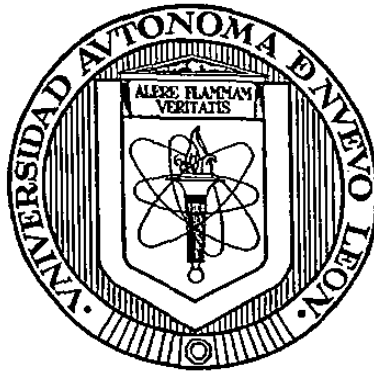


1020160679

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**ESTUDIO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE VITROCERÁMICOS A PARTIR
DE RESIDUOS INDUSTRIALES INORGÁNICOS**

Por

ANABEL ALVAREZ MÉNDEZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN CIENCIAS con Especialidad en
Ingeniería Cerámica**

D i c i e m b r e , 2 0 0 7

1465115



TD
Z5521
FCQ
2007
.A75

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE VITROCERÁMICOS A PARTIR DE
RESIDUOS INDUSTRIALES INORGÁNICOS**

Aprobación de la Tesis:



Dr. Luis Carlos Torres González
Director de Tesis

Evaluador de Tesis

Evaluador de Tesis

Evaluador de Tesis

Evaluador de Tesis

Sub-director de Estudios de Postgrado

RESUMEN

Anabel Alvarez Méndez

Fecha de Graduación: Diciembre 2007

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: ESTUDIO CINÉTICO DE LA FORMACIÓN DE VITROCERÁMICOS A PARTIR DE RESIDUOS INDUSTRIALES INORGÁNICOS.

Número de páginas: 130

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con especialidad en Ingeniería Cerámica.

Área de Estudio: Ciencias de los materiales

Propósito y Método del Estudio: El control de los procesos de la cinética de nucleación y crecimiento cristalino en vidrios, que conduzca a la producción de una gama de materiales con propiedades prometedoras, reviste importancia científica y tecnológica. Por tal motivo, y tratando de aportar un beneficio ecológico a la sociedad, el propósito de este trabajo fue llevar a cabo un estudio de la cinética de cristalización en la síntesis de vitrocerámicos, partiendo de tres residuos industriales inorgánicos de alto nivel de generación en la zona noreste de México. Éste se realizó por análisis térmico diferencial, bajo condiciones no isotérmicas. Los datos se analizaron por los métodos de Ozawa y de Augis-Bennett para calcular el parámetro de Avrami, n , relacionado con el mecanismo dominante de cristalización, y por el método de Kissinger modificado por Bansal y col. para evaluar la energía de activación de la cristalización. Los mecanismos dominantes de cristalización y las microestructuras desarrolladas se caracterizaron por microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (MEB). La evolución de las fases cristalinas se evaluó por difracción de rayos-X en polvos. Las propiedades de los vitrocerámicos sintetizados, tales como resistencia al ataque químico y microdureza Vickers, se determinaron por medio del Procedimiento de Lixiviación Característica de Toxicidad, apéndice I, sección 40 CFR 268 de la EPA y por la norma ASTM E384-89, respectivamente.

Contribuciones y Conclusiones: Durante la síntesis de vitrocerámicos partiendo de residuos industriales, se caracterizó la cinética de cristalización, elucidando parámetros cinéticos y los mecanismos dominantes del proceso de cristalización. Los mecanismos calculados a través del análisis cinético, se confirmaron por MO y MEB. Se logró cambiar el mecanismo de cristalización de superficial a volumétrico con la incorporación de dos agentes nucleantes al vidrio base. Se confirmó que las propiedades de los vitrocerámicos preparados fueron superiores a las del vidrio de partida y comparables a otros estudios, en virtud de las fases cristalinas desarrolladas. Se incorporaron con éxito tres residuos industriales inorgánicos de alto volumen de generación en la zona noreste del país, constituyendo un 85.9% en peso de la masa vitrificable, lo que representaría, de realizarse su producción industrial, retirar del medio ambiente una cantidad importante de dichos residuos. Así, la combinación del proceso vitrocerámico con el reciclaje de residuos industriales representa una solución adecuada al problema del deterioro medio ambiental producido por varias actividades industriales, dándole valor comercial a los residuos.

