



**Sinterización y vitrificación de residuos  
enriquecidos en Li, Ca, Mn y Cr  
procedentes de procesos industriales**

Tesis Doctoral 2017

Beatriz Rincón Mora

Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente



Esta memoria de Tesis Doctoral ha sido presentada por Beatriz Rincón Mora, Ingeniera Geóloga por la Universidad Complutense de Madrid, para aspirar al grado de Doctora por la Universidad Miguel Hernández de Elche

**Fdo. Beatriz Rincón Mora**

Esta Tesis Doctoral ha sido dirigida por los profesores abajo firmantes, el Dr. Manuel Jordán Vidal y la Dra. María Belén Almendro Candel, del Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente de la Universidad Miguel Hernández de Elche

**Dr. Manuel Jordán Vidal**

Profesor Titular de Universidad  
Área de Edafología y Química Agrícola

**Dra. María Belén Almendro Candel**

Profesora Contratada Doctora  
Área de Ingeniería Química

Elche, Marzo de 2017

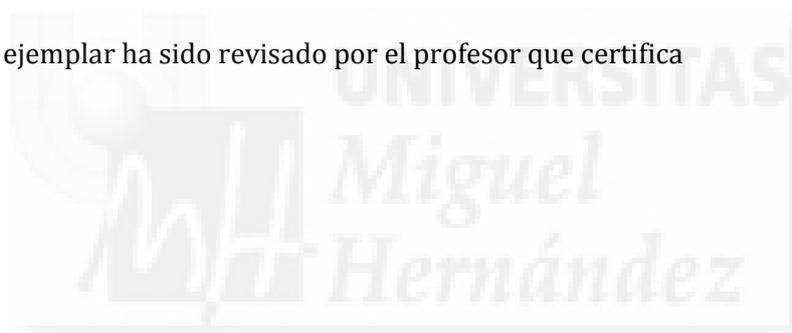


El Dr. Ignacio Gómez Lucas, Director del Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente de la Universidad Miguel Hernández de Elche,

CERTIFICA

Que la memoria adjunta, con título “Sinterización y vitrificación de residuos procedentes de procesos industriales enriquecidos en Li, Ca, Mn y Cr”, presentada por Dña. Beatriz Rincón Mora, ha sido realizada en el Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente de la Universidad Miguel Hernández de Elche.

El presente ejemplar ha sido revisado por el profesor que certifica



Fdo. Dr. Ignacio Gómez Lucas

Profesor Titular de Universidad

Área de Edafología y Química Agrícola

Elche, Marzo de 2017



## ***Agradecimientos***

Dado que la actividad científica se desarrolla en un contexto de colaboración activa entre diversos grupos de investigación, en primer lugar deseo manifestar mi agradecimiento más sincero a todos aquellos que han contribuido a que este trabajo de Tesis doctoral haya sido posible. Especialmente, mi agradecimiento a mis directores de tesis: Profs. Manuel Jordán y M<sup>a</sup> Belén Almendro por sus enseñanzas y ánimo para iniciarme en la metodología del trabajo científico y sobre todo por su ánimo constante para que esta memoria final de Tesis sea una realidad.

Al Departamento de Agroquímica y Medio Ambiente de la Universidad Miguel Hernández por haber acogido esta línea de investigación y este trabajo de Tesis en la persona de su director: Prof. Ignacio Gómez Lucas. A la Dra. María Adriana Montero también de la UMH por el trabajo compartido para la realización de una de las publicaciones que apoyan esta Tesis.

A la profesora de la Universidad Complutense de Madrid, Dra. M<sup>a</sup> Belén Muñoz, por sus enseñanzas durante el desarrollo de mi carrera en Ingeniería Geológica y por plantear el problema de la contaminación de la playa de l'Arnela en Galicia, que ha dado lugar a una de las publicaciones que apoyan esta memoria. Igualmente, al ingeniero metalúrgico, Dr. Sergio Ballesteros de Coahuila, México, por compartir conmigo su entusiasmo por lo que puede aportar el proceso de vitrificación para resolver el grave problema de la contaminación por residuos de cromo hexavalente.

Al Profesor Jesús M<sup>a</sup>. Rincón, fundador del Lab/Grupo de Materiales Vítreos y Cerámicos del CSIC-IETcc, pionero en nuestro país de la I+D+i en materiales vitrocerámicos, por introducirme en el apasionante tema de los materiales vítreos y cerámicos, así como de las posibilidades que tienen los procesados cerámicos y del vidrio para la inertización de residuos industriales, y por transmitirme la responsabilidad que tiene el desarrollo de conocimiento científico para paliar, si no totalmente, al menos en parte, los problemas ambientales que generan los residuos industriales. De la misma manera, mi agradecimiento al Dr. Pío Callejas por animarme en la investigación de materiales vitrocerámicos conteniendo litio, que en su país de origen (Bolivia) tiene una especial importancia estratégica en estos momentos.

Posiblemente, "se me quedan en el tintero" (como hace años se decía...) a algunos más que han contribuido a este trabajo de investigación y la culminación de esta memoria; por lo que

si alguno no ha sido mencionado, que conste mi agradecimiento por su apoyo y ayuda. Entre ellos, deseo destacar el magnífico trabajo de traducción al inglés por parte de Paul Nordstrom de la UMH, así como su eficiencia en esta labor, que ha agilizado la publicación en lengua inglesa de los artículos presentados.

Agradecimiento, igualmente, a los miembros del Grupo de restauración del Patrimonio y de Arqueometría en materiales cerámicos y vidrios (CERVITRUM) del CSIC y en especial a la Dra. M<sup>a</sup> Ángeles Villegas y el técnico superior especializado de OPIs, Fernando Agua, (Lic. CC Químicas) por su ayuda en la obtención de la lámina delgada de vidrios enriquecidos en manganeso, así como sus valiosas enseñanzas en técnicas de caracterización experimental. Al Grupo de Mineralogía Aplicada de la UCLM (Prof. Anselmo Acosta, Isabel Iglesias y Mónica Aineto) por su apoyo en las medidas de caracterización térmica de los vidrios. Y también a los miembros del Lab de Materiales Vítreos y Cerámicos del CSIC-IETcc, por las facilidades experimentales para realizar la vitrificación y observaciones microestructurales de los residuos y materiales implicados en esta investigación.

No puede faltar mi agradecimiento en especial (aunque tristemente póstumo y dirigido hacia allí donde nos contemple...) al inolvidable Profesor Dr. Teófilo Sanfeliu, fundador y jefe de la Unidad de Mineralogía Aplicada y Ambiental de la UJI, Castellón, por su insistencia en formarme en el trabajo científico, refrendándolo con el título de Doctor; así como todo el apoyo experimental dado por sus magníficos colaboradores de dicha Unidad (Dres. Francisco Pardo, Ana Belén Vicente, Sergio Messeguer, etc...). También, se agradece la colaboración del Dr. David Blanco, ahora Profesor en la Universidad Tecnológica Metropolitana de Santiago de Chile.

A mi familia (padres y hermanos, Jesús y Ricardo) por su afecto, facilidades y apoyo, que siempre me han dado para que me formara y desarrollara en el ejercicio de una profesión de carácter tecnológico y científico y muy en especial el apoyo y de mi esposo, Mario Terrón, nutricionista y experto en alimentación, que por su formación en un campo también de carácter científico, le hace comprender aun más al aporte de la ciencia a la mejora de la calidad de vida y el desarrollo personal, así que le agradezco su paciencia conmigo durante el tiempo de preparación de esta Tesis.

## **Resumen**

Desde hace unas décadas se viene dedicando especial atención científica y tecnológica a la posibilidad de reciclado de materiales residuales que se hayan depositado en la naturaleza como consecuencia de explotaciones mineras tanto de piedra natural, como de extracción metálica o de uso de estériles en recuperación de entornos naturales. Se ha demostrado por bastantes autores que con un diseño adecuado de composición es posible vitrificar o sinterizar muchos de estos residuos, no sólo para reducir su volumen, sino lo que es más interesante desde el punto de vista económico, llegar a producir una amplia gama de materiales vítreos y/o cerámicos que pueden tener aplicaciones industriales y fundamentalmente en la construcción (edificación y obra pública).

En el caso de la Península Ibérica hay varios “clústers” industriales como el del sector de la piedra natural de Novelda (Alicante) en cuyas áreas se encuentran depositados residuos ricos en calcio procedentes de la explotación de calizas mesozoicas. En áreas urbanas próximas, como resultado del tratamiento de aguas residuales, se dispone de residuos de lodos procedentes del tratamiento de aguas residuales (EDAR), residuos en forma de fangos que son muy comunes en toda la geografía. Igualmente, las industrias tanto las termoeléctricas como las de tipo metalúrgico muy dispersas en la Península, producen una amplia gama de residuos en forma de escorias, fangos y polvos. Uno de estos residuos con elevados contenidos en óxido de manganeso se ha localizado y caracterizado en un depósito realizado en una playa de la costa gallega y por último, se ha considerado también en esta investigación un residuo enriquecido en cromo hexavalente, que es conocido desde hace tiempo por su toxicidad, procedente de un país iberoamericano como es México. La presencia de litio en explotaciones pegmatíticas de la franja limítrofe entre España y Portugal da lugar también a residuos conteniendo este elemento que tiene aplicaciones en la fabricación de vidriados o esmaltes y materiales de tipo vitrocerámico.

Al mismo tiempo y en la misma Comunidad Valenciana, que aún tiene un carácter agrícola en amplias zonas, la presencia de la industria tiene un papel destacado por el “clúster cerámico” de Castellón, cuyas industrias de pavimentos y revestimientos pueden aportar el conocimiento del tipo de proceso que se utiliza habitualmente (sinterización o vitrificación) no sólo para la inertización de este tipo de residuos, sino además para el uso de los mismos como materia prima secundaria. Es por ello, que en este trabajo de tesis se ha desarrollado una investigación con los residuos industriales citados para conocer en qué condiciones

pueden ser inertizados, o bien usados en la composición de materiales tradicionales como materia prima secundaria o también en la producción de nuevos materiales.



## Summary

For some decades, special scientific and technological attention has focused on the possibility of recycling waste material that has been deposited into the environment as a consequence of industrial activity, mining operations of both natural stone and metal extraction, as well as from the use of mineral residues in the restoration of natural environments. Several authors have shown that with a suitable composition design, vitrifying or sintering many of these residues is possible, not only for reducing their volume, but what is more interesting from an economic point of view, for producing a wide range of vitreous and/or ceramic materials that can have industrial applications, fundamentally in construction (building and public works).

The Iberian Peninsula has several industrial clusters, such as the natural stone sector of Novelda (Alicante), wherein rock waste residues rich in calcium from the exploitation of Mesozoic limestones are deposited. In nearby urban areas, sludge residues from wastewater treatment plants (WWTP) result in the form of sewage sludge that are very common throughout the territory. Furthermore, thermoelectric and metallurgic type industries that are scattered widely around the peninsula produce a large variety of waste in the form of slags, sludges, and powders. One of these wastes with a high manganese oxide content has been found and characterized in a deposit on a beach along the Galician coast of Spain. Lastly, this research also considered a waste rich in hexavalent chromium, which for some time has been known to be toxic, from the Latino-American country of Mexico. The presence of lithium in pegmatite exploitations along the Spanish and Portuguese border also produce waste mining steriles containing this element that could be applied in the manufacture of glazes or enamels and materials of the glass-ceramic materials.

At the same time and in the Valencian Community, which is still agricultural in many areas, the presence of industry plays a prominent role due to the ceramic cluster of Castellón, whose flooring and coating industries can provide knowledge about the type of process commonly used (sintering or vitrification), not only for the inertization of these types of wastes, but also for their use as a secondary raw material. Because of this, research in this thesis has been conducted on the above mentioned industrial wastes to learn the conditions under which they can be inertized or used in the composition of traditional materials as a secondary raw material and additionally in the production of new material products mainly for agriculture and construction applications.



# ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1. Antecedentes .....	3
1.2. Problemática medioambiental de los residuos industriales seleccionados para esta investigación .....	6
1.2.1. Fangos o lodos de depuradora .....	6
1.2.2. Residuos de explotaciones de la piedra natural (canteras y serrerías) .....	16
1.2.3. Cenizas volantes de incineradoras y centrales térmicas .....	29
1.2.4. Residuos de la industria metalúrgica .....	32
1.2.5. Residuos de fabricación de productos químicos del cromo .....	36
1.3. Aplicación de los fangos de depuración de aguas como biosólidos para agricultura .....	40
1.3.1. Lodos de depuradora, su adaptación para enmiendas de suelos .....	41
1.3.2. Aplicación de lodos con fines agronómicos .....	46
1.3.3. Formas y movimiento de metales pesados en suelos enmendados con lodos .....	48
1.3.4. Metodología específica en la aplicación de lodos de depuradora en suelos como biosólidos .....	51
1.4. Materiales cerámicos de recubrimiento (tejas y baldosas) obtenidos por sinterización de materias primas en polvo .....	58
1.4.1. Características de los materiales cerámicos de recubrimientos para la construcción y requerimientos exigidos actualmente por el Código Técnico de la Edificación (CTE) .....	58
1.4.2. Partes de un material cerámico de recubrimiento en sistemas constructivos (azulejos, baldosas, tejas, etc.) .....	61

1.5. Materiales vítreos. Proceso de vitrificación: Vidrios, fritas y vitrocerámicos .....	66
1.5.1. Materiales totalmente vítreos (vidrios y fritas) .....	66
1.5.2. Materiales vitrocerámicos .....	72
1.6. Materias primas vítreas y cerámicas: Tradicionales o “primarias” y aquellas que proceden de residuos o “secundarias” .....	87
1.6.1. Productos vítreos mayoritarios .....	88
1.6.2. Materiales vitrocerámicos. Materias primas de litio .....	102
1.6.3. Productos obtenidos a partir de materias primas secundarias o residuos .....	104
1.6.4. Estrategia en la selección de materias primas secundarias (residuos) .....	122
<b>2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS .....</b>	<b>127</b>
2.1. Justificación .....	129
2.2. Objetivos .....	131
<b>3. RESUMEN Y DISCUSIÓN DE LOS TRABAJOS PRESENTADOS .....</b>	<b>133</b>
<b>MATERIALES SINTERIZADOS COMO BIOSÓLIDOS PARA USOS AGRÍCOLAS .....</b>	<b>135</b>
3.1. Distribución de metales pesados y medidas de conductividad eléctrica en pellets de biosólidos fertilizantes .....	137
3.1.1. Antecedentes .....	137
3.1.2. Objetivos .....	139
3.1.3. Materiales y métodos .....	140
3.1.4. Resultados y discusión .....	144
3.1.5. Conclusiones .....	148
<b>MATERIALES CERÁMICOS TRADICIONALES PARA RECUBRIMIENTOS DE LA CONSTRUCCIÓN OBTENIDOS POR SINTERIZACIÓN .....</b>	<b>149</b>

3.2. Cerámicos rústicos obtenidos por sinterización de residuos del mármol y de ceniza volante de la incineración de residuos sólidos urbanos (RSU) .....	151
3.2.1. Antecedentes .....	151
3.2.2. Objetivos .....	154
3.2.3. Materiales y métodos .....	154
3.2.4. Resultados y discusión .....	159
3.2.5. Conclusiones .....	164
VITRIFICACIÓN: VIDRIOS Y VITROCERÁMICOS .....	167
3.3. Caracterización y aptitudes vitrocerámicas de una escoria vítrea rica en óxido de manganeso utilizada como material de depósito en la playa de La Arnela (A Coruña) .....	169
3.3.1. Antecedentes .....	169
3.3.2. Objetivos .....	171
3.3.3. Materiales y métodos .....	172
3.3.4. Resultados y discusión .....	173
3.3.5. Conclusión .....	183
LA VITRIFICACIÓN COMO PROCESO PARA LA INERTIZACIÓN DE RESIDUOS DE Cr (VI) .....	187
3.4. Estudio previo: adiciones de $Cr_2O_3$ como agente nucleante para la cristalización de vidrios de disilicato de litio .....	189
3.4.1. Antecedentes .....	191
3.4.2. Objetivo .....	191
3.4.3. Materiales y métodos .....	192
3.4.4. Resultados y discusión .....	193
3.4.5. Conclusión .....	196
3.5. Vitrificación de un suelo urbano contaminado por cromo (VI) cercano a un área industrial y urbana .....	199

3.5.1. Antecedentes .....	199
3.5.2. Introducción .....	200
3.5.3. Materiales y métodos .....	204
3.5.4. Resultados y discusión .....	207
3.5.5. Conclusión .....	219
<b>4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>225</b>
<b>5. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO .....</b>	<b>231</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>235</b>
6.1. Referencias .....	237
6.2. Normas .....	265
6.3. Legislación .....	266
6.3.1. Europea .....	266
6.3.2. Española .....	266
6.4. Patentes y proyectos .....	267
<b>7. ANEXO .....</b>	<b>271</b>
7.1. Heavy metal distribution and electrical conductivity measurements in biosolid pellets .....	273
7.2. Rustic ceramic covering tiles obtained by recycling of marble residues and MSW fly ash .....	283
7.3. Characterization of a locally deposited material on Arnela Beach (Galicia Coast, Spain) .....	291
7.4. Chromium oxide additions in lithium disilicate glass crystallization .....	301
7.5. Vitrification of urban soil contamination by hexavalent chromium .....	307



## **1. INTRODUCCIÓN**



### 1.1. ANTECEDENTES

La historia de la cerámica de los materiales vítreos y cerámicos va unida al desarrollo y nivel de vida de todos los pueblos. Abarca sus mismas evoluciones y fechas, de manera que su estudio está unido a las relaciones de los seres humanos que han permitido el progreso de estos materiales con sus procesos técnicos de obtención y sus aplicaciones tanto utilitarias como artísticas. Su uso inicial fue fundamentalmente, la elaboración de objetos con aplicaciones domésticas: recipientes, objetos funerarios, usos decorativos y como material de construcción en sus requerimientos más simples (ladrillo, teja o baldosa). De hecho, ya es aceptado y bien conocido que su desarrollo tecnológico, incluso desde sus orígenes, ha estado muy unido al desarrollo de la metalurgia.

Sin embargo, en los últimos siglos, especialmente con la llegada de la revolución industrial, la cerámica, que inicialmente era artesanal, ha dado paso desde mediados del pasado siglo a otro tipo de cerámica con fines industriales, con aplicaciones tecnológicas de alto valor añadido ("cerámica avanzada") (Rincón, 1987, 1992a; Rincón y col., 1987a, 1987b). Más recientemente, se habla actualmente de "cerámicas y vidrios funcionales". Diversas industrias, tales como las industrias metalúrgicas, vidrio, cemento, etc., necesitaron y potenciaron también nuevos usos de los materiales cerámicos llegando a finales del s. XX y los inicios de este s. XXI a desarrollos de productos y procesos con alta innovación tecnológica.

Actualmente, la mayor parte de los materiales cerámicos tienen aplicaciones no sólo de tipo utilitario o doméstico o en la construcción de viviendas, todo ello consecuencia de una intensa labor de I+D+i y que actualmente tiene sus desafíos (Rohrer y col., 2012), sino que tienen aplicaciones en los procesos de una amplia gama de industrias, en agricultura y en la mejora del ambiente. La porcelana y loza de mesa y los objetos decorativos de tipo artesanal fabricados con dichos productos han sido siempre mercancías de elevado consumo personal en la que las modas de cada época han condicionado el tipo de productos que se fabricaban para su posterior comercialización. Pero actualmente, el resto de la industria cerámica es ya una industria que se caracteriza por su alto valor tecnológico. La rapidez del crecimiento de la cerámica industrial depende de los usos novedosos que se le ha venido dando en las recientes décadas y de las industrias a las que sirve, entre las que cabe citar por los volúmenes de producto y de negocio que maneja la de la Construcción, que en contra de lo que a veces suele pensarse por el público en general, es de los sectores que más

innovaciones en materiales está incorporando desde los comienzos del presente siglo (Moreno, 2007; Peña, 2016).

El desarrollo industrial experimentado en las últimas décadas ha originado la generación de grandes cantidades de residuos inorgánicos de naturaleza diversa, tales como lodos de todo tipo (depuradoras, de aserrado de rocas, de procesos de galvanizado, de procesos hidrometalúrgicos, etc...), cenizas volantes de centrales térmicas (convencionales, de ciclo combinado, de incineración de residuos sólidos urbanos, de biomasa, etc...), escorias de procesos metalúrgicos, residuos de procesos químicos en general, de equipos y aparatos electrodomésticos, etc...

En el caso concreto de este proyecto, esta tesis se centra en la cerámica para la construcción y en biosólidos obtenidos en forma de pellets para la agricultura. En el caso de la edificación se usan materiales cerámicos como materiales estructurales (ladrillos), materiales para cubiertas (tejas) o materiales de recubrimiento tanto en interiores como en exteriores, pavimentos y revestimientos (azulejos y baldosas), todos ellos obtenidos por sinterización a elevadas temperaturas, que suelen ser de dos tipos: rústicos o “depurados o avanzados” con diseños y acabados estos últimos muy condicionados por las modas de cada momento y/o que imponen los diseñadores, ya que el sector cerámico, aunque sea un sector muy tecnológico, para optimizar sus condiciones de llegar al mercado, está fuertemente condicionado por las tendencias de la moda del momento. Muchos de estos materiales llevan un recubrimiento superficial de naturaleza vítrea con objeto de protegerlos o decorarlos. Generalmente esto se logra con un vidriado, que no es más que una delgada capa de vidrio que se aplica en la superficie a partir de un vidrio pulverizado que se suele denominar con la palabra “frita”, siendo un vidrio obtenido por fusión de varios componentes químicos sintéticos y/o materias primas naturales a elevadas temperaturas y brusco enfriamiento en agua.

El sector de pavimentos y revestimientos cerámicos es el sector más importante de los productos cerámicos en nuestro país debido a su elevada producción y comercialización, lo que implica una alta envergadura económica y un gran esfuerzo tecnológico en sus innovaciones y sobre todo en sus diseños, lo que dio lugar en las pasadas décadas a que España ocupe un lugar líder en este tipo de productos. Las décadas pasadas Italia era líder mundial en un ranking en el que nuestro país ocupaba el segundo o el tercer lugar, según la década que se considere. Más tarde, entre el 2010-14, con una intensa crisis económica de dichos años, parece ser que este sector industrial se recupera de manera que ha crecido

notablemente la exportación en los primeros cinco meses del presente año. Según el Informe del Comercio Exterior desde la Comunidad Valenciana, en donde se ubica el “clúster cerámico de Castellón”, se ha vendido un 9,8% más que el año anterior (Diario Mediterráneo, 2016).

Por otro lado, y al mismo tiempo, desde hace décadas se está prestando atención legislativa con numerosas regulaciones sobre las políticas de gestión de residuos en la unión Europea, con numerosas y sucesivas directivas que se iniciaron el 1975 con la directiva 75/442/CEE del Consejo del 15 julio de dicho año, hasta otras más recientes (Club Español de Residuos, 2000). Debido a que el objetivo fundamental de esta tesis se orienta a la obtención de materiales sólidos inorgánicos a partir de determinados residuos industriales que se han seleccionado en función de las aplicaciones que pueden darse a los productos que resultan de su reciclado, se expone a continuación una revisión a modo de introducción general de la problemática de los residuos seleccionados en este trabajo de investigación, mostrando algunas de sus posibles aplicaciones. La idea fundamental es que este tipo de residuos pueden tener aplicaciones como “materia prima secundaria” en agricultura como corrector de suelos (caso de los biosólidos), como materiales de construcción (caso de los cerámicos rústicos, vidrios y vitrocerámicos) o bien utilizar el propio proceso de vitrificación como medio de inertización de ciertos residuos tóxicos o peligrosos.

Hernández

## **1.2. PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL DE LOS RESIDUOS INDUSTRIALES SELECCIONADOS PARA ESTA INVESTIGACIÓN**

### **1.2.1. Fangos o lodos de depuradoras**

#### Origen de los lodos de depuradora

En las Estaciones Depuradoras de Aguas Residuales (EDAR) (**Figura 1**) se lleva a cabo el proceso de depuración, en el que suelen intervenir un conjunto de factores físicos, químicos y biológicos cuya acción permite separar, transformar y eliminar del agua residual aquellas sustancias no deseables y que comprometen su reutilización posterior o destino final de la misma, obteniéndose además en este proceso un producto heterogéneo conocido como lodo de depuradora. A continuación se describe brevemente y de forma general el proceso de depuración de aguas residuales en el que se obtienen este tipo de lodos (**Figura 2**).

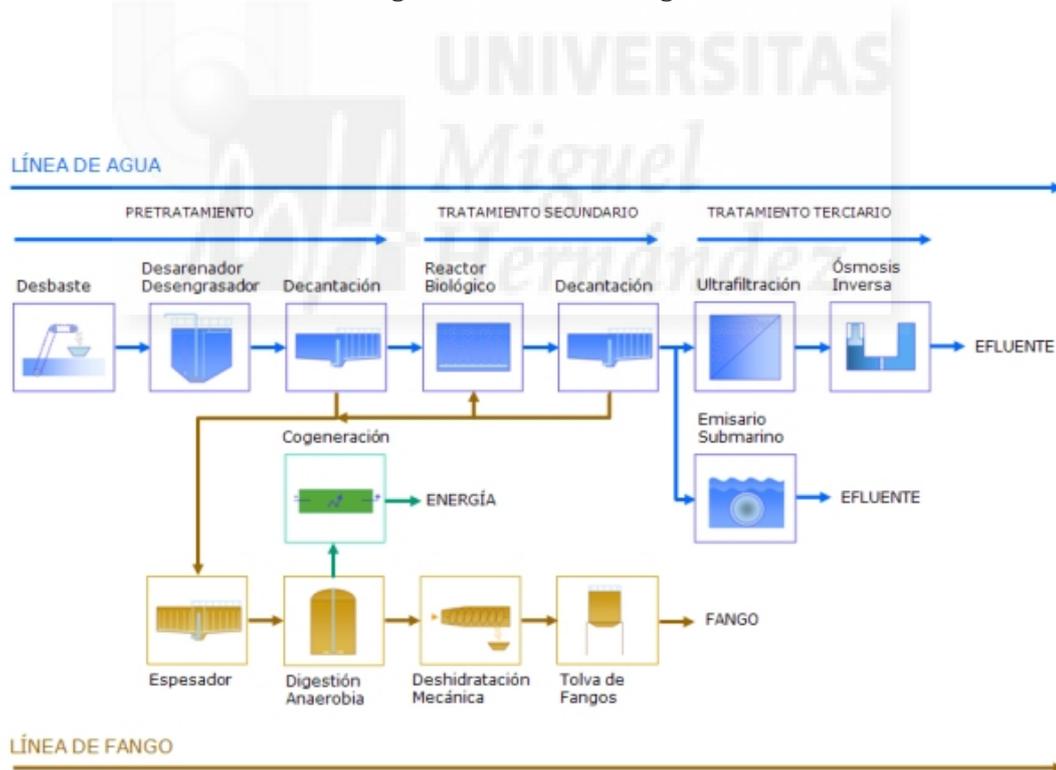


**Figura 1. Vista aérea de la EDAR Rincón de León (Alicante)  
(Fotografía facilitada por M. García Lillo)**

- Pretratamiento: Consiste en la eliminación mediante rejillas, tamices y arquetas, de elementos flotantes, grasas y arenas, antes del tratamiento del agua residual.
- Tratamiento Primario: Consiste en una primera decantación de las aguas residuales. En ocasiones, para favorecer este fenómeno físico, se añaden una serie de reactivos químicos que favorezcan la decantación de contaminantes. Entre estos reactivos se

utilizan habitualmente sulfato de aluminio, sulfato férrico, cloruro férrico, etc. Tras la decantación primaria ya se ha eliminado gran parte de los contaminantes y el agua, algo más limpia, pasa al siguiente proceso. En este paso se obtiene un residuo conocido como fango primario.

- **Tratamiento Secundario:** Puede consistir en multitud de tipos de procesos diferentes, pero que tienen en común el que son realizados fundamentalmente por efecto de microorganismos, seres vivos que mantenidos en condiciones adecuadas, son capaces de emplear la materia orgánica y los nutrientes que contaminan el agua para su sustento, favoreciendo así su eliminación por degradación. Uno de los tratamientos secundarios más empleados es el denominado “fangos activos” y consta de unas cubas de aireación mediante turbinas o difusores, en las que se introduce el agua a tratar y los microorganismos. Posteriormente, esta mezcla de agua y microorganismos pasa a los decantadores secundarios, de donde el agua sale ya depurada. En esta etapa se obtiene un residuo conocido como fango secundario o biológico.



**Figura 2. Esquema del procedimiento general de depuración de aguas de la EDAR Rincón de León (Alicante) (Fuente: Entidad de Saneamiento de la Comunidad Valenciana)**

Los fangos obtenidos durante la depuración de las aguas residuales constituyen un residuo que debe ser gestionado adecuadamente. Por ello, además de la línea de aguas ya comentada, en las EDAR también existe la línea de fangos, que suele comenzar por una etapa de espesado. El espesado se realiza por gravedad (fangos primarios) o flotación (fangos secundarios). En ocasiones los fangos primarios y secundarios se mezclan antes de esta etapa, originando los llamados fangos mixtos. Cuando esto ocurre, el espesado se hace por gravedad.

Tras el espesado, los fangos son sometidos a un proceso de estabilización, que puede realizarse de varias formas: digestión aerobia o anaerobia, estabilización química, etc.

Por último, los fangos son deshidratados por diversos métodos, como eras de secado, filtros-banda, filtros-prensa, centrífugas, etc.

En el proceso de depuración de aguas en general, en su decantación primaria y en los procesos biológicos secundarios y químicos (coagulación-floculación) se generan fangos que es preciso manejar, tratar y eliminar. El problema de los fangos es principalmente importante en los casos en los que los vertidos industriales no son tratables biológicamente y se precisa, por tanto, de un tipo de tratamiento físico-químico, cuyo volumen de fangos es mayor y suficientemente importante como para que represente una gran parte del peso del proyecto del proceso de tratamiento de los efluentes. Los fangos presentan distintas características dependiendo del proceso de depuración y de la calidad del agua de que proceden (**Tabla 1**). Las alternativas para su gestión y tratamiento también deben tener en cuenta además de la logística geográfica, su volumen y posible destino final, así como las necesidades energéticas en su tratamiento.

Los tipos de lodos o fangos que se pueden producir en un proceso de tratamiento de aguas residuales son: fangos de decantación primaria (fangos primarios), fangos de precipitación química, fangos de tratamiento secundario biológico procedente de los clarificadores secundarios (fangos secundarios), fangos de lechos bacterianos y los fangos digeridos.

Los fangos o lodos primarios contienen fundamentalmente partículas sólidas básicamente de naturaleza orgánica. Los lodos secundarios pueden ser de tratamientos biológicos conteniendo fundamentalmente biomasa en exceso producida en el proceso biológico que consiste en células microbianas y materia orgánica oxidada.

**Tabla 1. Materia seca (M.S.) y análisis químico de tres lodos de la provincia de Alicante (Martínez-Muro, 2007)**

Parámetro	Lodo Alcoy	Lodo Elda	Lodo Benidorm
M.S. (%)	19,5	19,5	25
Cd (mg/kg m.s.)	6	2	2
Cu (mg/kg m.s.)	344,5	146	504
Ni (mg/kg m.s.)	85,45	26	8
Pb (mg/kg m.s.)	37,35	208	84
Zn (mg/kg m.s.)	3769,05	904	556
Mn (mg/kg m.s.)	109,8	120,1	72,5
Hg (mg/kg m.s.)	2	0,3	0,3
Cr (mg/kg m.s.)	101,7	88	32
Fe (mg/kg m.s.)	21178	4223	3768
Mat. Orgánica (%)	72	68	73
N (%)	4,2	4,5	4,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	5,35	7,2	3,6
K <sub>2</sub> O (%)	0,5	0,4	0,2
CaO (%)	6,4	9,3	8
MgO (%)	0,6	1	1

El tratamiento de fangos biológicos consiste en una serie de etapas físicas y biológicas cuyo objetivo es reducir la materia orgánica volátil biodegradable y aumentar el contenido de sólidos totales (disminuyendo su volumen). A este proceso global se le denomina estabilización y al lodo final resultante lodo estabilizado. Los procesos biológicos que se utilizan pueden ser aerobios o anaerobios. En depuración de aguas industriales, los fangos secundarios pueden venir también de tratamientos físico-químicos, materia orgánica floculada, o también hidróxidos o compuestos tóxicos. En cualquier caso, los productos tóxicos suelen acumularse en los lodos.

