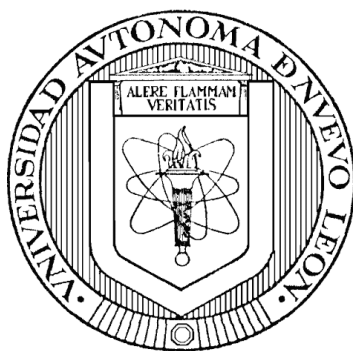


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**OBTENCIÓN DE UN VIDRIO INCOLORO A PARTIR DE CENIZA DE  
BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR PARA SU APLICACIÓN EN LA  
CONSTRUCCIÓN**

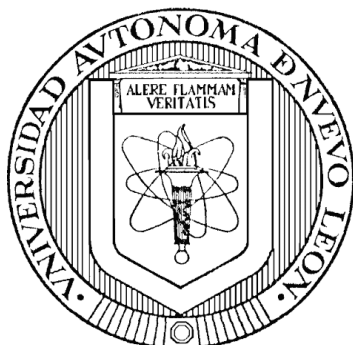
**POR**

**I.Q. CLAUDIA ANAIS MARTÍNEZ DIMAS**

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

**Septiembre 2021**

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



**OBTENCIÓN DE UN VIDRIO INCOLORO A PARTIR DE CENIZA DE BAGAZO  
DE CAÑA DE AZÚCAR PARA SU APLICACIÓN EN LA CONSTRUCCIÓN**

**POR**

**I.Q. CLAUDIA ANAIS MARTÍNEZ DIMAS**

**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. ANTONIO ALBERTO ZALDIVAR CADENA**

**SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO, SEPTIEMBRE,  
2021**

OBTENCIÓN DE UN VIDRIO INCOLORO A PARTIR DE CENIZA DE BAGAZO  
DE CAÑA DE AZÚCAR PARA SU APLICACIÓN EN LA CONSTRUCCIÓN

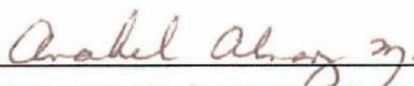
Aprobación de la tesis.



---

DRA. ASTRID IRIANA SÁNCHEZ VÁZQUEZ

Presidente



---

DRA. ANABEL ÁLVAREZ MÉNDEZ

Secretario



---

DRA. SALOMÉ MARIBEL DE LA PARRA ARCINIEGA

Vocal



---

DRA. MARÍA ELENA CANTÚ CÁRDENAS

Sub-Directora de Posgrado

OBTENCIÓN DE UN VIDRIO INCOLORO A PARTIR DE CENIZA DE BAGAZO  
DE CAÑA DE AZÚCAR PARA SU APLICACIÓN EN LA CONSTRUCCIÓN

Revisión de la tesis.




---

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez  
Director de tesis



---

Dr. Antonio Alberto Zaldívar Cadena  
Codirector de tesis



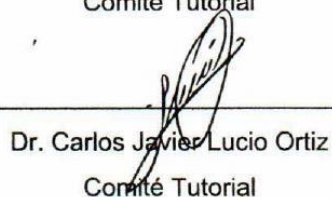
---

Dra. Anabel Álvarez Méndez  
Comité Tutorial



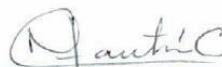
---

Dra. Salomé Maribel de la Parra Arciniega  
Comité Tutorial



---

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz  
Comité Tutorial



---

Dra. María Elena Cantú Cárdenas  
Sub-Directora de posgrado

## AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios por darme la oportunidad de seguir preparándome durante estos dos años y permitir que tanto mi familia como yo tuviéramos salud en estos tiempos difíciles.

Gracias a mis padres Martín Martínez y Francisca Dimas por educarme y guiarme para ser una persona de bien y estar siempre a mi lado dándome su apoyo en mi formación profesional.

A mis hermanos Cinthya, Eduardo y Alina, que me han apoyado en los momentos en que he necesitado consejos y ayuda monetaria.

Gracias a mí asesora, la Dra. Astrid Sánchez por darme la oportunidad de ser su alumna, por su apoyo y conocimientos durante estos dos años.

A mí co-asesor, el Dr. Antonio Zaldivar, por su conocimiento, consejos y su apoyo durante el proceso de experimentación.

A mi comité tutorial, Dra. Salomé de la Parra, Dra. Anabel Álvarez y Dr. Carlos Lucio por su orientación y apoyo a lo largo del desarrollo de la tesis.

Al Dr. Enrique López del Tecnológico de Monterrey, por darse el tiempo de revisar el trabajo, ayudarme y orientarme para presentar de mejor manera los resultados.

A mis compañeros Evelyn Fernández, Manuel Cerda, y Karina Treviño por ayudarme durante el vaciado del vidrio, así como las pruebas mecánicas, y a mi compañero Abraham Pérez por aconsejarme en la experimentación.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, a la Facultad de Ciencias Químicas por darme la oportunidad de realizar la maestría y a la Facultad de Ingeniería Civil por permitirme en realizar análisis de las muestras en sus instalaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por la beca otorgada durante estos dos años.

## Resumen

**Claudia Anais Martínez Dimas**      **Fecha de graduación: septiembre 2021**

**Universidad Autónoma de Nuevo León**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Título del Estudio:** Obtención de un vidrio incoloro a partir de ceniza de bagazo de caña de azúcar para su aplicación en la construcción.

**Número de páginas: 103**

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

**Área de estudio: Procesos Sustentables.**

**Propósito:** El propósito de estudio fue la obtención de un vidrio incoloro a partir de los residuos de ceniza de bagazo de caña de azúcar (CBC) la cual contiene óxido de silicio como compuesto principal y otros óxidos metálicos como el óxido de hierro II y III que pueden producir coloración indeseada al vidrio. La lixiviación mediante ácidos orgánicos para la eliminación de hierro es una alternativa para sustituir los ácidos inorgánicos que son perjudiciales al medio ambiente, además de proponer como alternativa el uso de la ceniza como materia prima para materiales vítreos.

**Método de estudio:** La ceniza con tamaños de partícula menores a 149 y 74  $\mu\text{m}$  se lixiviaron a diferentes condiciones de temperatura, tiempo y concentración de ácido cítrico y ácido oxálico, posteriormente se le realizó tratamiento térmico a 900 °C para la eliminación de materia orgánica y se sintetizaron lotes de 50 g de ceniza con carbonato de potasio como agente fundente a 1450 °C. El vidrio resultante se recoció a 600 °C para eliminar los esfuerzos residuales obteniendo muestras con medidas específicas, las cuales se le realizaron estudios de colorimetría y pruebas mecánicas.

**Conclusiones:** Se obtuvo una reducción menor a 0.3% con ácido oxálico y 0.4% con ácido cítrico con una temperatura de 60 °C a 2 h de reacción. Los parámetros de colorimetría de los vidrios resultantes a estas condiciones fueron iguales al de un vidrio comercial.

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



Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez

## TABLA DE CONTENIDO

<b>Capítulo</b>	<b>Página</b>
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 El vidrio, definición y características .....	1
1.2 Defectos del vidrio: coloración residual .....	3
1.3 Industria vidriera y minera en México .....	6
1.4 Lixiviación como medio de extracción de metales .....	7
1.5 Residuos agroindustriales: bagazo de caña de azúcar .....	9
Capítulo 2 ANTECEDENTES.....	12
2.1 Historia del desarrollo del vidrio.....	12
2.2 Residuos agroindustriales como fuente de materia prima para materiales cerámicos .....	17
2.3 Antecedentes de lixiviación ácida para la eliminación de Fe .....	21
Capítulo 3 HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA .	25
3.1 Hipótesis.....	25
3.2 Objetivos.....	25
3.2.1 Objetivo general .....	25
3.2.2 Objetivos específicos.....	26
3.3 Metas.....	27
3.3.1 Metas personales .....	27
3.3.2 Metas del proyecto.....	27
3.4 Aportación científica .....	27
Capítulo 4 METODOLOGÍA .....	28
4.1. Etapa 1 Acondicionamiento de la materia prima .....	30
4.1.1 Disminución de tamaño de partícula y caracterización de la Ceniza de Bagazo de Caña de azúcar (CBC) .....	30

4.2. Etapa 2 Tratamiento térmico, lixiviación y estimación del coeficiente de transferencia de masa .....	34
4.2.1. Tratamiento Térmico de la CBC .....	35
4.2.2 Lixiviación de la CBC y caracterización .....	36
4.4 Etapa 3 síntesis del vidrio, caracterización y pruebas mecánicas. ....	40
4.4.1 Síntesis del vidrio .....	40
4.4.2 Caracterización del vidrio .....	42
4.5 Manejo de residuos .....	51
Capítulo 5 RESULTADOS Y DISCUSIONES .....	52
5.1 Etapa 1 caracterización de la materia prima .....	52
5.1.1 Distribución de tamaño de partícula .....	52
5.1.2 Fluorescencia de rayos-X (FRX) .....	53
5.1.3 Difracción de rayos-X (DRX) .....	55
5.2 Etapa 2 Caracterizaciones por Absorción Atómica de Flama (AAF) y Fluorescencia de rayos-X (FRX) .....	57
5.2.1 Resultados del procedimiento 1 .....	57
5.2.2 Resultados del procedimiento 2 .....	63
5.3 Caracterizaciones del vidrio.....	78
5.3.1 Difracción de rayos-X .....	78
5.3.2 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA/TGA) .....	79
5.3.3 Colorimetría del vidrio.....	82
5.3.4 Pruebas mecánicas.....	89
Capítulo 6 CONCLUSIONES .....	93
Capítulo 7 RECOMENDACIONES.....	96
Capítulo 8 REFERENCIAS .....	98



## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>	<b>Página</b>
Tabla 1. Concentraciones máximas de óxido de hierro <sup>8</sup> .....	5
Tabla 2. Composición química de ceniza de bagazo de caña de azúcar en Brasil <sup>23</sup> .....	18
Tabla 3. Proporciones de mezclas para la síntesis del vidrio (w/w).....	41
Tabla 4. Escala en Mohs.....	48
Tabla 5. Composición de la CBC determinada por FRX y de un vidrio común <sup>4</sup> .....	54
Tabla 6. % p/p de Fe en ceniza malla 200 ( $\leq 74 \mu\text{m}$ ) lixiviada con 4% de ácido a 60 °C.....	72
Tabla 7. Resultados de transferencia de masa.....	77
Tabla 8. Colorimetría de sistema CIEL*a*b* para vidrios resultantes.....	85
Tabla 9. Resultados de prueba de flexión.....	90
Tabla 10. Resultados de pruebas de dureza.....	91
Tabla 11. Resultados de pruebas de compresión.....	92

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Página</b>
Figura 1. Diagrama de temperatura vs volumen de un vidrio <sup>4</sup> .....	3
Figura 2. Distribución de cantidad de ingenios azucareros en los diferentes estados de México <sup>18</sup> .....	10
Figura 3. Metodología .....	29
Figura 4. CBC proveniente del ingenio azucarero Xicotencátl, Tamaulipas. ....	30
Figura 5. Molino vibratorio ROCKLABS Benchmill.....	31
Figura 6. Equipo de Fluorescencia de rayos- X Panalytical EPSILON3.....	32
Figura 7. Difractómetro de rayos-X Philips Xpert-Pro .....	34
Figura 8. Horno eléctrico Carbolite CWF-1300. ....	35
Figura 9. Equipo de Absorción Atómica de Flama GBC 932 AA.....	38
Figura 10. Horno de alta temperatura Thermo Scientific Lindberg.....	41
Figura 11. Analizador Térmico Diferencial y termogravimétrico Perkin Elmer STA 6000.....	43
Figura 12. Colorímetro Datacolor.....	44
Figura 13. Espacio de color CIELAB <sup>42</sup> .....	45
Figura 14. Prueba de flexión de cuatro puntos para medir la resistencia de materiales quebradizos <sup>2</sup> .....	46
Figura 15. Equipo de ensayo universal INSTRON .....	47
Figura 16. Lápices Mineralab de 2 a 9 Mohs. ....	49
Figura 17. Comparación de la escala Mohs con medición de dureza absoluta. ....	50
Figura 18. Gráfica de distribución de tamaño de partícula para ceniza malla 100 y ceniza malla 200 .....	53
Figura 19. Difractograma 2 $\theta$ vs Intensidad (u.a.) de CBC previo a tratamientos. ....	55
Figura 20. Diagrama de fases de polimorfos del óxido de silicio (SiO <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> .....	56
Figura 21. Gráfico de remoción de Fe en función de adición de C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> y temperatura de lixiviación .....	58
Figura 22. Composición en p/p (%) de CBC lixiviada a 25 °C por 1 h a diferentes concentraciones de C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .....	60

Figura 23. Composición p/p (%) de CBC lixiviada a 60 °C por 1 h a diferentes concentraciones de $C_6H_8O_7$ .....	60
Figura 24. Porcentaje de reducción de hierro (Fe) a diferentes condiciones de temperatura y concentración a 1 h de reacción .....	62
Figura 25. Remoción de Fe con condiciones de 60 °C y 2 h de reacción a diferentes concentraciones de $C_6H_8O_7$ para CBC con y sin previo tratamiento. 63	
Figura 26. Composición p/p (%) de CBC lixiviada a 60 °C a diferentes condiciones de tiempo y concentraciones de $C_6H_8O_7$ .....	65
Figura 27. Composición p/p (%) de CBC lixiviada a 90 °C a diferentes condiciones de tiempo y concentraciones de $C_6H_8O_7$ .....	65
Figura 28. Porcentaje de reducción de hierro (Fe) a diferentes condiciones de temperatura, concentración de ácido cítrico y tiempo de reacción.....	67
Figura 29. Composición p/p (%) de CBC lixiviada a 60 °C a diferentes condiciones de tiempo y concentraciones de $C_2H_2O_4$ .....	69
Figura 30. Composición p/p (%) de CBC lixiviada a 90 °C a diferentes condiciones de tiempo y concentraciones de $C_2H_2O_4$ .....	69
Figura 31. Porcentaje de reducción de hierro (Fe) a diferentes condiciones de temperatura, concentración de ácido oxálico y tiempo de reacción .....	71
Figura 32. Comparación de reducción de Fe para ceniza malla 100 (tamaño de partícula $\leq 149 \mu m$ ) y malla 200 (tamaño de partícula $\leq 74 \mu m$ ).....	73
Figura 33. Difractograma $2\theta$ vs Intensidad (u.a.) de CBC lixiviada con 4% de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) a 60 °C y 2 h de reacción.....	74
Figura 34. Difractograma $2\theta$ vs Intensidad (u.a.) de CBC lixiviada con 4% de ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) a 60 °C y 2 h de reacción .....	75
Figura 35. Difractograma grado $2\theta$ vs Intensidad (u.a.) de vidrio sin previo tratamiento .....	79
Figura 36. Análisis térmico diferencial para vidrio con CBC lixiviada con 4% de $C_6H_8O_7$ , 60°C en 2 h de reacción.....	80
Figura 37. Análisis térmico diferencial para vidrio con CBC lixiviada con 4% de $C_2H_2O_4$ , 60 °C en 2 h de reacción.....	80
Figura 38. Muestras de vidrio .....	83
Figura 39. Muestra de vidrio comercial .....	85
Figura 40. Diagrama cromático para el vidrio con CBC sin previo tratamiento. 86	
Figura 41. Diagrama cromático para el vidrio con CBC lixiviada .....	87
Figura 42. Diagrama cromático para el vidrio con CBC lixiviada a menor escala. ....	87
Figura 43. Prueba de flexión de cuatro puntos al inicio de la prueba (izquierda) y después de alcanzar la fuerza máxima (derecha).....	89

## NOMENCLATURA

$A$	Área de la superficie de contacto sólido-líquido
$A_0$	Área de sección transversal
AAF	Absorción Atómica de Flama
a.C.	Antes de Cristo
A.S.T.M.	Sociedad Americana para las Pruebas y Materiales
$Al_2O_3$	Óxido de Aluminio
$Al_6Si_2O_{13}$	Mullita
$b$	Espesor de la película líquida que rodea las partículas
Ca	Calcio
CaO	Óxido de Calcio
$CaSiO_3$	Silicato de calcio
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de Calcio
CBC	Ceniza de Bagazo de Caña de azúcar
CIE $L^*a^*b^*$	Espacio de Color Lab
$C$	Concentración del soluto
$C_i$	Composición inicial
$C_f$	Composición final

$C_s$	Concentración de la disolución saturada en contacto con las partículas
$C_2H_2O_4$	Ácido Oxálico
$C_6H_8O_7$	Ácido Cítrico
DEQ	Desarrollo de Especialidades Químicas
DRX	Difracción de rayos-X
DTA/TGA	Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico
$D_{ef}$	Difusividad efectiva
$\Delta l$	Cambio de longitud
$E$	Esfuerzo ingenieril
$e$	Deformación ingenieril
$F$	Fuerza
Fe	Hierro
FeO	Óxido de Hierro II
$Fe_2O_3$	Óxido de Hierro III
FRX	Fluorescencia de rayos-X
h	Hora
$h$	Altura del material
HCl	Ácido Clorhídrico
$H_2O$	Agua
$H_2NO_3$	Ácido Nítrico
$H_2SO_4$	Ácido Sulfúrico
$\theta$	Ángulo theta

kV	Kilovoltio
K <sub>2</sub> O	Óxido de Potasio
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Carbonato de Potasio
$K_L$	Coefficiente de transferencia de masa
$k'$	Coefficiente de difusión
L	Litros
$L$	Distancia entre puntos externos
$l_0$	Longitud inicial
$M$	Masa de soluto transferida en un determinado tiempo
MnO	Óxido de Manganeso (II)
$\mu$ A	Microamperio
mg	Miligramos
min	Minutos
mm	Milímetros
m	Metros
$\mu$ m	Micrómetros
NaOH	Hidróxido de Sodio
Na <sub>2</sub> O	Óxido de Sodio
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tiosulfato de Sodio
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Óxido de Fósforo V
$r$	Radio de la partícula
rpm	Revoluciones por minuto
s	Segundos

SiO <sub>2</sub>	Óxido de Silicio
Si <sub>3</sub> Ni <sub>4</sub>	Nitruro de Silicio
$\sigma$	Resistencia a la flexión
T	Temperatura
<i>t</i>	Tiempo
T <sub>g</sub>	Temperatura de transformación o transición vítrea
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusión
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titanio
u.a.	Unidades arbitrarias
<i>V</i>	Volumen de la solución
<i>w</i>	Ancho del material
%	Porcentaje
% p/p	Porcentaje en peso
°	Grado
°C	Grado centígrado
°C/min	Grados por minuto

## Capítulo 1

### INTRODUCCIÓN

#### **1.1 El vidrio, definición y características**

El vidrio es un material inorgánico constituido principalmente de dióxido de silicio o sílice ( $\text{SiO}_2$ ), además de otros compuestos como el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), entre otros. La principal característica del vidrio es su amorfismo, es decir, que no cuenta con una estructura cristalina y exhibe una distribución de átomos y moléculas de corto alcance. Este material se obtiene a partir de la fundición de la materia prima a altas temperaturas a tal grado de tener propiedades plásticas y un rápido enfriamiento hasta obtener un sólido. No obstante, no puede definirse como sólido debido a que carece de una estructura cristalina, por lo anterior se define a los vidrios como sólidos no cristalinos y que se encuentran en un estado vítreo<sup>1,2</sup>.



De acuerdo con la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales, A.S.T.M. por sus siglas en inglés, define que *“el vidrio es un producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización”*<sup>3</sup>.

Los vidrios no tienen un punto de fusión definido como los sólidos cristalinos, debido a que las moléculas están desordenadas, algunas pueden soltarse más fácilmente que otras, de esta manera al calentarse existe un ablandamiento donde no hay un cambio brusco de fase sólida a líquida, por lo tanto, la temperatura de la fase cristalina está en equilibrio con la fase fundida.

Cuando el cuerpo está fundido en estado líquido pasa al estado rígido o congelación sin la aparición de una fase cristalina, esto es debido a la viscosidad que aumenta durante el enfriamiento, impidiendo el ordenamiento de los átomos para la formación de redes cristalinas. En la figura 1 se muestra una gráfica de las condiciones de equilibrio termodinámico, para un cristal fundido su volumen va disminuyendo cuando se enfría. La cristalización normalmente se produce en el punto de fusión  $T_m$ , por lo que hay una disminución notable del volumen, conforme la temperatura disminuye el volumen también, pero con un coeficiente de temperatura más bajo, debido a que el coeficiente de expansión del cristal es menor. Cuando la cristalización no se forma en  $T_m$  el volumen va disminuyendo de manera continua, en esta área de líquido o líquido subenfriado sigue en equilibrio termodinámico pero metaestable. Pasando a la temperatura de transformación  $T_g$  el cuerpo sigue contrayéndose durante su enfriamiento de manera constante, esta zona se le conoce como estado vítreo<sup>4,5</sup>.

