

# **1. INTRODUCCIÓN.**

## **1.1 GENERALIDADES.**

Desde el principio, nuestro planeta ha sido sometido al impacto de agentes contaminantes que han modificado su entorno ambiental.

Por su origen, los contaminantes se dividen en naturales y antropogénicos. Los contaminantes naturales emergen de la misma naturaleza: volcanismo, inundaciones, etc. Los contaminantes antropogénicos proceden del quehacer humano.

## **1.2 ANTECEDENTES.**

Desde los tiempos más remotos (1), nuestros ancestros fabricaron ladrillos, según lo demuestran las excavaciones arqueológicas realizadas en diversas regiones del mundo : un adobe localizado en los cimientos de la ciudad de Jericó, cerca del Mar Muerto, con una antigüedad cercana de 10000 años, tiene huellas visibles de un dedo pulgar. En la ciudad de Kalibagan, en el valle del río Indus se encontró un ladrillo de 5000 años. En una tumba excavada en una peña, al oeste del Valle de los Reyes, se narra una escena relacionada con la fabricación de ladrillos utilizando obreros de tez blanca, probablemente judíos.

De acuerdo con la narración bíblica, el pueblo judío estaba formado por pastores, no acostumbrado a este trabajo fabril, y que es mencionado en Exodo 1,13-14 : "Los egipcios esclavizaron tiránicamente a los israelitas y amargaron sus vidas con duros trabajos de arcilla y adobes" -la descripción

descripción jeroglífica corresponde al período del faraón Ramsés II, 1301-1234 A.C. (2).

La fabricación de azulejos y ladrillos (soportes vidriados), continuó avanzando a través del tiempo y las diferentes civilizaciones del medio y lejano oriente, las culturas griega y romana, edad media hasta los tiempos modernos, (en Inglaterra se le dio un gran impulso a consecuencia del gran incendio que destruyó a la ciudad de Londres durante el invierno de 1666, donde fueron consumidas por el fuego sus construcciones de madera, en pocos años Londres se transformó en una ciudad de ladrillos).

Con el desarrollo de los centros urbanos se incrementó la producción ladrillera al igual que otros tipos de industrias y que actualmente han incrementado el impacto antropogénico (3).

Solamente el mercado americano consumió 72.18 millones de m<sup>2</sup> de soportes cerámicos vidriados en el año de 1995, Tabla 1.1 (3). Los soportes cerámicos vidriados con mayor impacto ambiental son el azulejo y la baldosa, debido a que durante su producción se eliminan residuos (4).

| PAÍS         | MILLONES M <sup>2</sup> |
|--------------|-------------------------|
| Italia       | 25.36                   |
| México       | 16.26                   |
| España       | 13.57                   |
| Brasil       | 5.76                    |
| Venezuela    | 2.32                    |
| Otros        | 8.92                    |
| <b>Total</b> | <b>72.18</b>            |

*Tabla 1.1* Producción internacional de soportes cerámicos vidriados consumidos por el mercado americano durante el año de 1995.

El distrito italiano de Sassulo, dispone de 19500 toneladas de lodo cerámico cada año (5).

El distrito italiano de Sassulo, dispone de 19500 toneladas de lodo cerámico cada año (5).

Los vertidos de las esmalterías contienen aproximadamente el 10% del material usado en el proceso (6).

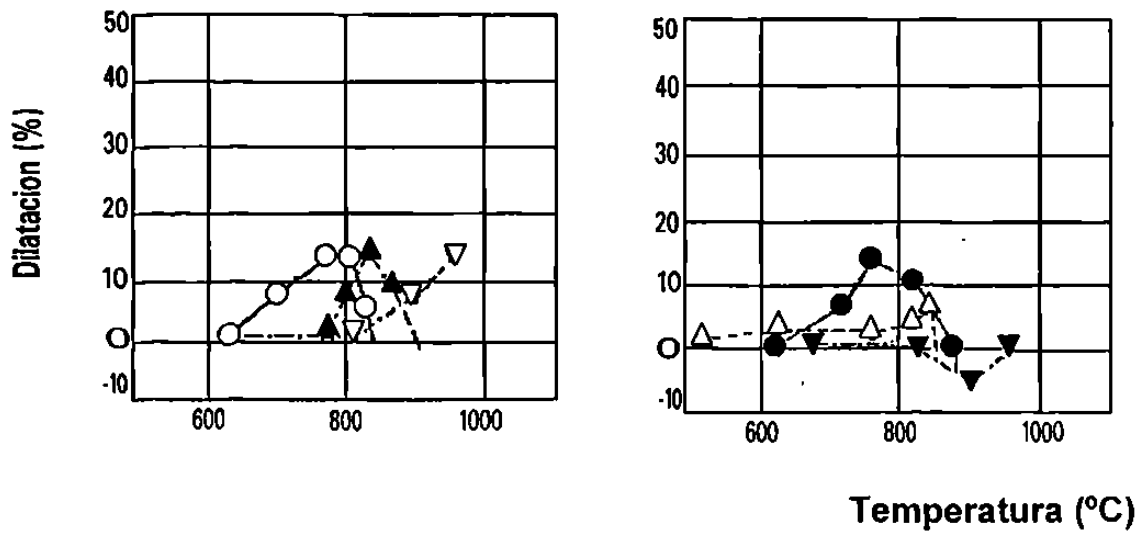
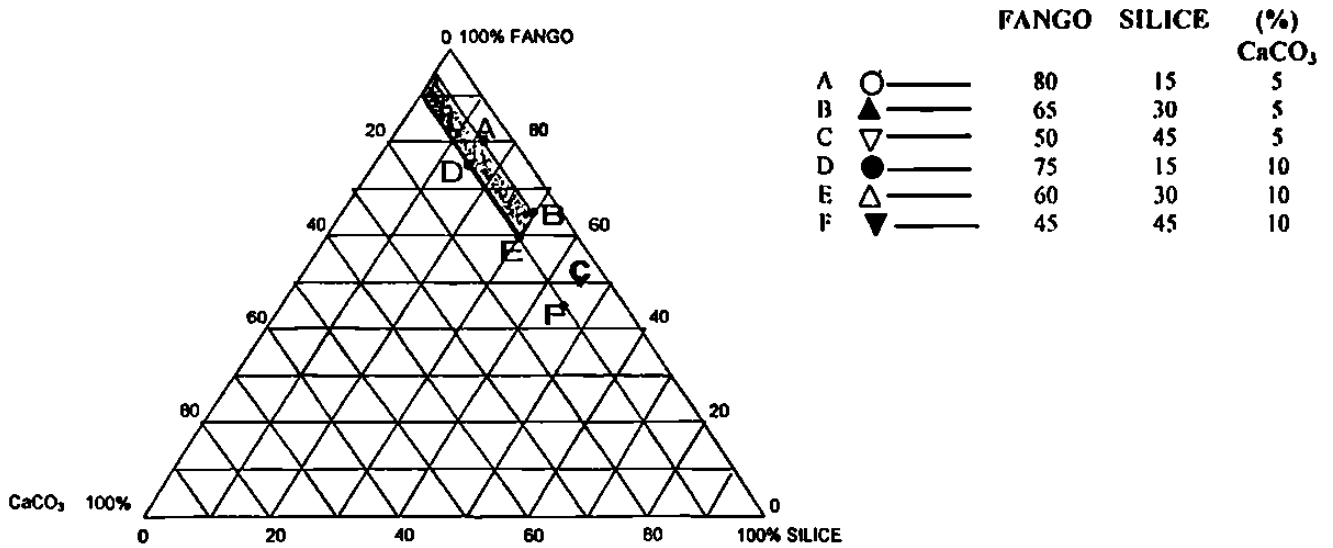
El reciclado de los lodos cerámicos, es una alternativa recomendable para reducir la contaminación ambiental (7).