En el caso de estaciones de depuración de aguas urbanas de municipios pequeños, lo habitual es someter los fangos procedentes de los decantadores secundarios y primarios a

operaciones de deshidratación mecánica mediante sistemas de espesado mecánico y filtración, como por ejemplo con espesadores de tambor, filtros banda o centrifugación y destinarlos finalmente a su utilización como enmienda de suelos o compostaje, dado su carácter orgánico, o simplemente su deposición en vertederos controlados. En el caso de estaciones de depuración de aguas residuales urbanas de grandes municipios, las alternativas son más complejas, en general se someten a tratamiento, frecuentemente digestión anaerobia, ya que se obtiene un biogás rico en metano que puede utilizarse como combustible para la obtención de energía calorífica y/o eléctrica.

### Riesgos derivados de la utilización de lodos

Existen diversos riesgos potenciales debido al uso de estos residuos que podrían ser deducidos de todo lo expuesto hasta ahora. La presencia de metales pesados y de compuestos orgánicos tóxicos han sido los puntos más relevantes. Sin embargo, debemos recordar que los primeros son más persistentes y, por tanto, un riesgo a largo plazo puesto que la materia orgánica se ve envuelta irreversiblemente en el proceso mineralizador que ocurre en el suelo. En estos apartados mostramos los riesgos existentes no en función de quien lo genera sino sobre lo que actúa.

### Efectos sobre el suelo

Dados los hechos siguientes de que: 1º) el lodo contiene un amplio espectro de elementos traza y compuestos orgánicos sintéticos, 2º) muchos elementos traza apenas se mueven más allá de la capa arable y 3º) la toma de éstos por los cultivos usualmente se estima inferior al 1% de lo añadido, es inevitable que las aplicaciones de lodo a los suelos, especialmente en altas proporciones o con repetida frecuencia, pueden producir elevadas concentraciones de muchos elementos potencialmente tóxicos. Debe recalarse que la biodisponibilidad o toxicidad del metal no se relaciona de forma directa con la concentración total de los metales. La disponibilidad de un metal (su actividad en la disolución del suelo) está controlada por muchos factores, incluyendo propiedades del lodo, propiedades del suelo (por ejemplo: pH, contenido en fracción arcilla, materia orgánica, óxidos de Fe y Mn e interacciones con otros cationes presentes), así como interacciones suelo-lodo. Un aspecto de gran importancia en los suelos sobre el que inciden los metales pesados es el

microbiológico, inhibiendo el proceso respiratorio de los microorganismos y su poder de reproducción (Bovay, 1983). McGrath (1994) considera tres tipos de información necesaria para controlar la contaminación de metales en suelos, así como para minimizar los efectos adversos sobre los microorganismos del suelo:

- Efectos eco-toxicológicos de contaminación de metales bajo condiciones similares a las de interés, en este caso suelos enmendados con lodos.
- Las concentraciones de metales potencialmente tóxicos ya en suelos, en relación a concentraciones limitantes propuestas en suelos.
- Qué extensión de suelos están ya contaminados y la probable velocidad de aumento debido a la adición de contaminación (por ejemplo, deposición atmosférica).

El RD 1310/1990 marca las directrices del uso de lodos en agricultura. Este RD tan sólo contempla el contenido en metales pesados del lodo como posible restricción a su uso en agricultura. No existe hasta el momento legislación española o europea que establezca algún tipo de control sobre los posibles patógenos que pueden aportarse con el lodo al medio. Básicamente, los aspectos recogidos en el RD 1310/1990 son los siguientes (**Tabla 2**):

**Tabla 2. Valor límite de concentración de metales en los suelos (mg/kg materia seca) (RD 1310/1990)**

PARÁMETROS	Valores límite	
	Suelos con pH<7	Suelos con pH>7
Cadmio	1	3
Cobre	50	210
Níquel	30	112
Plomo	50	300
Zinc	150	450
Mercurio	1	1,5
Cromo	100	150

Igualmente, los lodos tratados y que se utilicen posteriormente en corrección de suelos no deben exceder, en cuanto al contenido en metales pesados, los valores límite expresados en la **Tabla 3**.

La cantidad máxima de lodo que podrá aplicarse al suelo por hectárea y año será, la que, de acuerdo con el contenido en metales pesados de los suelos y lodos a aplicar, no rebase los valores límite de incorporación de los metales pesados establecidos en la **Tabla 3**.

**Tabla 3. Valor límite de concentración de metales pesados en los lodos destinados a su utilización agrícola (mg/kg materia seca) y para las cantidades anuales de metales pesados que se podrán introducir en los suelos basándose en una media de diez años (kg/ha·año) (RD 1310/1990)**

PARÁMETROS	Valores límite		Valores límite anuales
	Suelos con pH<7	Suelos con pH>7	
Cadmio	20	40	0,15
Cobre	1000	1750	12
Níquel	300	400	3
Plomo	750	1200	15
Zinc	2500	4000	30
Mercurio	16	25	0,1
Cromo	1000	1500	3

Respecto al compost se dan, en la **Tabla 4** a modo de ejemplo, las características de los elementos iniciales de los componentes de un compost de la EDAR de Aspe (Alicante).

También aparecen datos (García-Orenes, 1996) sobre los ácidos húmicos del compost de los residuos sólidos urbanos (RSU). La autora realiza una revisión bibliográfica sobre las características entre los ácidos húmicos extraídos de RSU, con diferentes tiempos de compostaje, y los ácidos húmicos extraídos de un suelo "Ustifluent" típico. Los ácidos húmicos de los RSU presentan características químicas similares a los extraídos del suelo; sin embargo, pueden señalarse algunas diferencias, principalmente en el contenido de nitrógeno, en el contenido de grupos funcionales ácidos, especialmente hidroxilos fenólicos y en las características de alifaticidad. Los resultados ponen de manifiesto que el compost de

RSU podría ser utilizado como una nueva fuente de materia orgánica a bajo coste. Estos materiales una vez incorporados al suelo proseguirían con su proceso de humificación en condiciones naturales y podrían contribuir a la mejora de las condiciones físicas y químicas del suelo. El correcto uso de los lodos de depuradora con fines agrícolas de la misma manera, requiere una caracterización de los mismos, así como del suelo y cultivo a tratar. Por ejemplo, se aconseja aplicar lodos tratados en praderas, pastizales y demás aprovechamientos a utilizar en pastoreo directo por el ganado con una antelación menor de tres semanas respecto a la fecha del citado aprovechamiento directo. Además, para cultivos hortícolas y frutícolas los lodos se deben aplicar durante su ciclo vegetativo, con la excepción de árboles frutales o en un plazo menor de diez meses antes de la recolección y durante la recolección misma, cuando se trate de cultivos hortícolas o frutícolas cuyos órganos o partes vegetativas a comercializar y consumir en fresco estén normalmente en contacto directo con el suelo.

En otros trabajos realizados en los últimos años encontramos una metodología para la gestión de los nutrientes, ya que éstos son una fuente de recursos limitada. Una gestión adecuada de los nutrientes debería integrar éstos sin aportar sustancias perjudiciales. Para desarrollar esta metodología se han tenido en cuenta, tanto el enriquecimiento en contaminantes del suelo como la demanda específica de sus cultivos. El método considera que los productos aplicados a suelos contienen sustancias estables que disminuyen la concentración de contaminantes, así como que, a la vez que hay incorporación de sustancias, también hay pérdida, por percolación, erosión... En la gestión de los nutrientes hay que aceptar la acumulación de sustancias, observando las necesidades de las plantas y la legislación.

Otro trabajo (Kirchmann y Gerzabek, 1999) relaciona la aplicación de lodos con la textura del suelo y la cantidad de materia orgánica, ya que se observó que aumentaba la cantidad de micro y macroporos al añadir los lodos. Según este autor, en términos absolutos de aumento de volumen de poro, el aumento de la cantidad de macroporos fue más significativo, aunque en términos relativos fueron ambos, incremento de microporos y macroporos, comparables (75% y 90%). Los cambios en la porosidad que dependían del nivel de materia orgánica tuvieron efectos marginales en la retención de agua.

**Tabla 4. Datos analíticos y características físico-químicas de los componentes iniciales de un compost**

Parámetro	Lodo	Paja	Serrín
pH	6,63	6,77	7,29
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	2,22	1687,50	67,50
Materia orgánica total (%)	64,2	74,82	78,12
Materia orgánica oxidable (%)	-	52,20	58
N Kjeldahl (%)	2,73	0,92	0,13
P (mg/kg)	8850	4105	209,73
K (g/kg)	3,3	6,48	1,08
Na (g/kg)	2,8	1,27	0,72
Ca (g/kg)	52,25	3,79	1,77
Mn (mg/kg)	5,25	0,88	0,45
Fe (mg/kg)	8467	103,07	177,94
Mn (mg/kg)	156	32,05	14,74
Cu (mg/kg)	203	4,17	2,77
Zn (mg/kg)	697	4,62	12,42
Pb (mg/kg)	270	No contiene	No contiene
Cd (mg/kg)	6	No contiene	No contiene
Ni (mg/kg)	31	No contiene	No contiene
Cr (mg/kg)	24	No contiene	No contiene

La investigación realizada en Grecia por Tamoutsidis y col. (2002) explica los efectos de la aplicación de lodos en el crecimiento de vegetales, por las hojas (endivias, espinacas) y las raíces (zanahorias), y en las propiedades del suelo. Para ello, se tomaron suelos de tres zonas diferentes del noroeste de Grecia, siendo uno de ellos arcilloso y los otros dos arenosos. Los resultados mostraron que dicha aplicación de lodos hacía variar el pH del suelo, además aumentaba también la materia orgánica, y la concentración de todos los metales estudiados, excepto manganeso y cobalto. El cadmio no fue detectado en las mezclas de fangos, y después de la aplicación se observó que las hojas y raíces habían aumentado su

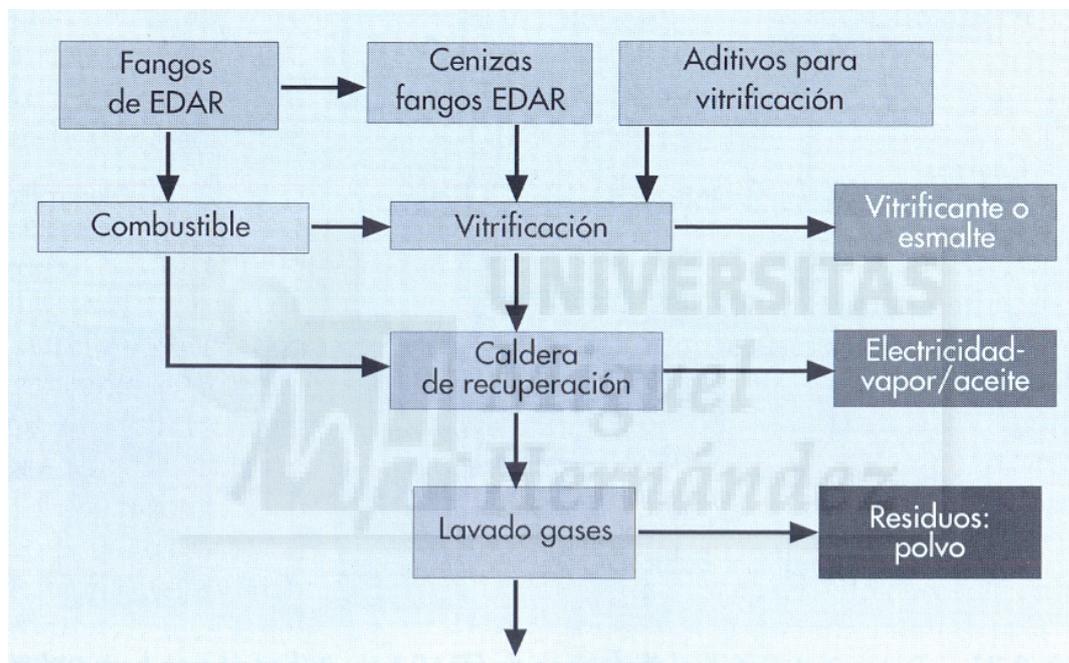
concentración de cobre y zinc, mientras que la de hierro se mantenía. Estos experimentos se llevaron a cabo debido a que las plantas de tratamiento de aguas residuales en Grecia están aumentando su número rápidamente en los últimos años, y se plantearon las formas de uso o eliminación de este nuevo residuo, como son incineración, aplicación a suelos, etc., por lo que se pretendía demostrar los efectos de estos lodos en sus suelos.

Respecto a las propiedades químicas aparecen otros artículos (Barajas-Aceves y Dendooven, 2001) que tratan sobre la mineralización de nitrógeno, carbono y fósforo en suelos mejicanos enmendados con lodos de tenerías. Este tipo de lodos contiene gran cantidad de nutrientes y puede ser utilizado como fertilizante para la vegetación pionera en suelos muy erosionados de la parte central de México. Los suelos, tanto enmendados como no enmendados, fueron incubados aeróbicamente durante 70 días a 22°C y se midió la producción de dióxido de carbono, el fósforo disponible y el nitrógeno inorgánico. La aplicación de este tipo de lodos incrementó la producción de dióxido de carbono y la cantidad de nitrógeno inorgánico, aunque el fósforo disponible no se vio modificado. Se observó además que no hubo efectos de inhibición en las funciones biológicas de la vegetación, aunque deberían investigarse más los efectos a largo plazo.

En cuanto a los efectos de las enmiendas orgánicas en la biomasa del suelo, se ha encontrado un artículo (Perucci y col., 2000) en el que se comparan estas enmiendas con los tratamientos con herbicidas, observándose un menor efecto con los fangos que con distintos tipos de herbicidas. Especialmente la respiración edáfica resultó ser bastante sensible a los tratamientos con herbicidas.

Merece la pena comentar, por su novedad el trabajo de Poiger y col. (1998), que trata del comportamiento de los agentes blanqueantes fluorescentes de los detergentes durante el tratamiento de los lodos. Para realizar el experimento, se tomaron muestras de lodos primarios, secundarios y terciarios, en plantas de tratamiento de Suiza, en periodos de 10 días. La concentración de FWAs (agentes blanqueantes fluorescentes) se determinó usando HPLC, cromatografía líquida, y se observó que variaba mucho para los distintos FWAs. Según este estudio, no hubo evidencia de biodegradación de estas sustancias durante el tratamiento aeróbico ni durante el anaeróbico. La eliminación anual de estas sustancias en las aguas superficiales fue de 20 t para la zona estudiada, mientras que la eliminación a la superficie del suelo fue de 11 t.

Una alternativa a la del uso agrícola para estabilizar suelos que también se ha propuesto y que está relacionada con la segunda parte de esta memoria de tesis, es la de usar la vitrificación de los mismos. Este proceso para lodos de EDAR consiste en mezclarlos con cenizas y con aditivos para favorecer su conversión en un vidrio (vitrificación) (Elías, 2005) (**Figura 3**); pero se trata de un proceso más costoso que el de utilizar este tipo de fangos como biosólidos para agricultura y que a su vez genera cenizas del proceso de filtrado de gases, aunque éstas pueden reciclarse siempre en el propio proceso a la hora de formular el vitrificado a partir de los fangos.



**Figura 3. Diagrama de flujo de las etapas para la vitrificación de fangos de depuración de aguas residuales (Elías, 2005)**

### 1.2.2. Residuos de explotaciones de la piedra natural (canteras y serrerías)

La mayor parte de las actividades humanas son agresivas para el medio ambiente. El caso de la minería reviste especial interés, ya que después de proceder a la extracción de los recursos, si no existe restauración posterior, los terrenos abandonados quedan en una situación de degradación sin posibilidades de aprovechamiento. Es, incluso, paradigmático que desde hace varios siglos tanto la minería como las explotaciones de piedra natural requieren la extracción de elevados volúmenes de material, generando ingentes cantidades de residuos (estériles), tanto de minerales como de rocas, de manera que los terrenos

degradados quedan generalmente abandonados y sin posibilidad de recuperación o aprovechamiento (Jordán y col., 2007). La minería provoca impactos negativos sobre el medio ambiente, y no sólo la incidencia sobre el paisaje sino también los desprendimientos, erosión y la aparición de lagos en el interior de las cortas mineras y las surgencias de drenaje. Los residuos más finos en forma de lodos, tanto de explotaciones de materias primas como del procesado por corte o aserrado de la piedra natural, se almacenan generalmente en balsas como las que se muestran en la **Figura 4**, para el caso de balsas en la producción de arenas feldespáticas para la fabricación de vidrios o de balsas procedentes de los “serrines” del cortado y mecanizado de piedras naturales de granito.



**Figura 4. Balsas de almacenamiento de lodos de la explotación de arenas de sílice de Roncesvalles (empresa SAMIN) (fuente: página web de SAMIN) y de almacenamiento de serrines de granito de la empresa Burguillos del Cerro, Badajoz (fotografía original de J.Ma. Rincón).**

Los principales problemas medioambientales asociados a estas actividades son: emisión difusa de polvo, emisión de ruido, alteración de la geomorfología del terreno, eliminación del suelo e impacto visual y paisajístico. No obstante, en zonas áridas y semiáridas, la emisión de polvo suele ser uno de los principales problemas, debido a las actividades de perforación, voladura, transporte y a la exposición de pilas y acopios de material a la acción del viento (Meseguer, 2008).

Los efectos producidos por la explotación de una cantera, considerados como impactos negativos o cambios de valor del medio o de algunos de sus elementos ante las actuaciones humanas, pueden resumirse en los siguientes (Meseguer, 2008).

- **Erosión:** Se verá favorecida al tratarse de unos terrenos propicios a toda clase de desintegraciones y acarreos.
- **Usos del suelo:** La zona de la explotación minera y su entorno se ven afectados, favoreciendo una alteración de los usos del suelo.
- **Flora y Fauna:** Las explotaciones de las minas y su zona próxima de influencia suponen un cambio sobre la vegetación, grado de cobertura y distribución de especies, al igual que el cambio de hábitat de la fauna.
- **Paisaje:** Los trabajos de extracción rompen con las características intrínsecas del paisaje y su entorno, modificando la vocación de los suelos, alterando el equilibrio ecológico, realizando alteraciones morfológicas del espacio y realizando depósitos de estériles antiestéticos.
- **Agua:** Ríos, arroyos, acuíferos, etc., pueden verse afectados en su calidad química y física. Pueden descubrirse capas freáticas, recalentamiento de alguna de estas capas o contaminación por algún vertido de aceites de maquinaria o residuos de la explotación.
- **Polvo, contaminación atmosférica y ruidos:** El entorno de la explotación se verá afectado en mayor o menor medida por el ruido, polvo y contaminación atmosférica que supone la extracción minera, con el empleo de explosivos, movimiento de maquinaria pesada, transporte de material en camiones, etc.

En el caso concreto de este trabajo de tesis, se dedica especial atención al sector de los triturados de mármol, que genera un problema grave de producción de polvo sedimentable, especialmente en explotaciones más antiguas, que afecta a cultivos, a la vegetación natural y, ocasionalmente, produce molestias en zonas habitadas.

Aunque se está observando el aumento de implantación de nuevas instalaciones dotadas de tecnología suficiente para minimizar las emisiones, debido fundamentalmente a la presión de control que se ejerce desde los organismos ambientales y las exigencias de calidad que presenta el mercado, sigue existiendo un problema ambiental con los almacenamientos en balsas que aún existen (Montero y col., 2009a). En cualquier caso y aun así, en la industria española de la piedra natural, alrededor del 70% de los residuos tratados están siendo eliminados localmente.

Las razones de deterioro del ambiente antes mencionadas son las que han motivado que desde hace varias décadas se viene legislando no sólo para que las canteras se restauren e incluso, yendo más lejos o siendo más ambiciosos, para que este y otros tipos de residuos similares se consideren como fuente de materia primas secundarias (Meseguer, 2008).

También existen residuos de la explotación comercial de rocas naturales (tanto en su extracción como en su mecanizado posterior en serrerías...), así como de la minería (Lottermoser, 2011) que por el alto volumen de estériles que generan, quedan abandonados alrededor de las explotaciones, generalmente a cielo abierto, dando lugar a daños paisajísticos y ambientales. Los más característicos o paradigmáticos en el caso de nuestro país son:

- a) Los de las rocas calizas y mármoles
- b) Los de rocas graníticas o pegmatitas
- c) Los de rocas que contienen pizarras

El caso de las explotaciones de pizarras es también muy notable desde el punto de vista medioambiental pues puede decirse que en volumen paisajístico generan incluso mayor movimiento de terrenos que en los casos anteriores como ocurre en la provincias de Orense (Barco de Valdeorras) o también en la de Badajoz (Villar del Rey) (**Figura 5**) (Guiberteau y col., 2005). Dado que en este trabajo de investigación de tesis no se han utilizado este tipo de residuos, los mencionamos sólo a efectos de revisión de los residuos generados por canteras de explotación de piedra natural, pero no es objeto de esta memoria extenderse más en este tema del que hay algunos trabajos ya realizados sobre sus posibles aplicaciones (Proyecto Junta Extremadura, 2008-2009).

Generan también un gran volumen de estériles ciertas explotaciones que requieren del desmonte, escarbado o desmantelamiento de grandes zonas de paisaje, como es el caso de las explotaciones de pegmatitas para la extracción de minerales del litio (caso de la región de Guarda en Portugal) (Rincón y col., 1984). La restauración de canteras ya se ha tratado ampliamente en otros trabajos de investigación y en tesis doctorales previas (Montero, 2012), por lo que es un aspecto en el que no se va a incidir en esta memoria de tesis; ahora bien, es evidente que la hipótesis del uso de los residuos generados en determinadas canteras, como es el caso de los residuos de explotación del mármol para la formulación de materiales cerámicos de la construcción, tiene una importancia directa en este trabajo y más

en este caso por la proximidad geográfica del “clúster de Novelda” (Alicante) dedicado a la explotación del mármol de manera intensiva.



**Figura 5. Cantera de pizarras de Villar del Rey (fotografía original de J.Ma. Rincón, de 2008)**

La incorporación al ordenamiento interno español de la Directiva 2006/21/CE, sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas, se lleva a cabo, con carácter básico, mediante el RD 975/2009, a través del cual también se pretende unificar y mejorar las disposiciones relativas a la protección del medio ambiente en el ámbito de la investigación y aprovechamiento de los recursos minerales regulado por la Ley de Minas. La incidencia de esta directiva en nuestro ordenamiento jurídico justifica que mediante el presente real decreto se pretenda unificar y mejorar, en total o en parte, las siguientes disposiciones: Real Decreto 2994/1982, de 15 de octubre, sobre restauración del espacio natural afectado por actividades mineras, Orden Ministerial de 20 de noviembre de 1984, Real Decreto 1116/1984, de 9 de mayo, sobre restauración del espacio natural afectado por las explotaciones de carbón a cielo abierto y el aprovechamiento racional de estos recursos energéticos, Orden del Ministerio de Industria y Energía, de 13 de junio de 1984, Orden de 26 de abril de 2000 por la que se aprueba la Instrucción Técnica Complementaria 08.02.01 del capítulo XII de Reglamento General de Normas Básicas de Seguridad Minera “Depósitos de lodos en procesos de tratamiento de industrias extractivas”. La Directiva 2006/21/CE exige la rehabilitación de las zonas donde se hayan situado las instalaciones de residuos mineros, al igual que la legislación minera española preexistente.

El Real Decreto 975/2009 establece que la entidad explotadora está obligada a tomar todas las medidas necesarias para prevenir o reducir en lo posible cualquier efecto negativo sobre

el medio ambiente y sobre la salud de las personas derivado de la investigación y aprovechamiento de recursos minerales. Dichas medidas estarán basadas en las mejores técnicas disponibles e incluirán la gestión de los residuos mineros y de todas las instalaciones de residuos también con posterioridad a su cierre, cuando proceda, así como la prevención de accidentes graves que puedan ocurrir en las instalaciones, y la limitación de sus consecuencias para el medio ambiente y la salud humana.

Actualmente en España hay algo más de 200 empresas, siendo el 80% PYMES, dedicadas a la transformación y comercialización del mármol natural (Montero, 2012) generando un ingente volumen de residuos que dan lugar a problemas de tipo medioambiental (Montero y col., 2009a). La industria Española de transformación del mármol presenta una dinámica muy activa, representando un 20% el porcentaje de grandes fábricas, incluyendo el sector de los triturados de mármol (Montero y col., 2009a).

Aunque ya hay propuestas del uso de parte de estos residuos en construcción de carreteras, áridos calizos para hormigones y asfaltos, aditivo de cementos, entre otros, este tipo de residuos podrían tener también consideración de “materia prima secundaria” para la industria cerámica y del vidrio (Montero, 2012). El mármol es una roca metamórfica finamente cristalizada, constituida por granos de calcita y que se origina por metamorfismo térmico poco intenso de las rocas calcáreas y dolomíticas. Al ser una roca carbonatada su composición se basa especialmente en el carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ), pudiendo llegar hasta el 99% de la composición del mismo. Además de éste, podemos encontrar diversos componentes dentro de la composición del mármol, como pueden ser el  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$  y S, F, Cu, Pb y Zn, siendo los cuatro primeros los que se encuentran en mayores proporciones (Santos Ruiz, 2004).

Se denomina comercialmente mármol a toda roca compuesta predominantemente de calcita, dolomita, e incluso serpentina, susceptible de adquirir pulido; aquellas rocas carbonatadas que no presentan dicha capacidad de pulido entran en el conjunto denominado piedra natural. Según la norma UNE 22-180/85, se definen mármoles y calizas ornamentales (calizas marmóreas) como el conjunto de rocas constituidas fundamentalmente por minerales carbonatados de dureza de Mohs del orden de 3 a 4, siempre que puedan obtenerse mediante disco de diamante probetas de 12x5x1 cm como medidas mínimas. Esta denominación incluye los mármoles propiamente dichos y las calizas denominadas marmóreas, que son rocas carbonatadas, frecuentemente recristalizadas,

compactadas, de grano fino, normalmente con vetas de calcita e impurezas que proporcionan colores variados y, a veces, con inclusión de fósiles (Santos Ruiz, 2004).

Las características generales del mármol son las siguientes:

- Densidad aparente: 2,6 a 2,85 g/cm<sup>3</sup>.
- Densidad real: 2,7 a 2,9 g/cm<sup>3</sup>.
- Dureza: 3 en la escala de Mohs.
- Resistencia a compresión: 400 a 1800 kg/cm<sup>2</sup>.
- Resistencia a la flexión: 80 a 250 kg/cm<sup>2</sup>.
- Resistencia al desgaste: 0,20 a 0,50 mm.
- Absorción de Agua: 0,1 a 2,5%.

La industria encargada de la extracción y producción del material para su comercialización se encuentra localizada en puntos concretos de la geografía nacional y, generalmente, en zonas del interior que no suelen disponer de otros tipos de industria. Otra característica que define al sector extractivo y elaborador de la piedra natural es el tamaño de las empresas que lo componen, ya que en su mayor parte se trata de empresas familiares de pocos trabajadores que explotan canteras de gran potencial.

Su capacidad de trabajo, junto con el referido potencial de los yacimientos, ha hecho que en la última década se haya producido una importante expansión de la capacidad exportadora de estas empresas familiares. De esta forma, en este sector se pueden encontrar empresas de 10 trabajadores que exportan el 10% de su producción. Al mismo tiempo, la industria de la piedra natural se apoya en la industria auxiliar que le proporciona los medios técnicos y materiales para realizar la extracción, la elaboración y su instalación. En este sector complementario se encuadran los fabricantes de maquinaria, de abrasivos, de herramientas diamantadas y los fabricantes, distribuidores e instaladores de anclajes. Por último, destacar la existencia de un amplio conjunto de empresas minoristas que comercializan al detalle, denominadas comúnmente “marmolistas”, que se abastecen de la industria transformadora de piedra natural y que agrupan en sus actividades a miles de empresas de pequeño tamaño.

En España, se estima que los vertidos ascienden a 700.000 toneladas anuales. Como ejemplo, en el sistema de corte de bloques de roca de mármol para la producción de placas de 20 mm de espesor, se produce un residuo en proporción de un 20-25% respecto a la

masa del bloque. En este caso, se estima un promedio de 170 kg de residuo seco por cada metro cúbico de mármol tratado (Santos Ruiz, 2004).

#### Proceso de extracción y de mecanizado de bloques de mármol

En primer lugar la piedra ha de ser extraída de la montaña o entorno geológico que corresponde al yacimiento. Para ello, contamos con una instalación situada en el mismo afloramiento con infraestructura técnica denominada cantera. En ella se realizan perforaciones o bien con taladros o con hilo diamantado. Primero se extrae una porción de gran tamaño denominado "*torta*", que suele variar de volumen, pues no se busca un tamaño estándar. La torta pasa a la sierra que es la encargada de hacer el despiece y convertir la torta en bloques. Los bloques poseen un volumen entre 4,5 y 8 m<sup>3</sup>, el más habitual se encuentra en el intervalo 5-6,5 m<sup>3</sup>. Se busca que estos sean lo más rectangular posible, por tanto, al cortar se obtienen unos trozos sobrantes donde se obtienen los bloques irregulares (despunte y maletas). Una vez el material ha sido extraído, ya sea en bloque, maleta o despunte, se lleva al depósito de bloques, que es una zona dentro de la cantera habilitada para ello, denominada patio.

#### Transformación de bloques por serrado, reforzado y desbastado, seguido de calibrado y masillado

El bloque se introduce en la máquina denominada telar, la cual realiza los cortes de dicho bloque mediante sierras diamantadas que, con ayuda de agua a presión, van cortando la piedra. Este proceso puede durar entre 8 y 16 horas. Aquí el material pasa de ser un bloque compacto a Tablas del espesor deseado (un mínimo de 2 cm). Posteriormente se carga el bloque serrado con ayuda de unos brazos mecanizados con ventosas (máquina denominada *rapid*), se toman una a una las Tablas y se van introduciendo en una bancada (cinta giratoria) que lleva las Tablas a un horno-secadero para reducir su contenido en agua. Una vez que las Tablas se encuentran totalmente secas y en ausencia de humedad, ya están preparadas para el reforzado. Una vez que la Tabla está serrada y secada, pasa a su refuerzo. El refuerzo se basa en colocar una malla adherida con producto químico que a su vez se filtra por las rasas, poros y demás imperfecciones o agujeros, haciendo que sea más

resistente y por tanto no se pueda romper, tanto en su manipulación o transporte como durante el mecanizado de las piezas.

El material ya reforzado es introducido en la línea de pulido con ayuda del *rapid*, el cual lo vuelve a introducir en una bancada para llevarlo hasta la calibradora, que se encarga de quitarle el producto químico y ajustar el grosor de la Tabla con exactitud milimétrica hasta conseguir el espesor deseado de la piedra. Lo realiza con unos platos giratorios con dientes diamantados. Una vez obtenido el grosor deseado pasa al masillado. Este proceso consiste en tapar todas sus impurezas, poros y pequeños agujeros que puede tener la piedra natural para garantizar el perfecto acabado.

### Acabados finales

La tabla seca se introduce en la pulidora, y en función del acabado deseado, ésta debe ser preparada ajustándole la configuración y los utensilios. Este proceso final es el que da a la piedra natural la majestuosidad y brillo que hace del mármol el material de mayor popularidad y reconocimiento social.

### Residuos generados en el proceso de elaboración del mármol

En la elaboración de mármoles, el proceso que genera más residuos es el precorte y el corte primario, donde se realiza el corte de los bloques para su manufactura en talleres y su transformación en planchas y piezas para su puesta en obra. Dicho proceso se realiza a través de telares o hilos diamantados, que necesitan de una refrigeración, en este caso mediante agua. Es así, que de la mezcla del agua de refrigeración y de la granalla producida en el corte se forman los lodos.