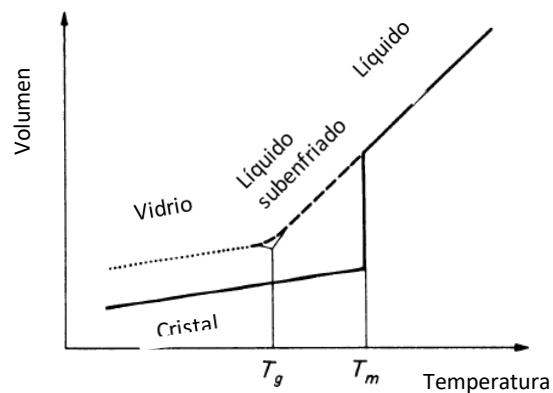


Figura 1. Diagrama de temperatura vs volumen de un vidrio<sup>4</sup>.

Otra característica de los vidrios es su isotropía, debido a que las propiedades de los vidrios no dependen de la dirección y son iguales en todos sus puntos por su estructura desordenada<sup>4</sup>.

## 1.2 Defectos del vidrio: coloración residual

De acuerdo con lo anteriormente mencionado, la materia prima para los vidrios contiene óxidos metálicos, sin embargo, existen otros óxidos como el hierro o el cromo, que pueden desempeñar el papel como contaminantes, dando una coloración indeseada al vidrio si se busca tener un vidrio incoloro. El color en un vidrio aparece cuando éste interactúa con la luz, la cual es absorbida o reflejada emitiendo otra longitud de onda. El color aparece debido a la transición de electrones con elementos de transición o tierras raras. Los principales contaminantes que se presentan en la industria vidriera son los óxidos de hierro,

romo, níquel, cobalto y vanadio. Cada uno de ellos varía en cuanto al grado de coloración, por lo que la tolerancia en las materias primas depende de la aplicación. El que más se destaca por ser el principal contaminante es el óxido de hierro (II) y (III) ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), dado que los iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) dan una coloración azul y los iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) dan una coloración amarilla. Dependiendo de sus concentraciones los colores varían de la mezcla de azul y amarillo<sup>1,4,6</sup>.

Para evitar el color residual, en la industria se utilizan dos métodos de decoloración:

a) Decoloración química

Consiste en transformar en iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) la mayor parte de los óxidos de hierro. Debido a que el color azul de los iones ferrosos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) es más intenso que la que produce los iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) por lo que esta decoloración simplemente estabiliza la forma férrica con un aclaramiento parcial. Para aumentar la proporción de iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ) se incorporan compuestos que produzcan un aumento de la concentración de oxígeno, algunos de ellos son el dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ), óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) y el nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ )<sup>4</sup>.

b) Decoloración física

Consiste en añadir otros óxidos metálicos que comprenden entre el magenta y el rojo castaño para neutralizar el color verde azulado al amarillo verdoso de los

óxidos de hierro (II) y (III) ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Algunos decolorantes físicos son el óxido de níquel (II) ( $\text{NiO}$ ), óxido de cobalto (II) ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) y el selenio ( $\text{Se}$ )<sup>4,6</sup>.

La producción de ciertos vidrios específicos no permite la decoloración química ni la física, es decir, utilizan materia prima con un porcentaje muy bajo de óxidos de hierro debido a las diversas aplicaciones y características que debe cumplir la calidad de vidrio. Además de hacer inoperable el proceso debido al continuo mantenimiento de limpieza a los hornos. Las vidrieras en México tienen como guía el “Perfil de mercado de sílice en México”, donde especifica la cantidad máxima permitida de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) para diversas aplicaciones del vidrio, por ejemplo, para vidrio destinado a cristal se debe tener una cantidad mínima a 0.035% en peso de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) debido a la calidad del producto, en el caso del vidrio de ventana es menos estricto, permitiendo es un 0.3% en peso. (Ver tabla 1) <sup>4,7,8</sup>.

Tabla 1. Concentraciones máximas de óxido de hierro<sup>8</sup>.

<b>Tipo de vidrio</b>	<b>% en peso de <math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>
Vidrio de botella (verde)	1.0
Vidrio para ventana	0.3
Vidrio ámbar	1.0
Vidrio cilindrado, varilla y vidrio pulido	0.06
Cristal de Flint	0.06
Cristal de mesa	0.035
Vidrio óptico	0.22

### 1.3 Industria vidriera y minera en México

En México la producción vidriera ha tenido un incremento en los últimos años, sólo en el año 2017 se produjeron 20 mil toneladas de vidrio templado y laminado, y 1 mil millones de piezas de botellas y ampollitas a nivel nacional. Eso trae consigo una fuerte demanda de arena sílica para la producción de vidrio. En el 2019 México produjo 21 000 toneladas de arena sílica principalmente de los estados de Coahuila y Veracruz como los principales productores seguido de Sonora, San Luis Potosí, Guanajuato y Nuevo León. El principal uso de la arena sílica en México es en la industria del vidrio y cerámica, donde la arena debe de cumplir propiedades químicas y físicas para su uso, una composición de 99% de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) clasifica como la arena como de primera calidad. Otras industrias que utilizan este tipo de arena es en la metalúrgica para la fabricación de ferroaleaciones y refractarios, la industria de la construcción para las mezclas de concreto, la industria del petróleo para los procesos de cementación y fracturación de pozos, la industria electrónica para la fabricación de fibras ópticas de vidrio, así como la medicina donde se administra en operaciones ortopédicas<sup>9,10,11</sup>.

La explotación minera para la extracción de la materia prima trae consigo desventajas ambientales, debido a que produce la erosión de suelos y alteración en los ecosistemas por el establecimiento de las canteras. La cantidad de residuos que se generan durante la explotación es más grande que los productos económicos de la extracción, además del impacto negativo en la atmósfera

debido a la emisión de partículas en el aire por metales pesados durante el proceso de extracción. La sílice pulverizada por las explosiones puede afectar a la salud de las personas y de la fauna, además de los gases tóxicos y el ruido que se producen en las detonaciones. La contaminación por efluentes químicos como los lixiviados, resultado de la extracción de metales pesados, puede afectar el suelo y los mantos acuíferos. Al terminar de extraer los recursos, las minas normalmente son abandonadas dejando un área no habitable para la fauna cercana<sup>10,12</sup>.

#### **1.4 Lixiviación como medio de extracción de metales**

La lixiviación es el método que generalmente utiliza la hidrometalurgia para la eliminación de una sustancia de un sólido a través de un medio de extracción líquida. Esta industria utiliza este procedimiento para la extracción de metales pesados como el cobre (Cu), oro (Au) o plata (Ag), utilizando agentes lixiviantes, los cuales se preparan por solución con compuestos que puedan mejorar la disolución de los metales, estos pueden ser ácidos como el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) o el ácido clorhídrico (HCl), además de sales como el cianuro (CN)<sup>13,14</sup>.

En el caso de la extracción del hierro (Fe), las menas son obtenidas por medio de imanes y por densidad. Este procedimiento es principalmente para tamaños de partícula grande donde el hierro (Fe) en su mayoría predomina en un 70% de las rocas donde se está haciendo la extracción. No obstante, el hierro (Fe) como impureza en otras materias primas puede ser más compleja su extracción, debido

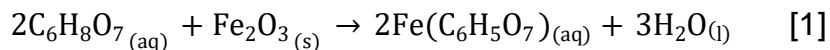
a que puede estar presente en una mínima cantidad además de presentar un tamaño de partícula mucho menor como para ser extraído por imanes. De esta manera, la lixiviación toma una parte importante en el proceso de eliminación de hierro en sus estados de oxidación. Se ha comprobado que la eliminación de hierro (Fe) en arcillas usando ácidos inorgánicos como agentes lixiviantes, de esta manera se obtiene sílice ( $\text{SiO}_2$ ) de mayor pureza<sup>13,14</sup>.

El uso de ácidos inorgánicos es muy eficiente para la disolución de metales pesados como el óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), sin embargo, afecta negativamente al medio ambiente debido a los gases que desprende, además de ser perjudiciales a la salud del usuario, por lo que se ha estudiado el uso de ácidos orgánicos como el ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) y al ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) como una alternativa para sustituir a los inorgánicos<sup>15</sup>.

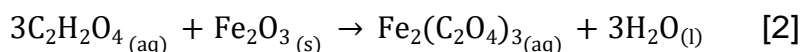
El ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) y el ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) son ácidos carboxílicos que se encuentran distribuidos en la naturaleza. El ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) naturalmente se encuentra en tejidos animales y vegetales, además de frutas como el limón, naranja, mandarina, toronja o piña, en cuanto al ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) se encuentra presente en algunas plantas como las espinacas, cacao o frijol<sup>16</sup>.

Los ácidos carboxílicos se caracterizan por tener un grupo carboxilo, los cuales actúan como agentes quelantes, esto quiere decir que al actuar como donadores de protones  $\text{H}^+$  el grupo carboxilo queda cargado negativamente formando complejos estables con iones metálicos<sup>17</sup>.

El ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) cuenta con tres grupos carboxilo y reacciona con el óxido de hierro (III) para formar citrato de hierro como se muestra en la ecuación 1:



En cuanto el ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ), éste cuenta con dos grupos carboxilo, reaccionando con el óxido de hierro (III) para formar oxalato de hierro como se muestra en la ecuación 2:



### 1.5 Residuos agroindustriales: bagazo de caña de azúcar

La actividad agroindustrial es una de las actividades más importantes a nivel mundial ya que de ella se deriva la productividad agrícola de alimentos para el consumo humano y ganadero. En los últimos años, con el aumento en la población se ha incrementado la demanda de productos agrícolas como el azúcar, aceites o alcohol, derivando también un incremento en la cantidad de residuos agroindustriales<sup>18</sup>.

El azúcar es un producto agrícola que es extraído de la caña de azúcar. A nivel mundial, se prevé que la producción de azúcar crecerá 1.7% cada año y para el 2026 se llegará a 210 Megatoneladas de producción. México es uno de los principales productores de azúcar, posicionándolo en el séptimo lugar a nivel mundial con una producción de alrededor de 5.30 millones de toneladas métricas al año<sup>4</sup> y se estima un incremento del 1% de su producción anual. En el país se



cuenta con 50 ingenios azucareros en operación (ver figura 2), generando 16 millones de toneladas al año de bagazo de caña de azúcar<sup>1</sup>. Actualmente Veracruz es el mayor productor de azúcar produciendo alrededor de 2 millones de toneladas de azúcar, lo que representa un 38% del total, además de una generación de 6 millones de toneladas de bagazo al año<sup>18,19</sup>.

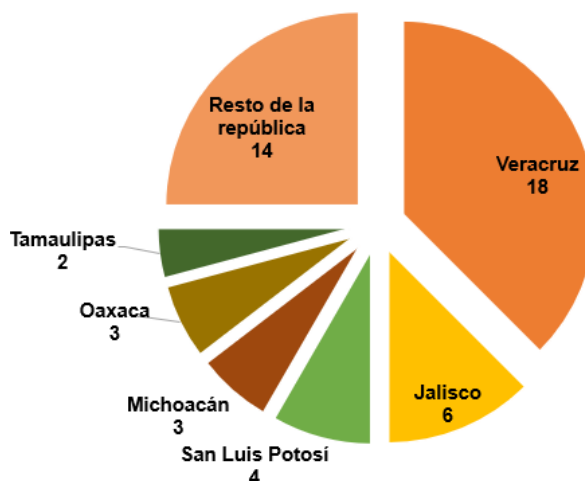


Figura 2. Distribución de cantidad de ingenios azucareros en los diferentes estados de México<sup>18</sup>.

El bagazo de caña de azúcar es el residuo generado en la extracción del azúcar de la caña y es aprovechado como fertilizante para cosechas posteriores. Sin embargo, solo se utiliza una parte debido a la gran cantidad de residuos que se generan por lo que en años anteriores se han desechado en rellenos sanitarios o incinerados en el campo abierto. Actualmente, algunas industrias azucareras implementaron el aprovechamiento de este residuo en la generación energía, utilizando el bagazo como fuente de combustible mediante su incineración para la generación de vapor en la producción de electricidad. De esta forma, el nuevo

residuo generado por la quema del bagazo en las calderas de combustión se le llama ceniza de bagazo de caña de azúcar (CBC), sin embargo, la CBC al contar con partículas de compuestos inorgánicos pueden contaminar el aire al ser puesto en el campo abierto mientras se espera su recolección para ser enviado a rellenos sanitarios<sup>20</sup>.

La principal problemática de los residuos de caña de azúcar es su mala disposición después de ser utilizada en la generación de energía. No obstante, el aprovechamiento de este residuo ha estado en investigación en los últimos años para la generación de nuevos productos, los residuos de ceniza de bagazo cuentan con una fuente rica de materia inorgánica principalmente de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), por lo que se pueden derivar materiales como cerámicos y vítreos, además de otros productos como papel, biopolímeros, o biocombustibles, dándole un uso útil a los residuos como materia prima para la elaboración de estos materiales. En la sección 2.2 se habla más de esto<sup>21,22</sup>.

## Capítulo 2

### ANTECEDENTES

#### **2.1 Historia del desarrollo del vidrio**

El vidrio, es un material que existe en la naturaleza desde la existencia de la corteza terrestre. Desde la antigüedad, el hombre prehistórico tuvo el alcance de este material para fabricar herramientas de uso doméstico e instrumentos de caza como hachas, raspadores, puntas de lanzas, etc., utilizando la obsidiana formada en las zonas volcánicas, la cual presenta una gran dureza y se caracteriza como una roca compacta, anhidra y suele presentarse en forma de grandes bloques redondeados, brillantes, translúcidos o transparentes<sup>4</sup>.

No se sabe con certeza en qué momento se descubrió la fabricación del vidrio, con el descubrimiento del fuego el hombre tuvo acceso a las altas temperaturas desarrollando la metalurgia, la alfarería y la vidriera. No obstante, se cree que el descubrimiento de la fabricación del vidrio fue casualidad en algún momento en que se realizaba alguna de las dos primeras actividades. En la Edad antigua hubo un desarrollo importante en la alfarería, sin embargo, en esa época el vidrio se

utilizaba como recubrimiento en las piezas cerámicas debido a que era y es un material muy complejo, frenando en aquel entonces su desarrollo<sup>4</sup>.

El objeto de vidrio más antiguo encontrado hasta ahora es un amuleto de color azul en Egipto de 7000 años a. C. Debido a que en esa época no se contaba con el suficiente avance tecnológico para tener elevadas temperaturas controladas, el vidrio se obtenía en forma de una pasta opaca que era moldeable debido a su estado plástico altamente viscoso. Los egipcios preparaban el vidrio a partir de sílice proveniente de guijarros que eran previamente seleccionados y de álcalis que provenían de cenizas de palma, esta mezcla se fundía en un cuenco de arcilla y se dejaba enfriar para posteriormente romper el cuenco desechando la capa superior que contenía escorias. Se seleccionaban los pedazos de vidrio y se volvían a calentar hasta tener una consistencia pastosa para moldearlas en forma de cilíndrica. Una vez formada en cilindros, se enrollaba sobre una barra metálica para posteriormente rodarla hasta reducir su tamaño y finalmente se dejaban enfriar. Estas barras de vidrio se utilizaban como punto inicial para la elaboración de piezas de vidrio<sup>4</sup>.

Los egipcios exportaron el vidrio a sus países vecinos como Siria y Palestina, extendiéndose hasta Grecia, Micenas, Creta y Chipre. Durante el siglo II a.C. en Sidón en el Líbano, se hizo la invención del vidrio soplado, una técnica que trascendió en la artesanía del vidrio hueco. Esta técnica consiste en el uso de una caña o tubo metálico donde en un extremo se encuentra el vidrio a elevada temperatura y del otro extremo se inyecta aire para expandir el vidrio en forma

de burbuja. Inicialmente se hacía el procedimiento del soplado dentro de moldes y poco después el soplado al aire<sup>4</sup>.

A mediados del siglo I a.C. muchos artesanos provenientes de Egipto y Siria llegaron a Italia estableciendo los primeros talleres de fabricación de vidrio. Fue tanta la cantidad de artesanos que se asentaron, que hacia el año 220 d.C. el número de hornos de fusión de vidrio creció tanto que el emperador de aquel entonces ordenó que todos los talleres de vidrio se trasladaran fuera de la ciudad como medida de seguridad en caso de incendios<sup>4</sup>.

En un inicio, los vidrieros romanos produjeron vidrio incoloro principalmente para recipientes, aplicando a la mezcla dióxido de manganeso como decolorante. Se remplazaron las copas de metal por las de vidrio con un costo elevado al inicio, pero a medida en que la producción fue aumentando el costo fue más accesible para cualquier persona<sup>4</sup>.

Durante la época medieval, los vidrieros desarrollaron el vidrio plano para su aplicación en la arquitectura influenciada principalmente por el arte religioso. Los vitrales también conocidos como vidrieras multicolores se fabricaban con fragmentos de vidrio de diversos colores encadenados en perfiles de plomo en forma de doble T. Aunque se tiene información que el vidrio arquitectónico data desde el siglo I a.C. con el descubrimiento de fragmentos de vidrio de ventana en Pompeya y Herculano<sup>1,4</sup>.

El vidrio plano se comenzó a fabricar de una manera particular mediante el soplado en cilindros o manchones, este método consistía en el soplado de la

caña formando una esfera, después se balanceaba hasta estirarse formando un cilindro y se aplanaba con un rodillo. Otra técnica que se utilizaba en esta época fue el soplado en discos o en coronas, de igual manera se soplaba hasta formar una esfera la cual se transfería a un puntel, posteriormente se giraba a una velocidad en la cual se ensanchaba el orificio donde se encontraba la caña formando una corona hasta llegar a formar el disco de vidrio<sup>4</sup>.

Los venecianos fueron los vidrieros más reconocidos en Europa durante la época medieval ya que eran conocidos por su cristalería. Descubrieron como purificar las cenizas lixiviando las sales alcalinas en el agua, reduciendo la cantidad de elementos alcalinotérreos insolubles además de óxidos de hierro, por lo que se especializaron en la producción de vidrio muy claro llamándolo cristal<sup>1</sup>.

En los siglos XVII y XVIII la industria vidriera se desarrolló en todo el mundo debido a la evolución tecnológica, así como su aplicación y aportación en la ciencia. La invención de la lente y los instrumentos ópticos inició una era del conocimiento con los primeros microscopios en el siglo XVII. La Química fue otra área que fue favorecida, al presentar una alta resistencia a diversos agentes químicos el vidrio resultó ser el material adecuado para la fabricación de recipientes como matraces, vasos de precipitado, probetas, etc., y ser utilizados en la experimentación de los alquimistas de aquella época<sup>4</sup>.

Para 1687 se fabricó a escala industrial el vidrio plano por medio del procedimiento de colar el vidrio fundido sobre una superficie metálica y laminación obteniendo láminas de vidrio de mayor tamaño. Este procedimiento fue perfeccionado poco después mediante la laminación con rodillos metálicos<sup>4</sup>.

El desarrollo del vidrio ha ido avanzando a lo largo de la historia en cuanto a su sistema de fabricación, así como el propio vidrio. En 1915 se inició la comercialización de los vidrios resistentes al calor tipo Pyrex, además de la implementación de la fibra de vidrio. En 1939 surgen los vidrios Vycor con alto contenido de sílice. En 1952 se implementó la fabricación de vidrio flotado, y en 1957 se obtuvieron los primeros materiales vitrocerámicos por medio de una desvitrificación controlada<sup>4</sup>.

## 2.2 Residuos agroindustriales como fuente de materia prima para materiales cerámicos

Como bien se ha mencionado, el vidrio está compuesto principalmente por sílice ( $\text{SiO}_2$ ) que es obtenido de la explotación minera, no obstante, investigaciones recientes han estudiado los residuos agroindustriales, como la cascarilla de arroz o el bagazo de caña de azúcar, como fuentes de este compuesto. Estos residuos tienen un alto porcentaje de sílice entre otros óxidos metálicos, debido a la absorción de las plantas con el suelo durante el cultivo, convirtiéndolas en fuentes de materia prima para la fabricación de materiales cerámicos<sup>23,24,25,26,27,28</sup>.

En 2014 investigaciones hechas en Brasil por Texteria, S. y col.<sup>23</sup> analizaron la composición de la Ceniza de Bagazo de Caña de azúcar (CBC) como fuente de materia prima para un vitrocerámico, obtuvieron como resultados un alto contenido de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), además de otros compuestos en baja proporción (ver tabla 2). En cuanto al material, realizaron composiciones equivalentes entre 40-45% en peso de CBC, de 45-50 % de piedra caliza y 10% de carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) llevándolo a fusión a una temperatura de 1400 °C y posteriormente a un tratamiento térmico para la obtención del vitrocerámico.



Tabla 2. Composición química de ceniza de bagazo de caña de azúcar en Brasil<sup>23</sup>.

