



Síntesis y caracterización de vitrocerámicos a partir de residuos sólidos inorgánicos industriales

ANABEL ÁLVAREZ MÉNDEZ*, LUIS CARLOS TORRES GONZÁLEZ*

Desde hace tiempo se ha desarrollado en la sociedad una sensibilidad especial hacia todo lo que se relacione con la conservación del medio ambiente, por lo que se han multiplicado de forma considerable las investigaciones sobre el desarrollo de nuevas tecnologías enfocadas a producir menor cantidad de residuos, así como a encontrar soluciones que permitan su reciclado.¹⁻⁷

Al respecto, el proceso vitrocerámico se perfila como una alternativa real y útil para el reciclado de residuos industriales y urbanos. Este método implica la nucleación y cristalización controlada de vidrios especiales a través de tratamientos térmicos diseñados, produciendo materiales con una microestructura densa y de grano fino, lo que les confiere propiedades superiores con respecto al vidrio base.

Por esta razón, el estudio de la velocidad de nucleación a diferentes temperaturas en materiales vítreos tiene importancia científica y tecnológica, especialmente la temperatura a la cual la velocidad de nucleación permite la formación de la máxima cantidad de núcleos. Estos datos son importantes para entender la estabilidad de un vidrio, evitando la formación de núcleos y su crecimiento

subsecuente a cristales, o propiciando, *ex profeso*, su presencia en la preparación de vitrocerámicos.

La técnica clásica comúnmente utilizada para determinar la velocidad de nucleación consiste en calentar el vidrio hasta cierta temperatura por un tiempo determinado, formando así los núcleos. Luego el vidrio se calienta a una temperatura mayor, durante otro periodo en el que los cristales crecen hasta ser detectables por microscopía óptica. La velocidad de nucleación se determina repitiendo el procedimiento a varios tiempos y temperaturas.

Se ha demostrado que la técnica de análisis térmico diferencial (DTA) puede emplearse como un método alternativo para determinar el rango de temperatura de nucleación y la temperatura para nucleación máxima.⁸⁻¹⁰ La ventaja del DTA es que requiere mucho menos tiempo que el requerido por la técnica clásica.^{11,12} Esta técnica y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) son ampliamente utilizadas para el estudio de cinéticas no isotérmicas de cristalización de vidrios. En el DTA, la altu-

* Laboratorio de Investigación del Vidrio, Facultad de Ciencias Químicas, UANL.

ra del pico de cristalización (δT_p) o la temperatura del máximo del pico de cristalización (T_p) se determinan en función de la temperatura de nucleación (T_n), para un tiempo fijo, utilizando un peso de muestra y una velocidad de calentamiento constantes.

En este estudio se ha sintetizado un vidrio de composición tipo piroxeno de la familia MgO-CaO- Al_2O_3 - SiO_2 a partir de tres residuos sólidos inorgánicos industriales de la región, de un alto volumen de generación. Tales residuos son: ceniza volante de CFE, finos de dolomita de la empresa Peñoles y arena fuera de especificaciones del Grupo Materias Primas.

Se ha seleccionado esta composición por varias razones: 1) se ajusta a la composición química de los residuos industriales; 2) se ubica en el centro del campo primario de cristalización de la fase piroxeno del diagrama de fases del sistema MgO-CaO- Al_2O_3 - SiO_2 , correspondiente al corte con contenido constante del 10% de Al_2O_3 , lo cual permitiría la formación de esta fase si existiesen variaciones en la composición química de los residuos, debido a la facilidad de formación de soluciones sólidas en las fases tipo piroxeno; 3) permite la incorporación de una alta cantidad de residuos en la formulación del vidrio de partida (85.9% en peso), lo que conllevaría directamente a retirar del medio ambiente una buena cantidad de éstos, ya que en la actualidad sólo se amontonan a campo abierto en las empresas que los generan; 4) debido a las buenas propiedades de resistencia mecánica y química que exhiben estos materiales.

Metodología

Caracterización de residuos

Los residuos fueron caracterizados por tres diferentes técnicas: su composición química se determinó disolviendo cada residuo ya fuera por fusión con metaborato de litio o por digestión ácida con mezcla de HF y $HClO_4$, para ser analizados posteriormente por espectroscopia de acoplamiento inductivo de plasma (ICP).