Estos efluentes están cargados de partículas finas de la roca elaborada, y por lo general se suelen recoger por gravedad, para lo que se da la pendiente adecuada a la solera del piso donde se encuentran los telares. De esta forma, todas las aguas que se vierten se desplazan por gravedad hacia un pozo común o sumidero desde el que son bombeadas hacia balsas de decantación o hacia el sistema de depuración previsto para eliminar los sólidos en suspensión y recuperar el agua limpia, que de esta manera se incorpora de nuevo al proceso. Como ya se ha comentado, de forma general, la producción de residuo seco por metro cúbico

tratado es del orden de 170 kg. Una vez recuperada el agua surge el interrogante de qué hacer con los sólidos generados, qué tratamiento y qué salidas tienen. Para ello se necesita una gestión eficaz y controlada de dichos residuos. La producción de residuos se estima en unas 28.000 t/año aproximadamente, con lo que al día la producción alcanza unas 100 t. (Santos Ruiz, 2004).

### Problemática Ambiental del residuo polvo de mármol

Como se ha comentado, la industria Española de transformación del mármol presenta una dinámica muy activa. Los principales problemas observados en las fábricas y talleres de corte y pulimento es el de la generación y vertido de lodos de mármol cuyo control se ve agravado por el modelo de implantación de las empresas. En este sentido hay que destacar la financiación por parte de las administraciones públicas de vertederos de lodos en los principales polígonos industriales. Por otro lado, el modelo de implantación disperso ocasiona dificultades para el control integrado de residuos industriales (Montero y col., 2009b).

El sector de los triturados de mármol merece especial atención, ya que genera un problema grave de producción de polvo sedimentable, especialmente en explotaciones más antiguas, que afecta a cultivos, a la vegetación natural y ocasionalmente produce molestias en zonas habitadas. Todo esto afecta significativamente al medio ambiente y los ecosistemas locales. El polvo de mármol también cae en los lechos de los ríos o ramblas y alrededor de las instalaciones de producción, lo que causa reducción de la porosidad y permeabilidad de la capa superficial del suelo cuyo resultado es la inundación de éste. Además, la sedimentación de estas partículas finas dan como resultado suelos poco fértiles debido al aumento de su alcalinidad (Montero y col., 2009a, 2009b).

Debido fundamentalmente a la presión de control que se ejerce desde los organismos ambientales y las normas que vienen de la Unión Europea (Directiva 91/156/CEE), así como por las evidentes exigencias de calidad que exige el mercado, se está observando un aumento en la implantación de nuevas instalaciones dotadas de tecnología suficiente para minimizar las emisiones (Jordán, 2008), con lo cual a pesar de la situación creada por este tipo de balsas, poco a poco se está produciendo una mejora en las condiciones de almacenamiento de este tipo de residuos.

### Caso concreto de la problemática ambiental en el municipio de Novelda (Alicante)

El sector de la piedra natural en la provincia de Alicante genera más de 9.000 empleos directos y alrededor de 30.000 indirectos, con un potencial de producción que supera los 1.000 millones de Euros anuales, siendo la provincia de Alicante la primera elaboradora de mármol comercial de España y una de las más relevantes del mundo.

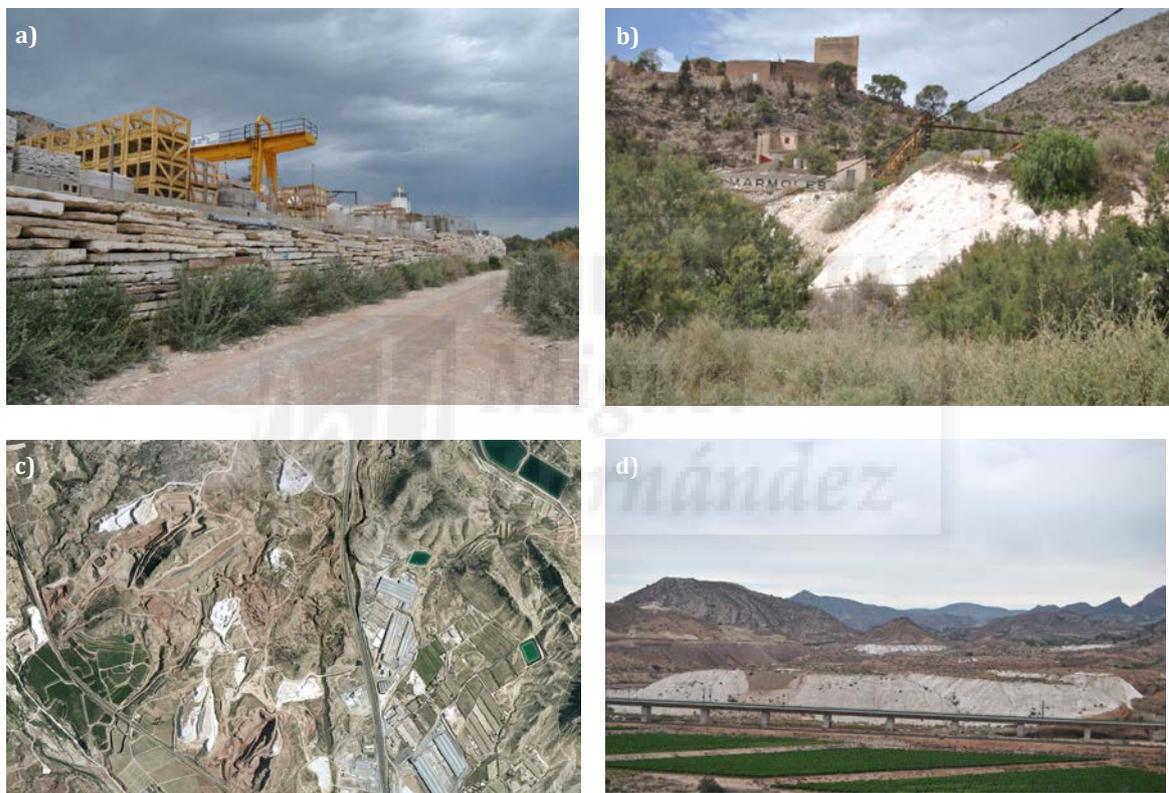
Desde 1999 a 2005 la exportación de piedra natural en la Comunidad Valenciana registró una media de aumento del 8%. En el 2006 la exportación de mármol de la Comunidad Valenciana ascendió a 365 millones de euros, que supone el 80% de la exportación nacional, de los que 190 millones corresponden a la Provincia de Alicante (61% de la exportación nacional). Se estima una producción de 800.000 m<sup>3</sup> anuales de bloques extraídos de canteras, de los que aproximadamente 200.000 m<sup>3</sup> se exportan en bruto y 600.000 m<sup>3</sup> son tratados para convertirse en 1.600.000 t de material acabado. Los países más importantes donde se exportan son EEUU, China, Méjico, Emiratos Árabes Unidos, Francia, Italia, Reino Unido, Portugal, Corea del Sur y Arabia Saudita.

Los principales puntos de producción en la provincia de Alicante son Novelda, Pinoso, Monforte del Cid, Monóvar, La Romana y La Algueña, siendo Novelda, con el 80% de la producción total, la población más importante en cuanto al número de empresas, toneladas de producción y número de empleados.

El principal sector económico en Novelda es la industria de la piedra natural (corte, serrado, terminado y distribución), que emplea a más del 3.000 personas en trabajos directos, siendo el municipio más importante de España en número de industrias y volumen de producción, con más de 24 millones de m<sup>2</sup> de Tablas de 2 cm y con una facturación estimada de 800 millones de Euros anuales (Soro, 2013). Los impactos ambientales más destacados de la industria de la piedra natural en Novelda y que se pueden observar, como ejemplo, en las fotografías de la **Figura 6**, se agrupan en:

- **Generación de residuos sólidos.** Principalmente en el proceso de recorte de bloques y la generación de productos no conformes y deteriorados. El 90% de estos residuos sólidos es reutilizado actualmente para la producción de áridos, gravas, zahorra, cemento y terrazo.
- **Generación de residuos de lodos de mármol.** Estos fangos que provienen del proceso de corte y pulido de piezas contienen un 20% de humedad

aproximadamente, lo que dificulta su posterior gestión y tratamiento. Al tratarse de un lodo de granulometría muy fina, presenta gran dificultad para su secado. La mayor parte de bloques tratados en las industrias de mármol de Novelda son de roca caliza (Crema Marfil, Rojo Alicante, Bateig, etc.). El residuo generado contiene un 85% aproximadamente de carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ) y un 10% de carbonato de magnesio ( $\text{MgCO}_3$ ). Los lodos de mármol, en una proporción de un 92%, son considerados por diferentes estudios científicos como residuos no tóxicos, inertes o asimilables a inertes (Vilanova-Gisbert, 2004).



**Figura 6. Imágenes de: a) una industria del mármol en Novelda (Alicante) y b) escombreras adyacentes; c) fotografía aérea de zonas de vertederos en el paraje de Salinete (Soro, 2013); d) fotografía de vertederos incontrolados (Muñoz, 2014)**

La producción de residuos de fangos se estima en 213.034 m<sup>3</sup>/año, para el municipio de Novelda en el año 2013, de los que su totalidad son depositados en vertederos que no se encuentran acondicionados y no reúnen los permisos suficientes. Este aspecto contradice el principio establecido en la actual legislación sobre residuos, donde se prioriza su “valorización”, dejando en última instancia su vertido. Estos vertederos están produciendo

un cambio radical en el entorno natural y rústico del municipio. Desde la Concejalía de Medio Ambiente se han detectado más de 75 puntos de vertido en el término municipal, donde se calcula que existen más de 5 millones de m<sup>3</sup> de residuos de lodos de mármol con mezcla variable de otros residuos (cascotes, bloques, etc.)

Otros de los impactos producidos por las industrias de la piedra natural en Novelda:

- Consumo de recursos. En el proceso productivo de las industrias existe un consumo elevado de agua (proceso de corte, acabado, limpieza, etc.), energía y madera (envasado y distribución), considerándose alguno de estos recursos no renovables.
- Generación de residuos peligrosos. Utilizados principalmente en procesos de corte y acabado de la piedra (pulido, abrillantado, rebujado, rasurado, etc.), estos residuos consisten en restos de resinas, disolventes, adhesivos, ácidos, abrasivos, etc. y sus envases.
- Generación de ruido. Producido en la mayor parte de los procesos de elaboración de la piedra natural (transporte, corte, serrado, acabado, manipulación y distribución). Su impacto dependerá mucho de las medidas correctoras tomadas en las empresas y la distancia a los núcleos de población existentes.
- Emisiones atmosféricas. Agrupadas en los procesos de acabado de la piedra, aplicación de resinas y disolventes, generando COVs (compuestos orgánicos volátiles), así como los gases producidos por procesos de consumo de combustibles (calderas, motores de maquinaria y vehículos, etc.) y las emisiones de polvo generadas en los procesos de corte, pulido, limpieza, etc.
- Ocupación del suelo. Este tipo de industria precisa de un gran espacio. Para una empresa entre 70 y 100 trabajadores se necesitan de 30.000 a 50.000 m<sup>2</sup> de terreno industrial (Soro, 2013).

Se está tratando de utilizar residuos de mármol en diferentes aplicaciones como construcción de carreteras, agregados de hormigón y asfalto, cemento y otros materiales de construcción. Es evidente que hay un gran potencial para el reciclado de residuos producidos por los diferentes procesos industriales del mármol (Montero y col., 2009b). En el caso de la utilización de dicho residuo como *filler* para la producción de hormigones autocompactantes (HAC), cabe destacar que se puede llegar a reemplazar un 30% del hormigón por residuo, obteniéndose una mejora de la fluidez en el caso de los HAC que

contienen el residuo estudiado y las propiedades mecánicas de éstos resultan equivalentes a las de los HAC con *filler* calizo.

Zhu y Gibbs (2005) estudian el uso de distintos tipos de fillers de naturaleza caliza y de creta en HAC, concluyen que ambos son aptos para su uso como fillers en HAC con ligeras modificaciones en la dosificación de los aditivos, siendo ésta menor en el caso de los fillers de naturaleza caliza. Los autores apuntan a que un incremento en el contenido de filler permite reducir la dosificación de aditivos, permitiendo la obtención de HAC más económicos. Otro posible uso sería para la elaboración de cal. La producción de cal es uno de los principales usos al que se puede destinar los residuos generados en la elaboración del mármol.

La caliza o cal también son usadas como fundente para asistir a la fundición en la extracción de hierro a partir del mineral de hierro. La cal reacciona con impurezas de sílice y alúmina en el mineral y forma una escoria que flota sobre la superficie de la fusión. La caliza de alta pureza con contenido bajo de azufre y fósforo es generalmente la indicada para estos procesos, pero la consistencia y el abastecimiento local son usualmente el principal criterio para aceptar los materiales. Además, la caliza es ampliamente utilizada para reducir emisiones de dióxido de azufre, SO<sub>2</sub>, de los productos de combustión gaseosa en plantas de generación eléctrica, principalmente en centrales térmicas, que queman carbones con alto contenido en azufre (Santos Ruiz, 2004). En el caso concreto de su uso en las industrias del vidrio y de la cerámica nos referiremos a ello en el capítulo 1.6 de esta Memoria.

### **1.2.3. Cenizas volantes de incineradoras y de centrales térmicas**

Las principales fuentes de cenizas volantes son la combustión de carbón de centrales térmicas, la combustión de biomasa y la incineración de residuos sólidos urbanos (Andreola y col., 1998). La generación y gestión de los residuos sólidos urbanos (RSU) es un tema de gran interés, debido a la gran cantidad de residuos producidos y al poco espacio disponible en vertederos para su eliminación. La incineración de RSU es una de las técnicas más eficaces de gestión debido a que reduce el volumen y la masa de los residuos en un más de un 70-90% respectivamente (Alonso y de Luxán, 1995). Sin embargo, durante este proceso se generan dos tipos fundamentales de residuos sólidos: 1) cenizas de fondo o escorias (*bottom ash*) y 2) cenizas volantes (*fly ash*), que por su elevado contenido en elementos traza se pueden catalogar como residuos peligrosos (códigos LER 19 01 11\* y 19 01 13\*,

respectivamente), especialmente estas últimas por su alto contenido en cloruros en el caso de las que proceden de la incineración de RSU.

Las cenizas volantes son almacenadas en vertederos, pero los problemas medioambientales derivados de su acumulación, ha hecho que se estén tratando de reutilizar en diversos sectores industriales. En los últimos años su reutilización ha estado encaminada hacia cuatro vías principales de valorización: cementos y hormigones, cerámicos y vidrios, pavimentación y absorbentes. En todos los casos es necesario que sean tratadas para reducir la concentración total de contaminantes y/o estabilizarlos para reducir su lixiviación. Hasta el momento los principales tratamientos han consistido en procesos de separación, estabilización/solidificación y tratamientos térmicos. En la mayoría de los casos se obtienen buenos resultados a escala de laboratorio, consiguiendo estabilizar algunos metales pesados, pero estos tratamientos suelen ser costosos.

De hecho, el almacenamiento a cielo abierto en balsas (*landfills*) de este tipo de cenizas volantes implica varios riesgos ambientales derivados de la lixiviación de los elementos traza presentes en los RSU. El pequeño tamaño de partícula de estos materiales, hace que se puedan poner fácilmente en suspensión y dar lugar a riesgos ambientales asociados a las mismas e incluso a su dispersión aérea por vientos generando contaminación atmosférica. Este hecho puede tener consecuencias adversas para la salud en función de la concentración y duración de la exposición, entre otros factores.

En las últimas décadas se han empleado bacterias cementantes conjuntamente con cenizas volantes para la estabilización de suelos (González y col, 2013; Mayoral y González, 2015), lo que se conoce con el término genérico de “biorremediación”; e incluso se han evaluado los riesgos por movilidad o lixiviado de elementos traza en este tipo de cenizas. En el caso de los metales estos microorganismos pueden modificar su movilidad mediante el cambio de sus características físicas y químicas, llegando también a inmovilizarlos hasta llegar a prototipos diseñados como nuevos materiales “biosintéticos” cuya cementación se ha favorecido con bacterias (González y col., 2017).

En España la generación de residuos sólidos municipales (RSU), denominados como MSW en la bibliografía inglesa, ha aumentado notablemente en las últimas décadas con un total aproximado de unos 20 millones de toneladas por año, lo que supone un promedio de 1,5 kg/día y “per cápita”. Aun siendo la incineración de la fracción combustible una solución eficiente desde el punto de vista ambiental y energético, en el caso de nuestro país

únicamente se incineran un 4% de dicho tipo de residuos. El almacenamiento a campo abierto antes mencionado o *landfills* es de un 70% lo que es una tasa superior a la media en los países de la UE y lo que es más preocupante, es que hay al menos un total aproximado de unos 2 millones de toneladas sin control o depositados de manera ilegal. El problema es aún mayor debido al bajo porcentaje de recogida selectiva de este tipo de residuos.

Sin embargo, la aplicación de la Directiva de la UE 91/156/CEE y de la Ley 22/2011, debería haber obligado a que cambiara esta situación. Se preveía que los depósitos al aire libre deberían haber desaparecido o al menos reducirse al mínimo en el 2002 y, sin embargo, no ha sido así. A pesar de este contexto legislativo, en general las industrias dedicadas a la recogida y custodia o depósito de estos residuos no han sido excesivamente celosas en colaborar dando estadísticas o datos de sus propios residuos así como de su tratamiento.

Aunque el volumen mayor de residuos como cenizas volantes proceden de centrales termoeléctricas, tema al que se le han dedicado numerosas revisiones de datos entre las que cabe destacar la editada por el IETcc (Alonso y de Luxán, 1995), también destaca por su volumen el problema de las cenizas volantes de la incineración de RSU, que da lugar a un volumen menor como ya se indica precedentemente. Pero hay otro origen de cenizas, así como de escorias vítreas en los modernos procesos de tratamiento de residuos por la técnica de arco de plasma, de la que se muestra el esquema de una planta en la **Figura 7**, y que constituyen también un problema su eliminación o almacenamiento posterior.

Este proceso que tiene un coste mayor que las incineradoras tradicionales, tiene la gran ventaja de permitir disminuir el volumen de residuos sólidos urbanos (RSU) en un 90% o de tratar de manera más drástica los residuos hospitalarios o farmacéuticos que representan un peligro adicional por su actividad biológica. Sin embargo, deja una cierta cantidad de residuos sólidos finales tales como: escorias y residuos inorgánicos sólidos en polvo (fondo + caldera y las cenizas volantes de los filtros de chimenea). Las cenizas de filtros se producen en una proporción de 25 a 30 kg/tonelada de RSU incinerados y son consideradas tóxicas debido a la concentración de metales pesados y cantidades de dioxinas y furanos residuales que contienen. Con el proceso de incineración por arco de plasma se eliminan totalmente tanto las dioxinas como los furanos, ya que al alcanzarse mayores temperaturas se destruyen todos los radicales orgánicos y los residuos quedan reducidos a sus componentes elementales inorgánicos. Al mismo tiempo, aunque se reduce notablemente los residuos de escorias de fondo y cenizas volantes (de los filtros), las escorias tienen un carácter más vítreo que en las incineradoras tradicionales, por lo que es factible su uso

directo como materia prima secundaria de carácter totalmente vítreo para ciertas fabricaciones (Romero y col., 1999).

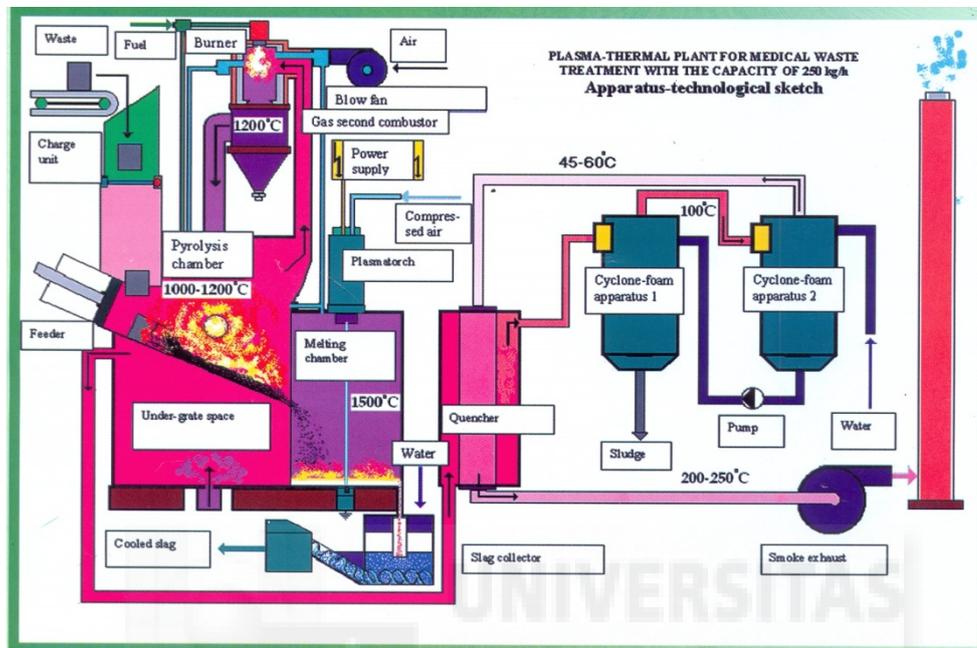


Figura 7. Diagrama esquemático del proceso de arco de plasma para el tratamiento de residuos más peligrosos y tóxicos a mayores condiciones de temperatura (Lukashov y col., 2004)

La Figura 8 muestra de manera esquemática la situación de las cenizas volantes de centrales térmicas respecto a otros residuos y materiales en el sistema ternario de composición  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

#### 1.2.4. Residuos de la industria metalúrgica

Desde sus inicios históricos y de manera ya muy generalizada en los pasados siglos del desarrollo industrial (s. XVIII y XIX) la industria metalúrgica y la derivada de la misma como la hidrometalúrgica y las de procesos de galvanización han generado cantidades exageradas de residuos, que no han tenido un tratamiento adecuado desde los inicios de la Metalurgia, ya que su único y cómodo destino era el del vertido. Sólo a finales del s. XX y en la primera década de este s. XXI ha surgido un intenso esfuerzo científico, tecnológico y sobre todo

legislativo proponiendo mejores destinos o usos para esta amplia gama de residuos industriales (IGTME, 1995).

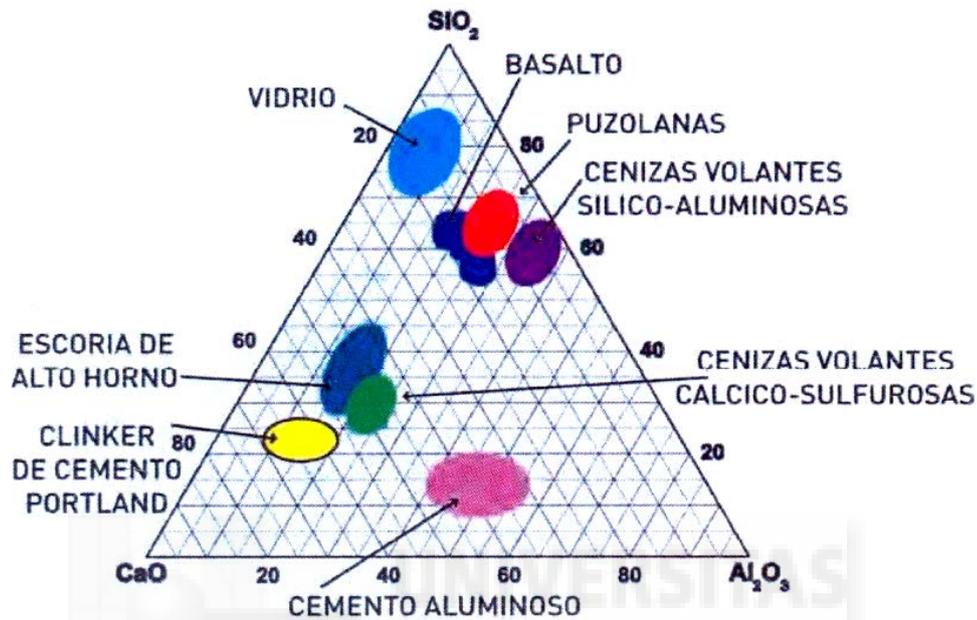


Figura 8. Diagrama ternario de composición del sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  mostrando las zonas de composición de algunos materiales y de residuos industriales (Rincón y col., 2008a)

Las mejores técnicas disponibles respecto al medio ambiente en la industria primaria de los metales no férreos implican el reciclado y tratamiento de los residuos que generan, especialmente en lo que se refiere a la metalurgia del zinc, cobre, plomo y níquel. Los procesos metalúrgicos son muy variados (metalurgia convencional, pirometalurgia, hidrometalurgia, etc...), incluso respecto a una amplia gama de hornos usados en los procesos de tostación y de fundición. La **Figura 9** muestra como ejemplo, una foto de un proceso típico de la metalurgia del cobre en un horno tipo Bessemer de Río Tinto (Huelva).

Dichos residuos son de todos los tipos posibles: sólidos (escorias), polvos (cenizas de todo tipo y cenizas volantes), líquidos en forma de fangos o lodos, etc., y siguen presentando un grave problema paisajístico y ambiental en numerosas zonas industriales. La mayor parte de los residuos sólidos en forma de escorias proceden de los procesos de fusión y afinado de las coladas metalúrgicas, como es el caso de los que nos vamos a referir a continuación que son los de obtención de ferroaleaciones, de las que existen en España varias plantas para su producción.



**Figura 9. Horno Bessemer de la fundición de cobre de las minas de Río Tinto (fotografía original de J.Ma. Rincón, de 1966)**

Por lo que respecta a los residuos hidrometalúrgicos que dan lugar a los denominados “lodos o fangos rojos”, en la Unión Europea hay en la actualidad 10 plantas electrolíticas de zinc que producen aproximadamente 1.210.000 t/año de zinc metálico, dando lugar a unos 415.000 t/año de residuos (**Tabla 5**). Este tipo de residuos en forma de fangos contienen fundamentalmente dos tipos de minerales: goetita ( $\text{FeOOH}$ ) y/o jarosita (que es un sulfato complejo de amonio y hierro, conteniendo otros metales pesados). En algunos casos el proceso hidrometalúrgico da lugar a un residuo que básicamente está constituido por hematitas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Todo este tipo de fangos se acumulan en balsas convenientemente protegidas hasta su colmatación (Rincón y col., 1997).

La **Figura 10** muestra varias fotografías con las auténticas “montañas” de jarosita acumuladas a lo largo de los siglos en la localidad de Iglesias en Cerdeña (Italia), que se acumulan junto a los edificios de la instalación industrial ya abandonada en el presente y que ha tenido intensa actividad productiva en los siglos pasados. Es evidente el impacto paisajístico además del peligro medioambiental constante que implican este tipo de residuos para la zona, así como el de la balsa mostrada en la misma **Figura 10**.

La **Tabla 6** da una muestra de las cantidades comparadas de los residuos antes mencionados que se producen en ingentes cantidades, difíciles de aislar y de reciclar debido a la extremadamente alta producción que hace muy costoso y logísticamente muy complicado su almacenamiento, así como su transporte. Junto con las fases minerales indicadas contienen altos porcentajes de Fe, Pb Zn además de otros elementos pesados que tienen carácter tóxico estando catalogados como RTPs (Residuos Tóxicos y Peligrosos). Dicha Tabla recoge también las producciones de la primera década del presente siglo junto

con las cantidades estimadas de otros tipos de los residuos antes mencionados (Proyecto BRITE-EURAM, 1994-1998).

**Tabla 5. Productoras de zinc en la UE con el tipo de lodos residuales generados (Torres-Martínez y Rincón, 1998)**

Compañía	Producción (t/año)	Tipo residuo	Residuo (t/año)
Asturiana del Zinc	150.000	Jarosita	63.000
Cie Royale Asturiene des Mines	110.000	Jarosita	46.000
Sté Vieille Montaigne	110.000	Jarosita	46.000
Sociedad Española del Zinc (Cartagena)	175.000	Jarosita	45.000
Metallurgie Hoboken-Overplet	110.000	Goethita	29.000
Société de Prayon	60.000	Hematites	25.000
Ruhzink	145.000	Jarosita	28.000
Preussag-Weser Zink	110.000	Goethita	46.000
Nuova Samin	90.000	Jarosita	24.000
Budelco	150.000	Jarosita	63.000
<b>TOTAL</b>	<b>1.210.000</b>		<b>415.000</b>



**Figura 10. Fotografía que muestra el entorno local de la localidad de Iglesias en la isla de Cerdeña, Italia (fotografía original de 1998 de J.Ma. Rincón), donde se puede apreciar el elevado volumen de depósitos de lodos de jarosita (color amarillo en la fotografía). Se muestra además otra balsa de lodos de la hidrometalurgia del zinc situada en Holanda**

**Tabla 6. Sectores industriales metalúrgicos y energéticos con el tipo de residuo que generan y sus cantidades aproximadas a principios de la década del presente siglo en la UE (Rincón y Romero, 2002a)**

SECTOR INDUSTRIAL	RESIDUO	PRODUCCIÓN (t/año)
Hidrometalurgia del zinc	Jarosita	300.000
Hidrometalurgia del zinc	Goethita	100.000
Centrales térmicas	Escoria	1.304.307
Centrales térmicas	Ceniza volante	7.391.075
Incineradora de RSU	Cenizas volantes	11.200.000

### 1.2.5. Residuos de fabricación de productos químicos del cromo

En todo el mundo hay numerosas zonas contaminadas por cromo, no sólo procedente de las industrias metalúrgicas, sino además de plantas químicas de producción de cromo y de fabricaciones que emplean el curtido de pieles en la fabricación de numerosos productos.

En el caso concreto de México, por ejemplo, existen más de 75.000 toneladas de residuos sin tratar en forma de escorias y lodos con elevada concentración de cromo hexavalente  $\text{Cr}^{6+}$ , los cuales se ubican en zonas densamente pobladas y muy próximas a la ciudad de México como ha sido descrito por Ballesteros y col. (2010) así como por Ballesteros (2014). Las sustancias tóxicas en estos residuos han representado por décadas una amenaza a la salud humana y al medio ambiente. El  $\text{Cr}^{6+}$  es tóxico, cancerígeno, muy soluble en agua y altamente corrosivo (Ladrón de Guevara y Moya, 1995). E incluso tiene el peligro añadido de su elevada movilidad geoquímica en suelos y en mamposterías y construcciones en general.

Por tanto, su existencia y sus formas de tratamiento siguen aún siendo un problema medioambiental sin resolver. Las leyes ambientales a nivel mundial son cada vez más estrictas y la tendencia hacia el desarrollo sostenible conduce a investigar otras alternativas de almacenamiento estable y seguro de estos residuos para disminuir su impacto ambiental. A pesar de los grandes esfuerzos para detener la contaminación hacia el suelo y subsuelo, se ha comprobado que el confinamiento no resuelve de manera definitiva el riesgo potencial de liberación por transporte o lixiviado que representan este tipo de residuos tan tóxicos para el medio ambiente y para las personas.

Entre otros residuos de este tipo, en concreto aquellos que son generados por instalaciones industriales de fabricación de cromita ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), representan serios problemas ambientales cuando no se almacenan adecuadamente. Aunque hoy en día existen técnicas hidrometalúrgicas de extracción del cromato más eficientes, sigue existiendo un alto riesgo de contaminación ambiental si no se toman las medidas de control necesarias durante el procesamiento de las escorias de cromitas y sus residuos (Ballesteros, 2014).

Los métodos tradicionales en la obtención de cromato de sodio a escala comercial, fueron desarrollados para operar en hornos rotatorios abiertos y con una limitada eficiencia de producción. El residuo generado contiene valores que sobrepasan el rango recomendado de 0,1 a 0,2% de cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ). El tratamiento para reducir  $\text{Cr}^{6+}$  en una especie química menos tóxica es difícil porque implica invertir recursos económicos sin tener, en la mayoría de los casos, opciones atractivas de comercialización. En general, los sitios contaminados por estos residuos o de confinamiento controlado son ahora la mayor fuente de contaminación por  $\text{Cr}^{6+}$  (Dinker y Kulkarni, 2015).