<b>Compuesto</b>	<b>% P/P</b>
SiO <sub>2</sub>	90.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.46
TiO <sub>2</sub>	0.40
K <sub>2</sub> O	3.03
Na <sub>2</sub> O	<0.001
CaO	0.56
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.55
MnO	0.08

Schettino, M. y Holanda, J.<sup>24</sup> en 2015 analizaron la CBC para su uso de materia prima para la elaboración de baldosas cerámicas. Obtuvieron como resultado una baldosa con mayor resistencia mecánica si se remplazaba al cuarzo con un 2.5 % en peso de CBC en la mezcla.

En 2017 Fernandes, I. y col.<sup>25</sup> estudiaron la ceniza de cascarilla de arroz para comprobar su potencial como fuente de materia prima para la fabricación de nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>). Debido a la presencia de materia orgánica aplicaron un tratamiento térmico de 1000 °C reduciendo un 99.5% de carbón para obtener sílice amorfa de mayor pureza y así evitar la formación de otros compuestos durante el procesamiento de nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>Ni<sub>4</sub>). En el mismo año Sobrosa, F. y col.<sup>26</sup> sintetizaron materiales refractarios por medio de la adición de ceniza de cascarilla de arroz a un 20% en peso en arcilla de caolín, obteniendo un material con mayor resistencia mecánica.

Trabajos como el de Pérez, J.<sup>27</sup> en 2018 reportan la elaboración de un vitrocerámico a partir de CBC como fuente de materia prima. El procedimiento para la obtención del vitrocerámico se resume en el tratamiento térmico a 900 °C de la ceniza para la eliminación de la materia orgánica, la síntesis del vidrio precursor a una temperatura de 1450 °C, y por último la síntesis del material vitrocerámico. Los resultados mostraron la capacidad de la CBC para producir un material vítreo mediante la adición de un agente fundente y un agente nucleante. La adición de carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) para generar óxido de potasio como agente fundente ayudó a que el material fundiera a baja temperatura, y de la misma manera, a que la viscosidad disminuyera lo suficiente para que el vidrio fundido fluyera fuera del crisol, proponiendo el autor una concentración de 12.5% en peso por lote de fusión de  $K_2CO_3$ . Otro aspecto es que la ceniza no presentó cristalización, por lo que el óxido de titanio como agente nucleante es indispensable para la síntesis del material vitrocerámico.

Dávalos, J. y col.<sup>28</sup> en 2020 prepararon un vitrocerámico a partir de ceniza de carbón y ceniza de cascarilla de arroz, residuos que se generan en grandes cantidades en Colombia. Además, ellos agregaron hidróxido de calcio ( $Ca(OH)_2$ ) como fundente y utilizaron relaciones de porcentaje en peso para sus mezclas de entre 30-60% de ceniza de carbón, 15-50% de ceniza de cascarilla de arroz y 20-25% de ( $Ca(OH)_2$ ). La fundición del vidrio precursor fue a 1450 °C por 2 h con una rampa de 15 °C/min para permitir que el material fundiera por completo. El vitrocerámico se obtuvo colocando el vidrio precursor hecho pastilla en un horno a la temperatura  $T_c$  por 2 h. En el patrón de DRX de la ceniza de cascarilla de

arroz registraron la presencia de fases cristalinas de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ), en cuanto a la ceniza de carbón presentaba amorfismo. El vitrocéramico que obtuvieron tenía las propiedades mecánicas necesarias para ser aplicado en la construcción con una dureza de Vickers mayor a 600 MPa, densidades entre 2607 y 2739  $\text{kg} / \text{m}^3$  y una absorción de agua menor a 0.1%.

El empleo de desechos agroindustriales como materia prima son una parte fundamental para el caso de estudio, no obstante, se debe tomar en cuenta que las cenizas presentan óxidos metálicos los cuales dan una coloración indeseada al vidrio. Los resultados de Pérez, J.<sup>27</sup> mostraron un vitrocerámico de coloración oscura, debido a la presencia de óxido de hierro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). De la misma manera, Teixeira y col.<sup>23</sup> reportaron la presencia de este óxido en la CBC, dando la misma coloración al vitrocerámico. En cuanto a Dávalos, y col.<sup>28</sup>, reportaron un vidrio precursor de color negro debido a los óxidos metálicos presentes en la ceniza de cascarilla de arroz y la ceniza de carbón. La sección 2.3 se enfoca en el análisis de la literatura para eliminar o disminuir los óxidos metálicos principalmente del óxido de hierro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

### 2.3 Antecedentes de lixiviación ácida para la eliminación de Fe

Para obtener vidrio sin color se necesita que la materia prima tenga una limitada cantidad de óxidos de hierro variando en cuanto a la aplicación, para vidrio destinado a la construcción lo permitido son valores menores a 0.3% en peso, por lo que normalmente la industria minera utiliza la lixiviación ácida como eliminación de óxidos metálicos indeseados recurriendo a los ácidos inorgánicos como el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) o ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). En los últimos años se ha investigado la lixiviación con ácidos orgánicos como el ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) y el ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) como alternativas, ya que los ácidos inorgánicos pueden ser tóxicos al ambiente al desprender gases como cloro ( $\text{Cl}_2$ ), trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) u óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) en comparación a los ácidos orgánicos, además que éstos son más solubles en agua y son más fáciles de procesar<sup>29</sup>.

En 2014 Olvera, P. y col.<sup>30</sup> utilizaron ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) como agente lixivante y tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) como agente reductor para reducir el hierro (Fe) en caolín, mineral de hierro, especularita, magnetita y hematita de diferentes regiones. La lixiviación que realizaron fue a 90 °C con agitación de 300 rpm por un tiempo de 180 min, con concentraciones de 0.5 mol L<sup>-1</sup> de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) y de 0.5 mol L<sup>-1</sup> de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), ajustando un pH de 3 con hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Obtuvieron como resultados una disolución de hierro (Fe) de 100% en el caolín, 99.5% en la magnetita y 79% en el mineral

de hierro. Sin embargo, para la hematita y especularita obtuvieron un 46 y 30% respectivamente de reducción debido a que la estabilidad de la hematita provoca que la disolución sea mínima en comparación a otras fases del hierro.

En el mismo año Faizu y col.<sup>15</sup>, estudiaron la lixiviación con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) para obtener sílice ( $SiO_2$ ) proveniente de cenizas de palma, residuo de la producción de aceite de palma en Malasia. Realizaron la lixiviación de 10 a 30 g de ceniza con un tamaño de partícula menor a  $75 \mu m$ , en soluciones de 500 mL de 1 a 5% de concentración con agitación, en tiempos de 30 a 90 min y temperaturas de 30, 50 y  $70 \text{ }^\circ C$ . La ceniza fue enjuagada, secada y calcinada a  $800 \text{ }^\circ C$ . Como resultados, obtuvieron un aumento de sílice ( $SiO_2$ ) de 45 a 92% y una mayor disminución de óxido de hierro (III) ( $Fe_2O_3$ ) de 3.26 a 2.02 % con condiciones de 3% de concentración a  $70 \text{ }^\circ C$  por 90 min.

Mohamed, N. y col.<sup>31</sup> en 2016 realizaron investigaciones para remover el hierro (Fe) de residuos de cascarilla de arroz por medio de un tratamiento por lixiviación con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ). Las condiciones que utilizaron fueron concentraciones de 0.1 M, 0.5 M y 1 M en 500 mL a 960 rpm de agitación, a tiempos de 6 a 12 h con temperatura de  $70 \text{ }^\circ C$ . Obtuvieron una disminución de óxido de hierro (III) ( $Fe_2O_3$ ) de 0.874% a 0.14% con condiciones de 1M a  $70 \text{ }^\circ C$  por 12 h.

Otra fuente de óxido de silicio es por la ceniza de carbón obtenida de residuos producidos en la combustión de carbón en una central eléctrica. En 2017 Ahmad, A. y col.<sup>32</sup> utilizaron ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) de 2 a 5% de concentración en 1 L de solución, con 40 g de ceniza de carbón de un tamaño de partícula menor a 75

$\mu\text{m}$  a temperaturas de 30 a 60 °C por 1 h. Como resultado obtuvieron un aumento de sílice de 41% a 43% y una disminución de óxido de hierro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de 6.88% a 5.95% a una temperatura de 60 °C con concentración de 3% de ácido.

Olvera, P. y col.<sup>33</sup> en 2017 estudiaron el efecto sinérgico del citrato-tiosulfato así como su cinética en la disolución del hierro (Fe) en caolín. El tamaño de partícula que utilizaron fue entre 149 a 63  $\mu\text{m}$ , utilizando 50 g de caolín por litro de solución variando concentraciones de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) de 0.9 M, 0.7 M y 0.5 M y tiosulfato de sodio de 0.5 M con temperatura de 90 °C por 4 h con pH variables de 1, 2, 3 y 4. Los autores definieron en ese valor de concentración de tiosulfato de sodio debido a que la disolución del hierro es independiente a este compuesto con un pH= 3. Como resultados obtuvieron una mejor disolución de hierro (Fe) de 92% a 0.9 M y 90 °C, la concentración de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) influyó en la capacidad complejante de la solución. En cuanto a la variación de pH, obtuvieron como óptimo un pH= 3, debido a que soluciones muy ácidas en pH= 1 el ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) no se disocia, en cuanto a pH= 4 el tiosulfato se desproporciona muy poco por lo que disminuye la velocidad de reducción.

En 2019 Faizul, C. y col.<sup>34</sup> utilizaron ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) para remover óxidos metálicos en cascarilla de arroz. Esta cascarilla fue reducida a un tamaño de partícula menor a 63  $\mu\text{m}$  para incrementar la eficiencia de la lixiviación, 10 g fueron puestos en un vaso de precipitado con 250 mL de solución de ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) con agitación. Como parámetros experimentales tomaron en cuenta concentraciones de 0.1 M, 0.5 M y 1 M, temperaturas de 70 °C, 80 °C y 90 °C y tiempos de 1 a 3 h de reacción. Después de la lixiviación calcinaron el

material a 800 °C por 3 h. Como resultados de la variación de concentraciones a temperatura de 90 °C con un tiempo de 3 h, obtuvieron 99.3% de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) a 1 M cuando el total previo a la lixiviación fue de 92.4%; además de una reducción de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de 2.26% a 0.43% a esta misma concentración de ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ). En cuanto a otros compuestos, obtuvieron una reducción total de óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) a concentraciones de 1 M y 0.5 M, y de óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) a 1 M. En cuanto a la variación de tiempo y temperatura, obtuvieron una mejor disolución al aumentarla, siendo como óptimos una temperatura de 90 °C y un tiempo de 3 h. Los resultados por DRX mostraron un patrón con un pico ancho característico del óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) para la cascarilla de arroz con y sin tratamiento de lixiviación, concluyendo que la calcinación a 800 °C no afecta la cristalización de los compuestos.

## Capítulo 3

### HIPÓTESIS, OBJETIVOS, METAS Y APORTACIÓN CIENTÍFICA

#### **3.1 Hipótesis**

La lixiviación con los ácidos orgánicos cítrico y oxálico logran remover el hierro presente en la ceniza de bagazo de caña de azúcar a un valor menor a 0.3% de porcentaje en peso, produciendo un material vítreo e incoloro en el proceso de síntesis sin afectar sus propiedades mecánicas de resistencia a la flexión y dureza.

#### **3.2 Objetivos**

##### 3.2.1 Objetivo general

Disminuir la cantidad de hierro presente en la ceniza de bagazo de caña de azúcar, mediante la evaluación de condiciones de temperatura, tiempo y adición de ácidos en el proceso de lixiviación para obtener un vidrio incoloro con aplicaciones en la industria de la construcción.



### 3.2.2 Objetivos específicos

- c) Utilizar ácidos de tipo orgánico cítrico y oxálico en la lixiviación de la CBC para la remoción de hierro.
- d) Estudiar los parámetros de tiempo, temperatura y concentración de ácidos de la lixiviación para establecer las condiciones adecuadas para obtener mayor remoción de hierro.
- e) Realizar la caracterización química y microestructural antes y después de la lixiviación de hierro.
- f) Estimar el coeficiente de transferencia de masa sólido-líquido durante la lixiviación para las condiciones óptimas.
- g) Sintetizar los materiales vítreos de la ceniza lixiviada y sin lixiviar para realizar comparación.
- h) Realizar la caracterización química y microestructural, pruebas mecánicas como resistencia a la compresión , resistencia a la flexión y ensayo de dureza a las muestras experimentales para comparar sus propiedades.

### **3.3 Metas**

#### 3.3.1 Metas personales

- Participar en un congreso internacional especializado en el área de ciencia e ingeniería de los materiales.
- Obtener el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables.

#### 3.3.2 Metas del proyecto

- Obtener una remoción mínima del 0.3% de hierro en la ceniza de bagazo de caña de azúcar.
- Sintetizar un material vítreo incoloro a partir de residuos agroindustriales, teniendo las propiedades necesarias para ser utilizado en la industria de la construcción.

### **3.4 Aportación científica**

La síntesis de un material vítreo incoloro por medio de ceniza de bagazo de caña de azúcar tratada previamente por lixiviación ácida empleando ácido cítrico y ácido oxálico como agentes lixiviantes para la remoción de hierro.

## Capítulo 4

### METODOLOGÍA

Como fuente de materia prima se utilizó ceniza de bagazo de caña de azúcar proveniente del ingenio azucarero Xicotencátl, localizado en la ciudad de Xicotencátl en el estado de Tamaulipas, México. Se manejó el ácido cítrico monohidratado ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , DEQ, grado reactivo 100%) y ácido oxálico dihidrato ( $((COOH)_2 \cdot 2H_2O$ , DEQ, grado reactivo 99.58%) como agentes lixiviantes y carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ , Analytyka, grado  $\geq 99\%$ ) como agente fundente.

La metodología se dividió en tres etapas: en la primera consistió en la disminución de tamaño de partícula de la CBC y su caracterización mediante fluorescencia de rayos-X (FRX) y difracción de rayos-X (DRX), en la segunda etapa se realizó el tratamiento térmico de la ceniza para la eliminación de la materia orgánica y la lixiviación de la ceniza para la remoción de hierro (Fe) con sus respectivas caracterizaciones por absorción atómica de flama (AAF) y fluorescencia de rayos-X (FRX), y en la última etapa se realizó la síntesis del vidrio y sus respectivas caracterizaciones (ver figura 3).

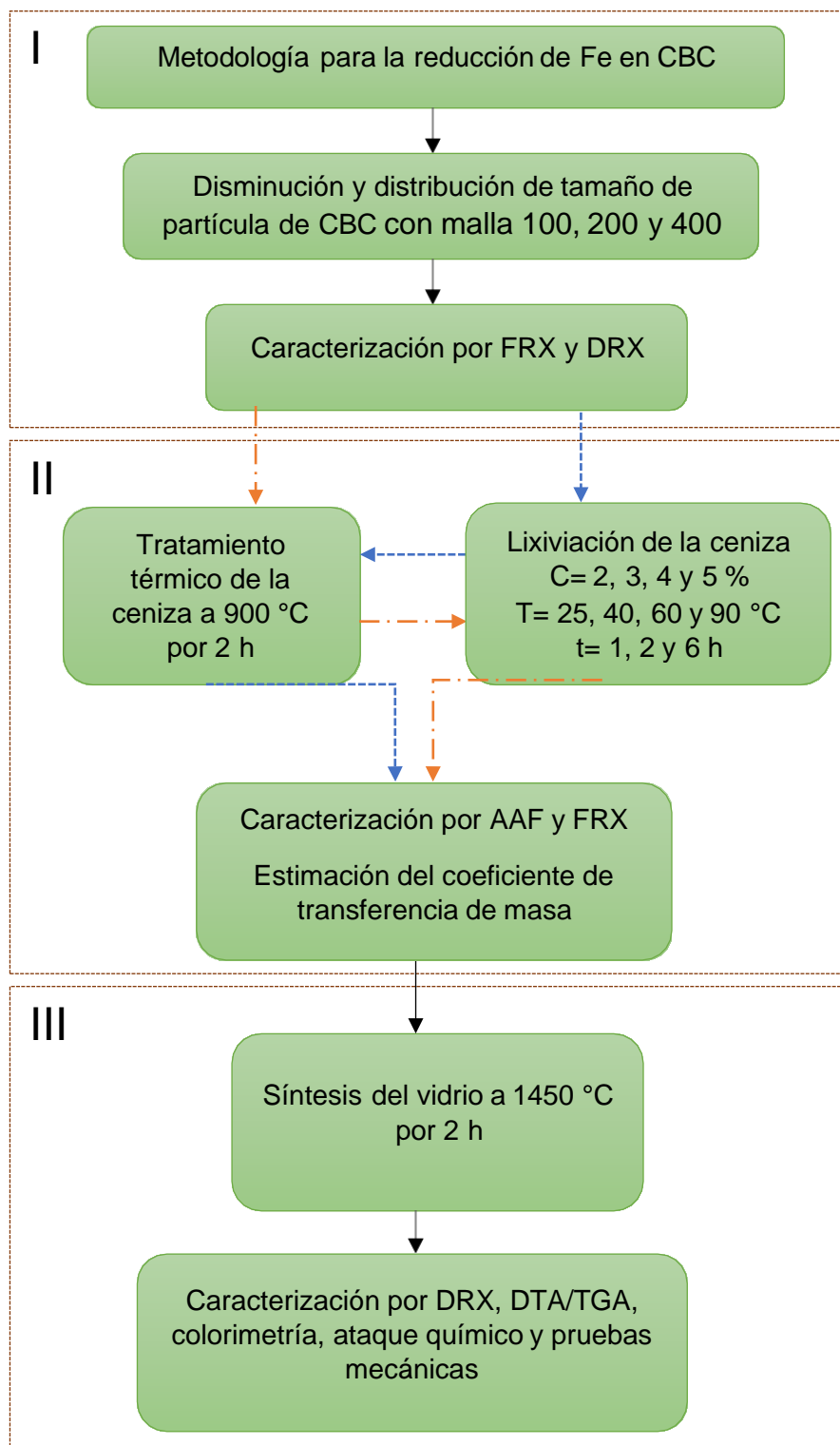


Figura 3. Metodología.

#### 4.1. Etapa 1 Acondicionamiento de la materia prima

##### 4.1.1 Disminución de tamaño de partícula y caracterización de la Ceniza de Bagazo de Caña de azúcar (CBC)

La CBC se recibió del ingenio azucarero (figura 4) con partículas grandes (mayores a  $149\ \mu\text{m}$ ) además de bagazo no incinerado, para obtener un tamaño de partícula uniforme se realizó un tratamiento por medio de molienda y sus caracterizaciones correspondientes.



Figura 4. CBC proveniente del ingenio azucarero Xicotencátl, Tamaulipas.

Primero se pulverizó la CBC en un mortero de ágata para homogenizar y disminuir el tamaño de partícula pasando la muestra en un tamiz de malla no. 100 con abertura de  $149\ \mu\text{m}$ , los restos de bagazo no incinerado se trituraron durante 1 min por medio de un molino vibratorio (marca ROCKLABS, modelo Benchmill, Laboratorio de materiales III, Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL, figura 5). Después se pasó a un tamiz de malla no. 200 con abertura de  $74\ \mu\text{m}$  y por último en un tamiz de malla no. 400 con abertura

de 35  $\mu\text{m}$  para obtener la distribución de tamaño de las partículas. Una vez obtenida la distribución se juntó de nuevo como un lote de CBC para los posteriores tratamientos, esta ceniza fue denominada “ceniza malla 100” en las siguientes secciones.



Figura 5. Molino vibratorio ROCKLABS Benchmill.

Para obtener una comparación si la lixiviación es afectada por el tamaño de partícula, se preparó CBC con tamaño de partícula menor a 74  $\mu\text{m}$  mediante el molino vibratorio para facilitar la homogenización. Se pasó en un tamiz de malla no. 200 y no. 400 para obtener la distribución de tamaño de partícula y de igual manera se volvió a juntar, esta ceniza fue denominada “ceniza malla 200” en las siguientes secciones.

La determinación de compuestos dentro de la ceniza fue la partida al proceso experimental, se realizó la caracterización por fluorescencia de rayos-X (FRX) (Panalytical, modelo EPSILON3 Laboratorio de Investigación de Materiales de

Construcción, FIC, UANL, figura 6) con el fin de determinar el porcentaje en peso total los elementos presentes especialmente el de hierro (Fe) para hacer la comparación después de los tratamientos. La Fluorescencia de rayos-X es una técnica no destructiva, permitiendo el uso de las muestras una vez realizada la caracterización. Consiste en caracterizar los materiales mediante rayos-X primarios, los cuales llegan a incidir los electrones internos que son desplazados de sus orbitas, dejando un espacio o vacancia libre. Los electrones de niveles superiores descienden para llegar a ocupar estos espacios vacíos liberando radiación o rayos-X secundarios en el proceso. Esta radiación emitida es característica para cada elemento, haciendo posible determinar su presencia en la muestra. No obstante, esta técnica no puede detectar elementos de bajo peso molecular, teniendo como límite su cuantificación a partir del magnesio<sup>35</sup>.



