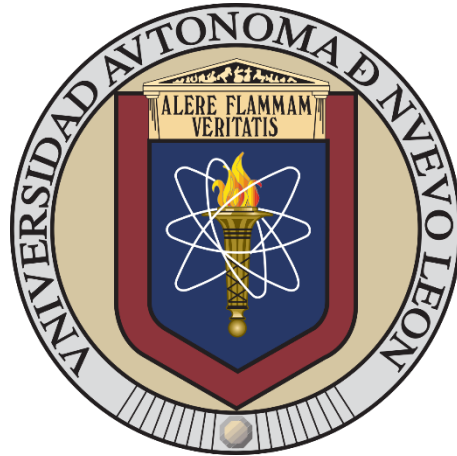


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



EVALUACIÓN DE LA CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE
AZÚCAR EN LA SÍNTESIS DE SILICATO DE SODIO PARA LA
FABRICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS HIDROFÓBICOS

POR

JESÚS ABRAHAM PÉREZ CASAS

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORADO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
PROCESOS SUSTENTABLES
TECNOLOGÍA E INGENIERÍA DE PROCESOS SUSTENTABLES

JUNIO 2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



EVALUACIÓN DE LA CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR EN LA
SÍNTESIS DE SILICATO DE SODIO PARA LA FABRICACIÓN DE
RECUBRIMIENTOS HIDROFÓBICOS

POR

JESÚS ABRAHAM PÉREZ CASAS

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

TECNOLOGÍA E INGENIERÍA DE PROCESOS SUSTENTABLES

DIRECTOR DE TESIS

DRA. ASTRID IRIANA SÁNCHEZ VÁZQUEZ

CODIRECTOR DE TESIS

DR. JUAN JACOBO RUIZ VALDÉS

2023 SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

Evaluación de la ceniza de bagazo de caña de azúcar en la síntesis de silicato de sodio para la fabricación de recubrimientos hidrofóbicos

Aprobación de la tesis.

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez
Director de tesis

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés
Codirector de tesis

Dr. Antonio Zaldívar Cadena
Evaluador de tesis

Dr. Juan Manuel López Hernández
Evaluador de tesis

Dra. Erika Iveth Cedillo González
Evaluador de tesis

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub directora de estudios de posgrado

Evaluación de la ceniza de bagazo de caña de azúcar en la síntesis de silicato de sodio para la fabricación de recubrimientos hidrofóbicos

Jurado Evaluador

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez
Presidente

Dr. Juan Manuel Hernández López
Secretario

Dr. Antonio Zaldívar Cadena
Vocal

Dra. Teresa de Jesús Montalvo Herrera
Vocal

Dr. Edén A. Rodríguez Castellanos
Vocal

Agradecimientos

Agradezco a mis padres por el apoyo que me brindaron durante todo el tiempo que realicé el doctorado, así como su soporte por permitirme enfocarme en ser investigador.

A mis amigos por ser la vía de escape a veces necesaria para tomar un respiro que permita continuar con el trabajo.

Los profesores que me apoyaron al resolver mis dudas y ser mi guía para conseguir finalizar mis estudios, en particular al Dr. Jacobo Ruíz, la Dra. Anabel Álvarez y la Dra. Salomé de la Parra

Un agradecimiento especial a la Dra. Astrid Sánchez por permitirme ser su alumno tanto en la maestría y en el doctorado, a ella debo en gran medida mi formación como investigador.

Agradezco a la Facultad de Ciencias Químicas y la Universidad Autónoma de Nuevo León por el espacio brindado y permitirme trabajar en sus laboratorios.

Al CONACyT por la beca otorgada durante todo el posgrado.

Y por último a la Dra. María Elena Cantú Cárdenas por su paciencia y ayuda durante mi tiempo en la División de Estudios de Posgrado.

Resumen

Jesús Abraham Pérez Casas Fecha de graduación: Junio 2023

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título de Tesis: Evaluación de la ceniza de bagazo de caña de azúcar en la síntesis de silicato de sodio para la fabricación de recubrimientos hidrofóbicos

Número de páginas: 150

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

Área de estudio: Procesos Sustentables.

El silicato de sodio ha tomado relevancia en los últimos años debido a las múltiples aplicaciones que tiene, puede ser utilizado desde la elaboración de imanes, aerogel, como aditivo en concreto y precisamente como precursor para la elaboración de materiales hidrófobos, sin embargo, la extracción de silicatos del suelo implica un gasto, sin mencionar los riesgos que suponen para los humanos debido a la emisión de material particulado, así como la destrucción de hábitats. La ceniza de bagazo de caña de azúcar ha sido estudiada como aditivo en la elaboración de distintos materiales cerámicos debido a su alto contenido de SiO_2 , por lo que, para este proyecto se propuso su uso para la síntesis de silicato de sodio de fórmula Na_2SiO_3 para ser utilizado como precursor en la elaboración de recubrimientos hidrófobos para estructuras de exteriores, evitando así el impacto generado por la lluvia sobre el concreto y la arcilla, materiales comúnmente utilizados en fachadas y monumentos.

Para la síntesis del Na_2SiO_3 fueron propuestas dos rutas, la primera empleando el método cerámico, ya que si bien, existen otras alternativas como el método termoquímico o el hidrotermal para la síntesis de este producto, ambos métodos requieren del uso de NaOH el cual eventualmente daña los componentes de hierro y aun así se requieren de sinterizados a alta temperatura, la vía por método cerámico permite la síntesis con Na_2CO_3 y el producto no es necesario ser sinterizado posterior a la síntesis. Las condiciones empleadas para la síntesis fueron de $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas lo cual es destacable ya que en las industrias estos procesos se llevan a más de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ sin especificar tiempos de reacción. Otra vía propuesta para la síntesis de Na_2SiO_3 fue el método conocido como Spark Plasma Sintering el cual permite la síntesis en tiempos mucho menores de solo minutos. La elaboración del recubrimiento hidrófobo se realizó disolviendo el Na_2SiO_3 en una solución alcohólica de metanol y posteriormente añadiendo trietoxioctil silano $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ como polimerizante.

El resultado obtenido después de la aplicación del recubrimiento sobre los sustratos fueron ángulos de contacto mayores a los 140° lo que lo hace una buena alternativa para proteger los materiales en ambientes húmedos o bien en sitios donde la lluvia ácida puede ser frecuente como en las grandes ciudades.

Firma del asesor: _____

Dra. Astrid Iriana Sánchez Vázquez

Contenido

1. Introducción.....	1
1.1 El dióxido de silicio en nuestra vida cotidiana.....	1
1.2 Fuentes de óxido de silicio y desabasto de semiconductores 2020-2021	2
1.2.1 Panorama de México como país productor de ceniza de bagazo de caña de azúcar	4
1.3 Aplicaciones actuales de la ceniza de bagazo de caña de azúcar	5
1.3.1 Industria del silicato de sodio	8
1.4 Aplicaciones recientes del silicato de sodio en la fabricación de recubrimientos hidrofóbicos	9
1.4.1 Tensión superficial, hidrofobicidad e hidrofiliidad	9
1.4.2 Tipos de deterioro en materiales.....	12
1.4.3 Impacto de la lluvia en superficies en exteriores	13
1.5 Síntesis del Silicato de Sodio (Na_2SiO_3)	14
1.6 Sinterizado por pulsos de corriente eléctrica	16
1.7 Evaluación de análisis de ciclo de vida.....	17
2. Antecedentes	19
2.1 Tratamiento y purificación de la ceniza de bagazo de caña de azúcar.....	19
2.2 Síntesis de silicato de sodio.....	26
2.3 Síntesis de cerámicas utilizando el sinterizado por pulsos de corriente eléctrica	28
2.4 Silicato de sodio como material hidrofóbico	30
2.5 Análisis de ciclo de vida.....	34
3. Hipótesis.....	40
4. Aportación Científica	40
5. Objetivos	40
5.1 Objetivo general.....	41
5.2 Objetivos específicos	41
6. Metas	42
6.1 Metas de proyecto	42
6.2 Metas personales	42
7. Metodología.....	43
7.1 Purificación de la ceniza de bagazo de caña de azúcar	43

7.2 Síntesis de silicato de sodio.....	45
7.2.1 Preparación de muestra	45
7.2.2 Tratamiento térmico	46
7.2.3 Síntesis por Sinterizado por Pulsos de Plasma (SPS)	48
7.3 Elaboración y aplicación del recubrimiento hidrofóbico	49
7.3.1 Caracterización del recubrimiento	52
7.3.2 Cálculo de la energía superficial de los sustratos recubiertos.....	54
7.4 Análisis de ciclo de vida.....	56
7.5 Cálculo de termodinámica y aproximación cinética para la síntesis de silicato de sodio	62
7.5.1 Termodinámica de la reacción de síntesis de silicato de sodio	62
7.5.2 Estimación de los modelos cinéticos.....	64
7.6 Manejo y disposición de residuos	66
8. Resultados y discusiones.....	68
8.1 Purificación de la ceniza de bagazo de caña de azúcar	68
8.2 Síntesis y caracterización de silicato de sodio.....	74
8.3 Elaboración, caracterización y aplicación del recubrimiento hidrofóbico.	81
8.3.1 Caracterización por FTIR	81
8.3.2 Pruebas de ángulo de contacto y pruebas de resistencia a recubrimiento	83
8.3.3 Cálculo de la energía superficial de los sustratos recubiertos.....	111
8.4 Cálculos termodinámicos y aproximación cinética.....	117
8.4.1 Cálculos termodinámicos	117
8.4.2 Aproximación cinética	124
8.5 Análisis de ciclo de vida.....	132
9. Conclusiones.....	139
10. Referencias	142

Figura 1. Comparación entre una estructura cristalina y una vítrea [3]	2
Figura 2. Representación gráfica de la tensión superficial.	10
Figura 3. Fenómeno de hidrofobicidad observado sobre las hojas de loto.	11
Figura 4. Representación gráfica de los fenómenos de hidrofiliicidad e hidrofobicidad con sus respectivos ángulos [19].	11
Figura 5. Diferencias entre la red cristalina del cuarzo y la cristobalita [32]	21
Figura 6. Diferencia entre una estructura hidrofílica y una estructura hidrofóbica [48]	33
Figura 7. Difractómetro de rayos-X Panalytical X'Pert.....	47
Figura 8. Equipo Themal Technology para SPS	48
Figura 9. Límites de sistema para el ACV de la síntesis de recubrimientos hidrofóbicos utilizando como materia prima CBC.....	58
Figura 10. Espectro F-AAS para el lixiviado obtenido luego del tratamiento de la ceniza con ácido cítrico al 2% a 60 °C durante 2 h.	73
Figura 11. FTIR para silicato de sodio sintetizado a una relación molar 1:1 SiO ₂ Na ₂ O con 5% de exceso de Na ₂ O.....	75
Figura 12. DRX para silicato de sodio relación molar 1:1 con 5% de exceso y con un tratamiento térmico de 800 °C durante 8 horas.....	76
Figura 13. FTIR Para silicato de sodio sintetizado en una relación molar 1:2 a 800 °C y 5% de exceso de Na ₂ O.	77
Figura 14. DRX para silicato de sodio sintetizado con una relación molar 1:2 a 800 °C y 5% de exceso	78
Figura 15. DRX para silicato de sodio sintetizado con CBC lixiviada con ácido cítrico al 2 % durante 2 horas y 60 °C.....	80
Figura 16. FTIR para solución hidrofóbica preparada a partir de silicato de sodio con TOS como agente polimerizante.	81
Figura 17. Prueba de ángulo de contacto para solución hidrofóbica elaborada con Na ₂ SiO ₃ de CBC no lixiviada donde las imágenes de los sustratos (concreto y teja) de la fila “a” representa la medida de control, la fila “b” sustratos con 10 capas de recubrimiento, 15 capas para la fila “c” y 20 capas para la fila “d”.	83
Figura 18. Sustratos recubiertos con solución preparada con silicato de sodio de CBC lixiviada, donde la fila a) corresponde a los sustratos con 10 capas de recubrimiento mientras que la imagen inferior identificada como b) corresponde al concreto con 15 capas.	86
Figura 19. Ensayo de ángulo de contacto para teja de arcilla recubierta con 10 capas de recubrimiento hidrofóbico.....	88
Figura 20. Ensayo de ángulo de contacto para teja de arcilla recubierta con 15 capas de recubrimiento hidrofóbico.....	89
Figura 21. Ensayo de ángulo de contacto de concreto recubierto con 10 capas de recubrimiento hidrofóbico.	90
Figura 22. Ensayo de ángulo de contacto de concreto con 15 capas de recubrimiento hidrofóbico	91

Figura 23. Prueba de resistencia a la adhesión para la teja con 10 capas de recubrimiento.....	93
Figura 24. Cinta removida del ensayo de adhesión para la teja con 10 capas de recubrimiento.....	94
Figura 25. Resultados de la prueba de adhesión para la teja recubierta con 15 capas de recubrimiento.	95
Figura 26. Concreto con 10 capas de recubrimiento después de los ensayos de adhesión.....	96
Figura 27. Concreto con 15 capas de recubrimiento analizado después del ensayo de adhesión.....	97
Figura 28. Cinta adhesiva resultante del ensayo de adhesión para concreto con 15 capas de recubrimiento.	98
Figura 29. Distribución de las soluciones empleadas en la prueba de ataque químico, izquierda teja, derecha concreto.	101
Figura 30. Piezas de arcilla recubierta después de la prueba de resistencia al ataque químico, la pieza de la izquierda corresponde a una muestra recubierta con 10 capas mientras que la muestra de la derecha a una muestra con 15 capas de recubrimiento.....	102
Figura 31. Muestra de concreto recubierto después de ser probada en ataque químico, se presenta una muestra con 15 capas de recubrimiento.	104
Figura 32. Gotas depositadas sobre muestras de sustratos después de ser sometidos a la prueba de resistencia al ataque químico.....	105
Figura 33 Muestras de arcilla posterior al ensayo de intemperismo acelerado. Izquierda 10 capas, derecha 15 capas de recubrimiento.	107
Figura 34 Deposición de gotas de agua posterior al ensayo de intemperismo acelerado sobre los sustratos seleccionados con 10 y 15 capas de recubrimiento	110
Figura 35. Ángulo de contacto para el etilenglicol	113
Figura 36. Avance de grado de cristalización de productos respecto al tiempo ..	118
Figura 37. Patrón de difracción refinado para el silicato de sodio sintetizado durante 3 horas a 800 °C	119
Figura 38. Tasa de desaparición de especies químicas respecto al tiempo	124
Figura 39. Tasa de formación de productos	125
Figura 40. Gráfico para la estimación de los parámetros cinéticos de la descomposición del Na_2CO_3	126
Figura 41. Ajuste de los datos experimentales con el modelo obtenido para la cinética de descomposición.....	127
Figura 42. Ajuste para la determinación de n y k para la cristalización de silicato de sodio.....	130
Figura 43. Curva para la determinación de n y k para la cristalización de silicato de disodio calcio.....	131
Figura 44. Ajuste de modelo y datos experimentales para la cristalización de los silicatos obtenidos donde la figura superior corresponde a la cristalización del	

silicato de sodio mientras que la inferior a la cristalización del silicato de disodio calcio.	132
Figura 45. Diagrama de producto para el recubrimiento hidrofóbico sintetizado a partir de CBC.....	133
Figura 46. Resultados de los indicadores medidos en el ACV	134
Figura 47. Impacto en el agotamiento de combustibles fósiles y ecotoxicidad de agua marina para cada etapa del proceso	137

Tabla 1. Sustancias utilizadas en la prueba de resistencia al ataque químico	53
Tabla 2. Análisis elemental para la CBC antes y después del tratamiento de calcinación.....	68
Tabla 3. FRX para la CBC calcinada.....	69
Tabla 4. FRX para la Ceniza calcinada y lixiviada a 60°C y a temperatura ambiente	71
Tabla 5. Resultados de ángulo de contacto para los sustratos recubiertos con la solución elaborada con el silicato de sodio de ceniza sin lixiviar.....	84
Tabla 6. Ángulos de contacto obtenidos de los sustratos recubiertos con la solución preparada con silicato de sodio de CBC lixiviada	86
Tabla 7. Resumen de resultados de los ensayos de ángulo de contacto de agua para los dos sustratos con 10 y 15 capas de recubrimiento para 4 muestras por grupo (hipótesis nula 140°, 3 grados de libertad, significancia de 0.05 y valor crítico de ± 2.3534).	91
Tabla 8. Resumen de prueba de adhesión para ambos sustratos.	99
Tabla 9. Resumen de resultados de ángulo de contacto posterior al ataque químico.....	106
Tabla 10. Valores de ángulo de contacto y estudio estadístico de las muestras posterior al ensayo de intemperismo acelerado.	111
Tabla 11. Ángulo de contacto para los sustratos recubiertos y probados con etilenglicol.....	114
Tabla 12. Resultados de energía superficial y sus componentes en mN/m para los sustratos seleccionados	114
Tabla 13. Rugosidad sobre sustratos recubiertos y medidas de control, fueron tomadas 5 muestras por sustrato por lo que los grados de libertad son definidos en 9 para el estudio estadístico y considerando una sensibilidad $p=0.05$ se tiene un valor crítico de 1.833	116
Tabla 14. Fases cristalinas identificadas en los refinamientos Rietveld	119
Tabla 15. Resultados de composición en fracción mol para los refinamientos Rietveld	120
Tabla 16. Resultados termodinámicos a 800 °C para las reacciones involucradas en la síntesis de silicato de sodio.	122
Tabla 17. Resumen de los indicadores del ACV para el proceso de obtención y aplicación de un recubrimiento hidrofóbico a partir de CBC.....	135

Abreviaturas

CBC	Ceniza de bagazo de caña de azúcar
DRX	Difracción de rayos-X
FRX	Fluorescencia de rayos-X
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
TOS	Trietoxi octilsilano
ACV	Análisis de ciclo de vida
E_A	Energía de activación
A	Factor preexponencial Arrhenius
α	Fracción de reacción
β	Transferencia de calor
γ_l	Tensión superficial
γ_l^d	Componente dispersivo de la tensión superficial
γ_l^p	Componente polar de la tensión superficial
γ_s^d	Componente dispersivo de la energía superficial
γ_s^p	Componente polar de la energía superficial
θ	Ángulo de contacto
ΔH	Cambio de entalpía
ΔS	Cambio de entropía
ΔG	Energía libre de Gibbs
H°	Entalpía estándar
S°	Entropía estándar
T	Temperatura
n	Orden de reacción/exponente de Avrami
k	Constante cinética
A10C	Ensayo realizado a la teja de arcilla con 10 capas de recubrimiento
A15C	Ensayo realizado a la teja de arcilla con 15 capas de recubrimiento

C10C	Ensayo realizado al concreto con 10 capas de recubrimiento
C15C	Ensayo realizado al concreto con 15 capas de recubrimiento
AE10C	Ensayo realizado utilizando etilenglicol sobre teja con 10 capas de recubrimiento
AE15C	Ensayo realizado utilizando etilenglicol sobre teja con 15 capas de recubrimiento
CE10C	Ensayo realizado utilizando etilenglicol sobre concreto con 10 capas de recubrimiento
CE15C	Ensayo realizado utilizando etilenglicol sobre concreto con 15 capas de recubrimiento

1. Introducción

1.1 El dióxido de silicio en nuestra vida cotidiana

En nuestro día a día es muy común que interactuemos con materiales o productos que derivan del dióxido de silicio (SiO_2) y no nos percatemos de ello. Es posible encontrar el SiO_2 desde materiales de ornamento como piezas de joyería, relojería; así como vidrios y materiales de construcción o hasta en las tecnologías actuales como computadoras avanzadas usadas en la actualidad. Todo lo anterior no es de extrañar, pues el SiO_2 es el mineral más abundante de la corteza terrestre constituyendo desde un 28 hasta un 35% de esta misma, ya sea en su forma de cuarzo o bien en combinación con otros elementos formando silicatos o feldespatos, es decir aluminosilicatos $((\text{K,Na,Ca,Ba,NH}_4)(\text{Si,Al})_4\text{O}_8)$ que en la actualidad son ampliamente utilizados en la industria de elaboración de vidrio y distintas cerámicas [1].

Desde la antigüedad los egipcios aprovecharon la abundancia del SiO_2 en la arena para elaborar las primeras piezas de vidrio, el cual considero es principal material con el que interactuamos con el SiO_2 . El vidrio se ha convertido en parte esencial de nuestra vida ya que es usados desde ventanas, utensilios de cocina, instrumental de laboratorio, pantallas de dispositivos electrónicos e incluso en la fibra óptica la cual en la actualidad lleva el Internet a la muchos de los hogares que cuentan con este servicio.

La abundante cantidad de SiO_2 , sin embargo, no es lo único que lo hace un material tan ampliamente usado, propiedades como la piezoelectricidad del cuarzo permiten su utilización como componente de relojería, esto se consigue ya que el cuarzo al ser sometido a una corriente eléctrica oscila de manera constante lo cual ayuda a la precisión de este tipo de relojes.

Su semiconductividad por otro lado permite que la corriente eléctrica que pasa por este material sea controlada y de este modo ser utilizado como base en los chips y procesadores de los componentes electrónicos. Y finalmente su capacidad de crear redes vítreas (se le conoce como red vítrea a toda aquella red de corto alcance, es decir que principalmente se encuentra en una fase amorfa [2] figura 1) al ser sometido a un proceso de fusión y rápido enfriamiento es lo que permite que este material sea utilizado con la finalidad de hacer vidrios o en su caso vitrocerámicas.

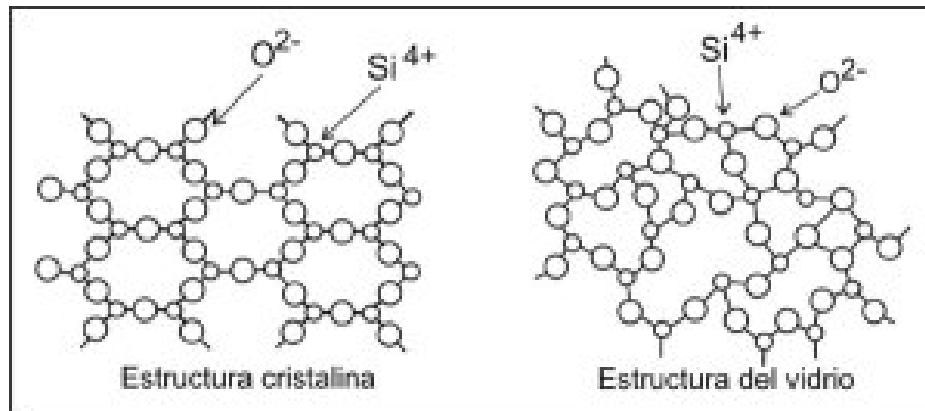


Figura 1. Comparación entre una estructura cristalina y una vítrea [3]

1.2 Fuentes de óxido de silicio y desabasto de semiconductores 2020-2021

La principal fuente de óxido de silicio actualmente se basa en minas ya que como fue mencionado en la sección anterior, este óxido es de los más abundantes en la corteza terrestre, sin embargo, este tipo de actividad supone diversos problemas. El uso de explosivos en la minería de los diversos minerales utilizados en la actualidad eleva nubes de material particulado, el cual se puede infiltrar en el sistema respiratorio de los trabajadores de la industria o bien, llegar a comunidades cercanas, así como puede provocar la asfixia de la vegetación de los alrededores de la mina al formar capas de polvo sobre las hojas de las plantas. La respiración constante de SiO_2 puede culminar, en el peor de los casos, con una afección conocida como silicosis pulmonar [4], en la cual literalmente los pulmones se petrifican. En casos graves esta afección puede ser irreversible. Además de los problemas antes mencionados, la extracción no controlada de minerales de la corteza puede culminar en la destrucción hábitats [5].

Otro inconveniente relacionado con la minería de SiO_2 que se ha presentado en la actualidad, tiene relación con la pandemia de SARS-COV-2, dado que desde el año 2020 la cantidad de personas que realizan trabajo o estudios en una modalidad a distancia ha aumentado, se ha incrementado de igual manera la demanda por procesadores y demás componentes electrónicos que requieren de semiconductores como el SiO_2 , superando la capacidad de extracción, provocando así un incremento en precios e incluso el cese en líneas de producción de dispositivos que se consideran no esenciales. A pesar de que hay pronósticos de que el desabasto de semiconductores termine para el año 2022, es conveniente

contar con una fuente alterna de SiO₂ que permita cubrir en parte la creciente demanda, sobre todo la que corresponde al sector de electrónicos [6].

Desde la década de 2010 se ha propuesto el empleo de fuentes renovables de SiO₂, principalmente de cenizas de cascara de arroz y de bagazo de caña de azúcar (CBC), la cual, si bien aparenta ser una buena alternativa, en la actualidad su empleo se limita a los principales países productores de estos cultivos, países asiáticos para la ceniza de cascara de arroz, y, Brasil y la India como principales productores de CBC.

1.2.1 Panorama de México como país productor de ceniza de bagazo de caña de azúcar

De acuerdo con la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO por sus siglas en inglés) [7], México aparece como uno de los principales productores de azúcar en el mundo en la perspectiva 2019-2029 ocupando el quinto puesto con una producción superior a los 6 millones de toneladas de azúcar anuales [8]. Comparado con Brasil y la India la producción mexicana de azúcar es solo una sexta parte aproximadamente, a pesar de ello, la CBC representa un aproximado del 10 % del total de la a azúcar producida. Siendo que México genera alrededor de 500 mil toneladas de CBC al año según lo reportado por el Comité Nacional para el Desarrollo Sustentable de la Caña de Azúcar (CONADESUCA), de la cual una parte es destinada para su uso como fertilizante para los mismos plantíos de caña de azúcar, mientras que otra parte es confinada en montículos a cielo abierto, sin un uso aparente (la cantidad exacta de ceniza empleada como fertilizante no está definida por ningún organismo ya que

depende del tamaño del plantío y de la zafra). Respecto a la perspectiva planteada por la FAO para México, señala que la producción de azúcar hasta 2029 permanecerá estable con un ligero incremento [9].

1.3 Aplicaciones actuales de la ceniza de bagazo de caña de azúcar

Desde 2010 se han realizado estudios para el uso de la CBC, principalmente por grupos de investigación brasileños e indios, liderados por Teixeira y Pandian, respectivamente, en los que han evaluado la utilidad de la CBC para la fabricación de distintos materiales de construcción. Las investigaciones dirigidas por Teixeira se enfocan en la síntesis de vitrocerámicos, mientras que las investigaciones realizadas por Pandian se enfocan en el empleo de la utilización de la CBC como aditivo en la fabricación de tejas y bloques ligeros. Ambos grupos de trabajo tuvieron resultados satisfactorios, sin embargo, utilizaron no más del 40% en peso de CBC en sus materiales.

Pandian [10] por ejemplo no consiguió incrementar la cantidad de CBC a más del 10%, ya que si bien, los bloques y tejas elaborados con la CBC como aditivo presentaban una masa menor, la reducción de la masa venía acompañada con el incremento de la porosidad del material. La reducción de la masa de los materiales estudiados por Pandian es explicada debido al efecto de la disminución de la densidad, pues los espacios huecos generados en la volatilización de componentes como carbón de la ceniza son ocupados por aire, lo que genera un efecto adicional que es la disminución en la conductividad térmica, por lo que los materiales sintetizados de esta manera tendrían un manejo más barato y podría llegar a reducir el consumo energético del lugar donde sean empleados. Pero, por otro lado, un

incremento de la porosidad genera dos inconvenientes muy serios, el primero es un decremento en las propiedades mecánicas del material, provocando que fallen de manera catastrófica con un menor esfuerzo y, en segundo lugar, un incremento en la absorción de agua. Cuando un material cerámico absorbe una cantidad considerable de agua, esta puede comenzar a disolver el material culminando en una falla catastrófica o bien si el clima es susceptible a decrementos de temperatura, el agua atrapada en el material puede expandirse y eventualmente generar los defectos estructurales que, de igual manera, culminan con una falla en el material.

En el caso de Teixeira, para fomentar la cristalización de la Wollastonita CaSiO_3 - $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$, empleo hasta un 40% de CBC en combinación con piedra caliza y carbonato de sodio (Na_2CO_3). La piedra caliza cumplió el rol de agente estabilizador de red vítrea mientras que el carbonato de sodio fue empleado como agente fundente, además de formar parte de la red cristalina de la propia vitrocerámica [11–13]. La aplicación que él planteo para su material sintetizado fue como bloques de construcción, cabe destacar que los vitrocerámicos son materiales que tienen una muy baja o nula absorción de agua y una transferencia de calor baja por lo que en combinación con sus propiedades mecánicas, los hace materiales adecuados para la construcción, sin embargo su fabricación requiere de tratamientos a altas temperaturas, alrededor de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ para sintetizar el vidrio precursor y dependiendo de su comportamiento térmico, es probable que requiera una temperatura de recocido que permita reducir el estrés residual provocado por el mismo proceso de síntesis. La temperatura de recocido está en función de la temperatura de transición vítrea que para vidrios de base soda-cal puede rondar los

700 °C [2]. La temperatura de cristalización depende en gran medida de la fase cristalina que se pretende sintetizar pudiendo llegar a los 800 °C [12], por lo que energéticamente y por ende económicamente hablando, un vitrocerámico es un material caro de elaborar y con un impacto considerable al ambiente teniendo en cuenta que en países como México la generación de energía depende de combustibles fósiles y de carbón.

En el cuerpo académico de Sustentabilidad y Funcionalidad de Materiales Cerámicos, se ha evaluado el uso de la CBC en un trabajo propio anterior al actual para la síntesis de vitrocerámicas llegando a emplear hasta un 82% de CBC como materia prima con TiO_2 en una proporción de 5% y óxido de potasio hasta en un 13%, con la finalidad de ser empleados como agentes nucleante y fundente, respectivamente. El material obtenido presentó como fase cristalina principal augita con una corteza de leucita, si bien la leucita es empleada en la actualidad en la fabricación de prótesis dentales, se procedió a aplicar el material con fines de material de construcción, considerando la proporción de fases donde más del 90% correspondía a augita [14].

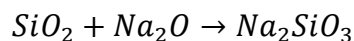
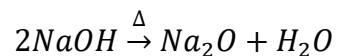
Otro trabajo del mismo grupo de trabajo llevado a cabo por Claudia Martínez, se planteó la purificación de la CBC mediante un proceso de lixiviación para eliminar el óxido de hierro y ser posible la utilización de la CBC en la síntesis de vidrio arquitectónico incoloro. El proceso de lixiviación se llevó a cabo con ácidos orgánicos débiles, principalmente ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) para de esta manera reducir el impacto ambiental que podría provocar la lixiviación en caso de realizarse con ácidos inorgánicos. Este trabajo será mejor explicado en

el apartado de antecedentes ya que el tratamiento de la CBC propuesto por Martínez es empleado en el presente trabajo.

Para este trabajo, en lugar de sugerir el uso de la CBC para la elaboración de un componente estructural de la industria de la construcción, se propone la síntesis de silicato de sodio (Na_2SiO_3), con el propósito de usarlo como precursor en la síntesis de un recubrimiento que proporciona la capacidad de hidrofobicidad a superficies cerámicas.

1.3.1 Industria del silicato de sodio

En la actualidad el proceso empleado en la síntesis del Na_2SiO_3 es el proceso termoquímico, en este proceso, SiO_2 se somete a altas temperaturas de hasta $1300\text{ }^\circ\text{C}$ con hidróxido de sodio (NaOH) para dar lugar a las siguientes reacciones [15]:



En la actualidad, las empresas han optado por una síntesis con recursos renovables, por lo que se ha comenzado a emplear la ceniza de cascara de arroz como fuente de óxido de silicio, sin embargo, no todas las empresas han tomado esta postura y, por otro lado, la ceniza de cascara de arroz posee una concentración inferior de SiO_2 en comparación con la CBC tal como reporta Kazmi *et al.* [16] donde se presenta una concentración de SiO_2 del 77.21% para la ceniza de cascara de arroz y del 87.97% para la CBC. Estos resultados son subjetivos debido a que la concentración de materia inorgánica en las cenizas depende en gran medida del

suelo en el que se realiza el cultivo, tal como demuestra Saranya *et al.* donde se reportan concentraciones de SiO₂ de 88.32% para la ceniza de arroz y 66.89% para la CBC, siendo que el estudio de Kazmi se realizó en Pakistán y el de Saranya en la India.

Referente a la producción de Na₂SiO₃ a nivel mundial el principal productor de Na₂SiO₃ es la estadounidense PQ chemicals con una producción aproximada de 500 mil toneladas al año, seguido de OxyChem con 260 mil toneladas al año, el cual tiene como principal destino la industria cerámica seguido de empresas encargadas del suministro de materias primas para la industria de detergentes y la catalítica con un 28 y 27%, respectivamente [17].

1.4 Aplicaciones recientes del silicato de sodio en la fabricación de recubrimientos hidrofóbicos

Recientemente el silicato de sodio se ha convertido en un material de interés por la gran diversidad de aplicaciones que presenta, desde su uso como materia prima en cosméticos, en la industria del papel, como aglutinante y acelerante de fraguado en concreto, en la elaboración de imanes de alto rendimiento de Nd, en la generación de superficies anticorrosivas para metales, y en la que se presentará en este trabajo, la generación de superficies hidrofóbicas para sustratos cerámicos.

1.4.1 Tensión superficial, hidrofobicidad e hidrofiliidad

La Tensión superficial es a lo que se le conoce como la fuerza que poseen las moléculas superficiales de los líquidos para permanecer unidas entre ellas en una membrana aparente (figura 2), así un líquido con alta tensión superficial

conservará una forma uniforme, esférica, sobre una superficie que sea incapaz de romper la supuesta membrana. Si la tensión superficial es baja o la energía superficial es elevada, la “membrana” se rompe permitiendo un esparcimiento del líquido sobre la superficie o en determinados casos, ser absorbido por esta, considerando esto sobre una superficie se pueden presentar dos fenómenos, la hidrofiliicidad e hidrofobicidad [18].

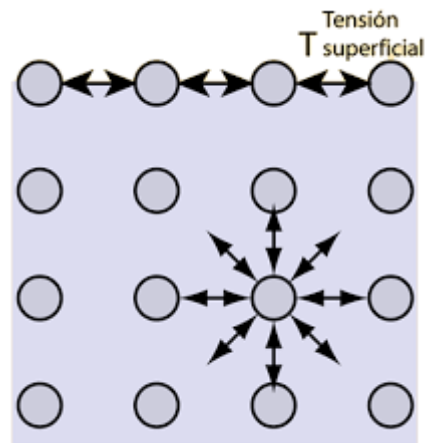


Figura 2. Representación gráfica de la tensión superficial.

Se le conoce como hidrofobicidad a la capacidad que adquiere una superficie para repeler el agua. En la naturaleza es un fenómeno que podemos observar en las hojas de loto, las cuales, al entrar en contacto con agua, está se acumula en forma de gotas sobre la superficie, bastando solo un ligero movimiento para que el agua sea repelida y la hoja quede completamente seca como se observa en la figura 3.



Figura 3. Fenómeno de hidrofobicidad observado sobre las hojas de loto.

El efecto de hidrofobicidad se obtiene mediante la disminución de la energía superficial de los sustratos, de esta manera, si la energía en la superficie se reduce lo suficiente, el material será incapaz de romper la tensión superficial del agua consiguiendo que esta se mantenga como una gota esférica con la menor área de contacto con la superficie. En el sentido opuesto, la hidrofiliidad es la propiedad que tienen las superficies para romper la tensión superficial, permitiendo una maximización entre el área de contacto del fluido con la superficie del sustrato [19] (figura 4).

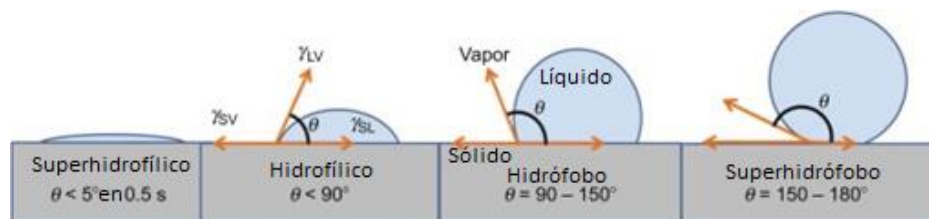


Figura 4. Representación gráfica de los fenómenos de hidrofiliidad e hidrofobicidad con sus respectivos ángulos [19].

Para determinar si una superficie es hidrofóbica o hidrofílica, se utiliza la medida de ángulo de contacto, así si entre el fluido y la superficie el ángulo de contacto es inferior a los 5° se considera que la superficie es superhidrofílica, si el ángulo se encuentra entre los 5 y 90° es una superficie hidrofílica, siendo entonces una superficie hidrofóbica aquella que el ángulo de contacto se encuentre entre los 90 y 150° y una super hidrofóbica aquella que si ángulo de contacto sea superior a 150° o bien que el fluido sea completamente repelido por la superficie como se observa en la figura 4.