Las fases cristalinas presentes se determinaron por difracción de rayos-X en polvos (DRX), utili-

zando un difractor Siemens D5000 con radiación CuK_{α} .

Asimismo, la estabilidad térmica de los residuos se determinó calentándolos a $10^{\circ}C/min$ desde temperatura ambiente hasta $1,300^{\circ}C$, registrando los eventos térmicos en un analizador térmico diferencial simultáneo con un analizador termogravimétrico TA Instruments SDT 2960.

Preparación de vidrios

Se prepararon dos vidrios: uno con base en residuos y otro a partir de reactivos puros, con la composición nominal (% en peso) que se muestra en la tabla I. Uno a partir de ceniza volante de CFE, finos de dolomita de la empresa Peñoles y arena fuera de especificaciones del Grupo Materias Primas; el otro a partir de reactivos químicos. La formulación a partir de residuos fue complementada con $CaCO_3$ grado reactivo, y ambas fueron homogeneizadas moliéndolas por cinco minutos en un molino tipo *shatter box*.

Las mezclas fueron fundidas en un horno eléctrico CM Rapid Temp 1706FL a $1,350^{\circ}C$ por dos horas y media con crisoles de platino-rodio (90-10%), para después vaciarlas y prensarlas en frío sobre placas de acero. Para asegurar la homogeneidad del vidrio así obtenido, éste se molió y se volvió a fundir en las mismas condiciones.

Posteriormente, se comprobó, por difracción de rayos-X en polvos, el estado amorfo inicial del vidrio para los experimentos no isotérmicos en el DTA.

Tabla I. Composición de vidrios tipo piroxeno preparados.

Óxido	Residuos	Reactivos
SiO_2	53.2	55
CaO	24.2	25
MgO	9.7	10
Al_2O_3	9.7	10
Fe_2O_3	1.8	
K_2O	0.8	
TiO_2	0.4	
Na_2O	0.3	

Experimentos no isotérmicos por DTA

Con el objetivo de minimizar la cristalización de tipo superficial en el vidrio, durante los experimentos no isotérmicos se controló el tamaño de partícula a 425-500 μm . El vidrio molido se mantuvo siempre a 110°C hasta antes de realizar los ensayos en el DTA, para asegurar la ausencia de humedad.

Las pruebas se realizaron en un DTA-TG simultáneo TA Instruments SDT 2960 utilizando crisoles de platino, atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 100 mL/min, y alúmina como material de referencia. El peso de la muestra fue de 60±1 mg. Este equipo fue calibrado previamente a los ensayos no isotérmicos con estándares de Sn, Al y Au. Para una estimación del intervalo de temperatura a estudiar, en busca de la temperatura máxima de nucleación, se realizó una corrida exploratoria para conocer la temperatura de transición vítrea T_g y la temperatura de cristalización. Esta corrida se hizo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Para elucidar la temperatura máxima de nucleación se calentó el vidrio de temperatura ambiente a una temperatura entre 710 y 754°C, por dos horas para desarrollar los núcleos, y posteriormente se calentó hasta la temperatura de cristalización. La velocidad de calentamiento de estos experimentos fue de 15°C/min.

Para obtener E_a , ν y n a partir de las ecuaciones de Kissinger,¹³ Bansal¹⁴ y Augis-Bennett,¹⁵ se realizó otra serie de experimentos con diferentes velocidades de calentamiento a 5, 10, 15 y 20°C/min, en 60±1 mg de vidrio, con tamaño de partícula comprendido en el intervalo 425-500 μm .

Finalmente se identificaron las fases cristalinas de los productos cristalizados *in situ* durante los experimentos en DTA por difracción de rayos-X en polvos.

Resultados y discusión

Caracterización de residuos

En la tabla II se muestran los resultados de la caracterización realizada a los residuos utilizados en la formulación del vidrio tipo piroxeno:

Tabla II. Caracterización de residuos.