FIRMA DEL ASESOR:



TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Reciclaje de Residuos Sólidos Industriales	1
1.2 Residuos Utilizados.....	4
1.3 Composición Seleccionada.....	6
1.4 Los Piroxenos.....	6
1.5 Los Materiales Vítreos.....	8
1.5.1 Definición de Vidrio	8
1.5.2 El Diagrama Entalpía/Temperatura.....	9
1.6 Teoría Cinética de la Formación de Vidrio	13
1.6.1 Velocidad de Nucleación	13
1.6.2 Velocidad de Crecimiento Cristalino.....	15
1.7 Los Materiales Vitrocerámicos.....	15
1.7.1 El Proceso Vitrocerámico.....	16
1.8 Antecedentes de Investigaciones sobre Vitrocerámico	18
1.8.1 Historia de los Vitrocerámicos.....	18
1.8.2 Investigaciones sobre Vitrocerámicos a Partir de Residuos	20
1.9 Hipótesis	29
1.10 Objetivos	29

1.10.1	Objetivo General	29
1.10.2	Objetivos Particulares	30
1.11	Relevancia del Trabajo.....	30
2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	31
2.1	Recolección y Muestreo de Residuos Industriales	31
2.2	Caracterización de Residuos	32
2.2.1	Composición Química.....	32
2.2.2	Mineralogía	33
2.2.3	Estabilidad Térmica	34
2.3	Preparación del Vidrio.....	35
2.4	Cinética de Cristalización Total por DTA/DSC	36
2.4.1	Modelo Termoanalítico.....	38
2.4.1.1	Cristalización Isotérmica.....	38
2.4.1.2	Cristalización no Isotérmica	40
2.4.2	Elucidación de Parámetros Cinéticos y Parámetro de Avrami .	43
2.4.3	Método de Ray y Day para Determinación de Curvas de Nucleación.....	44
2.4.4	Curva de Nucleación Máxima.....	45
2.4.5	Efecto del Tamaño de Partícula.....	45
2.4.6	Efecto de Cr ₂ O ₃ y Sb ₂ O ₃ sobre la Cristalización	46
2.5	Síntesis y Caracterización de Vitrocerámicos	47
2.5.1	Síntesis de Vitrocerámicos.....	47
2.5.2	Difracción de Rayos-X.....	47

2.5.3	Microscopía Óptica	48
2.5.4	Microscopía Electrónica	48
2.5.4.1	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	48
2.5.4.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	49
2.5.5	Resistencia al Ataque Químico	50
2.5.6	Resistencia Mecánica	51
:		
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
3.1	Caracterización de Residuos	54
3.1.1	Composición Química.....	54
3.1.2	Mineralogía	54
3.1.3	Estabilidad Térmica	56
3.2	Síntesis y Caracterización del Vidrio de Partida.....	56
3.3	Cinética de Cristalización Total por DTA.....	59
3.3.1	Experimentos no Isotérmicos por DTA.....	59
3.3.1.1	Vidrio sin Agente Nucleante	59
3.3.1.1.1	Efecto del Tamaño de Partícula en Vidrio sin Agentes Nucleantes	61
3.3.1.1.2	Elucidación de Parámetros Cinéticos y Parámetro de Avrami	63
3.3.1.2	Vidrios con Agentes Nucleantes	65
3.3.1.2.1	Vidrio con Cr ₂ O ₃ como Agente Nucleante ..	66
3.3.1.2.1.1	Curva de Nucleación Máxima ..	73
3.3.1.2.2	Vidrio con Sb ₂ O ₃ como Agente Nucleante .	74

3.4	Síntesis y Caracterización de Vitrocerámicos	80
3.4.1	Síntesis de Vitrocerámicos.....	80
3.4.1.1	Vidrio con Cr ₂ O ₃	80
3.4.1.2	Vidrio con Sb ₂ O ₃	80
3.4.2	Difracción de Rayos-X en polvos	80
3.4.2.1	Vidrio con Cr ₂ O ₃	80
3.4.2.2	Vidrio con Sb ₂ O ₃	85
3.4.3	Microscopía Óptica	85
3.4.3.1	Vidrio sin Agente Nucleante.....	85
3.4.3.2	Vidrio con Cr ₂ O ₃	87
3.4.3.3	Vidrio con Sb ₂ O ₃	89
3.4.4	Microscopía Electrónica	90
3.4.4.1	MEB de Vidrio sin Agentes Nucleantes	90
3.4.4.2	Vidrio con Cr ₂ O ₃	91
3.4.4.3	Vidrio con Sb ₂ O ₃	94
3.4.5	TEM de Vidrio con Cr ₂ O ₃	95
3.4.6	Resistencia al Ataque Químico del Vidrio con Cr ₂ O ₃	95
3.4.7	Resistencia Mecánica del Vidrio con Cr ₂ O ₃	98
4.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	100
	BIBLIOGRAFÍA.....	105
	APÉNDICES	114