1.4.2 Tipos de deterioro en materiales

Existen diversos mecanismos por los que los materiales pueden ser deteriorados como por ejemplo en caso de los metales, el principal mecanismo es la **corrosión electroquímica** en el cual los metales interaccionan con los iones del ambiente, o bien iones disueltos en una solución donde el metal es sumergido, las interacciones provocan zonas de intercambio iónico en la superficie del metal el cual va gradualmente perdiendo electrones permitiendo así la continua degradación del material. Otro mecanismo el cual afecta los materiales es la **corrosión química** la cual es relacionada con la reacción del material con especies químicas del ambiente que le rodean, esto, por ejemplo, es lo que se observa en los edificios donde las sales disueltas en el agua se filtran a través de grietas en el concreto, para de esta manera reaccionar con los componentes del sustrato para formar especies solubles, las cuales son transportadas por el agua nuevamente hacia el exterior. No solo existen mecanismos químicos que impactan sobre la integridad de los materiales, existen también mecanismos físicos como el **desgaste por adhesión** que ocurre

cuando dos superficies sólidas son deslizadas una sobre la otra, en ocasiones asperezas o salientes de una de las superficies son deformadas quedando ambas piezas soldadas entre sí por efecto de las presiones locales, al continuar deslizando ambos materiales los enlaces físicos se rompen dejando cavidades en uno de ambos materiales. Continuando con los mecanismos físicos de deterioro se encuentra también el **desgaste abrasivo** el cual tiene lugar cuando se elimina material de una superficie por efecto de contacto con partículas u otro material con mayor dureza. El último mecanismo de desgaste físico es la **erosión** la ocurre cuando la integridad de un material se ve mermada al ser sometida efectos de presión y colisión de un fluido como puede ser el agua o el aire. [20] En caso de los edificios los principales mecanismos de deterioro o desgaste pueden verse por efectos de corrosión tanto química en caso de los materiales cementosos y electroquímicas para los metales que constituyen la armadura estructural, para los monumentos como esculturas al aire libre, la corrosión química tiene un alto impacto por la disolución de los componentes de las rocas al ser sometidos a lluvia o bien por el mismo efecto de la lluvia puede llevarse a cabo un fenómeno de erosión.

1.4.3 Impacto de la lluvia en superficies en exteriores

La lluvia puede ser perjudicial para materiales altamente porosos, o bien, que presenten fallos en su estructura en forma de grietas. En la ciudad de Monterrey se ha observado este tipo de fallas en edificaciones del centro de la ciudad, como por ejemplo sobre algunas marquesinas de fachadas, las cuáles se han venido abajo. El principal motivo que puede llevar a colapsar una estructura de este tipo es la filtración de agua hasta la estructura metálica interna provocando corrosión y

eventualmente una falla. Otro fenómeno que se observa en este tipo de estructuras que interactúa con la lluvia, es la formación de compuestos solubles de calcio, los cuales provocan una lenta pero constante degradación de la superficie de éstos [21,22].

Es posible proteger las superficies con pintura, sin embargo, otros factores como un esfuerzo compresivo o de torsión generan grietas en las cuales la pintura no puede tener contacto y por ende los efectos de la lluvia solo son ralentizados, pero no evitados como sucedería con un recubrimiento que permita su aplicación con una técnica como el spray-coating con la cual, partículas del recubrimiento pueden permear a través de las grietas [23].

Otro factor que se debe considerar al tratarse de monumentos de exterior es que la mayoría de estos monumentos están contruidos con piedras de un color característico, por lo que colocarles una capa de pintura reduciría el atractivo visual, mientras que un recubrimiento hidrofóbico permite conservar el color original de la estructura o monumento.

1.5 Síntesis del Silicato de Sodio (Na_2SiO_3)

A pesar de que el Na_2SiO_3 puede sintetizarse por el método sol-gel, la materia prima precursora para su síntesis son sólidos, motivo por el cual las industrias optan por su síntesis por el método termoquímico [15]. Otras metodologías que se pueden emplear en la síntesis del Na_2SiO_3 son el método cerámico o de estado sólido, este método, al igual que el termoquímico, requiere altas temperaturas, sin embargo, al emplear lotes de mezclas comprimidas de reactivos, la temperatura se puede

mantener por debajo de los 1000 °C por periodos de entre 3 a 8 horas [24]. Considerando que la energía en muchos de los países, incluido México, sigue siendo en mayor parte generada de combustibles como carbón y derivados de petróleo, tiempos largos de síntesis implican altas emisiones de CO₂ [25].

Otra metodología que se puede emplear para reducir los tiempos de reacción es el sinterizado por pulsos de plasma o SPS por sus siglas en inglés (Spark Plasma Sintering), esta metodología permite el uso de materia prima sólida con la diferencia que el calor es aplicado directamente al porta-muestras de grafito a manera de pulsos, los cuales son controlados en tiempo y potencia. El SPS permite el empleo de rampas de calentamiento de hasta 200 °C y temperaturas de sinterizado de hasta 2000 °C. La presión es otro factor que se puede controlar, para ello, el porta-muestras es colocado entre dos yunques, los yunques comienzan a presionar el porta-muestras causando una deformación plástica que es transmitida a la muestra, los factores como la temperatura, la presión, el tamaño de partícula y la intensidad de los pulsos son determinantes para el tiempo de síntesis que para ciertos materiales puede ser de incluso en el rango de los ms [26–28].

El SPS presenta la particularidad de generar materiales con una alta densidad, es decir, se presentan tamaños de grano muy pequeños y compactos, por ello, el SPS es empleado principalmente en la síntesis de boruros y carburos empleados en herramientas de corte [26]. Considerando la aplicación del silicato de sodio para este proyecto, la densidad no es un factor determinante para su funcionalidad, para la cual requiere ser disuelto en agua, por tanto, la presión que

deberá suministrar el sistema deberá permanecer baja lo que es un beneficio que el porta-muestras no será destruido durante el proceso de síntesis.

1.6 Sinterizado por pulsos de corriente eléctrica

El sinterizado por pulsos de corriente eléctrica (PECS por sus siglas en inglés) es el nombre con el que se le ha reconocido en la actualidad a la técnica previamente denominada SPS o sinterizado por pulsos de plasma considerando que no hay manera de evidenciar la formación de plasma dentro de la cámara de reacción. El fundamento del PECS es similar al empleado en los hornos donde se llevan a cabo los tratamientos térmicos de alta temperatura-alta presión, por ejemplo, para la fabricación de diamantes artificiales; la principal diferencia en ambos métodos es que el horno donde los materiales son calentados por radiación y convección es cambiado por un molde de grafito densificado donde el material de síntesis es colocado en el interior y presionado por un sistema hidráulico por el cual a su vez es conducida una corriente eléctrica de bajo voltaje pero alta intensidad llegando incluso a los 10 kA, esto permite tener rampas de calentamiento de hasta 100 a 200 °C/min llegando a temperaturas de hasta 2000 °C presiones de 50 hasta 300 kN. Dentro de la cámara hay diversos medidores tanto de presiones como termopares que permiten monitorear tanto la temperatura de la cámara, del molde de grafito y del material dentro del molde. Previo a la operación del equipo es necesario realizar vacío dentro de la cámara para posteriormente llenarla con un gas inerte que no permita la combustión del grafito, siendo usado comúnmente argón. Si bien el nombre del procedimiento hace referencia a solo ser usado para operaciones de sinterizado de materiales cristalinos, las altas temperaturas

alcanzadas por el equipo permiten llevar a cabo reacciones entre polvos finos permitiendo la generación de materiales altamente densos como carburos y boruros.

[29]

1.7 Evaluación de análisis de ciclo de vida

Considerando que las metodologías tradicionales para la síntesis de Na_2SiO_3 difieren de las metodologías presentadas en este proyecto, se ha propuesto el uso de una herramienta llamada análisis de ciclo de vida (ACV). Esta herramienta permite hacer una evaluación general tanto de emisiones, gasto económico y energético para las diferentes metodologías de síntesis. Haciendo un análisis desde la cuna hasta la tumba, es decir, permitirá hacer un seguimiento para cada etapa del proceso desde la generación de la ceniza y el Na_2CO_3 (empleado como reemplazo del óxido de sodio Na_2O para reducir costos), su purificación, la síntesis del Na_2SiO_3 , así como la síntesis del recubrimiento, hasta su aplicación y el final de su vida útil. Para este proyecto se considera como fin de vida útil el desprendimiento del recubrimiento de la superficie y su disposición en suelo o en efluente acuoso. Cabe mencionar que esta metodología no es específica para este proceso, sino que puede ser aplicada en cualquier proceso que involucra una transformación o simplemente un transporte de recursos.

El software empleado para realizar la evaluación del análisis de ciclo de vida es OpenLCA con las bases de datos correspondientes a ecoinvent3.7 para la estimación de las principales emisiones y procesos relacionados con el Na_2CO_3 , la

base de datos Agribalyse para los datos correspondientes a la caña de azúcar y exiobase3 para la determinación de costos.

2. Antecedentes

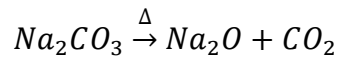
2.1 Tratamiento y purificación de la ceniza de bagazo de caña de azúcar

La CBC obtenida de los ingenios, pese a ser un producto derivado de una combustión, no es un material libre de materia orgánica, sino como se presenta en la tesis de maestría “Uso de la ceniza de bagazo de caña de azúcar como fuente de SiO_2 para síntesis de materiales vitrocerámicos con aplicaciones en la construcción” [30] y en el artículo Influence of Calcination on Different Properties of Sugarcane Bagasse and Waste Ash de Sultana *et al.* [31], el contenido de carbón residual en la CBC puede llegar hasta a un 20% de la masa de la ceniza.

Es bien conocido que en presencia de aire y a altas temperaturas el carbón de la ceniza reacciona formando CO y CO_2 , esta reacción puede influenciar la síntesis de Na_2SiO_3 de manera física mediante la expansión provocada por la formación de los óxidos de carbono que pueden debilitar la integridad estructural de la pastilla de CBC y Na_2CO_3 empleada durante la síntesis. Aunque la pastilla no sea destruida durante el proceso de combustión del carbono, se pueden generar burbujas o espacios en el interior que reduzcan el área de contacto entre reactivos y por ende generar una resistencia adicional para la reacción de síntesis.

Otro efecto posible tiene relación con el principio de Le Châtelier en la decarbonatación del Na_2CO_3 . Aunque en este proyecto fue empleado el Na_2CO_3 , la reacción de síntesis del Na_2SiO_3 toma lugar entre el Na_2O y el SiO_2 por lo que una

reacción que tiene lugar durante el tratamiento térmico es precisamente la descomposición del Na_2CO_3 .



De manera que, si la atmósfera del horno presenta una alta concentración de CO_2 derivada de la combustión del carbono de una ceniza sin tratar, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia los reactivos, impidiendo la formación de Na_2SiO_3 mientras baja la concentración de CO_2 en el interior de la cámara del horno.

Por estos dos motivos se opta por un proceso de calcinación de la ceniza a manera de reducir lo máximo posible el contenido de carbono presente en ella. Desde el trabajo de tesis de maestría se ha manejado la referencia de Sultana *et al.* ya que no solo presenta resultados de la variación de la composición de la ceniza tras la calcinación, sino que también presenta un progreso entre los polimorfos del SiO_2 pasando de una predominancia de cuarzo a la cristobalita (SiO_2) a temperaturas entre 800 y 1000 °C. La presencia de cristobalita toma relevancia durante la síntesis de Na_2SiO_3 , por la variación de las dimensiones de los intersticios de la celda cristalina, la red cristalina trigonal del cuarzo es más densa (2.65 g/cm³) que la red tetragonal o cúbica de la cristobalita (2.32-2.20 g/cm³), una red cristalina más densa presenta un arreglo más empaquetado que una menos densa, es decir, los espacios intersticiales de una red cristalina con una densidad menor son más amplios [20] (figura 5) permitiendo la difusión entre las celdas de Na_2O y SiO_2 dando lugar al Na_2SiO_3 .

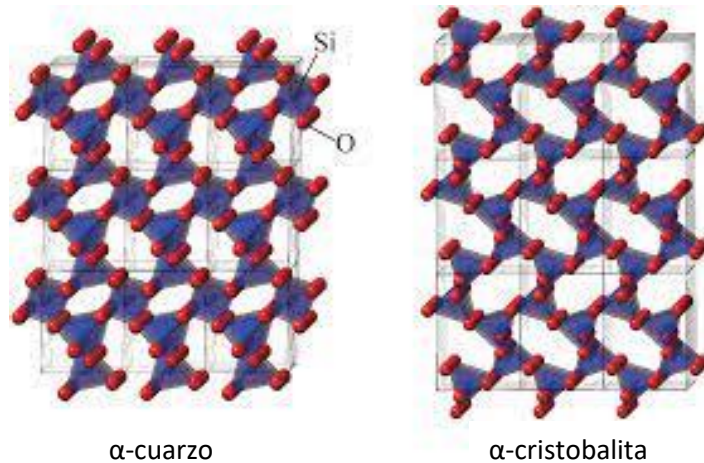


Figura 5. Diferencias entre la red cristalina del cuarzo y la cristobalita [32]

Durante el proceso de síntesis se observó la presencia de una reacción paralela a la formación de Na_2SiO_3 , la cual presentó una mayor selectividad. Esta reacción fue la de la formación de silicato de disodio calcio ($\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$), lo cual tiene sentido considerando que el óxido de calcio (CaO) es el segundo mayor componente de la CBC. A diferencia del Na_2SiO_3 , el $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ presenta una baja solubilidad y otras propiedades que lo hacen un material muy interesante. El $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ presenta una baja reactividad biológica por lo que es considerado una biocerámica, que junto con su baja solubilidad lo convierten en un medio ideal para la entrega de medicamentos en sitios localizados del cuerpo además de ser un promotor de crecimiento óseo [33]. Sin embargo, para el enfoque dado a este proyecto el $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ es un subproducto que interfiere en la síntesis del Na_2SiO_3 , para prevenir la interferencia del CaO en la reacción se ha planteado su reducción por medio de un tratamiento químico de lixiviación.

La lixiviación de cenizas con ácidos orgánicos débiles ya ha sido estudiada con anterioridad, por ejemplo, Yahya *et al.* [34] empleó ácido cítrico para la

eliminación de metales pesados de cenizas, su trabajo usó como referencia la lixiviación con ácidos inorgánicos fuertes en cenizas de fuentes agroindustriales para disminuir la concentración de metales pesados principalmente plomo, cobre, zinc, cromo y níquel previniendo su absorción en caso que la ceniza sea usada como fertilizante para el nuevo cultivo o bien que no termine en efluentes acuosos tras la disposición de la ceniza.

El empleo de ácidos fuertes es justificado con una mayor purificación del SiO_2 pues este compuesto es inerte a la mayoría de los ácidos con excepción del ácido fluorhídrico [35], sin embargo, tal como Yahya menciona en su trabajo, una mayor pureza del producto no es justificada ya que el uso de ácidos fuertes para eliminar metales pesados de las cenizas puede ser igualmente perjudicial para el ambiente o los seres humanos que la mera presencia de los metales que se pretende eliminar. Por lo que propuso el empleo de ácido cítrico, un ácido que inclusive podemos encontrar en la naturaleza en ciertos frutos y en algunos alimentos procesados que consumimos en el día a día. En este caso la lixiviación forma citratos solubles de los metales presentes en las cenizas, que con un posterior proceso de filtración y lavado se obtiene una ceniza con una menor concentración de óxidos metálicos. Para este procedimiento Yahya empleo soluciones del 2 al 5% de ácido con temperaturas desde los 30 a los 70 °C por periodos de 1 hora para estudiar los efectos de la temperatura y la concentración [34].

De los resultados obtenidos se observa una dependencia de la temperatura y la purificación de SiO_2 con la solución al 2% de ácido cítrico, tendencia que no es tan clara al incrementar la concentración del ácido pues los valores de para SiO_2

fueron similares independientemente de la temperatura con una solución al 3% de ácido cítrico. A pesar de que menciona que la purificación incrementa al incrementar la temperatura y la concentración del ácido, el mejor resultado obtenido fue con una solución al 2% y a una temperatura 60 °C considerando la eliminación de metales principalmente de Fe (6.88 a 6.10%), Pb (0.0031 a 0.0018%), Cu (0.0103 a 0.0058%) y Zn (0.0267 a 0.0068%), esa serie de datos comparados con el resto de valores para la concentración de 2% de la solución de ácido cítrico parecieran una anomalía de acuerdo al comportamiento observado con las temperaturas inferiores, donde se aprecia el mismo comportamiento que con la concentración al 3%, es decir, los valores fluctúan en una concentración similar para las diferentes temperaturas. Cabe destacar que el solvente juega un rol importante en el proceso de lixiviación con ácido cítrico ya que, de seleccionar el agua como solvente para el ácido, se tiene de limitante el punto de ebullición del agua, esto si consideramos una dependencia con la temperatura y la posible formación de citratos insolubles que al filtrar la ceniza permanecerán en el precipitado.

En los trabajos del grupo de Sustentabilidad y funcionalidad de materiales cerámicos de la FCQ en los cuales se trabaja con CBC, el primer paso para su utilización es la calcinación tal como se mencionó tomando como referencia el trabajo de Sultana, sin embargo, en el trabajo de Yahya se trabajó con ceniza sin calcinar para el tratamiento de lixiviación, en el trabajo llevado a cabo por Martínez en 2021 [36], se realizó una evaluación del impacto de la calcinación previa a la lixiviación así como una comparativa entre los efectos del ácido cítrico y el ácido oxálico en la eliminación de hierro para la elaboración de vidrios transparentes, sin

embargo en sus resultados también se presenta el impacto de la lixiviación en los demás óxidos metálicos presentes en la CBC.

En el trabajo de Martínez [36] se tomaron en consideración los estudios de Yahya para tomar una referencia de las condiciones de lixiviación, extendiendo la temperatura desde 40 °C hasta 90 °C y concentraciones de las soluciones ácidas desde 2 al 5% para ambos ácidos, oxálico y cítrico. Para su metodología, Martínez realizó experimentos tanto con ceniza calcinada como con ceniza sin calcinar, posterior al tratamiento de lixiviación de 1 hasta 6 horas, el precipitado fue lavado con agua para eliminar los restos de ácido cítrico y dejada a secar para remover la humedad residual. Posterior al secado la ceniza que no fue calcinada previamente recibió el tratamiento de calcinación.

En los Resultados de Martínez se observa una mayor extracción de Fe de la ceniza sin calcinar presentando valores de más de 700 mg/L de Fe en el lixiviado para el tratamiento con ácido cítrico al 4% y 60 °C comparado con los 110 mg/L obtenidos del lixiviado con la ceniza previamente calcinada. La diferencia en los resultados se determinó es derivada de la reducción del Fe^{2+} por efecto del CO contenido en el carbón en la CBC [37], sin embargo, siendo que el trabajo de Martínez era la reducción de cromóforos principalmente el hierro, no se estudió si el efecto de reducción provocada por el CO era extrapolable a los demás óxidos de la ceniza. Es posible determinar la reducción de CaO a partir de las Fluorescencias de Rayos-X (FRX) donde se observa una reducción del 15% hasta el 3% en peso del CaO en la ceniza para soluciones de ácido cítrico al 4% y con una temperatura de 60 °C, esto debido a la formación de citrato de calcio.

En lo que refiere al tratamiento con ácido oxálico se observa que el contenido de CaO en la ceniza permanece constante antes y después de la lixiviación sin importar si la ceniza fue previamente calcinada, este comportamiento se puede explicar desde el punto de vista de la solubilidad del oxalato de calcio el cual tiene una solubilidad muy baja en el agua (0.67 mg/L) por lo que al realizar el proceso de filtrado, los granos de oxalato de calcio permanecen en la ceniza que al ser calcinada, se propicia la reacción para la formación de nuevamente CaO. Con el citrato de calcio se debe presentar un fenómeno similar, si bien su solubilidad es mayor llegando a los 0.95 g/L lo que quiere decir que para eliminar el 100% del CaO de una ceniza con un contenido de hasta el 15% de este óxido, deberá realizarse el proceso de lixiviación con aproximadamente 7 g de CBC por cada litro de solución, ya que de añadir una mayor cantidad de ceniza, el citrato de calcio no solubilizado permanecerá en el precipitado y volverá a generar CaO tras el proceso de calcinación. Aun con ello, es suficiente la reducción de CaO hasta en un 5% de composición de la CBC para propiciar la síntesis de Na_2SiO_3 [38].

Por lo anterior se concluye para este proyecto que para el empleo de la CBC como materia prima en la síntesis de silicato de sodio Na_2SiO_3 la ceniza de bagazo de caña de azúcar deberá ser sometida a un tratamiento de lixiviación con ácido cítrico en una concentración que puede oscilar entre el 2 y 4% a una temperatura de 60 °C y por un tiempo de una hora, considerando que en los resultados presentados por Martínez en su trabajo, no se observa un impacto significativo sobre la concentración de CaO en la CBC [36].

2.2 Síntesis de silicato de sodio

Tanto a nivel industrial como laboratorio, el método más común en la síntesis del silicato de sodio es el termoquímico, que como su nombre menciona, la metodología requiere de altas temperaturas para llevar a cabo el proceso de síntesis. Según reportan Alam Vinai *et al.* [15,39] el proceso industrial para la síntesis de silicato de sodio involucra la reacción de óxido de silicio y carbonato de sodio a temperaturas de entre 1200 hasta 1400 °C. Teniendo en cuenta que la mera descomposición del carbonato de sodio libera una cantidad considerable de CO₂, combinar este factor con temperaturas superiores a los 1000 °C supone una contaminación considerable. Otra metodología industrial igualmente reportada por Vinai para la síntesis de silicato de sodio involucra la disolución de cuarzo en hidróxido de sodio puro, sin embargo, se presenta una problemática similar ya que para llevar a cabo este proceso se requiere la fusión del hidróxido de sodio, sin mencionar lo corrosivo que puede llegar a ser este reactivo fundido.

Hablando sobre el trabajo de Vinai [15], en éste fue propuesta la síntesis de silicato de sodio partiendo de residuos de vidrio, y cenizas volantes, él antes de plantear su metodología presenta las dos alternativas que son empleadas actualmente para la reacción de síntesis empleando residuos, las cuales son la vía hidrotermal, de la cual se mencionan como condiciones de operación temperaturas de entre 150 a 250 °C con 30 atm de presión para una mezcla de polvo de vidrio en una solución alcalina, respecto a esta metodología señala como aspectos negativos la alta presión y que las soluciones alcalinas empleadas para la síntesis a altas temperaturas provocan daños en los reactores hidrotermales. La otra metodología

que hace referencia es precisamente el método termoquímico empleado a nivel industrial, pero sustituyendo el cuarzo por vidrio reciclado y el carbonato de sodio por hidróxido de sodio, lo que representa una combinación en las metodologías utilizadas. Para la reacción de síntesis los polvos fueron mezclados y sometidos a un tratamiento térmico de 330 °C por dos horas, considerando que la temperatura de fusión del hidróxido de sodio es de 318 °C, de acuerdo con lo presentado por Vinai la reacción de síntesis debería dar como productos silicato de sodio y vapor de agua, resultados que se confirman con los resultados obtenidos. Lo recalable de este trabajo es el gran decremento de la temperatura de síntesis, sin embargo, los únicos inconvenientes que se presentan con esta metodología es la manipulación de hidróxido de sodio en polvo el cual sin las debidas precauciones puede causar quemaduras. Por último, Vinai reporta que no obtuvo una única fase de silicato de sodio, si no una mezcla de los distintos silicatos de sodios posibles ya que la fórmula general de este material es: $\text{Na}_x\text{SiO}_{2+x}$.

Al no tener una única fase de silicato de sodio, determinar la aplicación para el material puede llegar a complicarse pues no todas las fases presentan las mismas propiedades físicas y químicas. La múltiple cantidad de fases de silicato de sodio obtenidas por Vinai puede explicarse a que permitió que la reacción se llevara a cabo en fase líquida, recordando el estado líquido, en este los iones se mueven de una manera libre comparada con el estado sólido y esto resulta benéfico en el sentido que la energía de activación se ve reducida al incrementarse la probabilidad de interacción de los componentes, sin embargo, esta misma libertad permite una mayor combinación de arreglos iónicos posibles.

Para este proyecto se plantea el método cerámico para la síntesis de silicato de sodio, con CBC y carbonato de sodio como precursor, se ha elegido el carbonato de sodio por ser un reactivo de baja toxicidad al ser manejado y respecto a la elección del método cerámico para la síntesis, si bien requiere altas temperaturas pues depende de la descomposición del carbonato de sodio la cual ocurre principalmente a partir de los 800 °C, esta metodología permite trabajar con ambos compuestos en estado sólido, pues estos deben ser presurizados para su reacción, la presurización es un paso importante pues como se pretende que dos sólidos reaccionen, lo mejor es maximizar el área de contacto con polvos finos presurizados. Al llevarse a cabo la reacción en estado sólido a diferencia del líquido, se formará una fase de silicato de sodio, la cual corresponderá a la fase de menor energía.

2.3 Síntesis de cerámicas utilizando el sinterizado por pulsos de corriente eléctrica

Tokita *et al.* [40] realizó un estudio en donde evaluó el crecimiento respecto al uso del SPS en la síntesis de materiales como metales y cerámicas, destacando su gran aplicación en su uso en metales y en cerámicas de alta densidad como las aleaciones de tungsteno, titanio, carburos, nitruros y boruros sin hacer mención de los silicatos solo por excepción de la mulita $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, el motivo por el que los silicatos alcalinos o alcalinotérreos tengan aplicaciones limitadas en la síntesis por SPS es explicado en el trabajo de Deng *et al.* [41] en donde se explica la interacción de los metales con los campos eléctricos intensos como los usados en SPS, los metales de transición o aquellos que presentan cargas iónicas superiores a 3+ tienden a reorientarse en presencia de campos eléctricos lo que a su vez conlleva

a un cambio en la preferencia de los planos cristalinos de la red formada por dicho metal, este cambio en los planos cristalinos son los que pueden dar lugar a la fusión de celdas cristalinas dando lugar a la reacción química de síntesis. Considerando que los metales alcalinos y alcalinotérreos presentan cargas de 1+ y 2+, no existe la interacción causante de la reorientación y por ende la reacción de síntesis puede no ocurrir llevando únicamente a la densificación del material.

Un ejemplo de las cerámicas que son posibles de realizar por medio del SPS fueron las estudiadas por Liu *et al.* [42] quien desarrolló compósitos de carburo de boro-boruro de titanio (B_4C-TiB_2) siendo estos tipos de compósitos utilizados para herramientas de corte, en su trabajo Liu menciona que estos materiales son difícilmente trabajados debido a su alta dureza y densidad, al punto que las herramientas de diamante difícilmente los pueden perforar o rayar, destacando la importancia de estos materiales. Para la síntesis de los compósitos Liu utilizó carburo de titanio TiC y boro amorfo ambos con una pureza mayor al 95 % en una relación 1:1.6-1.66 mol, los polvos fueron sometidos a un tratamiento térmico por SPS con una rampa de calentamiento de 100 °C/min hasta una temperatura de 1900 °C manteniendo una presión de 50 MPa por un máximo de 3 minutos una vez que la temperatura alcanzó los 1900 °C. Los materiales obtenidos fueron analizados por DRX demostrando una mayor cristalinidad con la relación molar 1:1.66 reportando una dureza de Vickers de 28 GPa y una resistencia a la flexión de 891 MPa comparados los 866 MPa reportados; demostrando la eficacia del SPS para permitir la síntesis y densificada in situ de los materiales tratados. Para fines de este proyecto los valores reportados por Liu pueden ser no del todo útiles considerando

que primeramente se trabaja con materiales de bajo punto de fusión y cuya densidad no tiene relevancia para la aplicación propuesta, sin embargo, este trabajo brinda información importante en cuanto a lo mejorable de un proceso al utilizar la técnica SPS pasando la síntesis de los materiales desde horas hasta minutos e incluso mejorando sus propiedades.

2.4 Silicato de sodio como material hidrofóbico

El Na_2SiO_3 no puede ser utilizado como recubrimiento hidrofóbico ya que, de hecho, es un material higroscópico, es decir, que absorbe rápidamente la humedad del medio ambiente y es comúnmente comercializado en forma de solución. Por ejemplo, tanto Khedkar *et al.* como Mazrouei *et al.* [43,44] sintetizan aerogel hidrofóbico de sílice partiendo de una solución de Na_2SiO_3 , para poder ser utilizado en el procedimiento la solución es pasada a través de resina iónica de amberlita ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClNO}_4\text{S}$), el hidrogel fue sintetizado añadiendo NH_4OH para posteriormente ser modificado con metanol y hexano finalmente trimetilclorosilano fue empleado como agente sililante.

Tras los tratamientos térmicos de secado debidos el material obtenido por ambos autores es un aerogel con un área superficial de hasta $792 \text{ m}^2/\text{g}$ y un ángulo de contacto de agua superior a los 150° lo que lo hace un material superhidrofóbico, el propósito de dichos materiales es aprovechar la hidrofobicidad para ser entonces empleados a manera de absorbente y mitigar derrames de petróleo de cuerpos acuosos.

Sintetizar un aerogel con silicato de sodio es una alternativa interesante ya que citando a Khedkar, estos materiales suelen ser sintetizados partiendo de compuestos alcóxidos como el tetraetil ortosilicato o tetrametil ortosilicato, los cuales son caros y peligrosos pues sus vapores son altamente inflamables. El Na_2SiO_3 , por otro lado, es barato y no inflamable. Esta aplicación del Na_2SiO_3 es interesante y posible de explorar con el material sintetizado partiendo de CBC sin embargo se ha optado por la fabricación de un recubrimiento hidrofóbico por el hecho que para la síntesis de aerogel se requieren temperaturas superiores al ambiente para la modificación del hidrogel y el secado del aerogel, mientras que para la elaboración del recubrimiento todo se procede a temperatura ambiente, además que los precursores para el recubrimiento son menos que para el aerogel.

En lo referente a recubrimiento hidrofóbicos Zulfiqar *et al.* [45] sintetizó un recubrimiento hidrofóbico partiendo de una solución de silicato de sodio diluida en agua, posteriormente tratada con metanol y trimetilclorosilano de esta manera se obtuvieron nanopartículas de sílice las cuales fueron centrifugadas y lavadas con etanol, se preparó una suspensión con las partículas y acetona la cual finalmente fue colocada en un baño de ultrasonido.

El material resultante del trabajo de Zulfiqar es un recubrimiento hidrofóbico el cual exhibe ángulos de contacto superior a 160° para sustratos de ladrillo, mármol y vidrio, una peculiaridad de este recubrimiento es su capacidad de regeneración, para probarla el autor roció con arena los sustratos recubiertos, posteriormente midió los ángulos de contacto los cuales descendieron a poco más de 130° para

los tres sustratos, el ángulo de contacto volvió a subir a sus valores originales luego de un tratamiento con acetona sobre la superficie.

Considerando los resultados obtenidos por Zulfiqar, se a propuesto tomar su trabajo como referencia para la investigación actual, sin embargo, el principal inconveniente al intentar replicar el experimento es la centrifugación del material sintetizado, se intentó replicar en el laboratorio con una centrífuga que alcanzaba máximo 12000 rpm, sin embargo, dado que las partículas obtenidas son muy pequeñas, estas permanecían flotando en la superficie. El fenómeno mencionado se explica si se considera que las partículas del material obtenido son coloides, partículas de entre 10^{-9} a 10^{-5} m de diámetro. Para éstas partículas las fuerzas de dispersión propias del movimiento browniano de las partículas, el cual se refiere al movimiento aleatorio de las partículas suspendidas en un lecho fluido, es mayor que la fuerza de gravedad aplicada por la centrífuga, para conseguir separar las partículas obtenidas se deberá optar por usar una centrífuga especializada que logre una mayor cantidad de revoluciones [46]. Debido a que las partículas no pudieron ser centrifugadas, se omitieron los pasos adicionales del procedimiento y por tanto no se evalúa que él material obtenido sea regenerable.

Otra diferencia del trabajo desarrollado por Zulfiqar, refiere a que en el trabajo presentado en este proyecto no se compró una solución de silicato de sodio, si no que se partió de una materia prima rica en SiO_2 y carbonato de sodio para la síntesis de Na_2SiO_3 , como la CBC no consiste en SiO_2 puro se contempló la posibilidad de la obtención de subproductos derivados de reacciones secundarias. Y por último el otro cambio considerable es la utilización de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ en lugar de

trimetilclorosilano (C_3H_9SiCl), el cambio principalmente es debido a la menor toxicidad del $CH_3(CH_2)_7Si(OC_2H_5)_3$ comparado con el silano clorado.

La alternativa del uso del $CH_3(CH_2)_7Si(OC_2H_5)_3$ proviene del trabajo de Hooda *et al.* [47], en su estudio utilizó este reactivo para la polimerización de un recubrimiento hidrofóbico el cual tuvo como precursor nanopartículas de SiO_2 , el compuesto obtenido tiene la forma R-Si-O-Si-R el cual corresponde con la estructura característica de los siloxanos, los cuales son reconocidos por ser materiales hidrofóbicos y estables a la hidrólisis por la sustitución del grupo funcional -OH (el cual atrae moléculas de agua por acción iónica) del ácido silícico a una cadena alifática hidrolíticamente estable R según lo reportado por Venkateswara [48], mismo comportamiento de los siloxanos es aprovechado por Ganicz *et al* [49] en su trabajo para la generación de recubrimientos hidrofóbicos para materiales basados en celulosa.

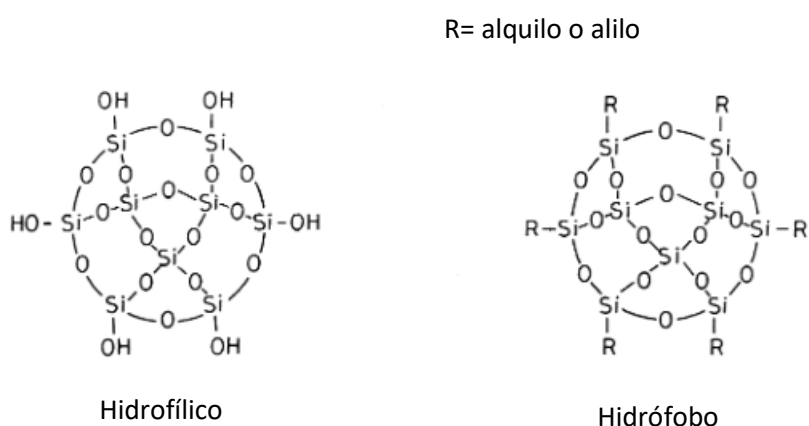


Figura 6. Diferencia entre una estructura hidrofílica y una estructura hidrofóbica [48]

Por tanto, para este proyecto, fue empleada la metodología de Zulfiqar considerando la teoría de Venkateswara y Ganicz para justificar el empleo del reactivo empleado por Hooda en la elaboración de un recubrimiento hidrofóbico.

2.5 Análisis de ciclo de vida

Para evaluar la viabilidad de la CBC para ser usada como materia prima en la síntesis de silicato de sodio para ser empleado como precursor de un recubrimiento hidrofóbico se plantea el empleo de la metodología de análisis de ciclo de vida (ACV), el principal inconveniente para aplicar esta metodología es que no existe información que permita la comparación como tal entre el proyecto propuesto a recubrimientos empleados actualmente con la propiedad de hidrofobicidad y partiendo de un residuo, sin embargo, si existen estudios que permitan dar una idea sobre los vacíos que existen en los estudios de ACV que se han realizado para materiales similares o bien incluso para la síntesis de silicato de sodio a nivel industrial.

Una de las principales observaciones que se han hecho, es en el trabajo de Gonzales, Levi y Turri [50] donde se realiza un análisis de ciclo de vida para el desarrollo de aglutinantes de poliéster para la elaboración de recubrimientos de poliuretano. En este trabajo se centran en la síntesis del material, donde se hicieron comparaciones con las distintas materias primas que pueden ser utilizados para el para la síntesis de poliéster y la energía que deberían suministrar al sistema. El procedimiento y resultados obtenidos por González no es incorrecto pues si se tiene una metodología bien establecida, comparar con distintos tipos de materia prima ayuda a un proceso de optimización en la síntesis de un material. Por otro lado, no

se tienen en cuenta los procesos que son necesarios para la obtención de la materia prima pues ellos mismos lo señalan fuera de los límites de sistema de su ACV, los indicadores también se centraron solo en emisiones de CO₂ equivalente y gasto energético, sin contemplar el otro impacto que puede llegar a tener el uso de distintas materias primas y su tratamiento en los indicadores de acidificación y eutrofización. También se mantiene fuera de los límites de sistema lo que pasará con los materiales una vez que su vida útil sea terminada.

Lo anterior lleva al trabajo de Hischer y Walser [51], los cuales precisamente señalan los vacíos que permanecen en el desarrollo de micro o nanomateriales. Ellos hacen hincapié que la mayoría de los ACV desarrollados para este tipo de materiales se centran en lo que es denominado “la puerta” sin tener consideración en “la cuna” o “la tumba” señalando que precisamente muchas veces el mayor impacto tanto económico como ambiental surge en estas etapas. Por hacer mención del impacto posterior al fin de vida útil de un recubrimiento similar al desarrollado en este trabajo; Wang *et al.* [52] realiza un estudio sobre el impacto del metilsiloxano una vez que este llega a cuerpos acuáticos, suelos, etc. De donde se ha observado que este tipo de materiales es altamente bioacumulable en peces, los cuales, tras ser ingeridos por mamíferos, pueden llegar a causar problemas hepáticos, pulmonares y de infertilidad, incluso peces y mamíferos pequeños, pueden llegar a morir si estos son expuestos a tiempos relativamente cortos (6 h) a concentraciones de 453 mg/m³. Además de los cuerpos acuáticos, otra manera en que los siloxanos pueden ser transportados son desde el aire o el mismo suelo, lo cual es de tener en consideración para este proyecto pues el recubrimiento colocado en el exterior en

edificios y esculturas puede ser arrastrado por el viento. Cabe mencionar que, según lo reportado por Wang, entre menor sea la sustitución de los siloxanos el efecto en los organismos es mayor pues metilsiloxanos con 4 silicios en su estructura presentan la mayor toxicidad en peces, mientras que los siloxanos con 5 y 6 silicios en su estructura presentan poca o nula toxicidad. En cuanto a la aplicación de los siloxanos mencionados por Wang, el reportado con 4 silicios es empleado en la obtención de poliestireno mientras que los otros dos son comúnmente empleados en productos de cuidado personal.