La adición de materiales residuales no es una novedad, porque en la manufactura de los adobes (del árabe attob), desde los tiempos inmemoriales se han utilizado residuos vegetales del trigo, arroz y otras gramíneas (8).

El sintetizado del producto, a partir de un material residual proveniente de los lavados aplicados a una arena sílica, destinada a la industria metalúrgica, cumplió con las especificaciones de los azulejos rumanos, según su estándar 9405-80 (9).

Se han realizado estudios reológicos, de compactación y de fundencia de pastas rojas y blancas, que tenían como aditivos lodos cerámicos y en ellas no se alteró, ni el comportamiento reológico de la barbotina, ni el defecto llamado corazón negro, aunque sí hubo disminución de la porosidad (10).

Se han efectuado ensayos (11), con mezclas de lodo cerámico, cuarzo y calcita, (para determinar su fusibilidad y coeficiente de dilatación) -se determinó que el lodo usado era refractario (Figura 1.1).



**Figura 1.1** Diagrama de dilatación-temperatura, para varias mezclas de lodo cerámico, cuarzo y calcita reportado por Tenaglia, Palmorani y Timellini)

En mezclas donde se utilizó arcilla en lugar de cuarzo, la arcilla a un 30% de composición, actúa como un fundente y permite una buena dilatación (Figura 1.2).

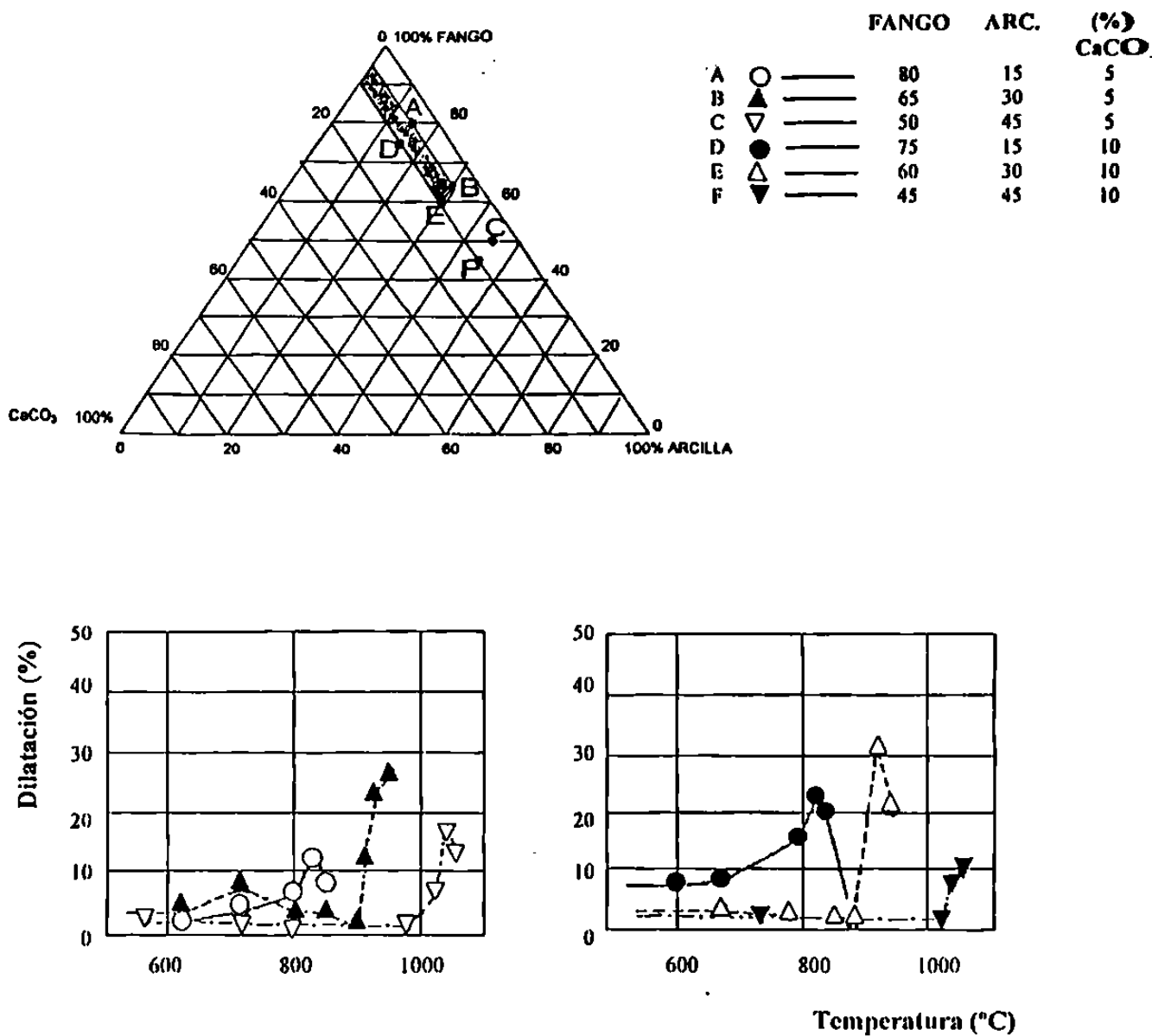


Figura 1.2 Diagramas de dilatación-temperatura, para varias mezclas de lodo cerámico, arcilla y calcita (reportado por Tenaglia, Palmorani y Timellini)

En todos estos experimentos, los resultados han sido específicos para cada uno en particular, ya que el lodo cerámico es un material residual, con una composición variable en arcillas, fundentes, fritas, pigmentos, aditivos, etc.

Sin embargo, su composición química es bastante similar a la composición del soporte.

De acuerdo con un estudio realizado en un soporte esmaltado, se tiene de minerales arcillosos 20 %, de llenadores 40% y de fundentes 40%, aproximadamente.

En el caso de un soporte no esmaltado, se tienen las siguientes composiciones : minerales arcillosos 15%, de llenadores 45% y de fundentes 40%, aproximadamente.

Por tanto, ambos se pueden definir como materiales silico-aluminosos con cantidades variables de metales pesados, alcalino y alcalinotérreos.

Actualmente, los países más industrializados cuentan con normas específicas para caracterizar los lodos cerámicos. Por ejemplo, la legislación alemana (18), indica los procedimientos para el estudio del agua, las aguas de vertido y los lodos, (en el apartado s-4, se refiere a los lodos : su aspecto externo, olor, contenido de agua, residuo seco, características de la suspensión de lodo cerámico-agua destilada, en cuanto a pH, residuo salino, conductividad electrónica (ms), concentración de aniones : cloruros, sulfatos, fosfatos y concentración de cationes : calcio, hierro, metales pesados, mg/l).

Los estándares americanos cuentan con la información respectiva en la serie de publicaciones editada por la Sociedad Americana de Ensayo de Materiales, ASTM, parte No. 13.

Con respecto a la legislación mexicana, este tipo de residuos quedan definidos en la reglamentación de la Ley General de Equilibrio Ecológico y de Protección Ambiental, que son editadas por el Diario Oficial de la Federación.