Los compuestos de cromato presentes en el residuo con  $\text{Cr}^{6+}$  solubilizan con el paso del tiempo a concentraciones desde el 0,7 al 5% de  $\text{Cr}^{6+}$ , incluso después de realizar una extracción eficiente del cromato en el propio proceso. Este residuo después de varias décadas forma varios tipos de sales de cromo (cromato de calcio  $\text{CaCrO}_4$ , aluminocromato de calcio  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ , cromato de calcio tribásico  $[\text{Ca}(\text{CrO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  y cromato férrico básico  $[\text{Fe}(\text{OH})\text{CrO}_4]$ ) que son lentamente solubles en agua formando  $\text{Cr}^{6+}$  debido a las filtraciones de agua en el subsuelo (Ballesteros, 2014).

La migración de  $\text{Cr}^{6+}$  vía capilaridad y su concentración hacia la superficie en sitios de relleno o confinamiento es variable debido a la presencia de sales de cromo lentamente solubles y a los cambios en las condiciones meteorológicas. Debido a estos fenómenos, las concentraciones a unos pocos centímetros de la superficie del suelo, pueden variar desde partes por millón hasta niveles porcentuales que son muchas veces mayores que la concentración que hay en el mismo recinto de confinamiento. En estos sitios es evidente el enriquecimiento de cromatos en la superficie de subsuelo o áreas del confinamiento, evidenciando la afloración de cromatos en forma de manchas de color amarillo verdoso que se extienden hacia las paredes de construcción e instalaciones del confinamiento o áreas de proceso (Ballesteros y col., 2010) (**Figura 11**).



**Figura 11. Varios aspectos de suelos y lugares contaminados por productos químicos procedentes de una fabricación industrial de cromato de sodio en el distrito de Lechería y Tultitlán (México) (Ballesteros, 2014) (fotografías tomadas de google).**

El  $\text{Cr}^{6+}$  daña la salud cuando excede los niveles de regulación ambiental establecidos en varios países del mundo. De acuerdo con el informe: “Sodium Dichromate. Listing Background Document for the Inorganic Chemical Listing Determination” de la Environmental Protection Agency (EPA), los residuos de cromato se consideran muy peligrosos. Este residuo excede los límites de la prueba: Toxicity Characteristics Leaching Procedure (TCLP) para el cromo (Romero y col., 2009). Generalmente, estos residuos antes de su confinamiento pasan a un proceso de neutralización en tanques que contienen solución de cloruro férrico como agente reductor de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  trivalente, haciéndolo precipitar por la adición de cal evitando así, que el residuo dañe al medioambiente.

Actualmente, existen dos posibles métodos de almacenamiento seguro y definitivo para los residuos de cromatos: Uno es el apilamiento en terrenos o balsas controladas y el otro, en el mejor de los casos, el confinamiento en contenedores sellados. Estos métodos son la solución más simple y económica pero no la más segura desde el punto de vista de protección medioambiental a largo plazo. Dadas las condiciones actuales para el cuidado del medio ambiente, en materia de manejo y disposición, se emplea con mayor frecuencia el almacenamiento en contenedores y su posterior traslado a un confinamiento debidamente autorizado. Sin embargo, esta alternativa sigue representando un gran riesgo de contaminación al subsuelo y a las aguas subterráneas (Palmer y Wittbrodt, 1991).

Una de las soluciones que se han investigado con bastante intensidad en décadas anteriores respecto a los residuos de  $\text{Cr}^{6+}$  procedentes de la industria del curtido, es la de poder convertirlos o inertizarlos en materiales cerámicos de construcción en los que dicha especie del cromo quedara aislada o inmovilizada. Destacan como pioneros los trabajos recogidos en Seminario Internacional celebrado en Trieste, Italia en el año 1999, patrocinado por el organismo de Naciones Unidas UNIDO con la colaboración del Laboratorio Regional de Investigación de Thiruvananthapuram, India. El uso de residuos de cromo en ladrillos desde el sector del curtido de pieles se consideró por Ramasami (1999) y el mismo tipo de residuo fue recuperado como sulfato básico por Merzagora y Paggi (1999a) y el de lodos del mismo tipo de industrias por los mismos autores (Merzagora y Paggi, 1999b).

### **1.3. APLICACIÓN DE LOS FANGOS DE DEPURACIÓN DE AGUAS COMO BIOSÓLIDOS PARA AGRICULTURA**

A lo largo de la historia, el hombre ha aplicado toda clase de materias orgánicas a los suelos cultivados. Durante 150 años los fisiólogos mantuvieron la teoría húmica que indicaba que las plantas se nutrían directamente del humus del suelo y la presencia de este material marcaba su fertilidad. Sin embargo, la revolución agrícola promovida en el siglo XIX puso de manifiesto que las plantas precisan de agua y sustancias inorgánicas para su nutrición y comenzó a poner en dudas que el humus fuera el único principio nutritivo de las plantas a la vez que fomentó el desarrollo de fertilizantes inorgánicos.

Los fertilizantes artificiales o químicos son de 20 a 100 veces más concentrados en elementos básicos como el N, P y K que los abonos orgánicos (Arens, 1983), lo que supuso un indudable efecto positivo en la agricultura, aumentando los rendimientos y provocando el abandono de muchas técnicas antiguas de cultivo, una de las cuales fue el uso de residuos orgánicos como abonos de los suelos. Sin duda esta marginación y desplazamiento progresivo de los abonos orgánicos motivada por la gran difusión de los fertilizantes químicos (“abonos primarios”) y las exigencias de los sistemas de cultivo modernos, ha provocado la aparición de otros problemas, así como las recientes propuestas y usos, ya de hecho, de ciertos residuos industriales como “abonos secundarios”.

Tradicionalmente se han utilizado materiales orgánicos para mantener o mejorar la productividad y fertilidad de los suelos agrícolas. Durante el s. XX los fertilizantes químicos ganaron rápidamente popularidad al ser relativamente baratos y producir notable incremento del rendimiento. A diferencia de los fertilizantes orgánicos, son menos voluminosos y fáciles de almacenar, transportar y aplicar. Consecuentemente, la importancia de la materia orgánica en la producción de cultivos disminuyó, así como su uso para mantener la productividad del suelo. Como resultado y con la falta de prácticas eficaces de conservación del suelo, los suelos agrícolas en muchos países desarrollados han sufrido una degradación excesiva, erosión del suelo por escorrentía y pérdidas de nutrientes, disminución en los niveles de materia orgánica y de la estabilidad del suelo. Además, con el aumento de la degradación del suelo, el uso eficaz de fertilizantes químicos aplicados también se reduce (Parr y Colacicco, 1987).

Al principio de los años setenta, a causa de la subida continua del coste de la energía y de su repercusión en la fabricación y disponibilidad de fertilizantes químicos, la World Food

Conference de Roma en 1974 dio una firme resolución, recomendando la utilización de materiales orgánicos como fertilizantes y enmendantes. Otro hecho adicional a éste ha sido el desarrollo de la conciencia ecológica. Entre otras razones hay una que ha influido en las sociedades más desarrolladas y es la de reutilizar de algún modo la ingente cantidad de residuos que producimos y la búsqueda de nuevos usos, es decir, su gestión, con el fin de reducir el volumen de desechos.

La Edafología y la Química Agrícola proponen al suelo como destino y medio para el reciclaje. Uno de los residuos sobre el que más estudios se han hecho es el lodo procedente de la depuración de aguas residuales. La **Tabla 7** recoge, a modo de ejemplo, las características analíticas de varios lodos EDAR de la provincia de Alicante, ya que la primera parte de este trabajo de investigación se ha realizado con lodos de esta provincia.

### **1.3.1. Lodos de depuradora, su adaptación para enmiendas de suelos**

Como consecuencia de las Directivas Europeas 91/271/CEE y 98/15/CE sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas, la producción de lodos en España ha aumentado enormemente, alcanzándose, sólo en la Comunidad Valenciana alrededor de 600.000 t (m.h.) de lodos procedentes de la depuración de aguas residuales, de las cuales aproximadamente el 34% corresponden a la provincia de Alicante. Se estima que dadas sus características, aproximadamente el 70% de los lodos producidos pueden ser utilizados como enmienda orgánica para suelos degradados o agrícolas.

Afrontar la depuración de las aguas residuales sin abordar de manera conjunta e inseparable la gestión de los **biosólidos** producidos puede conducir al fracaso.

#### Lodos de depuradora como biosólidos

En general, los biosólidos procedentes de estaciones depuradoras de núcleos poco industrializados se caracterizan por su alto contenido en materia orgánica y nitrógeno, así como de otros elementos esenciales para las plantas, además de tener muy bajos niveles de metales pesados que podrían generar algún riesgo en su utilización. Esta composición hace que el lodo pueda utilizarse como enmendante orgánico o corrector de suelos agrícolas o degradados, especialmente de aquellos con bajos niveles nutricionales y pH ligeramente

alcalino. De hecho, su utilización produce mejoras muy importantes en gran número de propiedades físicas, químicas y biológicas, lo que se traduce en un incremento de su productividad, si bien es importante caracterizarlos antes de su aplicación para evitar el riesgo de aportar posibles contaminaciones no deseables para el suelo agrícola.

**Tabla 7. Composición media de lodos procedentes de EDARs de la Provincia de Alicante (Fuente: Entidad de Saneamiento de la Comunidad Valenciana)**

EDAR	1	2	3	4	5	6	7	8
C orgánico (%)	29,9	39	40,7	46,2	44,4	29,4	32,2	34
N total (%)	2,3	3	3,7	2,1	3,7	4,2	4,6	6,8
C/N	13	13	11	22	12	7	7	5
P (%)	0,44	0,47	0,44	0,26	0,29	0,37	0,76	0,41
K (%)	0,05	0,06	0,02	0,02	0,02	0,2	0,1	0,06
Ca (%)	0,14	0,13	0,1	0,09	0,09	0,14	0,09	0,05
Mg (%)	0,14	0,18	0,09	0,09	0,08	0,04	0,18	0,09
Fe (ppm)	12231	15480	1607	3983	5484	59855	6165	2069
Cu (ppm)	512	294	355	214	289	261	432	129
Cd (ppm)	2,03	0,4	1,18	1,37	0,71	0,4	1,42	0,97
Ni (ppm)	30	53	49	28	18	26	22	13
Pb (ppm)	97	53	89	103	54	78	58	35
Zn (ppm)	1095	1007	698	941	432	740	855	355
Hg (ppm)	3,54	6,27	4,06	3,5	1,23	2,17	1,75	2,39
Cr (ppm)	69	108	77	45	21	839	34	21
Hab. Equiva.	1838	7500	30000	4000	19833	6200	5450	4333
Tra. Lin Agua	TI;LB	AP;FQ	FA	FA;TI	FA	AP;FQ	AP	AP
Tra. Lin. Fango	DN;SM	SM	DN;SM	SM	DN;SM	DA;SM	EQ	EQ;SM

**Hab. Equiva.:** habitantes-equivalentes; **Tra. Lin. Agua:** tratamiento línea de agua; **Tra. Lin. Fango:** tratamiento línea de fango; **TI:** tanque Imhoff; **LB:** lechos bacterianos; **AP:** aireación prolongada; **FQ:** físico-químico; **FA:** fangos activos; **DN:** digestión anaerobia; **SM:** Deshidratación mecánica; **DA:** digestión aerobia; **EQ:** estabilización química.

Con respecto a su composición cabe destacar que la idoneidad de este residuo para ser utilizado en suelos, como ya se ha comentado anteriormente, viene dada por su alto contenido en materia orgánica, en la mayoría de los casos por encima del 25%, que sin duda mejora muchas propiedades del suelo, así como su riqueza en nutrientes esenciales para las plantas. De estos nutrientes es el nitrógeno, el que confiere al lodo su gran poder fertilizante, estando su contenido por encima del 3% en la mayoría de los casos, cantidad que es bastante alta comparada con el contenido en nitrógeno de otros residuos orgánicos (residuos sólidos urbanos o RSU: 1,6%; compost: 2%; estiércol de oveja: 1%; estiércol de cerdo: 0,5%; gallinaza: 1,6%) que pueden utilizarse en agricultura. Por otro lado, el lodo contiene, aunque en menor cantidad, fósforo, potasio, sodio y magnesio considerados como macronutrientes para las plantas. Además, en su composición aparecen elementos como el hierro, cobre, manganeso y zinc que suelen adicionarse al suelo en forma de fertilizantes ya que son considerados micronutrientes esenciales para las plantas.

Hay que tener en cuenta que en la composición del lodo pueden aparecer también elementos o compuestos indeseables para el suelo, por lo que deben extremarse las precauciones en su uso respecto a la presencia o dilución de este tipo de compuestos. La composición de los lodos de depuradora en general va a depender fundamentalmente del tipo de agua residual y del tratamiento que reciba en la estación depuradora, además una vez producido el lodo éste puede someterse a algún proceso de estabilización que modifique en mayor o menor medida la composición final del lodo.

#### Características a considerar para el uso de lodos de depuradora como biosólidos

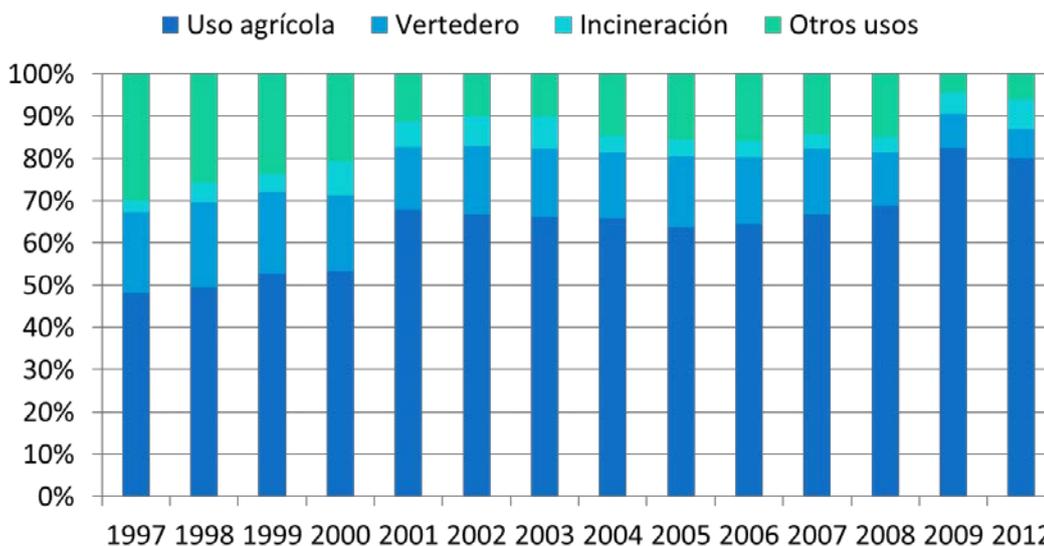
La composición del lodo está determinada por el origen y los métodos de tratamiento de las aguas residuales y factores estacionales (Sommers y col., 1976). Nutrientes, metales pesados, sustancias químicas orgánicas tóxicas y patógenos son los principales grupos de constituyentes del lodo y que son controlantes o limitantes de las opciones de uso, aunque los lodos también pueden contener sales de muchas clases en unas concentraciones relativamente altas que limiten su utilización (Jacobs, 1981). Como se aprecia en la **Tabla 8**, el contenido de materia orgánica del lodo es considerable y de gran importancia por su incidencia en las propiedades del suelo, mostrándose la composición en base seca de los fangos crudos, después de una digestión anaerobia.

**Tabla 8. Composición de lodos (en base seca) (Juárez y col., 1987)**

Parámetro	Unidades	Valor medio	Rango	Parámetro	Unidades	Valor medio	Rango
pH	-		6-12	C/N	-	-	5-8
Conductividad eléctrica	mS/cm	2,9	0,8-11	Materia orgánica	%	48,5	24-67
Ácidos húmicos	%	1,9	0-4,8	Ácidos fúlvicos	%	2,0	0,1-3,6
As	ppm	10	1,1-230	Mg	ppm	7.000	2.000-20.000
B	ppm	40,0	1-3.400	Mn	ppm	380	18-7.100
Be	ppm	0,6	-	Mo	ppm	8	0,1-214
Ca	ppm	70.000	20.000-100.000	N	ppm	39.000	10.000-200.000
Cd	ppm	43,7	15-70	Na	ppm	2.709	900-10.100
Co	ppm	14	11-2.490	Ni	ppm	217	2-5.300
Cr	ppm	785	10-90.000	P	ppm	26.000	5.000-140.000
Cu	ppm	909	48-17.000	Pb	ppm	520	13-26.000
F	ppm	260	80-33.500	Se	ppm	2	1,7-17
Fe	ppm	17.000	100-150.000	Sn	ppm	14	2,6-329
Hg	ppm	4,6	0,6-56	Zn	ppm	2.194	101-49.000
K	ppm	2.000	1.000-10.000				

### Destinos de uso agrícola de los lodos de depuradora

Los lodos de depuradora tienen como destinos los mismos que tantos y tantos residuos industriales actualmente; a saber, el vertido controlado o incontrolado, la incineración y en menor medida, su aprovechamiento. En el caso concreto de este material, su uso como abono y acondicionador del suelo puede ser muy importante. Según datos del Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, en 2012 cerca del 80% de los lodos generados en España se destinaba a agricultura (**Figura 12**).



**Figura 12. Destino de los lodos en España. Fuente: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente.**

### Técnicas de aplicación a suelos

Probablemente la forma más empleada de aplicar el lodo sea la de añadirlo sobre o bajo la superficie del suelo. La luz del sol, los microorganismos del suelo y la desecación ayudan a destruir patógenos y muchas sustancias orgánicas tóxicas en el lodo. Se producen reacciones entre constituyentes del suelo y metales pesados del lodo y nutrientes que ayudan a inmovilizar los metales, reduciendo su potencial contaminante (Hue, 1995).

Un programa de aplicación a suelos debe considerar varios factores, incluyendo:

- 1) Características del suelo, tales como nivel freático, pendiente, permeabilidad del suelo, mineralogía, pH y acceso público, entre otras.
- 2) Proporciones de aplicación del lodo, determinadas principalmente por las concentraciones de nutrientes, metales pesados o sustancias orgánicas tóxicas del lodo.
- 3) Métodos de aplicación de lodos líquidos o deshidratados. Por ejemplo, aumentar el contenido de sólidos del lodo requiere equipo adicional y facilidades, pero puede ser muy beneficioso a largo plazo porque se reduce el volumen y masa del lodo bajando los costes de manipulación y almacenaje.

### **1.3.2. Aplicación de lodos con fines agronómicos**

La aplicación agrícola es frecuentemente el método más económico, simple y conveniente de utilización de lodo. El uso de lodo sobre suelo agrícola puede considerarse como una operación de dos etapas que incluye transporte y aplicación al suelo. Esparcir lodos sobre un suelo de cultivo es un método que ofrece beneficios considerables: a) los costes de transporte y aplicación son bastante bajos (sobre todo si se transportan lodos deshidratados) en el caso de suelos de cultivo situados cerca de la planta de tratamiento, b) es posible reciclar elementos fertilizantes.

La aplicación de lodos a suelos agrícolas representa un aporte de N y P, reduciendo los gastos en fertilizantes (Webber y col., 1985). Sin embargo, esta práctica también presenta varios problemas, principalmente la presencia de metales pesados tóxicos y patógenos. Aunque se han desarrollado numerosos procesos capaces de garantizar la desinfección del lodo, no existen tales métodos seguros para neutralizar o eliminar los metales pesados (Mininni y Santori, 1987).

Los residuos usados en agricultura deben reunir ciertos requisitos (Kick, 1986):

1. Aceptable o inofensivo contenido de sustancias peligrosas y nocivas, por ejemplo algunos metales pesados. El nivel permitido de metales pesados está basado en el nivel de metales pesados en suelos bajo condiciones naturales. El máximo contenido de metales pesados en suelos, lodos y residuos está establecido en la legislación de varios países.
2. Aceptables condiciones higiénicas del material residual usado en agricultura para evitar riesgos al hombre, ganado y cultivo.
3. Alto contenido de componentes provechosos que pueden hasta cierto punto ser regulados e influenciados por procesos técnicos y biotécnicos.

Un primer paso necesario en la evaluación del uso de los lodos con fines agrícolas es determinar la calidad del residuo. Los parámetros más comúnmente controlados incluyen porcentaje de sólidos totales, N total, N amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), P y K totales, Cd, Cu, Ni, Pb y Zn totales (Jacobs, 1981) y otros elementos y metales como Cr, Hg y compuestos orgánicos específicos. Además del análisis del lodo, se necesitan otras informaciones para plantear un programa de aplicación del lodo como son: pH del suelo, análisis de la capacidad

de cambio catiónico del suelo, análisis químico de la fertilidad del suelo, el previsible desarrollo del cultivo y la recomendación N-P-K para el cultivo basada en el análisis químico del suelo. Los resultados del análisis de la capacidad de cambio catiónica se usan para determinar la máxima carga del metal acumulada que puede aplicarse al suelo. Usualmente, las proporciones de aplicación son limitadas por las necesidades de nutrientes (N y P) o por la adición de metales, anual o acumulativa, al suelo. Aun así, debe considerarse que la composición del lodo antes y después de cualquier tratamiento suele variar del estado puro al digerido (Díez, 1982).

De la aplicación de estas limitaciones se obtienen las cantidades máximas que, de un determinado lodo, se pueden aplicar sobre un suelo agrícola (Manrique Fournier y col., 1990). Es de destacar que a pesar de las diferencias en los valores extremos para los distintos países, en todos ellos se sigue la secuencia:

$$\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Hg}$$

En 1986 la CEE (**Tabla 9**) editó una normativa (Directiva 86/278/CEE) en la que establece los valores límites de metales pesados en suelos y lodos, así como las cantidades máximas aplicables por año. La legislación española (RD 1310/1990) adoptada de la comunitaria, sólo limita la aplicación de lodos en función del contenido en metales y del aumento de la concentración de los metales en los suelos a los que se adiciona dicho lodo.

**Tabla 9. Cantidades límite de metales recomendadas por la UE**

Metal	Valor límite en suelo (mg/kg m.s. de suelo con pH 6-7)	Valor límite en lodo (mg/kg m.s.)	Valor límite a adicionar por año al suelo (kg/ha·año)
Cd	1-3	20-40	0,15
Cr*	—	—	—
Cu	50-140	1.000-1.750	12
Hg	1-1,5	16-25	0,1
Ni	30-75	300-400	3
Pb	50-300	750-1.200	15
Zn	150-300	2.500-4.000	30

\* Valores límite para Cr recogidos en la legislación de cada país.

Según Webber y col. (1984) los riesgos asociados con utilización de lodo en suelo agrícola pueden ser considerados como pertenecientes a dos grupos: temporales y persistentes. Los riesgos temporales incluyen mal olor, transferencia de patógenos, contaminación de agua superficial con nutrientes y patógenos, contaminación de agua del suelo con nitrato y fitotoxicidad debida a sales solubles o productos de biodegradación tóxicos de lodo estabilizado inadecuadamente. Estos riesgos desaparecen al cabo de un año o como mucho unos pocos años después de la aplicación del lodo. Los riesgos persistentes resultan de concentraciones aumentadas en suelo de metales pesados y compuestos orgánicos como policlorobifenilos (PCBs).

### **1.3.3. Formas y movimiento de metales pesados en suelos enmendados con lodos**

Generalmente se sabe que el tiempo de residencia para los metales contaminantes en suelos oscila entre cientos y miles de años, dependiendo del elemento y del tipo de suelo (Bowen, 1984; Kabata-Pendias, 1987). Los suelos enmendados con lodos tienden a tener:

- 1) más altas concentraciones de materia orgánica con velocidades variables de descomposición,
- 2) más altas concentraciones de macronutrientes,
- 3) más altas concentraciones de micronutrientes y elementos traza no esenciales,
- 4) su pH puede haber aumentado o disminuido y
- 5) la actividad de microorganismos del suelo puede ser diferente (Hue, 1988).

La inmovilización en el suelo, toma por las plantas, transferencia al agua del suelo, así como el efecto sobre la fertilidad, etc., son muy diferentes para cada metal pesado, cada planta y cada tipo de suelo (Allaway, 1968; Lisk, 1972; Davis y Carlton-Smith, 1980; Hughes y col., 1980).

El lodo usualmente contiene mayores concentraciones de metales que muchos suelos, por lo que su aplicación agrícola y recuperación de suelo representa una importante entrada de metales al suelo (Davis, 1989). En áreas residenciales, los metales derivan principalmente de la actividad propia de los hogares, hallándose en excreciones humanas, cosméticos y desechos de limpieza. Las actividades industriales son una fuente de metales, por ejemplo: Ag de trabajos fotográficos, Cd, Ni, Cr, etc., de industria galvanoplástica, Cr de curtidurías de

piel, Pb de fábricas de baterías de coche y Cd, Ni, Mn y Hg de fábricas de pilas (Alloway y Jackson, 1991).

Cuando el lodo se aplica, los metales tienden a acumularse en la capa arable, donde se realiza la incorporación del residuo, pero hay evidencias de pequeños aumentos de concentración a profundidad de 15-30 cm (Seaker, 1991). Uno de los principales puntos que requieren consideración en relación al comportamiento de metales pesados en suelos enmendados con lodos desde el punto de vista agrícola es el movimiento de metales pesados en el perfil del suelo y el riesgo potencial de contaminación de agua del suelo.

Los metales traza pueden hallarse en una o varias de las siguientes formas (Beckett, 1989):

- a) Soluble: Como iones libres o como complejos solubles con aniones inorgánicos o ligandos orgánicos.
- b) Cambiable: Unido por fuerzas electrostáticas principalmente sobre sitios cargados negativamente en arcillas, otros minerales, materia orgánica o sobre materiales amorfos.
- c) Adsorbido específicamente: Ligado a materiales (normalmente inorgánicos) en los que el elemento está fuertemente retenido por fuerzas predominantemente covalentes o coordinadas (Miller y col., 1986).
- d) Adsorbido sobre materiales orgánicos insolubles o coloidales: Esta categoría incluye cationes metálicos traza, o inmovilizados en, células vivas o recientemente muertas, pero consiste principalmente en cationes complejados o quelados por materiales orgánicos.
- e) Adsorbido y ocluido en óxidos de hierro, aluminio o manganeso.
- f) Precipitados: Suelen ser compuestos recientemente formados de los mismos metales traza (con carbonato, sulfato, fosfato,....).

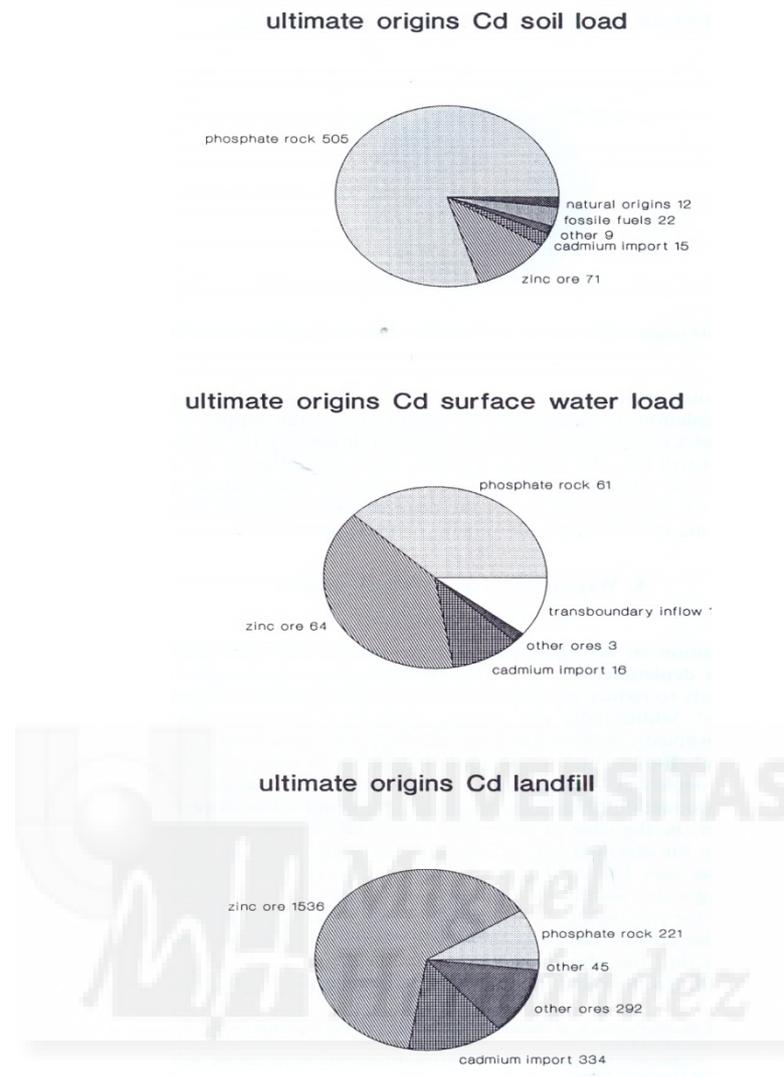
La distribución de un metal entre estas formas depende de las propiedades del suelo (pH, potencial redox, mineralogía, textura, capacidad de cambio catiónico y contenido de materia orgánica (Komsta-Szumaska, 1986) y está determinada fundamentalmente por las constantes de equilibrio de las correspondientes reacciones en que los metales pesados están involucrados (Kiekens, 1983): precipitación-disolución, complejación-descomplejación, adsorción-desorción.

La **Tabla 10** muestra la incorporación al suelo de varios metales pesados que por su toxicidad y facilidad de difusión hay que controlar a la hora de aplicar biosólidos como correctores de suelo. Aunque todos estos metales y las “sinergias” entre ellos pueden dar lugar a limitaciones por su peligrosidad, cabe mencionar especialmente al Cd, ya que es uno de los metales que pueden tener una amplia dispersión y difusión en suelos.

**Tabla 10. Incorporación global al suelo de metales debido al uso de lodos (Nriagu y Pacyna, 1988).**

Elemento	Entrada (10 <sup>6</sup> kg/año)		Porcentaje de total (%)
	Lodo	Total	
As	0,01-0,24	52-112	0,02-0,21
Cd	0,02-0,34	5,6-38	0,36-0,89
Cr	1,4-11	483-1.309	0,03-0,84
Cu	4,9-21	541-1.367	0,09-1,54
Hg	0,01-0,8	1,6-15	0,63-5,33
Mn	4,4-11	706-2.633	0,42-0,63
Ni	5-22	106-544	4,04-4,72
Pb	2,8-9,7	479-1.113	0,58-0,87
Sb	0,04-0,2	4,7-47	0,43-0,85
Se	0,01-0,14	6,0-76	0,17-0,18
V	0,22-1,5	43-222	0,51-0,68
Zn	18-57	689-2.054	2,61-2,78

En este sentido se menciona la amplia revisión de los aspectos ambientales de este elemento pesado publicada ya en 1994 sobre el Cd en la UE, ya que desde hace años está aumentando su presencia debido fundamentalmente a un defectuoso reciclado de las baterías que lo contienen. En dicho trabajo (Van der Voet y col., 1994) se da un interesante gráfico (**Figura 13**) respecto a los orígenes del Cd en suelos y las concentraciones de este elemento en los depósitos a cielo abierto o vertederos (landfills).



**Figura 13. Presencia del Cd en la UE en cargas de suelos, en aguas superficiales y en almacenamientos o vertederos (Van der Voet y col., 1994).**

#### **1.3.4. Metodología específica en la aplicación de lodos de depuradora en suelos como biosólidos**

Partiendo de la premisa de que cualquier aplicación de un lodo de depuradora a un suelo se debe de hacer de una manera controlada y siempre bajo unas condiciones determinadas, existen una serie de criterios que pueden aplicarse a la hora de establecer posibles dosis y formas de aplicación del residuo al suelo. Es evidente, por tanto, que se ha de caracterizar minuciosamente tanto el residuo a aplicar como el suelo que va recibirlo, previamente a la aplicación del lodo. Un aspecto fundamental de la reutilización de los lodos, es la evaluación de los posibles riesgos sanitarios y/o ambientales. Se entiende por riesgo la predicción de

que se manifieste un efecto adverso sobre la población o sobre el medio ambiente. Para evaluar el riesgo es preciso tratar de manera conjunta los siguientes aspectos:

- Los agentes responsables.
- Los receptores potenciales.
- Las vías de exposición.
- La identificación de los peligros potenciales.