Por tanto, no es del todo correcto realizar un análisis de ciclo de vida sin tener en cuenta todo lo que involucra el proceso de síntesis de recubrimiento. Para este proyecto se planteó el estudio de un ACV considerando desde la obtención de las materias primas hasta el final de la vida útil del recubrimiento, es decir un estudio desde la cuna hasta la tumba. Otro punto importante en este análisis es que tal como hizo González, se realizó una comparación entre el método cerámico y el sinterizado por pulsos de corriente eléctrica para determinar la metodología con el menor impacto ambiental y económico.

Con lo referente a la síntesis de silicato de sodio, Fawer *et al.* [24] hace una evaluación respecto a los distintos métodos de síntesis de silicato de sodio, los cuales abarcan desde la síntesis convencional con SiO_2 y Na_2CO_3 hasta procesos hidrotermales o de disolución caliente. En el trabajo compilatorio desarrollado por Fawer se observa lo mencionado por Hischier pues solo se centra en lo que corresponde a la cuna a la puerta de la fábrica como el mismo señala. El que no realice un estudio a fondo referente a lo que le ocurre al silicato de sodio cuando su

vida útil termina es debido a las diversas aplicaciones presentadas por el silicato, es imposible determinar el final de su vida útil pues muy seguramente terminará el silicato de sodio como una especie química diferente. Un aspecto destacable además es que no hace referencia a la fase de silicato de sodio que se está generando lo cual es un inconveniente pues no todas las fases de silicato de sodio se sintetizan a las mismas condiciones y no todas tienen las mismas aplicaciones. Es importante definir cual fase cristalina es sobre la cual se realizará el estudio para precisamente obtener una información más homogénea. En los resultados presentados por Fawer se observa como el método convencional para la síntesis de silicato de sodio es el que presenta las mayores emisiones con hasta una tonelada de CO₂ equivalente por tonelada de silicato de sodio producido comparadas con las 0.3 toneladas de CO₂ equivalente generadas por método hidrotermal lo cual tiene sentido considerando que a nivel industrial el silicato de sodio se sintetiza en hornos de combustión a temperaturas de hasta 1400 °C. En sus resultados se observa como el silicato de sodio sintetizado por método hidrotermal es el que presenta el menor consumo energético y las menores emisiones de CO₂ presentando un mayor gasto eléctrico considerando que en el proceso hidrotermal se realiza la síntesis en horno eléctrico, pero no toma en consideración lo señalado por Alam [39] referente a los problemas de usar el NaOH en un proceso a altas temperaturas, principalmente en lo que refiere al daño en los equipos por la atmosfera altamente corrosiva generada durante el proceso.

De un trabajo más reciente Ingrao *et al.* [53] realizó un amplio análisis en el uso de vidrio de reciclaje en la síntesis de silicato de sodio. En primera instancia

señala que el reciclaje de vidrio se puede considerar infinito, pero a pesar de ello, señala que hay unas excepciones principalmente para el vidrio ámbar que dado a los cromóforos en su composición imposibilitan su reciclaje con vidrios transparentes. Para valorizar los vidrios ámbar entonces, se propuso su uso como materia prima en la síntesis de silicato de sodio por vía hidrotermal con NaOH utilizando un reactor con agitación constante a una temperatura de 140 °C durante 2 horas obteniendo una solución de silicato de sodio en una relación molar 1:1 para SiO₂ y Na₂O indicativo que la fase cristalina presente se trató de Na₂SiO₃ además de ello, se consideraron los otros componentes del vidrio como el CaO, MgO y Al₂O₃ los cuales fueron identificados como fase inerte después de la síntesis. Considerando nuevamente que el uso para el Na₂SiO₃ no es definido, se determinó el uso de un análisis de la cuna a la puerta, incluyendo dentro de los límites de sistema desde el tratamiento de limpieza del vidrio y la fabricación del NaOH hasta que los productos abandonan la puerta del laboratorio, pero sin hacer mención respecto al transporte de las materias primas. La unidad funcional definida por Ingraó fue de 41 g de Na₂SiO₃ producido lo que conllevó al uso de 40 g de vidrio reciclado y 24 g de NaOH con 237 mL de agua destilada, reportando un gasto energético de 0.34 kWh para todo el proceso. En sus principales resultados reporta como 4 operaciones principales las cuales corresponden a la producción del vidrio molido, el NaOH, el agua destilada y la electricidad; los principales indicadores impactados según el propio Ingraó fueron el indicador de cambio climático con 0.109 kg de CO₂ equivalentes, la calidad del ecosistema con una pérdida de 0.0251 de especies por metro cuadrado al año (PDFm²yr por las unidades en inglés) y la salud humana con un 7.69x10⁻⁸ DALY correspondientes a los años reducidos por

incapacidad. Los 3 indicadores parecieran reportar valores bajos, sin embargo, se debe destacar que es solo para la producción de 41 g de Na_2SiO_3 siendo precisamente el uso de electricidad y de NaOH los principales factores que influyen en el impacto de estos indicadores, por lo que la mejor alternativa es evitar el uso de NaOH a altas temperaturas, pues extrapolar este proceso a escala industrial, los indicadores serían seriamente impactados.

3. Hipótesis

Es posible la fabricación de un recubrimiento hidrofóbico para sustratos cerámicos partiendo de silicato de sodio aprovechando el alto contenido de óxido de silicio contenido en la ceniza de bagazo de caña de azúcar, empleando la metodología de síntesis método cerámico y la sinterización por pulsos de corriente eléctrica, como una alternativa sustentable.

4. Aportación Científica

La evaluación de un residuo agroindustrial en la fabricación de recubrimientos hidrofóbicos para prevenir el deterioro de estructuras y monumentos en exteriores, estudiando su impacto ambiental y los mecanismos de reacción que ocurren durante la síntesis de silicato de sodio.

5. Objetivos

Para el proyecto fue planteado un objetivo general el cual para ser conseguido cuenta con cuatro objetivos específicos de los cuales depende una metodología para cada uno de ellos.

5.1 Objetivo general

Emplear la ceniza de bagazo de caña de azúcar para la síntesis de silicato de sodio para su uso en la fabricación de un recubrimiento hidrofóbico para sustratos cerámicos, evaluando su funcionalidad y durabilidad, así como la evaluación del impacto ambiental global por medio de un análisis de ciclo de vida desde la cuna a la tumba y los fenómenos presentes en las reacciones químicas involucradas en el proceso de síntesis.

5.2 Objetivos específicos

- Obtener las condiciones de síntesis mediante el tratamiento por calcinación y lixiviación, así como caracterizar de la CBC por FRX y análisis elemental, y el cálculo estequiométrico.
- Sintetizar el silicato de sodio por medio de la síntesis de método cerámico. Sintetizar silicato de sodio utilizando la técnica de sinterizado por pulsos de corriente eléctrica.
- Explorar la viabilidad del silicato de sodio para ser utilizado como recubrimiento hidrofóbico para sustratos cerámicos mediante prueba de ángulo de contacto y durabilidad.
- Realizar el análisis de ciclo de vida y evaluar el mecanismo de reacción de la síntesis de silicato de sodio.

6. Metas

6.1 Metas de proyecto

- Revalorizar la ceniza de bagazo de caña de azúcar mediante la generación de un recubrimiento hidrofóbico que permita la preservación de estructuras y monumentos en exteriores, disminuyendo el impacto provocado por la lluvia, reduciendo tanto la erosión de los materiales tanto por efecto de la disolución por el agua como como por el efecto de las sales disueltas en la lluvia las cuales interaccionan con los materiales acelerando su degradación.
- Desarrollar un recubrimiento hidrofóbico de alto rendimiento con ángulos de contacto cercanos o iguales a un comportamiento superhidrofóbico y baja toxicidad.
- Ampliar el conocimiento sobre las reacciones en estado sólido.
- Desarrollar una metodología que permita el uso de un residuo para un objetivo en específico.

6.2 Metas personales

- Obtener el grado de doctor en ciencias con orientación en Procesos Sustentables.
- Publicar al menos 2 artículos científicos sobre el tema de tesis.
- Participar en al menos un congreso internacional.
- Realizar una estancia en una universidad en el extranjero.

7. Metodología

7.1 Purificación de la ceniza de bagazo de caña de azúcar

La ceniza de bagazo de caña de azúcar empleada en este proyecto fue obtenida de los ingenios azucareros Xicotécatl y de ciudad Mante ubicado en las coordenadas 22° 59' 45" N 98° 56' 41" O y 22° 44' 33" N 98° 58' 20" O, respectivamente al sur de Tamaulipas estado de México. La ceniza proporcionada era proveniente de las calderas donde el bagazo de caña de azúcar es quemado para generar la energía que alimenta el proceso de extracción del azúcar por lo que aun presentaba rastros de carbón. Considerando que el carbón puede perjudicar la reacción de síntesis de silicato de sodio por la generación de CO₂, por lo que se optó por tomar como referencia el trabajo de Sultana *et al.* [31] y calcinar la ceniza a una temperatura de 900 °C y 2 horas. Previo y posterior a la calcinación, la CBC fue sometida a un análisis elemental para determinar el contenido de compuestos volátiles por medio de un analizador elemental Perkin Elmer 2400 CHSN. La composición de óxidos inorgánicos de la ceniza fue determinada posterior al proceso de calcinación, para ello fue utilizado un espectrómetro de Fluorescencia de rayos-X (FRX) Panalytical Epsilon 3.

Si bien desde un principio se era consciente de los demás componentes de la ceniza, se procedió a realizar las primeras de síntesis únicamente con la mezcla de CBC y carbonato de sodio Na₂CO₃ (Sigma-Aldrich grado reactivo) en una relación molar 1:1 respecto al SiO₂ y el Na₂O generado tras la composición del

Na_2CO_3 , sin embargo, tras los primeros experimentos fue evidente la interferencia, principalmente del CaO durante la síntesis. Para reducir la alta concentración de CaO de la CBC fueron tomados como referencia los trabajos de Martínez y Yahya [34,36] y se empleó una lixiviación ácida con ácido cítrico al 2% para reducir la concentración de CaO .

Para el procedimiento de lixiviación se preparó una solución al 2% de ácido cítrico Sigma-Aldrich grado reactivo en 800 mL de agua y se añadieron 50 g de CBC sin calcinar, el vaso de precipitados con la mezcla fue entonces colocado en una plancha de agitación con calentamiento hasta alcanzar los 60 °C, siendo la temperatura óptima reportada tanto por Martínez como por Yahya, la reacción de formación de citratos se mantuvo durante 2 horas, transcurrido el tiempo, se retiró el calor y se procedió a filtrar la mezcla, donde, la mayor parte del citrato de calcio debería permanecer en el lixiviado mientras que el precipitado vería reducida la concentración tanto del CaO como de los demás óxidos metálicos capaces de formar citratos solubles. Después de filtrar el precipitado, se enjuagó con agua destilada para remover trazas de la solución ácida y posteriormente se secó en un horno a 150° hasta la eliminación del agua, la CBC seca fue entonces colocada en un crisol de alúmina y se procedió con el proceso de calcinación a 900 °C durante 2 h para eliminar los remanentes de carbón y el citrato que no se consiguió disolver en el lixiviado, considerando la solubilidad del citrato de calcio en 0.95 g/L en agua a temperatura de 25 °C.

Una vez lixiviada y calcinada, la ceniza volvió a ser analizada por (FRX) para confirmar la disminución de la concentración del CaO y conocer el valor exacto de

la concentración del SiO_2 para las siguientes etapas del procedimiento experimental, a su vez el lixiviado fue analizado por espectroscopía de absorción atómica por flama para cuantificar el calcio presente en solución. La ceniza analizada fue entonces molida en un molino vibratorio ROCKLABS Benchmill durante 10 segundos para reducir su tamaño de partícula sin alterar de manera significativa las fases cristalinas presentes en el material y fue tamizada a un tamaño de malla estándar 100 el cual es correspondiente a $150\ \mu\text{m}$ para incrementar el área de contacto entre el SiO_2 y el Na_2O .

7.2 Síntesis de silicato de sodio

7.2.1 Preparación de muestra

Previo a la síntesis se pesaron los polvos en una balanza analítica AND modelo HR 120 la CBC y Na_2CO_3 se pesaron como fue mencionado en el apartado anterior con una relación molar 1:1 que para una pastilla de 1 g de Na_2SiO_3 corresponde a 0.59 g de CBC y 0.87 g de Na_2CO_3 considerando la composición de la CBC y la relación estequiométrica entre el Na_2CO_3 y el Na_2O . Los polvos pesados fueron mezclados a mano en mortero de ágata hasta que se percibió una composición homogénea para de esta manera evitar la generación de zonas con una alta concentración de un único reactivo que impidiera la reacción y posteriormente fueron prensados a 2 toneladas durante 5 minutos en una prensa hidráulica Carver para pastillas. El procedimiento de prensado es necesario para la síntesis utilizando el método cerámico o de estado sólido, pues de esta manera se incrementa el contacto entre los reactivos sólidos.

La determinación de las condiciones de prensado fueron obtenidas mediante un diseño experimental de tipo Box Behnken con 3 puntos centrales, para este diseño de experimentos, se realizaron pastillas con CBC tamizada a tamaño de malla 100, mismo tamaño utilizado para la síntesis. Los factores considerados para este diseño fueron el tiempo que fue de 0, 5 y 10 minutos y la presión en 2, 6 y 10 toneladas. La respuesta medida fue no numérica pues únicamente fue si la pastilla permanecía íntegra tras el proceso de prensado.

7.2.2 Tratamiento térmico

Para la síntesis de Na_2SiO_3 se realizó un tratamiento térmico en lotes de 12 a 16 pastillas con la mezcla de síntesis fueron colocadas sobre una placa de alúmina con una cama de alúmina en polvo, el motivo para usar este material es su alta resistencia térmica mientras que la cama de alúmina en polvo fue utilizada para prevenir que las pastillas se pegaran sobre la superficie de la placa debido a la posible fusión del material. El tratamiento térmico fue realizado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ durante 8 horas, la temperatura fue obtenida considerando la temperatura de fusión del Na_2CO_3 . Transcurrido el tiempo de síntesis, las pastillas fueron molidas a mano en mortero de ágata, no se utilizó el molino vibratorio pues la red cristalina del Na_2SiO_3 podría ser destruida por los continuos impactos del molino[54]. Después de ser molidas, las pastillas fueron colocadas en viales y depositadas dentro de un secador dada la facilidad del Na_2SiO_3 para atraer el agua del ambiente.

Las pastillas molidas fueron analizadas por difracción de rayos-X (DRX) en un difractómetro Panalytical X'pert pro con unos valores de 2θ desde 5 hasta 90 ° con un tamaño de paso de $0.1^\circ/\text{s}$. Las fases cristalinas fueron identificadas

empleando el programa Match! 3 mientras que el refinamiento Rietveld de las fases cristalinas fue realizado por medio del software Maud utilizando como referencia las fichas cristalográficas obtenidas de la Crystallography Open Database. Para justificar los resultados se utilizó otra metodología para la caracterización de los materiales obtenidos del tratamiento térmico la cual fue la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para verificar los enlaces químicos de las fases cristalinas formadas durante el proceso de síntesis. Una vez las fases cristalinas fueron identificadas, se procedió a la siguiente etapa del procedimiento la cual consistió en la elaboración del recubrimiento hidrofóbico.



Figura 7. Difractómetro de rayos-X Panalytical X'Pert

7.2.3 Síntesis por Sinterizado por Pulsos de Plasma (SPS)

El sinterizado por pulsos de plasma se llevó a cabo en el Innovative Precinct 1 de la University of British Columbia utilizando un equipo de SPS de la marca Thermal Technology modelo 10-3 (Figura 8). Considerando que no hay investigaciones que reporten la síntesis de Na_2SiO_3 por esta ruta, fueron tomadas ciertas consideraciones para la determinación de las condiciones de operación del equipo, principalmente la densidad del producto la cual al ser Na_2SiO_3 es de 2.53 g/cm^3 [55] y el punto de fusión de los componentes así como la temperatura en que ocurre la reacción, datos obtenidos al realizar un estudio de DTA-TGA a la muestra, por ello y debido a que la energía en este dispositivo es suministrada de manera directa sobre el material se propusieron como condiciones de operación una rampa de calentamiento de $50 \text{ }^\circ\text{C/min}$, una serie de temperaturas desde los 600 hasta los $800 \text{ }^\circ\text{C}$ previniendo la fusión del material dentro de la cámara de síntesis y una presión de 5 atm para tiempos de síntesis de 5 minutos.



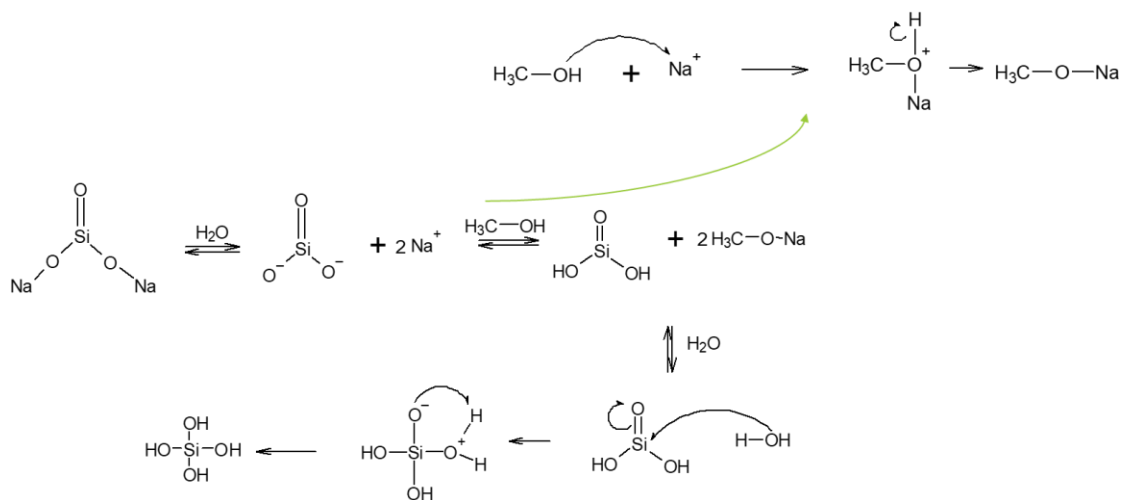
Figura 8. Equipo Thermal Technology para SPS

Para preparar las muestras, los polvos fueron pesados y mezclados en mortero, posteriormente los polvos mezclados fueron colocados en un porta muestras de grafito denso el cual a su vez fue envuelto en papel de grafito y colocado dentro de un cilindro de grafito y presionado con 2 pistones del mismo material, para controlar la temperatura durante el proceso de síntesis el cilindro de grafito contaba con una abertura para colocar un termopar dirigido al interior así como también la cámara contaba con termopares para medir el diferencial de temperatura entre la muestra y el resto de la cámara. El material obtenido fue molido y caracterizado por DRX para comprobar que la síntesis fuera llevada a cabo.

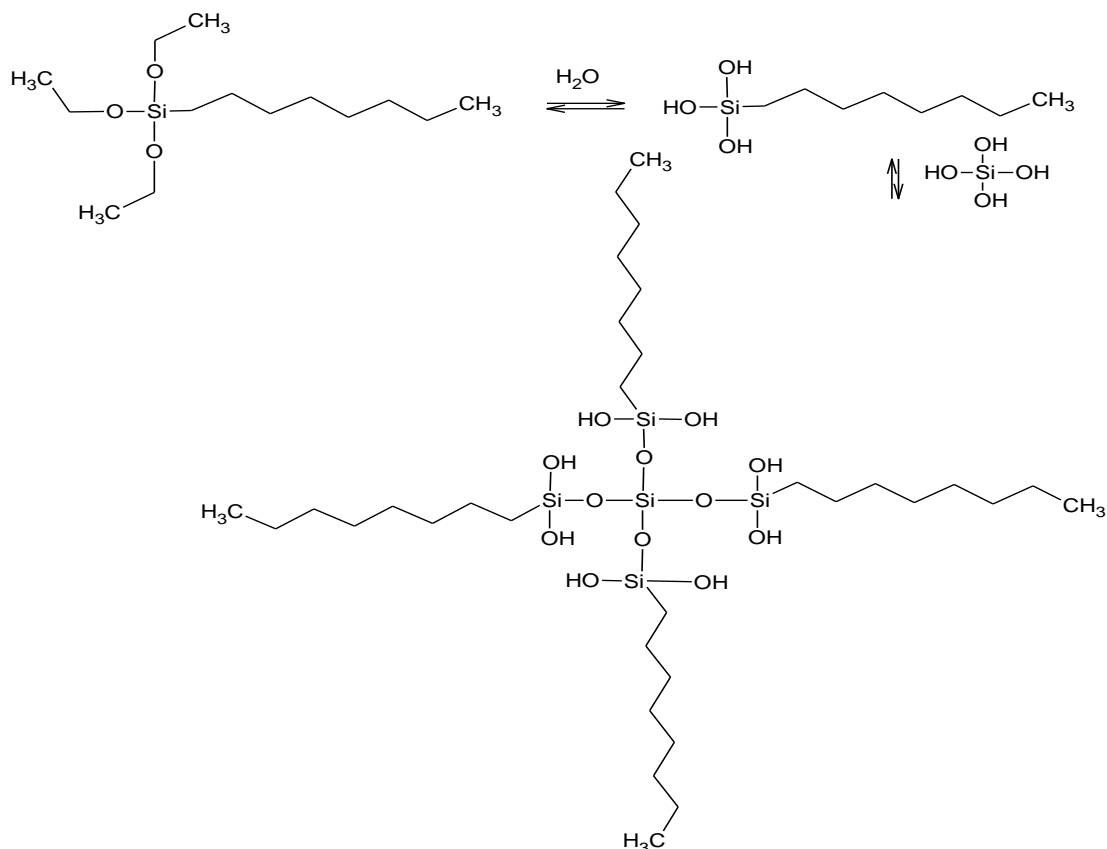
7.3 Elaboración y aplicación del recubrimiento hidrofóbico

Con el material caracterizado se procedió a seguir la metodología de Zulfiqar para la elaboración del recubrimiento hidrofóbico [45] para ello se disolvió 1 gramo de silicato de sodio en 60 mL de agua destilada, una vez disuelto se añadieron 20 mL de metanol y la solución se dejó reposar durante 2 horas, este paso es indispensable para la formación del metóxido de sodio y el ácido silícico $\text{Si}(\text{OH})_4$ el cual es necesario para la formación de los siloxanos, pasado el tiempo se añadieron 3 ml de trietoxioctilsilano y la solución permaneció en agitación durante 1 hora para favorecer la hidrólisis del silano y la polimerización del siloxano, obteniéndose así una suspensión de partículas de siloxano y metóxido de sodio. Para regular el tamaño de las partículas formadas durante el procedimiento, la solución fue colocada en un baño de ultrasonido, mismo paso seguido por Zulfiqar con la diferencia que las partículas no fueron previamente centrifugadas.

Por lo que resumiendo la ruta química de la generación del ácido silícico para la elaboración del recubrimiento fue propuesta como:



Posterior a la formación del ácido silícico, la siguiente etapa de la reacción tras la adición de los 3 mL de TOS es entonces según lo reportado por Hooda [56]:



Obtenido el recubrimiento hidrofóbico una fracción de este fue filtrada y secada para ser estudiada por FTIR y analizar los enlaces formados durante la síntesis del recubrimiento. Para el estudio la muestra fue colocada sobre el porta-muestras del FTIR Bruker Alpha 2 con una línea base de aire.

Los sustratos elegidos para la aplicación del recubrimiento sintetizado fueron arcilla y concreto, considerándolos materiales de uso común en las fachadas de los edificios y que por ende están en contacto constante con el agua de lluvia. La técnica seleccionada para la aplicación fue spray-coating debido a que esta técnica permite su aplicación en exteriores además que se minimiza el desperdicio de material comparado con el dip-coating o el spin-coating [57]. La solución fue depositada en una pistola de aerógrafo la cual estaba conectada a un compresor de aire y fue

aplicada a una distancia de 30 cm desde la punta de la pistola, se aplicaron 10, 15 y 20 capas de recubrimiento sobre la superficie de los sustratos tomando como referencia el trabajo de Saucedo [23] y fueron dejados secar durante 24 horas para que el recubrimiento se fijara en la superficie. Pasado el tiempo de secado se procedió a realizar la prueba de ángulo de contacto de agua.

7.3.1 Caracterización del recubrimiento

Para el cálculo de ángulo de contacto de agua se tomó como referencia la norma ASTM D7490-13 "*Método de prueba estándar para medir la tensión superficial de recubrimientos sólidos, sustratos y pigmentos usando mediciones de ángulo de contacto*", los sustratos fueron colocados sobre una superficie elevada que permitiera enfocar adecuadamente la superficie de los sustratos desde una perspectiva frontal. Se depositaron una gota sobre cada lado de la pieza recubierta y se tomó fotografía la cual fue analizada con el software ImageJ para la determinación del ángulo de contacto con el complemento denominado Contact Angle".

Posterior al primer análisis las muestras fueron divididas para diferentes análisis uno de los cuales corresponde a la prueba de adhesión, la cual fue analizada siguiendo los pasos de la norma ASTM D3359-17 "*Métodos de prueba estándar para la calificación de adhesión por prueba de cinta*". Para esta metodología se empleó cinta adhesiva invisible debido a su capacidad de no dejar residuos de pegamento sobre la superficie, se cortaron trozos de cinta los cuales se colocaron sobre la superficie recubierta la cual anteriormente se le había medido el ángulo de contacto. La cinta una vez colocada fue presionada con una goma de

borrar sobre la superficie para fijar la mayor cantidad de recubrimiento en ella sin generar cortes o rasgaduras sobre el recubrimiento, pasados 90 s la cinta fue retirada del sustrato y fue nuevamente medido el ángulo de contacto. Este procedimiento se repitió 3 veces, pues fueron las veces necesarias para que la cinta mostrara una apariencia libre de recubrimiento además parte del sustrato comenzó a adherirse a la cinta.

Para determinar la interacción del recubrimiento con distintas sustancias con las que puede entrar en contacto ya sea a nivel hogar o a la intemperie por causa de la lluvia se llevó a cabo la prueba de resistencia al ataque químico la cual se realizó siguiendo la norma ISO 10545-13:2016 “Determinación de resistencia química”. El procedimiento para realizar esta prueba consistió en la preparación de una serie de soluciones las cuales serían puestas en contacto con el recubrimiento por un tiempo determinado, la lista de estas soluciones se encuentra enlistada en la tabla 1, esta información fue tomada de la tesis de Saucedo [23].

Tabla 1. Sustancias utilizadas en la prueba de resistencia al ataque químico

<i>Tipo de solución</i>	<i>Solución de Prueba</i>	<i>Duración de prueba</i>
Productos químicos del hogar	Cloruro de amonio, 100g/L	24 h
Sales de piscina	Hipoclorito de sodio, 20 mg/L	24 h
Ácidos y Bases a baja concentración	Ácido cítrico, 100 g/L	24 h
Ácidos y Bases a alta concentración	Ácido clorhídrico, 18%(V/V)	96 h
Ácidos y Bases a alta concentración	Hidróxido de potasio, 100 g/L	96 h

Para el ensayo, las piezas de una dimensión de 10 x 10 cm previamente recubiertas y medido su ángulo de contacto, fueron secadas a condición atmosférica

en el laboratorio, las soluciones preparadas fueron colocadas en viales de 5 mL los posteriormente colocados y sujetos en grupos de 3 y 5 considerando el tiempo que toma cada prueba, la pieza recubierta fue colocada sobre los viales abiertos dejando el lado recubierto en contacto con la solución para posteriormente girarlos dejando los viales en la parte superior. Transcurrido el tiempo de cada prueba los viales fueron retirados de la superficie del sustrato y procedió a secar los sustratos para hacer el análisis visual que dicta la norma respecto al cambio de apariencia en la superficie de los materiales.

Finalmente el último ensayo realizado sobre los materiales recubiertos fue una prueba de intemperismo acelerado para estudiar la durabilidad del recubrimiento al ser sometido al ambiente por tiempos prolongados, para realizar la prueba se empleó una cámara QUV y se tomó como referencia lo señalado por la norma ASTM G154 “Prácticas estándar para la operación de aparatos de luz fluorescente para la exposición de radiación UV para materiales no metálicos” donde para recubrimientos señala que la exposición debe ser en dos ciclos con una lámpara UV de 310 nm y una potencia de 0.71 W/m^2 en dos ciclos, el primero de 4 horas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sin condensación y el segundo de 4 horas a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ con condensación encendida.

7.3.2 Cálculo de la energía superficial de los sustratos recubiertos

La energía superficial se define como toda fuerza intermolecular que se encuentra sobre la superficie de un material y puede proporcionar información sobre si un material posee un comportamiento hidrofóbico o hidrofílico. Un material con una energía superficial alta puede romper la tensión superficial de un fluido que se

encuentra sobre el dando lugar entonces al fenómeno de hidrofiliidad, en cambio, si la energía superficial de un material es baja, entonces la tensión superficial no podrá romperse y dará lugar al fenómeno de hidrofobicidad.

Para el cálculo de la energía superficial de los sustratos fue empleada la ecuación de Young, modificada con las consideraciones de Fawkes. Esta ecuación fue desarrollada por Saucedo [23] y tiene la siguiente forma:

$$(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} + (\gamma_s^p \gamma_l^p)^{0.5} = 0.5\gamma_l(1 + \cos\theta)$$

Donde el término γ_s^d corresponde al componente dispersivo de la energía superficial de la superficie del sólido, γ_l^d es el componente dispersivo del líquido mientras que los términos γ_s^p y γ_l^p corresponden a los componentes polares del sólido y el líquido, respectivamente. Por último, el término γ_l hace referencia a la tensión superficial del líquido y θ es el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie del sólido medido en °. Considerando que en la ecuación existen dos incógnitas, las cuales, son los componentes dispersivo y polar del sólido se hace necesario hacer la estimación con al menos dos líquidos de propiedades conocidas, para este proyecto se utilizó el agua y el etilenglicol, cuyos valores de tensión superficial están son 72.8 mN/m para el agua con un componente dispersivo de 21.8 mN/m y un componente polar de 51 mN/m, para el etilenglicol su tensión superficial es de 47.7 mN/m con unos componentes dispersivo y polar de 30.9 y 16.8 mN/m respectivamente.

7.4 Análisis de ciclo de vida

El análisis de ciclo de vida se realizó con el objetivo de evaluar los impactos ambientales de diferentes métodos de síntesis de silicato de sodio para su uso en la fabricación de recubrimientos hidrofóbicos para sustratos cerámicos empleados en la industria de la construcción. Este recubrimiento, tal como fue mencionado en el apartado anterior fue aplicado sobre arcilla y concreto al ser considerados dos de los principales materiales utilizados en la industria de construcción.

La unidad funcional para este proyecto fue definida como:

El recubrimiento de 1 m² de sustrato (arcilla o concreto) en el laboratorio con solución hidrofóbica de siloxano sintetizado a partir de silicato de sodio empleando ceniza de bagazo de caña de azúcar como fuente de óxido de silicio, depositada por método spray-coating.

Tomando como unidad funcional cada metro cuadrado recubierto, es posible tener una idea clara tanto de la funcionalidad del recubrimiento y no solo de la cantidad que se está produciendo [58], y a su vez tomar un control sobre la cantidad de recubrimiento empleado. En las pruebas a escala laboratorio se emplean recubrimientos de hasta quince capas para obtener resultados satisfactorios sobre los sustratos, es decir, generar superficies superhidrofóbicas que impidan el deterioro del material recubierto por acción del agua. Realizando la comparativa con marcas comerciales cabe mencionar que en las especificaciones de los productos no señalan si es necesaria la aplicación de más de una película de recubrimiento

sobre la superficie y únicamente señalan la cantidad de producto necesaria por unidad de área recubierta.

Si bien el objetivo final del proyecto es la generación de un recubrimiento hidrofóbico para sustratos cerámicos, a escala comercial estos recubrimientos son generados a partir de diferentes compuestos, los cuales pueden ser óxidos de zinc o titanio o en su caso resinas orgánicas además de ello su producción se lleva a cabo a grandes escalas y por distintas vías de síntesis, por lo que comparar la producción del recubrimiento puede ser subjetiva. Por otro lado, el silicato de sodio es un producto producido a escala industrial con el cual se podría establecer una comparativa con las condiciones de materia prima y energía empleadas en el proyecto por lo que será considerado como flujo de referencia 1 kilogramo de silicato de sodio sintetizado en el laboratorio empleando ceniza de bagazo de caña de azúcar como fuente de óxido de silicio.

La cantidad de ceniza tratada no se considera como unidad funcional debido a la variabilidad de óxido de silicio en ella, pues esta composición depende en gran medida de la zona geográfica en que la caña de azúcar es cultivada. En los cálculos empleados para la síntesis del material, se ha considerado la relación molar entre óxido de silicio y óxido de sodio para normalizar el uso de ceniza, de esta manera, para replicar el experimento con ceniza proveniente de otra fuente como puede ser arroz o de otra locación geográfica, solo será necesario un cálculo estequiométrico óxido de silicio/ceniza.

En la Figura 9 se presentan de manera gráfica los límites del sistema, con las etapas consideradas en el análisis de ciclo de vida. Emplear 1 m² de sustrato

recubierto con la solución hidrofóbica de silicato de sodio como unidad funcional a su vez nos brinda un panorama más realista a la hora de escalar el proyecto desde su desarrollo a nivel laboratorio a un nivel de producción mayor consiguiendo comparar su rendimiento con productos similares, principalmente en los costos de energía empleados por etapa metodológica.

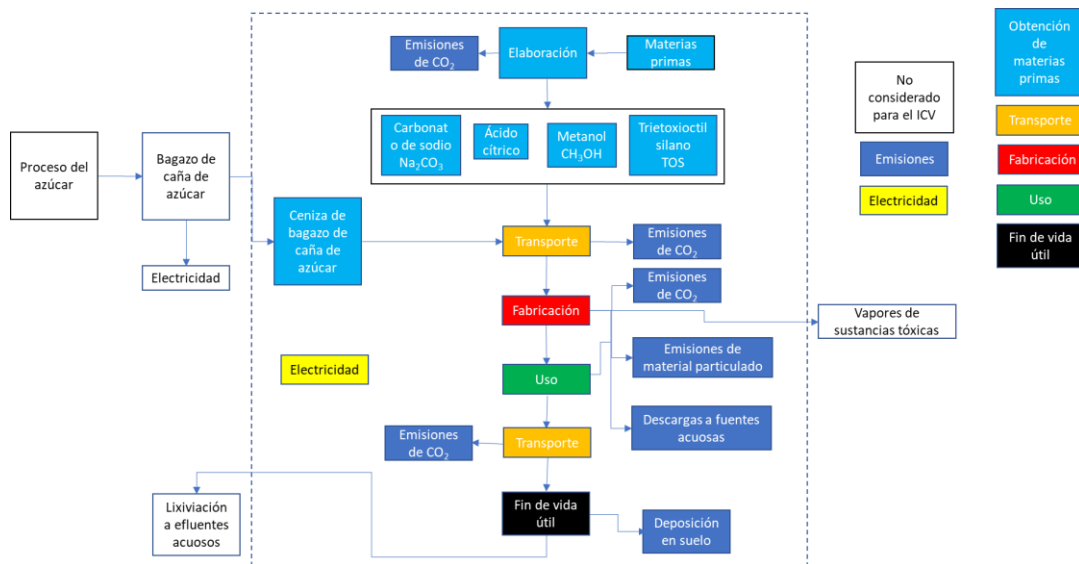


Figura 9. Límites de sistema para el ACV de la síntesis de recubrimientos hidrofóbicos utilizando como materia prima CBC

Las etapas del proyecto que son consideradas en el ACV son las siguientes:

- Obtención de materias primas: Se estudiará el consumo energético y emisiones para la obtención de carbonato de sodio, ácido cítrico, metanol y trietoxiutil silano empleados en la metodología de síntesis.

Transporte (origen de la CBC): Las emisiones derivadas del transporte de la ceniza fueron consideradas desde su salida del ingenio azucarero hasta su destino final en Monterrey, Nuevo León. Lo que respecta a los otros reactivos sus emisiones

por su transporte serán consideradas desde su salida del laboratorio distribuidor hasta la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas.

Fabricación: Esta etapa se dividió en los siguientes aspectos: Tratamiento de la ceniza de bagazo de caña de azúcar. Síntesis del silicato de sodio: se emplean temperaturas elevadas (800 °C) para la descomposición del carbonato de sodio y la reacción del óxido de sodio generado y el óxido de silicio presente en la ceniza. Síntesis y aplicación del recubrimiento: en esta etapa se consideró la toxicidad de los reactivos empleados y el consumo energético que es generado por las placas de calentamiento.