Figura 6. Equipo de Fluorescencia de rayos- X Panalytical EPSILON3.

De igual manera, se realizó difracción de rayos-X (DRX) (marca Philips Xpert-Pro, Laboratorio de Servicios Profesionales de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL, figura 7) para la determinación de fases cristalinas en la ceniza con el fin de tomar en cuenta cuales compuestos pudieran ser más estables y pudieran afectar al tratamiento de lixiviación. La difracción es un fenómeno de dispersión, en el cual un haz de rayos-X que tiene una longitud de onda del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas, incide sobre un material cristalino, haciendo que los rayos-X se dispersen en todas las direcciones debido a la interacción constructiva de las ondas con las fases cristalinas. La estructura de los cristales se estudia mediante la difracción de fotones, neutrones y electrones. La difracción depende de la estructura del cristal y de la longitud de onda. Considerando los planos paralelos de la red distantes entre sí,  $d$ . La diferencia de trayectos correspondientes a los rayos reflejados en planos adyacentes es  $2d \sin\theta$ , midiéndose  $\theta$  a partir del plano. Se produce la interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando la diferencia de trayectos es un número entero  $n$  de la longitud de onda  $\lambda$ , de modo que se interpreta de la siguiente manera en la ecuación 3 que corresponde a la Ley de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad [3]$$

La reflexión de Bragg puede producirse únicamente para longitudes de onda  $\lambda \leq 2d$  razón por la cual no podemos utilizar la luz visible<sup>36</sup>.



El análisis por el difractómetro de rayos-X fue a un voltaje de 45 kV con una densidad de corriente de 40  $\mu\text{A}$ , un tiempo de paso de 23.97 segundos con una velocidad de barrido de 0.013  $^{\circ}2\theta \text{ seg}^{-1}$  en un ángulo inicial  $2\theta$  de  $5^{\circ}$  y un ángulo final  $2\theta$  de  $90^{\circ}$ . La interpretación y análisis del difractograma fue por medio del programa DIFFRAC plus EVA.



Figura 7. Difractómetro de rayos-X Philips Xpert-Pro.

#### **4.2. Etapa 2 Tratamiento térmico, lixiviación y estimación del coeficiente de transferencia de masa**

Para la disminución de hierro (Fe) se realizó el procedimiento de dos formas como está señalado en el diagrama de la figura 3. La primera, señalada con flechas naranjas en la misma figura, consistió en aplicar primero el tratamiento térmico y después la lixiviación a la ceniza. El segundo procedimiento, señalada con flechas azules, primero se realizó la lixiviación y después el tratamiento térmico a la ceniza. En las secciones 4.2.1 y 4.2.2 se explica con más detalle.

#### 4.2.1. Tratamiento Térmico de la CBC

La CBC tiene un color negro debido a la presencia de carbón , éste podría afectar en la generación de burbujas y, por consiguiente, un posible derrame durante la síntesis del vidrio. Para eliminar la presencia de carbón , la ceniza fue colocada en crisoles de alúmina y posteriormente introducidos en un horno eléctrico (Carbolite, modelo CWF-1300, Laboratorio de materiales III, Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL, figura 8). El tratamiento térmico fue realizado por un periodo de dos horas a una temperatura a 900 °C. De acuerdo con lo reportado por Sultana y col.<sup>37</sup> un tratamiento térmico a elevadas temperaturas da como resultado una disminución de carbono en la CBC debido a la degradación de la materia orgánica y la descomposición de los carbonatos presentes. Pérez, y col.<sup>27</sup> caracterizaron la CBC posterior al tratamiento térmico de 2 horas a 900 °C en un analizador elemental reportando una disminución del carbón (C) del 99.6% por lo que nuestra metodología tomó en cuenta las condiciones de esta referencia.



Figura 8. Horno eléctrico Carbolite CWF-1300.

#### 4.2.2 Lixiviación de la CBC y caracterización.

El tamaño de partícula, la concentración de ácido, la temperatura y el tiempo de la reacción se tomaron como parámetros operativos en el proceso de lixiviación para la remoción de hierro (Fe). Para determinar la concentración más favorable para la disminución de hierro (Fe) se realizó el primer procedimiento indicado por flechas naranjas de la figura 3, colocando en un vaso de precipitado soluciones de 2% (0.104 M), 3% (0.156 M), 4% (0.208 M) y 5% (0.260 M) de concentración de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), y se agregaron 50 g de CBC malla 100 para posteriormente colocar el vaso sobre una placa magnética con calentamiento y agitación de 360 rpm. Los valores de concentración se tomaron en cuenta por lo reportado por Yahya, y col.<sup>32</sup> y por Faizul, y col.<sup>15</sup> quienes tomaron valores bajos de saturación de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) para la lixiviación como alternativas de reducción de óxidos metálicos. La velocidad de agitación se estableció en este valor tomando en cuenta lo reportado por Li, y col.<sup>38</sup> donde la velocidad de agitación es independiente de la velocidad de reacción y no afecta a la difusión. La reacción se llevó a cabo a temperaturas de 25, 40 y 60 °C realizando corridas con tiempo de 1 hora, esto con el fin de determinar la variación de la temperatura con la disolución. Se tomaron en cuenta estos valores de temperatura para validar si la disminución de hierro (Fe) es eficiente aplicando poca energía. Después del proceso de lixiviación, la ceniza se filtró con ayuda de una bomba de vacío, se enjuagó con agua destilada para eliminar el exceso de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) y se secó colocándolo en el horno de mufla a 60 °C por 1 hora<sup>15,32</sup>.

En el segundo procedimiento señalado con flechas azules en la figura 3, se lixivió con concentraciones de 3% (0.156 M) y 4% (0.208 M) para las pruebas con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) y 3% (0.33 M) y 4% (0.44 M) para las pruebas con ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) en corridas por tiempos de 2 y 6 horas a 60 °C con ceniza malla 100. Este procedimiento se realizó para determinar la variación de la disolución de hierro (Fe) con respecto al tiempo, el ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) fue incluido como otra opción de ácido orgánico para la remoción. Las corridas de 6 horas se realizaron durante 2 días, esto para cumplir con el horario de trabajo en los laboratorios establecido por la universidad, el primer día se realizó la lixiviación por 3 horas a 60 °C para después dejar en reposo por 20 horas sin calentamiento, el segundo día se repitió la lixiviación por 3 horas más y se reposó a 21 horas. Se tomaron muestras de la solución resultante para su posterior análisis, al terminar se filtró y secó la ceniza para realizar el tratamiento térmico<sup>15</sup>.

De acuerdo con Olvera, P. y col.<sup>33</sup> y Faizul, C. y col.<sup>34</sup> una temperatura cerca del punto de ebullición ayuda a la velocidad de reacción. Por lo que se realizaron pruebas de lixiviación a 2 y 6 horas con una temperatura de 90 °C para ceniza malla 100 para determinar si hay una diferencia significativa en la remoción de hierro (Fe) en comparación a una temperatura de 60 °C.

Una vez que se obtuvieron las mejores condiciones de concentración, tiempo y temperatura para la remoción de hierro (Fe), se procedieron a utilizarlas para lixiviar ceniza malla 200 (tamaños de partícula menor a 74  $\mu\text{m}$ ) con el fin de determinar si hay mayor remoción de hierro (Fe) en comparación con la ceniza malla 100 (tamaños de partícula menor a 149  $\mu\text{m}$ )<sup>32</sup>. La ceniza resultante en este

procedimiento fue tratada por medio de una digestión para su posterior análisis por absorción atómica de flama (AAF).

Las soluciones resultantes después del lixiviado fueron caracterizadas por medio de absorción atómica de flama (AAF) (marca GBC, modelo 932 AA, Laboratorio de Analítica Instrumental, Facultad de Ciencias Químicas, UANL, figura 9) para conocer la cantidad de hierro (Fe) que fue removido en el proceso de lixiviación. La absorción atómica de flama consiste en la determinación de la concentración de la muestra en fase líquida la cual es evaporada y las partículas sólidas se atomizan en la llama. En este proyecto, la concentración de los átomos fue determinada por la absorción a longitudes de onda características del  $\text{Fe}^{39}$ .



Figura 9. Equipo de Absorción Atómica de Flama GBC 932 AA.

Después de tratar la ceniza se realizó nuevamente caracterización por fluorescencia de rayos-X (FRX) para conocer la cantidad final de los compuestos al ser reducidos por los ácidos.

### 4.2.3 Estimación del coeficiente de transferencia de masa y difusividad efectiva.

Se realizó el cálculo para estimar el coeficiente de transferencia de masa tomando en cuenta los resultados por AAF con las condiciones óptimas para la disolución de hierro (Fe) en la lixiviación.

En el proceso de lixiviación, como bien se había mencionado, el objetivo es la separación del soluto de una mezcla en fase sólida a través de su disolución en una fase líquida. Se puede obtener la velocidad de transferencia de sólido al líquido, sin embargo, debido a la dificultad de definir la forma de los canales en el interior de los porosos de la partícula sólida donde se está llevando a cabo la transferencia el resultado es una aproximación. Suponiendo una película delgada como resistencia a la transferencia, se puede obtener la velocidad de transferencia de materia mediante la ecuación 4:<sup>40</sup>

$$\frac{dM}{dt} = \frac{k'A(C_s - C)}{b} \quad [4]$$

Donde  $A$  corresponde al área de la superficie de contacto sólido-líquido,  $b$  el espesor efectivo de la película de líquido que rodea a las partículas,  $C$  es la concentración del soluto en la masa de la disolución en un instante  $t$ ,  $C_s$  es la concentración de la disolución saturada en contacto con las partículas,  $M$  es la masa de soluto transferida en el tiempo  $t$  y  $k'$  es el coeficiente de difusión<sup>40</sup>.

En sólidos porosos es conveniente definir la difusión por medio de la difusividad efectiva  $D_{ef}$  la cual es más pequeña que la difusividad molecular, debido a que describe el proceso de difusión en medios sólidos donde las

especies difusoras recorren caminos tortuosos. Tomando en cuenta lo reportado por Mosca, F. y col.<sup>41</sup> La difusividad efectiva se obtiene de manera experimental y aplicando la ecuación 5: <sup>41</sup>

$$Pendiente = \frac{\pi^2 D_{ef}}{r^2} \quad [5]$$

Donde  $r$  se refiere al radio de la partícula y la pendiente se obtiene graficando los resultados experimentales de la lixiviación del logaritmo de la fracción del soluto en un tiempo determinado<sup>41</sup>.

#### **4.4 Etapa 3 síntesis del vidrio, caracterización y pruebas mecánicas.**

##### **4.4.1 Síntesis del vidrio**

La ceniza tratada con lixiviación fue mezclada con carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) que actuó como precursor de óxido de potasio ( $K_2O$ ), que es el compuesto de interés como agente fundente. Las mezclas se realizaron con diferentes proporciones como se muestra en la tabla 3. Para la mezcla 1 se utilizó CBC sin previo tratamiento de lixiviación ya que se reporta que con 15% de carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) es suficiente para que el vidrio fluya fuera del crisol<sup>27,23</sup>. La mezcla 2 fue con ceniza lixiviada con ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) y la mezcla 3 para ceniza tratada con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), La cantidad de carbonato de potasio fue mayor en la mezcla 3 debido a que presentó mayor viscosidad durante el vaciado el vidrio tomando en cuenta las cantidades de la mezcla 2, por

lo que se necesitó mayor cantidad de fundente para que el vidrio pudiese ser vaciado.

Tabla 3. Proporciones de mezclas para la síntesis del vidrio (w/w).

Mezcla	Lixiviado	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ceniza
1	-	15%	85%
2	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	30%	70%
3	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	40%	60%

Para evitar formación de burbujas por la liberación de CO<sub>2</sub> durante la fusión, la mezcla fue colocada en un crisol de alúmina y se introdujo en una mufla (marca Thermo Scientific, modelo Lindberg Bue M, Laboratorio de materiales III, EGC, FCQ, UANL, figura 10) calentándolo a 1000 °C con una rampa de calentamiento de 15 °C/min y se mantuvo por 1 hora para la eliminación de los carbonatos, posteriormente se aumentó a una temperatura de 1450 °C a una rampa de calentamiento de 15 °C/min por un tiempo de 2 horas, esta temperatura se tomó como referencia de la temperatura de fusión de un vidrio comercial.<sup>4</sup> Una vez terminado de fundir, se vació el material sobre una placa de acero inoxidable para su posterior análisis de colorimetría, parte de este vidrio fue triturado para su posterior análisis térmico diferencial y difracción de rayos-X.



Figura 10. Horno de alta temperatura Thermo Scientific Lindberg.



Para las pruebas de flexión y de dureza, se realizaron probetas del vidrio vaciando el material fundido en un molde de grafito de geometría rectangular con las dimensiones de 50 mm de largo, 10 mm de ancho y 4 mm de alto.

Para las pruebas de compresión, se vació el vidrio fundido en un molde de grafito de geometría cilíndrica con dimensiones de 20 mm de largo y 15 mm de diámetro. Se cortó y lijó para tener muestras cilíndricas lisas.

Todas las probetas se recocieron en un horno precalentado a una temperatura de 600 °C con una duración de 30 min para reducir los esfuerzos residuales y evitar fracturas. Esta temperatura se tomó en cuenta de acuerdo con los resultados obtenidos por el análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA/TGA) mostrados en la siguiente sección.

#### 4.4.2 Caracterización del vidrio

##### 4.4.2.2 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA/TGA)

Se analizó la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) tratando alrededor de 20 mg de muestra de vidrio pulverizado por medio del análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA/TGA) (marca Perkin Elmer DTA/TGA DSC, modelo STA 6000, Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción, FIC, UANL, figura 11) con una temperatura inicial de 25 °C hasta una temperatura final de 990 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. La  $T_g$  fue tomada como

referencia para determinar la temperatura de recocido del vidrio, eliminando las tensiones residuales y así evitar fracturas durante el enfriamiento del material.

El análisis termogravimétrico TGA consiste en la medición de la variación porcentual en peso de un material al ser sometido a un calentamiento, variación que es producto de las eventuales descomposiciones que experimenta dicho material como consecuencia del desprendimiento de compuestos gaseosos. En cuanto al método del análisis térmico diferencial DTA se basa en la medición de la variación de la temperatura de un material sometido a calentamiento, variación que se produce por la adsorción o la emisión de calor, asociada a las transformaciones físico-químicas que eventualmente puede experimentar ese material<sup>42</sup>.



Figura 11. Analizador Térmico Diferencial y termogravimétrico Perkin Elmer STA 6000.

#### 4.4.2.2 Estudio de colorimetría del vidrio

La coloración del vidrio resultante se determinó por medio de un colorímetro (marca Datacolor, modelo Spectro Flash 600, Laboratorio de Investigación de Materiales de Construcción, FIC, UANL, figura 12) tomando como base de

referencia una muestra de un vidrio comercial de 4 mm de grosor y se comparó con los vidrios resultantes a partir de la CBC tratada en forma de placas planas.



Figura 12. Colorímetro Datacolor.

Como modelo cromático se utilizó el sistema CIE  $L^*a^*b^*$  (CIELAB) desarrollado por la Commission Internationale de l'Eclairage (CIE). Los asteriscos (\*) del nombre representan un parámetro del modelo:

$L^*$ : Luminiscencia, desde 0 indicando negro hasta 100 indicando blanco expresada en porcentaje.

$a^*$ : Posición del color verde en valores negativos hasta el magenta en valores positivos. Los valores van desde -120 al +120.

$b^*$ : Posición del color amarillo en valores positivos hasta el azul con valores negativos. Los valores van del -120 al +120.<sup>43</sup>

Con estos parámetros se puede especificar el color en un espacio tridimensional mediante coordenadas cartesianas (ver figura 13) las cuales están definidas por medio de las siguientes ecuaciones 6, 7 y 8:<sup>43</sup>

$$L^* = 116 \left( \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - 0.1379 \right) \quad [6]$$

$$a^* = 500 \left( \sqrt[3]{\frac{X}{X_n}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} \right) \quad [7]$$

$$b^* = 200 \left( \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_n}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_n}} \right) \quad [8]$$

Los valores  $X_n$ ,  $Y_n$  y  $Z_n$  son los triestímulos de los iluminantes estándares definiendo el color de un objeto normalmente blanco. Los cocientes de  $X/X_n$ ,  $Y/Y_n$  y  $Z/Z_n$  son valores mayores a 0.0008856.<sup>43</sup>

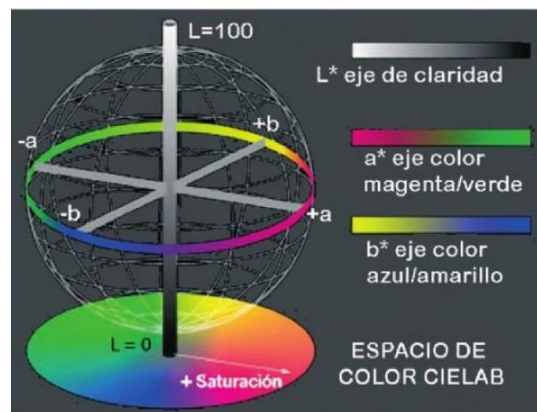


Figura 13. Espacio de color CIELAB<sup>42</sup>.

#### 4.4.2.4 Estudio de las propiedades mecánicas de material

##### 4.4.2.4.1 Pruebas de flexión

A los materiales quebradizos como el vidrio, se les realiza una prueba de flexión que consiste en colocar una carga en tres o cuatro puntos del material y ejercer un esfuerzo en el punto medio como se muestra en la figura 14. Esta prueba normalmente se utiliza para medir la resistencia de los materiales quebradizos<sup>2</sup>.

La resistencia a la flexión  $\sigma$  para una prueba de cuatro puntos se define en la ecuación 9:<sup>2</sup>

$$\sigma = \frac{3F(L-l)}{4wh^2} \quad [9]$$

$F$  corresponde a la carga de la fractura,  $L$  la distancia entre los dos puntos externos,  $w$  el ancho y  $h$  la altura del material<sup>2</sup>.

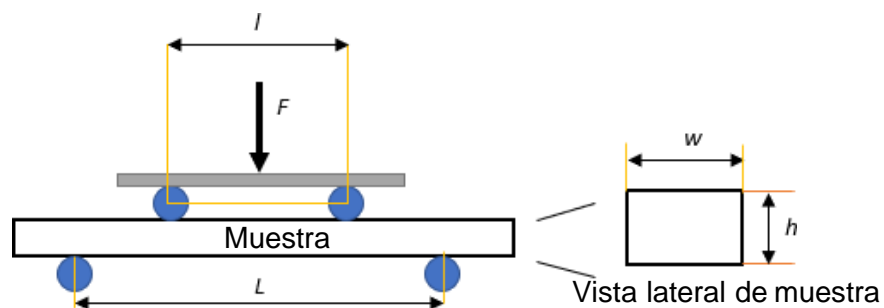


Figura 14. Prueba de flexión de cuatro puntos para medir la resistencia de materiales quebradizos<sup>2</sup>.

La prueba se realizó por medio de probetas rectangulares con dimensiones de 49 mm de largo, 10 mm de ancho y 4 mm de alto para realizar el ensayo de cuatro puntos por medio de un equipo de ensayo universal (marca INSTRON, modelo 5985, Laboratorio de Pruebas e Investigaciones en Cerámica, Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL, figura 15) con una velocidad de 0.1 mm/min por duplicado. El equipo cuenta con el software Bluehill Universal donde se mostraron las lecturas para poder ser analizadas.



Figura 15. Equipo de ensayo universal INSTRON.

#### 4.4.2.4.2 Pruebas de dureza

La dureza se puede definir como la resistencia que posee un material al oponerse al ser penetrado, es decir, evalúa la tensión sin rotura de una estructura

cristalina. Para medir la dureza del vidrio se utilizó la escala de Mohs, un método cualitativo de varios minerales desde la escala 1 que es en extremo blando como el talco, hasta la escala 10 definida con la dureza del diamante. En la tabla 4 se enumeran la escala de dureza de Mohs<sup>44,45</sup>.

Tabla 4. Escala en Mohs.

Escala de Mohs	Mineral
1	Talco
2	Yeso
3	Calcita
4	Fluorita
5	Apatita
6	Ortosa
7	Cuarzo
8	Topacio
9	Corindón
10	Diamante

Las pruebas se realizan con lápices de diferentes durezas del 1 a 10 Mohs (marca Mineralab, Laboratorio de Pruebas e Investigaciones en Cerámica, Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas, UANL, figura 16).



Figura 16. Lápices Mineralab de 2 a 9 Mohs.

Los lápices se fueron pasando en las probetas planas de vidrio trazando una línea sobre la superficie de  $2/3$  de longitud del borde principal aplicando una carga uniforme. Posteriormente se realizaron análisis visuales a las muestras por medio de un microscopio óptico de luz reflejada (Laboratorio de Materiales III, EGC, FCQ, UANL). A partir de los resultados con esta escala se puede obtener resultados cuantitativos por medio de la escala de dureza absoluta, de esta manera podemos obtener valores que permiten ver la diferencia entre cada punto<sup>45</sup> (ver figura 17).



