una composición de hasta el 70%. El módulo de flexión hace posible el uso de este material para la síntesis de tejas y lozas para pisos, actualmente no se ha encontrado un uso definido para los vitrocerámicos de augita.

En las investigaciones de ambos grupos de trabajo (Teixeira y Lu), es destacable las bajas proporciones de ceniza empleadas en la síntesis del vitrocerámico, lo cual es un área de oportunidad y motivo principal de este proyecto.

## Capítulo 3

Hipótesis, objetivos, metas y aportación científica.

### 3.1 Hipótesis.

El uso de la ceniza de bagazo de caña de azúcar como materia prima principal por su alto contenido de óxido de silicio, podrá ser utilizada en la síntesis de un material vitrocerámico con buenas propiedades mecánicas para su aplicación como material de construcción.

## 3.2 Objetivos.

### 3.2.1 Objetivo general.

Síntesis y caracterización de un material vitrocerámico con aplicación como material de construcción, empleando como materia prima principal la ceniza de bagazo de caña de azúcar.

### 3.2.2 Objetivos específicos.

- Caracterizar la ceniza para determinar su contenido de carbono y su contenido de materia inorgánica.
- Sintetizar el vidrio precursor.
- Determinar la cristalinidad y el comportamiento térmico del vidrio precursor.
- Sintetizar el material vitrocerámico a distintas condiciones de temperatura, rampa de calentamiento y tiempo de desvitrificación.

- Caracterizar el material vitrocerámico realizando pruebas de fluorescencia y difracción de rayos-X, análisis térmico y pruebas mecánicas.

### 3.3 Metas.

#### 3.3.1 Metas personales.

- Aprobación del proyecto de tesis.
- Estancia en la Università degli studi di Modena e Reggio Emilia para la caracterización del material.
- Participación en un congreso internacional.
- Obtención del grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables.

#### 3.3.2 Metas del proyecto.

- Obtener un vidrio precursor con una presencia mínima de fases cristalinas, siendo lo ideal inferior al 5%.

- Conseguir la disminución de la temperatura de fusión del vidrio precursor.
- Sintetizar un material vitrocerámico capaz de ser usado en la industria de construcción, empleando un residuo agroindustrial.

### 3.4 Aportación científica

- La síntesis de un material vitrocerámico empleando la ceniza de bagazo de caña de azúcar como principal materia prima, en composiciones no menores del 80%, aprovechando su alto contenido de óxido de silicio.

## Capítulo 4

### Metodología.

Para la síntesis del vidrio precursor se empleó ceniza de bagazo de caña de azúcar proveniente del estado de Tamaulipas, México, como fuente de óxido de silicio. A su vez se emplearon otros óxidos para favorecer la obtención del vidrio y la posterior síntesis del material vitrocerámico, los reactivos empleados son carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ , Analytyka, grado reactivo) como agente fundente y óxido de titanio ( $TiO_2$ , Sigma-Aldrich, grado reactivo) como agente nucleante. Previo al uso del  $TiO_2$  se generaron lotes en cuya composición se utilizó ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) (Jalmek, grado reactivo) como fuente de óxido de boro ( $B_2O_3$ ), esto con el propósito de disminuir el punto de fusión y facilitar la

obtención del vidrio precursor, sin embargo el  $B_2O_3$  es un óxido formador de red vítrea por lo que su uso imposibilitaba la síntesis del material vitrocerámico, motivo por el cual se decidió no hacer uso de él en etapas posteriores del proyecto<sup>1</sup>.

#### 4.1 Tratamiento térmico y caracterización de la Ceniza de Bagazo de Caña de azúcar (CBC).

La ceniza es obtenida de los ingenios azucareros del sur de Tamaulipas, México, al provenir de las calderas de la misma industria azucarera, la ceniza está constituida por un polvo negro, resultado de la presencia de carbón además de restos de fibra. Para fines del proyecto a esta ceniza se le denominará “ceniza cruda”.

Previo a la metodología de síntesis fue necesaria la caracterización de la materia prima a utilizar principalmente la CBC, si bien de trabajos anteriores se conocía una composición de la CBC, cabe destacar que dichos trabajos fueron realizados principalmente en Brasil. Dada la variación en la composición del suelo, resulta difícil esperar que la composición de la materia prima se conserve.

Para eliminar el carbón en la ceniza, ésta fue colocada en crisoles de alúmina e introducidos en un horno eléctrico (Carbolite, modelo CWF-1300 Laboratorio de materiales III, EGC, FCQ, UANL) para realizarle un tratamiento térmico de calcinación a temperaturas de 900 °C por periodos de dos horas,

tomando en cuenta lo reportado por *Sultana y col.*<sup>20</sup>. Pasado el periodo de calcinación el resultado es una ceniza de color amarillo claro con un aspecto similar a la arena, esta ceniza será denominada “ceniza mineral”.

Para determinar la composición de la ceniza mineral esta fue caracterizada por medio de Fluorescencia de Rayos-X (FRX) (Panalytical, modelo EPSILON3 Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción, IIC. FIC, UANL).

La fluorescencia de rayos-X es una técnica instrumental que cuantifica los elementos presentes en determinada muestra, empleando, como su nombre lo indica, rayos-X. Estos rayos denominados rayos-X primarios, llegan a incidir electrones internos los cuales son desplazados de su orbital dejando una vacancia en su lugar, un electrón de un nivel superior de energía desciende hacia el nivel donde se generó la vacancia liberando radiación o rayos-X secundarios en el proceso, esta radiación emitida es característica de cada elemento y de esta manera es posible determinar su presencia en la muestra. El inconveniente de esta técnica es que no es posible la cuantificación de elementos de bajo peso molecular, su límite de detección se ubica en el magnesio. Esta es una técnica no destructiva, por lo que permite el empleo del material después de haberla realizado<sup>26</sup>.

La eliminación del carbón contenido en la ceniza en la calcinación fue cuantificada, tanto la ceniza cruda como la ceniza mineral fueron analizadas en un analizador elemental en el laboratorio de estudios profesionales en la facultad de ciencias químicas, este estudio da como resultado la cantidad de elementos

volátiles contenidos en las muestras. Este método de análisis requiere de una pequeña muestra de material la cual es colocada en una celda, la cámara de análisis se cierra y se inyecta una corriente de oxígeno, el material en el interior combustiona y los gases emitidos son colectados por un detector, el cual los identifica y cuantifica en proporción a la masa restante en la celda.

#### 4.2 Síntesis del vidrio precursor.

Conociendo la composición de la CBC se calcularon distintas mezclas, variando la proporción de los reactivos y la ceniza, procurando utilizar una composición mínima del 80% de CBC por lote de fusión, en la formulación de los lotes se consideró la composición del vidrio comercial, con el fin de asegurar que el lote era capaz de generar un vidrio.

Los lotes empleados están representados en la siguiente tabla, se empleó las connotaciones FV, FVN y FN, haciendo referencia a: *F fundente*, *V vitrificante* y *N nucleante*, seguida de sus respectivos porcentajes.

*Tabla 2 Lotes de fusión utilizados durante la síntesis del vidrio precursor.*

<i>Composición</i>	<i>CBC</i>	<i>K<sub>2</sub>O</i>	<i>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i>	<i>TiO<sub>2</sub></i>
<i>FVN 10-1-0</i>	89	10	1	0
<i>FVN 10-5-0</i>	85	10	5	0
<i>FVN 10-9-0</i>	81	10	9	0
<i>FVN 15-1-0</i>	84	15	1	0
<i>FVN 15-5-0</i>	80	15	5	0
<i>FVN 15-9-0</i>	76	15	9	0
<i>FVN 15-5-2</i>	78	15	5	2
<i>FVN 15-0-5</i>	80	15	0	5

La metodología de fusión fue dividida en dos etapas, la primera etapa consistió en el vaciado sobre placa de acero. El vidrio obtenido en esta etapa fue triturado hasta un tamaño de malla 100 y analizado mediante el estudio térmico de calorimetría diferencial de barrido determinando la posible temperatura de transición vítrea y de cristalización. La segunda etapa fue el vaciado del vidrio en moldes de grafito, uno con una geometría de prisma rectangular de dimensiones 6 x 3 x 2 cm, para la cuantificación del módulo de Young, módulo de corte, coeficiente de Poisson y módulo de flexión, el otro molde utilizado contaba con una geometría cilíndrica de diámetro 1.5 cm y alto 3 cm, los cilindros obtenidos fueron empleados para el ensayo de micro dureza.

Para la primera etapa, la ceniza, el carbonato de potasio y el óxido de titanio fueron pesados de acuerdo con las debidas composiciones en un lote de 50 g, posteriormente mezclados mediante agitación en un molino durante 5 minutos, para conseguir una composición homogénea y colocados en un crisol de alúmina dentro del horno de fusión (Thermo Scientific, modelo Lindberg Blue M Laboratorio de materiales III, EGC, FCQ, UANL). El proceso de fusión consistió en un paso, desde temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión a 1450 ° C tomando como referencia la temperatura de fusión del vidrio comercial, la temperatura fue mantenida durante 1 hora. El vidrio fue vaciado en una placa de acero, los fragmentos fueron colectados y molidos a mano en mortero de ágata, el polvo obtenido fue analizado mediante difracción de rayos X (DRX), desde 10

hasta 80 en  $2\theta$  con un barrido de 0.5 segundos con un paso 0.02 en  $2\theta$ , con el fin de asegurar la ausencia de fases cristalinas en el vidrio precursor y se realizó un análisis térmico de Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) (NETZSCH DSC 404, UNIMORE, IT) para conocer el comportamiento térmico del vidrio, refiriéndose así a las temperaturas de transición vítrea, temperatura de cristalización y la temperatura de fusión de la posible fase cristalina.

El ciclo térmico fue cambiado debido a la descomposición del carbonato de potasio que libera  $\text{CO}_2$  en el proceso. La liberación del  $\text{CO}_2$  en el proceso de fusión provoca una expansión en el vidrio, derivando en la formación de una burbuja en el tope del crisol y un posterior desbordamiento del vidrio al destruirse la burbuja. El ciclo térmico propuesto para evitar la formación de esta burbuja consiste en un ciclo de tres pasos, en el primero la temperatura es elevada desde temperatura ambiente hasta  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura de descomposición del carbonato de potasio, esta temperatura se mantuvo durante 1 hora. El segundo paso fue el incremento de la temperatura desde los  $900\text{ }^\circ\text{C}$  hasta los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  para dar oportunidad al  $\text{CO}_2$  de salir de la mezcla de fusión previo a la fusión, esta temperatura se mantuvo de igual manera durante 1 hora. El último paso fue el incremento de la temperatura desde los  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  hasta los  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura a la que la materia prima se funde y el vidrio es producido, el lote de fusión se mantiene a esta temperatura durante 2 horas para que los flujos convectivos generados dentro del crisol homogenicen las fases vítreas contenidas en su interior en un proceso de agitación térmica.

La segunda etapa del proceso de síntesis del vidrio precursor es muy similar a la primera, las principales diferencias son, en primera instancia, que el vaciado se realiza en un molde de grafito con una forma definida para las diferentes pruebas mecánicas: un molde con forma rectangular con dimensiones largo: 60 mm, ancho: 2 mm y alto: 4 mm, para la determinación del módulo de Young, módulo de corte y coeficiente de Poisson, un molde cilíndrico con un diámetro de 1.5 cm para el ensayo de micro dureza. La otra diferencia remarcable es el empleo de los resultados del CDB para realizar un proceso de recocido del vidrio, colocando la pieza de vidrio dentro de un horno precalentado a 720 ° C, el proceso de recocido fue de una duración de 30 minutos y es utilizado para reducir los esfuerzos residuales en el vidrio y de esta manera evitar que el mismo se fracture impredeciblemente.

#### 4.3 Síntesis y caracterización del material vitrocerámico FN 12.5-5.

Una vez obtenido el vidrio precursor estable, el siguiente paso es la síntesis del material vitrocerámico mediante el tratamiento térmico de desvitrificación.

El vidrio es colocado dentro de un horno (Carbolite, modelo CWF-1300 Laboratorio de materiales III, EGC, FCQ, UANL), en el que se lleva a cabo el proceso de cristalización. Éste procedimiento es realizado en un paso en el cual se lleva el material vítreo desde temperatura ambiente hasta 1030 ° C

permaneciendo en esta temperatura durante 8 horas a una rampa de 20 °C/min para no permitir el crecimiento de los granos obtener un tamaño de grano pequeño con un mejor empaquetamiento que asegure una mayor resistencia mecánica.

El material vítreo obtenido fue cortado de acuerdo con las diferentes pruebas mecánicas, la medida de las probetas para el ensayo de flexión fue obtenida del trabajo de *Lu, Jinshan y col.*<sup>25</sup>, las medidas de las probetas, así como los ensayos realizados, serán descritos en sus secciones correspondientes. Los fragmentos restantes de los cortes fueron colectados y molidos para realizar de difracción de rayos-X (SIEMENS, modelo D-5000, Laboratorio de materiales III, EGC, FCQ, UANL; X8-APEX – Bruker, UNIMORE, DIF; IT) y determinar las fases cristalinas en el material.