En razón de su origen, las aguas residuales contienen una amplia variedad de sustancias indeseables. Muchos de estos contaminantes se concentran en el lodo durante el proceso de depuración, razones por las que hay que evaluar los posibles efectos adversos de la reutilización de los lodos de depuradora. Los posibles agentes implicados en la contaminación por la reutilización agrícola de los lodos se presentan en la siguiente **Tabla 11**, siendo unos de naturaleza abiótica y otros, biótica. Asimismo a continuación de la Tabla, se indican los receptores potenciales de dichos contaminantes. Algunos receptores pueden ser afectados directa e indirectamente, así las personas y los animales pueden entrar en contacto con los contaminantes porque estos estén en el medio (bioacumulación) o porque circulen a través de la cadena alimentaria (biomagnificación).

**Tabla 11. Agentes implicados en la contaminación por reutilización agrícola de lodos.**

---

Elementos potencialmente tóxicos
Compuestos orgánicos potencialmente tóxicos
Organismos patógenos
Nutrientes (N, P) en exceso

---

Los posibles riesgos sanitarios y ambientales derivados de la reutilización agrícola de lodos son los siguientes:

- Fitotoxicidad.
- Toxicidad por ingesta directa en niños y animales.
- Transmisión de enfermedades infecciosas en personas y animales.

- Contaminación de aguas superficiales.
- Contaminación de aguas subterráneas.
- Modificación de algunas propiedades del suelo.

Uno de los posibles riesgos importantes a tener en cuenta cuando se aplica un lodo al suelo es el posible incremento de la salinidad del suelo (Navarro-Pedreño y col., 1995), pudiendo generarse procesos de pérdida de estructura en el mismo así como situaciones de peligro para los cultivos.

Además de elementos potencialmente tóxicos tales como metales pesados y compuestos orgánicos (hidrocarburos aromáticos policíclicos, pesticidas, etc.), la adición de un residuo orgánico al suelo, como es el lodo de depuradora (biosólido), va a suponer un aporte de microorganismos no típicos del suelo como son las bacterias coliformes y los streptococos entre otros muchos. La dificultad inherente a la identificación de patógenos en este tipo de matriz ha hecho que se utilicen determinados organismos indicadores. La USEPA (1993) establece los tipos de lodos en cuanto a su posible toxicidad biológica por microorganismos. Con la aplicación de lodos de depuradora al suelo se incorporan a éste organismos vivos entre los que puede haber potenciales patógenos. Aun así, la mayoría de bacterias aportadas con el lodo cesan su crecimiento en el plazo de 12-13 semanas, principalmente por la falta de humedad y de nutrientes esenciales.

Previamente a su aplicación en el sistema definido básicamente por el suelo y la planta, es necesario realizar una investigación científica detallada que permita valorar correctamente el lodo que se va a aplicar en la agricultura o la recuperación de suelos. Es esencial estudiar las pautas de comportamiento y las interacciones que se establecen entre los residuos y el suelo con el fin de utilizar con garantías de éxito estos materiales (Hue, 1988). Para ello, se suele seguir una metodología basada en la caracterización, estudio en sistemas controlados y estudio en sistemas dinámicos abiertos. Se indica a continuación una metodología encaminada a determinar el modo más correcto de aplicación de un residuo orgánico sobre los suelos siguiendo una serie de estudios que se reseñan:

1- *Valoración de sus características.* Se estudia la composición detallada del material, con especial atención al contenido en nutrientes, y la presencia de elementos y sustancias tóxicos para las plantas.

2- El segundo paso es el *estudio de los procesos de mineralización* controlados, *evaluando la disponibilidad de nutrientes*, la degradación que sufre la materia orgánica y la liberación de elementos tóxicos. Todo esto se estudia en medios de cultivo donde se prevé su posible aplicación. Se emplean métodos de incubación de suelos así como técnicas extractivas que permitan evaluar la disponibilidad de nutrientes y otros elementos no necesarios para la planta.

En el caso de suelos agrícolas se ha de tener en cuenta que el lodo de depuradora no puede considerarse como un fertilizante completo y equilibrado para un cultivo determinado, siempre se han de estudiar las cantidades de nutrientes que se aportan y complementarlas si fuese necesario, en ningún caso sobrepasar en exceso un nutriente determinado que se esté aportando con el lodo. Estas técnicas son practicadas desde antiguo por los agricultores permitiendo transformar los residuos y de ese modo que mejorasen su valor fertilizante y se incremente con su incorporación la materia orgánica de los suelos (Wilson y col., 1983).

Con el fin de valorar y facilitar la reutilización en agricultura de los lodos generados en las depuradoras, en algunas EDAR se están instalando plantas de compostaje, en las cuales, se produce una biooxidación controlada aerobia.

#### Modificaciones de las propiedades del suelo tras la aplicación de lodos.

Lógicamente la aplicación de un residuo orgánico como puede ser el lodo al suelo, ha de tener como objetivo no solo la correcta gestión del residuo para evitar problemas de acumulación, sino también mejorar de alguna manera las condiciones del suelo al que se aplica. En este sentido en este apartado se hace referencia de forma general a las propiedades físicas, químicas y biológicas que pueden sufrir mayor modificación como consecuencia de la aplicación del lodo, y también se hace una pequeña revisión bibliográfica sobre los resultados obtenidos en esta materia por diferentes autores en experimentos relacionados con la aplicación de lodo de depuradora al suelo.

Las propiedades que pueden modificarse en mayor medida se describen a continuación:

Propiedades físicas del suelo:

- Formación de agregados y estabilidad estructural (García, 1992; García-Orenes y col., 2005). Las sustancias húmicas al igual que los polisacáridos presentes en la materia orgánica juegan un papel importante en la estabilidad de los agregados de los suelos (Swift, 1991) y por ello en el mantenimiento de su estructura.
- Unión a los minerales de la arcilla formando el complejo de cambio, estabilizando la estructura del suelo y su cohesión. Este complejo de cambio posee unas características químicas que le permiten actuar de reserva de nutrientes para la planta y los organismos del suelo.
- Favorece la penetración del agua y su retención. Esta circunstancia conduce al aumento de la reserva hídrica del suelo, la disponibilidad para las plantas y la reducción de las pérdidas.
- Disminución de la erosión (Gabriels y Michiels, 1991). Aumenta la resistencia de los suelos a los fenómenos hidrodinámicos, y sobre todo, al favorecer el desarrollo de la vida vegetal y de los organismos del suelo (Francis, 1990).
- Favorece el intercambio gaseoso, la aireación y disponibilidad de oxígeno para raíces y microorganismos. La porosidad y respiración de los suelos se ve influenciada positivamente por la presencia de materia orgánica en proporciones adecuadas.

Propiedades químicas

- Mantiene/aumenta el contenido de materia orgánica y nutrientes en el suelo. Este hecho se realiza tanto por aporte directo o de la mineralización de la materia orgánica, como por la influencia en la solubilización y aumento de disponibilidad de nutrientes ya existentes en el propio suelo al cambiar las características reactivas del mismo (Environmental Protection Service of Canadá, 1984).
- Aumenta la capacidad de cambio y la reserva de nutrientes para la vida vegetal (Cegarra y col., 1983). La existencia de materia orgánica en el suelo promueve la formación del complejo arcillo-húmico incrementando los lugares de fijación iónica, siendo una auténtica reserva de nutrientes de los suelos.

- Formación de compuestos solubles materia orgánica-metal favoreciendo la disponibilidad de determinados metales que son necesarios para el desarrollo de la cubierta vegetal y que en otras condiciones no podrían estar a disposición de las mismas como el Fe, Mn y Cu (García-Orenes, 1996).
- Incremento de la capacidad tampón de los suelos, evitando cambios bruscos de pH (White, 1987) y manteniendo unas condiciones de reactividad óptimas para la vida en los suelos.

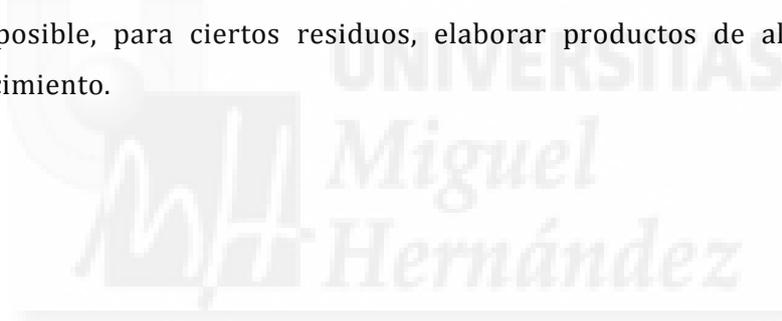
### Propiedades biológicas

- Favorece los procesos de mineralización, por lo tanto el aporte de nutrientes y energía para la vida microbiana.
- Favorece el desarrollo de la cubierta vegetal, derivado de las modificaciones físicas y químicas del suelo y la existencia de elementos esenciales y agua para el desarrollo.
- Facilita la reactividad y los mecanismos de absorción de sustancias peligrosas como plaguicidas y otros agentes tóxicos, ayudando a su degradación (Harrod y col., 1991).
- Puede estimular el crecimiento de las plantas por la presencia de sustancias que activen los mecanismos fisiológicos de las mismas y el control de enfermedades (Vaidyanathan y Eagle, 1991) y plagas, ya que ayudan a mantener un sistema ecológico equilibrado (presa-predador).

Como se ha descrito anteriormente, los efectos beneficiosos derivados de la materia orgánica presente en los lodos sobre las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo suelen ser muy importantes. Existen en la literatura científica numerosas referencias que ponen de manifiesto tanto la bondad que se desprende de la aplicación de lodos como sus riesgos cuando esta aplicación se hace de forma inadecuada. En este sentido, aparece un trabajo (Düring y Gäth, 2002) sobre la situación actual de la aplicación de los lodos de depuradora a suelos agrícolas. En él se citan a forma de resumen las ventajas y desventajas de esta práctica, concluyendo que los fangos proporcionan beneficios a los cultivos aunque es necesario controlar los riesgos, que son la aplicación de metales pesados y de compuestos orgánicos como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) y surfactantes.

El control de esta contaminación se podría llevar a cabo con tratamiento de los fangos previo a la deposición o calculando la dosis adecuada a aplicar, según el tipo de cultivo y el origen de los fangos. En otro artículo (Raviv, 1998) se plantea las ventajas del compostaje. Según su autor, el compostaje es el tratamiento más adecuado para los desechos orgánicos desde el punto de vista ecológico y económico. Los materiales más usados para este tratamiento son residuos sólidos urbanos, lodos de depuradora, residuos de industria de procesado de alimentos y excrementos de animales. Las principales ventajas de este tratamiento frente a otros serían que:

- Es un método efectivo para secar y reducir la masa y especialmente el volumen, de los residuos, para ser transportados al campo, minimizando los riesgos para el medio ambiente.
- El producto final del proceso puede servir como enmienda sólida, presentando beneficios físicos, químicos y biológicos en suelos y cultivos.
- El compost puede ser utilizado para regenerar suelos no fértiles.
- Es posible, para ciertos residuos, elaborar productos de alto valor para el crecimiento.



#### **1.4. MATERIALES CERÁMICOS DE RECUBRIMIENTO (TEJAS Y BALDOSAS) OBTENIDOS POR SINTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS EN POLVO**

##### **1.4.1. Características de los materiales cerámicos de recubrimientos para la construcción y requerimientos exigidos actualmente por el Código Técnico de la Edificación (CTE)**

La gama de materiales cerámicos que se usan en la construcción es muy amplia, de manera que constituyen la parte visible con la que convivimos a diario en los edificios. Mientras que los elementos estructurales, cementos y hormigones, forman parte de lo que constituye “el esqueleto del edificio”, en su mayoría, los materiales cerámicos forman parte de lo que se puede considerar como “la piel o la vestimenta” de los edificios (Rincón, 2005, 2014a). Como en el caso de esta tesis se propone la obtención de materiales cerámicos y vítreos para su uso como pavimentos, se describen a continuación los fundamentos de obtención de este tipo de materiales. Aunque están ampliamente publicados en numerosos artículos y libros monográficos, se revisa en este caso de una manera muy sucinta los procesos para obtener estos materiales y la importancia de las materias primas en los mismos, además se describen a continuación los conceptos básicos en cuanto a las características y obtención de estos materiales (Arredondo, 1980).

Aunque estos materiales desde el punto de vista arquitectónico o constructivo se consideran como parte de los Sistemas Constructivos (Monjo, 2002), ya que para su colocación es indispensable el uso de otros tipos de productos y materiales, de manera que posteriormente los mismos no ejercen sus prestaciones de manera aislada, sino en relación con los otros elementos constructivos, en nuestro caso los consideraremos en su fase previa a la colocación (Hernández-Olivares, 2002).

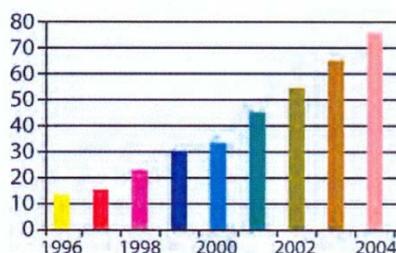
Es en años recientes cuando se ha establecido y legislado que todos los materiales de elementos y sistemas constructivos deben cumplir legalmente una serie de especificaciones que garanticen la seguridad, la salud y el ahorro energético. Dichas normas han quedado recogidas en el denominado CÓDIGO TÉCNICO DE LA EDIFICACIÓN (CTE) (Rincón, 2003) que es el marco normativo promulgado el 17 marzo del 2006 en el RD 314/2006 y que es consecuencia de la Ley de Ordenamiento de la Edificación (Ley 38/1999). En el mismo se establecen como normas obligatorias atender a los siguientes aspectos de los edificios y que por tanto afectan a los materiales de elementos y sistemas constructivos; a saber:

- SE: Seguridad estructural.
- SI: Seguridad frente a los incendios.
- SU: Seguridad de utilización (destaca entre ella la de antideslizamientos).
- HS: Seguridad e Higiene, Salud y Medio Ambiente.
- HR: Seguridad frente al ruido.
- HE: Seguridad en el ahorro energético.

Con objeto de situar exactamente dónde se sitúan los materiales cerámicos obtenidos por sinterización de materiales primas tanto arcillosas como de otros tipos, respecto a los de carácter vítreo que se expondrán en el siguiente capítulo, se pueden clasificar los materiales vítreos y cerámicos usados habitualmente en los sistemas constructivos respecto a su contenido en fase vítrea como sigue:

- **VIDRIOS (100% vidrio):**
  - o Plano (ventanas, fachas, automóviles...).
  - o Hueco (botellas, frascos, ampollas, vajillas...).
  - o Fibras (de vidrio, de roca...): Aislantes, de refuerzo, de refuerzo resistentes a los álcalis para los composites GRC, fibras ópticas.
  - o Vidrio mosaico (gresites...).
- **VIDRIADOS (100-50% vidrio):**
  - o Recubrimientos de pavimentos y revestimientos cerámicos.
  - o Esmaltes (sobre chapa metálica).
- **VITROCERÁMICOS (90-10% vidrio, procesados desde un vidrio de partida):**
  - o Convencionales.
  - o Petrúrgicos.
- **LADRILLERÍA (95% arcilla cocida):**
  - o Ladrillo de fachada (macizo, hueco...).
  - o Tejas (curvas, planas...).
  - o Termoarcilla®.
- **PAVIMENTOS Y REVESTIMIENTOS (monococción porosa; 80% de arcillas seleccionadas, caolines...)**
  - o Formatos convencionales para suelos.
- **GRES PORCELÁNICO (50% arcillas muy caoliníferas; muy vitrificado)**
  - o Formatos convencionales.
  - o Grandes formatos para fachadas (ventiladas).

La **Figura 14** corresponde a los datos de producción de gres porcelánico a nivel nacional español entre los años 1996 y 2004 viéndose su creciente evolución hasta dicha fecha. La **Tabla 12** recoge los indicadores económicos del sector español de baldosas cerámicas durante los años posteriores al 2004 en que puede decirse que corresponden al periodo de la pasada crisis y ahora actualizados al 2016.



**Figura 14. Producción en España de plaquetas de gres porcelánico entre los años 1996 y 2004 en millones de metros cuadrados (Rincón y col., 2008a)**

La tendencia en las últimas décadas en la producción de materiales cerámicos tipo baldosa, ha sido la de fabricar las denominadas como “gres porcelánico” (GP), que son plaquetas de muy baja absorción de agua y generalmente no esmaltadas. Se prensan en seco y se fabrican por un proceso de cocción de “monococción”. Su utilización suele ser en interiores de edificios e incluso para suelos exteriores y fachadas, y su terminación dependiendo de la aplicación constructiva final es en acabado rugoso o bien más generalmente en acabado pulido. Así se puede hablar de gres porcelánico no esmaltado (GPnoE) y gres porcelánico esmaltado (GPE). El primero, que también se denomina como “porcelánico técnico” presenta una absorción de agua extremadamente baja ( $< 0,1\%$ ).

El GPE tiene una absorción de agua también muy baja pero en un límite  $< 0,5\%$  con la cara vista cubierta de un esmalte o capa vitrificada que puede ser de un solo color o decorada. Este tipo de materiales se clasifican dentro del grupo: BIa de la norma ISO 13006 y EN-UNE 14411, anexos G y A. Hay incluso otras que son extraídas con absorción de agua del mismo valor límite y se han propuesto para el grupo AIa (Generalitat Valenciana, 1998).

**Tabla 12. Indicadores económicos del sector español de baldosas cerámicas respecto al censo de fabricantes actualizado al 2015 (www.ascer.es, 2016)**

Cuadro de indicadores

### Sector español de baldosas cerámicas

**ASCEER**  
Asociación Española  
de Fabricantes de Azulejos  
y Pavimentos Cerámicos

#### Magnitudes principales. Datos anuales

	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016(a)
Producción (mill. m <sup>2</sup> )	585	495	324	366	392	404	420	425	440	-
Variación anual (%)	-3,9%	-15,3%	-34,5%	12,8%	7,1%	3,1%	4,0%	1,1%	3,6%	12,3%
Empleo directo	27.000	22.300	17.700	16.200	15.500	14.400	14.300	14.400	14.500	-
Variación anual (%)	1,5%	-17,4%	-20,6%	-8,5%	-4,3%	-7,1%	-0,7%	0,7%	0,7%	1,9%
Ventas totales (mill. €)	4.166	3.671	2.591	2.548	2.597	2.656	2.797	2.902	3.095	-
Variación anual (%)	4,6%	-11,9%	-29,4%	-1,7%	1,9%	2,3%	5,3%	3,8%	6,6%	-
Exportación (mill. €)	2.295	2.211	1.673	1.747	1.892	2.082	2.240	2.328	2.452	626
Variación anual (%)	5,1%	-3,7%	-24,3%	4,4%	8,3%	10,0%	7,6%	4,0%	5,3%	11,8%
Ventas nacional (mill. €)	1.871	1.460	918	801	705	575	557	574	643	-
Variación anual (%)	4,0%	-22,0%	-37,1%	-12,7%	-12,0%	-18,5%	-3,0%	3,0%	12,0%	-
Importación (mill. €)	157	120	73	92	80	60	62	75	68	16,5
Variación anual (%)	27,9%	-23,2%	-39,6%	26,1%	-12,8%	-25,4%	3,9%	21,5%	-9,8%	3,6%
Superávil com. (mill. €)	2.138	2.090	1.600	1.655	1.812	2.022	2.178	2.253	2.384	610
Variación anual (%)	3,8%	-2,2%	-23,4%	3,4%	9,5%	11,6%	7,7%	3,5%	5,8%	12,1%
Fabricantes de baldosas	207	193	182	170	165	160	153	151	146	-
Variación anual (%)	-3,3%	-6,8%	-5,7%	-6,6%	-2,9%	-3,0%	-4,4%	-1,3%	-3,3%	-

(a) Datos de 2016 acumulados hasta el último mes con información disponible (ver abajo en cada variable)

### Censo de fabricantes

#### Datos por actividad principal

	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Fabricante de baldosas cerámicas	166	156	147	144	140	134	132	127
Fabricante piezas especiales	27	26	23	21	20	19	19	19
<b>Total fabricantes baldosas</b>	<b>193</b>	<b>182</b>	<b>170</b>	<b>165</b>	<b>160</b>	<b>153</b>	<b>151</b>	<b>146</b>
Atomizadoras	14	12	12	12	12	12	12	12
Fabricante de bizcocho	4	4	4	3	3	3	3	3
<b>Total sector cerámico industrial</b>	<b>211</b>	<b>198</b>	<b>186</b>	<b>180</b>	<b>175</b>	<b>168</b>	<b>166</b>	<b>161</b>

#### Otras actividades relacionadas

Fabricación artesanal de baldosas*	27	27	26	26	22	21	20	20
Fabricante de mosaico de vidrio	10	10	10	10	10	10	10	9

\* Menos de 50.000 m<sup>2</sup>/año

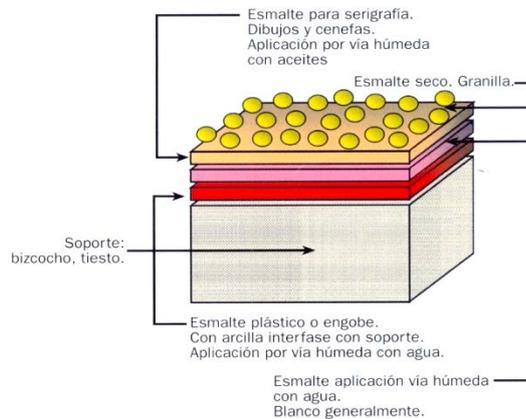
#### 1.4.2. Partes de un material cerámico de recubrimiento en sistemas constructivos (azulejos, baldosas, tejas, etc.)

Dado que los materiales cerámicos y vítreos que se han diseñado a partir de residuos en esta investigación son de los que se consideran materiales de recubrimiento en sistemas constructivos, tanto azulejos de pavimento, como de revestimiento o incluso de cubrimiento (tejas) que tienen en común su acabado final constituidos por diversas capas, se describen a

continuación en términos muy generales las partes que constituyen este tipo de materiales constructivos.

En general, aunque pueda variar su forma geométrica o diseño en función de las prestaciones que se requieren para cada aplicación en la construcción, las partes o capas que constituyen los productos cerámicos de recubrimiento suelen ser (**Figura 15**) (Escribano y col., 2001):

- a) **Soporte o bizcocho:** Es la base o “cuerpo” del material, que se obtiene a partir de diferentes materias primas naturales (arcillas, cuarzos, talcos...) que le confieren las características necesarias dentro del ciclo productivo (plasticidad, resistencia mecánica...). El soporte siempre es característico de cada fabricación o empresa cerámica, siendo ellos mismos quienes lo formulan y lo preparan internamente.
- b) **Engobe:** Consiste en una mezcla homogénea de sólidos en suspensión, aplicación líquida en base acuosa, que tiene como principales funciones:
  - Ocultar el color del soporte.
  - Eliminar/disminuir cualquier defecto o imperfección del soporte.
  - Favorecer la fijación del esmalte.
  - Favorecer la interrelación esmalte-soporte (humedad, coeficiente de dilatación para evitar deformaciones no deseadas). Si el coeficiente de dilatación del vidriado es superior al del bizcocho en el caso de plaquetas, la pieza se curvará hacia arriba por las fuerzas en tensión y viceversa.
  - Protege al esmalte de la humedad final.
- c) **Esmalte o vidriado:** Se trata de una mezcla homogénea de sólidos en suspensión, aplicación líquida en base acuosa. Aporta una base de protección del azulejo respecto a propiedades mecánicas (resistencia al uso, a la abrasión, al deslizamiento...) y químicas, siendo además la base del valor estético: color, opacidad...
- d) **Serigrafías:** Son micronizados coloreados con aplicación líquida en base no acuosa, que permiten dar diferentes dibujos, decoraciones, diseños, colores a los azulejos. Cada color es una serigrafía. Antiguamente se aplicaban con mallas de nylon, después se pasó al “rotaprint” y actualmente, casi todos los fabricantes utilizan el método de inyección (ink-jet).
- e) **Protección adicional:** Se da con fines funcionales, puede darse con una capa de esmalte final, o una serigrafía de protección o granillas. También se aplica a menudo el método de sales solubles.



**Figura 15. Partes que componen una baldosa cerámica usada en sistemas constructivos tanto para pavimentos como en recubrimientos (Escribano y col., 2001)**

Tanto el engobe, el esmalte, las serigrafías como las protecciones se preparan a partir de materiales ya elaborados (fritas, micronizados o granillas) y que en algún caso se suelen mezclar con otras materias primas como caolines, alúminas, silicatos de zirconio, cuarzos, feldespatos para corregir alguna propiedad o efecto.

Estos materiales ya elaborados, se pueden clasificar en:

**Fritas.** Es un material fundido, con estructura vítrea (no cristalina) debido a un enfriamiento brusco a la salida del horno de fusión y que está formado por diferentes materias primas naturales (caolines, alúminas, silicatos de zirconio, cuarzos, feldespatos...).

**Micronizados.** Son fritas molidas a tamaños muy finos, polvo (<0,25 micras).

**Granillas.** Son fritas trituradas mecánicamente hasta tamaños de partícula de 0,2 a 0,8 mm.

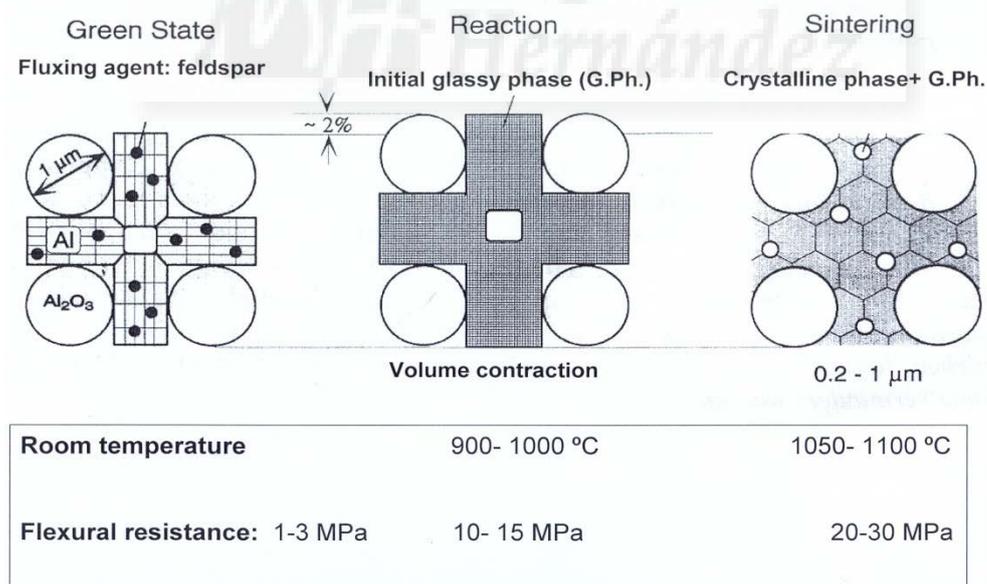
Como se puede observar, la materia prima principal para el recubrimiento de la baldosa es la frita; a partir de la cual se obtienen otros productos fundamentales para la elaboración de un revestimiento o pavimento cerámico. Es tal la importancia de las fritas en la industria cerámica, que el 11% de lo que se produce en el sector cerámico corresponde a industrias especializadas con un elevado valor añadido. De todas las empresas productoras de fritas y

esmaltes en nuestro país, el 75% están localizadas en la provincia de Castellón, aunque si se considera la producción, éste porcentaje estaría cercano al 100%.

### Proceso de fabricación de la base o bizcocho

Los materiales convencionales o más tradicionales obtenidos por *sinterización* presentan una fracción de volumen de fase vítrea relativamente baja en comparación con los vitrocerámicos o los vidrios obtenidos por un proceso de vitrificación. Independientemente del recubrimiento que se aplique a un material cerámico o vítreo, la característica fundamental que diferencia a toda esta amplia gama de materiales desde el punto de vista microestructural es su contenido en fase vítrea y que es consecuencia no sólo del diseño composicional sino fundamentalmente de la intensidad del ciclo térmico utilizado en su procesamiento.

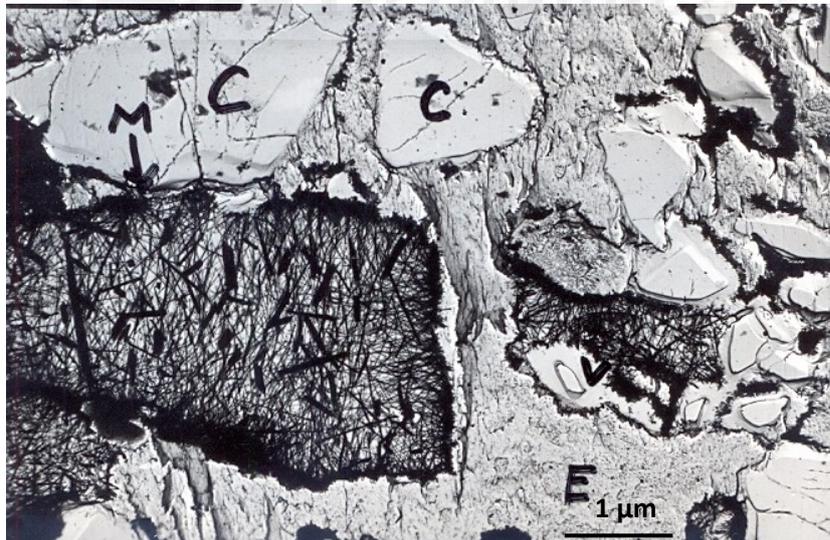
En la **Figura 16** se muestra un esquema muy general del desarrollo de la microestructura de un material cerámico obtenido por el proceso de sinterización según Claussen y col. (1994).



**Figura 16. Esquema genérico de un proceso de sinterización de polvos o pastas para la producción de materiales cerámicos (adaptado de Claussen y col., 1994)**

El proceso de obtención de plaquetas y/o tejas que se realiza fundamentalmente a partir de arcillas naturales y atomizadas implica el uso de diferentes métodos de moldeo de las pastas en crudo; a saber: extrusionado y prensado (Jordán y col., 2001a, 2001b). El detalle sobre este proceso está ya descrito con detalle en Montero (2012). Igualmente, los fundamentos de *la sinterización* de las pastas o mezclas que dan lugar a productos cerámicos, de todos tipos y de formas de moldeo, están ya desde hace años descritos con detalle en el libro básico de Kingery (1976) así como en abundantes publicaciones y trabajos de tesis. Por los motivos anteriormente citados, no insistiremos en esta memoria en dichos aspectos.

No obstante, con el fin de dar aquí una idea resumida de este proceso y de las microestructuras más generales que se obtienen, se muestra a continuación un esquema en la **Figura 17** con una micrografía inédita de González Peña (1969) de microscopía electrónica de transmisión (TEM-réplica) mostrada como ejemplo para el caso de una porcelana triaxial tradicional. En dicha micrografía, como es habitual en porcelanas triaxiales (García-Verdusch y col., 1967; Rincón, 2014b), se aprecian los granos de cuarzo que en algunas zonas aparecen rodeados de una interfase vítrea de reacción, junto con zonas feldespáticas tapizadas por una red o malla de cristalizaciones de mullita.



**Figura 17. Microestructura observada por TEM-réplica de una porcelana triaxial (Micrografía original inédita de J. González Peña)**

## 1.5. MATERIALES VÍTREOS. PROCESO DE VITRIFICACIÓN: VIDRIOS, FRITAS Y VITROCERÁMICOS

### 1.5.1. Materiales totalmente vítreos (vidrios y fritas)

El vidrio es un material artificial o incluso natural que se obtiene por fusión y enfriamiento a una velocidad determinada de una mezcla de componentes de tipo inorgánico o de rocas naturales. Desde el punto de vista industrial se logra la fusión con diferentes tipos de hornos y diversos métodos de moldeado con los que se logra una amplia variedad de materiales con múltiples usos en la vida ordinaria, construcción, industria, tecnología, investigación, etc. (Fernández-Navarro, 2003). En el caso de “vidrios naturales” no sólo han tenido diversas aplicaciones prácticas como utensilios en diversos pueblos antiguos, como es el caso de las obsidias, sino que además tienen un gran interés su estudio en el campo de la Geoquímica.