En este caso, se consultaron las normas que aparecieron en el diario del 22 de Octubre de 1993, tercera sección, que define a los residuos según la clasificación "CRETIB" : Corrosivo, Reactivo, Explosivo, Tóxico al medio ambiente, Inflamable, Biológico infeccioso (Tablas 1.2-4) en cuanto a las concentraciones del lixiviado que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al medio ambiente.

| CARACTERÍSTICAS       |   | NO. DE SEDESOL   |
|-----------------------|---|--|
| Corrosividad          | C | P 01   |
| Reactividad           | R | P 02 /   |
| Explosividad          | E | P 03   |
| Toxicidad al ambiente | T | El correspondiente al contaminante tóxico según las Tablas 5, 6 y 7. |
| Inflamabilidad        | I | P 04   |
| Biológico infeccioso  | B | P 05   |

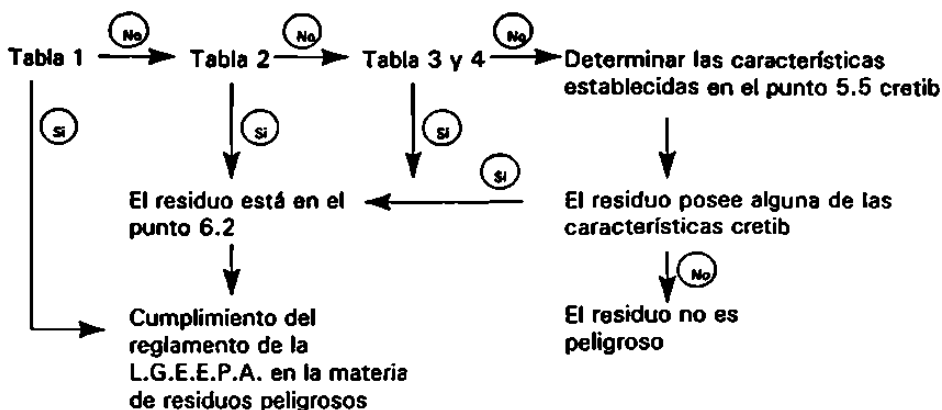
El Diario Oficial de la Federación. Secretaría de Desarrollo Social. Normas oficiales mexicanas en materia de protección ambiental, (1993). Viernes 22 de Octubre. Tercera sección, pág. 4.

*Tabla 1.2* Clasificación de la designación de los residuos.

**EL RESIDUO SE ENCUENTRA EN:**

Giro del responsable:

Residuos generados:



**NORMA OFICIAL MEXICANA: NOM. CRP-001-ECOL/93.**

**Tabla 1.3** Diagrama de flujo para la identificación de residuos peligrosos. (L.G.E.E.P.A. = La Ley del Equilibrio Ecológico y de Protección al Ambiente).

| CONSTITUYENTES INORGÁNICOS | CONCENTRACIÓN MÁXIMA PERMITIDA, MG/L |
|----------------------------|--------------------------------------|
| Arsénico                   | 5.0                                  |
| Bario                      | 100.0                                |
| Cadmio                     | 1.0                                  |
| Cromo hexavalente          | 5.0                                  |
| Níquel                     | 5.0                                  |
| Mercurio                   | 0.2                                  |
| Plata                      | 5.0                                  |
| Plomo                      | 5.0                                  |
| Selenio                    | 1.0                                  |

El Diario Oficial de la Federación. Secretaría de Desarrollo Social. Normas oficiales mexicanas en materia de protección ambiental, (1993). Viernes 22 de Octubre. Tercera sección, pág. 29.

**Tabla 1.4** Características del lixiviado, por extracción que hacen peligroso a un residuo por su toxicidad al ambiente.



### **1.3 OBJETIVO DEL ESTUDIO.**

En base hasta lo aquí descrito, se generó la siguiente determinación de los diagramas de cocción de un soporte cerámico al cual se le adicionó un lodo cerámico.

## **2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**

### **2.1 INSTRUMENTOS Y EQUIPOS.**

- Analizador de tamaño de partícula por rayos-X, Micromeritics.
- Analizador termodiferencial, Dupont.
- Analizador termogravimétrico, Dupont.
- Difractómetro Siemens D-5000 con radiación Cu  $k_{\alpha 1}$ .
- Dilatómetro 1000°C, Orton.
- Espectrofotómetro de absorción atómica, Varian.
- Estufa de secado 200°C.
- Flexómetro 600 newtons, Netzsch.
- Horno de gradiente 1340°C, Lab-therm.
- Horno de rodillos 1150°C, Sassoiese.
- Microscopio electrónico de barrido, Carl Zeiss.
- Molinos con bolas de alúmina.
- Prensa manual 22.5 toneladas métricas, Carver.

### **2.2 DESCRIPCIÓN GENERAL DE LAS TÉCNICAS USADAS PARA LA CARACTERIZACIÓN Y SUS CORRESPONDIENTES EQUIPOS:**

#### **a) ANALIZADOR DE TAMAÑO DE PARTÍCULA POR RAYOS X.**

Este equipo utiliza la radiación x para detectar la concentración de partículas dispersas convenientemente en un medio. Se basa en la ley de Stokes, sobre la velocidad de caída libre de las partículas que es proporcional a su diámetro.

Su fórmula es :

$$D = \left[ \frac{18 \eta}{(\rho - \rho_0) g} \right]^{1/2} \left[ \frac{h}{t} \right]^{1/2}$$

donde : D = diámetro, cm.

$\eta$  = viscosidad del líquido, poise.

h = altura de la caída de la partícula, cm.

$\rho$  = densidad de la muestra, g/cm<sup>3</sup>.

$\rho_0$  = densidad del líquido, g/cm<sup>3</sup>.

g = aceleración de la gravedad, 980 cm/s<sup>2</sup>.

T = tiempo de sedimentación, s.

El equipo consta fundamentalmente de una parte analizadora y de una computadora.

El analizador consta de las siguientes partes : una cámara con agitación magnética donde se introduce la suspensión del material a analizar, una sistema de tubería flexible, dos pequeñas bombas peristálticas encargadas de conducir la suspensión a través de las tuberías hacia la celda o bien al recipiente colector de residuos, una celda dotada de dos ventanillas de plástico transparente, una fuente de radiación X y un detector de la radiación no absorbida por las partículas de la suspensión.

El equipo posee además un control de temperatura, ya que este parámetro afecta la densidad del fluido usado como dispersante de la muestra.

La radiación atraviesa la suspensión y el detector mide su concentración en intervalos de tiempo que corresponden a rangos de diámetro de partícula.

La operación es automática y computarizada, solamente requiere del valor de la densidad real de la muestra.

El equipo nos reporta las gráficas de la distribución granulométrica en función del porcentaje de finos contra el diámetro de la partícula.

Además nos informa tabularmente de dicha distribución y del tamaño promedio de partícula.

La muestra se molturó en un molino con bolas de alúmina y se tamizó por malla 100, (150  $\mu$ m). Posteriormente se desecó en una estufa hasta peso constante y se le evaluó su densidad real mediante el método picnométrico.

El método picnométrico se basa en el principio de Arquímedes que postula lo siguiente : "todo cuerpo inmerso en el seno de un líquido desplaza un volumen de fluido equivalente a su peso".

Se aplicó la siguiente fórmula :

$$D = \frac{W - P}{(W_1 - P) - (W_2 - W)}$$

Donde :  
D = densidad de la muestra.  
W = peso del picnómetro con la muestra.  
P = peso del picnómetro.  
W<sub>1</sub> = peso del picnómetro con agua o solvente  
W<sub>2</sub> = peso del picnómetro con agua más la muestra

Después se pesaron 3 g de la muestra y se colocaron en un vaso de precipitado, donde se añadieron 30 ml de una solución defloculante (hexametáfosfato de sodio al 0.05%) y usando una barra magnética se le imprimió agitación en una placa de magneto calefactora hasta la completa dispersión de la muestra. En seguida se vació esta suspensión en una cámara que tiene el equipo, al cabo de 20 minutos se obtuvo la información respecto al tamaño promedio de partícula y la curva de distribución granulométrica.

**b) ANALIZADOR TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA).**

Es un equipo que detecta los cambios energéticos que ocurren en los materiales por efecto térmico.

El equipo mide la fuerza electromotriz desarrollada por el material con respecto a otro material considerado inerte, en ese rango de temperatura, esta función la realiza mediante dos termopares unidos respectivamente a cada material : la muestra y el material usado como referencia.