Transporte (previa a la aplicación del recubrimiento en un entorno real): La solución hidrofóbica fue sintetizada en laboratorio por lo que para su aplicación esta debe ser transportada hacia el lugar donde será utilizada.

Aplicación: Tras la síntesis del recubrimiento hidrofóbico, este fue colocado sobre los sustratos cerámicos por medio de la técnica spray-coating, la cual requiere del uso de un compresor y un aerógrafo para colocar las películas de recubrimiento, por tanto, fueron consideradas las emisiones correspondientes al gasto energético del uso del compresor y a la toxicidad de los reactivos que constituyen el recubrimiento.

Fin de la vida útil: El recubrimiento hidrofóbico lentamente será erosionado por el agua y el viento, terminando este en el suelo o bien en fuentes acuosas, en las cuales deberá ser evaluada la ecotoxicidad en estos medios [52].

Considerando que no se tiene un estudio adecuado sobre los impactos de estos recubrimientos una vez que su vida útil ha sido finalizada, esta etapa se puede considerar como la pérdida total o parcial del recubrimiento sobre el sustrato por efecto de la erosión o bien de la disolución por acción de las lluvias [51].

Consideraciones tomadas

Entre las consideraciones que son tomadas se encuentran:

Las emisiones de gases principalmente CO₂ provienen de la producción y transporte de los reactivos empleados en la elaboración del silicato de sodio y el recubrimiento hidrofóbico.

Durante la obtención de la ceniza de bagazo de caña de azúcar, el empleo del bagazo como combustible en las calderas del proceso azucarero, da un impacto positivo al medio ambiente por el uso de un residuo como combustible, el CO₂ generado en este proceso no es proveniente de fuentes antropogénicas, sin embargo, se considera como negativas las emisiones generadas en el transporte de la ceniza desde el ingenio hasta el laboratorio.

El carbón presente en la ceniza en el proceso de calcinación, se combustiona completamente hasta formar CO₂ por las altas temperaturas en el horno.

El CO₂ liberado en el proceso anterior no es considerado en el indicador de cambio climático debido a que es carbono presente en la caña de azúcar desde un comienzo y no es generado por fuentes antropogénicas. Sin embargo, si se consideran las emisiones propias de la generación de la energía para este proceso.

En el proceso de calcinación y síntesis de silicatos no hay generación de residuos sólidos.

El CO₂ generado de la descomposición del carbonato de sodio si fue tomado en cuenta en el indicador de cambio climático.

En la síntesis del recubrimiento hidrofóbico no hubo generación de residuos.

Los vapores de metanol y de TOS no son considerados dado que la síntesis se lleva a cabo a una temperatura inferior a su punto de ebullición y de acuerdo con el coeficiente de exposición química no representa una amenaza para los individuos involucrados en todo el proceso.[59]

Al final de la vida útil todo el recubrimiento es depositado en suelo y arrastrado a fuentes acuosas.

El ACV se realizó utilizando el software OpenLCA con la base de datos ecoinvent3.5 para el cálculo de los indicadores de los procesos que involucran la generación de energía y de materias primas, la base de datos Agribalyse se utilizó para los datos correspondientes a la generación del bagazo de caña de azúcar en lo referente al consumo de energía y la liberación de emisiones al ambiente. La estimación de los costos por cada etapa del proceso hasta la generación del recubrimiento hidrofóbico fue evaluada con la base de datos exiobase3.

Para el manejo del software OpenLCA, primeramente, fueron definidos los procesos que se llevaron a cabo en el análisis de ciclo de vida. Para cada proceso se definieron etapas las cuales dependiendo del proceso fueron listadas incluyendo

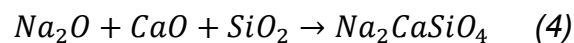
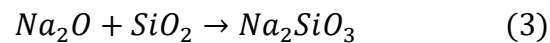
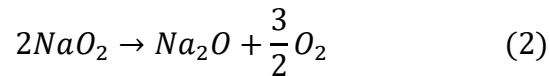
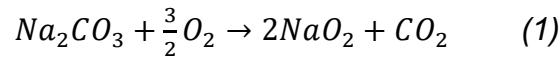
transporte, el uso de energía y el suministro de reactivos. En caso del transporte el software permite la selección de la base de datos para distintos tipos de camiones a utilizar, de igual manera para el caso de la energía la base de datos permite seleccionar la generación eléctrica para México ya sea industrial o doméstica pues en su base de datos hace la consideración de cómo es que la energía es generada en cada país. Para los procesos que incluyen procedimientos como calcinación o el uso del compresor, al definir la variable de energía se usaron los datos obtenidos al hacer el balance de energía del proceso, aunque de igual manera el software permite la definición de variables a manera de ecuación para ser utilizadas en caso de que otro proceso requiera de las mismas variables. Una vez que todos los procesos fueron programados fue dado de alta un sistema de producto en el cual se engloban todos los procesos previamente definidos, una vez realizado el análisis de ciclo de vida es calculado comparando tanto los reactivos empleados como emisiones de transporte y gasto energético comparando las distintas bases de datos cargadas en el software.

7.5 Cálculo de termodinámica y aproximación cinética para la síntesis de silicato de sodio

7.5.1 Termodinámica de la reacción de síntesis de silicato de sodio

Para evaluar el gasto energético real durante la síntesis de silicato de sodio se propuso el cálculo de los valores de entalpía (ΔH), entropía (S°) y la energía libre de Gibbs (ΔG) para la temperatura de operación propuesta para este proyecto la cual corresponde a 800 °C.

Partiendo de los resultados obtenidos de los DRX fue posible trazar una secuencia de las reacciones involucradas en el proceso de síntesis de silicato de sodio las cuales son presentadas a continuación:



Donde las reacciones 3 y 4 ocurren de manera simultánea debido a la composición de la CBC. Las 4 reacciones fueron analizadas por medio de la ecuación de Shomate la cual es representada como:

$$Cp^\circ = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2} \quad (5)$$

Esta ecuación fue utilizada para cada reactivo y producto para calcular sus propiedades de formación a la temperatura de operación y finalmente hacer el cálculo de las propiedades de reacción.

Al integrar la ecuación de Shomate desde la temperatura estándar de 25 °C hasta la una temperatura T que representa la temperatura de operación se puede presentar una ecuación para ΔH por lo que la ecuación 5 puede ser presentada como:

$$H^\circ - H^\circ_{298} = AT + \frac{BT^2}{2} + \frac{CT^3}{3} + \frac{DT^4}{4} - \frac{E}{T} + F - H \quad (6)$$

Por otro lado, si antes de integrar se divide la ecuación 5 por T y después se integra se obtiene la expresión que corresponde a la entropía S° la cual se expresa:

$$S^\circ = A \ln(T) + BT + \frac{CT^2}{2} + \frac{DT^3}{3} - \frac{E}{2T^2} + G \quad (7)$$

Las ecuaciones 5, 6 y 7 así como las constantes A, B, C, E, F, G y H para cada compuesto fueron obtenidas del National Institute of Standards and Technology (NIST por sus siglas en inglés) [60], los valores de las constantes están representados en el Anexo 1.

Finalmente, para el cálculo de la energía libre de Gibbs se empleó la ecuación general para calcularla en términos de la entalpía y la entropía la cual se expresa a continuación:

$$\Delta G = \Delta H - TS^\circ \quad (8)$$

7.5.2 Estimación de los modelos cinéticos

Para la estimación de los modelos cinéticos se decidió dividir el proceso de síntesis en dos partes, la primera corresponde a la descomposición del Na_2CO_3 la cual se plantea su cálculo por medio de una cinética general de orden n de la forma:

$$-\frac{dC_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{dt} = KC_{\text{Na}_2\text{CO}_3}^n \quad (9)$$

Donde K es la constante cinética y n el orden de reacción. La segunda parte corresponde a la cristalización de tanto el silicato de sodio como la del silicato de disodio calcio las cuales se expresan por medio de la ecuación de Avrami:

$$Y = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (10)$$

Donde k nuevamente representa la constante cinética, Y es la composición en fracción mol cristalizada y n es el exponencial de Avrami, el cual además del orden de reacción representa la geometría de la cristalización donde si n es igual a 1 la cristalización ocurre en una dimensión, si es igual a 2 ocurre en dos dimensiones, ambos casos se presentan mayoritariamente en las cristalizaciones superficiales mientras que si n es igual a 3, la cristalización ocurre de manera tridimensional lo cual explicaría una cristalización desde el interior hacia el exterior del sólido [61].

El procedimiento para determinar K y n de la ecuación 9 consistió en aplicar la función logaritmo en ambos lados de la ecuación dando como resultado la ecuación siguiente:

$$\ln\left(-\frac{dC_{Na_2CO_3}}{dt}\right) = \ln(k) + n\ln(C_{Na_2CO_3}) \quad (11)$$

Como es posible observar, la ecuación 11 es consistente con la ecuación de la recta donde b es representada por el $\ln(k)$ mientras que n es la pendiente, para obtener los valores de la diferencial de la concentración respecto al tiempo se utilizaron las composiciones de salida de los refinamientos Rietveld realizados a los DRX las cuales fueron convertidas a composición mol y por medio del método de diferenciación de tres puntos fue posible obtener los valores de los diferenciales, el método de diferenciación de tres puntos es explicado en el libro Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas por Scott Fogler [62].

En el caso de las cinéticas de cristalización, de igual manera se aplicó la función logaritmo en ambos lados de la ecuación 10, sin embargo, en este caso la

función fue aplicada dos veces para que por leyes de logaritmos la ecuación de Avrami tomara la forma:

$$\ln \left\{ \ln \left[\frac{1}{(1-Y)} \right] \right\} = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (12)$$

Al igual que la ecuación 11, la ecuación 12 tiene la forma general de la función de una línea recta donde $n \cdot \ln(k)$ representa b y n de la parte $n \cdot \ln(t)$ representa la pendiente de la recta, conociendo los valores de n y $n \cdot \ln(k)$ es posible despejar y obtener k. Al igual que para la cinética de descomposición del Na_2CO_3 los valores de Y fueron obtenidos de las composiciones de salida de los refinamientos Rietveld.

7.6 Manejo y disposición de residuos

Los residuos generados durante la síntesis del recubrimiento hidrofóbico en general fueron dispuestos de acuerdo con las normativas de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

En lo que corresponde a la purificación de la ceniza, el residuo generado fue una solución de citratos solubles, es decir el lixiviado. Esta solución fue dispuesta en el colector A, ya que es una sal procedente de un ácido orgánico.

En la síntesis de silicato de sodio no se generan residuos manejables como tal, pues la principal emisión es el CO_2 liberado a la atmosfera derivado de la descomposición del Na_2CO_3 , sin embargo, en la caracterización del material sintetizado, el silicato de sodio analizado fue tratado como residuo, el cual fue dispuesto en el colector B de sólidos inorgánicos.

Finalmente, en la fabricación del recubrimiento hidrofóbico no se generaron residuos fuera de la solución sobrante tras recubrir, esta solución fue dispuesta en el colector C al tratarse de una mezcla de solventes orgánicos no halogenados, recordando que para la elaboración del recubrimiento se realizó una solución alcohólica de metanol a la cual se le añadió posteriormente el TOS.

Los sustratos recubiertos fueron entregados al departamento de manejo de residuos de la FCQ para su disposición final, ya que estos no entran en la clasificación realizada para los colectores de residuos, esto debido a que, a pesar de ser sólidos inorgánicos, están recubiertos con una sustancia la cual puede tener trazas de residuos orgánicos.

8. Resultados y discusiones

8.1 Purificación de la ceniza de bagazo de caña de azúcar

La CBC como fue mencionado en el apartado 7.1 contiene en su composición trazas de carbón derivadas de haber utilizado el bagazo como combustible en la generación energética del proceso de azúcar. El carbón es perjudicial en la síntesis de silicato de sodio ya que actúa como agente productor de CO₂ el cual puede generar burbujas, es decir, sitios donde los reactivos no entran en contacto y por tanto impedir la reacción [63]. Considerando que fue empleado Na₂CO₃ como precursor de Na₂O, el CO₂ es un problema que tomar en cuenta. El principal motivo de utilizar este reactivo en lugar de el óxido desde un principio es su reducido costo.

En la tabla 2 se presenta la cuantificación del carbono presente en la ceniza antes y después de la calcinación. Se observa como la concentración de carbono baja desde el 15.86% hasta el 0.12% lo que representa una eliminación del más de 99% del carbón con un tratamiento térmico de 900 °C durante 2 horas, resultado que coincide con lo reportado por Sultana [31] en sus investigaciones.

Tabla 2. Análisis elemental para la CBC antes y después del tratamiento de calcinación

Elemento	% w/w antes de calcinar	% w/w después de calcinar
C	15.86 ± 2.13	0.12 ± 0.05
H	0.15 ± 0.01	0
N	0.25 ± 0.05	0.09 ± 0.02
S	1.32 ± 0.09	0

Esta reducción considerable de carbón en la ceniza hace posible su empleo en la elaboración de diversos materiales cerámicos, y a pesar de que se puede intentar eliminar el 100% esto sugiere un gasto muy elevado de energía principalmente por la altura y geometría de los crisoles donde la ceniza es calcinada, considerando la forma cónica del crisol, la transferencia de calor se hace de manera ineficiente mientras más cercana a la base se encuentre la ceniza, tal como demuestra Chen *et al.* [64] en sus investigaciones donde demuestra que las zonas donde hay una mayor concentración de calor en un crisol es en la superficie y el centro del crisol, siendo la base una región “fría” respecto al resto debido a la resistencia térmica de los materiales en el interior y las paredes del crisol, considerando que en el fondo la pared suele ser más gruesa y en consecuencia presenta un comportamiento aislante.

Partiendo de la ceniza calcinada, en un comienzo se planteó utilizarla en la síntesis del silicato de sodio sin considerar que los otros componentes de la ceniza podrían interferir en el resultado del material obtenido, sin embargo, como se observa en la tabla 3, el CaO es el segundo mayor componente de la ceniza, en la cual para el lote que se utilizó en este proyecto superaba el 12% de la composición total. A demás de ello, aunque elementos como litio no interfieren en la síntesis, es de mencionar que el límite de detección de la Fluorescencia de Rayos-X es el sodio, elementos con un número atómico menor no son detectables por esta técnica y deberán ser analizados por otras espectroscopías [65].

Tabla 3. FRX para la CBC calcinada

Compuesto	%mol
------------------	-------------

Na₂O	0.48
MgO	0.92
Al₂O₃	2.21
SiO₂	70.85
P₂O₅	1.15
SO₃	1.46
K₂O	4.34
CaO	12.73
TiO₂	0.44
MnO	0.13
Fe₂O₃	4.82
CuO	0.03
ZnO	0.06
SrO	0.13
ZrO₂	0.02
Ag₂O	0.18
BaO	0.04
Total	100

Después de realizar la síntesis con la ceniza calcinada, fue identificada una fase correspondiente a un silicato de sodio y calcio (del cual se hablará en la sección 8.2), este motivo llevó a la hipótesis de que un tratamiento adicional para disminuir el contenido de CaO en la ceniza podría disminuir la generación del Na₂CaSiO₄, el cual al tratarse de un silicato insoluble impide la generación de recubrimiento hidrofóbico, el cual requiere de la formación de iones silicato en solución [43,45].

El tratamiento que se sugirió para este propósito fue lixiviación con ácido cítrico, tomando como referencia el trabajo de Yahya y la tesis presentada por Martínez[34,36]. La ceniza lixiviada fue analizada al igual que el lixiviado, el cual se analizó para cuantificar el CaO removido de la ceniza. La tabla 4 presenta los resultados de FRX para la ceniza lixiviada y calcinada.

Tabla 4. FRX para la Ceniza calcinada y lixiviada a 60°C y a temperatura ambiente

FRX	Ceniza lixiviada %w/w	
	60 °C 2% 2 h	T_{amb} 2% 2 h
Compuesto		
V₂O₅	0.01	0.01
ZrO₂	0.01	0.01
Cr₂O₃	0.01	0.01
CuO	0.02	0.02
ZnO	0.03	0.03
SrO	0.05	0.05
Ag₂O	0.06	0.05
MnO	0.11	0.12
SO₃	0.25	0.26
MgO	0.29	0.28
TiO₂	0.47	0.48
P₂O₅	1.28	1.34
Al₂O₃	1.70	1.77
Fe₂O₃	4.05	4.07
K₂O	5.61	5.66
CaO	7.45	8.14
SiO₂	78.61	77.72
Total	100.00	100.00

Las condiciones para el tratamiento de lixiviación fueron tomadas del trabajo de Yahya, y tal como se observa, cuando el tratamiento se realizó a una temperatura de 60 °C, la concentración de CaO disminuyó hasta 7.45%, sin embargo, considerando que el límite de detección de DRX es 5%, es inevitable la formación de la fase $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$. Debido que el trabajo tanto de Martínez como el de Yahya se centran en la remoción de metales pesados de la ceniza, sus conclusiones pueden no ajustarse del todo en cuanto a la remoción del CaO, sin embargo, la variación en los valores de concentración de CaO tras la lixiviación puede ser explicado por una aceleración en la tasa de reacción y un incremento en la solubilidad del citrato [66,67]. Otro factor influyente en la lixiviación de calcio utilizando ácido cítrico tiene relación con la capacidad de formar una estructura quelante tal como menciona Jang [68] en sus investigaciones donde señala que estas estructuras ayudan a la captura de distintos metales. Los metales atrapados dentro de estructuras quelantes de este tipo presentan una alta solubilidad en agua, sin embargo, considerando que las cenizas contienen múltiples componentes dentro de las estructuras quelante se forman compuestos más complejos como por ejemplo, hidrocalumita ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})$) la cual puede precipitar de nuevo a la ceniza.

Una vez lixiviada y calcinada la ceniza, se procedió a realizar el cálculo estequiométrico entre SiO_2 y Na_2O considerando que la ceniza no contiene 100% de SiO_2 en su composición y que se emplea Na_2CO_3 como precursor para una ceniza con una composición del 78.61% de SiO_2 . Se obtuvieron valores de masa 0.59 g de SiO_2 y de Na_2CO_3 de 0.87 g para una muestra de 1 g de Na_2SiO_3 con una relación molar 1:1, considerando que la relación en la red cristalina del Na_2SiO_3 es

precisamente 1:1. Si bien es conocido que la fórmula general del silicato de sodio es representada como $\text{Na}_x\text{SiO}_{x+1}$ se intentó reproducir más de un tipo de silicato de sodio por medio de relaciones estequiométricas y excesos de reactivo, sin embargo, no se obtuvieron resultados satisfactorios tal como se presentará en la sección 8.2.

Los resultados del lixiviado analizado por espectroscopia de absorción atómica por flama se presentan en la curva de la figura 10 en donde fue graficado el valor obtenido de la señal del lixiviado dentro de una curva de calibración de cloruro de calcio CaCl_2 .

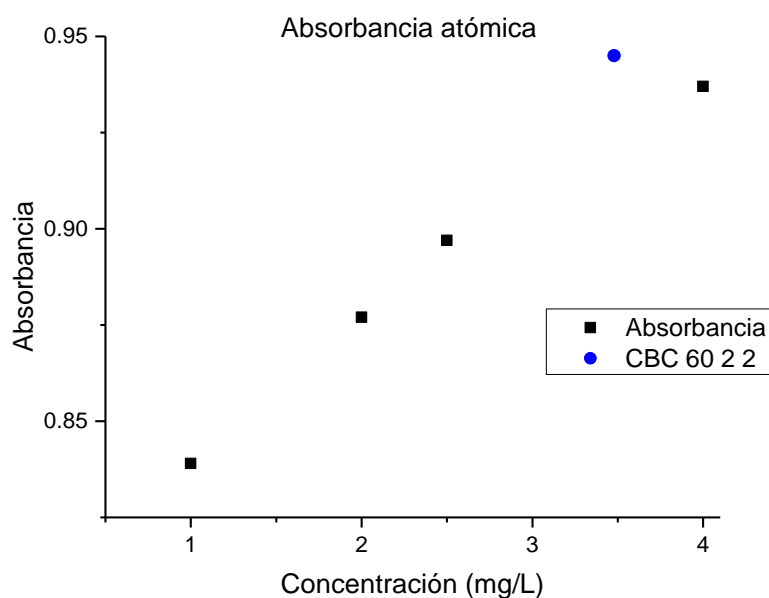


Figura 10. Espectro F-AAS para el lixiviado obtenido luego del tratamiento de la ceniza con ácido cítrico al 2% a 60 °C durante 2 h.

Para el uso de la solución de lixiviado con la curva de calibración, el lixiviado tuvo que ser disuelto en una relación de 1 en 125 ya que la concentración de la muestra salía de los valores establecidos por el estándar, por lo anterior el valor

obtenido de 3.48 mg/L del ensayo viene a representar una concentración real de aproximadamente 435 mg/L comparados con los 6947 mg/L obtenidos por Jang [68] de calcio disuelto en el lixiviado eliminándose un 17% del calcio contenido en la CBC con el proceso de lixiviación, la gran diferencia entre los valores de calcio obtenido en el lixiviado en el trabajo de Jang tiene que ver con el tamaño de muestra, siendo que su muestra de ceniza fue de 150 g mientras que la empleada en la metodología para el presente proyecto fue de solo 20 g, presentando así un mejor desempeño aparente pues la ceniza empleada por Jang era mayoritariamente constituida por iones solubles como K y Na. Considerando que no solo el calcio fue eliminado de la ceniza, la concentración final de CaO pasó a ser del 7.45%.

8.2 Síntesis y caracterización de silicato de sodio

Los primeros ensayos realizados a los materiales sintetizados por método cerámico fueron espectroscopias de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para determinar que los enlaces pertenecientes a los silicatos propuestos fueran formados, en la figura 11 se presenta el espectro de FTIR para el silicato de sodio con una relación molar de síntesis 1:1 con un exceso del 5% y un tratamiento térmico de 800 °C.

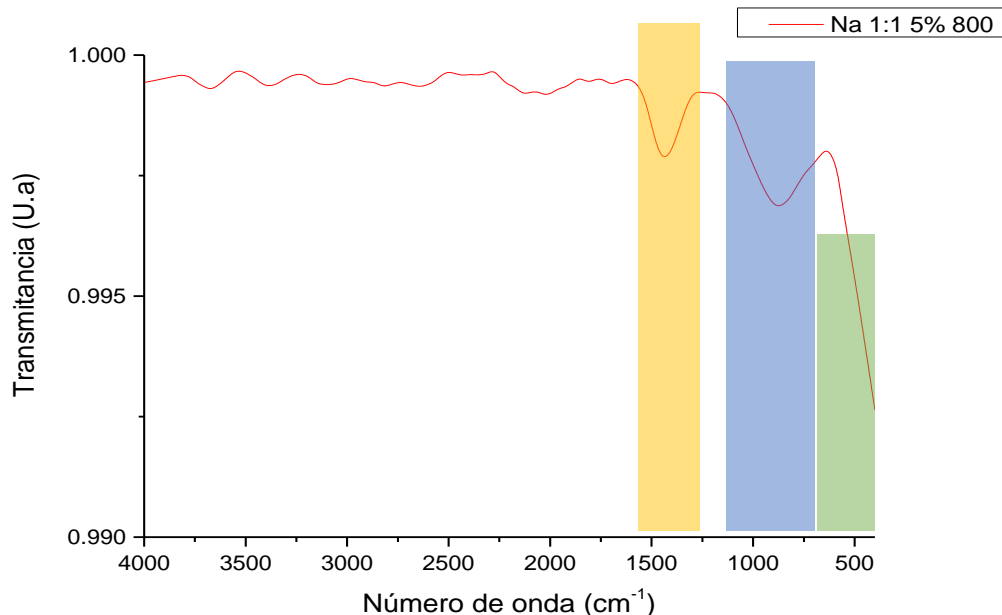


Figura 11. FTIR para silicato de sodio sintetizado a una relación molar 1:1 SiO_2 Na_2O con 5% de exceso de Na_2O

Se observa del espectro la señal a 1500 cm^{-1} característica del enlace $\text{C}=\text{O}$ [69] perteneciente al carbonato de sodio que no reaccionó debido al exceso añadido, se decidió añadir una concentración en exceso de Na_2O debido a la composición de la CBC y su contenido de SiO_2 apenas mayor 70%, sin embargo, tanto en el FTIR de la figura 11 como en el DRX de la figura 12 se observa que el exceso añadido de Na_2CO_3 , permanece sin reaccionar. Aun así, del FTIR de la figura 11 se observa la presencia de la banda a 940 cm^{-1} perteneciente a la señal de estiramiento del enlace Si-O-Na misma señal reportada por Vidal [70] en sus investigaciones y la señal a 450 cm^{-1} propia a la señal de vibración de flexión del enlace Si-O [70] que bien puede ser del silicato de sodio o bien del SiO_2 proveniente de la CBC aseveración que podría confirmarse con el patrón de difracción de la figura 12.

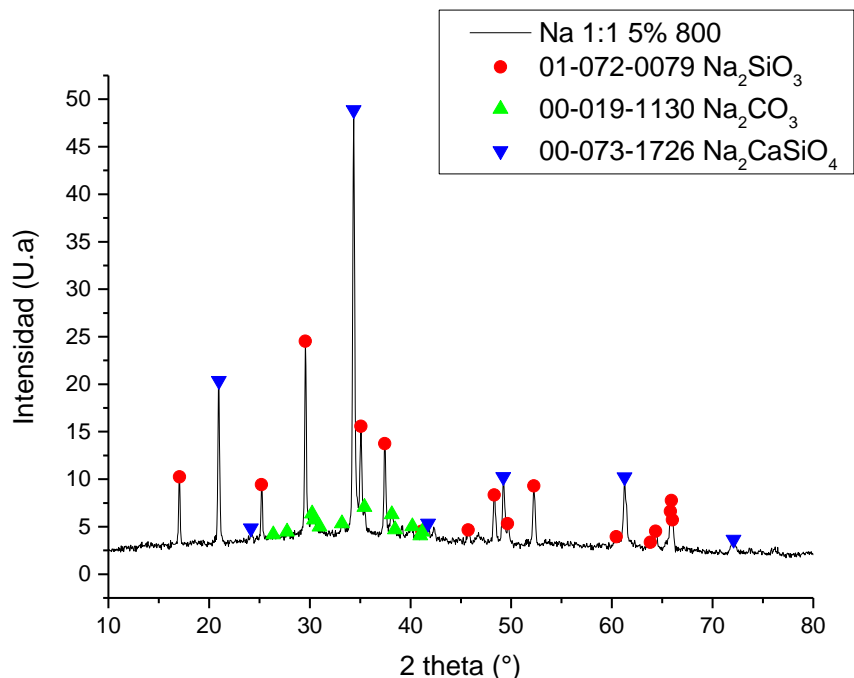


Figura 12. DRX para silicato de sodio relación molar 1:1 con 5% de exceso y con un tratamiento térmico de 800 °C durante 8 horas.

Corroborando lo determinado por el espectro de FTIR se pudo determinar que la señal de los enlaces Si-O corresponden a los silicatos sintetizados y no al SiO_2 presente en la ceniza demostrándose con la ausencia de señales de SiO_2 en el difractograma. Del DRX se observa también la presencia del Na_2CO_3 que permanece sin reaccionar a 30, 35 y 40° en 2θ principalmente [71], considerando el límite de detección de esta técnica de caracterización se determinó que de hecho el 5% de reactivo añadido en exceso fue la que permaneció sin reaccionar. De la figura 12 fue posible determinar la influencia de los otros componentes de la CBC en la síntesis de silicato, debido que la fase cristalina principal es identificada como silicato de disodio y calcio $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ y este es el principal motivo por el que el tratamiento de lixiviación fue propuesto.

Tal como fue mencionado anteriormente, en un inicio se pretendía sintetizar distintas fases de silicato de sodio explotando la fórmula general para este compuesto, por lo que, así como se realizó la síntesis con una relación molar 1:1, se exploró también una composición 1:2 SiO₂, Na₂O respectivamente, los resultados del espectro de FTIR para este procedimiento son presentados en la figura 13.

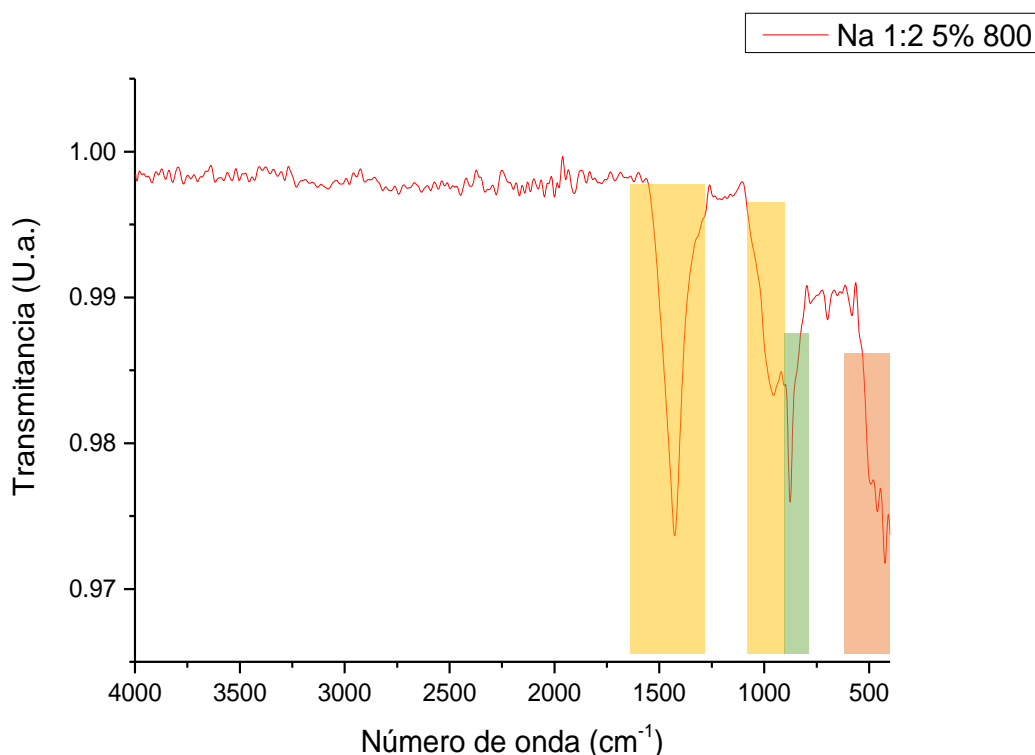


Figura 13. FTIR Para silicato de sodio sintetizado en una relación molar 1:2 a 800 °C y 5% de exceso de Na₂O.

Como es posible observar en la figura 13, el incremento en la proporción de Na₂CO₃ se ve altamente reflejado en la señal cercana a los 1500 cm⁻¹ correspondiente a banda de estiramiento del enlace C=O, sin embargo, en ese espectro a diferencia de la figura 11 se observa una banda a 1050 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento del enlace Si-O, además de las otras dos bandas

previamente identificadas [72]. La región de los 600 a 700 cm^{-1} corresponde a las flexiones fuera de plano del enlace C=O mientras que a los 840 a 880 cm^{-1} , igualmente corresponde a señales del enlace C=O, pero, ahora para las flexiones dentro de plano [73]. El espectro de DRX para complementar los resultados de FTIR se observa en la figura 14.

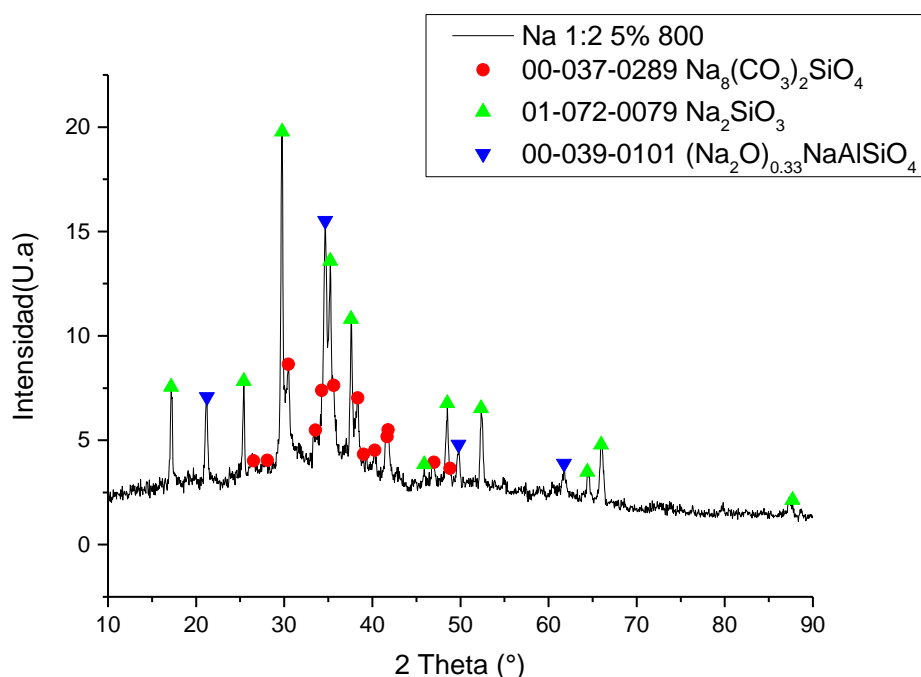


Figura 14. DRX para silicato de sodio sintetizado con una relación molar 1:2 a 800 °C y 5% de exceso

Del patrón de difracción de la figura 14 se observan cambios considerables respecto a la figura 12, uno de ellos es que el material presenta una menor intensidad en sus señales de difracción lo que se puede relacionar a un pobre crecimiento de los cristales y a la disminución en la reacción de síntesis por la sobre saturación de uno de los reactivos, debido a la generación de zonas de baja concentración de SiO_2 [74]. Otro de los cambios es el incremento en la intensidad de las señales del Na_2CO_3 , las cuales son más intensas debido al incremento en la

concentración en el reactivo. Por otro lado, lo más importante en el patrón de difracción de la figura 14 es que la fase cristalina principal pasa de ser el $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ a Na_2SiO_3 , esto por el incremento de sodio en la composición de la mezcla, dando una preferencia a la formación de silicato de sodio. El que no se pudieran obtener distintas fases de silicato de sodio se puede relacionar con las condiciones necesarias para la formación de estos materiales o bien a la disposición de huecos en la red del SiO_2 que permitan un ordenamiento diferente de la red del Na_2O [75].

Considerando entonces que para desplazar la selectividad hacia la síntesis de Na_2SiO_3 respecto al $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ es necesario disminuir la concentración de CaO como fue observado en el patrón de difracción de la figura 12 se procedió a realizar el tratamiento de lixiviación a la CBC previo a la síntesis de silicato de sodio para disminuir el efecto del calcio en la formación de los silicatos. Para el material sintetizado con la ceniza previamente lixiviada no se realizó un espectro de FTIR, sin embargo, si fueron tomados patrones de difracción, los cuales son presentados en la figura 15.

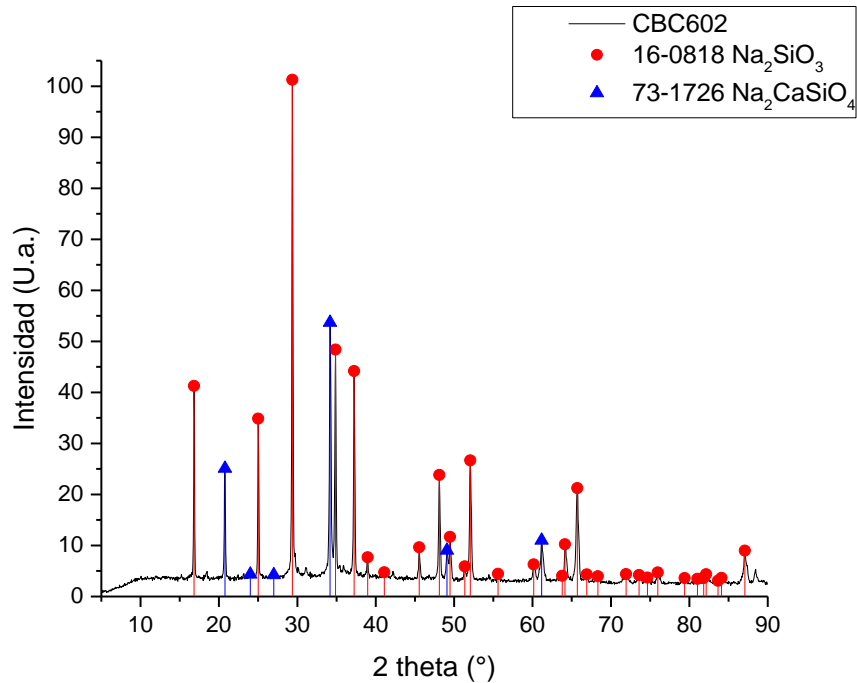


Figura 15. DRX para silicato de sodio sintetizado con CBC lixiviada con ácido cítrico al 2 % durante 2 horas y 60 °C

Como se observa en el patrón de difracción de la figura 15, con el tratamiento de lixiviación en la ceniza se consiguió el mismo efecto que el obtenido con el incremento de Na_2CO_3 de obtener como fase cristalina principal Na_2SiO_3 , sin la desventaja de la remanencia de reactivo en el producto final, también se observa un incremento considerable en la intensidad de las señales de las fases cristalinas, siendo que con la ceniza sin lixiviar y utilizando un 5% de exceso de Na_2CO_3 las señales alcanzaron apenas los 50 conteos de intensidad. El incremento en la magnitud de las señales se puede explicar con una mejora en las condiciones para que ocurriese la reacción pues al no haber exceso de uno de los reactivos, no se generaron zonas con abundancia de uno de los dos reactivos y de esta manera se

optimizó el contacto entre las superficies de las especies involucradas para la reacción[76].