Los resultado del corte, es decir, los fragmentos grandes y planos inservibles para el estudio de propiedades mecánicas, fueron embebidos en resina epóxica, y posteriormente fueron pulidos hasta un obtener una superficie reflectiva cubiertos con una aleación de oro y paladio con el empleo de un equipo de deposición por vacío, para posteriormente ser analizados mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) (JEOL, modelo JSM-LV6510 Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción, IIC. FIC, UANL; Quanta-200, UNIMORE, It) para observar la morfología del material y comprobar la existencia de fases cristalinas en el mismo, así como para determinar el tamaño de grano y la disposición de las fases cristalinas.

#### 4.3.1 Módulo de Young, módulo de corte y coeficiente de Poisson.

El módulo de Young (E) se refiere a la medida de la resistencia de los materiales a ser deformados elásticamente cuando es aplicado un esfuerzo sobre el material, es posible medirlo con el ensayo de tracción en el cual una probeta de material es sometida a un esfuerzo en direcciones opuestas, gráficamente corresponde a la pendiente de la curva esfuerzo-deformación<sup>27</sup>.

En la industria de la construcción el módulo de Young es de suma importancia en el diseño de estructuras las cuales están sometidas constantemente a un estrés, ejemplo de ello un arco, en el cual existe siempre un esfuerzo de compresión-tracción sobre el material, el conocimiento de E permite conocer si el material se deformará de manera elástica o si el esfuerzo degradará el material permanentemente<sup>28</sup>.

El módulo de corte (G) se refiere a la medida de resistencia de un material al someterse a un esfuerzo cortante, esto es, suponiendo un material de geometría cúbica, al aplicarse un esfuerzo en un sentido a la cara superior, mientras que la cara inferior se ve sometida a un esfuerzo en sentido contrario.<sup>27</sup>

El módulo de corte tiene una amplia aplicación en materiales utilizados en la construcción, principalmente en zonas sísmicas, en donde los movimientos en el terreno ejercen un esfuerzo cortante sobre la estructura.<sup>9</sup>

El módulo de corte por su parte, sugiere a la capacidad de un material de estrecharse al someterse a esfuerzos de tensión, se mide en unidades de

longitud sobre unidades de longitud y proporciona una idea de la deformación plástica soportada por un material previa a su falla catastrófica.<sup>27</sup>

En este trabajo se espera que el módulo de Young, módulo de corte y coeficiente de Poisson del vitrocerámico sea de una magnitud igual o superior al de las piedras comúnmente usadas en la industria de construcción, granito, mármol y piedra caliza.

Para cuantificar estas tres magnitudes se realizó un ensayo para el cual vidrio fue vaciado en un molde de grafito de geometría rectangular con las siguientes dimensiones: largo 60 mm, ancho 20 mm y alto 40 mm, la probeta obtenida fue recocida a 720 ° C durante 2 horas y finalmente cristalizada durante 8 horas a 1030 ° C. Posterior a la cristalización la pieza fue cortada y desbastada hasta tener las dimensiones 50 mm de largo, 18 mm de ancho y 10 mm de alto.

La prueba para cuantificar estas tres propiedades mecánicas, se basa en la relación entre la velocidad en que las ondas de sonido se propagan a lo largo del material y las dimensiones de la probeta, así como su masa<sup>29</sup>; el módulo de Young (E) y el coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) están relacionados con la velocidad de onda de acuerdo con la Ecuación 1, la velocidad de onda es obtenida a partir de la frecuencia empleando la Ecuación 2, mientras que el módulo de corte (G) se obtiene por su relación con E (Ecuación 3)<sup>30</sup>. Experimentalmente, la probeta de dimensiones conocidas debe ser colocada sobre una serie de cilindros y golpeada con un pequeño martillo. El sonido producido por el golpe del martillo es recolectado por un micrófono el cual registra la señal en MHz, el equipo

empleado para la detección del sonido es un contador digital de frecuencia de alta definición Grindosonic Mk5, J.W. Lemmens (UNIMORE, IT).

$$V_P = \sqrt{\frac{E \times (1 - \nu)}{\rho \times (1 + \nu) \times (1 - 2\nu)}}$$

*Ecuación 1 Velocidad de onda ( $V_P$ ) en términos del módulo de Young ( $E$ ) y el coeficiente de Poisson ( $\nu$ ) donde  $\rho$  es la densidad del material.*

$$f = \frac{V_P}{\lambda}$$

*Ecuación 2 Relación entre frecuencia ( $f$ ) con velocidad de onda ( $V_P$ ) y longitud de onda ( $\lambda$ ).*

$$E = 2 \times G + (1 + \nu)$$

*Ecuación 3 Módulo de Young ( $E$ ) en función del módulo de corte ( $G$ ) y el coeficiente de Poisson ( $\nu$ ).*

#### 4.3.2 Módulo de flexión.

El módulo de flexión se refiere al esfuerzo soportado por un material generando una deflexión en el punto de carga, esta prueba se realiza sobre materiales quebradizos en los cuales no es posible realizar un ensayo de tensión, como es el caso de los cerámicos y brinda información sobre la carga soportada por el material previo a la falla catastrófica.

Para la determinación del módulo de flexión, la barra utilizada para la determinación del módulo de Young, el módulo de corte y el coeficiente de Poisson fue cortada y pulida hasta obtener cinco barras con las siguientes dimensiones: largo 45 mm, ancho 3 mm y alto 4 mm y fueron

probadas mediante el ensayo de tres puntos en una máquina universal mostrada en la Figura 3 (INSTRON 5567, UNIMORE, DIEF, IT.) a una velocidad de 0.5 mm/min de acuerdo a la investigación de Lu, Jinshan et al.<sup>31</sup>



*Figura 3 Máquina universal utilizada en el ensayo de módulo de flexión.*

Para la determinación del módulo de flexión, las probetas eran colocadas en un portamuestra de dos secciones, las cuales representaban las dos puntas de la base y sujeta por medio de dos pinzas, la tercera punta era representada por la celda de carga. La máquina está conectada a un ordenador con el software correspondiente para el ensayo, este cuenta con las instrucciones para el ensayo además de interpretar las lecturas transmitidas del detector convirtiendo los datos obtenidos a unidades de fuerza.

#### 4.3.4 Micro dureza Vickers.

El ensayo de dureza Vickers se emplea para la determinación de la dureza del material, en este ensayo un penetrador de diamante en una disposición piramidal con ángulos de  $136^\circ$ , es presionado sobre la superficie del material con una carga determinada, para materiales cerámicos cargas altas pueden generar la fractura del material sin dar un resultado de dureza, la carga es mantenida sobre el material durante un intervalo de 15 segundos.

El procedimiento seguido para la síntesis de las probetas empleadas en el ensayo de determinación de micro dureza Vickers, fue similar al seguido para la preparación de las probetas del ensayo de resistencia a la compresión. En este caso el cilindro de vitrocerámico fue cortado en discos de 1 mm de espesor y probadas en un durómetro bajo una carga de 5 N durante 15 segundos, de acuerdo con lo reportado por Tang y col.<sup>32</sup>

#### 4.3.5 Resistencia química vitrocerámico FN 12.5-5.

La determinación de la resistencia química del material vitrocerámico es necesaria dada la aplicación sugerida, como material de construcción, el vitrocerámico se verá afectado por las condiciones climáticas, como lluvia y lluvia ácida. Soluciones de distinto pH atacan a los materiales por mecanismos diferentes. Si bien la fase amorfa en el material vitrocerámico proporciona una resistencia química elevada, con cinéticas de reacción muy lentas, existen

compuestos como el ácido fluorhídrico (HF) que degradan las superficies vítreas rápidamente<sup>4</sup>.

El ataque de las soluciones ácidas en los vidrios ocurre en las vacancias formadas por las redes Si-O, en las cuales se alojan los cationes modificadores de red, los iones  $H^+$  y  $H_3O^+$  presentes en la solución ácida, desplazan los iones de metales alcalinos sean  $Na^+$  o  $K^+$ , lo cual genera un debilitamiento en la red que culmina con su lixiviación. El ataque alcalino, por otro lado, es causado por la interacción de los iones  $OH^-$  con la red de Si-O, llevando a la formación de silicatos solubles y por lo tanto a la solubilización del vidrio. El ataque neutro es causado por la combinación de ambos factores considerando la naturaleza anfótera del agua.<sup>4</sup>

El ensayo de resistencia química se realizó de acuerdo con estándar GOST 10134-62 para los ataques alcalino y ácido y el estándar JISR 3520 para el ataque en medio neutro (agua). Para la prueba el vitrocerámico fue molido a malla 100 ( $\approx 150\mu m$ ), posteriormente se pesó una cantidad determinada para cada prueba indicados en la Tabla 3. El polvo pesado se introdujo en un recipiente de PET y le fue añadida la solución correspondiente para cada prueba, agua destilada para el ensayo neutro, solución de hidróxido de sodio (NaOH) 1N para el ensayo alcalino y ácido clorhídrico (HCl) 1N para el ensayo ácido. los tres ensayos fueron realizados por triplicado. Los recipientes con el polvo y la solución fueron empaquetados para evitar la fuga de material e introducidos en un baño de temperatura constante a 96 °C durante 1 hora las muestras de ataque neutro y por 3 horas las muestras de ataque ácido y alcalino, de acuerdo con el estándar.

Transcurrido el tiempo, las muestras fueron filtradas, secadas en un horno a 50 °C durante 12 horas y pesadas.

*Tabla 3 Parámetros empleados durante la prueba de resistencia al ataque químico.*

<b>Ensayo</b>	<b>Masa (g)</b>	<b>Solución</b>	<b>Tiempo (h)</b>
<b>Neutro</b>	2	Agua destilada 50ml	1
<b>Básico</b>	5	HCl 50 ml	3
<b>Ácido</b>	5	NaOH 50 ml	3

Disposición de residuos.

La disposición de residuos se realizó de acuerdo con lo establecido por el reglamento de control y manejo de residuos de la Facultad de Ciencias Químicas. Los crisoles usados y los restos de vidrio fueron confinados y entregados al personal de manejo de residuos, las soluciones empleadas fueron colectadas en el contenedor A para ácidos, bases y sales inorgánicas.

## Capítulo 5

### Resultados y discusiones.

#### 5.1 Caracterización de la CBC.

Los estudios de caracterización de la CBC se centran en la cualificación y cuantificación de los óxidos presentes en su composición, así como la influencia del proceso de calcinación efectuado sobre la ceniza para la remoción del carbón.

##### 5.1.1 Análisis elemental.

En este estudio se determinó la efectividad del proceso de calcinación sobre la CBC, en la Tabla 3 se presenta la composición de elementos volátiles contenidos en la ceniza cruda, siendo de principal interés el carbón, responsable

del color negro de la ceniza y cuya presencia influye negativamente en el proceso de fusión. En la Figura 4 se aprecia la ceniza cruda.



*Figura 4 Aspecto de la CBC previo a la calcinación.*

*Tabla 4 Contenido de elementos volátiles en la CBC previo a la calcinación.*

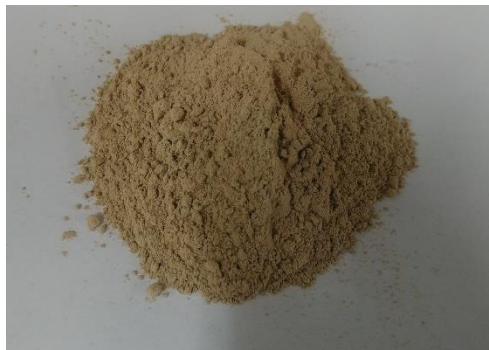
<i>Elemento</i>	<i>% Contenido en ceniza</i>
<i>C</i>	18.45
<i>H</i>	0.00
<i>N</i>	0.14
<i>S</i>	0.13

Es posible utilizar la ceniza cruda para el proceso de síntesis, considerando que los elementos volátiles son eliminados en el calentamiento durante el proceso de fusión, sin embargo, hay que tener en cuenta que su eliminación durante este proceso genera un burbujeo y una expansión de la mezcla dentro del crisol, a causa de la liberación de  $\text{CO}_2$ , lo que provocaría una proyección del material fuera del mismo, es decir, un derrame. Por otro lado, el carbón que no consiga escapar del vidrio, queda contenido en el interior del material en forma de burbujas de  $\text{CO}_2$ , mismas burbujas que generan un incremento descontrolado en la porosidad del material vitrocerámico, provocando zonas de fractura. En la Tabla 4 se presentan los resultados del análisis elemental realizado a la CBC tras el proceso de calcinación.

*Tabla 5 Contenido de elementos volátiles en la CBC tras la calcinación.*

<i>Elemento</i>	<i>% Contenido en ceniza</i>
<i>C</i>	0.06
<i>H</i>	0.00
<i>N</i>	0.00
<i>S</i>	0.00

Tras la calcinación a 900 ° C durante 2 horas se consigue una eliminación del 99.6 % del carbón contenido en la ceniza, el resto de los elementos volátiles cuya composición ya era baja en la ceniza cruda, son eliminados en su totalidad con el proceso de calcinación, dando como resultado una ceniza con una coloración café claro y de textura similar a la arena (Figura 5).



*Figura 5 Aspecto de la CBC después del proceso de calcinación.*

#### 5.1.2 Fluorescencia de rayos-X (FRX).

La fluorescencia de rayos-X, permitió determinar si es posible utilizar la ceniza como materia prima para la síntesis de materiales cerámicos, de acuerdo con su composición. En la Tabla 5 se encuentran los resultados del análisis de FRX realizados a la CBC.