La fuerza electromotriz se origina por los cambios energéticos que ocurren en la muestra durante su calentamiento. Si el calentamiento del material produce una reacción calórica, la reacción se denomina exotérmica y por el contrario, la absorción de calor se llama reacción endotérmica.

Estos cambio energéticos son graficados en una escala x-y, donde la escala horizontal nos reporta la temperatura a la cual ocurrió la reacción y la escala vertical corresponde a los cambios de potencial (mV) a esas temperaturas.

El analizador consta básicamente de un horno, dos termopares, dos contenedores para los materiales : la muestra y la alúmina (que es el material inerte). Posee además un milivoltímetro y un galvanómetro, que detectan respectivamente la diferencia de potencial y la cantidad de corriente generada en esos eventos térmicos.

Se colocó la muestra en una cantidad aproximada a 80 mg, finamente molida, en su respectivo contenedor y se fijaron las siguientes parámetros : velocidad de calentamiento =  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , con una atmósfera de aire a un flujo de 0.2 lb/min, se utilizó como contenedor un crisol de platino.

**c) ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO.**

Es un equipo que mide los cambios máxicos de un material al ser sometido a un efecto térmico.

Este analizador consiste esencialmente en un horno y una balanza, la balanza posee una pequeña canastilla que se introduce en el horno.

El horno opera a velocidades programadas, usualmente de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , y puede utilizar diferentes atmósferas : aire, oxígeno, nitrógeno, etc.

Los cambios térmicos y máxicos se registran en una gráfica  $x-y$ .

Se introdujo en la canastilla aproximadamente 35 mg de muestra finamente molida. Sus parámetros de análisis fueron : velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , potencial de 20 mV/cm utilizando una atmósfera de aire

d) **DIFRACTÓMETRO DE TRANSMISIÓN CON RADIACIÓN  $Cu\ \chi_{\alpha 1}$**

Este equipo es completamente automático y se basa en la difracción por transmisión indicada en la Ley de Bragg.

$$\lambda = 2d \text{ Sen } \theta$$

donde :  $\lambda$  = longitud de onda.

$d$  = distancia interplanar

$\theta$  = ángulo de difracción

A partir de las posiciones e intensidades de las líneas de difracción se pueden determinar el tipo y el tamaño de celda unitaria, así como las posiciones relativas de los átomos en el enrejado cristalino.

Consiste básicamente en las siguientes partes :

i) **Emisor de radiación X.**

Es un tubo de vacío (Figura 2.1), que contiene dos electrodos, que están sujetos a una diferencia de potencial del orden de 30 a 50 kV.

Forma parte del cátodo un filamento de tungsteno, que al calentarse con una corriente de 3 A, produce un haz de electrones. Este haz de electrones son confinados a una estrecha zona de impacto en la superficie del ánodo, por que están sometidos a la repulsión catódica del mismo cátodo, mediante la proyección superficial envolvente del mismo, evita su dispersión. La superficie (ánodo de cobre) impactada por los electrones, genera la radiación X.

Esta radiación escapa del tubo a través de dos o más ventanillas de berilio que están selladas y son transparentes a la radiación.

*ii) Sistema de enfriamiento.*

Que previene el sobrecalentamiento del ánodo.

*iii) Registro de radiación.*

Mediante un convertidor, la radiación X, es transformada en corriente eléctrica pulsátil. El número de pulsos por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de radiación.

Este registro a su vez, se conecta a un instrumento electrónico que lo va posicionando en diferentes intervalos angulares tan pequeños como  $0.01^\circ$  sobre la muestra ; hasta que finalmente, se obtiene una curva de la intensidad pulsátil contra la medida angular,  $2\theta$ .

*iv) Estabilizadores de voltaje.*

Es requisito fundamental, que siempre se mantenga constante el voltaje, variaciones del mismo ocasionarían cambios en la intensidad de las líneas de difracción obtenidas.

En el difractómetro automático, el registro de las líneas de difracción es secuencial, por lo que la intensidad puede variar.

En el difractómetro Siemens tenemos las siguientes ventajas :

- a) Cambio automático de la muestra.
- b) Búsqueda programada por etapas.
- c) Cambio rápido de una posición a otra.
- d) Conteo preciso en cada posición.
- e) Control del registrador.
- f) Búsqueda en cualquier rango de  $2\theta$ .



- g) Registro simultáneo de la intensidad de la difracción y su ángulo respectivo.
- h) Cuantificación de la intensidad de las líneas de difracción en una sola operación.

Como este equipo está computarizado, posee además programas que permiten la indexación de las celdas unitarias, identificación de cada parte del patrón obtenido, sus parámetros cristalográficos, índices de Miller, etc.

Se pesaron aproximadamente 1 g de la muestra, que previamente se molió en un mortero de ágata, se tamizó por la malla 325, (45 micras), se colocó dentro de un pequeño contenedor de acero, sus dimensiones externas son : diámetro de 5 cm y 0.5 cm de grosor. La cavidad interna donde reposa la muestra levemente compactada es de 2 cm de diámetro y 1 mm de profundidad.

El filtro utilizado fue de níquel, las medidas angulares fueron desde 5° hasta 90°, la longitud de onda promedio fue de 1.5418 Å, el tiempo de exposición fue de 40 minutos.

**e) DILATÓMETRO ORTON EK-2.**

En este equipo se determinan los cambios dimensionales que ocurren en los materiales por efecto del calor.

Fórmula aplicada :

$$CE \left|_{T_1}^{T_2} = \frac{0.01 P}{T_2 - T_1}$$

P = porcentaje de expansión térmica desde la temperatura  $T_1$  a la temperatura  $T_2$ .

$$= \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 + A$$

$$\Delta L = L_2 - L_1$$

A = factor de corrección del aparato.

$$T_2 > T_1 > T_0$$

$L_0$  = longitud de la muestra a  $T_0$ .

$L_1$  = longitud de la muestra a  $T_1$ .

$L_2$  = longitud de la muestra a  $T_2$ .

El dilatómetro consta esencialmente de las siguientes partes: el horno, el portamuestras, el termopar y el graficador.

- i) El horno es calentado eléctricamente hasta la temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  y puede operar a diferentes ciclos de calentamiento.
- ii) El portamuestras está fabricado en cuarzo y lleva adicionado un émbolo o pistón también de cuarzo, con una superficie perfectamente pulida en los puntos de contacto con la muestra,
- iii) El termopar es de chromel-alumel.
- iv) El graficador es una escala  $xy$ , en la escala  $x$ , son transferidas las señales térmicas que originalmente están en unidades eléctricas,  $\text{mV}$ , y que son enviadas por el termopar, en la escala  $y$  son registrados los cambios dimensionales que sufre la muestra mediante un amplificador electromecánico que es capaz de registrar medidas de  $\pm 0.003 \text{ mm}$ .

A la muestra sujeta a estudio, se le adicionó agua suficiente para formar un material pastoso, que fue vaciado en un molde de madera y que se dejó secar lo suficiente para ser manejable. Se seccionó una pequeña

barra de aproximadamente 10 cm de longitud por una base de 1 x 2 cm, que se quemó a 1000°C.

La barrita obtenida se cortó exactamente a 5 cm y se colocó en el horno dentro del portamuestras. Se trabajó con las siguientes condiciones : rango de temperatura desde 25°C hasta 1000°C, velocidad de calentamiento de 5°C/min en atmósfera de aire, multiplicador de expansión de 0.1.

**f) ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA.**

Este equipo se basa en la absorción de la radiación electromagnética por las partículas atómicas elementales gaseosas.

Cada tipo de materia tiene un número limitado de niveles de energía cuantizada, de tal manera que al producirse una absorción de la radiación, la energía del fotón excitante iguale la diferencia de energía entre el estado fundamental y otro estado excitado del mismo.