8.3 Elaboración, caracterización y aplicación del recubrimiento hidrofóbico.

8.3.1 Caracterización por FTIR

Previo a la aplicación del recubrimiento a los sustratos cerámicos se realizó la caracterización por FTIR donde la figura 16 presenta los resultados obtenidos de haber analizado el recubrimiento filtrado y seco.

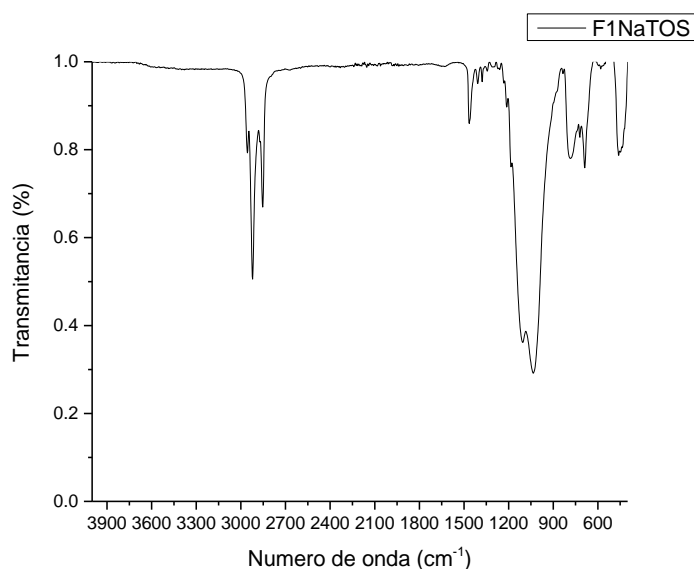


Figura 16. FTIR para solución hidrofóbica preparada a partir de silicato de sodio con TOS como agente polimerizante.

Se puede observar en el espectro de la figura 16 las bandas características a los enlaces C-H, siendo la banda cercana a los 3000 cm^{-1} la perteneciente al estiramiento y la reportada a 1500 cm^{-1} a la vibración de flexión para el mismo enlace[69]. Estos modos de vibración son propios de las cadenas alifáticas, su

presencia en el precipitado del recubrimiento tiene relación a la hidrólisis del ácido silícico y la adición de los octiles provenientes del TOS como reporta Hooda en su trabajo [47], lo cual era un resultado esperado. Por otro lado, una señal la cual se esperaba y no aparece en el espectro es la perteneciente al estiramiento del enlace O-H la cual suele aparecer como una banda ancha cerca de los 3600 cm^{-1} . Su aparición era esperada debido a que el recubrimiento se encuentra en una solución alcohólica y se esperaba que metanol o agua quedara remanente en el precipitado. Otra razón por la que se esperaba la señal del enlace O-H es debido a la polimerización del ácido silícico el cual puede formar cadenas muy ramificadas con terminación en grupos OH como reporta El-Nahal [77], la ausencia de esta señal que todos los enlaces O-H fueron hidrolizados y el protón fue reemplazado por la cadena alifática.

Otra señal muy importante en el espectro es la que se observa entre aproximadamente 950 a 1100 cm^{-1} , según Matinlinna [78] son pertenecientes al estiramiento asimétrico del enlace Si-O-Si el cual es el enlace característico de los siloxanos, los cuales son la molécula que se pretende sintetizar por sus propiedades hidrofóbicas. La banda en el espectro cercana a los 780 cm^{-1} es otra banda característica de los siloxanos y esta corresponde al enlace C-Si [79], mientras que la última banda que se puede relacionar con la formación de un siloxano es a 690 cm^{-1} pues según lo reportado por Caiut [80] es distintiva de un siloxano polimerizado lo que da a entender que el ácido silícico si formó una estructura polimerizada la cual sus terminaciones corresponden al grupo octil.

8.3.2 Pruebas de ángulo de contacto y pruebas de resistencia a recubrimiento

La medición del ángulo de contacto se realizó por etapas durante el proyecto, la primera vez fue para evaluar si efectivamente el recubrimiento poseía la capacidad de hidrofobicidad, para estos sustratos el ángulo de contacto fue medido pero no se realizaron las pruebas de durabilidad correspondientes a resistencia a la adhesión, resistencia al ataque químico o la de intemperismo acelerado, los resultados de la primera medición de ángulo de contacto se presentan en la figura 17. Posteriormente se repitió la prueba de ángulo de contacto sobre superficies recubiertas y se procedió con la evaluación de la durabilidad del recubrimiento.

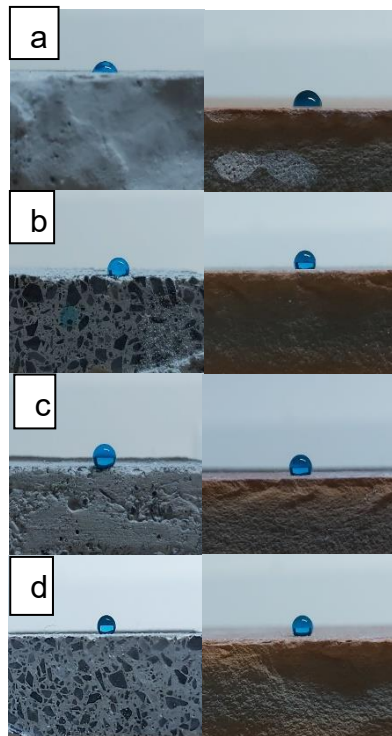


Figura 17. Prueba de ángulo de contacto para solución hidrófoba elaborada con Na_2SiO_3 de CBC no lixiviada donde las imágenes de los sustratos (concreto y teja) de la fila “a” representa la medida de control, la fila “b” sustratos con 10 capas de recubrimiento, 15 capas para la fila “c” y 20 capas para la fila “d”.

Es posible observar en la figura 17 como el ángulo de contacto mejoró considerablemente entre el medido en el control respecto a los sustratos recubiertos, dichos resultados se aprecian de una mejor manera resumidos en la tabla 5.

Tabla 5. Resultados de ángulo de contacto para los sustratos recubiertos con la solución elaborada con el silicato de sodio de ceniza sin lixiviar

Nombre	Ángulo izquierdo	Ángulo derecho	Promedio
Concreto control	69.50±0.87	74.10±1.79	71.80±0.78
Concreto 10 capas	111.00±4.75	112.00±3.03	111.50±2.59
Concreto 15 capas	139.50±4.16	141.20±5.83	140.40±4.74
Concreto 20 capas	138.20±2.74	137.70±2.39	138.00±0.51
Arcilla control	89.60±1.98	87.30±3.34	88.40±1.48
Arcilla 10 capas	122.10±5.51	123.60±3.62	122.80±4.09
Arcilla 15 capas	121.20±5.22	121.60±3.17	121.40±1.46
Arcilla 20 capas	134.10±0.711	134.30±0.67	134.20±0.64

En la tabla 5 las columnas de ángulo derecho e izquierdo son referente a que el software realiza la medida del ángulo de contacto referente a cada lado de la gota en la imagen respecto a la superficie del sólido y promedia dicho resultado para obtener el valor correspondiente. Cabe mencionar que como esta prueba fue completamente exploratoria no se realizó por triplicado, esto solo sirve para observar como el ángulo de contacto del concreto incrementó desde los 71.80° hasta los 140.00° con las 15 capas de recubrimiento presentando un resultado bajo comparado con el trabajo de Zulfiqar [45] del cual se fundamenta la metodología seguida. La variabilidad en ambos resultados puede ser explicado por los procesos de purificación que Zulfiqar [45] empleó para las partículas hidrófobas, pues él

consiguió aislarlas de la solución donde fueron sintetizadas y realizar un tratamiento posterior con acetona, mismo que además de mejorar la capacidad hidrófoba del recubrimiento le concedió la propiedad de autoregeneración. El aparente decremento con las 20 capas de recubrimiento puede ser debido a un error de medición pues es poco más de 2 grados la diferencia, sin embargo, que ambas medidas sean prácticamente iguales dan a entender que el recubrimiento no incrementa su capacidad hidrofóbica después de las 15 capas aplicadas mismo comportamiento observado por Khayet [81] quien determina que para este tipo de materiales se llega a una capa límite para el espesor del recubrimiento donde se exhibe la mayor capacidad hidrofílica o hidrófoba, lo cual es ventajoso pues después de las 15 capas se comienza a apreciar una apariencia blanca sobre la superficie, lo cual es una característica no deseada en este tipo de recubrimientos. En las imágenes que corresponden a la teja de arcilla, se observa como el ángulo se incrementa desde los 88.40° hasta los 134.20° aquí si se observa una mejora respecto al concreto al incrementar las capas de recubrimiento, con este material lo destacable es que entre las 10 y 15 capas se observa prácticamente el mismo comportamiento mientras que con las 20 capas de nuevo se incrementa el ángulo lo cual se puede relacionar con una distribución más uniforme del recubrimiento al incrementar hasta las 20 capas.

Tras el experimento llevado a cabo de donde se obtuvieron los resultados presentados en la figura 17 y tabla 5 se observó que en el fondo del matraz permanecía sólido sin disolver y esto es a que como se presentó en el capítulo 8.2, este silicato de sodio era en su mayoría silicato de disodio y calcio por lo que en la

figura 18 se presentan los resultados obtenidos con el recubrimiento obtenido con la ceniza lixiviada.

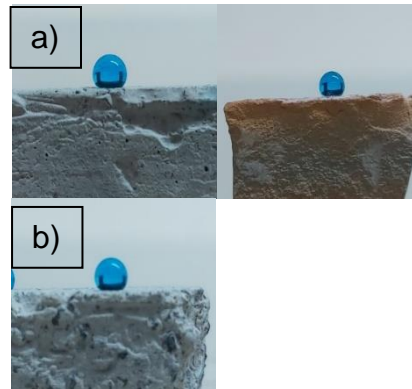


Figura 18. Sustratos recubiertos con solución preparada con silicato de sodio de CBC lixiviada, donde la fila a) corresponde a los sustratos con 10 capas de recubrimiento mientras que la imagen inferior identificada como b) corresponde al concreto con 15 capas.

El hecho que en la figura 18 solo se presenten 3 imágenes fue debido a la imposibilidad de medir el ángulo de contacto en la teja de arcilla con más de 15 capas y en el concreto con 20 capas pues la gota rebotaba sobre la superficie, un comportamiento que de acuerdo con Crick [82] es propio de un material superhidrofóbico. Los resultados pertenecientes a los ángulos de la figura 18 se presentan en la tabla 6.

Tabla 6. Ángulos de contacto obtenidos de los sustratos recubiertos con la solución preparada con silicato de sodio de CBC lixiviada

<i>Nombre</i>	<i>Ángulo izquierdo</i>	<i>Ángulo derecho</i>	<i>Promedio</i>
60 10 concreto	142.70±4.27	141.50±2.79	142.10±1.00
60 10 teja	147.70±4.27	145.30±3.98	146.50±0.63
60 15 concreto	147.20±4.53	144.90±3.42	146.00±0.73

De los resultados de la tabla 6 se puede observar el gran impacto que tiene el CaO de la CBC en la preparación de recubrimientos hidrofóbicos pues ahora con 10 capas en ambos sustratos se obtuvieron valores de ángulo de contacto que superaron a los reportados con los sustratos recubiertos con la solución de la ceniza sin lixiviar llegando a ser prácticamente superhidrofóbicos. Por estos resultados fue que se propuso continuar la evaluación del silicato de sodio obtenido de CBC para la generación de recubrimientos hidrofóbicos por lo que los siguientes resultados son los correspondientes a la segunda etapa y de ellos fueron valoradas las propiedades de durabilidad del recubrimiento.

Las siguientes figuras presentan las primeras pruebas realizadas a los sustratos, para su identificación cada sustrato fue nombrado de acuerdo a su material con A para la teja de arcilla y C para el concreto, el número de capas, ya sean 10 o 15, al realizarse por triplicado una letra que los identifica como muestra A, B o C, y finalmente el número de foto, considerando que se toma una foto por lado de la muestra la numeración va del 1 al 4 por lo que la nomenclatura de las muestras queda por ejemplo A10CB3 es decir, se trata de la tercera foto para la muestra de teja B con 10 capas de recubrimiento. El hecho de presentar las 4 fotografías por cada muestra es debido a la manera de aplicar el recubrimiento, se deben tomar muestras de cada región de la pieza de material cerámico recubierta y de esta manera comprobar la homogeneidad del recubrimiento aplicado; el mismo procedimiento fue tomado para la prueba de adhesión y para las medidas de ángulo de contacto con etilenglicol para el cálculo de la energía superficial.

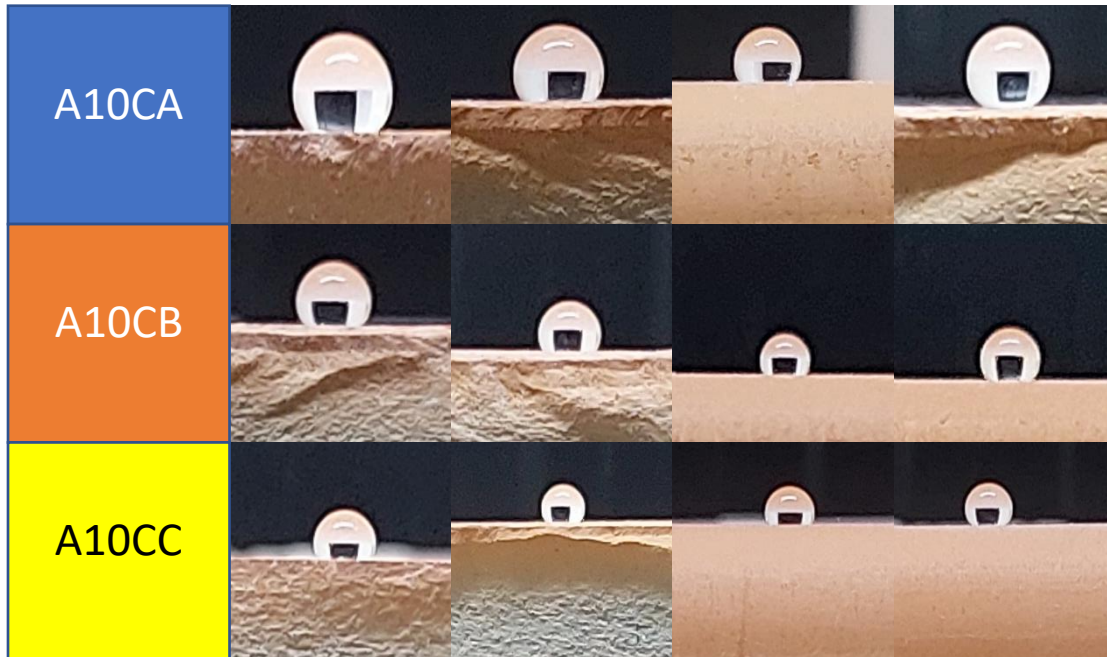


Figura 19. Ensayo de ángulo de contacto para teja de arcilla recubierta con 10 capas de recubrimiento hidrofóbico

Como se puede apreciar en la figura 19 a pesar de que hay regiones donde la gota conserva una forma semi esférica sobre la superficie del sustrato, hay otras regiones donde el ángulo de contacto no es tan elevado, lo cual tiene relación con la manera de aplicar el recubrimiento, la cual puede no ser del todo uniforme[81]. El efecto de la poca uniformidad se pretende disminuir con el incremento del número de capas, representado en la figura 20.

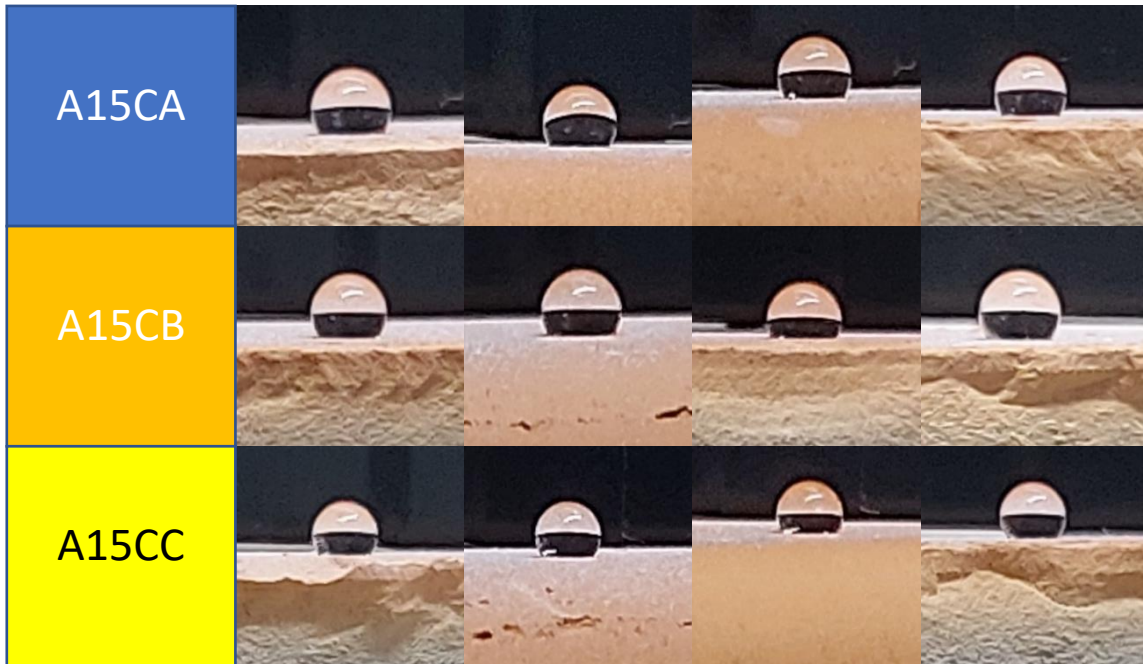


Figura 20. Ensayo de ángulo de contacto para teja de arcilla recubierta con 15 capas de recubrimiento hidrofóbico

A diferencia de las muestras con 10 capas de la figura 19, con 15 capas de recubrimiento se observa un resultado más uniforme en cuanto el comportamiento de las gotas sobre la superficie del sustrato, sin embargo, como se presentará más adelante en los resultados, puede que sea innecesario el incremento de número de capas. Los resultados numéricos para los ángulos de contacto de la teja serán presentados a manera de resumen junto con los del concreto en la tabla 7.

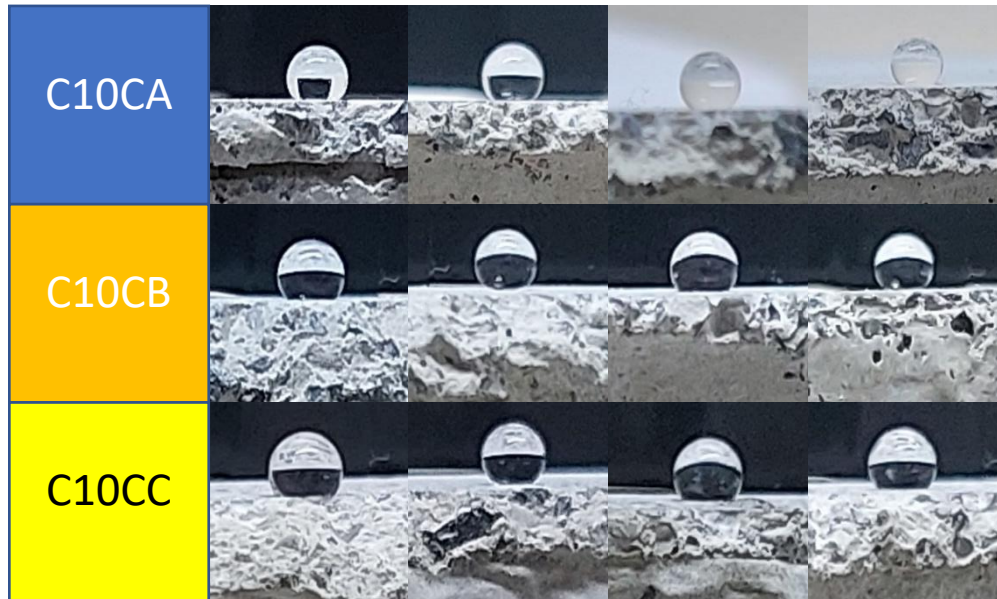


Figura 21. Ensayo de ángulo de contacto de concreto recubierto con 10 capas de recubrimiento hidrofóbico.

A diferencia de la teja, el concreto presentó una mejor respuesta con el incremento del ángulo de contacto respecto a la arcilla, tanto que incluso colocar las gotas sobre la superficie fue más complicado pues apenas la gota tocaba el sustrato esta rodaba sobre la superficie, resultado que se ve reflejado con lo esférico que permanecieron las gotas sobre la superficie, esto se traduce a un decremento considerable de la energía superficial del concreto al ser aplicado el recubrimiento. Un factor que pudo influir de manera considerable en esta respuesta es que previo a ser recubierto, el concreto fue pulido pues la superficie presentaba muchas imperfecciones, la superficie pulida del concreto pudo haber contribuido a un incremento de las interacciones del recubrimiento sobre la superficie del material [83].

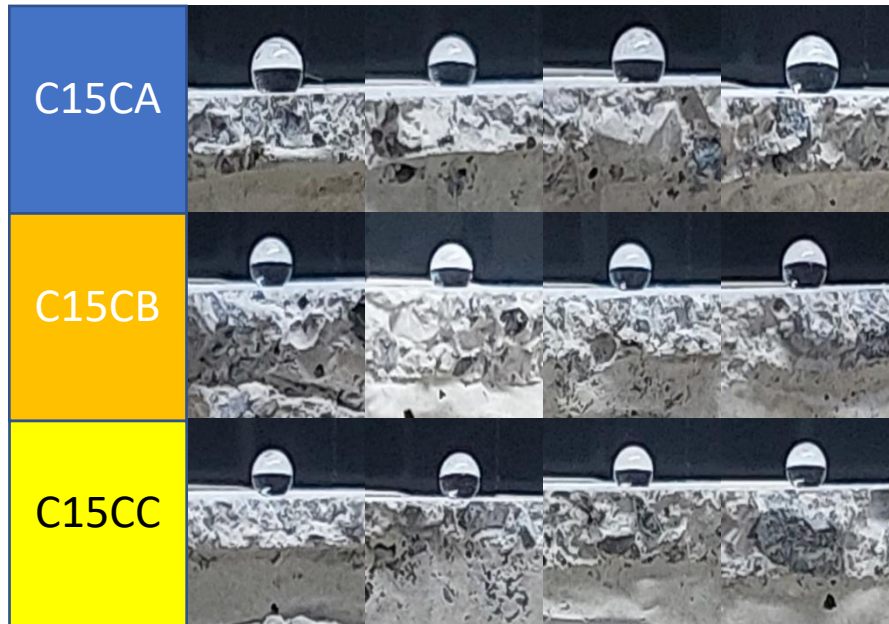


Figura 22. Ensayo de ángulo de contacto de concreto con 15 capas de recubrimiento hidrofóbico

El concreto con 15 capas de recubrimiento presentado en la figura 22 presenta el mismo comportamiento que el concreto con 10 capas incluso los resultados de ángulo de contacto fueron muy similares como se puede observar en la tabla 7.

Tabla 7. Resumen de resultados de los ensayos de ángulo de contacto de agua para los dos sustratos con 10 y 15 capas de recubrimiento para 4 muestras por grupo (hipótesis nula 140° , 3 grados de libertad, significancia de 0.05 y valor crítico de ± 2.3534).

Grupo de muestras	WCA Promedio	Desviación estándar	Error estándar	t
A10CA	132.40	10.57	5.29	-1.44
A10CB	126.52	3.97	1.98	-6.79
A10CC	125.90	9.45	4.72	-2.98
A15CA	125.16	6.49	3.24	-4.57
A15CB	127.18	4.61	2.30	-5.57
A15CC	127.10	3.90	1.95	-6.61
C10CA	145.28	4.79	2.40	1.10
C10CB	134.85	4.30	2.15	-1.20
C10CC	132.65	10.95	5.47	-1.34

C15CA	135.73	4.22	2.11	-2.02
C15CB	138.33	7.15	3.58	-0.46
C15CC	140.95	6.70	3.35	0.28

De la tabla 7 se observa como el número de capas no impacta de manera significativa en el ángulo de contacto, pues para la arcilla se mantiene casi constante en valores entre 125 a 127°. Tras realizar el estudio estadístico con la prueba t de student se observa que para la arcilla solo se acepta que la hipótesis es válida para uno de los grupos de muestras con 10 capas considerando que para la hipótesis nula fue considerado el ángulo de contacto de 140° para ambos sustratos. En el caso del concreto los ángulos reportados fueron mayores a 130° por lo que para todos los casos la hipótesis fue aceptada ya que a pesar que hay grupos con ángulos medios entre 132 y 135° la gran variación observada en la desviación estándar y por ende el error estándar elevado dan indicios que hay muestras en esos grupos que presentan ángulos cercanos o mayores a los 140°, el mayor impacto en el número de capas se observa en la desviación de los resultados y por ende en el error, ya que como se mencionó, incrementar el número de capas asegura una superficie recubierta de manera más uniforme lo que permite de manera experimental una mejor captura de datos mismo comportamiento observado por Khayet [81]. Considerando el impacto visual del recubrimiento sobre los sustratos, si bien estos conservan en gran medida su color original, si hay un cambio significativo en la apariencia, pues cuanto mayor es el número de capas se comienza a formar una especie de costra blanca sobre la superficie, dicha costra son los siloxanos que aparentemente se polimerizan en el sustrato.

Las muestras anteriores se dividieron para realizar los ensayos de durabilidad. Para medir la resistencia a la adhesión del recubrimiento, como fue mencionado en la metodología, la prueba con la cinta adhesiva se realizó 3 veces sobre cada superficie y fue medido el ángulo de contacto entre cada prueba con la cinta adhesiva. Para esta prueba la nomenclatura pasa a ser # donde # es la cantidad de veces que fue probado el recubrimiento con la cinta, el sustrato a analizar A para teja y C para concreto, el número de capas seguido de la letra C que precisamente hace referencia a la palabra “capa”, y el número de fotografía por lo que por ejemplo una de las muestras de la arcilla es llamada 1A10C1, es decir la primera fotografía de la primera prueba para la teja recubierta con 10 capas. La figura 23 presenta las fotos de los resultados obtenidos de la teja con 10 capas de recubrimiento.

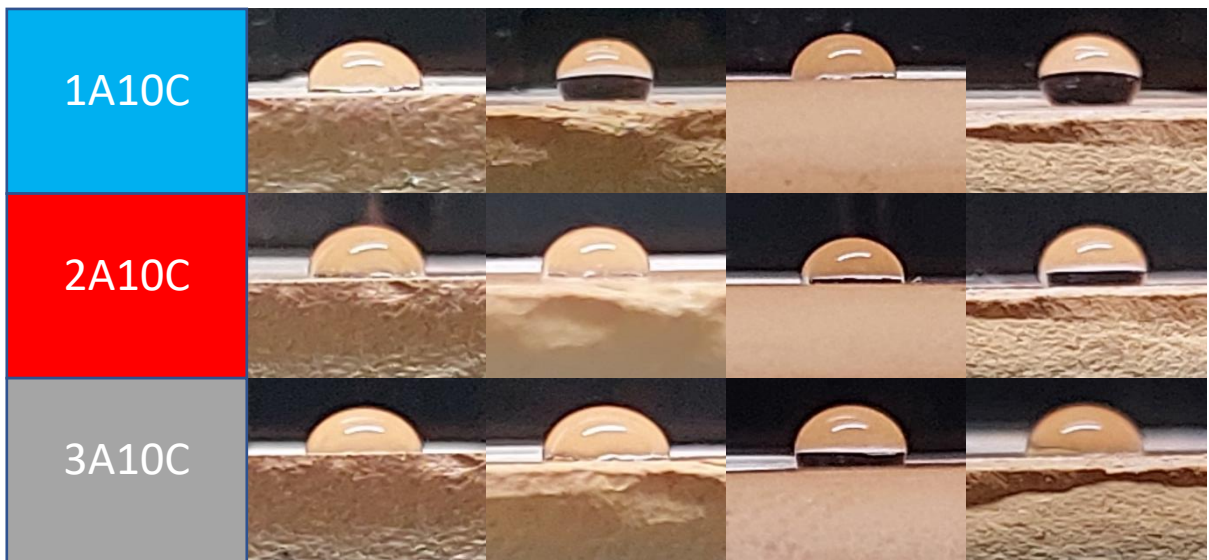


Figura 23. Prueba de resistencia a la adhesión para la teja con 10 capas de recubrimiento

En este ensayo si se observa el comportamiento esperado tras la prueba de adhesión, sobre todo en las imágenes correspondientes a la segunda y cuarta foto para las 3 pruebas, cada foto es correspondiente con el mismo lado por lo que se observa cómo después de cada prueba el ángulo de contacto va disminuyendo, la decisión de únicamente hacer 3 veces la prueba debido a que desde el segundo ensayo fue removido material de la superficie del sustrato tal como se observa en la figura 24, pese a que en los demás sustratos esto no se observa, se tomó la decisión de dejar la prueba igual para todos los materiales.

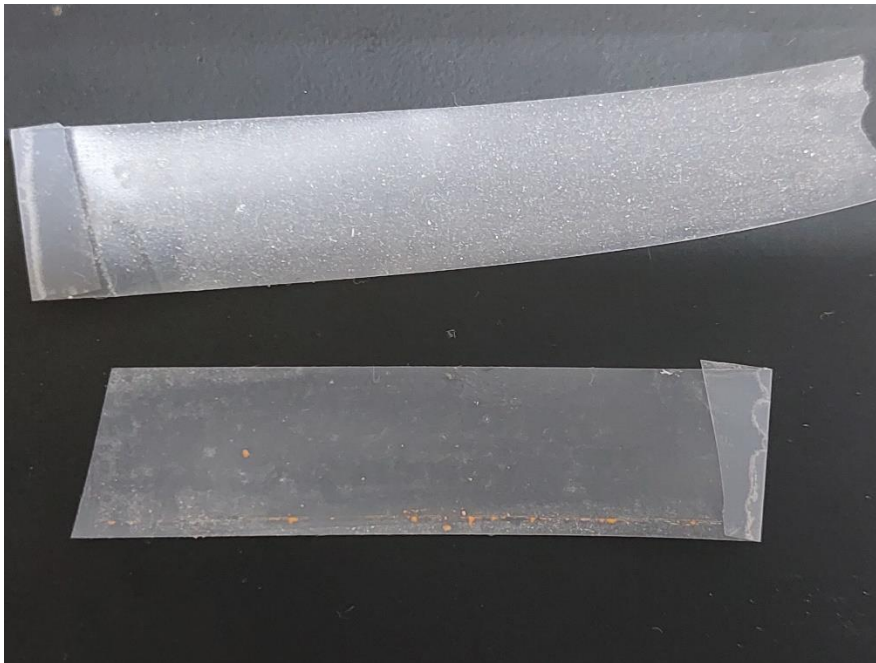


Figura 24. Cinta removida del ensayo de adhesión para la teja con 10 capas de recubrimiento

De la figura 24, la cinta de la parte superior corresponde a la removida después de la primera prueba, los puntos naranjas de la cinta de la segunda prueba es teja que quedó adherida y a pesar de ello, el sustrato sigue presentando un comportamiento hidrofóbico, aunque en menor grado comparándolo a antes de

haber realizado la prueba. A diferencia de en el primer ensayo, los sustratos recubiertos con 15 capas son los que presentaron un comportamiento menos uniforme luego de haberse realizado la prueba de adhesión, tal como se presenta en la figura 25.

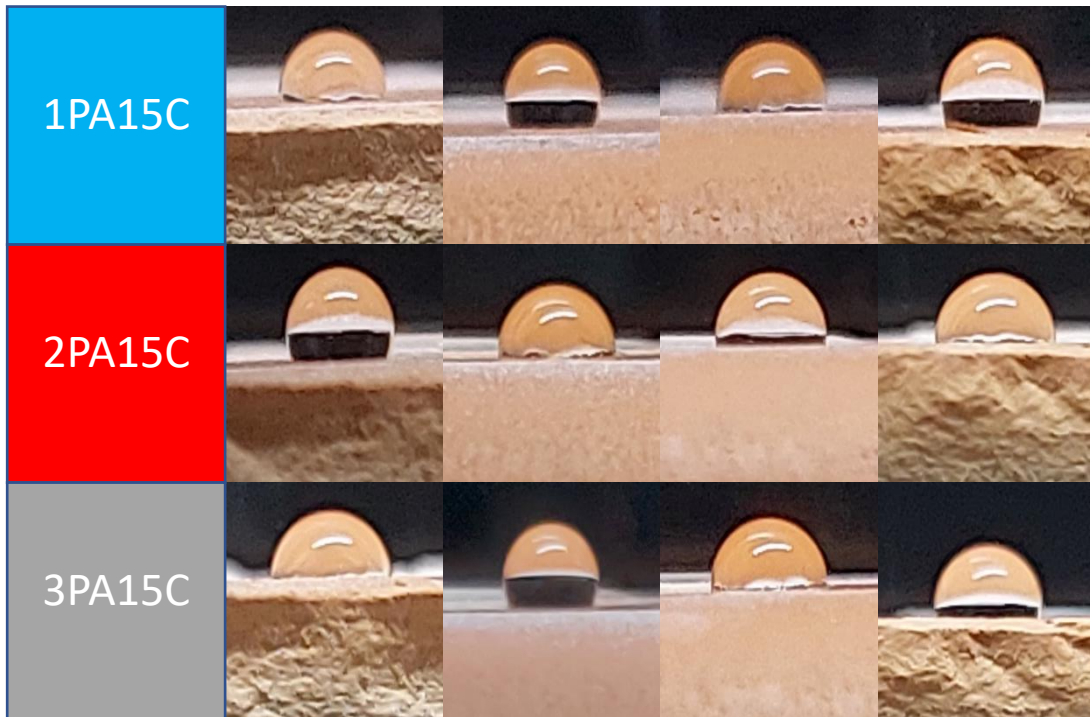


Figura 25. Resultados de la prueba de adhesión para la teja recubierta con 15 capas de recubrimiento.

Los comportamientos anómalos que se observan en esta prueba se observan principalmente en la primera y segunda foto, donde en la segunda prueba para la primera foto pareciera que el ángulo de contacto se incrementa, mientras que en la segunda foto, el material pareciera recuperar su propiedad hidrofóbica en la tercera prueba. Ambos resultados son meramente aparentes y es el motivo principal por el que se tomaron 4 fotografías a una misma pieza en las 3 pruebas, y se explica en que es imposible por los métodos empleados al realizar la prueba, colocar la gota

en el mismo lugar después de cada prueba y como fue mencionado anteriormente, existen zonas donde el recubrimiento no es colocado de manera uniforme sobre la superficie.

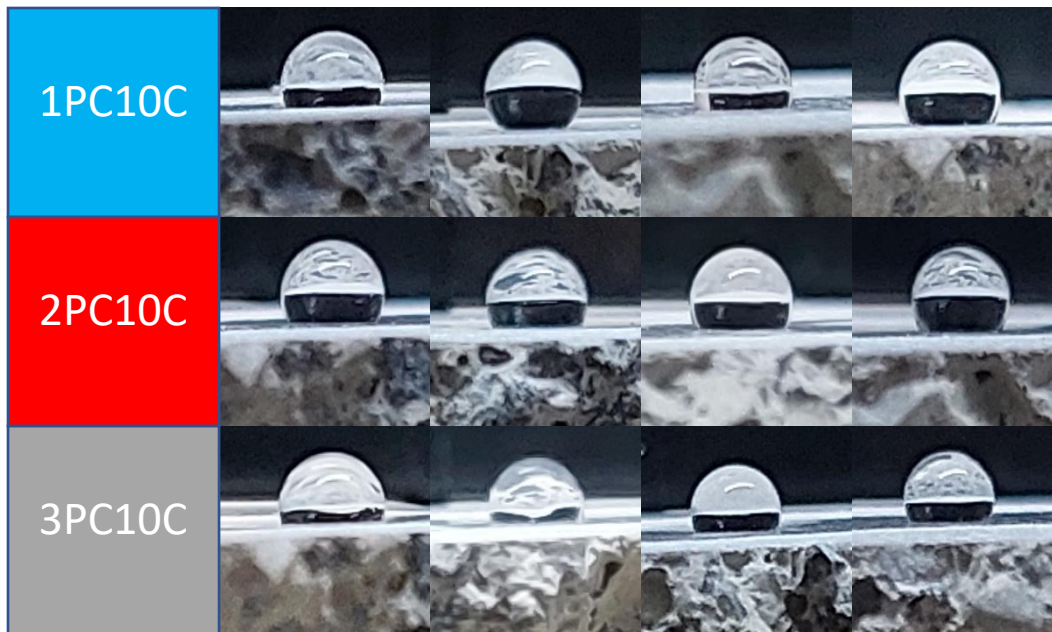


Figura 26. Concreto con 10 capas de recubrimiento después de los ensayos de adhesión

Al igual que con la teja, en el concreto se observa un decremento en el ángulo de contacto después de cada ensayo con la cinta adhesiva, pero se observa un comportamiento gradual y no variable con la disminución del ángulo de contacto, siendo que solo en la región de las cuartas fotografías se observa un comportamiento más hidrofóbico a diferencia de las regiones de las fotografías 1, 2 y 3 donde a pesar de ser aun hidrofóbico la gota se ve con una esfericidad menor y por ende una mayor interacción con la superficie. El mayor impacto observado tras la prueba de adhesión fue que el agua dejó de rebotar sobre la superficie del

concreto y era capaz de permanecer en su lugar, lo que podría significar que el agua interactuó con el sustrato en puntos donde el recubrimiento fue totalmente removido.