*Tabla 6 Composición de la CBC determinados por FRX.*

<b>COMPUESTO</b>	<b>CONCENTRACIÓN %W/W</b>
MgO	0.94
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.32
SiO <sub>2</sub>	82.13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.34
SO <sub>3</sub>	1.81
Cl	0.38
K <sub>2</sub> O	2.61
CaO	5.86
TiO <sub>2</sub>	0.17
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.18
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13

Siendo el objetivo de este proyecto la síntesis de un material vitrocerámico es importante conocer si la composición de la CBC es adecuada para la obtención de un material vítreo. Al comparar la composición de la CBC con la de un vidrio comercial, mostrada en la Tabla 6 se representan los principales óxidos en un vidrio sódico cálcico<sup>1</sup>, por lo que dada la cantidad presente de estos óxidos en la CBC, ésta se considera una buena materia prima para la síntesis de materiales cerámicos.

*Tabla 7 Composición de un vidrio comercial sódico cálcico.*

<b>ÓXIDO</b>	<b>% W/W</b>
SiO <sub>2</sub>	70-75
Na <sub>2</sub> O	12-18
K <sub>2</sub> O	0-1
CaO	5-14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5-3
MgO	0-4

La comparación se realiza con un vidrio comercial debido a la aplicación que se pretende para el material final, la cual es ser usado como material de construcción. Como es posible observar, la composición de óxidos en la ceniza posee un alto grado de concordancia con la de un vidrio comercial. La mayor diferencia se encuentra en los niveles de sodio que el vidrio comercial contiene, este óxido en la industria del vidrio cumple el papel de fundente, por lo que es posible su reemplazo por otro óxido alcalino, como el óxido de potasio el cual es capaz de producir vidrios más duros<sup>1</sup>, es por eso que en este proyecto se ha propuesto el uso de carbonato de potasio como fuente de óxido de potasio, esto siguiendo el trabajo de *Teixeira*<sup>3</sup>.

En la fluorescencia de rayos-X realizada sobre la CBC, se identifican otros óxidos que influyen en la síntesis de materiales vítreos, el pentóxido de difósforo es, al igual que el de silicio, otro óxido formador de red vítrea, lo cual podría provocar la formación de otro vidrio dentro de la red principal, generando una heterogeneidad de fases vítreas, es decir, la presencia de más de una fase vítrea en el material. El óxido de titanio presente en la ceniza sirve como base para la adición de una cantidad mayor de este óxido para ser usado como agente nucleante, este óxido a su vez proporciona una coloración desde ámbar oscuro hasta marrón al vidrio. Los óxidos de cromo y hierro son comúnmente utilizados para colorear el vidrio, el cromo es un agente potente el cual brinda una coloración verde oscuro a negro, mientras que el hierro es el responsable de la coloración verde en los vidrios de ventana, en concentraciones elevadas causa un oscurecimiento en el material<sup>1,33</sup>.

## 5.2 Caracterización del vidrio precursor.

La caracterización del vidrio precursor está enfocada en determinar si la composición propuesta es, en primera instancia, apta para la síntesis de un vidrio y, posteriormente si esta composición es posible cristalizarla y obtener un vitrocerámico, determinando la composición capaz de lo anterior se procede al estudio de su comportamiento térmico.

### 5.2.1 Difracción de rayos-X (DRX)

La organización de los siguientes resultados se centra en que el único reactivo añadido en todos los lotes de fusión es el  $K_2CO_3$ , es por esto por lo que para el análisis de los difractogramas de rayos-X las muestras se dividieron en grupos de 3, en donde la cantidad de fundente permanece constante.

#### 5.2.1.1 $K_2O$ ( $K_2CO_3$ ) 6%.

En la Figura 6 se presentan los difractogramas para las muestras correspondientes con el uso del 6 % de fundente.

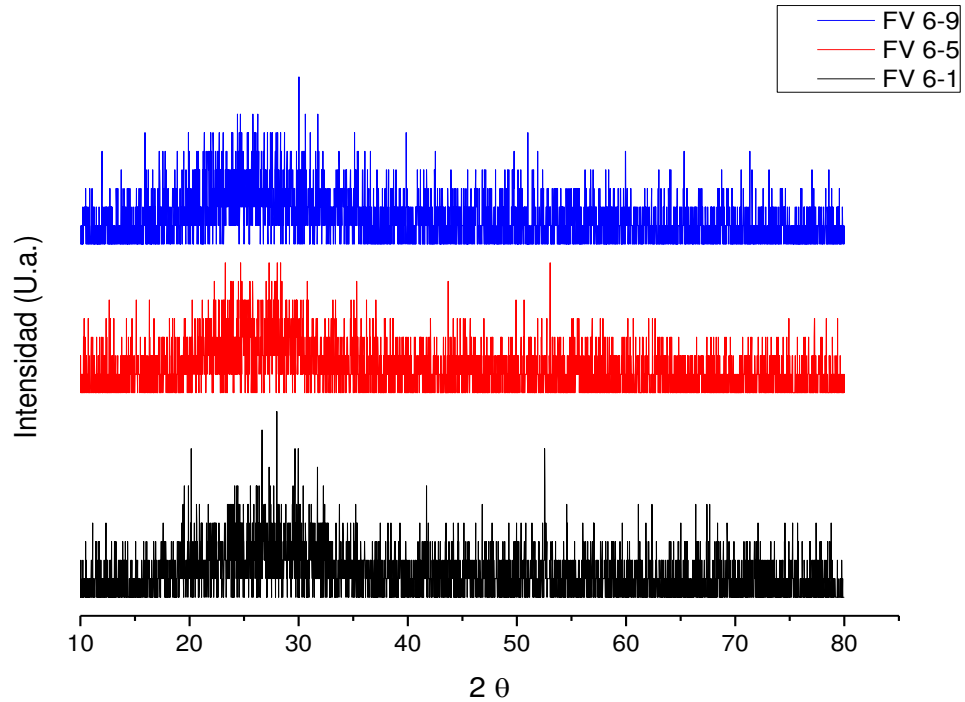


Figura 6 Patrones de DRX para los vidrios con composición de 6% de fundente.

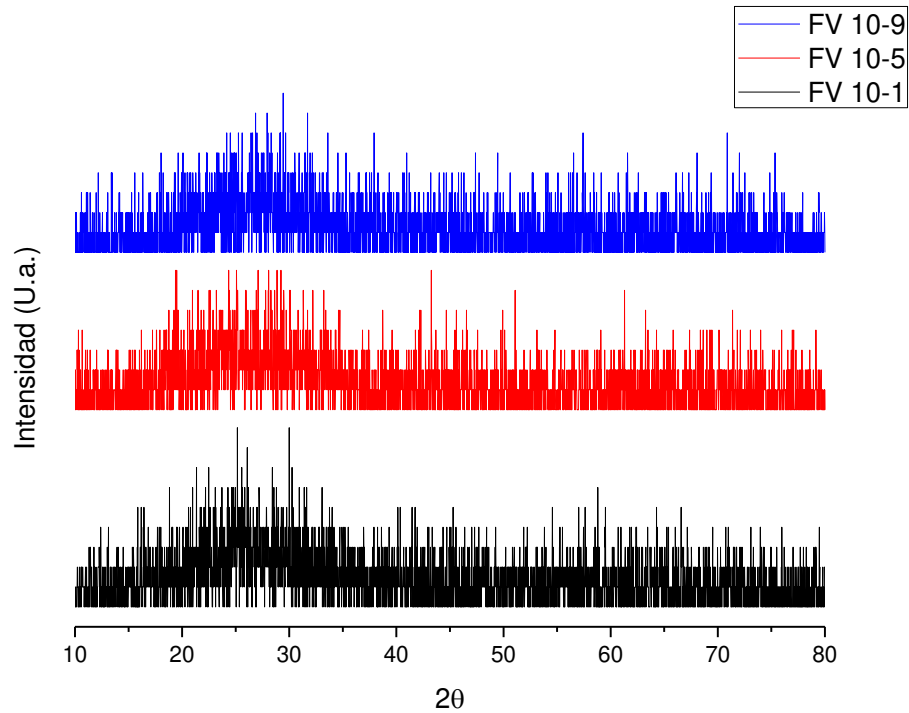
Al utilizar el 6% de fundente en la composición de los vidrios, éstos se presentaron libres de fases cristalinas, como se observa en la Figura 6. El inconveniente de estas composiciones radica en que la cantidad de fundente es tan baja que la viscosidad del vidrio no disminuye lo suficiente para permitir que este fluya fuera del crisol como se observa en la Figura 7, motivo por el cual fue imposible realizar pruebas de cristalización a estos vidrios, sin embargo, dado que se empleó un agente vitrificante el cual es ácido bórico para obtener óxido de boro en el proceso de síntesis, este mismo reactivo impediría la formación de fases cristalinas debido a la facilidad que tiene este óxido de interrumpir las redes de cristales, este reactivo se había pensado como auxiliar para disminuir la viscosidad del vidrio.



*Figura 7 Vidrio de composición FV 6-9, la elevada viscosidad del vidrio genera una alta resistencia al flujo.*

#### *5.2.1.2 $K_2O$ ( $K_2CO_3$ ) 10%*

Al igual que con la composición de fundente del 6%, en la Figura 8 se muestran los difractogramas para los tres vidrios sintetizados con esta composición. Estos vidrios si fluyeron desde el crisol por lo que fue posible realizarles el tratamiento térmico para su cristalización. Los resultados de DRX para los vidrios tratados térmicamente se muestran en la Figura 10.



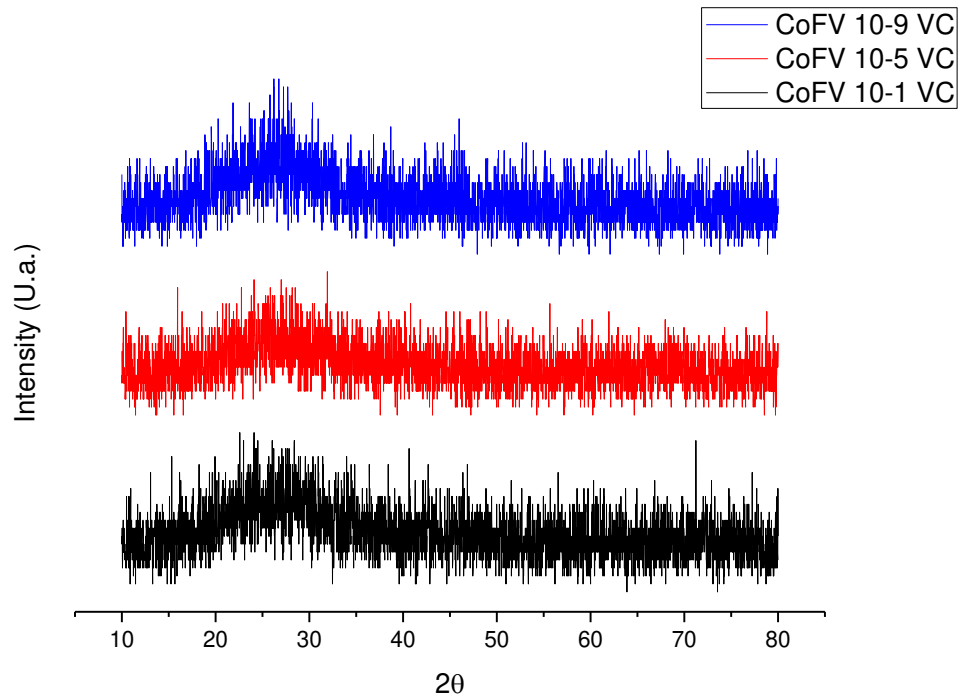
*Figura 8 Difractograma para los vidrios con composición de fundente del 10%.*

En los tres difractogramas se aprecia una predominancia de fase amorfa, lo que es indicativo a la ausencia de fases cristalinas derivadas de una cristalización espontánea, estos vidrios a pesar de desconocer su comportamiento térmico fueron sometidos a un proceso de cristalización a una temperatura de 1030 ° C durante dos horas, tratamiento térmico propuesto según lo reportado por Teixeira para sintetizar un vitrocerámico con CBC, de este tratamiento reportó wollastonita como fase principal<sup>23</sup>.

Después de realizar el proceso de cristalización, las piezas se encontraron fundidas parcialmente y pegadas en el recipiente de alúmina en donde se realizó el tratamiento, Figura 9, demostrando en primer lugar que el vidrio no es capaz de cristalizar y que la temperatura fue tan alta que consiguió ablandar el vidrio.