El material atomizado es activado por la radiación, de tal forma que las partículas pasan de su nivel energético más bajo a otro de mayor energía.

El espectro de absorción de un elemento dado, está constituido por una cantidad relativamente baja de líneas discretas con longitudes de onda características para cada elemento.

Como estas diferencias de energía son únicas para cada uno, el estudio de las frecuencias de la radiación absorbidas ofrece un medio de caracterizar a los constituyentes de una muestra de materia. Para cuantificar la absorción se utiliza el parámetro denominado transmitancia.

La transmitancia se define como la fracción de radiación incidente transmitida por un material, su fórmula es :

$$T = \frac{P}{P_0}$$

Siendo :    **T = transmitancia**  
              **P = potencia radiante emergente, erg cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>**  
              **P<sub>0</sub> = potencia radiante incidente, erg cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>**

que se correlaciona con la absorbancia, A :

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P}$$

Teóricamente existe una correlación directa entre las interacciones de los fotones y las partículas absorbentes (el plasma); sin embargo, ocurren desviaciones al interactuar en un amplio rango de longitud de onda, el ancho de la banda aumenta con respecto al pico de absorción.

Para anular este efecto, se utilizan las fuentes de radiación que emitan una línea de la misma longitud de onda que la empleada en el análisis de absorción. Esto implica utilizar como fuente una lámpara distinta para cada elemento.

La lámpara más común en las medidas por absorción atómica, es la lámpara de cátodo hueco, que consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico, contenidos ambos dentro de un tubo lleno de gas neón o de argón a una presión de 1 a 5 torr.

El cátodo está construido o tiene al menos una capa del metal cuyo espectro se desea obtener.

El proceso de ionización que ocurre en el cátodo hueco es el siguiente: Al aplicar entre los electrodos un potencial que genere una corriente eléctrica entre 5 a 10 mA, los cationes gaseosos adquieren bastante energía cinética y desalojan a los átomos metálicos de la superficie del cátodo y producen una nube atómica. La nube atómica contiene los átomos en estado excitado y emiten su radiación característica.

Al término del proceso, estos átomos se difunden nuevamente sobre la superficie catódica (que por efecto geométrico se concentran en la superficie cilíndrica), o bien en las paredes del tubo de vidrio. Los límites de detección de atomización con llama son de  $3 \times 10^{-4}$  a 20 ppm (mg/l) para los elementos metálicos.

Para el caso de atomización sin llama, la sensibilidad aumenta de 10 1000 veces ; aquí la muestra se deposita sobre una superficie conductora calentada eléctricamente, llevando después el calcinado hasta 2000°C o 3000°C.

Básicamente un espectrofotómetro consta de las siguientes partes :  
-una fuente (que es un tubo de cátodo hueco) que envía una radiación específica que es interceptada por un divisor periódico (eliminador de las posibles interferencias), de este divisor se emite la radiación incidente ( $P_0$ ), que activa el plasma (con las partículas elementales gaseosas presentes en la llama), del plasma proviene la radiación P (haz de radiación resultante del intercambio energético entre los fotones excitados y las partículas elementales de la muestra) esta radiación P atraviesa el filtro o monocromador que dirige finalmente la señal radioactiva a un detector y a un dispositivo de lectura.

A 2.5 g de la muestra previamente molida, se le transfirió a un crisol de alúmina, cubierta con 2.5 g de carbonato de sodio y calcinada hasta  $950 \pm 50^\circ\text{C}$  durante 3 horas. Se colocó en un papel filtro No. 41 y se transvasó su contenido soluble mediante lavados con 100 ml de una solución clorhídrica 1 :1 a un matraz de aforación con capacidad de 250 ml.

La silica remanente en el filtro fue desecada previamente a  $1000^\circ\text{C}$  en una estufa y finalmente se calcinó el papel filtro dentro de un crisol de porcelana, enseguida se evaluó gravimétricamente el contenido de silica.

La solución contenida en el matraz de aforación fue usada para determinar los demás elementos presentes en la muestra, el sodio se determinó por diferencia, ya que se adicionó desde el principio en la disolución de la muestra.

Se hicieron las mediciones para cada elemento, de acuerdo con las instrucciones del espectrofotómetro, ajustando las condiciones óptimas para cada detección ; en cuanto al voltaje, tipo de fuente usada, llama oxidante o reductora, dimensiones de la longitud de onda.

**g) FLEXÓMETRO NETZSCH.**

Este aparato nos permite evaluar la resistencia mecánica a la flexión que opone un material dado. El esfuerzo mecánico es indicado mediante un momento flexor cuya fórmula es :

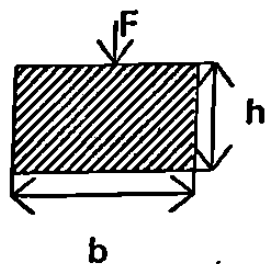
$$M_f = F_B \times L_s \times f$$

Siendo :  $M_f$  = momento flexor, N mm  
 $F_B$  = esfuerzo de flexión  
 $f$  = factor de conversión, 100 para G1

El momento de resistencia o volumen del material ensayado, que se opone al momento flexor, corresponde a la sección transversal que resiste a este momento.

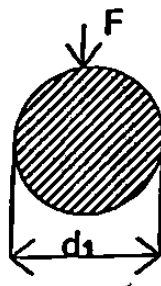
El momento de resistencia depende de la geometría de la sección transversal y usualmente puede ser :

a) Rectangular



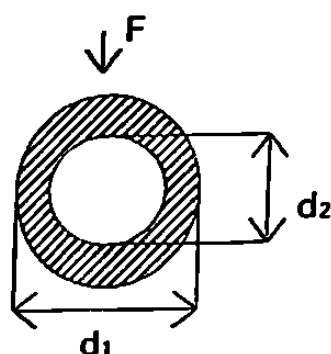
$$W = \frac{h^2 b}{6}$$

b) Circular



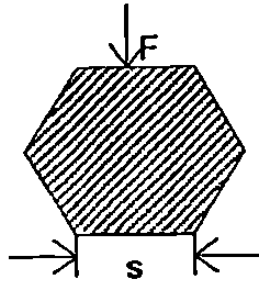
$$W = \frac{\pi d_1^3}{32}$$

c) Circular con una oquedad circular central



$$W = \frac{\pi (d_1^4 - d_2^4)}{32}$$

## d) Hexagonal



$$W = \frac{5s^3}{8}$$

Siendo : h = espesor, b = anchura,  $d_1$  = diámetro total,  $d_2$  = diámetro de la quiedad y s = longitud de la arista.  $\pi$  = constante geométrica, 3.1416.

El esfuerzo por ruptura es :

$$E_R = \frac{M_F}{M_R}, \text{ N cm}^{-2}$$

Aunque la unidad de presión o esfuerzo es dada en  $\text{N m}^{-2}$ , Pascales, por razones prácticas, se convierten los Newtons por centímetro cuadrado en kilogramos fuerza por centímetro cuadrado, dividiendo los  $\text{N cm}^{-2}$  entre 9.81.

El flexómetro básicamente consta de un soporte metálico, una estructura vertical que sostiene todos los controles del aparato : el switch de encendido y apagado, el brazo de la palanca, el elevador de la barra flexora, la rastra, las barras soportes, la barra flexora, el aditamento para los contrapesos, el control del paro automático y el botón de encendido.

El material a ensayar, debe ser previamente conformado, por lo que se debe someter a un proceso de molienda, humectación, atomización, compactación y finalmente cocido en el horno.

El material ya conformado a ciertas dimensiones, puede ser ensayado en crudo, en seco y/o solamente cocido. Como en crudo, el material está



más frágil, usualmente se aplica como rango de presión máxima 150 N. El material cocido, por tener mayor resistencia se aplican rangos mayores..

Se calculó el esfuerzo de ruptura en unidades de  $\text{Kg/cm}^2$ .