Residuo	Composición química (% peso)	Fases cristalinas	Estabilidad térmica
Ceniza volante	SiO ₂ , 62.24; Al ₂ O ₃ , 22.86; K ₂ O, 1.26; Na ₂ O, 0.89; CaO, 0.61; MgO, 0.73; TiO ₂ , 0.94; Fe ₂ O ₃ , 4.37; Cr ₂ O ₃ , 0.01; P.P.L., 1.71	Mulita, cuarzo	Alta
Arena	SiO ₂ , 94.43; Al ₂ O ₃ , 2.37; K ₂ O, 1.19; Na ₂ O, 0.36; CaO, 0.24; MgO, 0.06; TiO ₂ , 0.13; Fe ₂ O ₃ , 0.19; Cr ₂ O ₃ , 0.004; P.P.L., 0.53	Cuarzo	Alta, transformación α a β -cuarzo
Dolomita	SiO ₂ , 0.89; CaO, 28.2; MgO, 20.8; Al ₂ O ₃ , 1.25; Fe ₂ O ₃ , 0.16; K ₂ O, 0.05; TiO ₂ , 0.02; P.P.L., 47.7	Dolomita, calcita	Descomposición a 800°C

Experimentos no isotérmicos por DTA

En la figura 1 se muestra la curva de DTA donde puede observarse que el T_g para este vidrio es 729°C. Asimismo, se observa un bien formado pico de cristalización a 1,017°C y lo que podría ser otro pico de cristalización a 897°C.

A partir del valor de T_g obtenido se seleccionó el intervalo de temperaturas a estudiar ($\pm 20^\circ\text{C}$) para encontrar el valor de la temperatura de nucleación máxima para el vidrio tipo piroxeno sintetizado a partir de residuos. Dada la relación entre la temperatura máxima del pico de cristalización, T_p , del DTA y el número de núcleos formados por unidad de volumen, N ,¹⁶

$$\ln N = (mE_a/RT_p) + \text{cte.}$$

la cual muestra que $1/T_p$ es proporcional a N , entonces, el cambio de T_p con la temperatura de nucleación, T_n , se debe primordialmente al cambio de N en el vidrio.

El gráfico de $1/T_p$ vs. T_n para el vitrocerámico tipo piroxeno obtenido a partir de residuos no muestra una sola temperatura máxima de nucleación, debido probablemente a que se carece de una generación consistente de núcleos.

Para el cálculo de la energía de activación de la cristalización, E_a , y el factor de frecuencia, ν , utilizamos la ecuación de Kissinger, modificada por Bansal *et al.*¹⁴

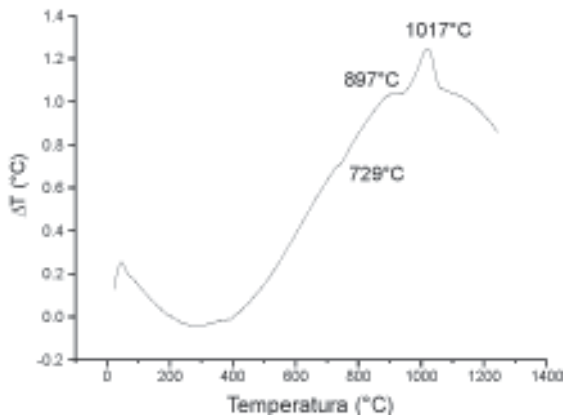


Fig. 1. DTA vidrio piroxeno corrido a 10°C/min.

$$\ln(\phi/T_p^2) = \ln v - \ln(E/R) - E/RT_p$$

De los experimentos realizados para el vitrocerámico tipo piroxeno a diferentes velocidades de calentamiento, ϕ , extraemos el valor de T_p , mostrado en la figura 2.

Posteriormente, de la gráfica $\ln(\phi/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ se obtiene E_a y v , como se muestra en la figura 3.