*Figura 9 Vidrios con 10% de fundente después de haber realizado el tratamiento de cristalización.*



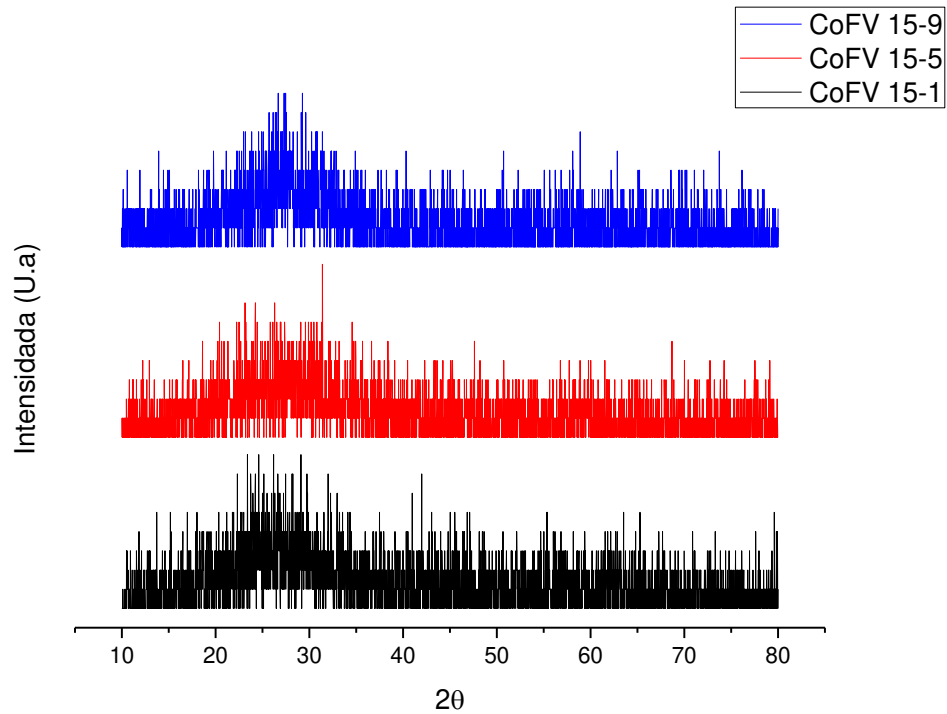
*Figura 10 Difractograma para los vidrios con composición de 10% fundente, después de un tratamiento térmico a 1030 ° C durante 2 horas.*

Si bien en los difractogramas hay intensidades que llegan hasta casi las 20 unidades, en comparación a las no mayores a 10 obtenidas en el material sin tratamiento térmico, estas intensidades siguen siendo consideradas lo suficientemente bajas como para señalar la formación de una fase cristalina en el material, de igual manera que en el caso de los vidrios con 6% de fundente, el óxido de boro impide la formación de una fase cristalina.

#### 5.2.1.3 $K_2O$ ( $K_2CO_3$ ) 15%

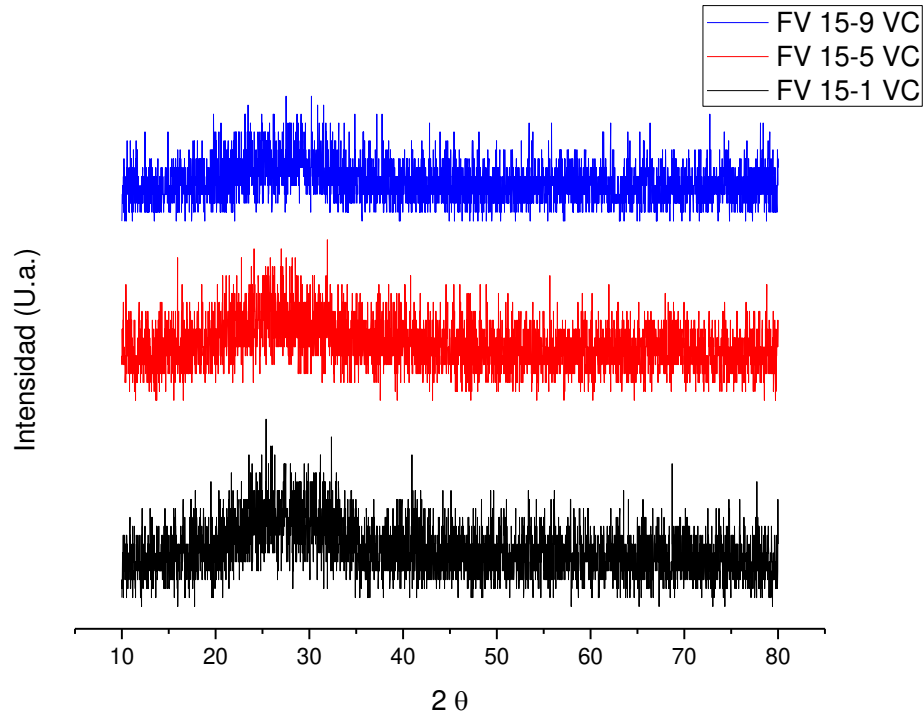
Para estos vidrios al igual que con la composición anterior, fue posible obtener muestra suficiente en el vaciado como para realizar un tratamiento térmico de cristalización bajo las mismas condiciones, en la Figura 11 se

presentan los difractogramas de los tres vidrios sintetizados bajo esta composición, mientras que en la Figura 12 se presentan los propios de los vidrios tras el tratamiento térmico.



*Figura 11 Difractograma para los vidrios con composición 15% de fundente.*

Las bajas intensidades en los tres vidrios indican una ausencia de fases cristalinas, observándose con estos resultados que las nueve composiciones propuestas en un inicio son capaces de producir un vidrio ausente de cristalización espontánea, estos vidrios tuvieron la viscosidad necesaria para fluir fuera del crisol, demostrando un efecto significativo del fundente y el óxido de boro sobre esta propiedad.

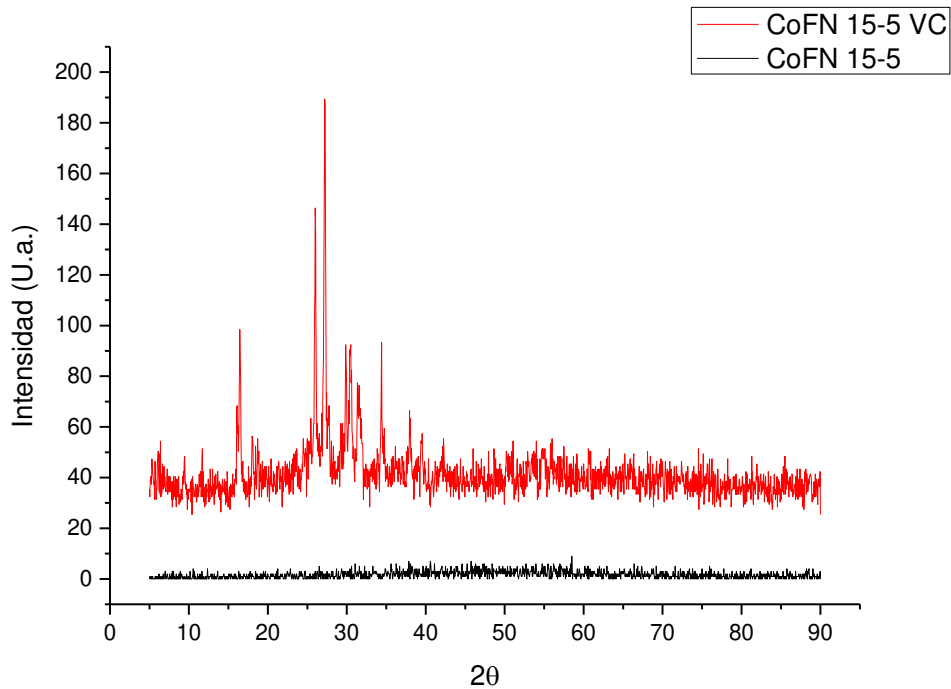


*Figura 12 Difractogramas para el vidrio con 15% de fundente después de tratamiento térmico a 1030 °C durante 2 horas.*

Tal como ocurrió con el vidrio con una composición de 10% de fundente, ocurre un incremento en la intensidad en las señales del DRX, sin embargo, estas siguen presentando una mayor proporción de “ruido” en la señal, lo que corresponde con una ausencia de fases cristalinas. Fue propuesto el empleo de óxido de titanio para promover la formación de núcleos de cristalización en la red cristalina, fue sintetizada la composición FV 15-5-2 la cual fue sometida a un tratamiento térmico de cristalización de 1030 °C durante dos y cuatro horas, los resultados obtenidos fueron únicamente una cristalización superficial.

Por lo anterior se trabajó con una composición la cual no tuviera en mezcla óxido de boro, así como adicionar óxido de titanio, ambas acciones

encaminadas a fomentar la formación y crecimiento de cristales dentro de la matriz vítrea, la composición propuesta para esto fue la FN 15-5. En la Figura 13 se presentan los difractogramas que corresponden al vidrio antes (FN 15-5) y después del tratamiento térmico de cristalización (FN 15-5 VC).



*Figura 13 Difractograma para el vidrio FN 15-5 antes y después del tratamiento térmico a 1030 ° C durante 2 horas.*

En este material es evidente el efecto del óxido de titanio y de la ausencia de óxido de boro, se observan en el difractograma para el vitrocerámico (rojo), un incremento en las intensidades de determinadas señales, indicando la formación de una o más fases cristalinas en la matriz vítrea. El vidrio con coloración negra (Figura 14) se convirtió en un material con una coloración blanca (Figura 15), como resultado del tratamiento de desvitrificación a 1030 ° C durante 2 horas.

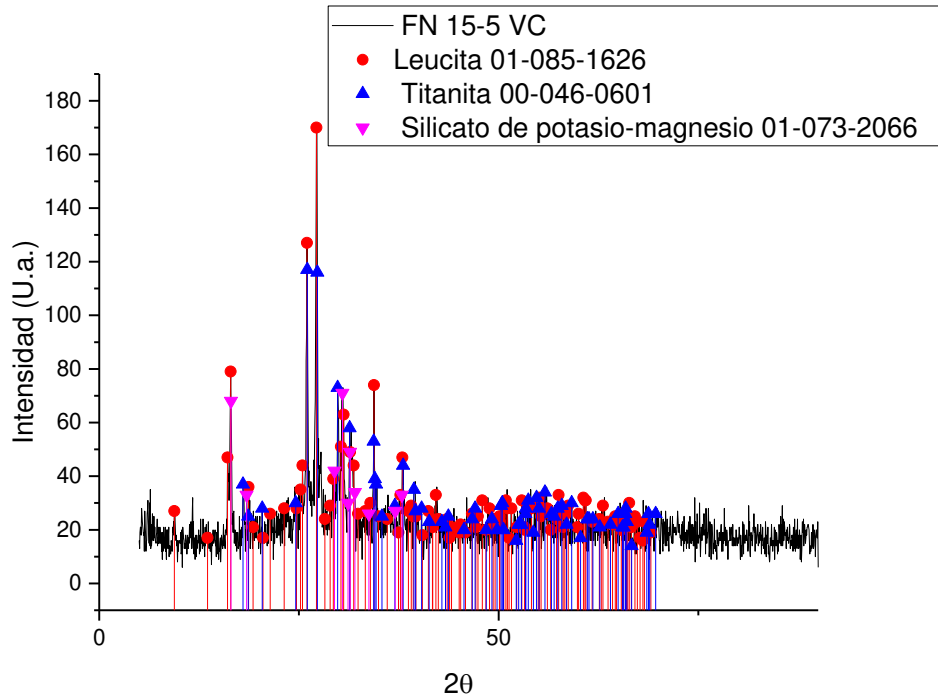


*Figura 14 Vidrio CoFN 15-5 previo al tratamiento térmico.*



*Figura 15 Vitrocerámico CoFN 15-5 VC obtenido tras el tratamiento térmico.*

Las vetas que son apreciadas a lo largo del material vitrocerámico son debido a una heterogeneidad de fases cristalinas. Las fases son identificadas en el difractograma de la Figura 16.



*Figura 16 Difractograma para el vitrocerámico FN 15-5 VC.*

Que la fase principal sea leucita ( $K(AlSi_2O_6)$ ) explica por qué la coloración blanca del material vitrocerámico. La leucita es un aluminosilicato de potasio, que en la actualidad se emplea en la fabricación de prótesis dentales debido a su dureza que ronda entre 5 y 6 en la escala de Mohs, lo cual la hace moderadamente dura, y a su color blanco. La titanita ( $CaTiSiO_5$ ) por otra parte posee una dureza entre 5 y 5.5 en la escala de Mohs, es utilizada industrialmente como fuente de óxido de titanio, y en ocasiones se emplea como gema. Sin embargo, su baja dureza hace complicado su empleo en esta área. Por su parte el silicato de potasio ( $K_4SiO_4$ ), genera inconvenientes en el material, este es un silicato soluble en agua; debido a la aplicación propuesta para el vitrocerámico,

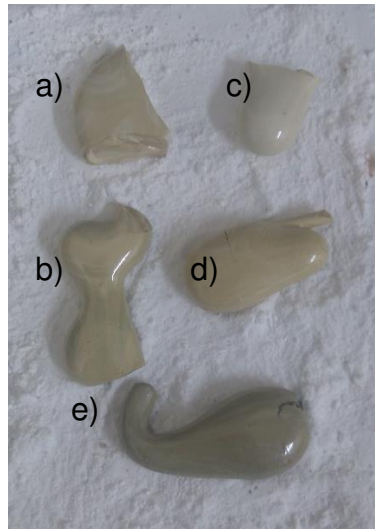
la baja resistencia al agua hace de este material no apto para su uso en la construcción<sup>34</sup>.

#### 5.2.1.4 $K_2O$ ( $K_2CO_3$ ) 12.5 %.

Para evitar la formación de silicato de potasio en el vitrocerámico se propone la síntesis de un material que contenga una cantidad menor de óxido de potasio. Como fue observado en los experimentos con una composición con el 10% de óxido de potasio  $K_2O$  ( $K_2CO_3$ ), presentan una buena respuesta en cuanto a la síntesis de vidrio se refiere, aun así, con el fin de bajar más la densidad del vidrio para obtener un mejor rendimiento en el vaciado, se propone el empleo de distintas composiciones con variaciones de entre 10, 12.5 y 15% de fundente y entre 3.5 y 5% de nucleante. En la Figura 17 se presentan los materiales vitrocerámicos sintetizados bajo las siguientes composiciones, ver Tabla 7.