APÉNDICE A.- DIFRACCIÓN DE RAYOS-X EN POLVOS Y ANÁLISIS TÉRMICOS DIFERENCIALES/TERMOGRAVIMÉTRICOS SIMULTÁNEOS DE LOS RESIDUOS UTILIZADOS.....	115
APÉNDICE B.- CURVAS DE DTA PARA VIDRIO TIPO PIROXENO SIN AGENTES NUCLEANTES A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO Y TAMAÑOS DE PARTÍCULA	119
APÉNDICE C.- CURVAS DE DTA PARA VIDRIO TIPO PIROXENO CON 0.5% EN PESO DE Cr_2O_3 A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO Y TAMAÑOS DE PARTÍCULA	122
APÉNDICE D.- CURVAS DE DTA PARA VIDRIO TIPO PIROXENO CON 2% EN PESO DE Sb_2O_3 A DIFERENTES VELOCIDADES DE CALENTAMIENTO Y TAMAÑOS DE PARTÍCULA	125

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Composición Química de Residuos Utilizados, Base Óxidos	55
II. Fases Cristalinas Presentes en Residuos Utilizados.....	55
III. Estabilidad Térmica de los Residuos hasta 1200°C.....	56
IV. Parámetros Cinéticos de Vidrio Basado en Residuos, sin Agente Nucleante.....	64
V. Parámetros Cinéticos de Vidrio Basado en Residuos con 0.5% de Cr ₂ O ₃	72
VI. Parámetros Cinéticos de Vidrio Basado en Residuos con 2% de Sb ₂ O ₃ .	78
VII. Pérdida de Peso de Vidrios y Vitrocerámicos por 24 h en HCl y Na ₂ CO ₃ a 95°C	97
VIII. Microdureza Vickers de Vidrio de Partida y de Vitrocerámico.....	99

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Estructura de los piroxenos, SiO_3	7
2. Efecto de la temperatura sobre la entalpía de un fundido formador de vidrio.....	10
3. Variación de la velocidad de crecimiento cristalino, u , y de la velocidad de nucleación, I , con la temperatura, T	14
4. Tratamiento térmico en un proceso vitrocerámico.....	17
5. Exoterma típica de cristalización mostrando el método para calcular la fracción de volumen cristalizada, α_1 , en el tiempo t_1	40
6. Método para calcular el exponente de Avrami, n , utilizando una exoterma de cristalización de DTA/DSC.....	43
7. Composición seleccionada en el sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, con contenido constante del 10% de Al_2O_3	57
8. Vidrio de partida.....	57
9. Difractograma del vidrio de partida mostrando patrón amorfo característico.....	58
10. Termograma del vidrio de partida mostrando transición vítrea característica.....	58

11.	Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento de vidrio sin agente nucleante, con tamaño de partícula de 45 μm	60
12.	Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento de vidrio sin agente nucleante, con tamaño de partícula de 462 μm	60
13.	Exotermas de DTA para diferentes tamaños de partícula de vidrio sin agente nucleante, obtenidas a una velocidad de calentamiento de $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	62
14.	Gráficas de Kissinger para vidrio piroxeno sin agente nucleante para diferentes tamaños de partícula, a velocidades de calentamiento entre 5 y $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ($n=m=1$)	63
15.	Determinación de la cantidad óptima de Cr_2O_3 usada como agente nucleante	66
16.	Exotermas de DTA a diferentes tamaños de partícula, para vidrio con 0.5% de Cr_2O_3 , obtenidas a una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	67
17.	Exotermas de DTA a diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 , obtenidas a un tamaño de partícula de 462 μm	68
18.	Exotermas de DTA a diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 , obtenidas a un tamaño de partícula de 780 μm	68
19.	Gráficas de Kissinger a diferentes tamaños de partícula para la primera exoterma de vidrio piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 , obtenidas a velocidades entre 5 y $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	70
20.	Gráficas de Kissinger a diferentes tamaños de partícula para la segunda exoterma de vidrio piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3 , obtenidas a velocidades entre 5 y $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	70
21.	Curva de nucleación máxima para vidrio piroxeno con 0.5% de Cr_2O_3	73