Para calcular el valor de la constante de Avrami, n , se utilizó la ecuación de Augis-Bennett:¹⁵

$$n = (2.5/\Delta w)(RT_p^2/E_a)$$

donde Δw es el ancho del pico de cristalización a la mitad del máximo. Se midió el valor $\Delta w=56^\circ\text{C}$ en el pico de cristalización para el experimento realizado a 20°C/min, y con el valor calculado previa-

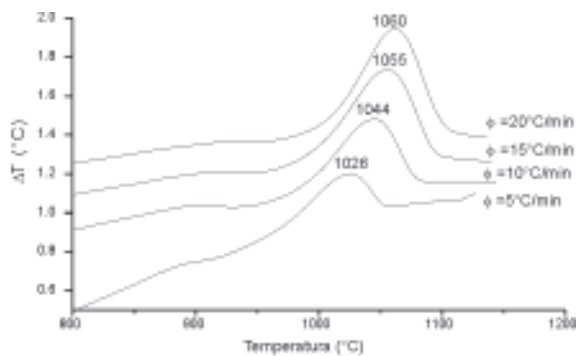


Fig. 2. Curvas de DTA obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento.

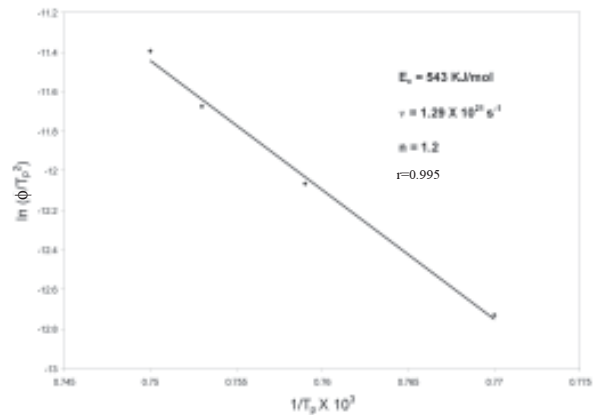


Fig. 3. Cálculo de E_a por el método no isotérmico a partir de la ecuación de Kissinger modificada por Bansal *et al.*¹⁴

mente para E_a , se encuentra que $n=1.2$, lo cual sugiere una cristalización de tipo superficial.

Con el propósito de estudiar el efecto de las impurezas intrínsecamente presentes en los residuos, sobre la cristalización, se preparó la composición básica, pero partiendo de reactivos analíticos.

Básicamente no se encontró diferencia, al menos por difracción de rayos-X, entre la composición preparada a partir de residuos, como para la sintetizada a partir de reactivos analíticos. En la figura 4 se observan los patrones de difracción de rayos-X en polvos para ambos casos. Se identificó la formación de la solución sólida correspondiente a una fase tipo piroxeno, denominada $\text{Ca}(\text{Mg,Fe,Al})(\text{Si,Al})_2\text{O}_6$ diópsido, con aluminio.¹⁷

Las reflexiones de la composición con base en residuos se desplazan ligeramente hacia la dirección de valores decrecientes de 2θ , con respecto a

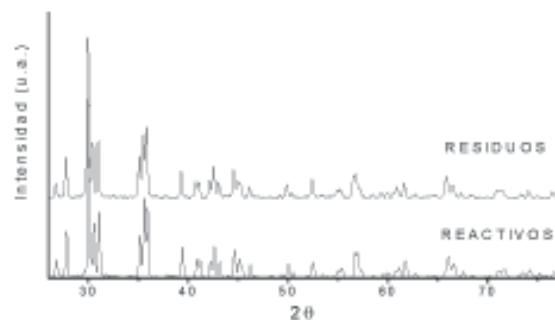


Fig. 4. Patrones de DRX en polvos para vitrocerámicos tipo piroxeno sintetizados a partir de residuos y de reactivos.

las reflexiones de la composición basada en reactivos puros, lo cual sugiere la formación de una solución sólida en la composición a base de residuos.

Conclusiones

Bajo las condiciones experimentales utilizadas no se obtuvo una curva con un máximo de T_n , lo cual podría indicar que por el momento no se cuenta aún con una generación consistente de núcleos. Se obtuvieron los parámetros cinéticos: $E_a = 543$ KJ/mol, $v = 1.29 \times 10^{21} \text{ s}^{-1}$ y $n = 1.2$. Este último valor indica que el mecanismo de cristalización para el vitrocerámico obtenido a partir de residuos es del tipo superficial. El efecto de las impurezas inherentes en los residuos, sobre la cristalización de los vidrios preparados a partir de éstos, se encuentra en estudio.