*Tabla 8 Composiciones empleadas para la obtención del material vitrocerámico, las composiciones están reportadas en % peso.*

<i>Composición</i>	<i>CBC</i>	<i><math>K_2O</math> (<math>K_2CO_3</math>)</i>	<i><math>TiO_2</math></i>
<i>a) FN 15-5</i>	80.0	15.0	5.0
<i>b) FN 15-3.5</i>	81.5	15.0	3.5
<i>c) FN 12.5-5</i>	82.5	12.5	5.0
<i>d) FN 12.5-3.5</i>	84.0	12.5	3.5
<i>e) FN 10-5</i>	85.0	10.0	5.0



*Figura 17 Vitroceraámicos sintetizados bajo diferentes composiciones de fundente y nucleante. a) FN 15-5, b) FN 15-3.5, c) FN 12.5-5, d) FN 12.5-3.5, e) 10-5.*

Fue elegida la composición FN 12.5-5 para los siguientes experimentos por presentar una mayor homogeneidad en las fases cristalinas, esto es notable al no observar la formación de vetas a lo largo del material, y tomando como referencia el material a) que corresponde a la composición con 15% de fundente ( $K_2O$ ) y 5% de nucleante ( $TiO_2$ ), FN 15-5, en donde anteriormente fue demostrada la presencia de silicato de potasio en esta composición, lo que no la hace adecuada para el proyecto y que la composición con 10% de fundente y 5% de nucleante, FN 10-5, no presentó una cristalización en todo el material, es decir, la cristalización fue únicamente superficial. Todo lo anterior debido a que, si bien una cantidad elevada de óxido de potasio genera el silicato de potasio, este óxido también es necesario para la formación de la leucita.

### 5.3 Calorimetría diferencial de barrido (CDB).

La calorimetría diferencial de barrido fue realizada sobre el vidrio de composición FN 12.5-5, esta es la composición seleccionada para sintetizar el material vitrocerámico y continuar con las pruebas de resistencia mecánica. En la Figura 18 se presenta el diagrama correspondiente a la calorimetría diferencial de barrido, las señales que presenta están basadas en que la dirección de incremento de flujo de energía  $\uparrow$  se trata de un evento exotérmico.

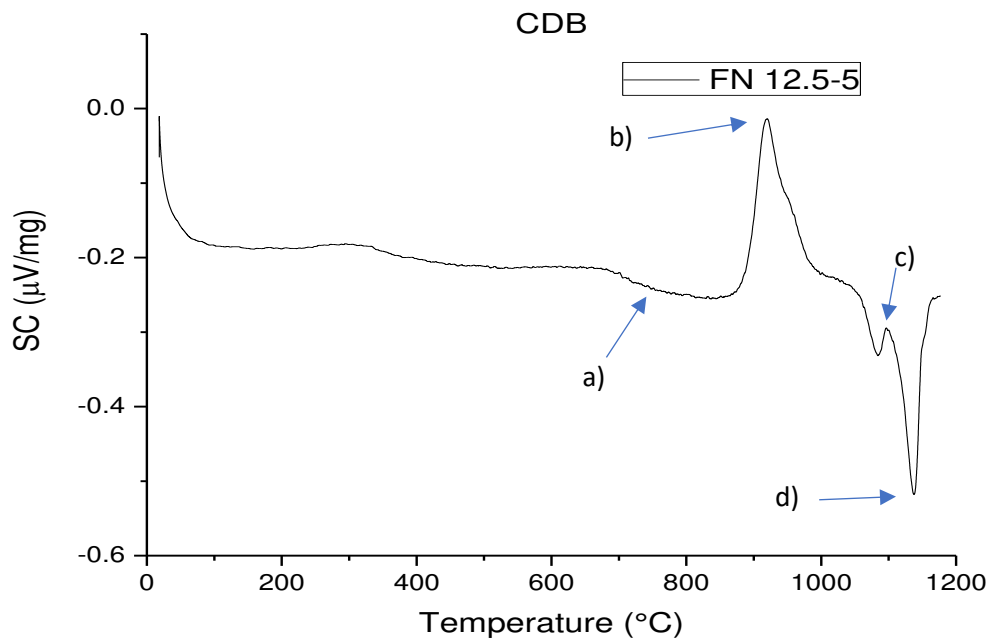


Figura 18 Calorimetría diferencial de barrido para el vidrio FN 12.5-5.

En el diagrama son señalados los puntos importantes del CBD, el punto a) representa la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cual se encuentra alrededor de los 756  $^{\circ}\text{C}$ , tomando como referencia el promedio de las temperaturas en la pendiente señalada. El punto b) indica la temperatura de

cristalización ( $T_c$ ) a  $920\text{ }^\circ\text{C}$ ; la banda en el punto c) a  $1090\text{ }^\circ\text{C}$ , que pareciera indicar una segunda temperatura de cristalización, señala un cambio de fase cristalina<sup>23</sup>. Por último, el punto d) representa la fusión de las fases cristalinas formadas. Con la  $T_g$  fue posible determinar la temperatura de recocido para el vidrio precursor, necesaria cuando el vidrio es vaciado en moldes de grafito, ya que, cuando era vaciado en placa de acero inoxidable, el vidrio precursor presentaba una resistencia mayor al choque térmico por la distribución de esfuerzos residuales. Al vaciarlo en molde y conseguir una pieza de mayor volumen los esfuerzos se concentran, por lo que el vidrio comenzó a fracturarse<sup>35</sup>. La temperatura de cristalización que fue empleada para la síntesis de un material vitrocerámico del cual se discutirá en la sección 5.4.

#### 5.4 Caracterización de material vitrocerámico.

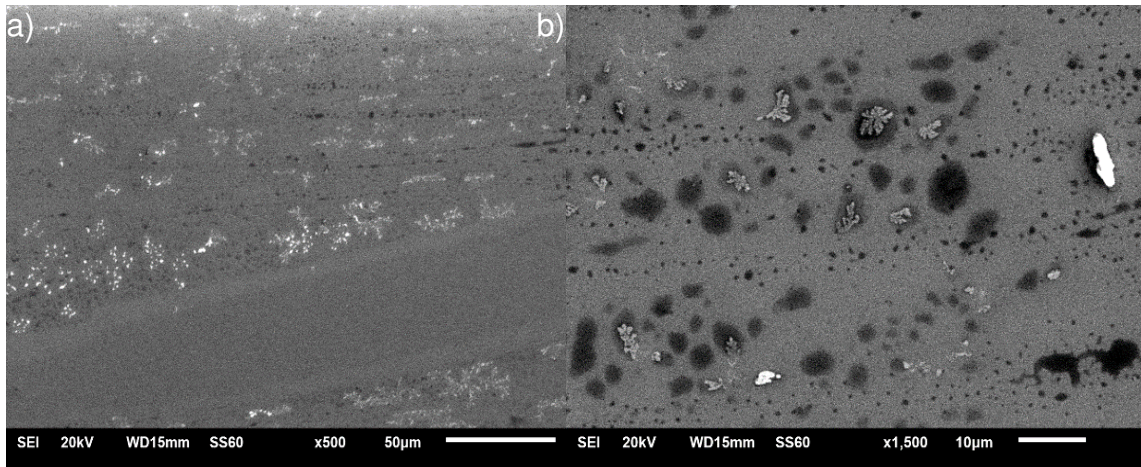
##### 5.4.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB).

Los estudios de microscopía electrónica de barrido fueron realizados únicamente sobre los materiales que presentaron un grado de cristalización, haya sido superficial o total, por lo que las composiciones analizadas fueron: FVN 15-5-2, FN 15-5 y FN 12.5-5.

##### *5.4.1.1 FN 15-5-2.*

Esta composición fue probada bajo dos tratamientos térmicos de cristalización diferentes, el primer material fue tratado a  $1030\text{ }^\circ\text{C}$  durante dos horas, mientras que el segundo material a  $1030\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas, con el objetivo de determinar la influencia del tiempo en la cristalización.

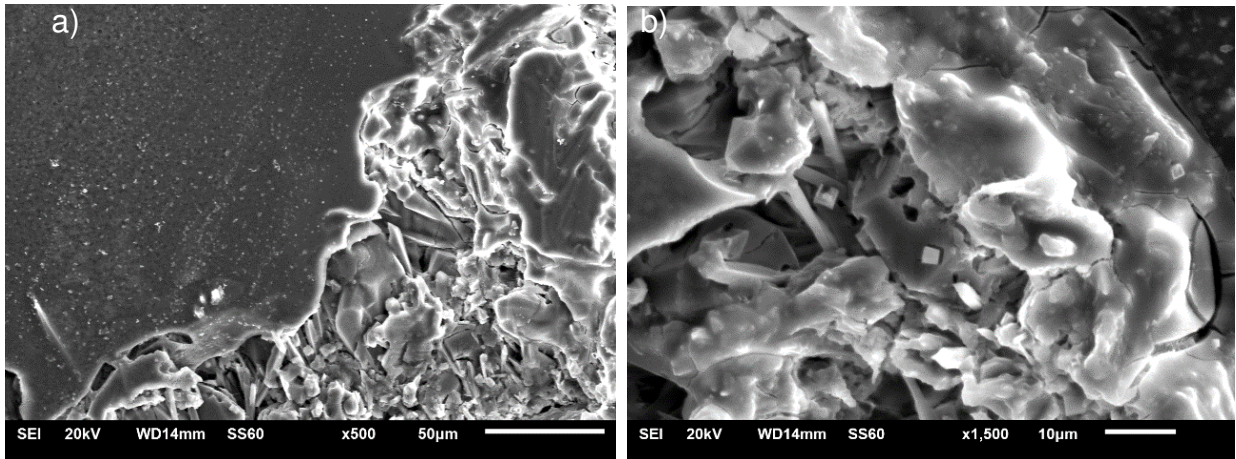
En la Figura 19 se presentan las micrografías para el vitrocerámico FVN 15-5-2 después de ser tratado a 1030 °C durante dos horas, en a) podemos observar a una magnificación de 500 aumentos zonas color gris claro que sugieren ser zonas de nucleación donde los cristales han comenzado a desarrollarse, contrastando de la zona plana característica de la fase amorfa, a 1500 aumentos en b) se aprecia la formación de estos puntos de nucleación, pero estos sin llevar a cabo un crecimiento adecuado de cristal.



*Figura 19 Micrografías para el vitrocerámico FVN 15-5-2 con un tratamiento térmico de 2 horas.*

Con un tratamiento térmico 2 horas (Figura 20) más prolongado, se observa una cristalización en el material, en a) se muestra una magnificación a 500 aumentos, aquí podemos observar una zona de cristalización de lado derecho que corresponde con la superficie del material, la zona plana del lado izquierdo es la zona interna del material, en b) se hace una magnificación a 1500 aumentos en la zona cristalina en la superficie del material, aquí se aprecia la

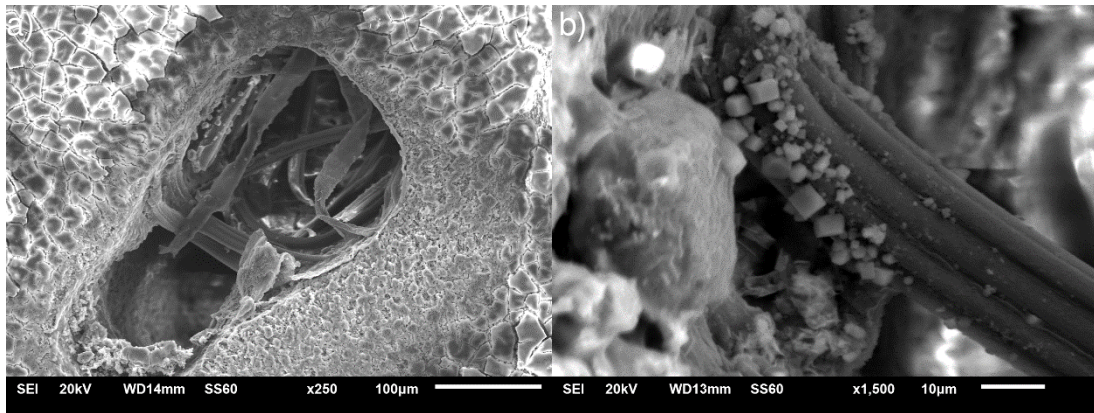
formación de agujas y cristales de forma tetragonal, los cuales son correspondientes con leucita<sup>36</sup>.



*Figura 20 Micrografía para el vitrocerámico FVN 15-5-2 con un tratamiento térmico por 4 horas.*

#### 5.4.1.2 FN 15-5.

El vidrio de composición FN 15-5 recibió únicamente un tratamiento térmico a 1030 °C durante 2 horas. En la Figura 21 se presentan dos micrografías realizadas en este material, la micrografía a) fue tomada a una magnificación de 250 aumentos, mientras que b) a una magnificación de 1500 aumentos, es importante destacar que esta composición es la primera que es libre de un agente vitrificante, no es utilizado óxido de boro.



*Figura 21 Micrografías del vitrocerámico FN 15-5.*

La eliminación del óxido de boro en la mezcla de fusión permite la formación de núcleos de cristalización y del crecimiento de los cristales, en la Figura 21 a) es posible observar una cristalización total en el material, En la Figura 21 b) se observa el crecimiento de cristales en una estructura compuesta de otras estructuras menores con formas cilíndricas, los cristales encontrados sobre esta estructura corresponden a una morfología tetragonal correspondiente con la leucita, la cual fue identificada como la fase principal<sup>36</sup>.