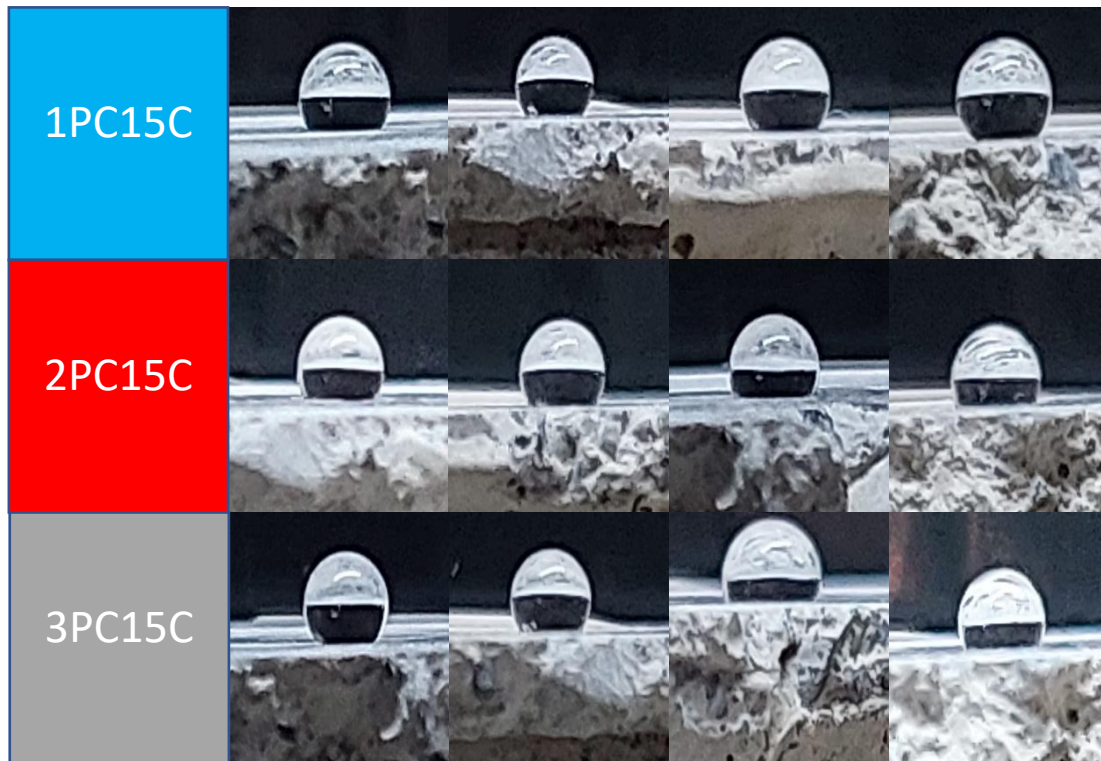


Figura 27. Concreto con 15 capas de recubrimiento analizado después del ensayo de adhesión

Comparando las figuras 26 y 27 correspondientes al ensayo de adhesión para 10 y 15 capas de recubrimiento sobre concreto, respectivamente, se observó un comportamiento similar, pero manteniendo ángulos mayores para el ensayo con 15 capas. Posiblemente los ángulos podrían decrecer más al seguir realizando el experimento, sin embargo, considerando lo que se observó en la cinta adhesiva de la figura 29, se puede determinar que el recubrimiento puede estar exhibiendo uno de dos comportamientos, el primero es una difusión dentro del sustrato que coincide

con lo reportado con Saucedo o bien una interacción química entre el sustrato y el recubrimiento.

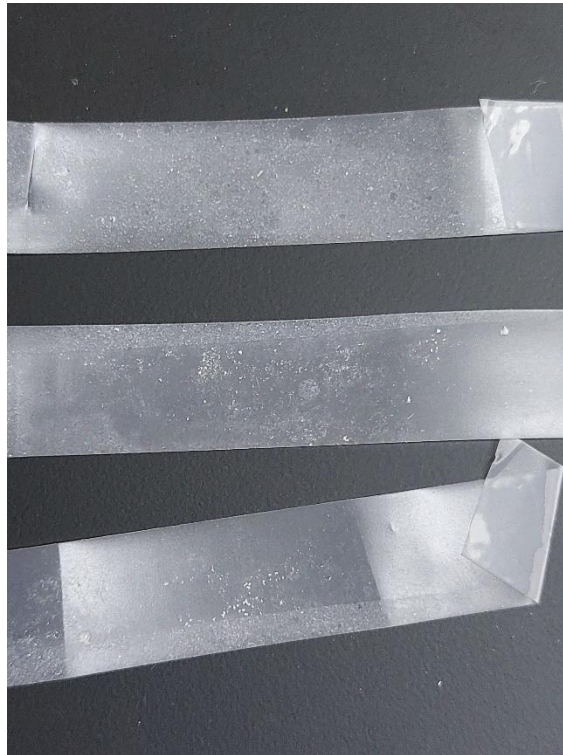


Figura 28. Cinta adhesiva resultante del ensayo de adhesión para concreto con 15 capas de recubrimiento.

En la figura 28 la cinta adhesiva fue ordenada a manera que la cinta superior corresponde a la primera prueba y la inferior a la tercera prueba, al realizar el experimento se observó cómo, al realizar el primer ensayo una gran parte del recubrimiento se quedó en la cinta incluso el color del sustrato cambió regresando a una tonalidad que se asemejaba más a su tono original. Al realizar el tercer ensayo, sin embargo, la cantidad de recubrimiento en la cinta fue casi nula y aun así el comportamiento exhibido por el material fue prácticamente similar al del segundo ensayo de adhesión, como se presenta en la tabla 8.

El ensayo de resistencia a la adhesión también fue realizado por Saucedo [23] en su trabajo de tesis, sin embargo, el llevó el ensayo hasta 10 repeticiones, según reporta en los ensayos 9 y 10 la cinta adhesiva presentaba grandes rastros de sustrato y a pesar de ello el material siguió presentando un comportamiento hidrófobo llegando a la conclusión que el recubrimiento era capaz de permear los primeros milímetros del sustrato, mismo comportamiento fue el esperado para este proyecto.

Tabla 8. Resumen de prueba de adhesión para ambos sustratos.

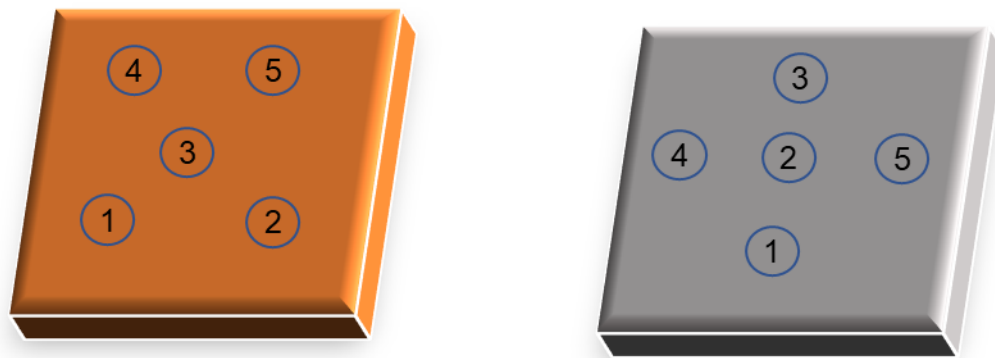
<i>Grupo de muestra</i>	<i>WCA</i>	<i>Desviación estándar</i>	<i>Error estándar</i>	<i>t</i>
1PA10C	116.33	18.68	9.34	
2PA10C	116.55	14.80	7.40	-1.55
3PA10C	117.48	20.62	10.31	
1PA15C	111.15	15.49	7.74	
2PA15C	105.05	10.82	5.41	-4.80
3PA15C	105.55	12.12	6.06	
1PC10C	125.50	14.98	7.49	
2PC10C	128.00	3.65	1.83	-0.45
3PC10C	118.00	8.27	4.13	
1PC15C	131.63	7.25	3.63	
2PC15C	130.88	17.23	8.62	1.26
3PC15C	124.90	9.51	4.75	

Para realizar la prueba estadística t de student se agruparon las 3 pruebas realizadas para cada sustrato recubierto, por lo que el número de muestra es de 12, la sensibilidad usada fue del 95%, es decir $p= 0.05$, por lo que los valores críticos para estos estudios fueron de ± 1.796 tendiendo definida como hipótesis nula que el valor alcanzado de ángulo de contacto para todos los sustratos es de 125° después de la prueba de adhesión.

El comportamiento promedio de las muestras se observó muy estable entre la segunda y la tercera prueba para el caso de la arcilla, sin embargo, esto no da indicios que todas las regiones para las muestras presentaran valores significativamente similares lo cual es observable en la desviación estándar y además esta variabilidad en los resultados y el hecho que los ángulos fueron bajos, hace que en general los resultados de ángulo de contacto obtenido de estas muestras lleguen cerca del valor crítico inferior de la prueba estadística. Mientras que para la arcilla con 15 capas de recubrimiento la alta variabilidad de resultados conllevó a que los resultados de estas muestras en la prueba estadística salieran del margen de los valores críticos considerando la sensibilidad del 95%. Para el concreto se observó que después de la tercera prueba el ángulo de contacto continuó disminuyendo de manera significativa sobre todo para el concreto con 10 capas que entre la tercera y la segunda prueba hubo un decremento promedio de 10° y respecto al concreto con 15 capas, se presentó una variación muy significativa después de la segunda prueba de adhesión con variaciones de hasta $\pm 17^\circ$, ambos fenómenos se pueden explicar si se considera que hay una pobre interacción entre las capas de siloxano, que si bien tienen una gran influencia en el ángulo de contacto, las capas depositadas una sobre otras pueden ser fácilmente removidas dejando un comportamiento hidrofóbico otorgado por la capa que interactúa de manera directa con la superficie del sustrato, tal como se observó en la figura 29 donde la primera cinta adhesiva arrastró consigo una gran cantidad de recubrimiento, a pesar de ello, la variabilidad de las muestras de concreto no son tan elevadas como las muestras de arcilla y eso se ve reflejado en los valores de t de la prueba t de student donde se observa que para el caso del concreto con 10

capas el valor es muy cercano a lo que corresponde el centro de la campana de Gauss mientras que para el concreto con 15 capas, el valor de t es cercano al valor crítico positivo lo cual para estas pruebas es algo positivo ya que un mayor ángulo de contacto representa una mejor respuesta.

Para la prueba de resistencia al ataque químico, las muestras fueron divididas por secciones tal como es presentado en la figura 29 para llevar un control sobre los lugares donde los cilindros con las soluciones fueron colocados sobre el sustrato donde la imagen de la izquierda (naranja) corresponde a la teja de arcilla y la imagen de la derecha (gris) al concreto.



Identificación	Compuesto
1	Cloruro de amonio (NH_4Cl)
2	Hipoclorito de sodio (NaClO)
3	Ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)
4	Ácido clorhídrico (HCl)
5	Hidróxido de potasio (KOH)

Figura 29. Distribución de las soluciones empleadas en la prueba de ataque químico, izquierda teja, derecha concreto.

Posterior al tiempo de exposición señalado por la norma se procedió a analizar de manera visual el daño provocado hacia los sustratos recubiertos, en la figura 30 es posible observar el efecto de las soluciones sobre la arcilla recubierta donde se observa una interacción considerable por parte del HCl, $C_6H_8O_7$ y del KOH, donde en la muestra recubierta con 15 capas se llegan a apreciar la formación de cristales sobre la superficie. Los cristales observados, son según lo descrito por Yi *et al.* [84] Debido a la interacción entre el siloxano y los ácidos y bases fuertes; de acuerdo con lo mencionado en su trabajo esto se debe a que los enlaces Si-O se hacen reversibles dentro de la estructura del siloxano llevando a la formación de una estructura ramificada con unas mejores propiedades mecánicas.

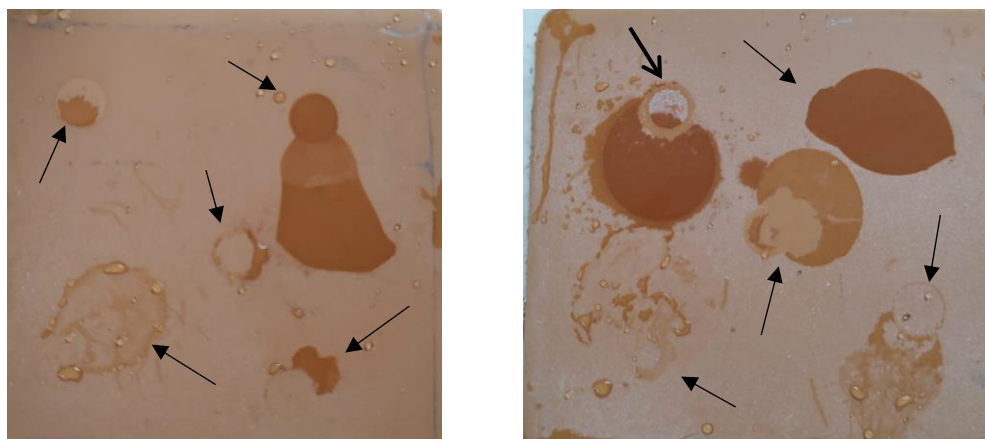


Figura 30. Piezas de arcilla recubierta después de la prueba de resistencia al ataque químico, la pieza de la izquierda corresponde a una muestra recubierta con 10 capas mientras que la muestra de la derecha a una muestra con 15 capas de recubrimiento

Además de lo ya mencionado, Yi destaca que los siloxanos lineales son los más convenientes para las aplicaciones como recubrimientos debido a que las

cadena largas presentan una mayor superficie para interactuar con el sustrato a diferencia de los ramificados que a como fue el caso en el presente proyecto, los cristales de siloxano se desprendieron de la superficie del material perdiendo parcial o completamente el recubrimiento.

Respecto a los resultados visuales solicitados por la norma la muestra con 10 capas de recubrimiento recibe la clasificación B para el NH_4Cl y el $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ correspondiente a un cambio visible en la apariencia sin perder el recubrimiento y una clasificación C correspondiente a una pérdida total o parcial de recubrimiento para el HCl , KOH y NaClO , para la muestra con 15 capas se observa un comportamiento similar solo que en este caso el daño causado por el NaClO es clasificado como B y el $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ como C. El hecho que el $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ presente un mayor impacto para las muestras con 15 capas puede explicarse por el incremento en la cantidad de siloxano con la que el ácido pudo interactuar. [85]

Para el caso del concreto se observan cambios en el comportamiento en el ataque químico, sobre todo lo que refiere al ataque con las sustancias ácidas y esto es porque los ácidos interactúan con el carbonato de calcio presente en el concreto produciendo sales solubles de calcio, CO_2 y H_2O [86] motivo por el cual las piezas mostradas en la figura 31 presentan un daño considerable en la zona donde fue atacada por el HCl , a pesar que el recubrimiento es elaborado con la finalidad de proteger el concreto de precisamente el daño provocado por los ácidos disueltos en la lluvia, la propiedad de los siloxanos descritas por Yi referentes a la ramificación y cristalización de los siloxanos dan cabida a la generación de zonas débiles donde el ácido pueda permear y atacar el sustrato. Sin embargo, pese a las

reacciones de polimerización de los siloxanos existen zonas donde el recubrimiento no fue atacado por el HCl, lo que hace suponer también que, al colocar el cilindro sobre el sustrato, parte del recubrimiento fue removido permitiendo la reacción directa entre el sustrato y el ácido el cual continuó reaccionando por la parte interior, por debajo del recubrimiento, aunque esto es solo una hipótesis sin demostrar.

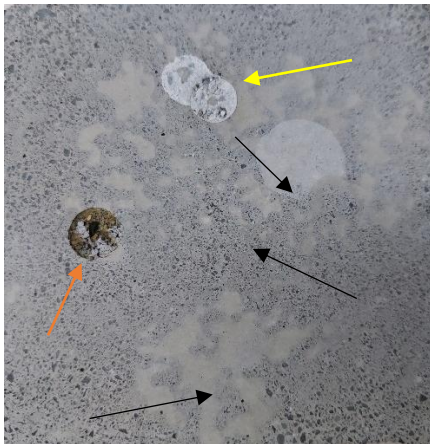


Figura 31. Muestra de concreto recubierto después de ser probada en ataque químico, se presenta una muestra con 15 capas de recubrimiento.

De los resultados solicitados por la norma se observa que las marcas para la mayoría de las soluciones sobre en concreto son casi imperceptibles por lo que para la muestra la mayoría el sustrato representa una categoría A para la mayoría de las soluciones, destacando que para el HCl (flecha naranja) y para el $C_6H_8O_7$ (flecha amarilla) el daño fue tal que la categoría del recubrimiento para estas soluciones es C pues incluso el sustrato fue destruido.

Posterior al análisis visual se procedió a determinar el ángulo de contacto sobre las superficies atacadas para determinar la efectividad del recubrimiento posterior al ataque, fotografías representativas de esta prueba son presentadas en

la figura 32 donde para el concreto fue imposible tomar las imágenes para el ácido cítrico sin importar si la muestra tenía 10 o 15 capas y en caso de las muestras con 10 capas no fue posible fotografiar la región donde el KOH atacó la superficie. En ambas situaciones el hecho que no se pudieran tomar las fotografías está relacionado con que al momento de depositar la gota sobre la superficie esta era absorbida instantáneamente por el sustrato, es decir el recubrimiento fue removido y el sustrato fue tan dañado que el líquido pudo permear.

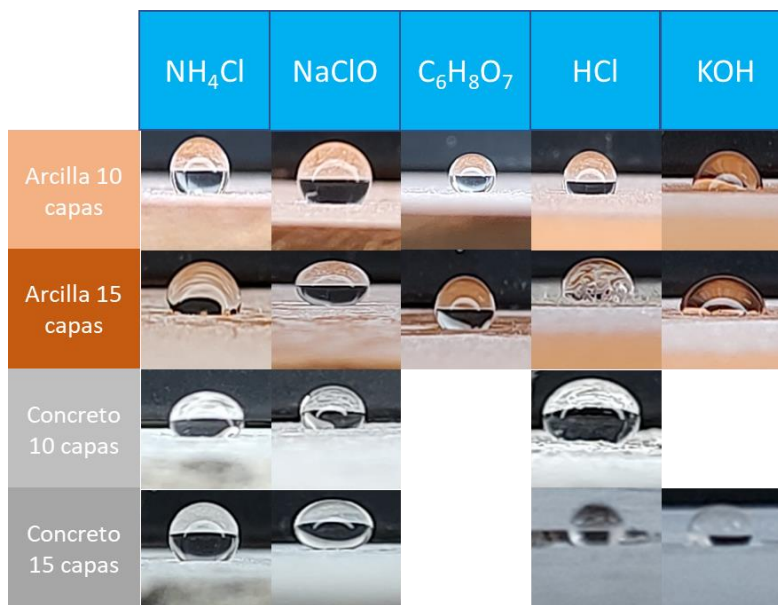


Figura 32. Gotas depositadas sobre muestras de sustratos después de ser sometidos a la prueba de resistencia al ataque químico.

El resumen de resultados de ángulo de contacto pueden ser visualizados en la tabla 9, sin embargo, desde las imágenes se puede apreciar como el KOH impactó de manera significativa sobre el recubrimiento para ambos sustratos siendo que el comportamiento de la gota fue prácticamente hidrofílico, así como también se observa el impacto significativo de las sustancias ácidas sobre el recubrimiento, en caso de las imágenes de concreto las gotas de agua fueron posibles ser

depositadas sobre segmentos de sustrato el cual aun presentaba recubrimiento sobre sí.

Tabla 9. Resumen de resultados de ángulo de contacto posterior al ataque químico

<i>Muestra</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación</i>	<i>Error</i>
10CAC ₆ H ₈ O ₇	144.60	4.53	2.62
10CAHCl	124.40	6.81	3.93
10CAKOH	106.20	1.03	0.59
10CANaClO	142.30	0.25	0.14
10CANH ₄ Cl	143.40	5.27	3.04
15CAC ₆ H ₈ O ₇	136.30	5.92	3.42
15CAHCl	125.55	9.31	5.38
15CAKOH	110.80	0.62	0.36
15CANaClO	150.20	3.85	2.22
15CANH ₄ Cl	120.40	4.83	2.79
10CCHCl	133.80	8.15	4.71
10CCNaClO	130.00	7.16	4.13
10CCNH ₄ Cl	131.40	2.06	1.19
15CCHCl	141.00	9.51	5.49
15CCKOH	111.60	10.27	5.93
15CCNaClO	145.80	3.45	1.99
15CCNH ₄ Cl	139.90	7.50	4.33

De manera general los ángulos de contacto disminuyeron después de la prueba de resistencia al ataque químico, siendo los valores como el reportado para el ácido clorhídrico en el concreto con 15 capas de recubrimiento poco fiables por la gran variabilidad de resultados. Por otro lado, una sustancia pareciera incrementar la efectividad del siloxano como recubrimiento hidrófobo y este es el hipoclorito de sodio siendo que los ángulos de contacto promedio llegaron a los 150 °, una magnitud no alcanzada por los sustratos recubiertos previo al ataque. En lo que refiere al efecto del NaOCl sobre los siloxanos, se han realizado estudios sobre siloxanos utilizados como prótesis dentales los cuales tras ser desinfectados en soluciones de NaOCl sufrieron cambios en sus dimensiones, en su trabajo Kumar

et al. [87] se refiere a un incremento unidimensional en los siloxanos lo cual junto con lo estudiado por Yi refuerza la hipótesis que los siloxanos con una larga cadena lineal son ideales para ser usados como recubrimientos.

Posterior a la prueba de intemperismo acelerado se realizó una prueba visual como primera evaluación a los sustratos recubiertos (Figura 33), sin embargo, considerando el color del concreto no se observó una diferencia notable entre el concreto antes y posterior al ensayo, por lo que se presenta únicamente lo correspondiente a la arcilla.



Figura 33 Muestras de arcilla posterior al ensayo de intemperismo acelerado. Izquierda 10 capas, derecha 15 capas de recubrimiento.

De las muestras de la figura 33 se aprecia además del recubrimiento marcas similares a gotas de agua las cuales son derivadas del propio ensayo, pues según la norma ASTM G154 durante el ensayo de intemperismo en el ciclo con precipitación, las muestras deben ser cubiertas en su totalidad con el agua que

incide sobre ellas. Por tanto, las marcas en forma de gota corresponden a las sales disueltas en el agua utilizadas sobre el ensayo.

Si bien la prueba como el equipo son llamados como de intemperismo acelerado, la misma norma así como la compañía Q-Lab misma que se encarga del desarrollo de cámaras de intemperismo señalan que no hay una ecuación que permita correlacionar directamente la duración del ensayo con un tiempo “natural” puesto que además de la radiación incidente sobre los materiales se deben considerar otros factores tales como la altitud del lugar, temperatura promedio, humedad relativa e incluso los microorganismos que proliferan en la ciudad o región donde se quiere hacer la comparativa.[88]

De entre todos los datos obtenidos de la prueba de intemperismo acelerado, es posible realizar una relación entre la radiación que incidió sobre el material durante el ensayo así como la radiación incidente en Monterrey, ciudad donde se realiza el ensayo, y obtener un valor aproximado de la relación del tiempo transcurrido en el ensayo y el tiempo natural únicamente en función de la radiación UV. Según la Secretaría de Economía (SE) en su reporte sobre la industria solar fotovoltaica y fototérmica del año 2017, en México se tiene en promedio diario una incidencia de 5 KWh/m² de radiación solar, sin embargo, en la zona noreste del país este valor puede llegar hasta los 6.3 Kwh/m²[89] Con los datos de la radiación solar que incide en la zona noreste del país y conociendo las especificaciones de la lámpara utilizada en el ensayo de intemperismo acelerado la cual corresponde a una lámpara de UV-B con una longitud de onda de 310 nm y una potencia de 0.71 W/m²/nm y además de conocer las condiciones del experimento que corresponden

a 32 ciclos con 4 horas de irradiación, se determinó que la energía en forma de radiación solar recibida por las muestras durante el ensayo fue de 28.16 KWh/m² correspondientes con aproximadamente 4 días de exposición. Si bien el tiempo pareciera ser corto se deben considerar diversos factores, tales como que estos 4 días corresponden únicamente a la exposición de radiación ultravioleta del tipo UV-B, siendo que el Sol suministra a la Tierra radiación del tipo UV-A, UV-B y UV-C, luz visible y la radiación correspondiente al espectro infrarrojo.

Si bien es conocido que la radiación UV-C es absorbida por la capa de ozono en la atmósfera[90], se debe considerar el efecto de la radiación UV-A además de la UV-B en la degradación del recubrimiento. Otros factores que son estudiados en el ensayo de intemperismo y que impactan significativamente en el daño del recubrimiento es la temperatura del ensayo, para este proyecto se utilizó una temperatura de 70 °C mientras las muestras eran irradiadas en el ciclo de 4 horas y una temperatura de 50 °C en el otro ciclo de 4 horas que corresponde a precipitación constante, esto conforme a lo reportado a la norma ASTM G154 y al trabajo de Hanisah[91]. Motivo por el cual difícilmente se puede considerar un daño de únicamente 4 días sobre el recubrimiento tras el ensayo de intemperismo acelerado.

Al igual que con los otros ensayos para determinar la durabilidad del recubrimiento sobre las superficies de concreto y arcilla se realizó la prueba correspondiente de medición de ángulo de contacto de agua la cual se presenta de manera gráfica en la Figura 34.



Figura 34 Deposición de gotas de agua posterior al ensayo de intemperismo acelerado sobre los sustratos seleccionados con 10 y 15 capas de recubrimiento

Observando los resultados de la Figura 34 se puede establecer que las muestras siguen presentando un comportamiento hidrófobo pese haber sido sometidas a las condiciones del ensayo de intemperismo acelerado, mismos resultados que se demuestran en la Tabla 10. Para el cálculo de la prueba t de student se consideró una sensibilidad del 95 % y como hipótesis nula se estableció que el ángulo de contacto sería inferior a 125° tal como en otras pruebas realizadas, cabe mencionar que 125° es un valor de ángulo de contacto que se seleccionó con la intención de demostrar que el recubrimiento pierde de manera poco significativa su capacidad para repeler el agua. A diferencia de otros resultados en este caso el valor crítico fue diferente para cada grupo de muestras debido a que se realizaron diferentes mediciones para un mismo material y por consiguiente el número de

muestras se vio alterado, esto principalmente para el caso del concreto donde no era posible identificar las zonas dañadas por la prueba de intemperismo.

Tabla 10 Valores de ángulo de contacto y estudio estadístico de las muestras posterior al ensayo de intemperismo acelerado.

Grupo de muestras	Ángulo promedio	Desviación	Error	Valores críticos	t
A10C	135.50	25.29	12.64	±2.353	0.83
A15C	126.78	16.24	8.12	±2.353	0.22
C10C	122.72	7.51	3.36	±2.132	-0.68
C15C	127.78	7.89	3.22	±2.015	0.86

Con la sensibilidad seleccionada para este estudio los valores de t permanecen dentro de los valores críticos por lo que se determina que la capacidad hidrófoba de los materiales disminuye muy poco pese a ser sometido a condiciones de alta temperatura, radiación y precipitación por un tiempo prolongado. En lo referente a la gran desviación de las muestras de arcilla se debe a la alta variabilidad de los ángulos obtenidos derivado del daño heterogéneo sobre el recubrimiento tal como se observó en la Figura 33, aun así la arcilla presenta un mejor resultado de manera general, sin embargo, el concreto pese a disminuir de manera más significativa su capacidad para repeler el agua la desviación de los resultados fue más homogénea por lo que se puede concluir en esta prueba que en el concreto el daño sobre el recubrimiento es homogéneo y no preferencial como puede ser en el caso de la arcilla.

8.3.3 Cálculo de la energía superficial de los sustratos recubiertos

Como fue mencionado en el apartado 7.3.2 se utilizó la ecuación de Young modificada para obtener los datos de energía superficial para ello, se emplearon 2

soluciones con propiedades de tensión superficial conocidas, en este caso agua y etilenglicol, siendo que el agua posee un componente para la tensión superficial mayoritariamente polar mientras que el etilenglicol un componente mayoritariamente dispersivo. La ecuación tuvo que ser trabajada algebraicamente para poder ser empleada, el proceso algebraico se describe a continuación:

$$\frac{(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} + (\gamma_s^p \gamma_l^p)^{0.5} = 0.5 \gamma_l (1 + \cos(\theta))}{(\gamma_l^d)^{0.5}} \quad (13)$$

$$(\gamma_s^d)^{0.5} + \left(\frac{\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_l^d} \right)^{0.5} = \frac{0.5 \gamma_l (1 + \cos(\theta))}{(\gamma_l^d)^{0.5}} \quad (14)$$

Considerando que se tienen dos líquidos diferentes de la ecuación 14 se pueden obtener los términos para el agua:

$$a = \left(\frac{\gamma_{H_2O}^p}{\gamma_{H_2O}^d} \right) \quad y \quad b = \frac{0.5 \gamma_{H_2O} (1 + \cos(\theta))}{(\gamma_{H_2O}^d)^{0.5}}$$

Y para el etilenglicol:

$$c = \frac{\gamma_{C_2H_6O_2}^p}{\gamma_{C_2H_6O_2}^d} \quad y \quad d = \frac{0.5 \gamma_{C_2H_6O_2} (1 + \cos(\theta))}{(\gamma_{C_2H_6O_2}^d)^{0.5}}$$

De esta manera la ecuación 14 se puede escribir como:

$$(\gamma_s^d)^{0.5} + (a \gamma_s^p)^{0.5} = b \quad (15)$$

$$(\gamma_s^d)^{0.5} + (c \gamma_s^p)^{0.5} = d \quad (16)$$

De la ecuación 15 es posible despejar todo en función del componente dispersivo del sólido y sustituirlo en la ecuación 16 resultando en.

$$b - (a\gamma_s^p)^{0.5} + (c\gamma_s^p)^{0.5} = d \quad (17)$$

Para resolver el sistema de ecuaciones, se utilizó el método de mínimos cuadrados, calculando primeramente el valor de d con los valores conocidos del etilenglicol y otra vez por medio de la ecuación 17, los valores obtenidos se elevaron al cuadrado y se restaron, se utilizó la función solve de Excel para obtener el valor del componente dispersivo del sólido el cual posteriormente se sustituyó en la ecuación 15 para obtener el valor del componente polar de la energía superficial.

Los valores de θ para el etilenglicol fueron obtenidos de igual manera que los obtenidos para el agua como se presenta en la figura 35.

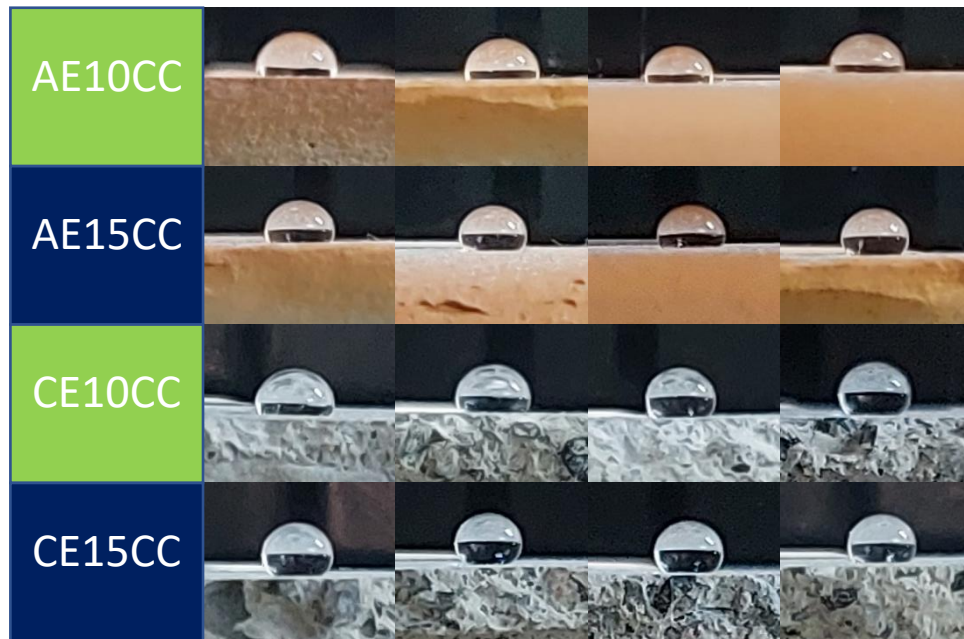


Figura 35. Ángulo de contacto para el etilenglicol

Con el etilenglicol se presentó también un comportamiento hidrofóbico, aunque en menor medida, los ángulos de contacto fueron medidos y registrados en la tabla 11.

Tabla 11. Ángulo de contacto para los sustratos recubiertos y probados con etilenglicol

<i>Grupo de muestra</i>	<i>Promedio</i>	<i>Desviación Estándar</i>	<i>Error Estándar</i>
<i>AE10C</i>	107.05	7.18	3.59
<i>AE15C</i>	122.45	1.80	0.90
<i>CE10C</i>	123.10	8.50	4.25
<i>CE15C</i>	132.45	4.92	2.46

La nomenclatura de las muestras se denominó de manera similar donde A refiere a que el sustrato es teja, C concreto, la E hace referencia al líquido de prueba y finalmente el número de capas. Comparando los resultados obtenidos se observa como con el número de capas si se incrementa de manera significativa el ángulo de contacto mientras que las variaciones no son muy significativas lo que hace suponer que la naturaleza de la sustancia tiene influencia significativa en el comportamiento del recubrimiento, para confirmar la aseveración anterior podría ser necesario una prueba de punto de carga cero.

Los cálculos de la energía superficial se muestran en la tabla 12 donde para los experimentos de 10 y 15 capas análogos para el agua y el etilenglicol se presentan los mismos valores de energía superficial pues como se mencionó la ecuación utilizada para la obtención de este valor, requiere de dos líquidos.

Tabla 12. Resultados de energía superficial y sus componentes en mN/m para los sustratos seleccionados

<i>Muestra</i>	<i>Experimento</i>	<i>WCA</i>	<i>Energía superficial</i>	<i>Componente dispersivo</i>	<i>Componente polar</i>
----------------	--------------------	------------	----------------------------	------------------------------	-------------------------

Concreto	Control Agua	74.10	30.52	4.59	25.93
Teja	Control Agua	88.40	46.04	45.34	0.70
Concreto	Control	68.00			
Teja	Etilenglicol				
	Control	50.00			
	Etilenglicol				
A10C	Agua	128.60	5.95	5.55	0.40
A15C	Agua	126.30	3.06	1.22	1.84
C10C	Agua	136.90	3.35	3.32	0.03
C15C	Agua	138.30	1.27	0.68	0.59
AE10C	Etilenglicol	107.05	5.95	5.55	0.40
AE15C	Etilenglicol	120.60	3.06	1.22	1.84
CE10C	Etilenglicol	123.10	3.35	3.32	0.03
CE15C	Etilenglicol	132.50	1.27	0.68	0.59

Con los resultados obtenidos y presentados en la tabla 12 se determinó primeramente que ambos sustratos presentan comportamientos diferentes, siendo que el concreto presenta un componente polar más elevado por lo que el agua siendo un líquido polar existe una mayor interacción entre la superficie y el líquido, sin embargo, siendo que la tensión superficial del agua es de 72.8 mN/m los 26 mN/m del componente polar de la energía superficial del concreto no fueron suficientes para romper la tensión superficial y por ende el agua sobre el concreto exhibe un comportamiento algo cercano a ser hidrofóbico recordando que para que una superficie sea considerada hidrofóbica esta debe alcanzar los 90 ° en su ángulo de contacto.

Hablando sobre el impacto del recubrimiento sobre los sustratos se determinó que el recubrimiento impacto de una manera más significativa sobre el componente polar de la energía superficial de los sustratos, reduciéndolo a prácticamente 0 en caso del concreto con 10 capas, explicando así por qué las gotas de agua rebotaban sobre la superficie apenas eran depositadas. Cabe destacar

también como para el caso del etilenglicol, el componente dispersivo disminuyó muy considerablemente sobre todo para la teja, siendo así entonces un recubrimiento capaz de proteger las superficies tanto de fluidos polares como no polares.

Siendo que otro factor determinante para la capacidad hidrófoba de un material es la rugosidad que este presenta tal como mencionan Kim *et al.* y Mao *et al.* [92,93] donde en ambos trabajos se concluye que un material más rugoso presenta ángulos de contacto mayor por la disminución entre la superficie de contacto del sustrato y el líquido, se procedió a determinar si además del efecto químico sobre la energía superficial se presentaba un fenómeno físico sobre la superficie del material, por lo que la rugosidad de las muestras procedió a ser medida resumiendo los resultados en la tabla 13.