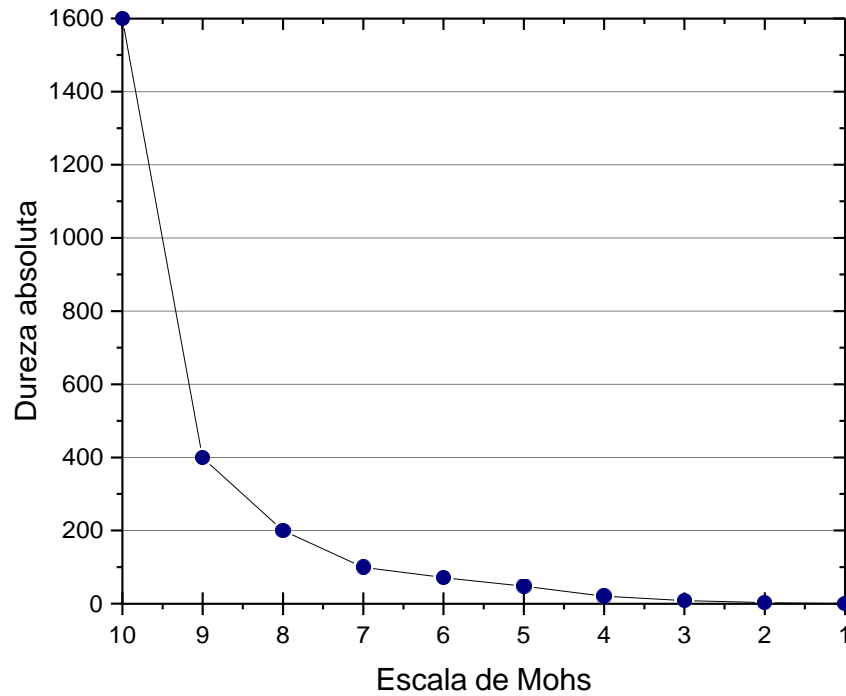


Figura 17. Comparación de la escala Mohs con medición de dureza absoluta.

#### 4.4.2.4.3 Pruebas de compresión

La compresión se define como la deformación del material al ser contraído por medio de la aplicación de una fuerza axial sobre el mismo. De esta manera el material se contrae en dirección a la fuerza y se expande lateralmente<sup>46</sup>.

Se puede definir el esfuerzo ingenieril como se muestra en la ecuación 10:2

$$E = \frac{F}{A_0} \quad [10]$$

Donde F es la fuerza aplicada y  $A_0$  el área de la sección transversal original del material.

De igual manera que las pruebas de flexión, las pruebas se realizaron en el equipo de ensayo universal con las probetas de vidrio cilíndricas, se aplicó una velocidad de carga uniforme de 0.1 mm/min sobre cada muestra por duplicado.

#### **4.5 Manejo de residuos**

Los residuos generados durante la experimentación se depositaron en los contenedores correspondientes de acuerdo con el reglamento de control y manejo de residuos de la Facultad de Ciencias Químicas. Las soluciones de lixiviación y de las pruebas de ataque químico se depositaron en el contenedor "A" el cual corresponde para ácidos, bases y sales inorgánicas. Los crisoles de alúmina y los residuos de vidrio fueron confinados y entregados al personal de manejo de residuos de la Facultad.

## Capítulo 5

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

#### **5.1 Etapa 1 caracterización de la materia prima**

##### 5.1.1 Distribución de tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula de la CBC previo a los tratamientos se muestra en la gráfica de la figura 18. Se observa que para la ceniza malla 100 el 36% del volumen tiene un tamaño de partícula entre 149 a 74  $\mu\text{m}$ , el 62% corresponde a tamaños de partícula entre 74 a 35  $\mu\text{m}$  y el 1% a tamaños menores de 35  $\mu\text{m}$ . El predominio de tamaños de partícula menores a 149  $\mu\text{m}$  se puede atribuir al efecto de la incineración del bagazo durante su aprovechamiento en la generación de electricidad. En cuanto a la ceniza malla 200 el 80% corresponde a tamaños de partícula entre 35 a 74  $\mu\text{m}$  y el 20% a tamaños menores a 35  $\mu\text{m}$ . El aumento de volumen con tamaños de partícula menor a 35  $\mu\text{m}$  se debe al uso del molino vibratorio para facilitar la homogenización.

Figura 18. Gráfica de distribución de tamaño de partícula para ceniza malla 100 y ceniza malla 200.

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

La fluorescencia de rayos-X (FRX) dio como resultado la composición de óxidos metálicos presentes en la CBC, donde el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) está en mayor proporción con alrededor del 68% en peso (ver tabla 5). Comparándolo con la composición de un vidrio comercial sódico-cálcico, la CBC es candidata como materia prima para la síntesis de un vidrio al tener valores similares de porcentaje en peso de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). El óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) no se encuentra presente en la CBC, el cual actúa como fundente en la composición del vidrio, no obstante, puede ser añadido o remplazado por otros óxidos que cumplen como fundentes como el óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Se propuso la adición de carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) como fuente de óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) en la

etapa de síntesis del vidrio, reemplazando al óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), además de que este compuesto genera una mayor dureza al material<sup>23</sup>.

Tabla 5. Composición de la CBC determinada por FRX y de un vidrio común<sup>4</sup>.

Compuesto	% P/P	
	CBC	Vidrio comercial
$\text{SiO}_2$	68.33	70-75
$\text{Na}_2\text{O}$	0.00	12.5-15
$\text{MgO}$	0.36	1-5
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.52	0.5-2
$\text{CaO}$	15.42	4-10
$\text{K}_2\text{O}$	5.35	0-1
$\text{P}_2\text{O}_5$	2.16	
$\text{TiO}_2$	0.44	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4.09	
Otros	1.06	

En cuanto a otros compuestos, se detectó alrededor 4% de hierro (Fe) en la CBC. En la tabla 1 se pudo apreciar que para un vidrio utilizado en la construcción la cantidad permitida de hierro (Fe) en la arena sílice en México es de 0.3%, por lo que la CBC no cumple con este requerimiento, de esta manera se procedió a realizar la lixiviación por medio de ácidos orgánicos como el cítrico y el oxálico.

### 5.1.3 Difracción de rayos-X (DRX)

El análisis DRX fue realizado con la finalidad de encontrar los compuestos presentes y hacer un comparativo con el análisis químico elemental realizado por FRX. En el difractograma grados  $2\theta$  vs Intensidad (unidades arbitrarias) de la figura 19 se observa que se obtuvieron picos característicos de estructuras cristalinas para los elementos detectados en mayor proporción en la CBC por medio de FRX, el oxígeno (O) y el silicio (Si) se presentaron como cuarzo y tridimita ( $\text{SiO}_2$ ), y el calcio (Ca) en forma de calcita.

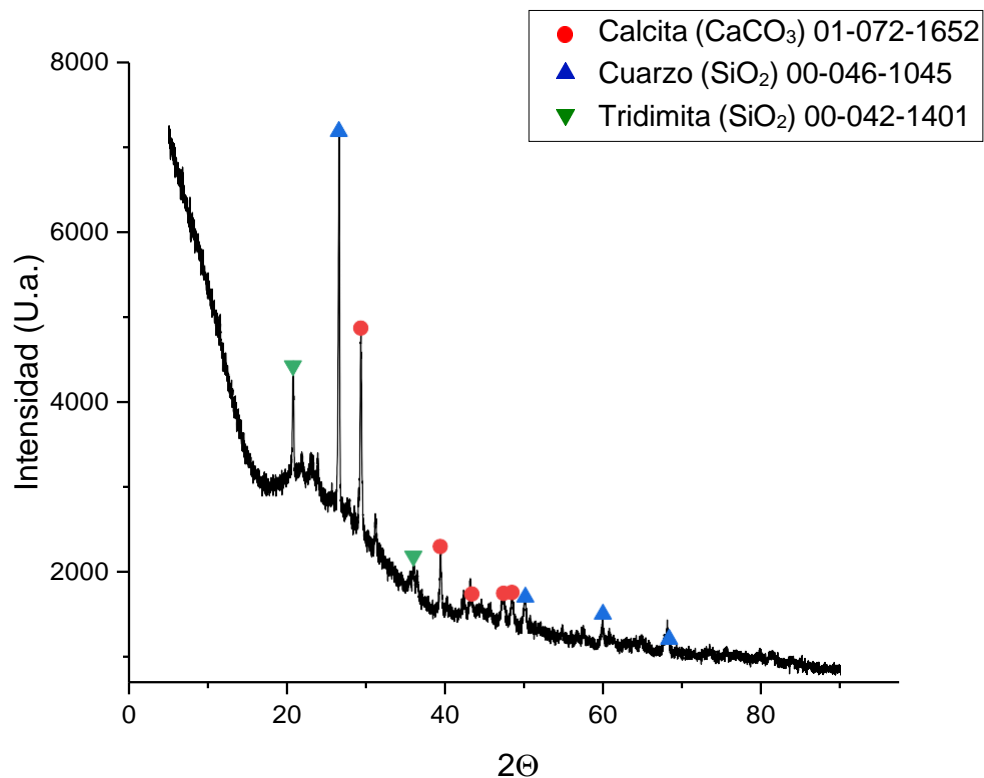


Figura 19. Difractograma  $2\theta$  vs Intensidad (u.a.) de CBC previo a tratamientos.

De acuerdo con el diagrama de fases de polimorfos de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) (ver figura 20), a presiones bajas el cuarzo- $\alpha$ , con una estructura cristalina trigonal, está presente en la naturaleza a temperaturas menores a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , superando esta temperatura se encuentra el cuarzo- $\beta$  con una estructura hexagonal, y a  $870\text{ }^\circ\text{C}$  se forma tridimita con una estructura cristalina hexagonal. La presencia de estos compuestos en la CBC se puede atribuir a temperaturas superiores a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  durante el quemado del bagazo en las calderas, el cambio de fase de cuarzo a tridimita se deben a la energía aplicada al sistema al aumentar la temperatura donde hay una reconstrucción de las estructuras. En cuanto a la presencia de calcita se puede deber a la reacción entre el calcio (Ca) y el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) durante el proceso de combustión del bagazo<sup>47</sup>.

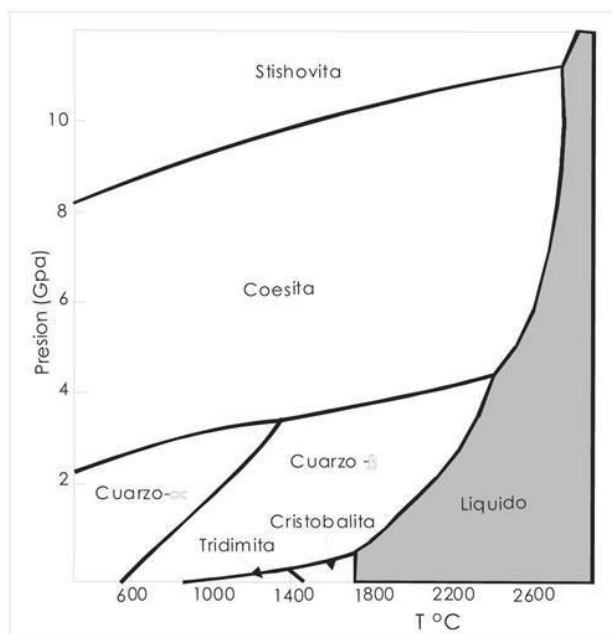


Figura 20. Diagrama de fases de polimorfos del óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ )<sup>2</sup>.

## 5.2 Etapa 2 Caracterizaciones por Absorción Atómica de Flama (AAF) y Fluorescencia de rayos-X (FRX)

### 5.2.1 Resultados del procedimiento 1

#### 5.2.1.1 Absorción Atómica de Flama (AAF)

La solución resultante después de la lixiviación de la ceniza malla 100 (<149  $\mu\text{m}$ ) fue analizada por absorción atómica de flama para obtener cuantitativamente el arrastre de hierro (Fe) en mg/L a diferentes concentraciones de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) y diferentes temperaturas de reacción. Las lixivaciones se realizaron con soluciones de 2 a 5% de concentración de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) a 25, 40 y 60 °C con una agitación de 360 rpm por tiempos de 1 h. La agitación se fijó en este valor tomando en cuenta lo reportado por Li, J. y col.<sup>38</sup> donde mencionan que la agitación superior a 300 rpm es independiente de la velocidad de la reacción.

En la Figura 21 se muestran los resultados obtenidos para determinar en qué concentración y temperatura hubo mayor remoción de hierro (Fe).



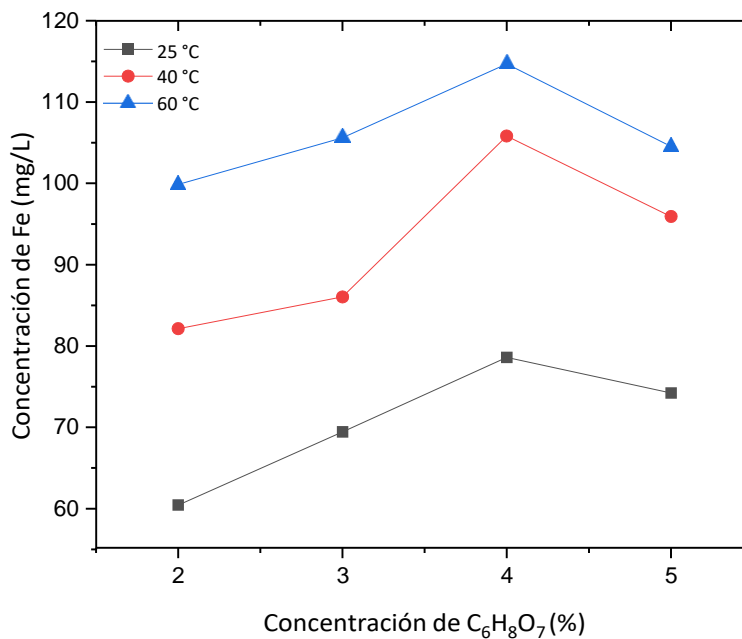


Figura 21. Gráfico de remoción de Fe en función de adición de  $C_6H_8O_7$  y temperatura de lixiviación.

Comparando las concentraciones de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) de la figura 18, se observa que conforme se aumentaba la concentración de ácido hasta 4% hay un aumento de disolución de hierro (Fe), sin embargo, a 5% de concentración ésta disminuye. De acuerdo con lo reportado por Olvera, P. y col. el ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) no se disocia en soluciones muy ácidas haciendo que la disolución del hierro (Fe) sea lenta, resultando en que una concentración arriba del 5% la disociación disminuye por consecuencia a la alta acidez de la solución. Para obtener un valor cuantitativo, se midió el pH de la solución para 4% de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) dando como resultado un  $pH = 1.7$ , por lo que se puede afirmar que valores de pH menores a 1.7 disminuye la disolución de hierro (Fe)<sup>33</sup>.

Al aplicar temperatura a la reacción se observa que favorece la remoción de hierro (Fe), obteniéndose una disolución de hasta 114 mg/L de hierro (Fe) disuelto con una temperatura de 60 °C a 4 % de concentración en el mejor de los escenarios. En el caso de comparar las concentraciones de hierro (Fe), a 25 °C se obtuvieron valores entre 60 a 78 mg/L, se observa que un aumento de temperatura a 60 °C la reacción se favorece con una disolución de 99 a 114 mg/L, es decir, de 25 a 60 °C hay un aumento de remoción de alrededor de 33 a 36 mg/L. En el caso de aplicar 40 °C, se obtuvieron valores de concentración de hierro (Fe) de 82 a 105 mg/L, comparándolo con los valores de 60 °C se obtiene una diferencia entre 8 a 19 mg/L, es decir, de 40 a 60 °C aumenta la remoción entre 8 a 19 mg/L. Esto resultados nos demuestran que aplicar temperatura al sistema favorece la reducción de hierro (Fe), por lo que las lixiviaciones posteriores se realizaron aplicando una temperatura de 60 °C.

#### 5.2.1.2 Fluorescencia de rayos-X.

Las cenizas lixiviadas malla 100 (<149  $\mu\text{m}$ ) con condiciones de temperatura de 25 °C y 60 °C por un tiempo de 1 h de reacción fueron analizadas por FRX para determinar el cambio de concentración elemental o en forma de óxido en porcentaje peso, estos resultados se muestran en las figuras 22 y 23.

Figura 22. Composición en p/p (%) de CBC lixiviada a 25 °C por 1 h a diferentes concentraciones de  $C_6H_8O_7$ .

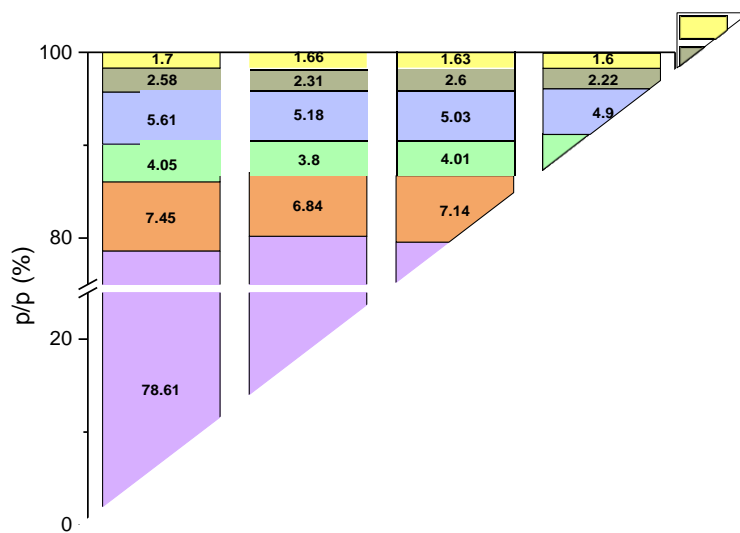


Figura 23. Composición p/p (%) de CBC lixiviada a 60 °C por 1 h a diferentes concentraciones de  $C_6H_8O_7$ .

Se observa un cambio en la composición del óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) el cual inicialmente comprendía un 68.33% aumentando a 77.82% lixiviando a temperatura de 25 °C con 4% de concentración de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), y para las condiciones de 60 °C con 3% de concentración el aumento de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) fue a 80.20%. Estos aumentos se deben a la reducción de otros compuestos, principalmente del óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) que disminuyó de 15.4% a 8% en el caso de 25 °C de temperatura, y alrededor del 7% en el caso de aplicar 60 °C de temperatura. El óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ) y el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tuvieron poca disminución en su composición con alrededor de 0.5 y 0.1% respectivamente. Estas reducciones se deben de considerar debido a que son compuestos necesarios para la formulación de la síntesis del vidrio. En otros compuestos, el óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) que también se puede utilizar como fundente, y el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) utilizado comúnmente para sintetizar vitrocerámicos, tuvieron una reducción del 1%. La reducción de ambos compuestos no afecta de manera negativa en nuestro caso de estudio.

En cuanto al óxido de hierro (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), en la figura 24 se muestra el porcentaje de reducción de hierro (Fe) para un mejor análisis. El porcentaje de reducción se calculó de acuerdo con la ecuación 11:<sup>39</sup>

$$\%_{\text{Reducción}} = \frac{C_i - C_f}{C_i} * 100 \quad [11]$$

Donde  $C_i$  es la composición de hierro (Fe) de la CBC sin previo tratamiento y  $C_f$  la composición final de hierro (Fe) después de los tratamientos.

Figura 24. Porcentaje de reducción de hierro (Fe) a diferentes condiciones de temperatura y concentración a 1 h de reacción.

En los mejores escenarios se obtuvo una reducción de 3.9% a temperatura de 25 °C con 4% de concentración de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) y 7.20% de reducción en el caso de aplicar 60 °C a la reacción con una concentración de 3%. Esto comprueba los resultados por AAF donde a 3 y 4 % de concentración de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) se obtiene mayor disolución de hierro (Fe) en comparación a las concentraciones de 2 y 5%, de esta manera se decidió realizar las siguientes pruebas de lixiviación solo con concentraciones de 3 y 4% de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ). En cuanto a los valores negativos obtenidos a 5% de ácido, se debe a que la reducción fue mínima en comparación a otros compuestos, por lo que no se logra obtener una diferencia en cuanto a la cantidad de hierro (Fe) inicial.

## 5.2.2 Resultados del procedimiento 2

### 5.2.2.1 Absorción Atómica de Flama (AAF)

De acuerdo con los resultados obtenidos en el procedimiento 1, no hubo una gran diferencia en la reducción de hierro (Fe) debido a que el objetivo es reducirlo a un porcentaje en peso menor o igual a 0.3%, de esta manera se realizaron otros procedimientos lixiviando la CBC sin previa calcinación tomando en cuenta lo experimentado por Yahya, A. y col.<sup>32</sup> donde realizaron lixivaciones con ceniza de cascarilla de arroz con presencia de materia orgánica. La figura 25 se muestra una comparación de los resultados por AAF de lixivaciones con 3 y 4% de ácido cítrico en 2 h de reacción a 60 °C para ceniza malla 100 ( $\leq 149 \mu\text{m}$ ) con y sin previa calcinación.