Los cristales observados poseen una dimensión de entre 3 y 4 micras, lo que lo hace de un tamaño de grano mayor al convencional para vitrocerámicos el cual ronda de entre 0.1 y 1 micra. Un tamaño de grano mayor supone un empaquetamiento menos compacto que da cabida a la formación de poros en el material<sup>6</sup>.

#### 5.4.1.3 FN 12.5-5.

Este material al igual que con el FVN 15-5-2 fue sometido a dos tipos de tratamiento térmico para el proceso de cristalización, en este caso se mantuvo el tiempo constante, la diferencia se encontró en la temperatura. El primer material que se estudiará fue sintetizado a la temperatura de cristalización señalada por el CDB, la cual es de 920 ° C, el tiempo de cristalización a esta temperatura fue de 8 horas, el material obtenido tras el proceso de cristalización fue una barra de color azul con vetas grises, Figura 22. El otro material sintetizado recibió un tratamiento a 1030 ° C durante 8 horas dando como resultado una barra de color gris, Figura 23. En las micrografías se presentarán primero las del material tratado a 920 °C y posteriormente el material tratado a 1030 °C.

Dado que esta es la composición propuesta para el estudio de propiedades mecánicas, se realizó un estudio de espectroscopia de rayos-X de energía dispersiva (EED) en conjunto con las micrografías, para determinar que elementos están presentes en ambas muestras (ver tablas 8 y 9). Esta muestra fue analizada en colaboración con la Università degli studi di Modena e Reggio Emilia, UNIMORE bajo la supervisión de la profesora Cristina Siligardi.

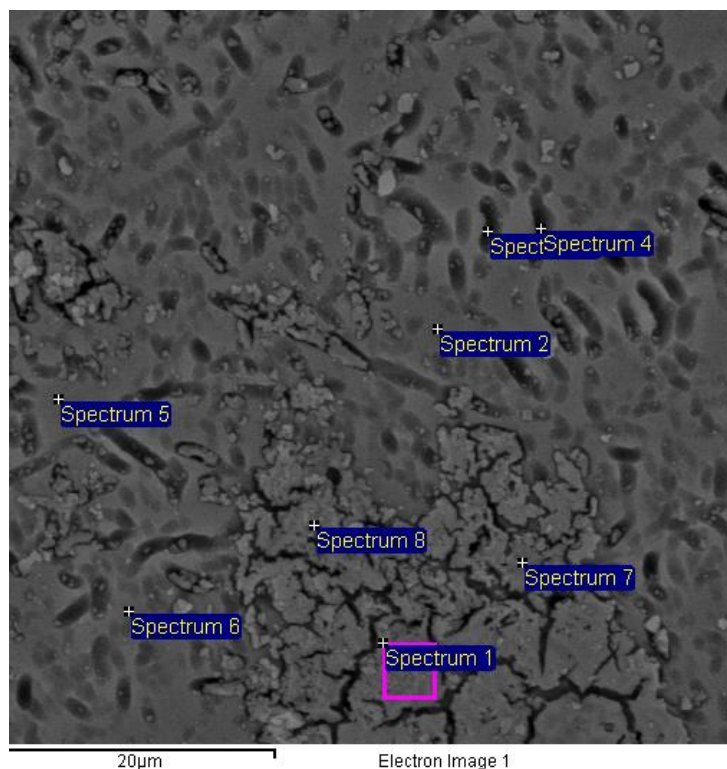


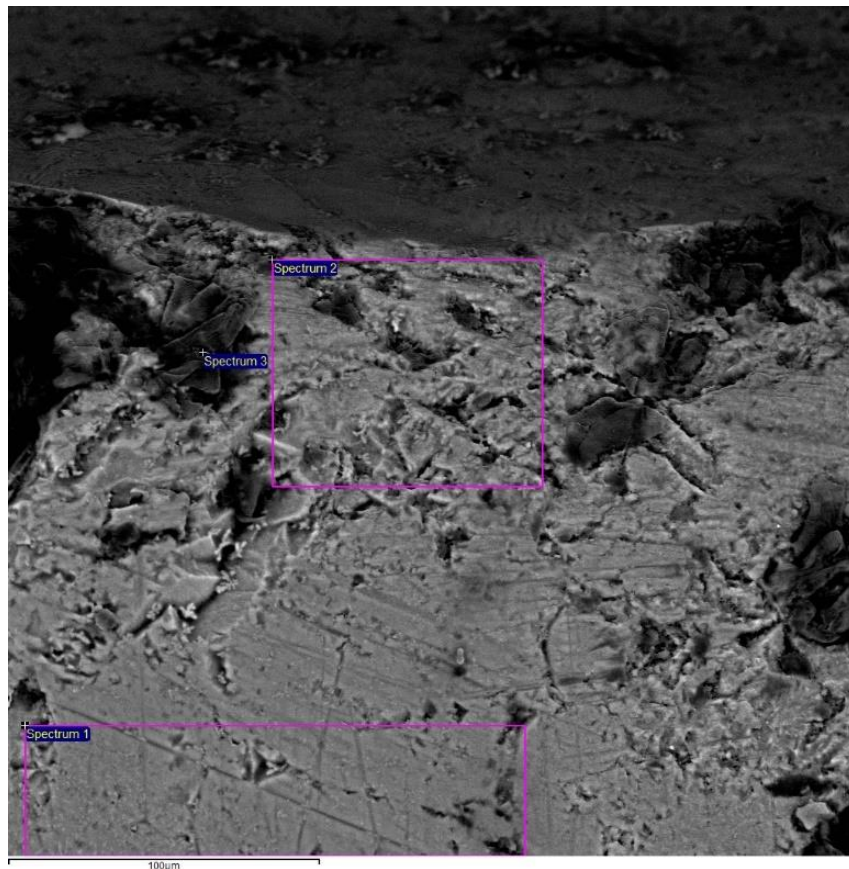
Figura 22 Micrografía para el material FN 12.5-5 tratado a 920 °C por 8 horas.

Tabla 9 Composición en %mol para cada sitio indicado en la micrografía de la figura 22.

<b>Espectro</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>
1	0.82	2.47	19.87	44.6	9.70	16.59	3.95	2.00
2	0.62	2.20	15.60	57.26	8.87	8.75	4.65	2.05
3	0.42	1.75	13.86	54.00	10.39	10.65	6.04	2.87
4	0.51	1.86	14.65	53.48	10.41	10.56	5.84	2.69
5	0.54	2.23	15.43	57.34	8.96	8.90	4.41	2.17
6	0.49	2.16	16.02	57.09	8.78	8.91	4.38	2.17
7	0.89	2.44	19.94	45.45	9.50	16.35	3.61	1.84
8	0.63	2.33	19.79	45.88	9.40	15.66	4.29	2.01

Para la micrografía de la Figura 22 la muestra atacada con ácido fluorhídrico al 2% durante 15 segundos. El tratamiento fue tan prolongado que eliminó parte del material cristalizado, generando esa apariencia de cráteres en la muestra analizada, es posible observar en el análisis de energía dispersiva de

rayos-X, que en las zonas que corresponden al espectro 1, 7 y 8, las cuales fueron medidas en la parte gris claro, existe una mayor presencia de elementos como calcio y aluminio, dando referencia a que se trata a una fase cristalina formada en esa zona, el resto de espectros posee una composición similar en especial a lo que respecta al contenido de silicio, estas zonas “planas” son identificadas como la fase vítrea del material.



*Figura 23 Micrografía para el material FN 12.5-5 con un tratamiento térmico a 1030 °C durante 8 horas.*

*Tabla 10 Composición en % atómico para la micrografía de la figura 23.*

<b>Espectro</b>	<b>Na</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Cl</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Fe</b>	<b>O</b>
1	0.38	0.65	4.70	16.21	0.00	2.29	1.87	0.62	0.36	72.92
2	0.35	0.47	3.18	14.60	0.19	1.89	1.59	0.50	0.29	76.97
3	0.46	0.00	0.61	11.83	0.39	0.81	0.50	0.00	0.00	85.51

En la micrografía de la Figura 23, se distinguen distintas zonas de crecimiento de cristales, observándose a lo largo de ella agujas y cristales de geometría cubica a tetragonal, motivo por el cual se decidió realizar barridos amplios con la espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X en el espectro 1, sitio donde se aprecia una mayor concentración de elementos pesados por lo que se sugiere que en esta zona es donde se encuentra la mayor parte cristalina. Es destacable que el hierro presente en la ceniza está siendo utilizado para la formación de la o las fases cristalinas presentes en el material, por lo que su presencia es determinante en la cristalización de este material.

#### 5.4.2 Difracción de rayos-X material vitrocerámico FN 12.5-5.

Con base a los resultados del análisis de MEB, se realizó una difracción de rayos-X al vitrocerámico FN 12.5-5 con el tratamiento térmico a ambas temperaturas. Al igual que el MEB, este estudio se realizó en las instalaciones de la UNIMORE, ambos difractogramas se presentan en la Figura 24.

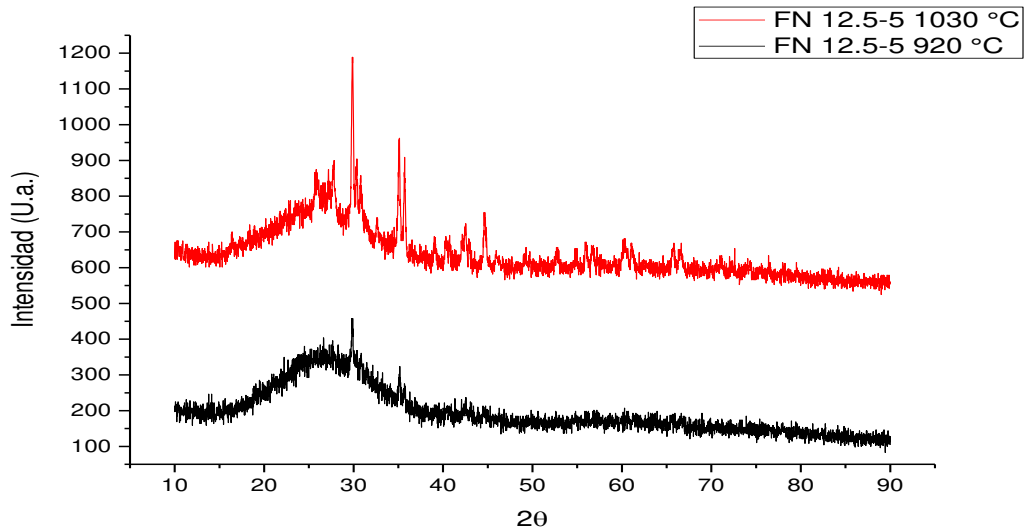


Figura 24 Difractograma para los vitrocerámicos FN 12.5-5.

En la Figura 24 se observa que el material sintetizado a 920 °C presenta una predominancia de fase amorfa, por lo que es preferible el empleo del material sintetizado a 1030 °C para el estudio de las pruebas mecánicas. Este resultado era el esperado después de realizar el estudio por MEB, en donde el material sintetizado a 1030 °C presentaba cristales en distintas zonas a lo largo de toda la muestra y no en zonas puntuales como el sintetizado a 920 °C, que la cristalización se haya mejorado por efecto de la temperatura y se lleve a cabo a una temperatura mayor a la señalada por el CDB tiene relación a la cinética de cristalización que se acelera a mayores temperaturas.

En el difractograma de la Figura 25 se observa como fase principal la augita  $(Ca,Mg,Fe)_2(Si,Al)_2O_6$ , un aluminosilicato complejo de calcio magnesio y hierro, responsable de la coloración gris del vitrocerámico<sup>37</sup>. Su presencia explica las concentraciones de hierro en los cristales observados por medio del estudio

por MEB. La augita es un silicato del grupo de los piroxenos, o silicatos de cadena simple<sup>4</sup>, su dureza es como la leucita, 5 a 6 en la escala de Mohs, actualmente la augita no tiene uso comercial. Otra fase presente es el cuarzo, derivado del alto contenido de óxido de silicio en la ceniza, el enfriamiento controlado del proceso de cristalización permite al óxido de silicio reordenarse y formar esta fase. Por último se encuentra el silicato de potasio y magnesio  $K_2MgSiO_4$ , este silicato a diferencia del silicato de potasio, no compromete la integridad del material y actualmente se emplea para dopar vidrios en la síntesis de catalizadores para la producción de biocombustible<sup>38</sup>.