Tabla 13. Rugosidad sobre sustratos recubiertos y medidas de control, fueron tomadas 5 muestras por sustrato por lo que los grados de libertad son definidos en 9 para el estudio estadístico y considerando una sensibilidad $p=0.05$ se tiene un valor crítico de 1.833

Muestra	Promedio (μm)	Desviación	t
A10a	0.81	0.17	-2.49
A10c	0.93	0.16	
A15a	0.80	0.19	-4.2
A15c	0.79	0.12	
C10a	2.55	1.24	2.00
C10c	2.68	0.70	
C15a	1.56	0.30	-0.14
C15c	2.39	0.86	
Acontrol	0.72	0.12	
Ccontrol	1.73	0.56	

Si bien en ambos casos la rugosidad promedio de las muestras recubiertas se incrementó respecto al valor de control, en caso de la arcilla tanto para 10 como 15 capas, el valor t de la distribución t de student es menor que el valor inferior crítico de -1.833 por lo que para el caso de la arcilla la hipótesis nula definida para un valor de rugosidad de 1 se descarta principalmente por la gran variabilidad de resultados para el caso del concreto se definió la hipótesis nula como 2 dado que los valores de rugosidad fueron significativamente mayores que para la arcilla y en caso del concreto con 10 capas de recubrimiento de igual manera el valor t sobrepasa el valor crítico por lo que de igual manera la hipótesis nula se descarta. En esta situación que la hipótesis nula sea descartada da señal que los valores de rugosidad son tan diversos que no es posible concluir sobre su contribución en la medida de ángulo de contacto, caso que queda a discusión para el concreto recubierto con 15 capas donde aparentemente la rugosidad fue más uniforme y superior al concreto sin recubrimiento.

8.4 Cálculos termodinámicos y aproximación cinética

8.4.1 Cálculos termodinámicos

Como fue mencionado en la sección 7.5, para el cálculo de las propiedades termodinámicas y cinéticas de la síntesis de silicato de sodio fue necesario tomar muestras de material a intervalos de tiempo controlados para posteriormente ser analizado por DRX y finalmente realizar un refinamiento Rietveld. En la figura 36 se presentan los patrones de difracción para las muestras tomadas en un lapso de 3 horas.

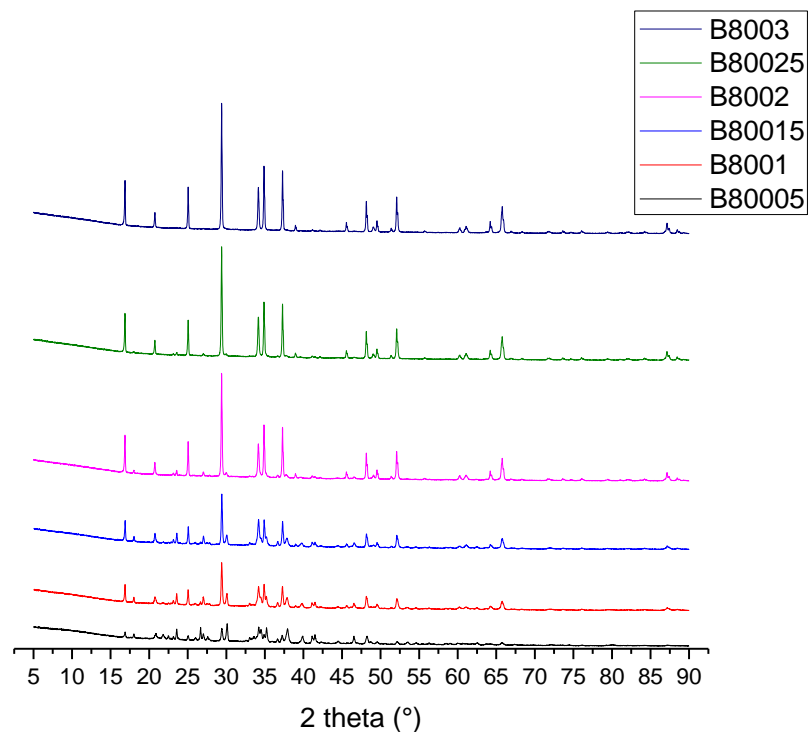


Figura 36. Avance de grado de cristalización de productos respecto al tiempo

En un principio se había planteado la síntesis por un periodo de 8 horas, al realizar el experimento para el cálculo de las propiedades cinéticas se determinó que 3 horas son suficientes para la conversión total de los reactivos a productos pues tomando en cuenta el límite de detección de la técnica de DRX pasadas las 3 horas, la composición de los reactivos fue menor del 5%. De la figura 31 a demás se observa como con el paso del tiempo las múltiples señales pertenecientes a los reactivos y parte de productos en la primera media hora de síntesis se van disminuyendo e incrementando su intensidad hasta quedar solo las señales de los productos, los cuales como se mencionó en el apartado 8.2 corresponden a Na_2SiO_3 y $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$. Cada uno de los patrones de difracción presentados en la figura 36

fueron refinados, pero para fines prácticos en la figura 37 se presenta únicamente el patrón correspondiente a las 3 horas de síntesis.

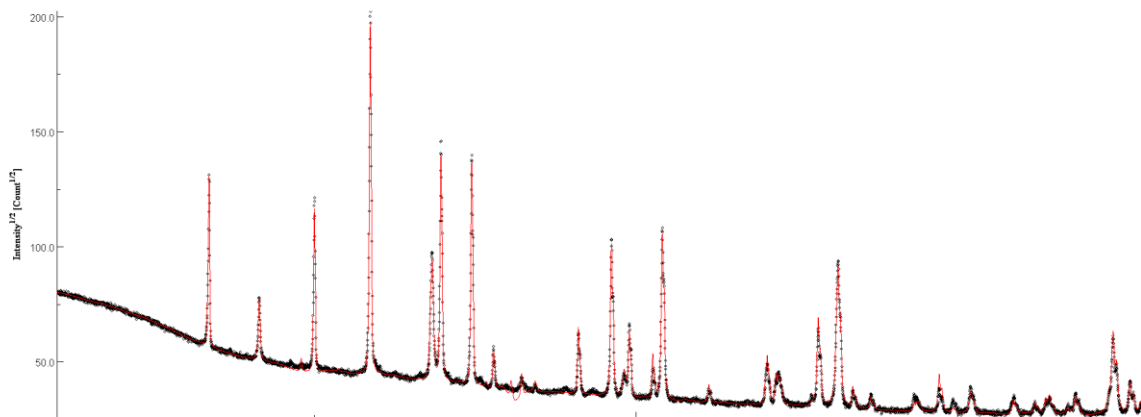


Figura 37. Patrón de difracción refinado para el silicato de sodio sintetizado durante 3 horas a 800 °C

Para los refinamientos Rietveld es necesaria la identificación de todas las fases cristalinas que se forman o desaparecen a lo largo del experimento, las fases cristalinas para la síntesis de silicato de sodio identificadas desde las 0.5 hasta las 3 horas de reacción están listadas en la tabla 14.

Tabla 14. Fases cristalinas identificadas en los refinamientos Rietveld

Fase	CIF
Na ₂ CO ₃	96-210-6298
Na ₂ SiO ₃	96-231-0859
Na ₂ CaSiO ₄	96-101-0112
Cuarzo	96-901-5023
SiO ₂	96-900-6299
NaO ₂	96-412-4632

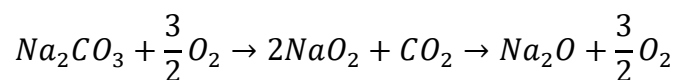
Durante la obtención de los resultados de los refinamientos se observó un comportamiento descrito por Sultana en su trabajo sobre la influencia de la calcinación de la ceniza de bagazo de caña de azúcar y es que el óxido de silicio se presentó en 3 polimorfos, cuarzo, óxido de silicio amorfo y cristobalita, siendo la cristobalita la fase predominante a altas temperaturas, la cual al presentar la menor densidad tiene sentido su predominancia a estas condiciones pues es indicativo del incremento en la energía cinética de los iones de silicio y oxígeno que la componen. Otra fase cristalina identificada fue superóxido de sodio NaO_2 el cual como se presenta en la tabla 15 fue identificado en la primera media hora de reacción.

Tabla 15. Resultados de composición en fracción mol para los refinamientos Rietveld

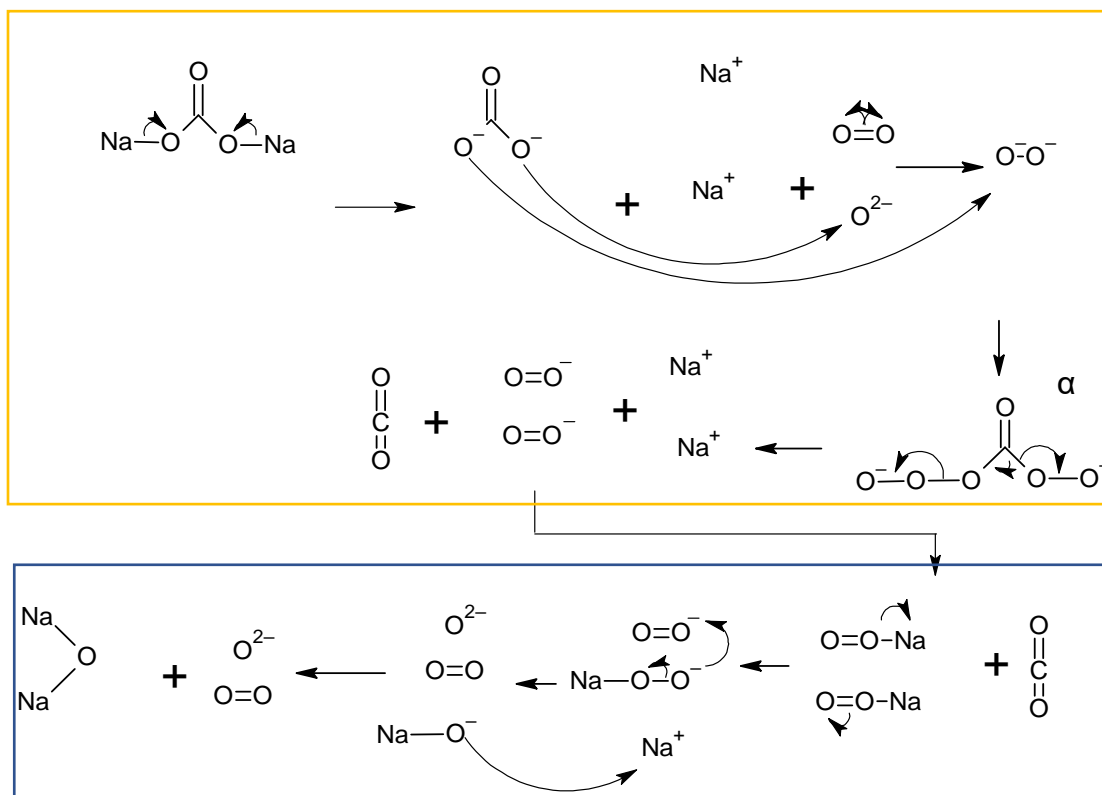
<i>Muestra</i>	SiO_2	Na_2CO_3	NaO_2	Na_2SiO_3	$\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$
<i>B0.5</i>	0.42	0.31	0.10	0.12	0.045
<i>B1.0</i>	0.39	0.27	0.00	0.27	0.072
<i>B1.5</i>	0.34	0.27	0.00	0.28	0.10
<i>B2.0</i>	0.23	0.20	0.00	0.44	0.13
<i>B2.5</i>	0.24	0.00	0.00	0.62	0.14
<i>B3.0</i>	0.00	0.00	0.00	0.81	0.19
<i>B3.5</i>	0.00	0.00	0.00	0.84	0.16
<i>B4.0</i>	0.00	0.00	0.00	0.82	0.18
<i>B8.0</i>	0.00	0.00	0.00	0.82	0.18

Los resultados de la tabla 15 se expanden hasta las 8 horas de síntesis para hacer la comparativa de los resultados obtenidos después de las 3 horas de

reacción. La formación de NaO_2 pese a ser una fase inestable a condiciones normales es señalada como el principal intermediario en la formación de Na_2O partiendo de la descomposición del Na_2CO_3 [39]. Teniendo en cuenta la formación del NaO_2 se planteó una ruta química para la descomposición del Na_2CO_3 , necesaria para la determinación de las ecuaciones químicas involucradas en el proceso de síntesis, partiendo de la reacción.



La primera etapa de la reacción es la ionización del carbonato de sodio, resultando en la formación del ion carbonato y dos iones sodio, simultaneo a ello, por efecto de la temperatura uno de los enlaces de O_2 es roto dando lugar a la estructura O^-O^- la cual es atraída por los oxígenos libres del ion carbonato, dando lugar a la estructura identificada como α en el siguiente esquema.



El carbono de la estructura α sede uno de sus electrones al oxígeno libre más cercano mientras que en el lado opuesto, el oxígeno enlazado al carbón sede electrón al par de oxígenos enlazados a él, dando lugar a dos iones superóxido y a CO_2 , finalmente el primer superóxido de sodio formado rompe uno de los enlaces $\text{O}=\text{O}$ dando lugar a una especie con carga negativa de estructura Na-O-O^- de la cual en enlace O-O es roto dando lugar a la especie O^- y al ion Na-O^- , el O^- entonces atrae al electrón restante del ion superóxido restante mientras que el Na-O^- atrae al otro ion sodio libre dando lugar entonces a la restitución de la molécula y media de O_2 y al óxido de sodio.

El Na_2O obtenido reacciona entonces con el SiO_2 de una manera directa por la fusión de las dos celdas cristalinas, siendo entonces las reacciones involucradas las listadas en la sección 7.5. Utilizando entonces la ecuación de Shomate y los valores tomados del NIST, los resultados de las propiedades termodinámicas para la síntesis de silicato de sodio son los presentados en la tabla 16.

Tabla 16. Resultados termodinámicos a 800 °C para las reacciones involucradas en la síntesis de silicato de sodio.

<i>Reacción</i>	ΔH (KJ/mol)	S (J/molK)	ΔG (KJ/mol)
<i>1</i>	15.20	22.31	-8.74
<i>2</i>	-30.40	104.82	-142.84
<i>3</i>	-3.10	-6.88	4.28
<i>4</i>	65.67	-72.70	143.68
<i>Total</i>	47.40	47.54	-3.61

Las reacciones 1 (naranja) y 2 (azul) corresponden a la descomposición del Na_2CO_3 y la formación del Na_2O a partir del NaO_2 , respectivamente. Los resultados de entalpía para estas reacciones son: positivo para la reacción de descomposición del carbonato de sodio lo cual tiene relación pues se requiere energía para romper los enlaces de carbonato y dar lugar al superóxido por otro lado, la reacción de formación de Na_2O presenta un valor negativo en su entalpía lo que da razón a que durante la formación del óxido de sodio es liberada energía, de hecho las dos reacciones en conjunto presentan la formación del óxido de sodio partiendo de carbonato de sodio, por lo que el proceso global para la formación de este reactivo tiene una entalpía negativa es decir el proceso de descomposición es exotérmico y ocurre de manera espontánea de acuerdo con las energías libres de Gibbs.

Para las reacciones 3 y 4 se observó otro tipo de comportamiento particular pues para estas reacciones la entalpía presenta un valor negativo, que si bien puede parecer extraño a primera vista pues aparentemente no se cumple la segunda ley de la termodinámica, el sentido físico para el valor negativo de entropía corresponde a que está ocurriendo un proceso de cristalización por lo que los iones presentan un estado más ordenado que antes de reaccionar. Aun así, pese a que la entropía para estas reacciones es negativa, la entropía general para todo el proceso de síntesis es positiva por lo que se cumple con la segunda ley de la termodinámica, el valor de ΔG negativo en el proceso global es indicativo que, a las condiciones utilizadas para la síntesis, la formación de ambos silicatos ocurre de manera espontánea.

8.4.2 Aproximación cinética

Previo a los cálculos de las cinéticas se trazaron las curvas correspondientes a la tasa de desaparición de reactivos y aparición de productos en función del tiempo para analizar el comportamiento del proceso de síntesis, ambas curvas pertenecientes a la figura 38 y 39 corresponden al proceso global desde la descomposición del carbonato de sodio hasta la formación de silicato de sodio.

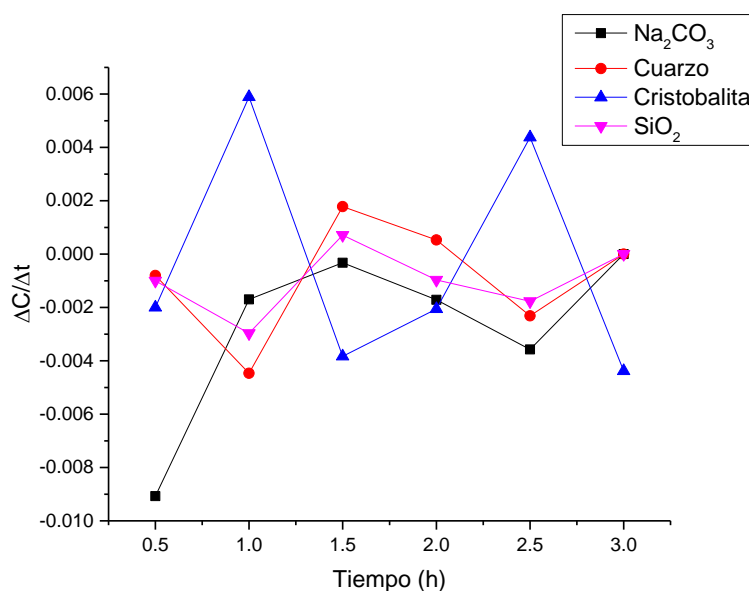


Figura 38. Tasa de desaparición de especies químicas respecto al tiempo

Fueron observados comportamientos diversos al analizar la tasa de desaparición de reactivos, uno de ellos fue el ya mencionado anteriormente sobre la cristobalita la cual cuenta con altos y bajos en su tasa de desaparición lo cual está relacionado con el cambio de fase del cuarzo y del SiO_2 amorfo, sin embargo, el resultado más significativo en opinión propia tiene que ver con la tasa de desaparición del Na_2CO_3 donde se observa en la figura 38 como llega un punto en

que prácticamente su tasa de desaparición se hace 0 a la hora y media de reacción, ese comportamiento también es observado en la figura 39 pero con la formación de Na_2SiO_3 .

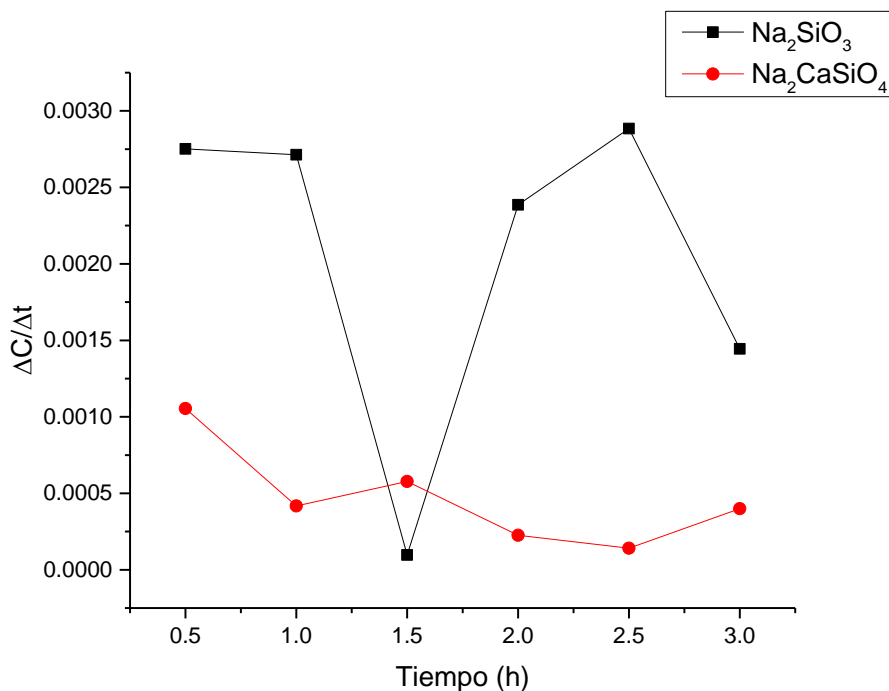


Figura 39. Tasa de formación de productos

El comportamiento que se observó para tanto la tasa de desaparición del Na_2CO_3 como a la formación del Na_2SiO_3 es atribuido a dos posibles hipótesis, la primera supone que como durante la descomposición del Na_2CO_3 se libera CO_2 este gas queda atrapado en el interior del material sintetizado generando zonas donde los reactivos no tienen contacto y por ende no reaccionan, la reacción entonces, continúa después que el CO_2 difunde por el sólido y abandona la muestra. La otra hipótesis que se planteó para dicho comportamiento tiene relación con la formación de fases metaestables de Na_2CO_3 las cuales dejan de descomponerse privando de

uno de sus reactivos a la reacción, estas fases son supuestas en el núcleo de la pastilla de síntesis y su formación se atribuye a la baja transferencia de calor en el centro del material.

Ese comportamiento tiene un alto impacto en la cinética de la reacción ya que no influye solo la velocidad con la que los reactivos reaccionan, sino que también hay fenómenos de transferencia de masa y calor involucrados en el proceso, mismo que se observó al trazar la curva de $\ln\left(-\frac{dC_{Na_2CO_3}}{dt}\right)$ vs $\ln(C_{Na_2CO_3})$ presentada en la figura 40, donde se observa un pobre ajuste al realizar la regresión lineal correspondiente.

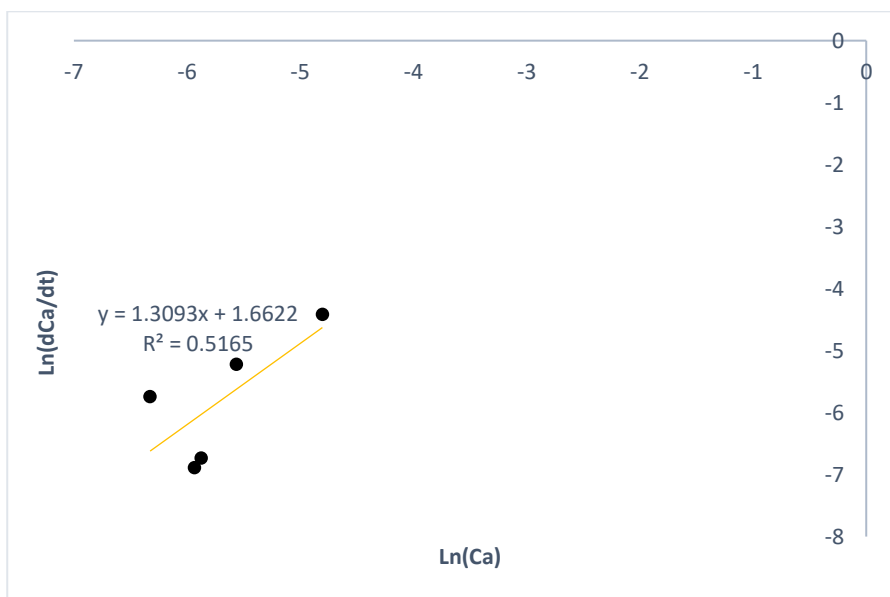


Figura 40. Gráfico para la estimación de los parámetros cinéticos de la descomposición del Na_2CO_3

De la ecuación de regresión se obtiene la pendiente que corresponde a un valor de n de 1.31 y la intersección es correspondiente al $\ln(k)$ el cual al resolverlo tiene un valor de 8.9 h^{-1} , al tratar de ajustar el modelo cinético con estos valores se

observa que evidentemente el ajuste no corresponde con los datos obtenidos (figura 41) y ello se debe principalmente al “dato anómalo” correspondiente con el valor de tasa de reacción a la hora y media de reacción, una explicación a la pobre R^2 se da con la transferencia de calor que ocurre durante el proceso de reacción, dado que la reacción se está llevando a cabo en estado sólido, la transferencia de calor por conducción se hace ineficiente en el interior de la muestra la cual tiene forma cilíndrica, además de la resistencia se debe considerar que ocurre una reacción durante el tratamiento térmico, y las reacciones de este tipo se ven influenciadas por la transferencia de masa que ocurre entre las redes cristalinas mismas que dependen de la temperatura, es decir ambos fenómenos de transporte son dependientes. [94]

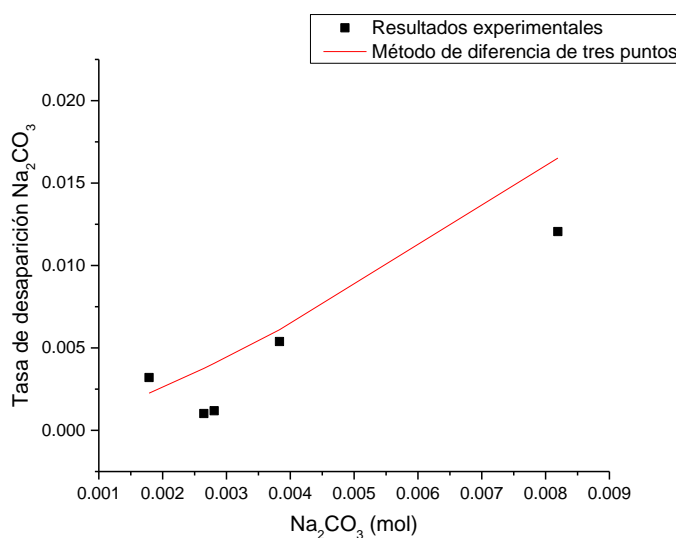


Figura 41. Ajuste de los datos experimentales con el modelo obtenido para la cinética de descomposición

Los datos que carecieron de ajuste al modelo cinético son los que corresponden a la hora y hora y media de reacción donde en la curva se aprecia un

decremento considerable que después pasa por un punto de inflexión para volver a subir, ese punto de inflexión corresponde a los fenómenos correspondientes a la transferencia de masa y transferencia de calor.

Kikuchi *et al.* [95] en su trabajo analizan la reacción entre el Na₂O y el SiO₂ donde presentan dos modelos para su cinética los cuales se presentan en las ecuaciones 18 y 19, sin embargo, para el sistema que se analizó en este trabajo se tiene la complicación que antes de la reacción de síntesis ocurre una reacción de descomposición en la cual ocurren fenómenos de transferencia de masa que depende a su vez de la transferencia de calor por lo que las ecuaciones 18 y 19 se pueden utilizar solo una vez se resuelvan los fenómenos de transporte los cuales requieren un análisis y estudio riguroso debido a que ocurre en sólidos y la difusión ocurre entre celdas cristalinas. Proponiéndose dejar la resolución de los fenómenos de transferencia de calor y difusión para trabajo posterior.

Método Ozawa

$$\log \beta \cong \log \left[\frac{AE_A}{g(a)} + a - \frac{bE_A}{RT} \right] \quad (18)$$

Método Friedman

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \ln[Af(a)] - \frac{E_A}{RT} \quad (19)$$

Donde

$$a = -2.315 \quad b = 0.4567 \quad \text{cuando} \quad 20 \leq \frac{E_A}{RT} \leq 100$$

g(a) y f(a) funciones del modelo cinético en forma integral y derivada, respectivamente

E_A energía de activación

A preexponencial de Arrhenius

R constante de los gases

β tasa de calentamiento K/min

α fracción de reacción

Además de presentar las ecuaciones en su trabajo se señala que para analizar sistemas de reacciones de sólidos con reacciones en múltiples etapas se debe analizar por segmentos donde la energía de activación permanece constante, posteriormente realizar la sumatoria de contribución de cada segmento generando la ecuación 20.

$$\frac{da}{dt} = \sum_{i=1}^n c_i A_i e^{\left(-\frac{E_{Ai}}{RT}\right)} f_i(a_i) \quad (20)$$

Respecto a las cinéticas de cristalización obtenidas con la ecuación de Avrami se observa un comportamiento muy diferente a pesar de que el Na_2SiO_3 también se vio impactado por los fenómenos de transporte durante la reacción. Al graficar la curva de $\ln \left\{ \ln \left[\frac{1}{(1-\gamma)} \right] \right\}$ vs $\ln(t)$ de la figura 42 se observó de hecho que tenía muy buen ajuste llegando a una R^2 de 0.99.

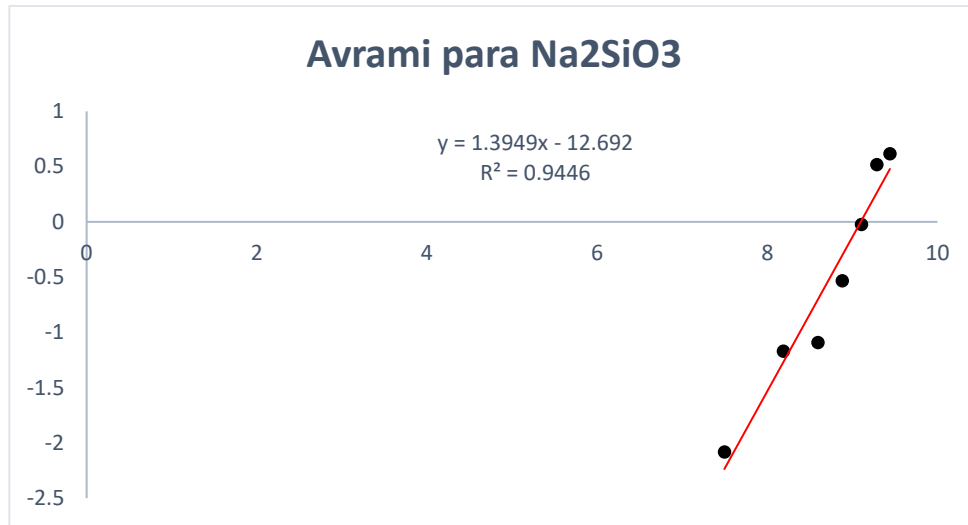


Figura 42. Ajuste para la determinación de n y k para la cristalización de silicato de sodio

Para esta fase cristalina se obtuvo un valor de n correspondiente a la pendiente de 1.39 lo cual según el trabajo de Chang [61] al aproximarse a 1.5 corresponde con un crecimiento cristalino tridimensional lo cual quiere decir que esta fase crece desde el interior hacia el exterior lo que explica porque su tasa de formación disminuye a la hora y media de reacción y una k cinética de $1.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ la cual está en el rango aceptable para la reacción entre sólidos. La figura 43 correspondiente con la curva para la determinación de n y k para el $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ presenta un valor de n de 0.74 que corresponde al ser cercano a 1 a una cristalización en dos dimensiones, es decir ocurre en la superficie del sólido, motivo por el cual no presenta los problemas de fenómenos de transporte.

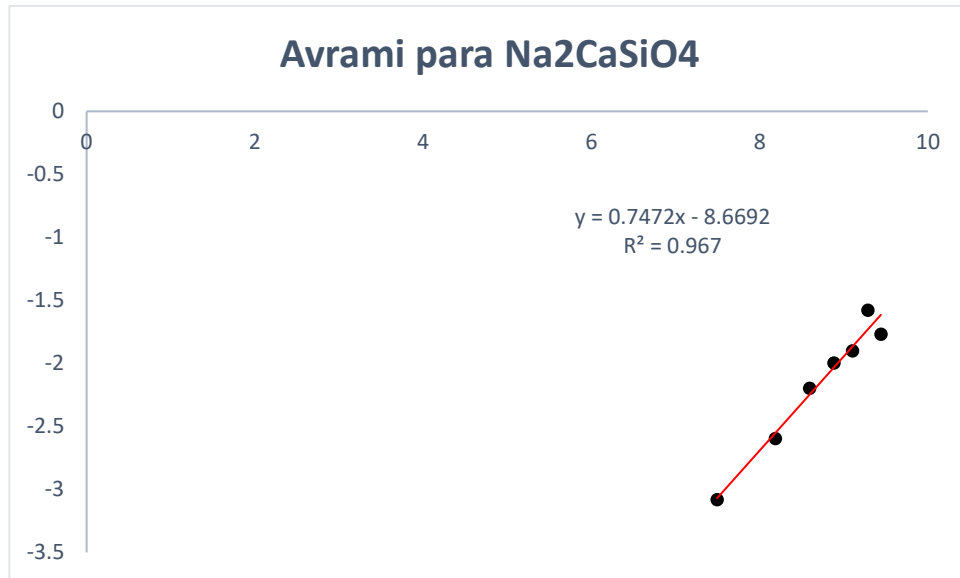
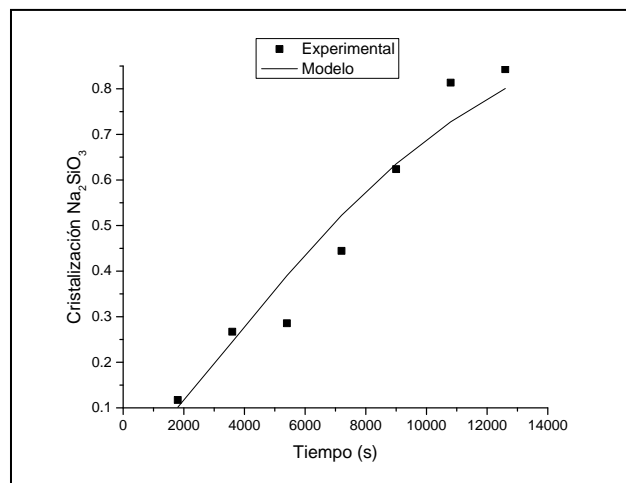


Figura 43. Curva para la determinación de n y k para la cristalización de silicato de disodio calcio

El valor de k para la síntesis de $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ tiene un valor de 9.14×10^{-6} que su valor se encuentre 2 órdenes de magnitud por encima de la del Na_2SiO_3 hace referencia a que para esta reacción son 3 celdas cristalinas las que se están fusionando para la formación de este producto. Como fue observado, el ajuste para las dos cristalizaciones es bueno y eso se ve reflejado al graficar el modelo cinético contra los datos experimentales (figura 44).



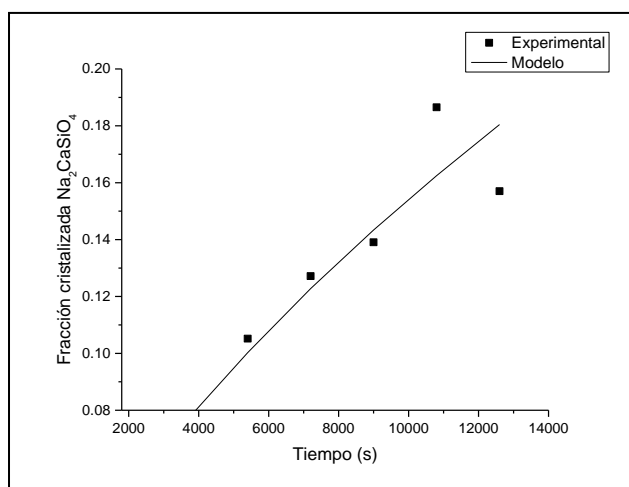


Figura 44. Ajuste de modelo y datos experimentales para la cristalización de los silicatos obtenidos donde la figura superior corresponde a la cristalización del silicato de sodio mientras que la inferior a la cristalización del silicato de disodio calcio.

8.5 Análisis de ciclo de vida

Para evaluar el análisis de ciclo de vida por medio del software OpenLCA la producción del recubrimiento hidrofóbico tuvo que ser dividida en procesos los cuales son: Calcinación, lixiviación, síntesis, síntesis de recubrimiento y aplicación de recubrimiento a su vez cada uno de esos procesos fueron asignados con entradas específicas las cuales corresponden a los reactivos involucrados, el transporte y la energía suministrada en el proceso en cuestión. Para el cálculo de energía de los procesos de agitación como los necesarios en la síntesis de recubrimiento y en la lixiviación se utilizaron las especificaciones de la plancha de calentamiento y agitación utilizada, lo mismo para el uso del compresor, mientras que para los procesos que involucraban un calentamiento en horno se utilizaron los resultados de las termodinámicas correspondientes, considerando que el horno

puede estar sobredimensionado para la operación. El asunto del transporte fue considerado que la ceniza proviene de Tamaulipas para el caso de la calcinación y para la aplicación se toma en consideración que el recubrimiento no se aplicará en el lugar donde fue preparado si no en el exterior. Con todas las consideraciones anteriores se procedió a realizar el diagrama de producto el cual es presentado en la figura 45 y de este fue posible realizar los cálculos correspondientes al impacto de los distintos indicadores y el costo que supone el proceso de elaboración de recubrimiento para 1 m² de sustrato.