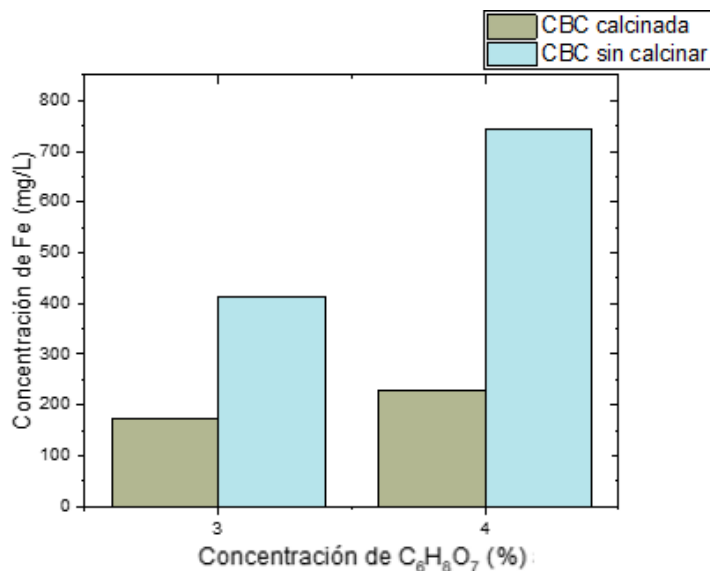


Figura 25. Remoción de Fe con condiciones de 60 °C y 2 h de reacción a diferentes concentraciones de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  para CBC con y sin previo tratamiento.

Como resultado se obtuvo mayor disolución de hierro (Fe) en CBC con materia orgánica en comparación con la tratada térmicamente. Esta diferencia se debe a la presencia del monóxido de carbono (CO) el cual actúa como agente reductor reduciendo los óxidos de hierro acelerando la quelación en la reacción. De esta manera, las siguientes lixiviaciones se prosiguieron a realizar con ceniza sin previa calcinación<sup>13,48</sup>.

#### 5.2.2.2 Fluorescencia de rayos-X

Se analizaron las muestras lixiviadas con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) y ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ), este último como otra alternativa como ácido orgánico, para CBC malla 100 ( $<149 \mu m$ ) con concentraciones de 3 y 4% con condiciones de 60 y 90 °C con tiempos de reacción de 2 y 6 h para comparar la reducción de hierro (Fe) y otros compuestos, y determinar las mejores condiciones de lixiviación . En las figuras 26 a 28 se muestran los resultados para las muestras lixiviadas con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ).

Figura 26. Composición p/p (%) de CBC lixiviada a 60 °C a diferentes condiciones de tiempo y concentraciones de  $C_6H_8O_7$ .

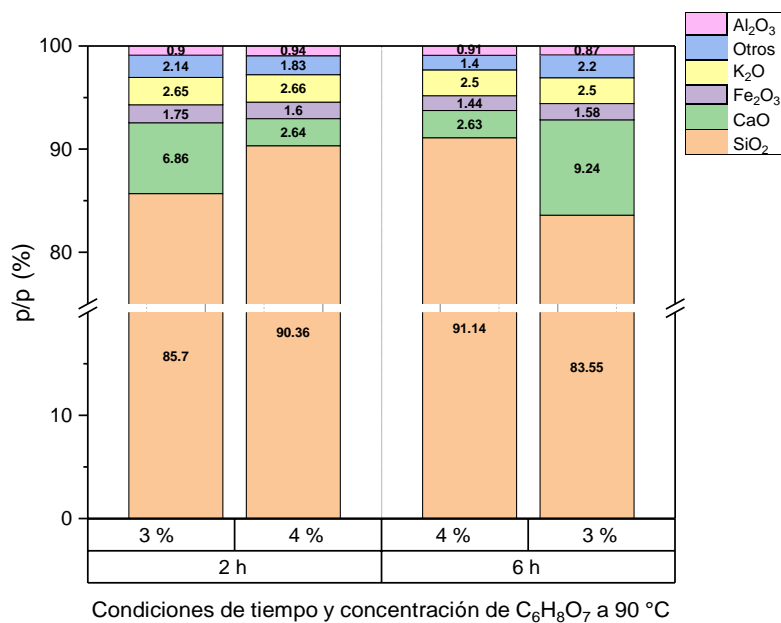


Figura 27. Composición p/p (%) de CBC lixiviada a 90 °C a diferentes condiciones de tiempo y concentraciones de  $C_6H_8O_7$ .



En la figura 26 y 27 se observa que no hay cambios importantes en la composición si se comparan los tiempos de 2 y 6 h de reacción con su respectiva concentración de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), ya que la diferencia es alrededor de 1% para cada composición. Comparando entre concentraciones de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), a 4% se obtiene 90% de óxido de sílice ( $SiO_2$ ), y en el caso de 3% de concentración se obtiene 89 y 95% a 60 y 90 °C. El óxido de calcio ( $CaO$ ) presenta una disminución a mayor concentración de ácido, en cuanto a los demás compuestos, no presentan cambios notables. Comparando entre temperaturas, a 90 °C se aprecia una disminución notable del óxido de calcio ( $CaO$ ). De esta manera, si se desea obtener sílice de mayor pureza o eliminar óxido de calcio ( $CaO$ ) una temperatura de 60 °C con 4% de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) a 2 h de reacción sería lo ideal. En este proyecto se debe considerar mayor cantidad de carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) como agente fundente para obtener menor viscosidad al momento de vaciar el vidrio.

En cuanto a la remoción de hierro (Fe), la figura 28 muestra los resultados de porcentaje de reducción a las diferentes condiciones ya mencionadas. Estos valores se obtuvieron a partir de la ecuación 10 con los valores de hierro (Fe) de la CBC sin tratamiento.

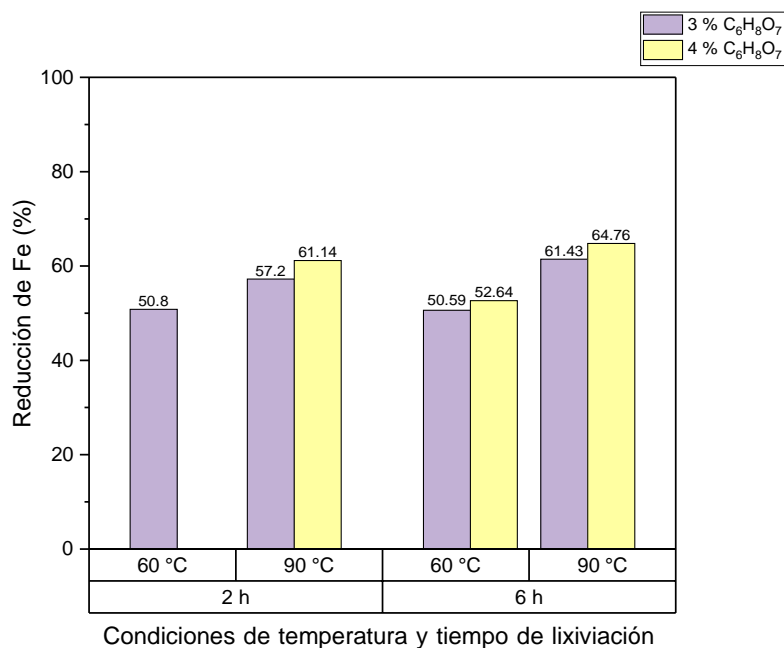


Figura 28. Porcentaje de reducción de hierro (Fe) a diferentes condiciones de temperatura, concentración de ácido cítrico y tiempo de reacción.

Aplicando 60 °C de temperatura se obtiene una reducción del 50% en 2 h de reacción con 3% de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), y sin un cambio significativo con un tiempo de 6 h. En el caso de 4% de concentración de ácido, se obtuvo un comportamiento similar al de 3% donde no hay un cambio en la reducción si se aumenta el tiempo de reacción.

Aplicando una temperatura de 90 °C se observa que la reducción aumenta a un 61% para 4% de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) en 2 h de reacción y 64% en 6 h de reacción. Para 3% de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) se obtuvo 57% de reducción en 2 h y 61% en 6 h. Por lo que al aumentar el tiempo de 2 a 6 h incrementa la reducción

de hierro (Fe) menos del 4% lo cual no es oportuno tener un gasto energético de 4 h más para un cambio mínimo en la reducción.

Comparando las temperaturas se observa que al aplicar mayor energía a la reacción la reducción del hierro (Fe) aumenta entre un 7 a 10%. Sin embargo, al ser una temperatura cerca del punto de ebullición, la descomposición del ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) se presenta evaporándose cerca del 20% del volumen del lixiviado si no se encuentra debidamente cubierto. Analizado los resultados anteriores, las condiciones para obtener mayor reducción de hierro evitando mayor gasto energético son con una temperatura de 60 °C, con un tiempo de reacción de 2 h y 4% de concentración de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ).

A continuación, en las figuras 29 a 31 se muestran los resultados de composición de la CBC lixiviada con ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) a diferentes condiciones.

Figura 29. Composición p/p (%) de CBC lixiviada a 60 °C a diferentes condiciones de tiempo y concentraciones de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

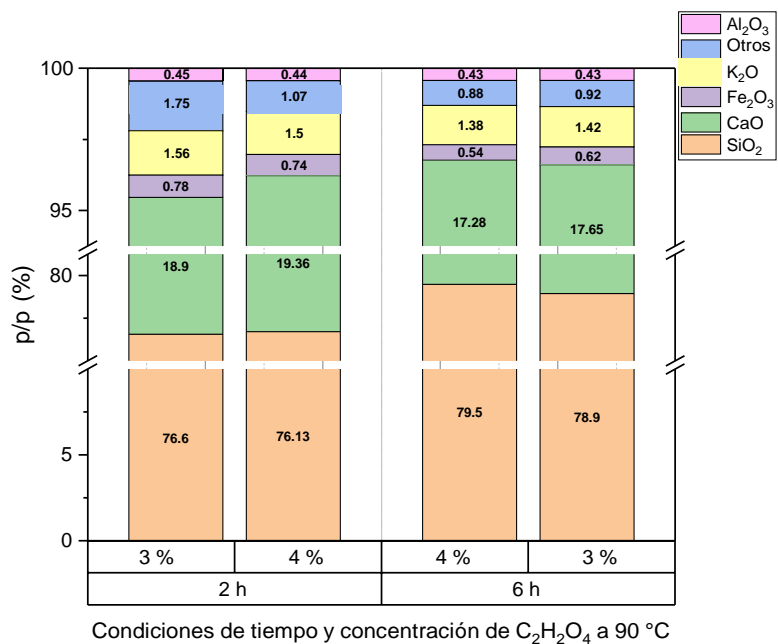


Figura 30. Composición p/p (%) de CBC lixiviada a 90 °C a diferentes condiciones de tiempo y concentraciones de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Las figuras 29 y 30 muestran los resultados de la composición de la CBC lixiviada con concentraciones de 3 y 4 % de ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ), a 60 y 90 °C por tiempos de 2 y 6 h de reacción. Se observa el cambio en la composición del óxido de silicio ( $SiO_2$ ) en menor porcentaje que la CBC lixiviada con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), esto se debe a que el óxido de calcio ( $CaO$ ) no es reducido por el ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ), obteniendo valores de óxido de silicio ( $SiO_2$ ) entre 76 y 79% en 60 y 90 °C. En cuanto a otros compuestos, el óxido de potasio ( $K_2O$ ) disminuye en todos los casos, de esta manera se debe considerar un mayor porcentaje de adición de carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) para la síntesis del vidrio, sin embargo, la cantidad sería menor en comparación a la CBC lixiviada con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ).

Los resultados de la figura 31 muestran el porcentaje de reducción de hierro (Fe) de acuerdo de la ecuación 11, para diferentes condiciones con ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ). Comparando entre concentraciones de ácido, se observa que a 4% hay mayor reducción en todos los escenarios. Si se compara el tiempo de reacción, al igual que el ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), no hay una diferencia notable entre 2 y 6 h de reacción. Entre temperaturas, se observa que la diferencia entre 60 y 90 °C es muy poca, es decir, la diferencia es menor al 4% a reacciones de 2 h, y entre 7 y 9% de diferencia a 6 h de reacción. Por lo que las mejores condiciones para reducir el hierro son 60 °C, 2 h y 4% de concentración de ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ).

Figura 31. Porcentaje de reducción de hierro (Fe) a diferentes condiciones de temperatura, concentración de ácido oxálico y tiempo de reacción.

Establecida las condiciones de concentración tiempo y temperatura, se prosiguió a realizar lixiviaciones para un tamaño de partícula menor a 74  $\mu\text{m}$ , con el objetivo de demostrar si la reducción de hierro (Fe) es más eficiente con un tamaño de partícula menor. En la tabla 6 se muestran los resultados obtenidos para la cantidad de % en peso de hierro (Fe) total en la ceniza lixiviada con condiciones de 60 °C, 2 h y 4% de concentración de ácido, estos resultados se obtuvieron mediante AAF, no obstante, se muestran en esta sección para mejor visualización de los resultados.

Tabla 6. % p/p de Fe en ceniza malla 200 ( $\leq 74 \mu\text{m}$ ) lixiviada con 4% de ácido a 60 °C.

<b>Tiempo (h)</b>	<b>Fe en CBC lixiviada con <math>\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7</math> (%p/p)</b>	<b>Fe en CBC lixiviada con <math>\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4</math> (%p/p)</b>
2	0.452	0.242
6	0.352	0.196

Se decidió analizar también la CBC lixiviada con un tiempo de 6 h para posteriores cálculos de transferencia de masa. Se observa que para las lixiviaciones realizadas con ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) se obtuvo una reducción alrededor de 0.3 y 0.4%, acercándose al valor permitido para su aplicación como materia prima para vidrio de la construcción, y para ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) se obtuvo una reducción menor a 0.3% de hierro (Fe), lo cual es lo ideal para la disminución del color. Para una mejor comparación, en la figura 32 se observan los resultados en porcentaje de reducción, de las lixiviaciones con diferente tamaño de partícula para estas condiciones de acuerdo con la ecuación 11.

Figura 32. Comparación de reducción de Fe para ceniza malla 100 (tamaño de partícula  $\leq 149 \mu\text{m}$ ) y malla 200 (tamaño de partícula  $\leq 74 \mu\text{m}$ )

Los resultados marcan una mayor disminución de hierro (Fe) para un tamaño de partícula menor a  $74 \mu\text{m}$  para lixiviaciones con ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) y ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ), donde hay un cambio notable en la reducción para ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ). En cuanto a la comparación de los tiempos de reacción, se observa el mismo comportamiento que en los resultados posteriores donde la diferencia de reducción es mínima si se extiende la reacción de 6 h.

Por lo anterior, las mejores condiciones para reducir hierro (Fe) en la CBC es disminuir el tamaño de partícula menor a  $74 \mu\text{m}$ , aplicando una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  durante 2 h de reacción y con una concentración de 4% de ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) u ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ).



### 5.2.2.3 Difracción de rayos-X (DRX)

Se realizó difracción por rayos-X (DRX) a la ceniza resultante después de la lixiviación y la calcinación, la figura 33 muestra las fases cristalinas presentes para la ceniza malla 200 lixiviada con 4% de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) a  $60^\circ C$  y 2 h de reacción y la figura 34 se muestra los resultados para la ceniza con mismas condiciones, pero tratada con ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ).

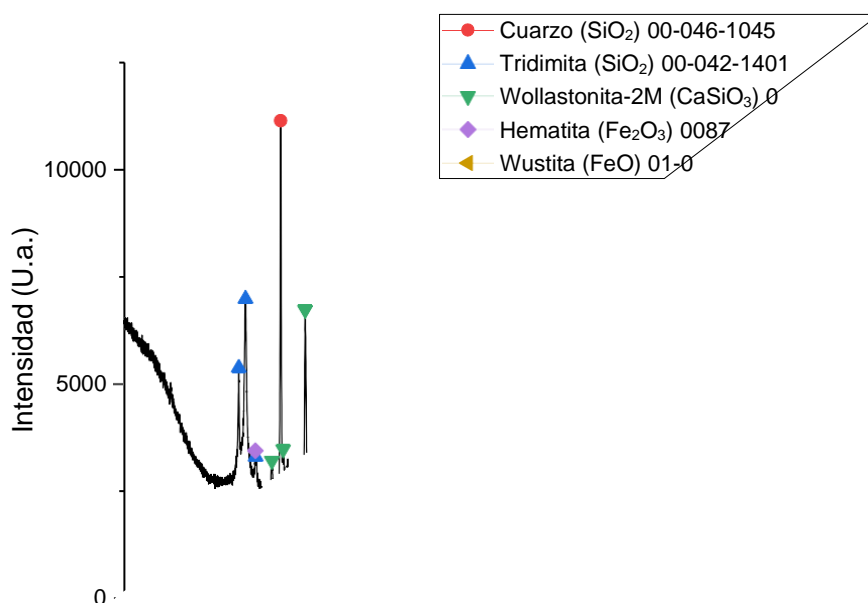


Figura 33. Difractograma  $2\theta$  vs Intensidad (u.a.) de CBC lixiviada con 4% de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) a  $60^\circ C$  y 2 h de reacción.

Figura 34. Difractograma  $2\theta$  vs Intensidad (u.a.) de CBC lixiviada con 4% de ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y 2 h de reacción.

En ambos difractogramas se muestran las mismas fases cristalinas a excepción de la wallastonita-2M y el calcio. El cuarzo y la tridimita anteriormente reportadas antes de los tratamientos (figura 19) se mantuvieron sin modificación después de la lixiviación y calcinación. La wollastonita-2M o parawollastonita en la ceniza lixiviada con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), se puede atribuir debido a la alta cantidad de calcio y sílice presente, formándose debido a los gradientes de calor durante la calcinación. En el caso de la ceniza lixiviada con ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ), era de esperarse una menor presencia de calcio como se había mencionado en los resultados posteriores por fluorescencia de rayos-X (FRX) <sup>49</sup>.

Para el óxido de hierro se obtuvieron las fases de hematita ( $Fe_2O_3$ ) y wustita ( $FeO$ ). La wustita ( $FeO$ ) se encuentra en menor proporción debido a su facilidad

de descomposición en comparación a la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) que debido a su composición química y estructura cristalina tiende a tener una disolución más lenta en comparación a la wustita ( $\text{FeO}$ )<sup>50</sup>.

Comparando ambos difractogramas, se aprecia una menor presencia de fases cristalinas para la ceniza tratada con ácido oxálico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) por consecuencia de una mayor remoción de óxidos en comparación a la ceniza lixiviada con ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), de esta manera podemos validar los resultados posteriores en cuanto a que ácido orgánico obtuvo mejor remoción de contaminantes.

#### 5.2.2.4. Estimación del coeficiente de transferencia de masa

De acuerdo con los resultados obtenidos por AAF de la tabla 6 para la ceniza malla 200 ( $\leq 74 \mu\text{m}$ ) lixiviada con condiciones de 4% de ácido, 60 °C, 2 h y 6 h de reacción, se obtuvo el coeficiente de transferencia de masa  $K_L$  para el hierro (Fe) por medio de la ecuación 4, despejando para  $K_L$  que equivale a  $k'/b$ :

$$-K_L = \frac{V \ln\left[\frac{c_s - c}{c_s}\right]}{tA} \quad [12]$$

La difusividad efectiva  $D_{ef}$  se calculó por medio de la ecuación 3, las pendientes se obtuvieron mediante el logaritmo de las concentraciones de hierro (Fe) en el soluto después de las lixivaciones. La ecuación 5 se resolvió para  $D_{ef}$  obteniendo la ecuación 13:

$$D_{ef} = \frac{r^2 \text{Pendiente}}{\pi^2} \quad [13]$$

Los resultados del coeficiente de transferencia de masa, la pendiente y la difusividad efectiva se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados de transferencia de masa.

Lixiviado	Tiempo (h)	$K_L$ (m s <sup>-1</sup> )	Pendiente	$D_{ef}$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	2	0.247	-4.34E-05	6.18E-15
C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	6	0.064		
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2	0.079	-4.08E-05	5.80E-15
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	6	0.021		

Los valores de coeficiente de transferencia de masa  $K_L$  obtenidos son las constantes de velocidad de difusión en el espesor efectivo de la película del líquido que rodea la partícula. Se observa que aumentando el tiempo disminuye el valor del coeficiente de transferencia de masa, es decir, que la eficiencia de la tasa de transferencia entre sólido a líquido disminuye por lo que aumentar un tiempo de reacción de 6 h es ineficiente. Comparando ambos ácidos, el ácido oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) logra una mejor transferencia de masa en comparación al ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), estos valores validan los resultados por FRX.