Aunque desde hace siglos la Naturaleza proporciona los componentes esenciales para la fabricación de vidrios con materias primas abundantes y de fácil extracción, hoy en día se utilizan además productos químicos sintéticos y una amplia gama de residuos. Para la formulación de composiciones vítreas se refieren las mismas en razón de las proporciones de ciertos elementos expresados en óxidos y en función de su carácter o papel en la estructura del fundido. Así, desde el punto de vista estructural el vidrio está constituido por:

- a) Óxidos formadores de la red vítrea, *vitrificantes*, tales como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  o  $\text{P}_2\text{O}_5$  para los tipos de productos vítreos más generales o tradicionales;
- b) óxidos modificadores de la red vítrea, *fundentes*, que aportan enlaces para los denominados “oxígenos no-puente”, tales como óxidos alcalinos:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ... u óxidos alcalinotérreos:  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ... y
- c) óxidos de carácter anfótero, *estabilizantes*, que tienen un carácter intermedio, aportando los denominados “oxígenos puente”. Este tipo de óxidos suele tener dos estados de valencia en sus elementos, siendo los más característicos:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ... (Cortés, 1987; Fernández Navarro, 2003).

Además de estos componentes básicos los productos vítreos incorporan otros óxidos que cumplen diversas funciones secundarias: afinantes, colorantes, decolorantes, opacificantes, fluidificantes, nucleantes o catalizadores de la cristalización en el caso de vitrocerámicos,

etc. El proceso de los vidrios que tienen mayor comercialización, tanto vidrio plano (ventanas, fachadas, etc.) como vidrio hueco (botellas, envases, tubos, material de laboratorio, etc.) está suficientemente descrito en el libro de Fernández-Navarro (2003), por lo que no se dedica espacio aquí a su descripción y sobre todo porque para el objetivo de este trabajo de tesis, focalizado en residuos industriales, no procede entrar en detalle sobre la producción de este tipo de vidrios tradicionales.

El concepto de “vidrio” hoy en día se ha ampliado enormemente respecto al concepto tradicional que se tenía en siglos anteriores, ya que han aparecido en el mercado y en los laboratorios una amplia gama de materiales que van desde el 100% de contenido vítreo o fase vítrea “per se”, hasta materiales que obtenidos por un proceso de fusión y enfriamiento a diversas velocidades, pueden dar lugar incluso con tratamientos de nucleación y crecimiento cristalino a una amplia gama de productos conteniendo diversos porcentajes de “fase vítrea” o “vidrio” en su microestructura final. Este tipo de productos tienen amplios usos desde domésticos a tecnológicos y se denominan con el nombre genérico de “materiales vitrocerámicos o vitrocristalinos” (Rincón, 1992b; Vicente-Mingarro y col., 1993; Manfredini y col., 1996). Consecuentemente, a lo largo de este capítulo nos referiremos en general al término “productos vítreos”, de los cuales se muestra un resumen en la **Tabla 13** y considerando las materias primas necesarias para la obtención de este tipo de materiales, ya que se extienden desde los vidrios convencionales basados en los sistemas generales de composición:  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  hasta los de tipo vitrocerámico que se formulan principalmente en sistemas del tipo:  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , etc. Entre estos productos hay una amplia gama de materiales vítreos como son los esmaltes (capas vítreas sobre soportes de metales), vidriados (capas vítreas sobre soportes de tipo cerámico), que se obtienen a partir de vidrios enfriados bruscamente en agua por una operación denominada *fritado* o *quenching* dando lugar a vidrios en polvo que se denominan con el término genérico de *fritas*. El vidrio es un tipo de material “sólido metaestable” a temperatura ambiente, duro, frágil y amorfo.

El vidriado cerámico es un producto que recubre las plaquetas de tipo cerámico (azulejos, baldosas, tejas, ...) en el cual se aplica una mezcla de minerales pulverizados que en suspensión (agua, alcohol, ...), se transforma térmicamente sobre el soporte cerámico en el mismo proceso de cocción (monococción) o bien con un tratamiento térmico posterior (bicocción, tercer fuego,...).

**Tabla 13. Tipos de productos vítreos en el mercado y sus aplicaciones comerciales**

<b>Tipo de producto vítreo</b>	<b>Forma del producto vítreo</b>	<b>Aplicaciones o uso</b>
VIDRIOS MASIVOS	Vidrio plano , vidrio hueco	Construcción, doméstico, industrial, medicina, industria química, etc...
VIDRIOS POROSOS	En placas, granulados	Construcción, industria, biomateriales
FIBRAS VÍTREAS	Fibras largas, fibras cortas	Construcción, composites
VIDRIADOS y VIDRIOS LAMINADOS	Según grosor y soporte	Azulejos, baldosas, recubrimientos, arquitectura de fachadas
VITROCERÁMICOS	Masivos: convencionales o petrúrgicos, sinterizados	Industria, domésticas, construcción

Los vidriados que se obtienen a partir de la aplicación de fritas vítreas suelen ser de varios tipos:

1. Vidriados opales y/u opacificados totalmente todos ellos de naturaleza vítrea.
2. Vidriados mate que apenas reflejan la luz incidente debido a la presencia de cristalizaciones. Han sido las de willemite ( $ZnO.SiO_2$ ) muy comunes por ejemplo en cerámica artística, aunque este efecto se logra a menudo con cristalizaciones de silicatos de calcio y magnesio. Incluso desde hace tiempo se sabe que cristalizaciones de sales de sulfatos de calcio o de magnesio, criolitas y hasta fosfatos pueden dar lugar a efectos mate.
3. Vidriados satinados, que son intermedios entre los anteriores y pueden obtenerse a partir de desvitrificaciones del vidrio original. Se suelen conseguir por saturación de fases cristalinas producidas en el enfriamiento o por mezclas de dos fritas incompatibles entre sí como las que dan lugar a cristalizaciones de bifosfato de titanio, produciendo vidriados y esmaltes que además son muy resistentes al ataque ácido y alcalino (Rincón y col., 1998a).

La frita cerámica es insoluble en agua y se obtiene por un proceso de fusión y posterior enfriamiento rápido de una mezcla controlada de sustancias químicas inorgánicas. El proceso de fritado será aquel que implique la insolubilización de los componente solubles en agua tras un tratamiento térmico, generalmente a elevadas temperaturas (entre los 1300 y 1500°C) y con el que se consiga la fusión total de las materias primas y la obtención de un

vidrio que después de todo el proceso tiene forma de escamas o gránulos, lo cual favorece su posterior molienda.

Los *vidriados* (palabra más adecuada para su uso sobre soportes cerámicos, usándose la palabra *esmalte* cuando el soporte es metálico) tienen una parte fritada en mayor o menor proporción en su composición, otra parte de materias primas no fritadas, además de aditivos y colorantes o pigmentos. Por un lado, las materias primas solubles en agua ricas en elementos alcalinos como carbonatos, nitratos y boratos alcalinos, no pueden ser empleadas como tales en la preparación y aplicación de esmaltes por vía húmeda porque son solubles e incluso cristalizan durante el secado, causando problemas de uniformidad en la superficie esmaltada, alterando los parámetros reológicos de la barbotina y su comportamiento durante la cocción.

En los esmaltes crudos este problema está causado por las diferencias en el peso específico o en el tamaño de partícula de sus componentes. Los esmaltes fritados funden y maduran a temperaturas y/o tiempos de cocción más bajos, a igualdad de composición, que los que no lo están, produciendo además, texturas superficiales más lisas y brillantes. Por ello, el empleo de fritas posibilita la utilización de composiciones con contenidos de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  más altos y permite obtener esmaltes con mayores prestaciones técnicas.

De igual forma, se reduce la aparición de defectos superficiales, así como los ataques químicos a los soportes y a los colores bajo cubierta, puesto que en las fritas los procesos de descomposición térmica y de disociación ya se han completado. Pueden utilizarse materias primas con mayores granulometrías (más económicas), que no tendrían posibilidad de integrarse completamente en el esmalte fundido, a la temperatura de cocción de éste, pero sí lo hacen en el proceso de fritado a temperatura del orden de  $1500^\circ\text{C}$ .

Respecto a las materias primas utilizadas deben tener garantizada una homogeneidad constante, así como la ausencia de partículas refractarias que pueden convertirse en defectos o núcleos de desgasificación. Además, las materias primas deben carecer de contaminaciones de óxidos metálicos que pueden aportar coloraciones no deseadas a las fritas. La fusión de todas las materias primas no se produce a la vez, debido a que no tienen todas ellas el mismo punto de fusión, pero aquellas que tienen los puntos de fusión más bajos (como los boratos o los carbonatos) generan más fase vítrea, que acelera la fusión de los materiales feldespáticos disolviendo, de forma gradual, los demás componentes, como

los compuestos alcalinotérreos y otros más refractarios (Sánchez-Muñoz y Carda, 2002, 2003).

El proceso de fabricación de una frita puede realizarse en continuo o discontinuo, también llamado de forma intermitente. La elección de un tipo u otro de proceso está íntimamente relacionada con la tipología de la frita en cuestión que se desea producir. Si la frita es una frita concreta y de ella se requiere la producción de grandes cantidades, el proceso a elegir debería ser el proceso continuo, mientras que si se trata de una frita con menores demandas, el proceso adecuado sería el discontinuo o intermitente.

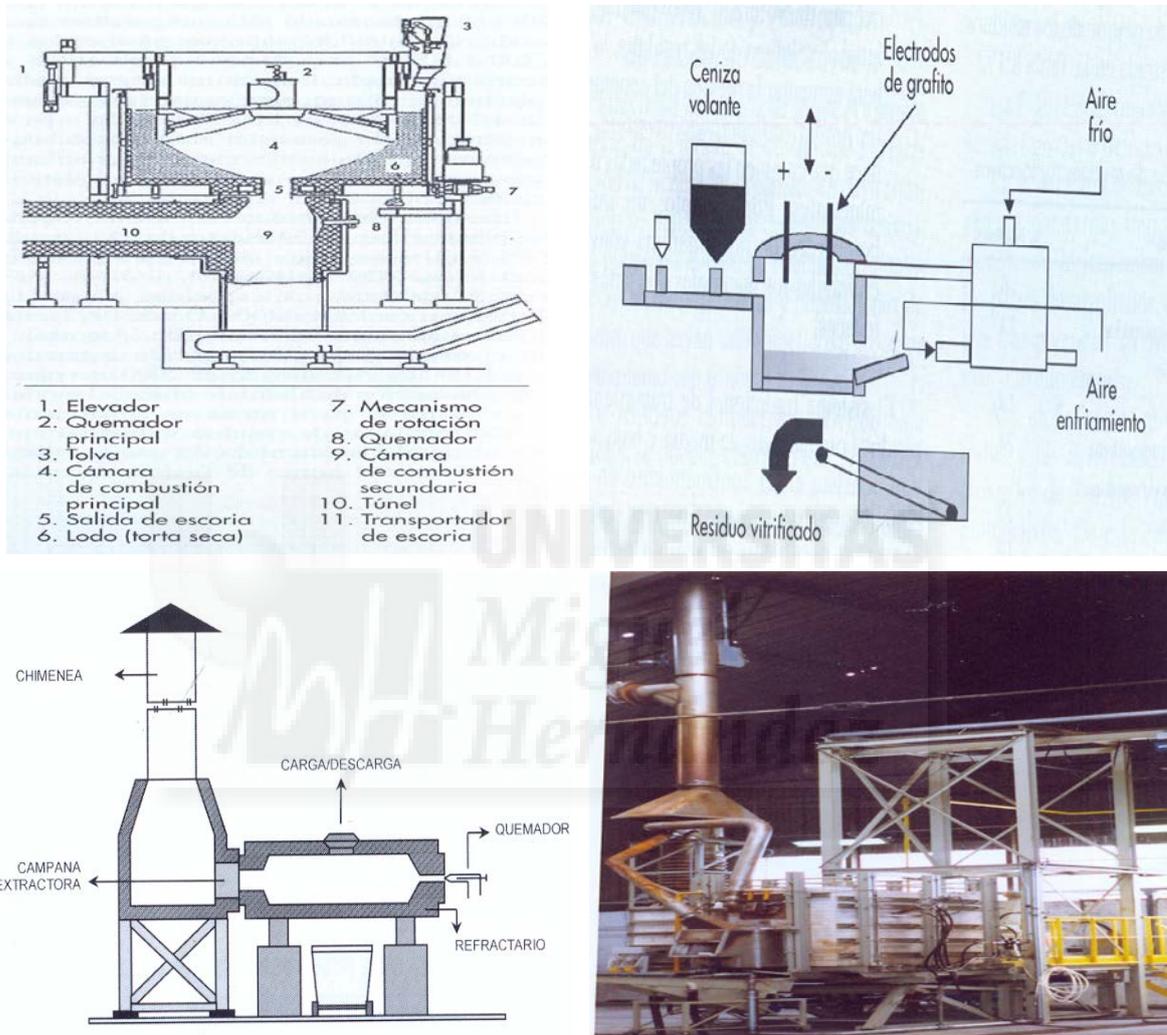
En lo referente a las características del horno, hay que indicar que en la mayoría de los hornos industriales para la fabricación de fritas, el calor es proporcionado por mecheros o quemadores que utilizan como combustible el gas natural, pudiéndose enriquecer el aire de combustión con oxígeno. El interior del horno está inclinado, de forma que se favorece el descenso del fundido. Para facilitar el vaciado del horno en continuo, se sitúa en la salida un rebosadero y un quemador, de forma que se evita el brusco enfriamiento del líquido viscoso en que se ha convertido la frita a la salida y que se produciría al entrar en contacto con el aire.

La **Figura 18** muestra esquemáticamente diversos tipos de hornos para la producción de fritas. Los primeros están diseñados para la obtención de fritas a partir de residuos industriales tales como escorias o cenizas volantes (Elías, 2005) y los siguientes presentan un diseño que es el más tradicional del sector de fritas comerciales (Escribano y col., 2001).

El horno que se muestra en último lugar (**Figura 18**) es un horno tradicional de fritas para la producción de 1 t/día de fritas obtenidas en este caso a partir de los residuos de jarosita de la localidad de Iglesias en Cerdeña, Italia (Rincón, 2014c, 2016).

Como ya se ha indicado, el proceso discontinuo de fabricación de fritas se lleva a cabo cuando se quieren obtener menores cantidades de frita que en el proceso continuo, es decir, para fritas con menor demanda. Por la tipología del proceso, es muy difícil mantener constantes las propiedades de las fritas producidas, por lo que es recomendable, a la hora de comercializarlas, mezclar diferentes partidas de una misma frita, de forma que se consiga minimizar la variación de las propiedades y se mantenga una continuidad en sus características. La principal diferencia de este proceso con respecto del proceso continuo es el tipo de horno utilizado. Para estos procesos se utiliza un horno tipo rotatorio. Los gases residuales que se producen durante el proceso de fritado se recogen por la campana

extractora y se envían hacia la chimenea. El enfriamiento de la masa fundida se realiza vertiendo ésta sobre agua (enfriamiento por agua), como ya se ha explicado en el proceso continuo.



**Figura 18. Diversos tipos de hornos para la fabricación de fritas (Elías, 2005; Escribano y col., 2001 y Rincón, 2014c)**

Los recubrimientos de carácter vítreo obtenidos a partir de fritas se han usado tradicionalmente en diversos tipos de productos tales como: a) cerámica de uso artístico y doméstico (vajilla, artesanía y cerámica decorativa); b) azulejos (azulejos y baldosas), c) sustratos de metal y/ o aleaciones (esmaltes) y como recubrimiento no poroso en todo tipo de productos inorgánicos tanto de uso tecnológico como en usos convencionales. Debido a la alta competencia en estos campos por conquistar y expandir el mercado, hace ya unas

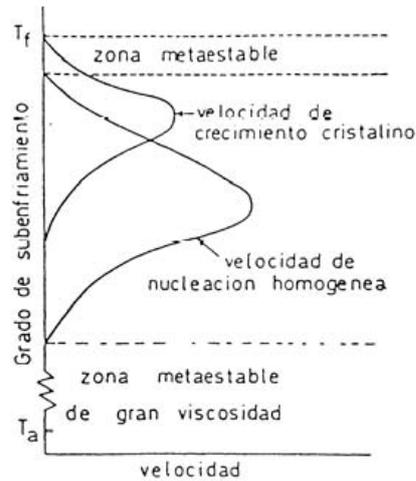
décadas y en concreto en los años 80 del pasado siglo despertó un gran interés el desarrollo de vidriados que no fueran totalmente amorfos (generalmente los fabricados a base de boratos o compuestos de plomo). Había además una necesidad de eliminar los componentes tóxicos, como es el caso de los compuestos conteniendo plomo, tanto en esmaltes como en vidriados para azulejos. Por tanto, se iniciaron investigaciones en los años 80 y 90 que dieron lugar a nuevos recubrimientos vítreos (*glazes*, en lengua inglesa) con fases cristalinas formadas en su interior y que fuesen resistentes al desgaste, impacto de caída de objetos y al deslizamiento (exigencia más reciente del CTE: Código Técnico de la Edificación). La producción de fritas que produzcan vidriados en finas capas para soportes de monococción tanto de pasta roja como de gres porcelánico se ha generalizado, habiendo sido la firma italiana Marazzi® la primera que innovó con este tipo de vidriados en el sector. Posteriormente las industrias castellanenses desarrollaron varios de estos vidriados: Enduro, etc. El Grupo de Investigación de Rincón desarrolló algunos de estos vidriados vitrocerámicos de composiciones típicas tales como: cordierita, espodumena, celsiana y willemita (Rincón y col., 1998a) realizando posteriormente una revisión histórica del estado de la técnica en la producción de este tipo de vidriados (Casasola y col., 2012).

### **1.5.2. Materiales vitrocerámicos**

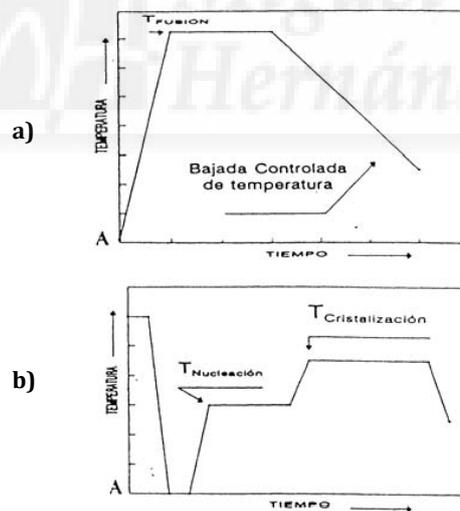
Los productos o materiales vitrocerámicos se componen como cualquier material de tipo cerámico de una o varias fases cristalinas embebidas en una matriz amorfa o vítrea, pero cuyo proceso de fabricación implica la desvitrificación controlada siguiendo un proceso de nucleación y crecimiento controlado de cristales en la matriz vítrea, que se considera como una estructura “metaestable” o en la que “se congela” en forma de sólido la estructura del fundido (**Figura 19**). Ello se logra gracias a un diseño adecuado de composición y a un proceso térmico de calentamiento o ciclo térmico a que se somete el vidrio original (vidrio de partida o también denominado “vidrio madre”).

En el proceso de obtención de estos materiales se puede conservar la forma original en el moldeo del “vidrio madre” por los métodos convencionales de trabajo del vidrio (procesado vitro-cerámico propiamente dicho); o bien, se puede conservar el diseño o forma obtenida mediante un molde de la mezcla de materias primas fundidas cristalizando el fundido por enfriamiento lento (procesado de tipo petrúrgico) (**Figura 20**). Existe además la posibilidad de realizar estos procesos a partir de vidrio en polvo o granilla (fritas), siguiendo el proceso

de sinterización-cristalización (procesado vitrocerámico por sinterización) (Rincón y col., 2001).



**Figura 19. Variación de las velocidades de nucleación y crecimiento cristalino en vidrios en función del grado de subenfriamiento (Rincón y col., 2009; Vicente-Mingarro y col., 1993)**



**Figura 20. Ciclos térmicos para el proceso de producción de materiales vitrocerámicos. a) Proceso de tipo petrórgico; b) proceso de tipo vitrocerámico propiamente dicho (Vicente-Mingarro y col., 1993)**

La vía petrórgica es la más comúnmente aplicada en la fabricación de materiales vitrocerámicos a partir de materias primas naturales (rocas y minerales) y todo tipo de residuos industriales (Rincón, 2006). Suelen ser fundidos silicatados con bruscos cambios

de viscosidad en intervalos de temperatura muy reducidos lo que determina una fuerte tendencia a la desvitrificación, típica de vidrios aptos para su moldeo por colaje. En general, el proceso seguido es: fusión y homogeneización del fundido; colado sobre moldes pre-forma; ciclos de enfriamiento lento apropiados para conseguir la desvitrificación de las fases cristalinas mayoritarias.

Por medio de cada uno de estos procesos, que son perfectamente asequibles a escala industrial, se pueden obtener materiales transparentes y opacos, con o sin color, que con un diseño adecuado de composición y de su microestructura tienen un amplio abanico de aplicaciones domésticas, industriales y arquitectónicas. Entre ellas, una de las aplicaciones que son más adecuadas para una intensa comercialización son las que implican su uso como pavimentos, revestimientos y elementos decorativos. De hecho, este tipo de aplicación está muy extendido en países del Este Europeo, Japón, EEUU, etc., y en aplicaciones arquitectónicas en fachadas o en grandes superficies de uso público (Rincón y col., 2008b).

La **Tabla 14** recoge la mayor parte de los tipos de materiales vitrocerámicos comercializados desde las últimas décadas del siglo pasado.

La mayor ventaja del proceso vitrocerámico es su versatilidad y es que el propio proceso de vitrificación permite incorporar en su composición numerosos residuos mineros e industriales, tales como escorias, cenizas volantes, lodos, fangos, etc., que pueden de esta manera no sólo ser inertizados, sino además convertirse sin riesgo para el ambiente en materias primas útiles para fabricar nuevos productos, ofreciendo al arquitecto y al decorador una nueva gama de eco-materiales con múltiples posibilidades complementarias en sistemas constructivos. Incluso para los tecnólogos de todo tipo de fabricaciones, este tipo de materiales aportan por su amplia gama de propiedades todo tipo de soluciones para los retos que pueden presentarse en la industria (Rincón y Romero, 2001a, 2001b).

Dado que los vidrios o sustancias vítreas se encuentran “congelados” en estado metaestable de subenfriamiento con un contenido energético mayor que el equilibrio termodinámico (Fernández-Navarro, 2003), pueden evolucionar en condiciones favorables para formar especies cristalinas estables. Este fenómeno se conoce con el nombre de “desvitrificación”, ya que constituye un fenómeno que se opone a la propia naturaleza del vidrio, que independientemente de la discusión científica que se mantiene desde hace años sobre el carácter de su estructura, podemos decir en un sentido muy amplio, que es “amorfa”, es decir sin ordenamiento cristalino de largo alcance.

**Tabla 14. Algunos vitrocerámicos comerciales y sus fases cristalinas que aportan determinadas propiedades (tomado y modificado de Rincón y Romero, 2001a, 2001b; Rincón y col., 2009 y Rincón, 2014c)**

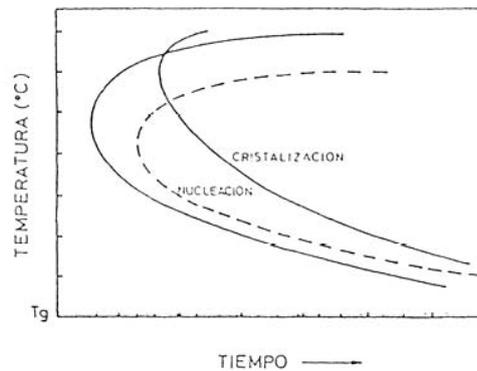
Registro, nombre comercial, y/o compañía	FASES CRISTALINAS	PROPIEDADES	APLICACIONES
Código 8603*	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	Propiedades fotoquímicas	Para impresión de textos y circuitos
General Electric	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	Soldadura metal-cerámica,	Tubos rayos X, equipos laboratorio
Liechtenstein	$\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$	Imitación marfil, resistente erosión y saliva	Piezas dentales
Código 9608*	$\beta$ -Spodumena s. s.	Baja expansión, durabilidad química	Utensilios de cocina
Código 9615*	$\beta$ -Spodumena s. s.	Fácil limpieza	Encimeras cocina
Código 9455* (Cercor®)	$\beta$ -Spodumena s. s. + mullita	Baja expansión, estabilidad térmica constante dieléctrica	Cambiadores de calor
Neoceram® Norumi Seito	$\beta$ -Spodumena s. s.	Expansión térmica baja y estabilidad química	Vajillas cocina
Fuji HEATRON	$\beta$ -Cuarzo s. s.	Estabilidad térmica	Tubos calefactores
C101**	$\beta$ -Cuarzo-Spodumena s. s.	Traslúcida y baja expansión	Espejos de telescopios
C106**	$\beta$ -Spodumena s. s.	Expansión térmica baja, translúcidos	Ventanas de hornos y chimeneas
C126**	$\beta$ -Cuarzo s. s.	Opaco, baja expansión térmica	Tubos, válvulas
Nucerite® Pfaudler	Silicatos alcalinos	Resistencia impacto y a la abrasión	Recubrimientos, aparatos calefacción
Código 9696*	Cordierita ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )	Resistente choque térmico y transparente microondas	Cabezas de misil
Código 0303*	Nefelina ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) + celsiana ( $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )	Resistencia química	Recubrimiento y fachadas
Japan Electric Company- Neoparis®	Wollastonita ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) + anortita ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )	Imitación piedra natural	Edificación y obra pública
Macor®	Mica flogopita	Resistencia eléctrica	Aisladores, alta tensión

\*: Corning Glass Works; \*\* Owen- Illinois \*\*\* Pfaudler, PPG

Las bases científicas sobre la cristalización de líquidos subenfriados fueron establecidas por Tammann y Hesse ya en 1926, cuyas investigaciones pusieron de manifiesto la existencia de las dos etapas principales que determinan el proceso de desvitrificación: *Nucleación* o formación de gérmenes cristalinos y *cristalización* o crecimiento cristalino, lo que implica el desarrollo del número y tamaño de cristalitos dentro del vidrio. Pero es en las décadas entre 1960 y 1980 cuando las teorías generales sobre nucleación y cristalización en vidrios quedaron establecidas, debido a la importancia que adquiere el control del proceso de desvitrificación en la producción de materiales vitrocerámicos o vitrocristalinos (McMillan, 1979). De esta forma, lo que en un principio eran procesos no deseables en la obtención de vidrios, ya que daba lugar a defectos, se ha transformado en un mecanismo indispensable para obtener materiales cerámicos con propiedades tecnológicas útiles (Berezhnoi, 1970).

La desvitrificación controlada de un vidrio depende, además de otros factores estructurales y composicionales, de su comportamiento termodinámico y cinético, el cual determinará los ciclos térmicos más adecuados que hay que aplicar en cada caso para llegar a obtener el material final que se desea. Es decir, no sólo la composición química es fundamental para tener éxito en la fabricación de estos materiales, sino también el ciclo térmico (temperatura y tiempo) aplicado en su procesado.

Los mecanismos por los que se produce la nucleación de un vidrio pueden ser de tipo *homogéneo*, si es a partir de los propios constituyentes del fundido, o de tipo *heterogéneo*, si la nucleación se desarrolla a partir de partículas con diferente composición química o sobre las interfases determinadas por las superficies que limitan al fundido. Desde el punto de vista cinético, las velocidades de nucleación y cristalización presentan sendos intervalos máximos de desarrollo respecto a la temperatura. La velocidad de nucleación depende, además de la probabilidad de formación de núcleos estables, de la difusión de los distintos constituyentes necesarios para el desarrollo de núcleos estables a partir de gérmenes cristalinos. Asimismo, la velocidad de crecimiento cristalino también se ve influida por la capacidad de transporte de los componentes químicos hasta el cristal en desarrollo. Ambos tipos de procesado (*petrúrgico y convencional*) implican la formación/no formación de fases cristalinas o núcleos en la matriz cristalina en función de la temperatura y el tiempo de tratamiento, se puede seguir por las denominadas curvas TTT (Transformación-Temperatura-Tiempo), que permiten visualizar y programar fácilmente los intervalos de nucleación y crecimiento cristalino (**Figura 21**).



**Figura 21. Curva TTT (o de Transformación-Temperatura-Tiempo) típica en un proceso de cristalización de una masa fundida (Rincón, 2014c)**

Del estudio experimental de la variación de la viscosidad frente a la temperatura, pueden definirse una serie de intervalos delimitados por puntos de viscosidad fija y que en buena medida condicionan los procesos de desvitrificación controlada. En líneas generales, para conseguir una nucleación efectiva, la temperatura óptima de nucleación debe situarse dentro del intervalo térmico correspondiente a un valor de la viscosidad igual a  $10^{11}$ - $10^{12}$  dPa·s, es decir, temperaturas ligeramente superiores a la temperatura de transformación vítrea ( $T_g$ ), la cual representa la frontera entre el estado rígido y el plástico de un vidrio, y cuya viscosidad suele ser igual a  $10^{13,3}$  dPa·s. Asimismo, la temperatura superior de cristalización de un proceso vitrocerámico, corresponderá con el intervalo térmico donde sea posible la máxima cristalización sin deformación del material. Por lo general, estará en función de la temperatura de *liquidus* ( $T_L$ ).

Se mejora generalmente el proceso por la adición de los denominados *agentes nucleantes* en las composiciones originales que favorecen la nucleación de manera uniforme en la masa del vidrio, sobre todo en aquellos sistemas que dan lugar a vidrios muy estables y, por tanto, presentan una baja tendencia a la desvitrificación. La **Tabla 15** resume los tipos de agentes nucleantes más usuales (actualizada de Rincón, 1992b) en el que se describen con detalle los fundamentos teóricos de la nucleación y crecimiento cristalino de vidrios.

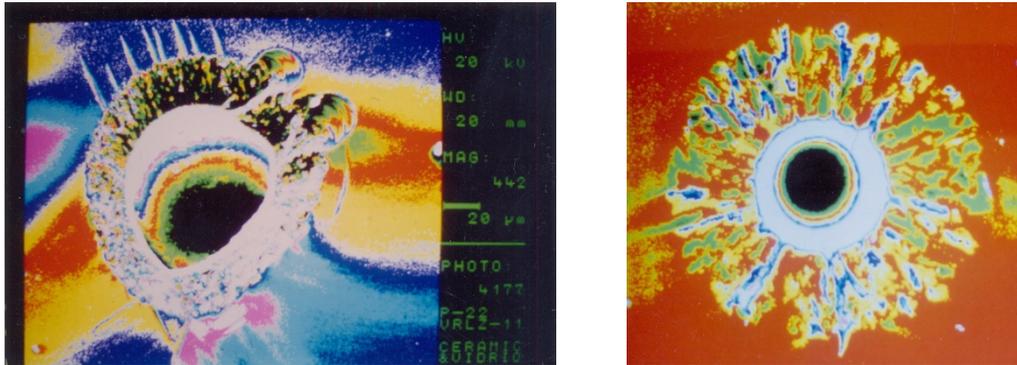
Aunque su uso es general, en vidrios con una alta tendencia a cristalizar (como los formados a partir de rocas, minerales y residuos industriales), los agentes nucleantes se usan para el afinado de la microestructura y mejora estructural. Estos aditivos, crean distintas discontinuidades en la red vítrea actuando como centros de la nucleación mejor distribuidos

en el volumen vítreo. Pueden clasificarse en dos grandes grupos: Uno en el que se incluyen óxidos como el  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $V_2O_5$  y otros, que actúan por diferentes mecanismos (cambio de valencia, descompensadores de carga, ...) segregándose de la matriz vítrea y favoreciendo la formación de núcleos. Este tipo de nucleantes suelen incorporarse en proporciones entre el 1 y el 10% en peso. (Rincón, 1992b). El segundo grupo, menos soluble, lo integran algunos sulfuros y ciertos metales en forma elemental como el Pt, Ag, Cu y Au. La menor solubilidad de estos agentes nucleantes, suele resolverse aplicando procesos de fotosensibilización (desvitrificación controlada fotoestimulada), ampliamente utilizados en la cristalización de vidrios utilizados en la cristalización de vidrios pertenecientes al sistema  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (McMillan, 1979).