22.	Determinación de la cantidad óptima de Sb_2O_3 usada como agente nucleante.....	74
23.	Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , obtenidas a un tamaño de partícula de 462 μm	75
24.	Exotermas de DTA para diferentes velocidades de calentamiento para vidrio piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , obtenidas a un tamaño de partícula de 780 μm	76
25.	Exotermas de DTA para diferentes tamaños de partícula de vidrio piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , obtenidas a una velocidad de calentamiento de $15^{\circ}Cmin^{-1}$	76
26.	Gráficas de Kissinger a diferentes tamaños de partícula para vidrio piroxeno con 2% de Sb_2O_3 , obtenidas a velocidades entre 5 y $25^{\circ}Cmin^{-1}$	77
27.	Difractograma de vitrocerámico obtenido a $750^{\circ}C$ por 1 h y $1078^{\circ}C$ por 0.5 h	81
28.	Evolución estructural de vitrocerámicos obtenidos a $750^{\circ}C$ por 1 h y a $976^{\circ}C$ por diferentes tiempos a la temperatura de cristalización. W=Wollastonita, D=Diópsido.....	83
29.	Evolución estructural de vitrocerámicos obtenidos a $750^{\circ}C$ por 1 h y a $1078^{\circ}C$ por diferentes tiempos a la temperatura de cristalización. A=Anortita, W=Wollastonita, D=Diópsido	84
30.	Difractograma de vitrocerámico obtenido a $760^{\circ}C$ por 2 h y $1074^{\circ}C$ por 0.5 h	85
31.	Micrografías de monolitos de vidrio tipo piroxeno tratados térmicamente a $725^{\circ}C$ por 1 h y a $1054^{\circ}C$ por diferentes tiempos de cristalización ...	86
32.	Detalle de micrografía de vidrio tipo piroxeno tratada térmicamente a $725^{\circ}C$ por 1 h y a $1054^{\circ}C$ por 30 min.....	86

33.	Micrografía de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ tratada térmicamente a 750°C por 1.5 h y a 976°C por 1 h, mostrando cristales en forma de estrella de tamaño moderado, embebidos en una matriz vítrea	88
34.	Micrografía de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ tratada térmicamente a 680°C por 5 h y a 924°C por 20 minutos, mostrando cristales de 3-5 micrones embebidos en una matriz vítrea	88
35.	Micrografía de vidrio tipo piroxeno con 2% de Sb ₂ O ₃ tratada térmicamente a 760°C por 2 h y a 1074°C por 0.5 h	89
36.	Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno sin agente nucleante tratada térmicamente a 725°C por 2 h y a 1059°C por 1 h, mostrando cristales aciculares que crecen desde la superficie hacia el centro del monolito	90
37.	Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ tratado térmicamente a 700°C por 5 h y a 920°C por 20 minutos, mostrando separación de fases	91
38.	Espectro EDS de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ tratado térmicamente a 700°C por 5 h y a 920°C por 20 minutos, mostrando su composición.....	92
39.	Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ tratado térmicamente a 750°C por 2 h y a 1078°C por 1 h, mostrando una microestructura densa.....	93
40.	Micrografía MEB de vidrio tipo piroxeno con 2% de Sb ₂ O ₃ tratado térmicamente a 760°C por 2 h y a 1074°C por 0.5 h, mostrando microestructura densa.....	94
41.	Micrografía de TEM de vidrio tipo piroxeno con 0.5% de Cr ₂ O ₃ , tratada térmicamente a 750°C por 1 h y a 1078°C por 0.5 h. La barra representa 100 nanómetros.....	95

42.	Pérdida de peso respecto al tiempo para vidrio de partida y vitrocerámico, en HCl al 5% a $95 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$	96
43.	Pérdida de peso respecto al tiempo para vidrio de partida y vitrocerámico, en Na_2CO_3 0.02 N a $95 \pm 0.6^{\circ}\text{C}$	96
44.	Micrografía de vidrio tipo piroxeno mostrando huella característica de indentación y parámetro α	98