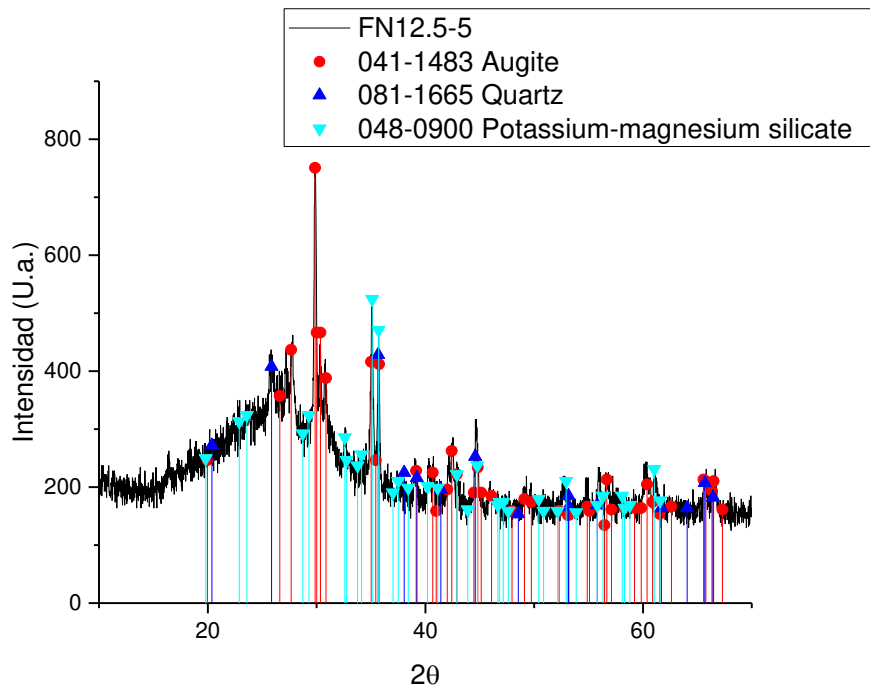


Figura 25 Difractograma para el vitrocerámico FN 12.5-5.

### 5.4.3 Propiedades mecánicas del vitrocerámico FN 12.5-5.

Conocer las propiedades mecánicas del material es indispensable para determinar si este es apropiado para ser usado como material de construcción, de esta manera es posible determinar la manera en que el material reaccionara al estar sometido bajo cierto tipo y grado de estrés.

#### 5.4.3.1 Módulo de Young, Módulo de corte y Coeficiente de Poisson.

Los materiales analizados constan de los dos vitrocerámicos FN 12.5-5, sintetizados bajo diferentes temperaturas de cristalización, en la figura 26 se presentan ambos materiales con forma de barras; la barra a) corresponde al material cristalizado a  $920^{\circ}\text{C}$ , la b) al cristalizado a  $1030^{\circ}\text{C}$ .



*Figura 26 Materiales vitrocerámicos FN 12.5-5 sintetizados bajo diferente tratamiento térmico.*

Las piezas fueron medidas y pesadas para la determinación de las propiedades mecánicas por medio del ensayo por sonido, las características de las muestras son enlistadas en la Tabla 10.

*Tabla 11 Características físicas y condiciones de síntesis para las probetas para la prueba de sonido.*

<i>Probeta</i>	<i>a)</i>	<i>b)</i>
<i>m (g)</i>	21.73	20.61
<i>L (mm)</i>	50.77	46.86
<i>w (mm)</i>	18.65	18.43
<i>t (mm)</i>	8.76	9.56
<i>v (mm<sup>3</sup>)</i>	8297.65	8256.30
<i>v (cm<sup>3</sup>)</i>	8.30	8.26
<i>ρ (g/cm<sup>3</sup>)</i>	2.62	2.50
<i>Tc (°C)</i>	920.00	1030.00
<i>tc (h)</i>	8.00	8.00
<i>hr (°C/min)</i>	10.00	10.00

Los resultados de las pruebas de sonido se enlistan en la Tabla 11, estos resultados serán discutidos al final de la sección junto con una comparación con las principales piedras utilizadas actualmente en la industria de la construcción.

*Tabla 12 Resultados de propiedades mecánicas obtenidos a través de la prueba de sonido.*

<i>Probeta</i>	<i>E (GPa)</i>	<i>G (GPa)</i>	<i>Poisson</i>
<i>a)</i>	86.00	34.70	0.242
<i>b)</i>	73.90	32.70	0.183

#### *5.4.3.2 Módulo de flexión.*

La medición del módulo de flexión se realizó mediante el ensayo de 3 puntas, para lo cual las barras presentadas en la Figura 26 fueron cortadas como se muestra en la Figura 27.



*Figura 27 Probetas empleadas en la prueba del módulo de flexión.*

Para el módulo de flexión se reportan las gráficas obtenidas por el detector de la máquina universal y un resumen de resultados para cada probeta, comenzando con los resultados de la probeta sintetizada a 920 ° C, ver Figura 28 y Tabla 12.

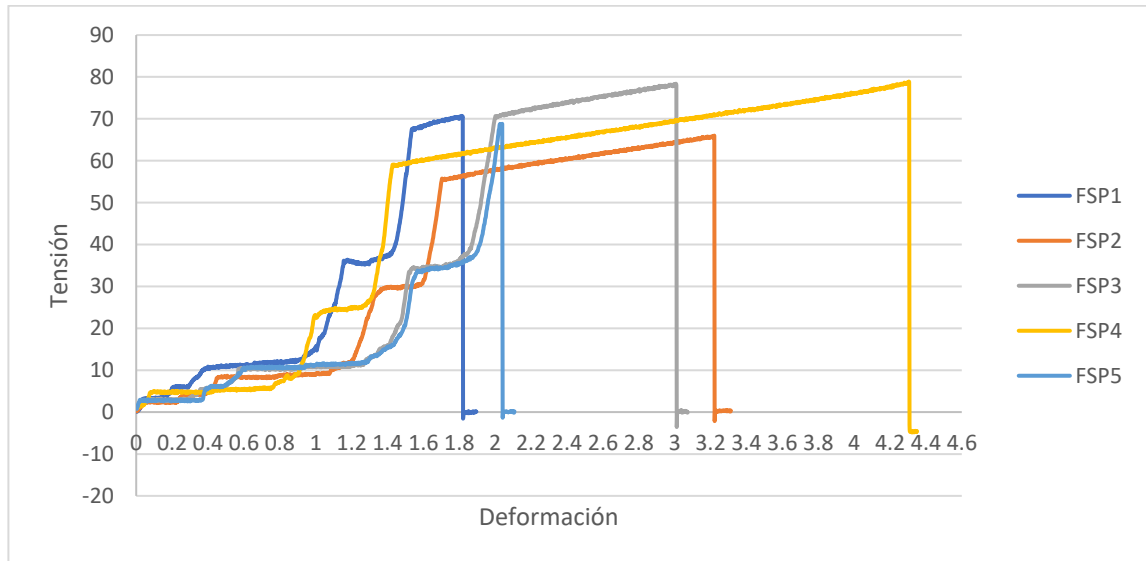


Figura 28 Módulo de flexión para la probeta sintetizada a 920 °C.

Tabla 13 Resultados del módulo de flexión para la figura 28.

Probeta	W mm	T mm	FM MPa	deformación %
FSP1	4.09	3.08	70.71	1.80
FSP2	4.52	3.22	66.00	3.20
FSP3	3.91	3.08	78.39	3.00
FSP4	4.05	3.19	78.90	4.30
FSP5	3.89	3.12	68.81	2.00
Promedio	4.09	3.14	72.56	2.86
Std dev	0.25	0.06	5.80	1.01

En la Figura 29 y Tabla 13 se presentan los resultados del módulo de flexión para la probeta sintetizada a 1030 ° C, previo a la prueba una probeta fue

destruida accidentalmente, por ello, el ensayo cuenta con cuatro y no cinco mediciones, por la similitud en los resultados de la prueba, serán discutidos después de la Tabla 13.

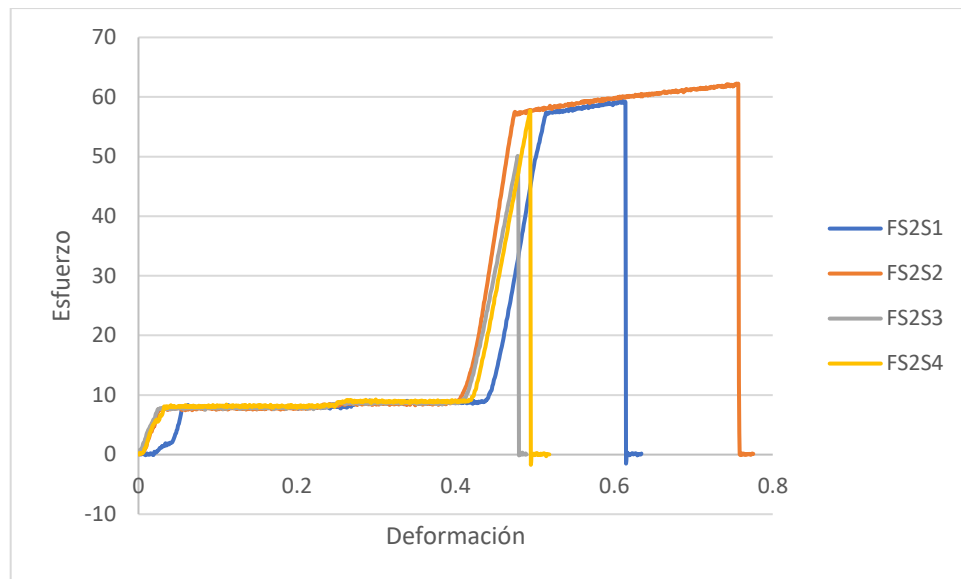


Figura 29 Módulo de flexión para las probetas sintetizadas a 1030 °C.

Tabla 14 Resultados del módulo de flexión para la figura 29.

Probeta	W mm	T mm	FM MPa	Deformación %
FS2S1	4.39	3.33	69.47	2.62
FS2S2	4.39	3.32	73.34	1.25
FS2S3	4.09	3.15	70.39	0.96
FS2S4	4.31	3.18	75.45	1.54
Promedio	4.30	3.25	72.16	1.59
Std dev	0.14	0.09	2.74	0.72

El ensayo de flexión nos permite conocer que tanta fuerza es soportada por el material antes de la fractura catastrófica, la fuerza aplicada en este ensayo de tres puntas representa la fuerza a la que el material sería sometido en

situaciones en las que deba ser doblado o flexionado<sup>27</sup>. En ambos ensayos se observan comportamientos muy similares, dos comportamientos predominan en la prueba, el primero consiste en presentarse un periodo de deformación posterior a llegar al esfuerzo máximo, el otro comportamiento es la ruptura catastrófica de la probeta apenas al llegar al máximo esfuerzo.

De la prueba se obtiene un módulo de flexión para la probeta con mayor fase vítrea en los  $72.56 \pm 5.80$  MPa, en la probeta mayormente cristalizada el módulo de flexión se encuentra en los  $72.16 \pm 2.74$  MPa. La estructura amorfa de la probeta vítrea hace más impredecible su comportamiento en comparación de la probeta más cristalizada que presenta una menor variación en los datos, sin embargo, la probeta más cristalizada es a su vez más frágil. La fragilidad adquirida por la probeta es debido a la distribución de poros, algunos de estos poros son generados desde la síntesis del vidrio precursor y otros se generan tras la densificación del material en el proceso de desvitrificación<sup>39</sup>. Los poros a pesar de generar un problema para el material, bajo ciertas circunstancias, las cuales refieren una correcta distribución pueden beneficiar al material. Los poros disminuyen la densidad, generando un material más ligero, y dependiendo de su posición pueden ser efectivos para evitar la propagación de fallas en el material<sup>39</sup>.

#### *5.4.3.4 Comparación con otros materiales de construcción.*

La aplicación de este material pretende ser utilizado como material de construcción es por ello por lo que una comparación con otros materiales utilizados para este ámbito es necesaria. En la Tabla 14 se presenta la comparación del material CoFN 12.5-5 con granito, mármol y piedra caliza, las

propiedades comparadas son el módulo de Young, el módulo de corte y el coeficiente de Poisson.

*Tabla 15 Comparación de propiedades mecánicas con otros materiales empleados en la industria de la construcción.*

<b>Propiedad</b>	<b>Granito</b>	<b>Caliza</b>	<b>Mármol</b>	<b>CoFN12-5 920</b>	<b>CoFN12-5 1030</b>
Módulo de corte (psi)	$2,7 \times 10^3$	$2.0 \times 10^3$	$1.7 \times 10^3$	$5.0 \times 10^3$	$4.7 \times 10^3$
Módulo de Young (psi)	$10 \times 10^6$	$14 \times 10^6$	$13.5 \times 10^6$	$12,5 \times 10^6$	$10.7 \times 10^6$
Poisson	$4 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}$	$4.5 \times 10^{-6}$	$35 \times 10^{-6}$	$27 \times 10^{-6}$

En lo que corresponde a las propiedades mecánicas enlistadas en la Tabla 14, ambos materiales presentan una mejor resistencia al módulo de corte, el cual se refiere a la fuerza ejercida en sentido opuesto desde la base y el tope del material. En cuanto al módulo de Young, ambos presentan una mejor resistencia que el granito, pero son inferiores que la caliza y el mármol. El módulo de corte refiere a la resistencia a la compresión como a la descompresión o estiramiento de un material. Por otro lado el coeficiente de Poisson de ambos materiales son mejores en un orden de magnitud al de los materiales comúnmente utilizados, este coeficiente representa la capacidad del material de estrecharse al momento de ser aplicadas fuerzas en sentido opuesto simultáneamente sobre el material<sup>27</sup>.

## 5.5 Resistencia al ataque químico.

Los resultados de la resistencia del ataque químico se expresan en términos de la pérdida de masa de las muestras analizadas, reportadas en por ciento. Los resultados de estas mediciones se presentan en la Tabla 16.