**Tabla 15. Clasificación y tipos de agentes nucleantes para la cristalización de vidrios (reformada de Rincón, 1992b)**

Tipo de nucleante	Tamaño relativo	Composición	Mecanismo en el proceso térmico
Coloides metálicos	Nanopartículas	Cu	Reacciones red-ox dentro del vidrio
		Pt, Ag	Introducidos en la composición inicial
Óxidos	Polvos 1-60 $\mu m$	$TiO_2$ , $Cr_2O_3$ , $V_2O_5$ , $MoO_3$	Cambio de valencia en la red vítrea
		$P_2O_5$	Descompensación carga
Aniones	Polvos de sales	Haluros (F <sup>-</sup> )	Introducidos en la composición inicial
		OH <sup>-</sup>	Agua intersticial
Interfases	30-1000 nm	Fases líquidas inmiscibles	Zonas de metaestabilidad diagrama de equilibrio de fases
	Superficie o poros	Sólido-aire	Cambio energía libre en las interfases

La **Figura 22** (Rincón, 1990a) muestra la interfase vidrio-aire en el caso de los poros y su efecto como iniciador o nucleante de la cristalización en vidrios. Puede observarse cómo las cristalizaciones crecen a partir de dichas interfases en poros de vidrios obtenidos a partir de basaltos. En este caso se trata de asociaciones de cristales de piroxenos creciendo perpendiculares a dicha interfase.



**Figura 22. Microestructuras de crecimiento de cristales de piroxeno a partir de la interfase vidrio-aire en las burbujas de un vitrobasalto obtenido a partir de rocas basálticas canarias (Rincón, 1990a)**

Según la naturaleza de las materias primas y el tipo de composición los vitrocerámicos se clasifican en:

#### Vitrocerámicos de uso doméstico.

Los materiales vitrocerámicos han sido inicialmente más conocidos por aquellos que están comercializados para uso doméstico como los que se emplean para encimeras de cocinas. Desde que en 1957 se llevara a cabo la primera patente de material vitrocerámico por Corning Glass, (marca comercial denominada Pyroceram®), se han realizado numerosos trabajos de investigación sobre estos materiales por sus buenas aplicaciones tecnológicas, fundamentalmente en los años sesenta y setenta. La mayor parte de los vitrocerámicos comerciales existentes se consiguen a partir de vidrios de silicatos de litio.

Debido a la elevada intensidad del campo del ion  $\text{Li}^+$ , se favorece la cristalización. El sistema más usado históricamente ha sido el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , en el cual se obtienen materiales vitrocerámicos cuyas fases mayoritarias (espodumena y eucryptita) presentan unos coeficientes de dilatación muy bajos. De hecho, la fase de  $\beta$ -espodumena solución-sólida  $\beta$ -cuarzo, se utiliza en la fabricación de espejos de telescopios (**Figura 23**) tales como el Zerodur® de la firma Schott.

Por otro lado, cuando se utilizan metales del grupo del Pt, se pueden conseguir materiales casi completamente cristalizados tratados primeramente entre 580-650°C y luego en el

intervalo 700-850°C. Estos vitrocerámicos tienen buenas propiedades mecánicas y eléctricas. Cuando se utilizan  $TiO_2$  o  $P_2O_5$  como catalizadores de la nucleación, se obtienen materiales con muy bajos coeficientes de dilatación térmica.



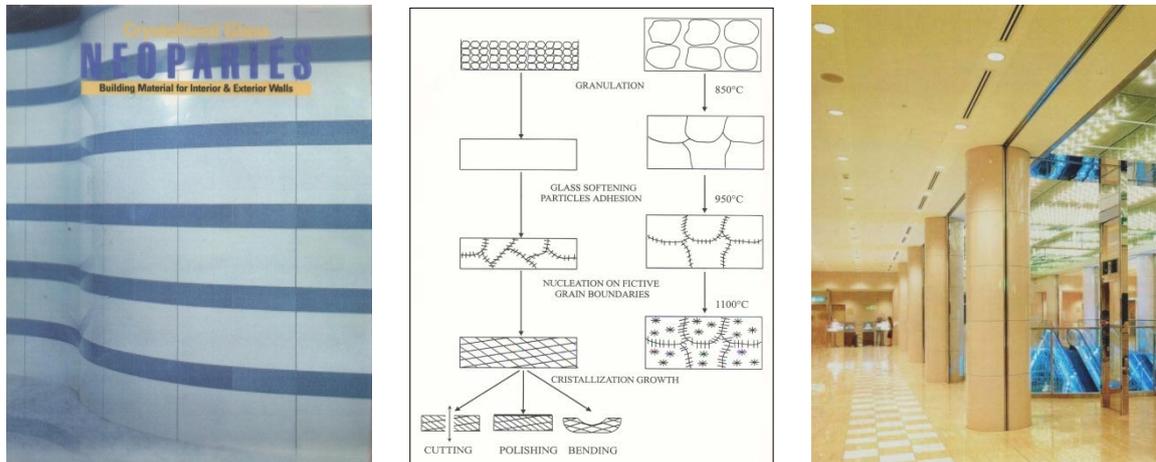
**Figura 23.** Se muestran diversos aspectos de materiales vitrocerámicos de  $\beta$ -espodumena para espejos de telescopios de reflexión (Zerodur®), así como para esferas de relojes de alta gama (fotografías de Zerodur para telescopios tomadas de la revista *Schott Information* y de Zerodur para esferas de relojes del *google image* a su vez tomada de *cronoforum.com*)

Vitroceraámicos de usos arquitectónicos fabricados a partir de materias primas naturales y residuos industriales.

La **Figura 24** muestra el aspecto de una placa de revestimiento vitrocerámico (de la marca registrada Neoparis®) obtenido a partir de materias primas purificadas naturales de wollastonita y anortita. Este tipo de materiales de construcción con aspecto similar a la piedra natural y obtenidos por sinterización (Rincón y col., 1998b) son producidos en Japón por la firma Neoparis® que pertenece a la Japan Electric Co.

A partir de la década de los 60 del siglo pasado se produjeron numerosos materiales de tipo vitrocerámico por la vía petruúrgica en países como Rusia, Ucrania, Bulgaria, Polonia, Alemania (antigua RDA), etc. y en las actuales repúblicas de Chequia y Eslovaquia. Incluso a partir de escorias siderúrgicas y basaltos se desarrollaron a partir de los años 70 este tipo

de materiales en el Departamento de Ciencia de Materiales del Imperial College de Londres. El material obtenido, llamado Silceram® es el resultado de la cristalización controlada de vidrios formulados en el sistema  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Rawlings, 1997).



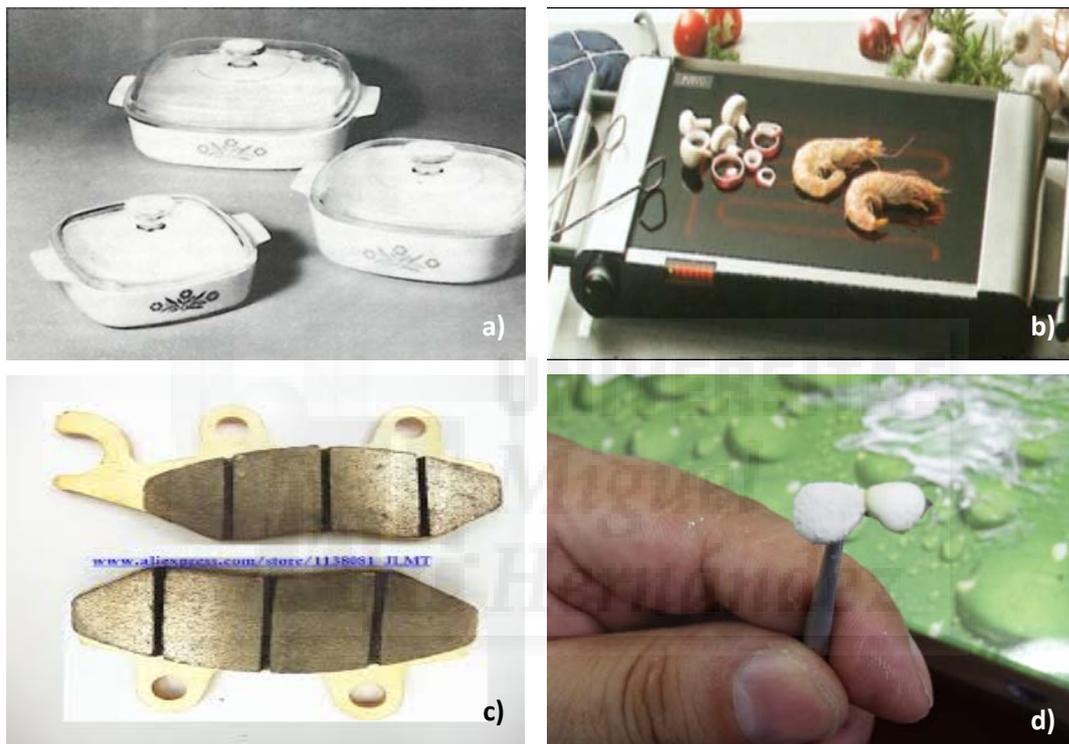
**Figura 24. Tipología, aplicaciones y proceso de fabricación de materiales vitrocerámicos por el proceso sinterización-cristalización (caso del producto comercial Neoparis®) (Rincón y Romero, 2001b)**

### Vitrocerámicos técnicos.

Son generalmente los que incluyen como componente mayoritario: Li, Mg, B, Ba, etc. Es frecuente la adición de otros óxidos con el fin de variar las propiedades del material. Son vitrocerámicos con aplicaciones eléctricas y de absorción de neutrones. El mismo comportamiento se ha observado en el sistema  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ , en el que se obtienen materiales vitrocerámicos con altas prestaciones mecánicas. Otros sistemas estudiados de los que también se han obtenido materiales vitrocerámicos con buenas propiedades y muy diversas aplicaciones han sido los que se han formulado en los sistemas  $\text{Li}_2\text{O-CdO-SiO}_2$  (Rincón y col., 1987c, 1987d),  $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Aleixandre y col., 1971) y  $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$  (McMillan, 1979). Varios productos comerciales de materiales vitrocerámicos se muestran en la **Figura 25** en la que se incluyen prototipos de coronas dentales realizadas en disilicato de litio por Callejas y Rincón (2012) y realizados con la experiencia previa adquirida en décadas anteriores con la obtención de biovidrios de fosfatos con adiciones de  $\text{ZrO}_2$  (Rincón y Callejas, 1992).

Incluso en el campo de la industria nuclear los vitrocerámicos tienen grandes expectativas

de aplicación. De hecho, hay numerosas investigaciones que han demostrado que tanto la vitrificación como la desvitrificación controlada de los residuos radiactivos, tanto del combustible gastado de las centrales de nucleares como de los residuos que proceden de procesos de enriquecimiento de dicho combustible o de la producción del mismo desde los procesos mineros iniciales, pueden ayudar a resolver el preocupante problema de la inertización y almacenamiento de este tipo de residuos (Rincón, 1991).

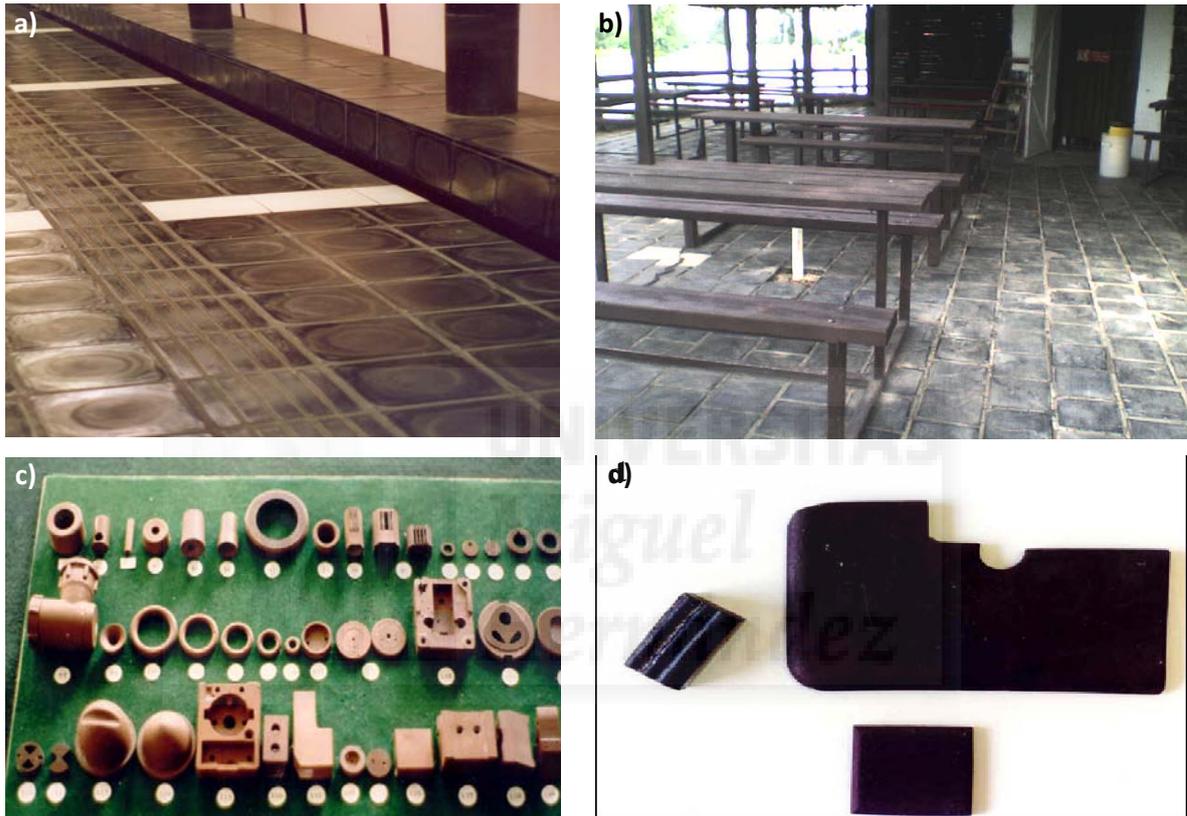


**Figura 25. Diversos tipos de materiales vitrocerámicos: a) vajillas de cocina para microondas (McMillan, 1979); b) planchas de cocina (Catálogo de la firma Schott); c) pastillas de frenos (Catálogo de Schott) y d) coronas dentales (prototipos de Callejas y Rincón, 2012)**

#### Vitroceraámicos a partir de rocas basálticas.

Constituyen un grupo especial por sus características composicionales, de procesado y sobre todo por la amplia gama de aplicaciones a que dan lugar, desde usos como plaquetas para la construcción o suelos altamente resistentes al desgaste en industrias, pasando por tuberías, recubrimientos de hidrociclones e incluso pequeñas piezas para su aplicación en industrias como la textil, industria eléctrica, de componentes en grifería, pasantes de cañas de pescar, etc. Los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de rocas basálticas se caracterizan por su gran inercia química, baja velocidad de lixiviado y conductividad

eléctrica (fundamentalmente electrónica), alta resistencia a la abrasión y buena resistencia mecánica (Beall y Rittler, 1976; Vicente-Mingarro y col., 1990a, 1990b). Por las buenas propiedades que pueden obtenerse, los materiales vitrocerámicos de rocas basálticas presentan multitud de aplicaciones industriales, constituyendo una valiosa alternativa a materiales y metales en muchos casos. (Figura 26).

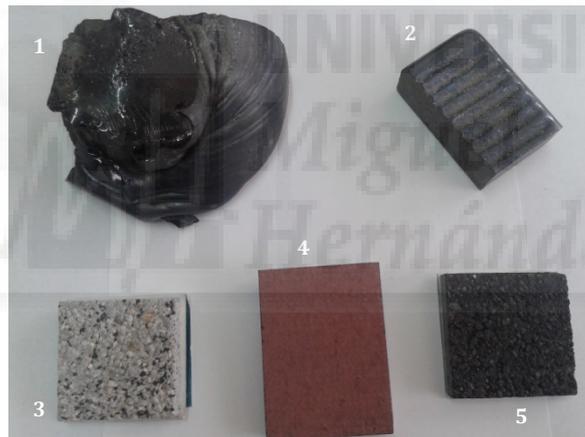


**Figura 26. Diversos materiales vitrocerámicos de basalto: a) Plaquetas de vitrobasalto comercial de origen checo en una estación del suburbano de Barcelona; b) plaquetas vitrocerámicas de basalto junto al lago de Kosice en Eslovaquia; c) vitrobasaltos sinterizados Bulgaria para usos en industrias textil, de saneamientos, arandelas de cañas de pescar, etc. y d) vitrobasalto comercial Basaltic720® junto a plaquetas imitando a vitrobasaltos obtenidas a partir de residuos hidrometalúrgicos (fotografías originales de 2010 de J.Ma. Rincón)**

Se han investigado también, la producción de materiales vitrocerámicos usando la “vía vitrocerámica sensu strictu” a partir de este tipo de rocas de las Islas Canarias, de Campo de Calatrava, Ciudad Real, e incluso de Bulgaria (Rincón y col., 1999a). La elección de rocas basálticas viene determinada por su menor temperatura de fusión y la mayor fluidez del fundido lo que, a priori, las hace muy aptas para su procesado vitrocerámico. Una roca puede tener ocho o nueve minerales normativos pero, después de la fusión y de la

recristalización, no suelen aparecer más. Generalmente, las fases cristalinas fundamentales son: piroxenos de tipo dióxido, a veces plagioclasa (labradorita-anortita) y, más raramente, olivino. Los puntos de fusión de estos minerales varían desde los 1118°C de la albita hasta los 1686°C de la leucita, aunque la mayoría sobrepasan los 1500°C. Naturalmente, la fusión de sus mezclas disminuyen las temperaturas de fusión de la roca (1100-1300°C).

Otras posibles aplicaciones de los “basaltos vitrocerámicos” es su uso como matrices para la inmovilización y aislamiento de residuos tóxicos y radioactivos por sus bajas velocidades de lixiviación y estabilidad química a largo plazo. En la **Figura 27** puede verse el aspecto de diversos materiales obtenidos a partir de basaltos, así como de plaquetas vitrocerámicas obtenidas a partir de un residuo industrial de jarosita (sulfato de amonio y hierro que procede de la industria hidrometalúrgica de producción de zinc metálico) (Rincón y col., 2008b).



**Figura 27. Diversos materiales vitrocerámicos de basalto: 1) basalto vitrificado sin moldear; 2) basalto comercial checo (Basaltic 720®); 3) plaqueta composite de granulos de basalto en matriz cementicia; 4) plaqueta sinterizada desde frita de basalto y 5) plaqueta composite de matriz basáltica con granulos dispersos de basalto con diversa granulometría (Hernández-Crespo y col., 2004)**

#### Materiales vitrocerámicos en capas finas como recubrimientos: Vidriados.

Aunque existen otros tipos de materiales vitrocerámicos (p.e. los usados como biomateriales), en la presente memoria solo mencionaremos aquellos que se usan en capas finas como vidriados para el recubrimiento de plaquetas cerámicas para la edificación. Este tipo de vitrocerámicos en capas finas entre 0,5 y 3 mm se obtienen por la aplicación de una frita o vidrio pulverizado que se aplica por inmersión o extensión sobre soportes de

plaquetas cerámicas. Normalmente, este tipo de “vidriados vitrocerámicos” se aplican a partir de una barbotina que se ha diseñado mezclada con determinados aditivos, tales como tripolifosfato y carboximetilcelulosa (CMC) para facilitar su aplicación (Casasola y col., 2012). Se han realizado en las últimas décadas numerosos trabajos de investigación que se iniciaron en el año 1996 en nuestro país a partir de trabajos previos realizados en la Universidad de Módena por Manfredini y col., (1997) (Escardino y col., 1996; Titchell y col., 2001; Rincón y Romero, 2002a). Así como los de Boccaccini (1999) en vitrocerámicos compuestos.

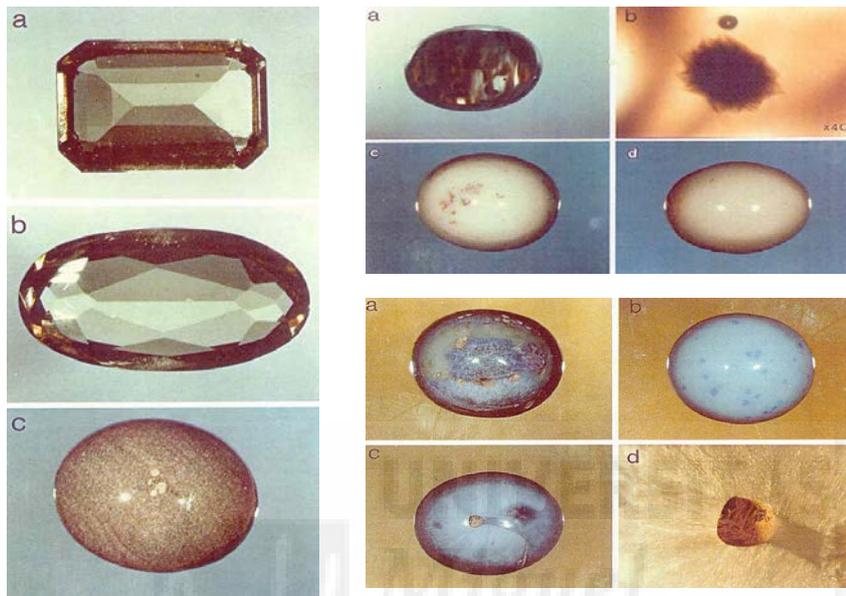
Para obtener fritas susceptibles de ser aplicadas como vidriados vitrocerámicos en el caso de la fabricación de pavimentos y recubrimientos de plaquetas cerámicas por los procesos tradicionales de monococción rápida, se han desarrollado en las décadas anteriores numerosas composiciones que se adaptan perfectamente a este tipo de ciclos de cocción de unos 30 minutos y temperaturas entre 1120-1230°C, incluso vidriados que son aplicables también en la producción de plaquetas de gres porcelánico, confiriendo aún mejores prestaciones a este tipo de materiales (**Figura 28**). El primer vidriado vitrocerámico comercial en los tiempos recientes fue desarrollado por la firma Marazzi que lo comercializó con la marca Enduro®.



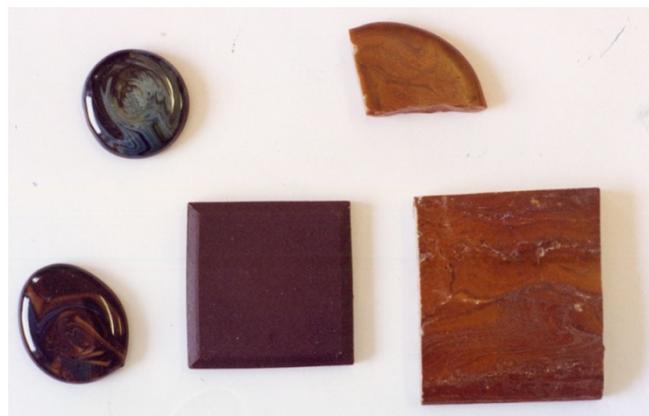
**Figura 28. Fabricación de pavimentos con vidriado vitrocerámico obtenido por sinterización-cristalización de capas delgadas de vidriado (caso del ENDURO® fabricado por Marazzi, primer material de este tipo comercializado en la década de los 90 del siglo pasado) y vidriados vitrocerámicos obtenidos por Rincón y col. en 1998 en el IETcc bajo contrato con empresa castellanense**

Por último, el proceso de obtención de vitrocerámicos ha permitido sintetizar innumerables fases minerales que se dan en la Naturaleza, e incluso producir piezas y productos que tienen aplicaciones en la industria de la joyería y bisutería, consiguiendo colores y aspectos

que en muchos casos imitan a los de las gemas naturales (García Guinea y Rincón, 1988) (**Figura 29**). Incluso se pueden llegar a obtener vitrocerámicos con efectos aventurita o reflejos metálicos sin necesidad de incluir metales nobles, como se demostró en la tesis doctoral de Callejas (1988) (**Figura 30**).



**Figura 29. Varios productos de tipo vitrocerámico transparentes, opacos y coloreados a partir de vidrios de silicato de litio, de magnesio y cadmio con aplicaciones en joyería (bisutería) elaborados por García Guinea y Rincón en 1988.**



**Figura 30. Diversas plaquetas de materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de residuos negros según patente de invención (Patente de Asturiana de Zinc, 1994) y de efectos aventurina o iridiscente (Callejas y col., 1985; Rincón y Callejas, 1989)**

### **1.6. MATERIAS PRIMAS VÍTREAS Y CERÁMICAS: TRADICIONALES O “PRIMARIAS” Y AQUELLAS QUE PROCEDEN DE RESIDUOS O “SECUNDARIAS”**

La materia prima utilizada en la fabricación de los productos vítreos y cerámicos tiene una importante influencia sobre las propiedades de las piezas cerámicas, ya que condiciona no sólo al proceso en sí, sino a las prestaciones finales de los materiales obtenidos. Debido a la conciencia sobre la protección del ambiente y también por razones de ahorro económico, en las últimas décadas diferentes autores (Dondi y col., 1997, 2002; Hauser y col., 2001) han investigado intensamente la incorporación de distintos tipos de residuos en la fabricación de materiales vítreos y cerámicos, tanto tradicionales como avanzados, incluso centrándose en la mejora de las propiedades de las arcillas cerámicas por adiciones de ciertos tipos de residuos (Jordán, 2008).

La sustitución de parte de las materias primas arcillosas por residuos industriales en la producción de cerámicas tradicionales, como los residuos del corte de mármol, puede suponer un ahorro de coste de materias primas por la utilización de materia prima secundaria, ya que puede ayudar a resolver el grave problema de almacenamiento de este tipo de residuos (Montero y col., 2009b). Cabe destacar que la mayoría de los vidrios están hechos por la fusión de una mezcla de arena silíceo, ceniza de sodio o carbonato sódico (sosa Solvay), caliza, dolomía y otros materiales. La caliza actúa como un fundente, permitiendo a la mezcla fundir a una temperatura relativamente baja.

Para la fabricación tanto de fritas como de materiales vitrocerámicos se suelen emplear materias primas diferentes, tanto en los que se refiere a la composición como a características físicas y mineralógicas. Las materias primas elegidas para la fabricación de productos vítreos deben tener unas propiedades y características conocidas, tanto a nivel composicional como de pureza. Debe evitarse la introducción de elementos tales como óxidos metálicos no controlados, que pueden aportar coloraciones no deseadas al producto final, o partículas refractarias, que puedan actuar como núcleos de desgasificación o producir defectos.

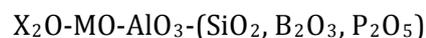
Muchas de las materias primas tradicionales para la fabricación de todo tipo de vidrios, pueden tener y de hecho lo tienen, sustitutos en muchos residuos que contienen los óxidos fundamentales para la fabricación de vidrios. Denominamos “materias primas primarias” a aquellas que se han venido usando tradicionalmente a partir de compuestos químicos, como es el caso de la sosa Solvay, mientras que denominamos “materias primas secundarias” a

aquellos residuos que pueden, como tales o después de un tratamiento de acondicionamiento y homogeneización, usarse en la formulación de todo tipo de productos vítreos. El término “secundario” generalmente suele tener un sentido como de algo que se “adiciona” a la composición vítrea o a las pastas cerámicas en proporciones menores; pero es necesario aclarar que en nuestro caso, se usa esta acepción en el sentido de que ya está reconocido por muchas entidades, científicos y tecnólogos que los residuos en general pueden ser considerados como “materias primas secundarias” para cualquier proceso industrial (a este respecto, cabe señalar el uso generalizado y ya normalizado de este concepto por ciertas “bolsas de residuos”, como es el caso de la Bolsa de Residuos de Cataluña, que da la consideración de “materia prima secundaria” a cualquier tipo de residuo que tenga una aplicación en procesos industriales.

El residuo más común en la industria del vidrio, es desde hace años el propio casco de vidrio que dispone de una red perfectamente establecida de recogida, clasificación y molienda del mismo, por lo que su reutilización en la fabricación de todo tipo de vidrios es ya de uso generalizado. Sin embargo, existen otros residuos inorgánicos como los antes mencionados procedentes de diversas actividades industriales con elementos tóxicos que podrían incorporarse al vidrio, como Pb, Cr, Cu, Zn, Cd, Hg y otros metales, utilizados en la elaboración de vidrios, ya que el vidrio proporciona una solución estable a largo plazo para garantizar la inertización de residuos tóxicos y peligrosos.

### **1.6.1. Productos vítreos mayoritarios**

De manera esquemática se suelen dar las composiciones de vidrio en forma de óxidos como englobadas en un sistema multicomponente del tipo:



en la que:  $(SiO_2, B_2O_3, P_2O_5)$  son los óxidos “formadores de la red vítrea” o “vitrificantes” bien por separado o combinados en algunas composiciones como óxidos mayoritarios;  $X_2O-MO$  representan los elementos “fundentes” constituidos por óxidos modificadores de la red vítrea. La presencia de óxidos, como el de aluminio, asegura la estabilidad de la red vítrea por lo que se denominan “estabilizantes” y además se incluyen otros componentes “secundarios” en proporciones minoritarias de los que se hará referencia más adelante.

Si se consideran las aplicaciones de los productos vítreos dentro de los “vidrios

convencionales” o que tradicionalmente han tenido más usos desde la invención del vidrio (parece ser que por los fenicios en el III Milenio a.C.) (Vigil, 1969) este tipo de vidrios basados en el sistema sodocálcico y con sílice como formadora de la red vítrea, presentan diversas composiciones básicas en función de su uso: para botellas, ventanas o fachadas de edificios, como se recoge en las **Tablas 16 y 17**.

**Tabla 16. Ejemplos de composiciones (% peso) de productos sólo vítreos (Fernández-Navarro, 2003; Rincón y col., 2001; Manfredini y col., 1996; Galindo, 1994)**

Producto	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Vidrios:</b>								
<i>Hueco</i> (botellas)	12-16	0-2	8-12	1-4	1-5		65-73	
<i>Plano</i> (flotado)	13-14	0-1	8-9,5	4-5	0,5-1,5		70-72	
<i>Plano</i> (estirado)	12-15	0-1	4-10	1-4	0,5-2		71-73	
<i>Laboratorio</i> (Vycor, Pyrex...)	0,5-5	0,4-1	0,3-0,8	0,1-0,8	0,4-3,1		80-97	
<b>Vidrios especiales:</b>								
<i>Termómetros</i>	6,5-14		0,7-7		2,5-6,2		65-76	2-12
<i>Óptico</i>	1-10	6-16	0-11				41-72	2-13
<i>Fotocrómicos</i>	2-10	1-3,5		2-15	7-23	0-51	1-63	16-55
<i>Soldadura</i>	0,4-23	0,4-8	0,7-10	0,2-2	1-14,5	0-29	5-75	1-25
<i>Vidrios al plomo</i>	0,2-4	5-15				30-64	20-69	0-2
<i>Fibras de vidrio</i>	0,3-20	0-2	6,5-18	3-15	4-25	24-50	55-65	5-7,3
<b>Vidrio mosaico (gresite):</b>								
<i>Pequeño formato</i>	12-16	0-1	8-12		1-5		65-71	
<i>Gran formato</i>	10-15		8-12	0-5	1-5		60-70	0-5

Como ejemplo, citaremos que los vidrios sodocálcicos, que son los más convencionales tanto en vidrio plano como hueco, se formulan en el diagrama de fases Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> dentro del campo primario de la cristalización de la fase cristalina devitrita: Na<sub>2</sub>O.2CaO.3SiO<sub>2</sub> que puede formarse como un defecto a veces en este tipo de vidrios, junto con las fases β-wollastonita (CaO.SiO<sub>2</sub>) e incluso tridimita (fase de alta temperatura de la sílice).