**h) MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO.**

Es un equipo que registra mediante sondeos con electrones la configuración topográfica o morfológica de los materiales.

Los electrones son producidos en un filamento de tungsteno (cátodo), el haz de electrones es atraído por el ánodo, pero son colimados por una prolongación del cátodo en forma de copa, que los concentra, debido a la gran diferencia de potencial que tiene el ánodo con respecto al cátodo, los electrones sufren una gran aceleración.

El haz de electrones acelerados actúa como una lente electrostática con resolución efectiva de 75 000x a una longitud de onda de 40 Å. En comparación con la microscopía óptica, ésta solamente alcanza una resolución de 2 000x en el espectro visible.

Los electrones acelerados son conducidos a través de una columna que cuenta con lentes electromagnéticas. Estas lentes enfocan el haz de electrones sobre la muestra, el diámetro del haz varía entre 0.1 a 1 micra.

Mediante el microscopio óptico se localiza la zona que será bombardeada. El bombardeo electrónico ocasiona dos tipos de colisiones :

la colisión elástica, que es la interacción entre el electrón acelerado y un núcleo de la muestra, el electrón incidente sale nuevamente de la muestra con la misma energía con la que penetró, a estos electrones se les llama electrodispersos (bse).

El otro tipo de colisión es la llamada no elástica, en la que interaccionan dos electrones : el acelerado y un electrón de la muestra. Esta colisión produce absorción energética que la muestra libera de diferentes formas : radiación X o en forma de electrones secundarios. La energía de los electrones secundarios es la que proporciona las imágenes superficiales de la muestra.

El equipo de microsonda consta de varios sistemas : a) un sistema de iluminación que cuenta con el aparato productor de electrones por medio de varios lentes electromagnéticos y en ella se establece la distancia de trabajo, la distancia de trabajo indica el nivel de penetración de los electrones ; b) un sistema de vacío, que remueve los gases residuales presentes en la columna y que podrían interferir con la resolución de la imagen ; c) un sistema de información que registra los datos liberados por la muestra bombardeada por los electrones ; d) un sistema fotográfico que registra la imagen de la muestra en el área de interés.

La muestra en forma de una pastilla, fue recubierta con papel de aluminio, tanto su base como en toda su circunferencia. La superficie expuesta a la radiación electrónica, se recubrió con grafito y se colocó en el objetivo aplicándole un voltaje de 15 kV, se trabajó a dos aumentos : 500 y 1 000x, que corresponde a 50 y 100x como valor del objetivo y 10x es el valor dado al ocular.

**i) HORNO DE GRADIENTE (LAB-THERM).**

Es un horno que permite en una sola operación de quemado obtener información del efecto térmico a diferentes gradientes, sobre una misma muestra.

Consta básicamente de un horno calentado eléctricamente, una barra calefactora provista de termopares, de un regulador de voltaje que disipa la corriente eléctrica que pasa por el elemento calefactor de tal manera que se obtiene un cierto gradiente térmico para cada sección de la barra calefactora. Mediante un indicador digital se obtiene esta información.

Se colocaron las muestras, pastillas, dentro del horno y se fijaron los siguientes parámetros: ciclo de calentamiento de 10°C/min, tiempo total de 120 minutos en atmósfera de aire.

- |                           |  |
|---------------------------|--|
| 1. Vidrio                 | 6. Agua como refrigerante                            |
| 2. Filamento de tungsteno | 7. Anodo   |
| 3. Vacío                  | 8. Ventanilla de berilio                             |
| 4. Radiación x            | 9. Copa metálica enfocadora<br>(extensión de cátodo) |
| 5. Cobre                  |  |

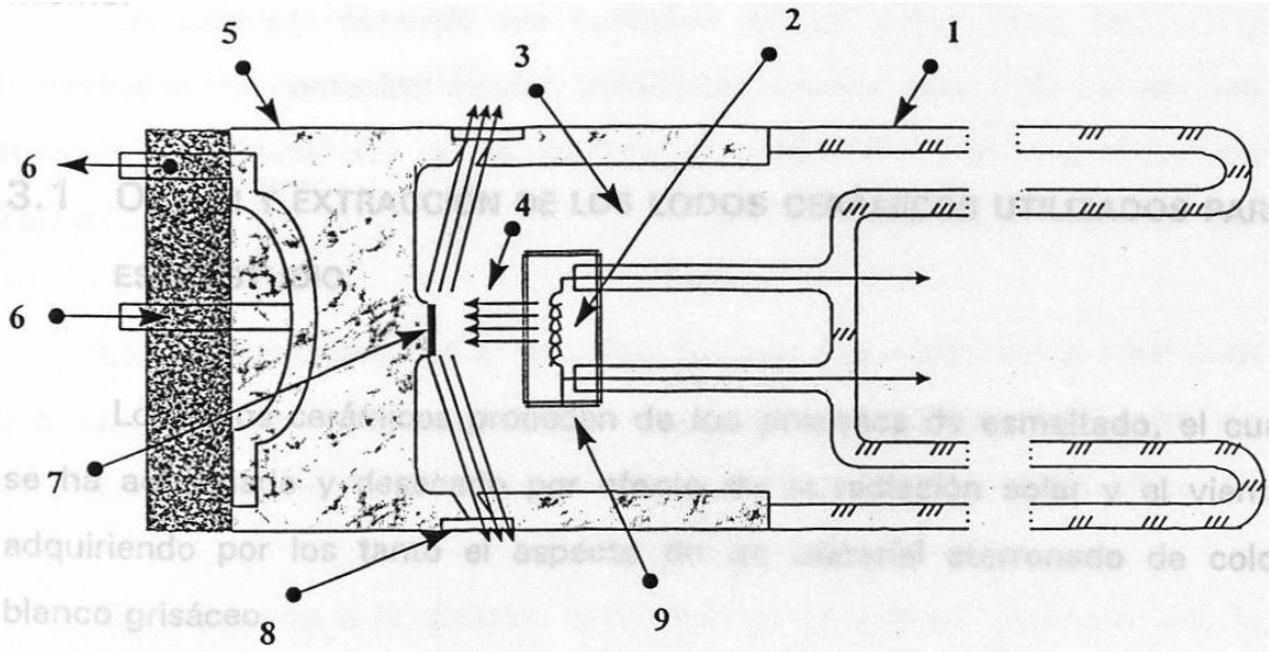


Figura 2.1 Esquema de un tubo generador de Rayos-X.

### **3. EXPERIMENTAL**

En este trabajo se utilizaron lodos cerámicos, los cuales son materiales residuales concentrados en fosas de sedimentación. Estos lodos se mezclaron con un soporte cerámico buscando su inmovilización con el mismo.

#### **3.1 ORIGEN Y EXTRACCIÓN DE LOS LODOS CERÁMICOS UTILIZADOS PARA ESTE ESTUDIO.**

Los lodos cerámicos proceden de los procesos de esmaltado, el cual se ha acumulado y desecado por efecto de la radiación solar y el viento adquiriendo por los tanto el aspecto de un material aterronado de color blanco grisáceo.

Para su extracción se utilizó una pala mecánica que lo apiló y mediante un muestreo aleatorio, se obtuvo una muestra representativa de 30 kg.

#### **3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS LODOS CERÁMICOS.**

Para su caracterización fue sometido a la siguiente serie de análisis : químico, dilatométrico, termogravimétrico, térmicodiferencial, difractométrico, de fusibilidad y de color al quemar a 1000°C.

**a) ANÁLISIS QUÍMICO.**

2.5 g de la muestra previamente molida se transfirieron a un crisol de alúmina cubierta con 2.5 g de carbonato de sodio y se calcinaron hasta  $950 \pm 50^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

El producto obtenido fue colocado en un papel filtro No. 41 y transvasado su contenido soluble mediante lavados con 100 ml de una solución clorhídrica 1:1 a un matraz de aforación con capacidad de 250 ml.