Los resultados de difusividad efectiva muestran valores muy bajos en comparación a lo reportado por la literatura donde Moats, M. y col<sup>51</sup>. reportan una difusividad efectiva para hierro (III) de alrededor de 5.5E-10 cm<sup>2</sup>/s. La diferencia entre los resultados es debido a que solo se obtuvieron muy pocos datos

experimentales en consecuencia al corto tiempo que se tenía para realizar la experimentación, por lo que se sugiere tomar muestras a cada hora para obtener una mejor estimación de difusividad. No obstante, comparando estos resultados entre ácidos, se afirma que hay una mayor transferencia de masa para el ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ).

### 5.3 Caracterizaciones del vidrio

#### 5.3.1 Difracción de rayos-X

La figura 35 muestra el difractograma grados  $2\theta$  vs Intensidad (unidades arbitrarias) del vidrio sin previa lixiviación, como resultado no se obtuvieron picos característicos de estructuras cristalinas debido a que es un material amorfo, característica común de los vidrios. En  $20^\circ$  y  $30^\circ$  de grado  $2\theta$  se observa un hombro que puede atribuirse al óxido de silicio ( $SiO_2$ ). De esta manera se comprueba que el material resultante de la síntesis es un vidrio y por lo tanto amorfo.

Figura 35. Difractograma grado  $2\theta$  vs Intensidad (u.a.) de vidrio sin previo tratamiento.

### 5.3.2 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (DTA/TGA)

En las figuras 36 y 37 se muestran los resultados por análisis DTA de los vidrios con CBC lixiviada con 4% de ácido, a 60 °C y 2 h de reacción.

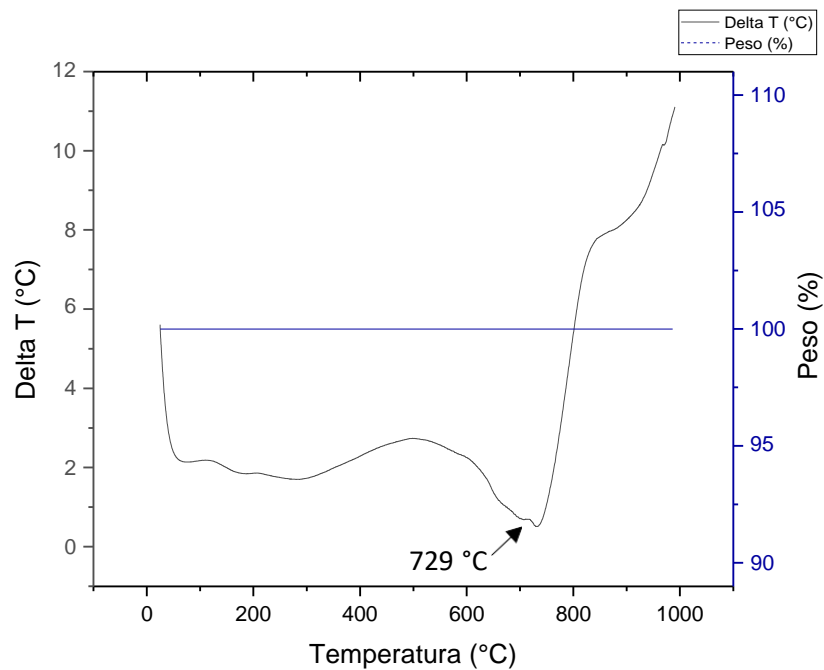


Figura 36. Análisis térmico diferencial para vidrio con CBC lixiviada con 4% de  $C_6H_8O_7$ , 60 $^{\circ}C$  en 2 h de reacción.

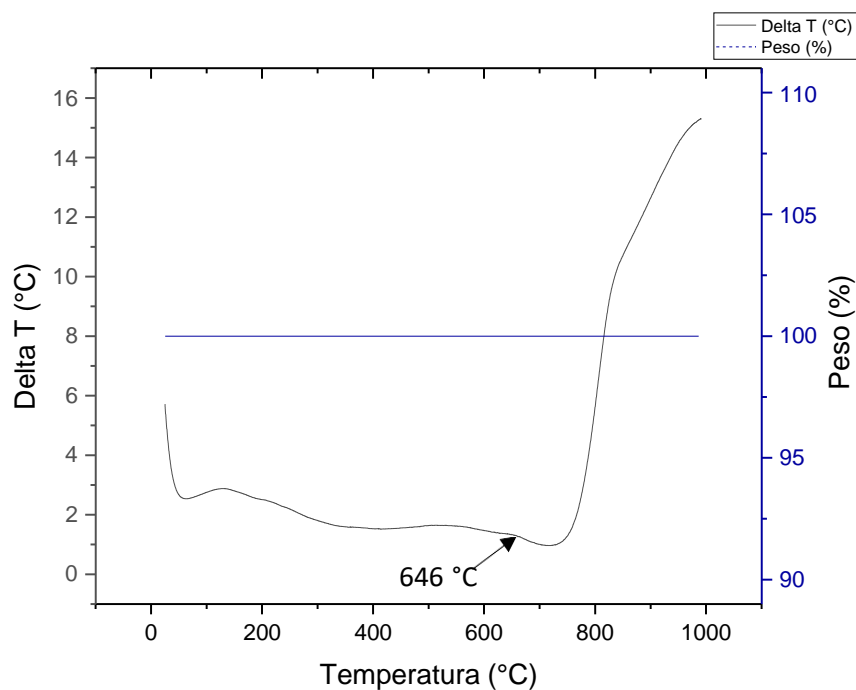


Figura 37. Análisis térmico diferencial para vidrio con CBC lixiviada con 4% de  $C_2H_2O_4$ , 60  $^{\circ}C$  en 2 h de reacción.

Los análisis DTA fueron realizados hasta una temperatura máxima de 1000 °C debido a que es la máxima temperatura permisible en el equipo de análisis térmico por lo que el pico continuo que se aprecia a 900 °C en ambos termogramas corresponde a la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), sin embargo, esta temperatura no es de nuestro interés ya que nuestro propósito es obtener un vidrio y no un vitro-cerámico donde se requiere este dato. El objetivo de hacer un análisis térmico diferencial es obtener la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) la cual está situada a temperaturas entre 600 a 800 °C de acuerdo con lo reportado en la literatura<sup>4,23,27,28</sup>. La desventaja es que los resultados no se muestran muy claros por cuestiones del equipo, por lo que se recurrió en calcular la derivada para obtener la  $T_g$  donde se obtuvieron temperaturas de 729 °C para vidrio con CBC lixiviada con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) y 646 °C para ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ). Para validar estas temperaturas, se realizó el recocido a temperaturas cercas de la  $T_g$  a 500, 600 y 650 °C para vidrios con las mismas condiciones, donde a 650 °C se obtuvieron vidrios opacos debido a la cristalización, a 500 °C el vidrio resultó con fracturas debido a que la temperatura era demasiado baja y a 600 °C no se presentaron ninguno de los dos defectos anteriores por lo que se decidió hacer el recocido a esta temperatura. En cuanto al análisis termogravimétrico, los resultados fueron los esperados donde no hay un cambio de pérdida de masa debido a la composición del vidrio.



### 5.3.3 Colorimetría del vidrio

En la figura 38 se presentan las muestras de los vidrios resultantes para CBC con diferentes tamaños de partícula. En la muestra a) se presenta el vidrio a partir de CBC sin previos tratamientos de lixiviación, a simple vista por el ojo humano se observa una coloración ámbar, efecto producido por la presencia del óxido de hierro III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Los primeros vidrios tuvieron algunos defectos, el vidrio b) muestra un vidrio con presencia de burbujas, además de que al momento del vaciado el vidrio fue muy viscoso por lo que no pudo salir del crisol concentrándose en la orilla de este, debido a que en su momento se agregó 15% de carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) sin haber tomado en cuenta la disminución del óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) y del óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), por lo que la cantidad de agente fundente no era el indicado para hacer que el vidrio fluyera fuera del crisol. En el caso del vidrio c) se agregó 20% de carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) obteniendo como resultado menor viscosidad, pero no el suficiente para hacer que fluyera afuera del crisol. De esta manera se propuso un 40% de % p/p de carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) para los lotes con ceniza tratada con ácido cítrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), el vidrio h) muestra el resultado de un vidrio con este porcentaje de agente fundente el cual fue vaciado con mayor facilidad.

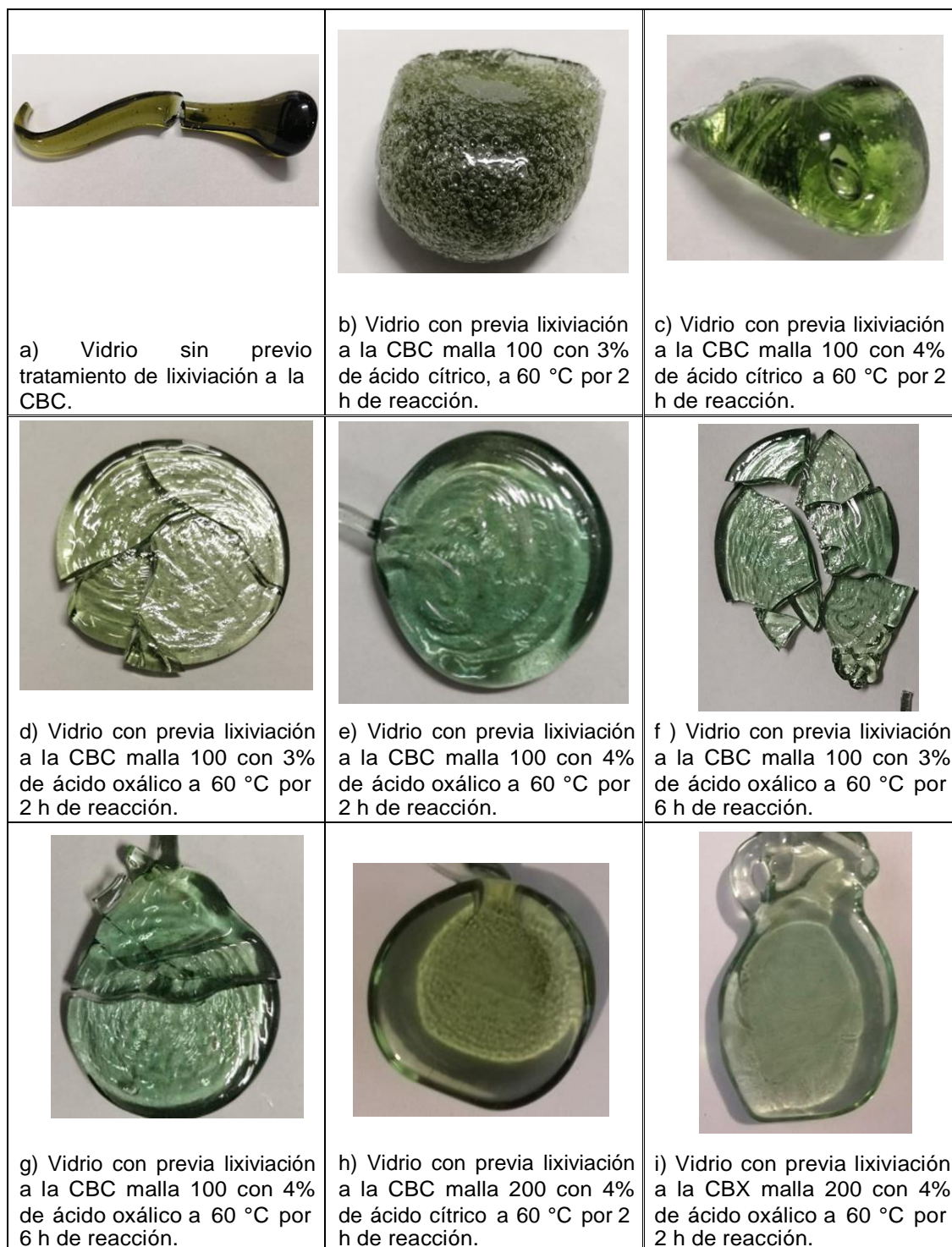


Figura 38. Muestras de vidrio.

Los vidrios a partir de CBC lixiviada con ácido oxálico, correspondientes a las muestras d) a g) e i), fueron sintetizados con 30% de % p/p de carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ), cantidad suficiente para disminuir la viscosidad durante el vaciado debido a que el óxido de calcio ( $CaO$ ), que también actúa como agente fundente, no fue reducido por el ácido oxálico.

Otro defecto presente es la presencia de partículas en el vidrio, se puede atribuir que es óxido de silicio sin fundir ( $SiO_2$ ) debido a que el tiempo de la síntesis del vidrio tuvo que ser recortado, esto con el fin de cumplir con el horario establecido de trabajo en los laboratorios por parte de la Universidad.

Los vidrios presentaron fracturas al momento del enfriado, debido al choque térmico que presentaron del rojo vivo a temperatura ambiente presentando esfuerzos residuales ocasionando las fracturas. Para evitar esto, a las últimas muestras de vidrios, figuras 45 y 46, se les realizó un recocido a una temperatura cerca de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  para que el enfriamiento fuera lento y evitar las fracturas, de esta manera se tomó en cuenta los resultados anteriormente mencionados por DTA/TGA.

En cuanto a la coloración resultante de los vidrios con CBC lixiviada con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) se observa a simple vista una disminución en el color ámbar para ser un tono más verdoso, debido a que la reducción de hierro ( $Fe$ ) fue del 50% para la ceniza malla 100 y una reducción del 74% para ceniza malla 200. Para los vidrios con previa lixiviación de CBC con ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ), se observa a simple vista un color tenue ámbar para concentraciones del 3% y un tono verdoso para concentraciones de 4% donde se obtuvieron reducciones de hierro

(Fe) arriba del 75% para ceniza malla 100, y una reducción del 83% para ceniza malla 200. No hay una diferencia notable de color si se comparan los tiempos de reacción de 2 y 6 h para la ceniza malla 100, no obstante, se puede apreciar una reducción notable del color para el vidrio de la ceniza malla 200 debido a que se alcanzó a disminuir el hierro hasta un valor de 0.24%.

En la tabla 8 se muestran los resultados de colorimetría de los vidrios a través del sistema CIEL\*a\*b\*, para tener de manera más cuantitativa el tono y la luminiscencia de los vidrios resultantes se tomó como referencia los valores de un vidrio comercial (figura 39) para hacer la comparación.



Figura 39. Muestra de vidrio comercial.

Tabla 8. Colorimetría de sistema CIEL\*a\*b\* para vidrios resultantes.

<b>Muestra de vidrio</b>	<b>L*</b>	<b>a*</b>	<b>b*</b>
comercial	44.11	-1.36	0.88
Sin tratamiento	25.12	-0.47	0.91
3% cítrico, 60°C, 2h, malla 100	29.93	-1.16	1.89
4% cítrico, 60°C, 2h, malla 100	29.12	-2.51	3.99
3% oxálico, 60°C, 2h, malla 100	42.67	-4.52	6.14
4% oxálico, 60°C, 2h, malla 100	32.16	-3.07	2.28
3% oxálico, 60°C, 6h, malla 100	41.97	-6.1	3.85
4% oxálico, 60°C, 6h, malla 100	36.81	-5.56	3.14
4% cítrico, 60 °C, 2h malla 200	39.28	-4.12	13.02
4% oxálico, 60 °C, 2 h, malla 200	28.7	-3.21	2.6

Los valores de la tabla 8 muestran valores diferentes entre el vidrio sin tratamiento al comercial, en los valores de luminiscencia el vidrio sin tratamiento tiene un valor de 25.12, en cambio, para los vidrios con CBC con previo tratamiento los valores de luminiscencia aumentan. Para darnos una idea de la tonalidad, se interpretaron los valores en el diagrama cromático, mostrados en las figuras 40 a 42.

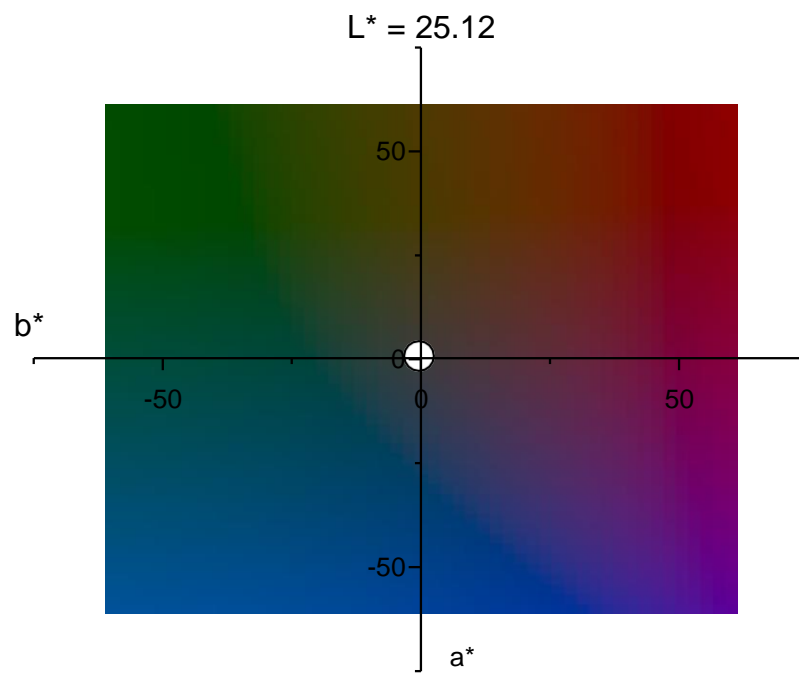


Figura 40. Diagrama cromático para el vidrio con CBC sin previo tratamiento.

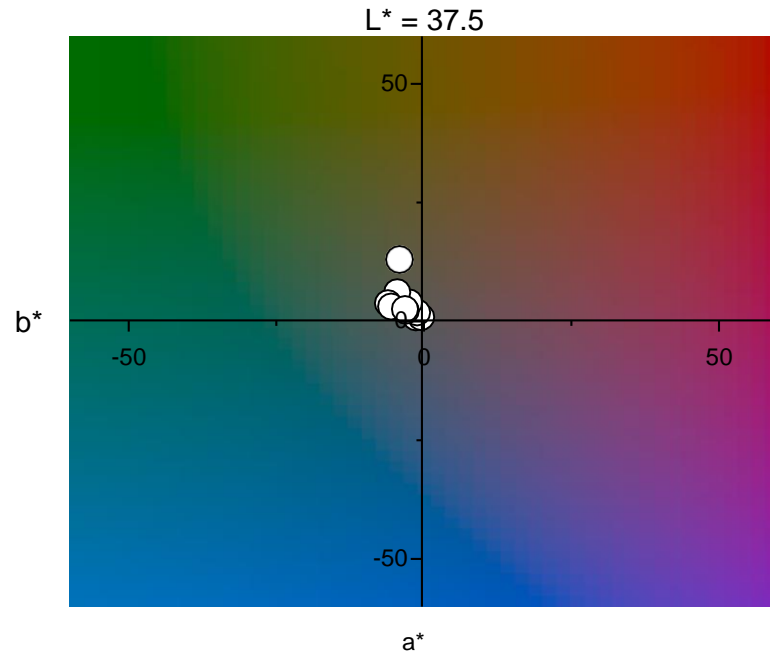


Figura 41. Diagrama cromático para el vidrio con CBC lixiviada.

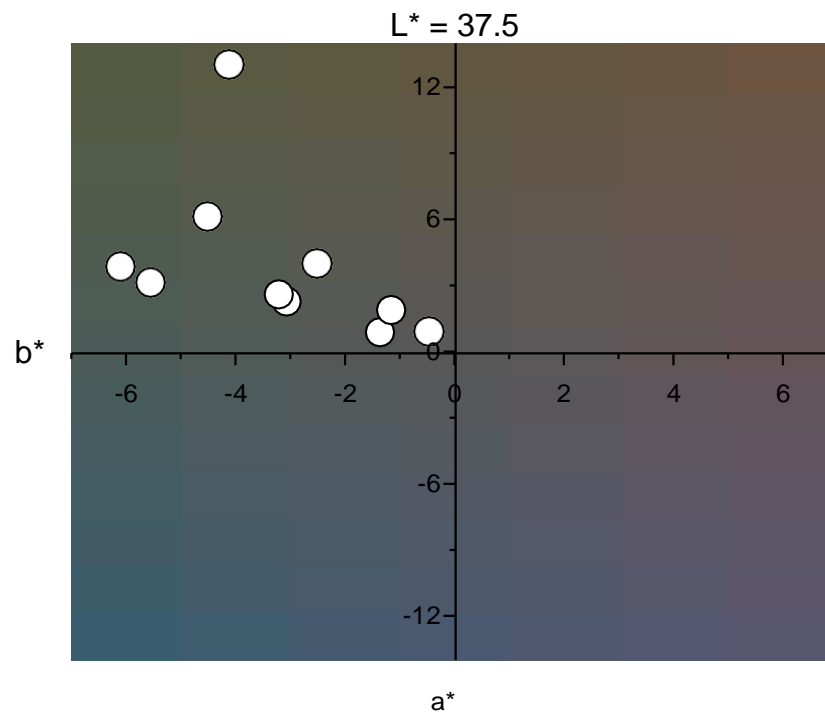


Figura 42. Diagrama cromático para el vidrio con CBC lixiviada a menor escala.