*Tabla 16 Resultados del ensayo de resistencia al ataque químico, para la nomenclatura, N refiere a medio neutro, Alc al medio alcalino y Ac al medio ácido.*

<b>Muestra</b>	<b>Masa inicial (g)</b>	<b>Masa final (g)</b>	<b>Pérdida %</b>	<b>Promedio</b>
NA	2.0006	1.9190	4.0	
NB	2.0041	1.9431	3.0	2.8%
NC	2.0036	1.9732	1.5	
Alc A	5.0035	4.7753	4.6	
Alc B	5.0088	4.7100	6.0	5.5%
Alc C	5.0035	4.7032	6.0	
Ac A	5.0000	4.7163	5.6	
Ac B	5.0015	4.6595	6.8	5.3%
Ac C	5.0010	4.8222	3.6	

Fueron considerados cuatro decimales en la medición de la masa de las muestras, contemplando el tamaño de estas y que la cantidad de materia perdida podría ser pequeña.

Es posible observar una alta susceptibilidad del vitrocerámico a ser atacado por las soluciones ácidas y alcalinas, con una pérdida de masa similar en 5.3 y 5.5 % respectivamente para cada medio. Para el medio neutro, el material vitrocerámico presenta una resistencia mayor con una pérdida en promedio del 2.8 % de la masa.

La degradación por medios ácidos es explicada por la concentración de iones modificadores de red presentes en la composición de la materia prima

empleada para la síntesis del material vitrocerámico, los iones de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ubicados en los intersticios de la red Si-O-Si, son susceptibles al desplazamiento por los iones  $\text{H}^+$ , provocando un colapso en la red, derivando en la lixiviación del material<sup>4</sup>.

Respecto al ataque alcalino, la alta susceptibilidad a la degradación puede ser explicada por la tendencia al material vitrocerámico para la formación de silicatos, en resultados anteriores en este trabajo, se observó la capacidad del material para formar silicato de potasio en su red cristalina dada la alta concentración de potasio. Las reacciones entre la red de Si-O-Si con el ion  $\text{OH}^-$  para dar lugar al ion  $\text{Si-O}^-$ , y la disposición de  $\text{K}^+$  en el vitrocerámico, dan lugar a la formación de silicato de potasio, silicato altamente soluble en agua<sup>40</sup>.

Para la aplicación sugerida como material de construcción, el mayor riesgo para el vitrocerámico es el ataque ácido derivado de la lluvia ácida cuyo pH tiene un valor promedio de 4<sup>41</sup>, el carácter moderadamente ácido de la lluvia, podría generar un debilitamiento en la estructura en el vitrocerámico expuesto, lo que posiblemente limita su aplicación para interiores.

## Capítulo 6

### Conclusiones.

Fue posible la síntesis de un material vitrocerámico empleando en su mayor parte CBC, con un pequeño adicionado de óxido de potasio y óxido de titanio, validando la hipótesis del proyecto. El vidrio precursor requirió para su síntesis de un ciclo térmico que permitiera la eliminación de materiales volátiles en pasos intermedios para evitar la proyección de material desde el crisol durante la fusión. La temperatura de fusión empleada para su síntesis fue de 1475 ° C, con un proceso posterior de recocido a 720 ° C con el propósito de eliminar los esfuerzos residuales presentes en el vidrio. El proceso de cristalización consistió en una única etapa a 1030 °C durante 8 horas con etapas intermedias de enfriamiento para evitar el reblandecimiento del material.

Se demostró la capacidad de la CBC para producir un material vítreo por sí misma, sin la necesidad de adicionar un agente vitrificante, lo único necesario

para sintetizar un vidrio con esta materia prima es la adición de un agente fundente que permita disminuir la viscosidad lo suficiente para que el vidrio consiga fluir fuera del crisol.

El empleo del carbonato de potasio para generar óxido de potasio, si bien ayuda a que el material funda a baja temperatura y lo permite fluir fuera del crisol, la viscosidad de este vidrio aumenta a una tasa muy elevada cuando comienza a enfriarse, esto debido a que el radio atómico del potasio es muy grande y esto dificulta su movimiento en el vidrio haciéndolo muy viscoso. Por lo anterior el empleo de óxido de potasio debe ser suficientemente alto para que permita el flujo del vidrio, pero ser usado en escalas mayores, a partir del 15 %, promueve la síntesis de silicato de potasio en el material vitrocerámico, llevando así al empleo de una concentración del 12.5 % en peso del lote de fusión de  $K_2O$ . Otro aspecto para tener en cuenta es que la ceniza no presenta ningún tipo de cristalización espontánea por lo que la adición de un agente nucleante es indispensable, para este proyecto fue el óxido de titanio en una concentración de 5 % por lote de fusión.

El material vitrocerámico FN 12.5-5 se presentó libre de silicato de potasio, las fases presentes resultaron ser augita, leucita, cuarzo y silicato de potasio-magnesio, este silicato a pesar de estar presente como un contaminante, no afecta estructuralmente el material vitrocerámico, a comparación del silicato de potasio, en su lugar existen proyectos que buscan dopar materiales vítreos con este silicato con el fin de ser empleados en la síntesis de catalizadores para biocombustibles.

En lo que a propiedades mecánicas refiere, el material obtenido presenta propiedades que son competitivas con los materiales empleados actualmente en la industria de la construcción. El principal problema es en este caso la generación de poros producto de la síntesis del vidrio precursor o bien del reordenamiento del material durante el proceso de desvitrificación. Los poros si bien brindan fragilidad al material debido a su disposición aleatoria y aglomerada, con una distribución adecuada estos pueden ser utilizados para brindar al material ligereza y ser utilizado para evitar la propagación de fallas por efecto de la distribución de esfuerzos.

Debido a la concentración de iones modificadores de red vítrea,  $K^+$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ , el vitrocerámico FN 12.5-5 es susceptible al ataque químico de medios de pH ácido por efecto del intercambio iónico con el ion  $H^+$ , presentando pérdidas promedio del 5.3 % de la masa del material tras un ensayo de 3 horas a 96 °C con el material pulverizado y sumergido en una solución 1 N de HCl. Por otra parte, la tendencia para la formación de silicatos en la red cristalina hace del vitrocerámico FN 12.5-5 débil al ataque alcalino presentando pérdidas del 5.5 % de su masa con un ensayo similar al empleado para la determinación de la resistencia ácida, empleando una solución de NaOH 1N. Por lo que se sugiere el empleo en interiores para evitar la degradación del material por efecto de la lluvia ácida.

## Capítulo 7

### Referencias bibliográficas.

1. Fernandez Navarro, J. M. *El vidrio*. (CISC, 1985).
2. Kazmi, S. M. S., Abbas, S., Saleem, M. A., Munir, M. J. & Khitab, A. Manufacturing of sustainable clay bricks: Utilization of waste sugarcane bagasse and rice husk ashes. *Constr. Build. Mater.* **120**, 29–41 (2016).
3. Teixeira, S. R. *et al.* Valorization of sugarcane bagasse ash: Producing glass-ceramic materials. *J. Environ. Manage.* **134**, 15–19 (2014).
4. Cedillo, E. I. G. Síntesis Y Caracterización De Materiales Vitrocerámicos a Partir De Escorias Metalúrgicas Y Su Posible Aplicación Tecnológica. 160 (2010).
5. Konijnendijk, W. L. & Eindhoven, D. P. y borosilicato alcalinos estudiada a través de espectros Raman \*.
6. E. Sámchez, J. Garcia -Ten, M. R. Vitrocerámicas. 33
7. Albert, E. B., Pla, J. L., Dolores Notari Abad, M. & Carda Castelló, J. B. Potencialidad De Un Residuo De Frita Procedente Del Sector Cerámico Como Materia Prima Para La Producción De Material Vitrocerámico. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* **54**, 101–108 (2015).
8. Rincón, J. M. & Romero, M. Los materiales vitrocerámicos en la

- construcción. *Mater. construcción* **46**, 91–106 (1996).
9. Dutra Zanotto, E. A bright future for glass-ceramics. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1–4 (2010).
  10. FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations. *Perspectivas Agrícolas 2015-2024.* (2015).
  11. Informe estadístico del sector agroindustrial de la caña de azúcar Zafra 2007/08 – 2013/14. (2013).
  12. SGM. Anuario Estadístico de la Minería Mexicana. (2015).
  13. Cerritos, S. L. P. *et al.* Manifestación de impacto ambiental cantera de arcilla “el crucero” cerritos s.l.p. tecnos.
  14. Gutiérrez, A. & Martínez, A. T. Mecanismo de biodegradación de la lignina. *Rev. Iberoam. Micol.* 18–23 (1996). doi:10.1162/NECO
  15. Morales Trujillo, J. Impacto ambiental de la actividad azucarera y estrategias de mitigación. 82 (2011).
  16. Lee, S. & Wang, S. Biodegradable polymers / bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. **37**, 80–91 (2006).
  17. James, J. & Pandian, P. K. A Short Review on the Valorisation of Sugarcane Bagasse Ash in the Manufacture of Stabilized / Sintered Earth Blocks and Tiles. **2017**, (2017).
  18. Pandey, A., Soccol, C. R., Nigam, P. & Soccol, V. T. Biotechnological potential of agro-industrial residues . I : sugarcane bagasse. **74**, (2000).
  19. Saval, S., Ingeniería, I. De & Universitaria, C. Aprovechamiento de Residuos Agroindustriales : Pasado , Presente y Futuro. **16**, 14–46
  20. Sultana, M. S., Rahman, M. A., Zaman, M. N. & Ahmed, A. N. Influence of Calcination on Different Properties of Sugarcane Bagasse and Waste Ash. (2015).
  21. Souza, A. E., Teixeira, S. R., Santos, G. T. A., Costa, F. B. & Longo, E. Reuse of sugarcane bagasse ash (SCBA) to produce ceramic materials. *J. Environ. Manage.* **92**, 2774–2780 (2011).
  22. Faria, K. C. P. & Holanda, J. N. F. Thermal study of clay ceramic pastes containing sugarcane bagasse ash waste. *J. Therm. Anal. Calorim.* **114**, 27–32 (2013).
  23. Teixeira, S. R. *et al.* Characterization of a wollastonite glass-ceramic material prepared using sugar cane bagasse ash (SCBA) as one of the raw materials. *Mater. Charact.* **98**, 209–214 (2014).
  24. Teixeira, S. R., Romero, M. & Rincón, J. M. Crystallization of SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O glass using sugarcane bagasse Ash as silica source. *J. Am. Ceram.*

- Soc.* **93**, 450–455 (2010).
25. Lu, J., Cong, X. & Lu, Z. Influence of magnesia on sinter-crystallization , phase composition and flexural strength of sintered glass-ceramics from waste materials. *Mater. Chem. Phys.* **174**, 143–149 (2016).
  26. Skoog, D. A. & Crouch, S. R. Principios de análisis elemental, Cengage Learning, sexta edición.
  27. Askeland, D. R. & Fulay, P. Ciencia e ingeniería de materiales. 197–247 (2011).
  28. Brown, D. MODULUS OF ELASTICITY, CREEP AND SHRINKAGE OF CONCRETE. *Researchgate* (2014).
  29. Toralles-Carbonaria, B. M., Cavalaro, S. H., Castanha, J. C. M., Guacelli, P. A. G. & Silva, C. C. Utilização do método ultra-sônico para avaliação da performance do concreto de alto desempenho. *Rev. IBRACON Estruturas e Mater.* **3**, 494–511 (2010).
  30. Martini, R. *Correlation Between Sonic and Mechanical Test Results on Stone Masonry Walls*. *ResearchGate* **3**, (Springer International Publishing, 2018).
  31. Lu, J., Cong, X. & Lu, Z. Influence of magnesia on sinter-crystallization , phase composition and flexural strength of sintered glass-ceramics from waste materials. *Mater. Chem. Phys.* **174**, 143–149 (2016).
  32. Tang, Q. & Gong, J. Effect of porosity on the microhardness testing of brittle ceramics: A case study on the system of NiO-ZrO<sub>2</sub>. *Ceram. Int.* **39**, 8751–8759 (2013).
  33. Günkaya, G., Manafi, K. & Ag, C. Glass Coloring In Studio Environment. 192–196 (2016).
  34. Weldes, H. H. & Lange, K. R. Properties of soluble silicates. *Ind. Eng. Chem.* **61**, 29–44 (1969).
  35. Steier, H. P. Cerámica y Vidrio Determinación de Tensiones Residuales Superficiales y en Capas por Difracción de Rayos X. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* 1–8 (1997).
  36. Phillips, W. Introduction to the mineralogy.pdf.
  37. Huang, D., Drummond, C. H., Wang, J. & Blume, R. D. Simulated Basaltic , Industrial Waste Glass-Ceramic. **2052**, 0–5 (2004).
  38. Grehn, M. *et al.* Applied Surface Science Debris of potassium – magnesium silicate glass generated by femtosecond laser-induced ablation in air : An analysis by near edge X-ray absorption spectroscopy , micro Raman and energy dispersive X-ray spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* **302**, 286–290 (2014).

39. Karamanov, A., Georgieva, I., Pascova, R. & Avramov, I. Pore formation in glass – ceramics : Influence of the stress energy distribution. *J. Non. Cryst. Solids* **356**, 117–119 (2010).
40. Isard, J. O. (Sheffield U. (1969) The mixed Alkali Effect in Glass, J.O. Isard.pdf. *J. Non. Cryst. Solids* **1**, 235–261 (1969).
41. Likens, G. Acid Rain: *Science* (80-. ). **184**, 1176–1179 (1956).