La sílica remanente en el filtro fue desecada previamente a  $100^\circ\text{C}$  en una estufa y finalmente se calcinó en el papel filtro dentro de un crisol de porcelana y enseguida se evaluó gravimétricamente el contenido de sílica.

Con respecto a la solución contenida en el matraz de aforación, la misma fue usada para determinar los demás elementos presentes en la muestra.

El sodio se determinó por diferencia, ya que una parte del mismo fue adicionada desde el principio para la disolución de la muestra. Se hicieron las mediciones para cada elemento, utilizando el espectrofotómetro de absorción atómica marca Varian, ajustando las condiciones óptimas para cada detección, tipo de flama (según el elemento a evaluar fue el tipo de lámpara o fuente, y la longitud de onda utilizada).

**b) ANÁLISIS DILATOMÉTRICO.**

A la muestra sujeta a estudio, se le adicionó agua suficiente para formar un material pastoso, que fue vaciado en un molde de madera y que

se dejó secar lo suficiente para ser manejable. Del mismo se seccionó una pequeña barra de aproximadamente 10 cm de longitud por una base de 1x2 cm y que fue cocida a 1000°C.

La barrita obtenida se cortó exactamente a 5 cm y fue colocada en horno del Dilatómetro Orton EK-2 dentro del portamuestras, fijando como temperatura máxima 1000°C, a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, en atmósfera de aire y con un multiplicador de expansión de 0.1.

**c) ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.**

Aproximadamente 35 mg de la muestra finamente molida fue introducida en el horno dentro de la canastilla que posee el analizador marca Dupont, se aplicó una velocidad de calentamiento de 10°C/min, a un potencial de 20mV/cm con una atmósfera de aire.

**d) ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL.**

Una muestra finamente molida, de aproximadamente 80 mg, fue colocada en un crisol de platino que posee el analizador marca Dupont, fijando una velocidad de calentamiento de 10°/min con una atmósfera de aire con un flujo de 0.2 lb/min.

**e) ANÁLISIS DIFRACTOMÉTRICO.**

Se pesó aproximadamente 1 g de muestra molida previamente en un mortero de ágata y tamizada por la malla 325 (45 micras), esta muestra fue levemente compactada dentro de un pequeño contenedor de acero.

Se usó un filtro de níquel, las medidas angulares fueron desde 5° hasta 90°, la longitud de onda promedio fue de 1.5418 Å y el tiempo de exposición fue de 40 min.

**f) ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO.**

La muestra se molturó en un molino con bolas de alúmina y se tamizó por malla 100 (150 micras). Enseguida se desecó en una estufa hasta peso constante y se le determinó su densidad real mediante el método picnométrico.

3 g de muestra fueron dispersados en 30 ml de una solución con 0.05% hexametafosfato sódico. La suspensión resultante fue agitada con una barrita magnética durante 3 minutos, enseguida se transvasó la suspensión a una cámara del equipo. El análisis se obtuvo en 20 minutos.

**g) ANÁLISIS DE FUSIBILIDAD.**

Fueron colocadas las probetas dentro del horno de gradiente marca Lab-therm y se fijaron los siguientes parámetros: velocidad de calentamiento de 10°C/min, tiempo total de 120 minutos en atmósfera de aire.

**h) COLOR AL QUEMAR A 1000°C.**

Las probetas fueron colocadas en un horno y quemadas a 1000°C; una vez extraídas del mismo, se evaluó el color desarrollado.

**3.3 SOPORTE CERÁMICO UTILIZADO EN ESTE ESTUDIO.**

El soporte cerámico está constituido por una mezcla de materiales arcillosos que lleva adicionado un electrolito generalmente trifosfato sódico, (tripolifosfato)  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ , este electrolito permite a la suspensión de esta muestra tener una baja viscosidad, que le proporciona la fluidez necesaria para transportar dicha suspensión a través de las tuberías, desde la cisterna (depósito de la suspensión) hasta el atomizador donde es sometido a un



proceso de aglomeración de sus partículas a un tamaño y humedad controlada.

Estas partículas aglomeradas, constituyen el soporte cerámico una vez compactadas, mediante el proceso de prensado, en el cual el material atomizado es colocado en un molde o plato fijo y es comprimido hidráulicamente por un plato móvil accionado por un émbolo.

Como es un material plenamente identificado en el proceso, solamente se le analizó difractométricamente.

### **3.4 MEZCLADO DEL LODO CERÁMICO CON EL SOPORTE CERÁMICO.**

Se mezclaron en varias proporciones, el lodo cerámico, desde 5 al 50 % con el soporte cerámico.

Debido a que tienen diferente granulometría; el lodo cerámico es un polvo y el soporte cerámico es granular, fue necesario homogeneizarlos.

Para esto, se procedió a formar pastas de cada mezcla con agua destilada en una proporción aproximada al 30%. Se utilizó una mezcladora para pastas densas, marca Hobart, en la cual se incrementó paulatinamente la velocidad de mezclado hasta conseguir una pasta densa.

Las pastas obtenidas, se vaciaron sobre la superficie porosa de un azulejo y se dejaron secar en una estufa hasta que el material se agrietó.

Cada pasta desecada, agrietada, fue molida en un molino con bolas de alúmina a un molturado de 200 mallas (75 micras). Las pastas molturadas fueron guardadas dentro de recipientes herméticos durante 3 días, a fin de homogeneizar su contenido de humedad, posteriormente se les determinó su contenido de humedad, por diferencia de peso después de secarlas durante 2 horas.

A estas mezclas, se les adicionó agua destilada con un rociador y se les dejó en reposo dentro de los recipientes herméticos a fin de igualar la humedad en cada una de sus partículas.

Después de evaluar el contenido de cada muestra de material molturado y humectado, se procedió a eliminar por compresión sus porciones aterronadas.

Se repitió este procedimiento cada tercer día, hasta obtener una variación de la humedad de  $\pm 0.1\%$  en ese conjunto de muestras.

Con estas muestras molturadas y humectadas similarmente, diferenciando solamente en su contenido de lodo-soporte, se prepararon las probetas.

Las probetas son el material compactado en una prensa manual a 10 toneladas métricas, 20000 lbs o 9.07 toneladas métricas, y quemadas en un horno de rodillos a  $1100^{\circ}\text{C}$ . Las probetas ya quemadas fueron sometidas a varios ensayos físicos.

### 3.5 ENSAYOS FÍSICOS.

Las probetas quemadas se sometieron a ensayos físicos, tales como la absorción de agua, la contracción lineal total y la resistencia a la flexión, que permitieron evaluar las tendencias de comportamiento del material en los llamados diagramas de cocción.

El diagrama de cocción es un método experimental para el control y formulación de materiales cerámicos. Podemos definirlo como la representación gráfica de propiedades relacionadas con la temperatura, donde  $x$  corresponde a una variable del proceso y la  $y$  representa las propiedades físicas del material, en este caso, es la absorción de agua y la contracción lineal total (Figura 3-1).