La figura 40 muestra los resultados por colorimetría representado con punto blanco para el vidrio sin previo tratamiento de lixiviación en la CBC [figura 38, a)], los valores  $a^*$  y  $b^*$  fueron de -0.47 y 0.91 respectivamente, y de luminiscencia de 25.12 dando como resultado el color gris oscuro. En la figura 41 se muestran los resultados marcados con puntos blancos para los diferentes vidrios con CBC tratada y el vidrio comercial [figuras 38, a) a i) y figura 39]. Para fines prácticos, se graficó para una luminiscencia de 37.5 como valor promedio de los resultados, los valores que se obtuvieron fueron entre -5.56 y -1.16 en  $a^*$  y para  $b^*$  con valores entre 0.88 a 13.02, donde todos están en una misma región dando un color neutro gris como se puede apreciar en la figura 42. Si bien, este resultado no es parecido a lo que se capta a simple vista por el ser humano debido a que el sistema CIELAB tiene un porcentaje de concordancia del 75% contra lo captado visualmente, además, según lo reportado en la literatura, los vidrios de baja emisividad caen en el color neutro con valores oscilando entre -20 y +20 para  $a^*$  y  $b^*$ <sup>52</sup>, es decir, para estos valores el vidrio es incoloro. Los valores de las muestras de vidrio con CBC lixiviadas dieron resultados semejantes al del vidrio comercial, si se compara con el vidrio con CBC sin tratamiento se observa que el valor para luminiscencia es mucho más bajo en comparación a los demás vidrios, indicando un color más oscuro.<sup>53</sup>

### 5.3.4 Pruebas mecánicas

#### 5.3.4.1 Pruebas de flexión

Las pruebas de flexión se realizaron con probetas de vidrio de dimensiones específicas de 49 mm de largo, 10 mm de ancho y 4 mm de alto en la máquina universal (figura 43). La ceniza utilizada fue lixiviada con las condiciones óptimas anteriormente establecidas de 4% de ácido, 60 °C de temperatura y 2 h de reacción, con lotes para la síntesis de 50 g con 30% y 40% de carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) para ceniza lixiviada con ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) y ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) respectivamente.



Figura 43. Prueba de flexión de cuatro puntos al inicio de la prueba (izquierda) y después de alcanzar la fuerza máxima (derecha).

En la tabla 9 se muestran los resultados obtenidos, se consideró realizar pruebas para un vidrio comercial el cual fue refundido a 1450 °C durante 2 h y vaciado en el mismo molde para obtener las probetas con las mismas



dimensiones y así realizar una comparación con los vidrios de la experimentación.

Tabla 9. Resultados de prueba de flexión.

<b>Muestra</b>	<b>Resistencia a la flexión (MPa)</b>	<b>Desplazamiento de flexión a fuerza máxima (mm)</b>
Vidrio comercial	25.42	0.133
Vidrio (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	24.72	0.132
Vidrio (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )	28.64	0.197

Se observa que el vidrio comercial obtuvo una resistencia a la flexión de 25.4 MPa, en cuanto al vidrio con CBC lixiviada con ácido oxálico obtuvo 24.7 MPa, un valor aproximado si lo comparamos al del vidrio comercial, y con ácido cítrico 28.64 MPa, un valor cuatro unidades más pero no tan alejado al de referencia. Que el vidrio (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) tenga mejor resistencia puede atribuirse a que hay una mayor proporción de sílice (SiO<sub>2</sub>) en su estructura, demostrado por FRX, dándole una mejor propiedad mecánica. De la misma manera, la flexión máxima alcanzada antes de la fractura fue de 0.13 mm para el vidrio comercial y el previamente lixiviado con ácido oxálico, y de 0.19 mm para el tratado con ácido cítrico. De acuerdo con estos resultados se comprueban que las condiciones seleccionadas no afectaron a la resistencia a la flexión para ambos vidrios.

#### 5.3.4.2 Pruebas de dureza.

En la tabla 10 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas de dureza para los vidrios experimentales y el comercial.

Tabla 10. Resultados de pruebas de dureza.

<b>Muestra</b>	<b>Dureza (Mohs)</b>
Vidrio comercial	7
Vidrio (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	4
Vidrio (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )	5

De acuerdo con la literatura, la dureza en los vidrios comerciales se sitúa entre 4.5 y 7 Mohs<sup>54</sup>, el vidrio comercial dio como resultado una dureza de 7 Mohs con una dureza absoluta de 100 de acuerdo con la gráfica 17, para el vidrio lixiviado con ácido oxálico se obtuvo 4 Mohs con una dureza absoluta de 21, por lo que el mineral apatita puede penetrar al vidrio, y para ácido cítrico se obtuvo una dureza de 5 Mohs con un valor de 48 como dureza absoluta por lo que el mineral ortosa es suficiente para producirle el defecto. De esta manera podemos afirmar que el vidrio con CBC lixiviada con ácido cítrico cumple con los valores establecidos para vidrios comerciales.

La diferencia de la resistencia a la penetración entre los vidrios experimentales se puede atribuir a la proporción del óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) es mayor para el vidrio con CBC lixiviada con ácido cítrico en comparación al vidrio con CBC lixiviada con ácido oxálico, debido a que al aumentar la proporción de óxidos modificadores crea discontinuidades reticulares disminuyendo la dureza del vidrio<sup>4</sup>.

### 5.3.4.3 Pruebas de compresión.

Las pruebas de compresión fueron realizadas con probetas de dimensiones de 19.5 mm de largo y 15 mm de diámetro, en la tabla 11 se muestran los resultados para probetas de vidrio comercial y de vidrios experimentales con fuerza máxima alcanzada en Newtons y fuerza ingenieril o resistencia a la compresión en MPa.

Tabla 11. Resultados de pruebas de compresión.

<b>Muestra</b>	<b>Fuerza Max (N)</b>	<b>MPa</b>
Comercial	6114.95	4.8
Vidrio (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	8637.07	6.8
Vidrio (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> )	5644.3	4.4

Los resultados corresponden entre 4.4 y 6.8 MPa, valores muy diferentes a los reportados en la literatura donde los vidrios tienen valores alrededor de 588 a 1100 MPa<sup>54</sup>, esta diferencia puede deberse a la presencia de burbujas en las probetas ocasionando fracturas que variaron los resultados. La formación de burbujas pudo ser causada debido al uso de crisoles de alúmina, los cuales están constituidos por poros y grietas encapsulando gases provocando la liberación de estos de manera lenta durante la síntesis del vidrio.

## Capítulo 6

### CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este proyecto demostraron que la hipótesis se cumple, debido a que en el proceso de lixiviación los ácidos cítrico y oxálico lograron disminuir el hierro (Fe) a concentraciones menores a 0.3% de composición para un tamaño de partícula  $\leq 74 \mu\text{m}$  utilizando 4% de ácido oxálico a 60 °C en 2 y 6 h de reacción, y a 4% de ácido cítrico a 60 °C con 6 h de reacción. No obstante, la remoción aumenta solo a 0.1% prolongando el tiempo de reacción a 6 h, por lo que el gasto energético para operar a 6 h es ineficiente. De acuerdo con los resultados obtenidos por transferencia de masa, la eficiencia de transferencia de sólido a líquido disminuye en cuanto el tiempo de reacción aumenta, para las adiciones con el ácido oxálico se pudo observar que la velocidad de transferencia es más rápida en comparación que la lixiviación con ácido cítrico. De esta manera se concluye que el tiempo adecuado para la lixiviación es a 2 h donde el ácido oxálico reduce el hierro (Fe) de manera más eficiente que el ácido cítrico.

La CBC lixiviada sin previa calcinación presentó mejores resultados de disolución de hierro (Fe) debido a la presencia de carbón el cual actuó como agente reductor para el óxido de hierro II (FeO) presente con fase wustita y III (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en fase hematita, por lo que es conveniente lixiviar la ceniza con materia orgánica. No obstante, se puede mejorar la disolución agregando otro agente reductor en el caso de querer eliminar la hematita, debido a que su alta estabilidad dificulta su disolución utilizando solo estos ácidos orgánicos.

La adición de ácido cítrico en concentraciones arriba del al 5% disminuye la disolución de hierro (Fe), debido a que el ácido cítrico no se disocia en soluciones altamente ácidas, por lo que a 4% es el valor recomendado para hacer la lixiviación.

Fue necesario adicionar una mayor concentración de carbonato de potasio (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) para recompensar la pérdida del óxido de calcio (CaO) a la ceniza lixiviada con ácido cítrico para evitar la alta viscosidad y obtener un mejor vaciado del vidrio. Una opción es reformular la mezcla para la síntesis del vidrio utilizando carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), sin embargo, depende del tipo de vidrio que se quiere obtener debido a que cada tipo de vidrio requiere de características específicas.

Los resultados por colorimetría fueron favorables y prometedores debido a que los valores obtenidos por medio del sistema CIELAB fueron muy similares para las muestras al del vidrio comercial a un color neutro. Por lo que no hay una diferencia de tonalidad de los vidrios si se lixivian con ácido cítrico o con ácido oxálico.

Los resultados de análisis térmico diferencial (DTA) mostraron una temperatura de transición vítrea de 729 y 646 °C para los vidrios con CBC lixiviada con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) y ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ), la diferencia de estas dos temperaturas se debe a que hay mayor presencia de sílice para el vidrio a partir de CBC lixiviada con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) en consecuencia de la disminución del óxido de calcio (CaO) que actúa como modificador de red en la estructura vítrea, de esta manera se requiere mayor temperatura.

Los resultados obtenidos en las pruebas de flexión fueron favorables, el vidrio comercial y el vidrio a partir de CBC lixiviada con ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) presentando valores similares, y para el vidrio con CBC tratada con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) se obtuvo un valor mayor debido al mayor porcentaje de sílice en su estructura, no obstante, la dureza para el vidrio con CBC lixiviada con ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) no cumple con lo establecido para ser comercializado por lo que se sugiere agregar un agente afinante para obtener una mayor dureza.

## Capítulo 7

### RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar una previa difracción de rayos-X (DRX) a las cenizas a tratar para identificar las fases de hierro (Fe) que puedan estar presentes debido a que diferentes estudios demuestran que cada fase tiene una estabilidad diferente en cuanto a su disolución.

Hacer estudios con la modificación de pH para mejorar la eficiencia de la lixiviación, debido a que la disociación del ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) disminuye en soluciones muy ácidas.

Agregar un agente reductor como el tiosulfato de sodio, para aumentar la remoción del hierro (Fe) durante la lixiviación.

Realizar un estudio de la solución resultante después de la lixiviación para determinar si se puede reutilizar en lixivaciones posteriores. Se ha demostrado que se puede reutilizar la solución en posteriores lixivaciones, de esta manera se podría contribuir para fines ecológicos.

Si se desea eliminar el óxido de calcio (CaO) utilizar ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>) debido a que lo elimina hasta un 50%.

Durante el proceso de lixiviación, es recomendable tapar la solución, en este proyecto se realizó con un vidrio de reloj, esto ayuda a que la temperatura aumente con mayor rapidez ahorrando tiempo en este proceso, además de evitar pérdidas de su volatilización si se piensa hacer un estudio para su reutilización.

Para un solo batch de vidrio es necesario lixiviar alrededor de 100 gramos de CBC sin previa calcinación, ya que se pierde alrededor del 50% de masa al terminar los procesos de lixiviación y calcinación de la CBC, por lo que se aconseja realizar dos batch de lixivitaciones de 50 gramos.

Realizar lixivitaciones de 6 horas de reacción, tomando alícuotas cada hora para su posterior análisis, para así obtener un mejor resultado de transferencia de masa y determinar en qué momento se vuelve asintótico. Estos resultados podrían contribuir de manera más eficiente en el momento en el que se puede obtener una mayor reducción con un menor gasto energético.

Al momento de realizar la síntesis del vidrio, se sugiere utilizar crisoles de platino, debido a que los crisoles de alúmina pueden provocar desprendimiento de gases ocasionando la aparición de burbujas en el producto final.



## Capítulo 8

### REFERENCIAS

1. Musgraves, D., Juejun, H. & Laurent, C. *Springer Handbook of Glass. Springer Handbooks* (2019). doi:10.1007/978-3-319-93728-1\_50.
2. Askeland, D. R., Fulay, P. P. & Wright, W. J. *Ciencia e ingeniería de materiales*. (CENGAGE Learning, 2013).
3. *ASTM C 162-80 Definition of terms relating to glass and glass products*.
4. Fernandez Navarro, J. *El vidrio*. (1991).
5. Scholze, H. *Glass Nature, Structure, and Properties*. (Springer-Verlag).
6. Weyl, W. A. *Coloured Glasses*. (Society of Glass Technology, 2016).
7. Rincón, J. M. Materias Primas para la Industria del Vidrio. *Mater. Vítreos y Cerámicos* 49–74 (2003).
8. Dirección General de Desarrollo Minero. *Perfil del mercado de Sílice*. (2018).
9. *Encuesta Mensual de la Industria Manufacturera 2014-2017*. (2018).
10. Oyarzún, R., Higuera, P. & Lillo, J. *Minería Ambiental. Una introducción a los Impactos y su Remediación*. GEMM (2011).
11. *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana*. (2019).

12. Sanchez, E. & Ortiz, L. Escenario ambientales y sociales de la minería a cielo abierto. *Cent. Investig. en Biotecnol. (Ceib), UAEM.* **10**, 27–34 (2016).
13. Cabo de Villa Figueiral, S. R., Palacios Rodríguez, A. & Garrido Rodríguez, M. Lixiviación ácida inversa en la eliminación de hierro de la arcilla caolinítica de Cayo Guam, Moa, Cuba. *Minería y Geol.* **33**, 191–203 (2017).
14. Llorente, E. *Minería química.* (1991).
15. Faizul, C. P., Abdullah, C., Fazlul, B. & Noorina, H. J. Extraction of silica from palm ash using organic acid leaching treatment. *Key Eng. Mater.* **594–595**, 329–333 (2014).
16. Muñoz, A., Sáenz, A., López, L., Cantú, L. & Barajas, L. Citric Acid: Interesting Compound. *Rev. Científica la Univ. Autónoma Coahuila. AQM Acta Química Mex.* **6**, 1–6 (2014).
17. Zarib, N. S. M. & Abdullah, S. Effect of C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> concentration on silica extraction of rice husk, rice husk ash and mixture of rice husk with rice husk ash via acid leaching process. *Int. J. Eng. Technol.* **7**, 190–195 (2018).
18. SAGARPA. *6to. Informe estadístico del sector agroindustrial de la caña de azúcar en México, zafras 2009-2010/2018-2019.* (2019).
19. FAO. *Perspectivas agrícolas OCDE-FAO.* (2019).
20. Velasco, J., Gomez, M., Hernandez, C., Salinas, R. & Guerrero, P. Residuos orgánicos de la agroindustria azucarera: Retos y oportunidades. *Agro-productividad* **10**, 99–104 (2017).

21. Vargas Corredor, Y. A. & Pérez Pérez, L. I. Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente. *Rev. Fac. Ciencias Básicas* **V**, 59–72 (2018).
22. Teixeira, S. R. *et al.* Sugarcane bagasse: Applications for energy production and ceramic materials. *J. Solid Waste Technol. Manag.* **41**, 229–238 (2015).
23. Teixeira, S. R. *et al.* Valorization of sugarcane bagasse ash: Producing glass-ceramic materials. *J. Environ. Manage.* **134**, 15–19 (2014).
24. Schettino, M. A. S. & Holanda, J. N. F. Characterization of Sugarcane Bagasse ash Waste for Its Use in Ceramic Floor Tile. *Procedia Mater. Sci.* **8**, 190–196 (2015).
25. Fernandes, I. J. *et al.* Physical, chemical and electric characterization of thermally treated rice husk ash and its potential application as ceramic raw material. *Adv. Powder Technol.* **28**, 1228–1236 (2017).
26. Sobrosa, F. Z., Stochero, N. P., Marangon, E. & Tier, M. D. Development of refractory ceramics from residual silica derived from rice husk ash. *Ceram. Int.* **43**, 7142–7146 (2017).
27. Pérez Casas, J. USO DE LA CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR COMO FUENTE DE SiO<sub>2</sub> PARA SÍNTESIS DE MATERIALES VITROCERÁMICOS CON APLICACIONES EN LA CONSTRUCCIÓN. *Tesis vol. 1* (Universidad Autónoma de nuevo León, 2018).
28. Dávalos, J., Bonilla, A., Villaquirán-Caicedo, M. A., de Gutiérrez, R. M. &

- Rincón, J. M. Preparation of glass-ceramic materials from coal ash and rice husk ash: Microstructural, physical and mechanical properties. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* (2020) doi:10.1016/j.bsecv.2020.02.002.
29. Yuliusman, Amiliana, R. A., Wulandari, P. T., Ramadhan, I. T. & Kusumadewi, F. A. Selection of organic acid leaching reagent for recovery of zinc and manganese from zinc-carbon and alkaline spent batteries. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **333**, (2018).
  30. Olvera Venegas, P. N., Hernández Cruz, L. E. & Lapidus, G. T. Dissolution of iron from oxides in solutions of citric acid and sodium thiosulfate. *Adv. Mater. Res.* **976**, 114–118 (2014).
  31. Haslinda, N., Muzni, M., Jamil, N. H. & Keat, Y. C. Removal of Iron ( Fe ) in Rice Husk via Citric Acid Leaching Treatment. **857**, 540–546 (2016).
  32. Yahya, A. A. *et al.* Reducing Heavy Metal Element from Coal Bottom Ash by Using Citric Acid Leaching Treatment. *MATEC Web Conf.* **103**, 0–6 (2017).
  33. Olvera Venegas, P. N., Cruz Hernández, L. E. & Lapidus, G. T. Hydrometallurgy Leaching of iron oxides from kaolin: Synergistic effect of citrate-thiosulfate and kinetic analysis. **171**, 16–26 (2017).
  34. Faizul, C. P. & Wong, Kok Kein. Removal of iron in rice husk via oxalic acid leaching process. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **701**, (2019).
  35. Skoog, D., Holler, J. & Crouch, S. *Principios de análisis instrumental.* (CENGAGE Learning, 2008).

36. • Kittel, C. *Introducción a la física del estado sólido*. (2003).
37. Sultana, M. S., Rahman, M. A., Zaman, M. N. & Ahmed, A. N. Influence of Calcination on Different Properties of Sugarcane Bagasse and Waste Ash. *J. Sci. Res.* **7**, 151–157 (2015).
38. Du, F., Li, J., Li, X. & Zhang, Z. Improvement of iron removal from silica sand using ultrasound-assisted oxalic acid. *Ultrason. Sonochem.* **18**, 389–393 (2011).
39. Harris, D. C. *Análisis químico cuantitativo*. (REVERTÉ, 2012).
40. Coulson, J., Richardson, J. & Backhurst, J. *INGENIERIA QUIMICA: OPERACIONES BASICAS, Volumen2*. (Reveté S. A., 2003).
41. Mosca, F., Hidalgo, G. I., Villasante, J. & Almajano, M. P. Continuous or batch solid-liquid extraction of antioxidant compounds from seeds of *Sterculia apetala* plant and kinetic release study. *Molecules* **23**, (2018).
42. Matteini, M. & Moles, M. *Ciencia y Restauración Método de investigación*. (2001).
43. Valero Muñoz, A. *Principios de color y holopintura*.
44. William D . Callister, J. *Ciencia e Ingeniería de los Materiales. The University of Utah*. vol. 7 (2012).
45. Cornelis, K. & Cornelius, S. *Manual mineralogía*. (2006).
46. Morales, M., Díaz, J., González, A. & Hernández, I. Caracterización de los materiales fibra de vidrio unidireccional y triaxial mezclados con resina

epóxica utilizados en la fabricación de las aspas de un aerogenerador de 30 kW. in (2019).

47. Soltani, N., Bahrami, A., Pech-Canul, M. I. & González, L. A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chem. Eng. J.* **264**, 899–935 (2015).
48. Morral, F., Jimeno, E. & Molera, P. *Metalurgia general*. (1982).
49. Ibañez, A. & Sandoval, F. La Wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas. *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.* **32**, 349–361 (1993).
50. *An effective procedure for the synthesis of monocrystalline spherical nanoparticles of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).*
51. Moats, M. & Khouraiibchia, Y. Effective diffusivity of ferric ions and current efficiency in stagnant synthetic copper electrowinning solutions. *Miner. Metall. Process.* **26**, 179–186 (2009).
52. Vitro. *Como Leer el color en el vidrio*. (2020).
53. X-Rite. *Guía para Entender la Comunicación del Color*. [www.x-rite.com](http://www.x-rite.com) (2002).
54. Madero, S., Tovar, D., Leal, A., Garza, J. & Ovalle, C. Catálogo general de usos y aplicaciones. *Vitro Vidrio y Cristal, S.A. de C.V.* (2011).