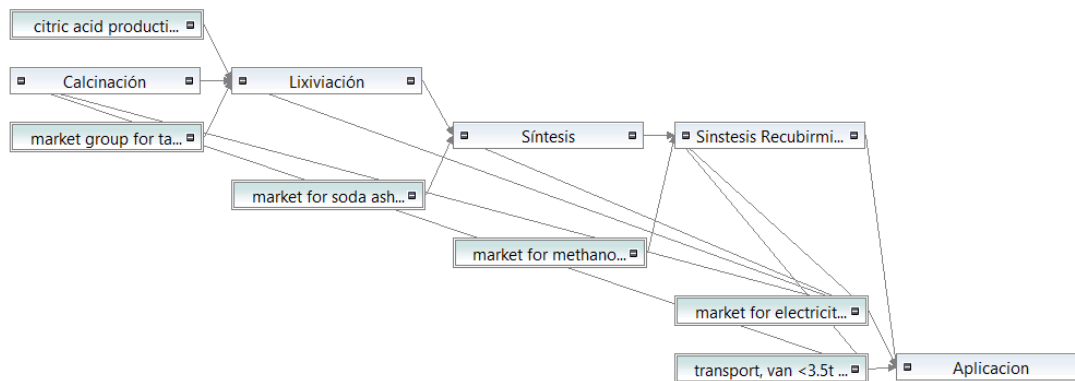


Figura 45. Diagrama de producto para el recubrimiento hidrofóbico sintetizado a partir de CBC

El software OpenLCA proporciona los resultados de los impactos sobre los indicadores para cada etapa del proceso, siendo que múltiples etapas cuentan con energía y transporte, el software considera estos procesos como etapas individuales al igual como ocurre con la obtención de las materias primas. En la figura 46 se

presentan los impactos de cada una de las etapas del proyecto en los diferentes indicadores considerados en un análisis de ciclo de vida.

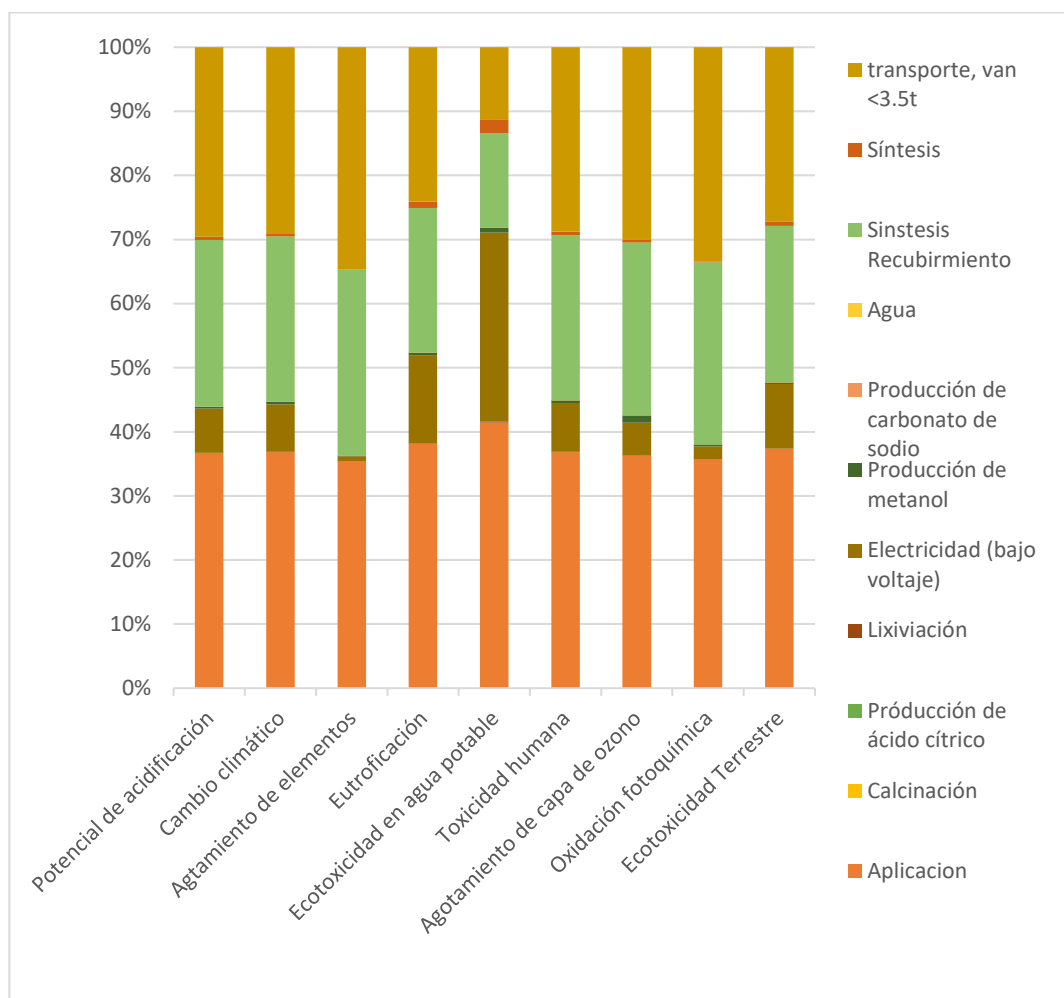


Figura 46. Resultados de los indicadores medidos en el ACV

De los indicadores podemos observar que los principales procesos que influyen son el transporte, la síntesis de recubrimiento y a aplicación del recubrimiento, el deducir como es que el transporte impacta es simple pues es de manera directa principalmente para el indicador de cambio climático, el impacto de la síntesis se debe a distintos factores, estos factores son: la producción y uso del carbonato de sodio, ya que este análisis se centra desde la obtención de las

materias primas, otro factor que influye en la síntesis es la energía empleada en el calentamiento, sin embargo como se observó en el estudio termodinámico el consumo energético por la propia reacción no es tan elevado, sin embargo, se considera que el horno está sobredimensionado para la síntesis de silicato de sodio. Finalmente lo que corresponde a la aplicación el principal impacto se debe en cierto grado al uso del compresor que requiere energía y como ha sido mencionado anteriormente, la energía eléctrica en México es producida a partir de la quema de carbón, y el otro factor que influye en los indicadores en lo que corresponde a la aplicación son las emisiones derivadas del mismo recubrimiento ya que al estar en un medio alcohólico, al ser aplicado se libera a la atmósfera principalmente metóxido de sodio o metanol sin reaccionar. Si bien la figura 46 da una idea del impacto de cada proceso en los indicadores, el impacto en la mayoría de los indicadores no es significativo tal como se presenta en la tabla 17 donde los principales indicadores afectados por el proceso son el indicador de cambio climático, el de ecotoxicidad marina y el de agotamiento de combustibles fósiles.

Tabla 17. Resumen de los indicadores del ACV para el proceso de obtención y aplicación de un recubrimiento hidrofóbico a partir de CBC

Impacto	Resultado	Unidades de referencia
<i>Potencial de acidificación</i>	0.008	kg SO2 eq.
<i>Cambio climático</i>	1.707	kg CO2 eq.
<i>Agotamiento de elementos</i>	0.000	kg antimonio eq.
<i>Agotamiento de combustibles fósiles</i>	23.764	MJ
<i>Eutroficación</i>	0.002	kg PO4--- eq.
<i>Ecotoxicidad de agua dulce</i>	0.248	kg 1,4-diclorobenzeno eq.
<i>Toxicidad humana</i>	0.616	kg 1,4-diclorobenzeno eq.
<i>Ecotoxicidad de agua marina</i>	579.273	kg 1,4-diclorobenzeno eq.
<i>Agotamiento de la capa de ozono</i>	0.000	kg CFC-11 eq.
<i>Oxidación fotoquímica</i>	0.001	kg etileno eq.
<i>Ecotoxicidad terrestre</i>	0.008	kg 1,4-diclorobenzeno eq.

Siendo los indicadores con mayor impacto el agotamiento de combustibles fósiles (no presentado en la figura 46) y la ecotoxicidad de agua marina. Siendo que estos indicadores fueron mayormente afectados por los procesos que requieren transporte, energía eléctrica considerando que la electricidad generada en México es por la quema de carbón o bien el uso de alguno de los solventes como se observa en la figura 47 y en el caso particular de la ecotoxicidad de agua marina también se observa una influencia un tanto significativa por parte de la obtención de metanol dados los procesos necesarios para su purificación.

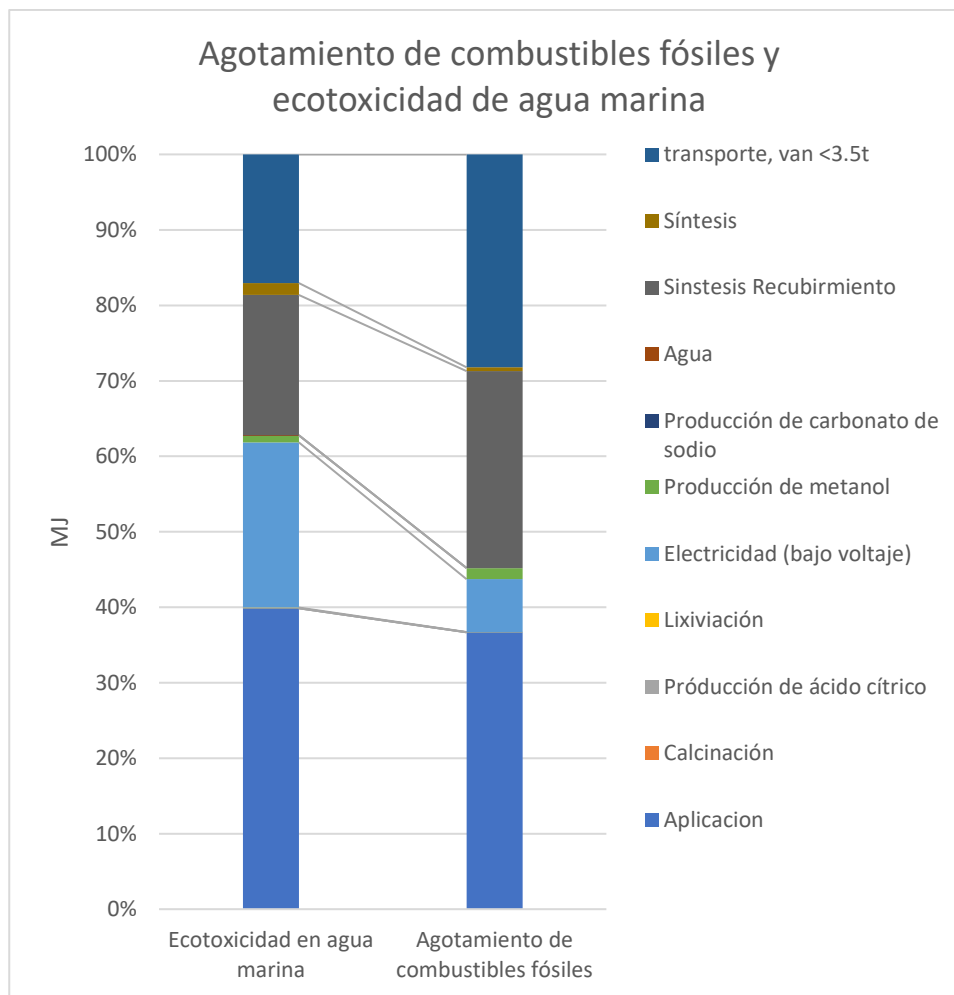


Figura 47. Impacto en el agotamiento de combustibles fósiles y ecotoxicidad de agua marina para cada etapa del proceso

Finalmente los resultados de exiodatabase para el cálculo de costos se obtuvo que para recubrir 1m² de sustrato con el recubrimiento elaborado a partir de CBC, con todos los pasos evaluados desde la obtención de los reactivos hasta la misma aplicación del recubrimiento es de 27.35 dólares si se toman en cuenta los gastos de transporte, sin considerar el transporte, el gasto total para la elaboración del recubrimiento es de únicamente 2.35 dólares siendo que los productos hidrofóbicos comerciales rondan los 8 a 30 dólares dependiendo el tamaño de la

presentación, sin embargo, en dichos envases no se menciona la cantidad que es necesaria para 1 m² de sustrato recubierto.

9. Conclusiones

De los resultados obtenidos se puede concluir que es posible la obtención de silicato de sodio de fórmula Na_2SiO_3 a partir de CBC aprovechando la alta cantidad de SiO_2 en la CBC, pero debido a que la ceniza contiene otros óxidos en su composición se produce de manera paralela silicato de disodio calcio $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$, producto que a pesar de que para este proyecto no tiene valor, en verdad es considerado como una biocerámica con importancia médica por lo que su estudio es sugerido para un proyecto posterior. Para favorecer la formación de Na_2SiO_3 fue necesaria la lixiviación de la CBC con ácido cítrico y disminuir así la concentración de CaO presente en la ceniza.

Para la síntesis de Na_2SiO_3 fue posible disminuir la temperatura de síntesis empleada en la industria de $1400\text{ }^\circ\text{C}$ a solo $800\text{ }^\circ\text{C}$ sin llegar a utilizar NaOH el cual es considerado como un reactivo nocivo tanto para operadores como instrumental. Así como la temperatura, fue posible disminuir el tiempo de la síntesis a solo 3 horas utilizando el método cerámico y 5 minutos utilizando SPS llegando a un consumo energético de 58.5 MJ para el caso de método cerámico y 5 MJ para el SPS, sin embargo, el SPS permite la síntesis de hasta 100 g de Na_2SiO_3 mientras que la cantidad máxima que pudo ser sintetizada por método cerámico fueron 16 pastillas de aproximadamente 1 g cada una, la cantidad fue limitada por las dimensiones de la cámara.

Al estudiar las propiedades termodinámicas de las reacciones de síntesis para el Na_2SiO_3 se determinó por la entalpía que el proceso era endotérmico lo cual

tiene sentido pues es necesario suministrar energía para que ocurra la reacción. La entropía apareció como negativa en dos de las reacciones, pero tienen relación con la cristalización de dos fases por lo que el “orden” molecular se incrementa y por ende la entropía disminuye, pero considerando el proceso completo desde la descomposición del carbonato de sodio se observó que la entropía global es positiva lo cual lo hace un proceso termodinámicamente correcto que es espontáneo dadas las condiciones de operación, de acuerdo con la energía libre de Gibbs.

Respecto a los resultados del recubrimiento se concluye que cumple su propósito como recubrimiento hidrofóbico superando los 140° de ángulo de contacto tanto para el concreto como para la teja de arcilla, exhibiendo dicha propiedad después de ser removido con cinta adhesiva de la superficie hasta que el sustrato comenzó a adherirse por lo que se infiere que el recubrimiento permea hacia la matriz del sustrato.

La operación del recubrimiento fue asociada a una disminución de la energía superficial de los sustratos principalmente de su componente polar como fue demostrado con la ecuación de Young, y siendo que el agua es una molécula polar, al disminuir el componente polar de la energía superficial para los sustratos, la tensión superficial del agua no se rompe por lo que se presenta el comportamiento hidrófobo.

Durante el estudio cinético se observó un fenómeno tanto en la descomposición del carbonato de sodio como en la cristalización del silicato de sodio el cual se atribuyó tanto a la generación de CO_2 durante la descomposición el cual formó una barrera que impidió la reacción entre los reactivos, también fue

atribuido al fenómeno de transferencia de calor, observando este fenómeno en el silicato de sodio el cual contó con una cristalización tridimensional desde el interior del material hacia el exterior.

El análisis ambiental de todo el proceso desde la obtención de la ceniza revela un impacto poco significativo en lo que corresponde al indicador de cambio climático siendo que los principales contribuyentes a este indicador fueron la generación de energía, el transporte y la descomposición del carbonato de sodio. En la calcinación de la ceniza no se considera el CO₂ liberado tras la calcinación debido a que este gas es propio de la ceniza y no es generado de fuentes antropogénicas como si lo es el desprendido por el carbonato de sodio y el generado por las emisiones de los transportes.

El indicador de agotamiento de combustibles fue impactado precisamente por la generación energética que en México se basa en la quema de carbón y el transporte derivado de mover la ceniza desde su lugar de obtención hasta el sitio en donde se realizó el proceso de síntesis. El impacto sobre las aguas marinas tiene relación con el uso y obtención de los solventes obtenidos, destacando que es el indicador mayormente afectado, el cual podría ser disminuido si se opta por el uso de solventes como el etanol en lugar de metanol y un silano menos tóxico.

10. Referencias

- [1] E. Besoain, *Mineralogía De Arcillas De Suelos*, 1st ed., IICA, San José Costa Rica, 1985.
- [2] J.M. Fernandez Navarro, *El vidrio*, 2 edition, CISC, Madrid, 1985.
- [3] A. Sergio, *Seguir los materiales*, Seguir Los Materiales. (2015). <https://serblo3.wordpress.com/2015/03/16/seguir-los-materiales/>.
- [4] H.A. Khan, B.O. Bienia, *Adv Biotechnol Microbiol Identifying Potential Inhalation Risks Associated with Exposure to Different Forms of Silica at the Nanomolecular Level as it Relates to Antimicrobial Agents*, *Adv Biotechnol Microbiol.* 16 (2021). <https://doi.org/10.19080/AIBM.2021.16.555937>.
- [5] A. Mishra, *Impact of silica mining on environment*, *Journal of Geography and Regional Planning.* 8 (2015) 150–156.
- [6] M. Hernández, *Reinventarse ante la escasez de chips*, *Forbes México.* (2021). <https://www.forbes.com.mx/nuestra-revista-reinventarse-ante-la-escasez-de-chips/> (accessed March 7, 2022).
- [7] OECD/FAO, *OECD-FAO Agricultural Outlook 2019-2028 - Special focus: Latin America*, 2019.
- [8] SAGARPA, *6to. Informe estadístico del sector agroindustrial de la caña de azúcar en México, zafras 2009-2010/2018-2019*, 2019.
- [9] *Comité Nacional para el Desarrollo Sustentable de la Caña de Azúcar (CONADESUCA)*, *6to. Informe estadístico del sector agroindustrial de la caña de azúcar en México*, (2019) 125.
- [10] J. James, P.K. Pandian, *A Short Review on the Valorisation of Sugarcane Bagasse Ash in the Manufacture of Stabilized / Sintered Earth Blocks and Tiles*, *Advances in Materials Science and Engineering.* 2017 (2017) 15.
- [11] S.R. Teixeira, M. Romero, J.M. Rincón, *Crystallization of SiO₂-CaO-Na₂O glass using sugarcane bagasse Ash as silica source*, *Journal of the American Ceramic Society.* 93 (2010) 450–455. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03431.x>.
- [12] S.R. Teixeira, R.S. Magalhães, A. Arenales, A.E. Souza, M. Romero, J.M. Rincón, *Valorization of sugarcane bagasse ash: Producing glass-ceramic materials*, *J Environ Manage.* 134 (2014) 15–19. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.12.029>.
- [13] S.R. Teixeira, A.E. Souza, C.L. Carvalho, V.C.S. Reynoso, M. Romero, J.M. Rincón, *Characterization of a wollastonite glass-ceramic material prepared*

- using sugar cane bagasse ash (SCBA) as one of the raw materials, *Mater Charact.* 98 (2014) 209–214. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.11.003>.
- [14] J.A. Pérez-Casas, A.A. Zaldívar-Cadena, A. Álvarez-Mendez, J.J. Ruiz-Valdés, S.M. de la Parra-Arciniega, A.I. Sánchez-Vázquez, Synthesis of Silica Particles from Sugarcane Bagasse Ash for Its Application in Hydrophobic Coatings, *Materials Proceedings.* 2 (2020) 4. <https://doi.org/10.3390/ciwc2020-06830>.
- [15] R. Vinai, M. Soutsos, Cement and Concrete Research Production of sodium silicate powder from waste glass cullet for alkali activation of alternative binders, *Cem Concr Res.* 116 (2019) 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.008>.
- [16] S.M.S. Kazmi, S. Abbas, M.A. Saleem, M.J. Munir, A. Khitab, Manufacturing of sustainable clay bricks: Utilization of waste sugarcane bagasse and rice husk ashes, *Constr Build Mater.* 120 (2016) 29–41. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.05.084>.
- [17] A.S. Basso, F.S. Conci, Producción Conjunta de Silicatos de Sodio y Derivados, (2007) 182.
- [18] M. Sophocleous, Understanding and explaining surface tension and capillarity: An introduction to fundamental physics for water professionals, *Hydrogeol J.* 18 (2010) 811–821. <https://doi.org/10.1007/s10040-009-0565-5>.
- [19] N. Nuraje, W.S. Khan, Y. Lei, M. Ceylan, R. Asmatulu, Superhydrophobic electrospun nanofibers, *J Mater Chem A Mater.* 1 (2013) 1929–1946. <https://doi.org/10.1039/c2ta00189f>.
- [20] D.R. Askeland, P. Fulay, *Ciencia e ingeniería de materiales*, (2011) 197–247.
- [21] W. Tang, C.I. Davidson, S. Finger, K. Vance, Erosion of limestone building surfaces caused by wind-driven rain: 1. Field measurements, *Atmos Environ.* 38 (2004) 5589–5599. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.06.030>.
- [22] D. Yong, Effect of Acid Rain Pollution on Durability of Reinforced Concrete Structures, *IOP Conf Ser Earth Environ Sci.* 450 (2020). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/450/1/012115>.
- [23] O. Saucedo, ESTUDIO DE LA MEJORA DEL MÉTODO DE OGIHARA EN LA GENERACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SIO₂ PARA EL DESARROLLO DE SUPERHIDROFOBICIDAD EN DIFERENTES SUSTRATOS CERÁMICOS, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2021.

- [24] M. Fawer, M. Concannon, W. Rieber, Life cycle inventories for the production of sodium silicates, *International Journal of Life Cycle Assessment*. 4 (1999) 207–212. <https://doi.org/10.1007/BF02979498>.
- [25] L. de J. Ramos Gutiérrez, M. Montelongo Fragoso, Generation of electric energy in Mexico, *Tecnología y Ciencias Del Agua*. 3 (2012) 1–15.
- [26] Z. Liu, D. Wang, J. Li, Q. Huang, S. Ran, Densification of high-strength B 4 C – TiB 2 composites fabricated by pulsed electric current sintering of TiC – B mixture, *Scr Mater*. 135 (2017) 15–18. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.03.023>.
- [27] K. Quoc, S. Takei, M. Kawahara, M. Nanko, Pulsed electric current sintering of transparent Cr-doped Al 2 O 3, 37 (2011) 957–963. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.009>.
- [28] S. Suarez-vazquez, M. Nanko, Preparation of dense TiN 1 – X (X = 0 – 0 . 4) by pulsed electric current sintering : Densi fi cation and mechanical behavior, *Int . Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 44 (2014) 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.01.008>.
- [29] U. Anselmi-Tamburini, Spark plasma sintering, in: *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, Elsevier, 2021: pp. 294–310. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11730-8>.
- [30] J. Pérez, USO DE LA CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR COMO FUENTE DE SiO2 PARA SÍNTESIS DE MATERIALES VITROCERÁMICOS CON APLICACIONES EN LA CONSTRUCCIÓN, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2018.
- [31] M.S. Sultana, M.A. Rahman, M.N. Zaman, A.N. Ahmed, Influence of Calcination on Different Properties of Sugarcane Bagasse and Waste Ash, *Journal of Scientific Research*. 7 (2015) 151–157.
- [32] K. Mizokami, A. Togo, I. Tanaka, Lattice thermal conductivities of two SiO2 polymorphs by first-principles calculations and the phonon Boltzmann transport equation, *Phys Rev B*. 97 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.97.224306>.
- [33] P.M. Reddy, R. Lakshmi, F.P. Dass, S. Sasikumar, Synthesis, characterization and formulation of sodium calcium silicate bioceramic for drug delivery applications, *Science and Engineering of Composite Materials*. 23 (2016) 375–380. <https://doi.org/10.1515/secm-2014-0057>.
- [34] A.A. Yahya, N. Ali, N.L. Mohd Kamal, S. Shahidan, S. Beddu, M.F. Nuruddin, N. Shafiq, Reducing Heavy Metal Element from Coal Bottom Ash by Using Citric Acid Leaching Treatment, *MATEC Web of Conferences*. 103 (2017) 0–6. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201710301004>.

- [35] F. Blanco, M.P. Garcia, J. Ayala, Variation in fly ash properties with milling and acid leaching, *Fuel*. 84 (2005) 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.05.010>.
- [36] C. Martínez, OBTENCIÓN DE UN VIDRIO INCOLORO A PARTIR DE CENIZA DE BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR PARA SU APLICACIÓN EN LA CONSTRUCCIÓN, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2021.
- [37] M. Li, B. Peng, L. Chai, N. Peng, H. Yan, D. Hou, Recovery of iron from zinc leaching residue by selective reduction roasting with carbon, *J Hazard Mater*. 237–238 (2012) 323–330. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.052>.
- [38] E. Ruiz-Agudo, A. Burgos-Cara, C. Ruiz-Agudo, A. Ibañez-Velasco, H. Cölfen, C. Rodriguez-Navarro, A non-classical view on calcium oxalate precipitation and the role of citrate, *Nat Commun*. 8 (2017). <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00756-5>.
- [39] Q. Alam, Y. Hendrix, L. Thijs, A. Lazaro, K. Schollbach, H.J.H. Brouwers, Novel low temperature synthesis of sodium silicate and ordered mesoporous silica from incineration bottom ash, *J Clean Prod*. 211 (2019) 874–883. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.173>.
- [40] M. Tokita, Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization, *Ceramics*. 4 (2021) 160–198. <https://doi.org/10.3390/ceramics4020014>.
- [41] S. Deng, R. Li, T. Yuan, P. Cao, Effect of electric current on crystal orientation and its contribution to densification during spark plasma sintering, *Mater Lett*. 229 (2018) 126–129. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.07.001>.
- [42] Z. Liu, D. Wang, J. Li, Q. Huang, S. Ran, Densification of high-strength B4C–TiB2 composites fabricated by pulsed electric current sintering of TiC–B mixture, *Scr Mater*. 135 (2017) 15–18. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.03.023>.
- [43] M. V. Khedkar, S.B. Somvanshi, A. V. Humbe, K.M. Jadhav, Surface modified sodium silicate based superhydrophobic silica aerogels prepared via ambient pressure drying process, *J Non Cryst Solids*. 511 (2019) 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.004>.
- [44] Z. Mazrouei-Sebdani, S. Salimian, A. Khoddami, F. Shams-Ghahfarokhi, Sodium silicate based aerogel for absorbing oil from water: The impact of surface energy on the oil/water separation, *Mater Res Express*. 6 (2019). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab1eed>.

- [45] U. Zulfiqar, M. Awais, S.Z. Hussain, I. Hussain, S.W. Husain, T. Subhani, Durable and self-healing superhydrophobic surfaces for building materials, *Mater Lett.* 192 (2017) 56–59. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.01.070>.
- [46] B. Bird, W. Stewart, E. Lightfoot, *Fenómenos de Transporte*, 2 Edición, México, 2011.
- [47] A. Hooda, M.S. Goyat, A. Kumar, R. Gupta, A facile approach to develop modified nano-silica embedded polystyrene based transparent superhydrophobic coating, *Mater Lett.* 233 (2018) 340–343. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.043>.
- [48] A. Venkateswara Rao, D. Haranath, Effect of methyltrimethoxysilane as a synthesis component on the hydrophobicity and some physical properties of silica aerogels, *Microporous and Mesoporous Materials.* 30 (1999) 267–273. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00037-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00037-2).
- [49] T. Ganicz, K. Rózga-Wijas, Siloxane-starch-based hydrophobic coating for multiple recyclable cellulosic materials, *Materials.* 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14174977>.
- [50] M.N. Garcia Gonzalez, M. Levi, S. Turri, Development of polyester binders for the production of sustainable polyurethane coatings: Technological characterization and life cycle assessment, *J Clean Prod.* 164 (2017) 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.190>.
- [51] R. Hischer, T. Walser, Life cycle assessment of engineered nanomaterials: State of the art and strategies to overcome existing gaps, *Science of the Total Environment.* 425 (2012) 271–282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.001>.
- [52] D.G. Wang, W. Norwood, M. Alaee, J.D. Byer, S. Brimble, Review of recent advances in research on the toxicity, detection, occurrence and fate of cyclic volatile methyl siloxanes in the environment, *Chemosphere.* 93 (2013) 711–725. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.10.041>.
- [53] C. Ingrao, C. Saja, P. Primerano, Application of Life Cycle Assessment to chemical recycling of post-use glass containers on the laboratory scale towards circular economy implementation, *J Clean Prod.* 307 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127319>.
- [54] É. Kristóf, A.Z. Juhász, The effect of intensive grinding on the crystal structure of dolomite, *Powder Technol.* 75 (1993) 145–152. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(93\)80075-L](https://doi.org/10.1016/0032-5910(93)80075-L).
- [55] Global Safety Management, Sodium Carbonate SDS, 2015. www.gsmsds.com.

- [56] A. Hooda, M.S. Goyat, A. Kumar, R. Gupta, A facile approach to develop modified nano-silica embedded polystyrene based transparent superhydrophobic coating, *Mater Lett.* 233 (2018) 340–343. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.043>.
- [57] M. Habibi, M.-R. Ahmadian-Yazdi, M. Eslamian, Optimization of spray coating for the fabrication of sequentially deposited planar perovskite solar cells, *J Photonics Energy.* 7 (2017) 022003. <https://doi.org/10.1117/1.jpe.7.022003>.
- [58] M.D. Heidari, M. Lawrence, P. Blanchet, B. Amor, Regionalised life cycle assessment of bio-based materials in construction; the case of hemp shiv treated with sol-gel coatings, *Materials.* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12182987>.
- [59] G.R. Mundt Art, *Chemical exposure index*, (1993) 1–43.
- [60] National Institute of Standards and Technology | NIST, (n.d.). <https://www.nist.gov/> (accessed June 3, 2022).
- [61] C.R. Chang, J.H. Jean, Crystallization kinetics and mechanism of low-dielectric, low-temperature, cofirable CaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics, *Journal of the American Ceramic Society.* 82 (1999) 1725–1732. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01992.x>.
- [62] H. Scott Fogler, *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*, 4th ed., Pearson Educación, Mexico, 2001.
- [63] A. Maitre, P. Lefort *laboratoire*, Solid state reaction of zirconia with carbon, 1997.
- [64] J.C. Chen, C.W. Lu, Influence of the crucible geometry on the shape of the melt-crystal interface during growth of sapphire crystal using a heat exchanger method, *J Cryst Growth.* 266 (2004) 239–245. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2004.02.051>.
- [65] D.A. Skoog, S.R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6°, 2008.
- [66] H.A. Elliott, G.A. O'Connor, P. Lu, S. Brinton, Influence of Water Treatment Residuals on Phosphorus Solubility and Leaching, *J Environ Qual.* 31 (2002) 1362–1369. <https://doi.org/10.2134/jeq2002.1362>.
- [67] R. Torres, B. Segura-Bailón, G.T. Lapidus, Effect of temperature on copper, iron and lead leaching from e-waste using citrate solutions, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.10.029>.
- [68] K. Jang, W.Y. Choi, D. Lee, J. Park, Y. Yoo, Purification of landfill gas by extracted calcium ions from municipal solid waste incineration fly ash,

- Science of the Total Environment. 807 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150729>.
- [69] D.J.K. Robert M. Silverstein, Francis X. Webster, Spectrometric identification of organic compounds, *J Mol Struct.* (2005) 512.
[https://doi.org/10.1016/0022-2860\(76\)87024-X](https://doi.org/10.1016/0022-2860(76)87024-X).
- [70] L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Sanz, I. Sobrados, J.L. Gelet, J. Absi, S. Rossignol, Controlling the reactivity of silicate solutions: A FTIR, Raman and NMR study, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp.* 503 (2016) 101–109. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.039>.
- [71] G.C. Du~ldam, P.M. de Wou:F, The average crystal structure of γ -NazC03, 1969.
- [72] E.F. Medvedev, A.S. Komarevskaya, IR spectroscopic study of the phase composition for sodium silicate synthesized in aqueous medium, *Glass and Ceramics.* 64 (2007) 7–11. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10717-007-0002-y>.
- [73] E.S. Rufino, E.E.C. Monteiro, Characterisation of lithium and sodium salts of poly(methacrylic acid) by FTIR and thermal analyses, n.d.
- [74] K. Rozov, H. Curtius, A. Neumann, D. Bosbach, Synthesis, characterization and stability properties of Cl-bearing hydrotalcite-pyroaurite solids, *Radiochim Acta.* 101 (2013) 101–109.
<https://doi.org/10.1524/ract.2013.2007>.
- [75] J. Du, A.N. Cormack, The medium range structure of sodium silicate glasses: A molecular dynamics simulation, *J Non Cryst Solids.* 349 (2004) 66–79.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.264>.
- [76] D. Jia, Y. Luo, Y. Li, H. Lu, W. Fu, W.L. Cheung, Synthesis and Characterization of Solid-Phase Graft Copolymer of Polypropylene with Styrene and Maleic Anhydride, 2000.
- [77] I.M. El-Nahhal, N.M. El-Ashgar, A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications, *J Organomet Chem.* 692 (2007) 2861–2886. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2007.03.009>.
- [78] J.P. Matinlinna, S. Areva, L.V.J. Lassila, P.K. Vallittu, Characterization of siloxane films on titanium substrate derived front three aminosilanes, *Surface and Interface Analysis.* 36 (2004) 1314–1322.
<https://doi.org/10.1002/sia.1910>.
- [79] M. Criado, I. Sobrados, J. Sanz, Polymerization of hybrid organic-inorganic materials from several silicon compounds followed by TGA/DTA, FTIR and

- NMR techniques, *Prog Org Coat.* 77 (2014) 880–891.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.01.019>.
- [80] J.M.A. Caiut, L.A. Rocha, F.A. Sigoli, Y. Messaddeq, J. Dexpert-Ghys, S.J.L. Ribeiro, Aluminosiloxane-epoxy-siloxane hybrids waveguides, *J Non Cryst Solids.* 354 (2008) 4795–4799.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.032>.
- [81] M. Khayet, T. Matsuura, J.I. Mengual, Porous hydrophobic/hydrophilic composite membranes: Estimation of the hydrophobic-layer thickness, *J Memb Sci.* 266 (2005) 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.012>.
- [82] C.R. Crick, I.P. Parkin, Water droplet bouncing—a definition for superhydrophobic surfaces, *Chemical Communications.* 47 (2011) 12059–12061. <https://doi.org/10.1039/c1cc14749h>.
- [83] R.-E. Avrămescu, V. Ghica, C. Dinu-Pîrvu, R. Prisada, L. Popa, materials Superhydrophobic Natural and Artificial Surfaces—A Structural Approach, (n.d.). <https://doi.org/10.3390/ma11050866>.
- [84] B. Yi, S. Wang, C. Hou, X. Huang, J. Cui, X. Yao, Dynamic siloxane materials: From molecular engineering to emerging applications, *Chemical Engineering Journal.* 405 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127023>.
- [85] J.J. Li, Z. Mu, C. He, Q. Hu, L.D. Li, J. Cheng, Z.P. Hao, S.Z. Qiao, Promoted and controllable self-assembly of hydrolyzed siloxane and triblock copolymer under organic polyhydroxy acids, *Ind Eng Chem Res.* 48 (2009) 6308–6314. <https://doi.org/10.1021/ie900100g>.
- [86] V. Marcos-Meson, G. Fischer, C. Edvardsen, T.L. Skovhus, A. Michel, Durability of Steel Fibre Reinforced Concrete (SFRC) exposed to acid attack – A literature review, *Constr Build Mater.* 200 (2019) 490–501.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.12.051>.
- [87] R. Kumar, S. Reddy, S. Karthigeyan, R. Punithavathy, K. Karthik, R. Manikandan, The effect of repeated immersion of gypsum cast in sodium hypochlorite and glutaraldehyde on its physical properties: An in vitro study, *J Pharm Bioallied Sci.* 4 (2012) 353. <https://doi.org/10.4103/0975-7406.100270>.
- [88] G.W. Grossman, *Correlation of Laboratory to Natural Weathering*, 2011.
- [89] M. Martínez, S. Rodríguez, J. Rosenbuch, *La industria solar fotovoltaica y fototérmica en México*, 2017.
- [90] A.F. Bais, G. Bernhard, R.L. McKenzie, P.J. Aucamp, P.J. Young, M. Ilyas, P. Jöckel, M. Deushi, Ozone-climate interactions and effects on solar

ultraviolet radiation, *Photochemical and Photobiological Sciences*. 18 (2019) 602–640. <https://doi.org/10.1039/C8PP90059K>.

- [91] J. Teknologi, S. Hanisah, S. Mokhtarruddin, Z. Ahmad, R. Hassan, Z. Ashaari, A CONCEPTUAL REVIEW OF WEATHERING TESTING USING MALAYSIAN TROPICAL TIMBER, 2015. www.jurnalteknologi.utm.my.
- [92] J.S. Kim, A. Girard, S. Jun, J. Lee, S.M. You, Effect of surface roughness on pool boiling heat transfer of water on hydrophobic surfaces, *Int J Heat Mass Transf.* 118 (2018) 802–811. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.10.124>.
- [93] Y. Mao, Q. Huang, B. Meng, K. Zhou, G. Liu, A. Gugliuzza, E. Drioli, W. Jin, Roughness-enhanced hydrophobic graphene oxide membrane for water desalination via membrane distillation, *J Memb Sci.* 611 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118364>.
- [94] H. Mehrer, *Difussion in Solids Fundamentals, Methods, Materials, Difussion-Controlled Processes*, 1st ed., Springer, Münster, 2007.
- [95] S. Kikuchi, N. Koga, H. Seino, S. Ohno, Experimental study and kinetic analysis on sodium oxide-silica reaction, in: *J Nucl Sci Technol*, Taylor and Francis Ltd., 2016: pp. 682–691. <https://doi.org/10.1080/00223131.2015.1121843>.