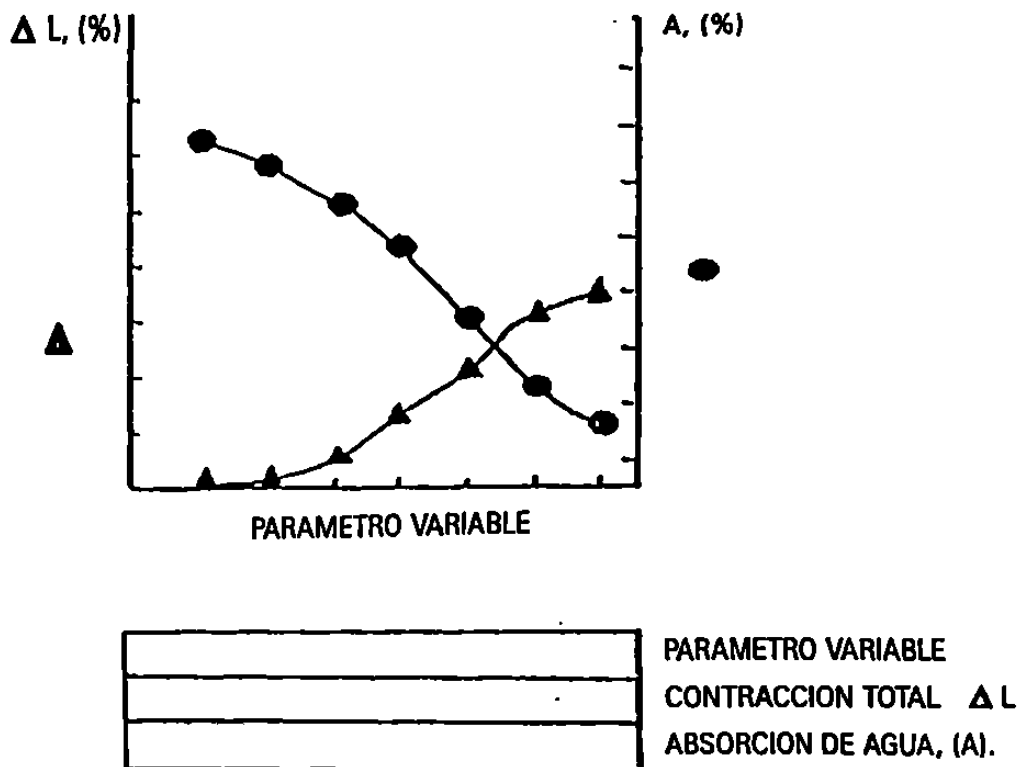


Figura 3.1 Diagrama de cocción con sus variables.

a) La absorción de agua corresponde al porcentaje de porosidad abierta que está presente en el material y que se expresa mediante la fórmula siguiente :

$$A = \frac{M - D}{D} \times 100$$

Siendo : M = masa saturada, D = la masa seca y A = absorción de agua.

La masa saturada (M), se obtiene pesando inmediatamente la muestra que fue inmersa y hervida en agua destilada durante 5 horas, después fue reposada 24 horas en esa misma agua y finalmente extraída del seno del líquido y retirada con una jerga húmeda el exceso de agua superficial, esta cantidad de agua corresponde a la absorbida por los poros abiertos.

La masa seca (D), es la cantidad de material sin oclusión de agua en sus poros. Se obtiene secando la muestra hasta peso constante, mediante calentamiento en una estufa a 150°C, siendo seguido de un enfriamiento a temperatura ambiente en un desecador.

b) La contracción lineal total.

La contracción lineal total es el cambio dimensional de la muestra compactada por prensado o moldeo, sometida al ataque térmico y consecuentemente a efectos de deshidratación, cambios estructurales y densificación.

Se aplicó considerando como parámetro dimensional el diámetro de las probetas. Su fórmula es :

$$C = \frac{D_o - D_f}{D_o} \times 100$$

Siendo :  $C$  = contracción lineal total  
 $D_o$  = diámetro inicial  
 $D_f$  = diámetro final

c) Como evaluación adicional importante, se determinó también la resistencia a la rotura por flexión. Esta resistencia mecánica es indicativa del grado de indeformabilidad de un material cerámico dado.

La fórmula aplicada al esfuerzo por flexión fue :

$$\epsilon_f = \frac{3 F_B f L_s}{2 h^2 b}$$

Siendo :  $\epsilon_f$  = esfuerzo por flexión,  $\text{Ncm}^{-2}$   
 $F_B$  = carga por ruptura, N  
 $f$  = factor modificado, 100  
 $L_s$  = separación entre los apoyos, cm  
 $h$  = espesor de la muestra, cm  
 $b$  = anchura de la muestra, cm

Por fines prácticos se convierten los  $\text{Ncm}^{-2}$  a  $\text{Kgcm}^{-2}$ .

La muestra ensayada en el flexómetro marca Netzsch 401-3, fue una barrita obtenida de la probeta con una anchura aproximada de 2 cm, se aplicó una carga mínima de 600 N, la distancia entre los apoyos fue de 5 cm y su velocidad de carga fue de 100, G1.

Una vez preparadas las muestras, cuyo contenido de lodo cerámico fluctuó desde 0 hasta 50%, fueron moldeadas las correspondientes probetas a una presión de 10 toneladas métricas, con una humedad de  $5.6 \pm 0.1\%$ , a una granulometría de 200 mallas y quemadas en un horno de rodillos a  $1100^\circ\text{C}$ .

Se encontró que la muestra con un contenido de 15% en lodo cerámico, está dentro de las especificaciones para un soporte cerámico, por lo cual se tomó esta formulación para el desarrollo de este estudio.

Previamente también se estudiaron algunas características del material tanto en crudo como en cocido.

A la muestra en crudo se le determinó su distribución granulométrica y su tamaño promedio de partícula. A la muestra cocida a 1100°C se le determinó su expansión térmica desde 25°C hasta 500°C, al material cocido a 1150°C se le determinaron las fases presentes, el grado de sinterización comparado con una muestra del soporte cerámico sin adición de lodo cerámico y también la lixiviación del PbO presente.

a) El grado de sinterización se obtuvo en un microscopio electrónico de barrido marca Carl-Zeiss. Las probetas fueron recubiertas con papel aluminio, tanto en su base como en toda la circunferencia. La superficie expuesta a la radiación electrónica, se recubrió con grafito, se colocó en el objetivo aplicándole un voltaje de 15 kV y dos aumentos, 500x y 1000x.

b) La lixiviación del PbO se realizó mediante el ataque del ácido acético a una probeta inmersa completamente en dicho ácido durante 24 horas a una temperatura de 25°C. La extracción del PbO disuelto en el ácido acético fue realizado en un espectrofotómetro de absorción atómica.

### **3.6 DIAGRAMAS DE COCCIÓN.**

Con respecto a los diagramas de cocción, se elaboraron cuatro tipos, de acuerdo con el parámetro de proceso considerado como variable: la presión de formado, la humedad del material, la temperatura de cocción y la granulometría del material.

a) Diagrama de cocción a prensado variable.

Mediante un rociador, se les adicionó agua destilada a las muestras, hasta conseguir una humedad de  $5.8 \pm 0.1\%$ . Se formaron las pastillas aplicando presiones desde 4 hasta 16 toneladas métricas, conservando constante la granulometría y el subsiguiente quemado de las mismas a una temperatura de  $1100^{\circ}\text{C}$ .

b) Diagrama de cocción a humedad variable.

Se prepararon varias muestras, humectadas a varios porcentajes de humedad, dejando solamente una muestra desecada completamente.

Se prensaron con las siguientes humedades: 0, 2.4, 5.0, 7.0, 9.6 y 11.5%, el valor del prensado fue de 10 toneladas métricas, a la granulometría mínima de 200 mallas y su quemado a  $1100^{\circ}\text{C}$ .

c) Diagrama de cocción con granulometría variable.

La muestra con un 15% de lodo cerámico fue separada en dos porciones: el retenido en la malla 100 (150 micras) y la porción tamizada por la malla 200 (75micras).

Se prepararon varias mezclas, adicionando progresivamente el material grueso, 150 micras, desde 3.8% hasta 50% del mismo. Se dejaron constantes los demás parámetros: la presión de formado, 10 toneladas métricas, la temperatura de cocción,  $1100^{\circ}\text{C}$ , y la humedad promedio de  $0.8 \pm 0.1\%$ . El contenido de humedad no fue posible incrementarlo porque el agua apelmaza los gránulos.