Resumen

Se propone el método vitrocerámico como una alternativa útil para el reciclado de residuos sólidos inorgánicos industriales de alto volumen de generación producidos en la región noreste de nuestro país. En este método, el control de la velocidad de nucleación y de cristalización es extremadamente importante. En el presente estudio se ha sintetizado un vidrio tipo piroxeno de la familia $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a partir de tres residuos industriales. Se ha determinado la temperatura de nucleación máxima, la energía de activación (E_a) y el parámetro de Avrami (n) por el método no isotérmico, utilizando la técnica de análisis térmico diferencial (DTA). Se ha identificado por difracción de rayos-X en polvos, la fase diópsido con aluminio en muestras de vidrio cristalizado *in situ* durante los experimentos de DTA, la cual corresponde con la zona del diagrama de fases seleccionada para este estudio.

Palabras clave: Vitrocerámicos, Vidrio, Cinética de cristalización.

Abstract

The glass ceramics method is proposed as a useful

alternative to the recycling of inorganic industrial solid wastes of high production Mexico's northern region. With this method, the effective control of the nucleation and crystallization rate is extremely important. In the present study, an $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pyroxene glass has been synthesized from three inorganic solid wastes. The maximum nucleation temperature, the activation energy for crystallization E_a , and the Avrami parameter have been determined by a non-isothermal DTA method. A diopside aluminium phase has been identified by X-ray powder diffraction from glasses crystallized during DTA measurements, which is in close agreement with the selected phase diagram zone for this study.

Keywords: Glass ceramics, Glass, Crystallization kinetics.

Referencias

1. M. Pelino, C. Cantalini, F. Veglio and P.P. Plescia, *Journal of Materials Science*, 29, 2087-2094, 1994.
2. L. Barbieri, T. Manfredini, I. Queralt, J. Ma. Rincón and M. Romero, *Glass Technology*, 38, 165-170, 1997.
3. M.L. Öveçoglu, *Journal of the European Ceramic Society*, 18, 161-168, 1998.
4. A. Kamaranov, G. Taglieri and M. Pelino, *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 3012-3016, 1999.
5. A.V. Gorokhovskiy, V.A. Gorokhovskiy, D.V. Mescheryakov, J. Mendez-Nonel, J.I. Escalante-García, M.I. Pech-Canul and G. Vargas-Gutierrez, *Materials Letters*, 51, 281-284, 2001.
6. A.A. Francis, *Journal of the American Ceramic Society*, 88, 1859-1863, 2005.
7. F. Peng, K. Liang and A. Hu, *Fuel*, 84, 341-346, 2005.
8. C.S. Ray and D.E. Ray, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 439-42, 1990.
9. A. Marota, A. Buri, F. Branda and S. Saiello, «Nucleation and Crystallization of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ Glass-A DTA Study»; p. 146-52 in *Advances in Ceramics*, Vol. 4, *Nucleation and Crystallization in Glasses*. Ed. J.H. Simmons,

- D.R. Uhlmann and G.H. Beall. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1982.
10. X. Xu, J. Li and L. Yao, *J. Shangai Inst. Build. Mater*, 2, 104-109, 1989.
 11. P.F. James, *Phys. Chem. Glasses*, 15, 95-105 (1974).
 12. E. D. Zanotto and A. Galhardi, *J. Non-Cryst. Solids*, 104, 73-80, 1988.
 13. H.E. Kissinger, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, 57, 4, 217-21, 1956.
 14. N.P. Bansal, R.H. Doremus, A.J. Bruce and C.T. Moynihan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66, 4, 233-8, 1983.
 15. J.A. Augis and J.E. Bennett, *J. Therm. Anal.*, 13, 2, 283-92, 1978.
 16. X.J. Xu, C.S. Ray and D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 5, 909-14, 1991.
 17. Tarjeta JCPDS No. 38-0466.

Recepción: 24 de junio de 2005

Aceptación: 10 de noviembre de 2005