**Tabla 17. Ejemplos de composiciones (% peso) de productos vítreos (vidriados y vitrocerámicos) (Fernández-Navarro, 2003, Rincón y col., 2001, Manfredini y col., 1996; Galindo, 1994)**

Producto	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Otros
<b>Recubrimientos (100-50% vidrio):</b>									
<i>De silicatos</i>	4	4-7	4-9		12-5		72-77		
<i>De boratos</i>	11	2,5	4		4		45		
<i>Plúmbicos</i>	3,3		3		7	40	49	10	
<i>Esmaltes básicos</i>	1-5	3-9	3		3-7	30-60	17-51	9-13	
<b>Vitrocerámicos (10-90% vidrio):</b>									
Pyroflam®			0-30	8,5	32		56,5		Li <sub>2</sub> O: 3
Sil-ceram	3		0-30	0-14	5-35		35-75		
Basálticos		1	14	10	10		40		
Bioactivos	0-12	2	24-57	13	0-14	8	0-51		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 6-43
Vidriados VC				13	6	8	60-65		Li <sub>2</sub> O: 6-18 ZnO: 7

La introducción de los óxidos en la formulación de vidrios generalmente se puede realizar a partir de minerales suministrados por las empresas dedicadas a la comercialización de materias primas. Estos óxidos tienen distintas funciones en la estructura de vidrios; a saber: formadores de red, modificadores de red, intermedios y minoritarios (afinantes y colorantes) (en el caso de los materiales vitrocerámicos, suelen añadirse otros componentes minoritarios como agentes nucleantes del crecimiento de cristales).

### Óxidos formadores

Se trata de aquellas materias primas que aportan óxidos para la formación de la red vítrea; es decir, óxidos que en condiciones habituales de fusión y enfriamiento dan lugar a vidrios estables por su capacidad para el subenfriamiento de la estructura desde altas temperaturas hasta la temperatura ambiente y con aplicaciones industriales de usos generales. En este

sentido la materia prima vitrificante de uso más común es la sílice.

**Óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ):** Es el formador de vidrio más tradicional, ya que constituye la estructura básica del estado vítreo más tradicional. Aumenta la temperatura de fusión, la viscosidad del fundido y la resistencia mecánica y química, disminuyendo el coeficiente de dilatación cuando forma parte de la masa fundida de silicato. Para facilitar el ataque de los álcalis a la sílice es preferible que ésta se introduzca ligeramente humedecida, de forma que los álcalis solubilizados formen una película en torno a cada grano. Debido a la importancia que tiene esta materia prima, los párrafos que siguen explican con más detalle las implicaciones prácticas que tiene el aporte de sílice para la formación de vidrios industriales.

La adición de sílice a la composición vítrea siempre se ha realizado por la adición de arenas de cuarzo en su formulación, aunque no queda excluido el aporte de este formador de red con la adición de minerales más complejos. El uso de cuarcitas y de areniscas también es posible. Pero en cualquier caso, la arena es la materia prima básica para la obtención de la mayor parte de los vidrios. El principal criterio para el uso de una roca silícea en la formulación de un vidrio industrial es su riqueza en  $\text{SiO}_2$ , que debe ser al menos de un: 99,5-98,5%, pudiéndose aportar con adiciones de feldespatos o caolín inclusive, pero siempre sin superar el 0,1-0,5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la composición del baño fundido.

Es tal la importancia del uso de la arena en la producción de vidrios que el mercado de arenas en el mundo comprende un 18% para la fabricación de vidrio plano y un 39% para la fabricación de “vidrio hueco” o de botellería. El vidrio de plomo, también denominado “vidrio cristal” implica un menor uso de arenas (un 3%) al mismo nivel del “vidrio soluble” de silicato sódico que representa un 3%. El resto de aplicaciones de la arenas se dedican a usos en la fundición de hierro y aceros (27%), materiales cerámicos de diversos tipos (6%) y a otros usos en abrasivos, productos de depuración, etc.

La característica más importante en la fabricación de vidrios de ventana, botellería,..., es la transparencia del material, por ello, es necesario que las arenas de sílice usadas como materia prima sean lo más puras posibles. Los minerales pesados que contaminan las arenas se dan en la **Tabla 18** (Fernández-Navarro, 2003), ya que su disolución en la masa fundida es problemática en la mayoría de los casos, permaneciendo como defectos en los productos finales.

**Tabla 18. Minerales pesados contaminantes de arenas usadas en la fabricación de vidrio (Fernández-Navarro, 2003)**

Mineral	Fórmula
Anfiboles	Metasilicatos con grupos OH <sup>-</sup> o F <sup>-</sup>
Arizonita	Fe <sub>2</sub> (TiO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Casiterita	SnO <sub>2</sub>
Circón	ZrSiO <sub>4</sub>
Corindón	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cromita	(Fe, Mg)Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Distena	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub>
Epidota	Ca <sub>2</sub> (Fe, Al)Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> (OH)
Espinela	MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Goethita	FeOOH
Ilmenita	FeO.TiO <sub>2</sub>
Magnetita	FeO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Olivino	MgO.FeO.SiO <sub>2</sub>
Pirita	FeS <sub>2</sub>
Piroxenos	Metasilicatos de elementos divalentes
Rutilo	TiO <sub>2</sub>
Titanita	CaO.TiO <sub>2</sub> .SiO <sub>2</sub>
Topacio	Al <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (F, OH) <sub>2</sub>
Turmalina	NaF <sub>3</sub> (AlF) <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> (BO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>18</sub>
Zoisita	Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>12</sub> (OH)

Las impurezas más críticas que limitan la aplicación de una arena en la fabricación de vidrio suelen ser la presencia de cromita y la presencia simultánea de TiO<sub>2</sub> y/o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, incluso como ilmenita, aunque otros minerales pueden contaminar las arenas, tal y como se muestra

en la **Tabla 18**. En el segundo caso, la presencia de óxido de titanio no debería sobrepasar nunca el 0,06%. Y en el caso de la cromita ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) el límite se fija en el 0,0002% para las arenas de Clase A y del 0,0006% en arenas de la Clase C en el caso de las Normas británicas (Fernández-Navarro, 2003).

Otro aspecto fundamental a la hora de seleccionar una materia prima para la fabricación de productos vítreos es su tamaño y distribución de granos. Así, la granulometría es también especialmente importante a la hora de seleccionar una arena para la fabricación de vidrio convencional. La **Tabla 19** recoge la distribución más adecuada en cada caso.

**Tabla 19. Distribución granulométrica de las arenas para la fabricación de vidrios sodocálcicos tradicionales (Fernández-Navarro, 2003)**

Tamaños de granos (mm)	Fracción de grano de arena (% peso)			
	Gruesa	Media	Fina	Muy fina
> 1,0	Máx. 1			
1,0-0,5	5-10	Máx. 1		
0,5-0,355	15-35	5-15	Máx. 1	
0,355-0,25	25-35	30-50	15-30	Máx. 1
0,25-0,125	20-30	40-60	60-80	80-90
0,125-0,063	0-1	0-2	2-5	10-20
< 0,063			Máx. 1	Máx. 3

El contenido en partículas muy finas (< 0,1 mm) debe ser menor del 1%, ya que si se aumenta esta proporción puede ocurrir que el afinado o eliminación de burbujas presente mayores dificultades. Por otro lado los granos muy gruesos de arena pueden dar lugar a la presencia de “infundidos” en el vidrio final. Otro parámetro que tiene gran importancia en la selección de una arena para vidrio es que presente una elevada superficie específica, pues los granos de formas irregulares suelen ser más reactivos que los redondeados; de esta manera, es recomendable una superficie específica de 40-60  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Se dispone de diversos métodos tecnológicos como la molienda controlada, la purificación química, flotación, separaciones magnéticas, etc., para optimizar propiedades de las arenas con vistas a su

utilización en la manufactura de vidrios, pero no se entra aquí en detalles ya que hay abundante bibliografía al respecto (Oteo, 1987; Varona, 1987).

Las especificaciones del contenido en *óxidos de hierro* son diferentes según que se quiera fabricar vidrio “blanco” (incoloro), o bien vidrio de color, ya que ésta es una impureza habitual en las arenas. Este valor según la Norma británica es de 0,008% para arenas de Clase A, siendo de 0,013 para las de Clase B y del 0,030% en las arenas clasificadas como Clase C. En cualquier caso, los límites admisibles de esta impureza dependen del tipo de vidrio que se quiera fabricar y comercializar, como puede verse en la **Tabla 20** que indica los límites máximos de óxidos de hierro admitidos en vidrios comerciales

**Tabla 20. Contenidos máximos en óxido de hierro tolerables en la fabricación de diversos vidrios comercializados (Fernández-Navarro, 2003)**

Tipo de vidrio	% peso $\text{Fe}_2\text{O}_3$
Vidrio de botella (verde)	0,500-1,00
Vidrio semiblanco	0,050-0,100
Vidrio plano	0,030-0,050
Vidrio blanco común	0,020-0,030
Vidrio blanco “semicristal” (vajillas)	0,015-0,020
“Cristal de plomo” (vajillas)	0,006-0,012
Vidrio óptico	0,003-0,005

**Óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ):** El óxido de boro es el formador de la amplia familia de “vidrios de borosilicato” así como de numerosos vidriados y esmaltes. Este tipo de vidrios son muy usados en material de laboratorio, vidrios termorresistentes, fibras de vidrio, vidriados, vidrios especiales.... El efecto sobre la viscosidad de la adición de boro es tal que con sólo sustituir un 1,5% de  $\text{SiO}_2$  se mejora la extracción (colado) del fundido en un 15-20 %. Se produce además un efecto denominado como “anomalía bórica”, de manera que en ausencia de modificadores o bajas proporciones hay cambios de coordinación de triangular a tetraédrica mejorando o empeorando ciertas propiedades.

El óxido de boro actúa además como fundente en el proceso de fusión, sin aumentar el

coeficiente de dilatación. Cuando el contenido de boro es muy elevado los productos vítreos se vuelven muy reactivos al ambiente, disolviendo los colores con mucha facilidad y ejerciendo un poderoso ataque químico contra el soporte y los revestimientos refractarios del horno. La adición de boro en formulaciones vítreas se puede realizar a partir de productos químicos puros tales como ácido bórico y diversos tipos de bórax, o bien a partir de ciertos minerales: colemanita, ulexita, boracita, etc... La **Tabla 21** recoge el tipo de materias primas de boro que se pueden usar en la obtención de productos vítreos de todo tipo.

**Tabla 21. Materias primas conteniendo boro para la fabricación de vidrios**

<b>Minerales Naturales</b>		
<b>Mineral</b>	<b>Fórmula</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% en peso)</b>
Sassolina	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	56,32
Bórax	Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	36,52
Rasorita	Na <sub>2</sub> O·2B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·4H <sub>2</sub> O	50,96
Colemanita	2CaO·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	50,82
Pandemita	5CaO·6B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	48,57
Ulexita	Na <sub>2</sub> O·2CaO·5B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·MgCl <sub>2</sub>	42,96
Boracita	6MgO·8B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·MgCl <sub>2</sub>	62,30
<b>Productos Químicos</b>		
<b>Producto</b>	<b>Fórmula</b>	<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% en peso)</b>
Ácido Bórico	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	56,32
Bórax deshidratado	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	36,52
Bórax pentahidratado	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·5H <sub>2</sub> O	47,81
Bórax anhidro	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	69,20

**Pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>):** Los grupos fosfato [PO<sub>4</sub><sup>-3</sup>], así como otros grupos de fosfato como los difosfatos y pirofosfatos constituyen un tercer grupo de formadores de vidrio que se formulan básicamente por la introducción de materias primas o minerales de fosfato en la

red vítrea. Aunque puede haber diversos tipos de grupos de polifosfato, ya que se trata de “vidrios de red polimérica”, en general se representa y calcula la presencia del fosfato en la red de este tipo de vidrios por el óxido:  $P_2O_5$ . Los vidrios que incluyen fósforo como formador de la red vítrea tienen aplicaciones en soldadura metal-cerámica, pero más recientemente tienen aplicaciones algunos de ellos por sus propiedades bioactivas como biomateriales para reparaciones óseas o en implantes dentales (Rincón y Martínez, 1984). Incluso se han llegado a formular y proponer vidrios conteniendo este óxido como formador vítreo a partir de algunos residuos mineros de moscovitas y ambligonita (Rincón, 1988).

Se puede incorporar este óxido en la formulación de vidrios a partir de compuestos químicos puros de fosfato tales como:  $H_3PO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Ba_3(PO_4)_2$ ,  $AlPO_4$ , aportando contenidos de  $P_2O_5$  del: 72,44; 45,76; 23,58 y 58,21% peso respectivamente. Pero, puede incorporarse este óxido junto con otros óxidos a la red vítrea por la utilización de minerales fosfatados como la ambligonita y el apatito. La **Tabla 22** presenta la composición química completa en óxidos de dos minerales representativos de este tipo.

**Tabla 22. Minerales que permiten aportar grupos fosfato a la estructura de vidrios**

% peso	Ambligonita	Apatito
$P_2O_5$	46,8	40,5
$SiO_2$	0,3	0,9
$Al_2O_3$	34,4	0,3
$Fe_2O_3$	0,3	0,2
CaO	-	54,0
MgO	0,4	0,1
$Na_2O$	1,6	-
$K_2O$	0,3	-
$Li_2O$	8,5	-
$F_2$	2,7	2,3

### Óxidos modificadores

Los óxidos que actúan de modificadores de la red vítrea, tanto si es de silicato, como de borato o de fosfato, suelen ser óxidos alcalinos y alcalinotérreos, o bien óxidos de metales bivalentes.

**Óxidos alcalinos ( $M_2O = Na_2O, K_2O, \dots$ ):** Son los modificadores más tradicionales de la red vítrea. Aumentan el coeficiente de dilatación de la frita y tienen un efecto fundente, ya que debilitan la estructura reticular del vidrio. Se suelen introducir sales u óxidos de sodio y potasio, teniendo el mismo papel en las fritas sódicas y potásicas, con un comportamiento similar (aunque éstas últimas suelen ser más viscosas). El aumento de la solubilidad de un producto vítreo en agua hace que no se introduzcan grandes cantidades de alcalinos.

En la formulación de vidrios convencionales sodocálcicos se suele incorporar el **óxido de sodio** a partir de sosa Solway ( $Na_2CO_3$ ), o menos frecuentemente como  $Na_2SO_4$  (que aporta hasta un 20-25% de óxido de sodio) que actúa además como agente afinante de la mezcla fundida facilitando la eliminación de burbujas en el vidrio. La adición de este sulfato puede dar lugar a ciertos problemas de corrosión en los refractarios del horno, coloración amarillenta y separación de fases produciendo un defecto conocido como “bulones o burbujas de sulfato” (Montes, 1970). Las fuentes naturales de sulfato sódico suelen ser: thenardita ( $Na_2SO_4$ ), glauberita ( $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$ ) o mirabilita ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ).

La inclusión de óxido de sodio se hace hoy en día en su mayor proporción en forma del producto comercial denominado: “soda ash” (ceniza o polvo conteniendo óxido de sodio). Se trata de un producto químico básico cuyo mayor uso es en la industria del vidrio y que puede ser producido a partir de minerales o de manera sintética. Siendo EEUU el mayor productor mundial de este tipo de materia prima, China está alcanzando actualmente cotas similares de producción. Europa alcanza la tercera posición en la producción de esta materia prima, que representa en el total mundial un porcentaje de uso en la industria del vidrio del 51% de la producción total, distribuyéndose el 21% para la fabricación de vidrio plano, el 24% para vidrio hueco y el 6% para otros tipos de vidrio (Morrin, 2005). Otras posibilidades para incluir sodio en el vidrio es la utilización de rocas naturales: rocas magmáticas (nefelina-sienita, fonolitas, traquitas...) o vidrios volcánicos (obsidiana, riolitas, perlitas...). Aun así, hay que considerar si algunos de estos minerales y rocas aportan cantidades importantes de iones  $F^-$  y  $Cl^-$ , del orden del 0,2-0,3%, que aumentarían la contaminación ambiental. El **óxido de potasio** se suele añadir como carbonato potásico o a partir de rocas

naturales feldespáticas tales como la ortoclasa o la leucita ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ). La silvina y la carnalita son los minerales a partir de los cuales se obtiene carbonato de potasio, así como de las melazas del azúcar de remolacha (Fernández-Navarro, 2003). Es interesante conocer que en la Edad Media se usaron cenizas vegetales muy ricas en  $K_2O$  para la fabricación de vidrios de los vitrales de las catedrales (Fernández-Navarro, 1996).

Otros óxidos de elementos alcalinos, como el de litio, tienen menor aplicación en la industria del vidrio convencional, utilizándose únicamente en muy baja proporción como corrector de ciertas propiedades en algunos vidrios para mejorar algunas propiedades ópticas como el brillo o para corregir los valores del coeficiente de dilatación térmica. En cualquier caso, este óxido tiene actualmente gran uso en la producción de materiales vitrocerámicos como el Pyroflam, por lo que sus materias primas serán mencionadas con más detalle más adelante (Aleixandre y Fernández-Navarro, 1964).

**Óxidos alcalinotérreos ( $MO = CaO, MgO, \dots$ ):** Son óxidos modificadores de la red vítrea. El  $CaO$  y el  $MgO$  aumentan la viscosidad de la frita y estabilizan la masa vítrea, por su parte, el  $BaO$  aumenta la densidad en el caso de composiciones de fritas para vidriados de plaquetas cerámicas, siendo un fundente muy activo entre ciertos límites.

El **óxido de calcio ( $CaO$ ):** Es común en los vidrios convencionales sodocálcicos que vienen obteniéndose desde la civilización romana, se aporta generalmente como caliza ( $CaCO_3$ ) o como aragonito, aunque también puede formularse con cal viva ( $CaO$ ) o cal apagada ( $Ca(OH)_2$ ). También puede incluirse este óxido a partir de ciertos feldespatos como la anortita.

El **óxido de magnesio ( $MgO$ ):** Cumple un papel semejante al del óxido de calcio en la formulación de vidrios, mejorando algunas propiedades, pues añadido en pequeñas proporciones da lugar a vidrios más estables. Se puede añadir con dolomita ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ) o como magnesita ( $MgCO_3$ ), aunque es menos recomendable debido a su elevado contenido en impurezas de óxidos de hierro. La granulometría recomendable para evitar segregaciones en la mezcla debe estar en el intervalo: 0,1-0,5 mm (Fernández-Navarro, 2003). Muy recientemente, se ha llegado a proponer la inclusión de un mineral del grupo de la clorita, sheridanita ( $5MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 \cdot 4H_2O$ ), como materia prima para la producción de vidrio de botellas (Jordán-Hernández y col., 2005).

**Otros óxidos complementarios, tales como ZnO y BaO**, actúan de fundentes y, a veces, favorecen la formación de fases cristalinas específicas. En pequeño porcentaje aumentan tanto el brillo como los colores de los esmaltes. El **óxido de cinc**, ZnO, se añade en pequeñas proporciones a ciertos tipos de vidrio (no mayores del 5%) pues mejora la resistencia química y eleva el índice de refracción, aumenta la dureza y facilita el afinado al reducir la viscosidad a elevadas temperaturas. Se suele añadir como smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ), como cintita (ZnO) o incluso como hemimorfita ( $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Puede también añadirse a partir de preparados de cinc procedentes de procesos hidrometalúrgicos, aunque en este caso puede contener impurezas de PbO y de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El **óxido de bario** como productos químicos puros ( $\text{BaCO}_3$  o  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) o bien desde especies minerales tales como: baritina ( $\text{BaSO}_4$ ) o whiterita ( $\text{BaCO}_3$ ). La adición de bario en vidrios mejora las propiedades ópticas de brillo e índice de refracción y cumple un papel parecido a la adición de PbO en la formulación de vidrios

El **óxido de plomo (PbO)** se aporta generalmente como: Minio ( $\text{PbO}_2$ ), litargirio (PbO) o carbonato de plomo ( $2\text{PbCO}_3\cdot(\text{OH})_2$ ). El **óxido de cinc** se suele incluir como tal óxido en forma blanca o gris (en este caso conteniendo además 5% PbO). El **flúor** se puede añadir como productos químicos de fluorosilicato de sodio ( $\text{NaSiF}_6$ ), fluoruro de aluminio ( $\text{AlF}_3$ ) o incluso como fluoruros de sodio o de calcio (NaF,  $\text{CaF}_2$ ). Pero también puede incluirse a partir de minerales tales como: criolita ( $\text{NaAlF}_6$ ) o espato flúor ( $\text{CaF}_2$ ). Las limitaciones legislativas respecto al uso de compuestos de plomo en vidrios, fritas y esmaltes; así como las limitaciones en cuanto al problema de las emisiones a la atmósfera que pueden producir los compuestos conteniendo flúor, están limitando notablemente el uso de este tipo de elementos en la industria cerámica y vidriera.

### **Óxidos estabilizantes**

Este tipo de óxidos suelen ser óxidos “anfóteros” con valencias intermedias entre las de los formadores y los modificadores de red. Por su carácter intermedio, ayudan a estabilizar los enlaces del oxígeno de la red vítrea. El más generalmente usado es el:

**Óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ):** Es un óxido intermedio de la red vítrea. Aumenta la resistencia mecánica y química, así como la viscosidad de la frita e impide la cristalización de otros

elementos.

El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se incorpora normalmente en vidrios en baja proporción: del 1 al 3%, aunque puede añadirse en mayores proporciones en vidrios especiales. Suelen aportarse como tal en el caso del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a partir de hidróxidos de aluminio tanto naturales como sintéticos (diasporo, bauxita o hidrargilita), o bien a partir de minerales y rocas que incluyen alúmina en su composición, como feldespatos, ciertos tipos de minerales de la arcilla con capacidad fundente en ciertas composiciones. Algunas rocas aluminosas como el granito, como veremos más adelante con un ejemplo de formulación a partir de residuos de canteras de piedra natural, traquitas e incluso nefelina-sienita. A veces se puede usar incluso caolín ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), pero aunque puede agregarse en muy pequeños tamaños de partícula (incluso menores de 2 micras) presenta la desventaja de su difícil disolución en fundidos, de manera que se puede incluso segregar fácilmente de la mezcla fundida. La adición de feldespatos, por otra parte, tiene la ventaja en la formulación de vidrios que rebaja las temperaturas de fusión. La **Tabla 23** resume las principales materias primas utilizadas para incorporar alúmina en vidrios.

Los feldespatos, de hecho, son ampliamente usados por la industria del vidrio plano, vidrio hueco y vidrios especiales, aunque algunos de ellos dependiendo de su grado de pureza pueden aportar contenidos de óxidos de hierro entre 0,03 y el 0,15%, lo cual puede inducir cierta coloración en el caso de vidrios transparentes. El aporte de alúmina como tal óxido en varios tipos de feldespatos comerciales suele abarcar el intervalo de 15-20% en peso. En cualquier caso el óxido más determinante para su capacidad de fusión de la mezcla vitrificable está relacionado con el diferente contenido en los óxidos alcalinos:  $\text{K}_2\text{O}$  (en el orden del 2-3%) o  $\text{Na}_2\text{O}$  (en el orden del 7-8%). Incluso arenas feldespáticas pueden ser añadidas en la fabricación de vidrio, ya que a la adición de sílice se consigue una cierta adición de un elemento fundente que facilita el proceso de fusión.

La adición de feldespatos permite además simultáneamente con la adición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la incorporación de elementos alcalinos y alcalinotérreos según el tipo añadido:  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  en el caso de la albita,  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  en el caso de la ortoclasa,  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  en el caso de la anortita,  $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2) + (\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2, \text{variable})$  si se trata de oligoclasa y  $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  si el feldespato que se añade al vidrio es celsiana.

**Tabla 23. Materias primas que aportan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la formulación de productos vítreos (Fernández-Navarro, 2003)**

Grupo	Materia prima	Fórmula
Productos químicos puros	Alúmina calcinada	$\text{Al}_2\text{O}_3$
	Hidróxido de aluminio	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	Nitrato de aluminio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Óxidos de aluminio	Diasporo	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Bauxita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Hidrargilita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Feldespatos	Ortoclasa	$(\text{K,Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
	Plagioclasa	$(\text{Ca,Na})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$
	Anortita	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Rocas naturales aluminosas y arcillas	Granito	Aportaría hasta 16% $\text{Al}_2\text{O}_3$
	Traquita	Aportaría hasta 16% $\text{Al}_2\text{O}_3$
	Nefelina-sienita	Aportaría hasta 23% $\text{Al}_2\text{O}_3$
	Caolín	Aportaría hasta 23% $\text{Al}_2\text{O}_3$
Alternativas recientes (Jordán-Hernández y col., 2005)	Sheridanita	Hasta un 7,5% de $\text{Al}_2\text{O}_3$

### **Componentes minoritarios**

En las composiciones de productos vítreos de todo tipo se añaden a los componentes antes citados una serie de aditivos como componentes secundarios generalmente en pequeñas proporciones. Estos aditivos o componentes secundarios cumplen diversas funciones y básicamente son:

**Afinantes:** Que permiten durante el proceso de fusión favorecer la eliminación de burbujas. Los más usados son:  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ , etc.

**Opacificantes:** Permiten dispersar la luz por efecto Tindall debido a la presencia de pequeños cristallitos distribuidos en la matriz vítrea dando lugar a vidrios opales y opacos.

**Colorantes:** Su adición permite obtener todo tipo de vidrios coloreados en masa. Suelen ser óxidos de elementos de transición, algunos pares red-ox y elementos en estado coloidal que se logran introducir por diversos procedimientos en la masa vítrea.

**Decolorantes:** Son elementos que se añaden para neutralizar efectos de color producidos por impurezas de las materias primas. Un ejemplo es la adición de selenio para neutralizar el efecto de coloración de los óxidos de hierro.

**Solarizantes:** Son elementos u óxidos que se añaden, como es el caso del  $MnO_2$ , para producir efectos de la irradiación solar sobre la coloración y transmisión óptica del vidrio (Fernández-Arroyo, 1990).

**Activantes** de propiedades específicas: Son óxidos o elementos (metálicos generalmente, en este caso los pares red-ox juegan también un papel importante) que se añaden para obtener respuestas activas del vidrio de todo tipo (fotosensibilidad, termosensibilidad, electrocromicidad, etc.).

### **1.6.2. Materiales vitrocerámicos. Materias primas de litio**

La incorporación de óxido de litio es la principal característica de los primeros materiales vitrocerámicos que se comercializaron desde finales de la década de los 50 del siglo pasado. El sistema de composición básico a partir del cual se formulan este tipo de vitrocerámicos es el sistema binario:  $Li_2O-SiO_2$ , siendo este tipo de vitrocerámicos los que han tenido una mayor expansión comercial entre el consumidor para usos domésticos.

Las materias primas que aportan litio se recogen en la **Tabla 24**. Unas pueden ser sintéticas como el  $Li_2CO_3$ , aunque puede obtenerse a partir de ciertas salmueras. Pero generalmente casi todos los minerales de litio, generalmente relacionados con pegmatitas y menas de metales como el Sn y W, suelen ser muy útiles para su uso en la formulación de materiales vitrocerámicos. En algunos de estos casos la fusión se produce a mayores temperaturas, pero con una adecuada formulación del baño o mezcla original pueden conseguirse su incorporación a vidrios, dependiendo del resto de componentes que incluyan estos minerales, tales como flúor o potasio (Rincón-Mora y col., 2014).

Además de los materiales vitrocerámicos conteniendo litio, constituyen un grupo importante los materiales vitrocerámicos obtenidos por fusión y recristalización controlada

de rocas basálticas, en los que obviamente la materia primas son rocas del mismo tipo (Queralt, 1988; Vicente-Mingarro y col., 1990a, 1990b; Rincón y col., 1992; Acosta y col., 2005). A partir de este tipo de fundidos se pueden obtener fibras de vidrio para su utilización como refuerzo de materiales compuestos (Callejas y col., 1990) o bien, útiles por sus propiedades de aislamiento térmico y acústico (Cáceres y col., 1996).

**Tabla 24. Materias primas que aportan litio a todo tipo de productos vítreos y en el caso de la producción de materiales vitrocerámicos (Aleixandre y Fernández-Navarro, 1964)**

Materia prima	Fórmula	% peso teórico	Naturaleza	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>fusión</sub> (°C)
Carbonato de litio	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40,4	Salmueras	2,11	618
Ambligonita	2LiF.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10,10	Pegmatitas y menas Sn,W	3,04-3,11	
Espodumena	Li <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .4SiO <sub>2</sub>	8,10	En pegmatitas	2,60	1421
Lepidolita	LiF.KF.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .3SiO <sub>2</sub>	6,43	Micas rosa, lila, en pegmatitas	2,85	
Petalita	Li <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .8SiO <sub>2</sub>	5,71	Pegmatitas litíferas	2,4-2,5	1350
Eucryptita	Li <sub>2</sub> O.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	11,90	Espodumena alterada	2,67	1410

Se han desarrollado otros tipos de nuevos materiales vitrocerámicos conteniendo litio y grupos fosfato y que presenta superficie iridiscente, basados en la cristalización desde el fundido de una espodumena de fosfato a partir de mezclas de ambligonita, moscovita y lepidolita (Rincón y col., 1984, 1988). Dado que la gama de materiales vitrocerámicos es muy amplia por sus aplicaciones, las composiciones son también muy diversas como es el caso de los que presentan propiedades bioactivas, biocompatibles, eléctricas, magnéticas, etc. Por lo tanto las materias primas para la obtención de los mismos es muy variada (Rincón y Martínez, 1984).

En el caso de aplicaciones arquitectónicas de los materiales vitrocerámicos existen en el mercado una serie de productos en forma de plaquetas imitando la piedra natural que se obtienen por un proceso de sinterización/cristalización de gránulos vítreos elaborados a partir de materias primas cálcicas: caliza, dolomita, cuarzos y materias primas feldespáticas.

En este caso, una vez lograda la recristalización de los vidrios originales, se llegan a productos constituidos fundamentalmente por: anortita y wollastonita sintéticas, precipitadas y dispersas en una matriz de vidrio en una elevada fracción.

### **1.6.3. Productos obtenidos a partir de materias primas secundarias o de residuos**

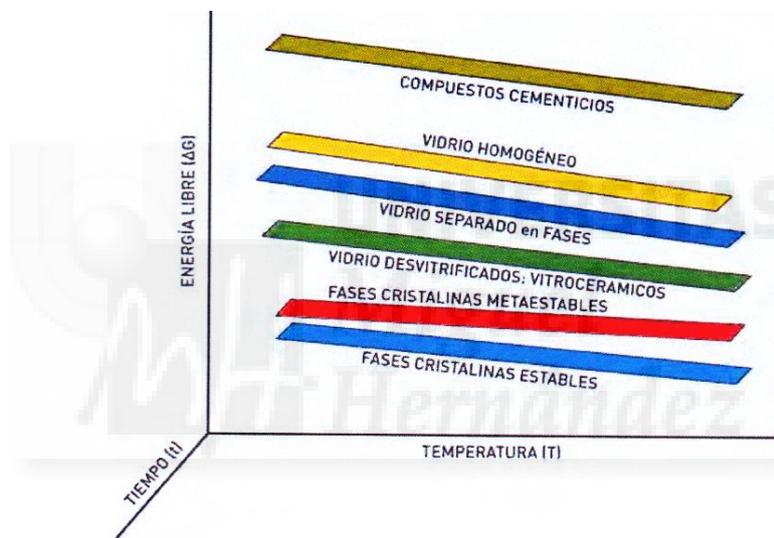
La materia prima secundaria más común en la industria del vidrio es desde hace años el propio casco de vidrio (o "cullet") que dispone de una red perfectamente establecida de recogida, clasificación y molienda del mismo, por lo que su utilización en la fabricación de todo tipo de vidrios (vidrio plano, hueco, gresite, etc...) es ya de uso generalizado. Por otro lado, y además, el desarrollo industrial experimentado en las últimas décadas ha originado la generación de grandes cantidades de residuos inorgánicos de naturaleza diversa, tales como cenizas volantes, escorias y lodos. Algunos de estos residuos contienen cantidades apreciables de elementos tóxicos como Pb, Cr, Cu, Zn, Cd, Hg y otros metales que podrían ser inmovilizados en productos de carácter vítreo como en fritas y en materiales vitrocerámicos para usos en diversos tipos de materiales de construcción. Desde hace ya más de treinta años, se ha venido demostrando que es factible el uso de numerosos residuos industriales en la obtención de productos vitrificados (vidrios, fritas, vitrocerámicos y de gres porcelánico) por Rincón y col. (2008b) y Rincón y Romero (2002b), más recientemente el proyecto europeo CRAM (Dondi, 2016) recoge estas posibilidades.

Por lo tanto, en el caso de cenizas Hernández-Crespo y col. (2006) propuso esta tecnología para el reciclaje de cenizas en gres porcelánico; Aineto y col. (2006) a partir de escorias procedentes de centrales eléctricas de gasificación; Rincón (2016) para todo tipo de residuos industriales y más para los residuos de lodo hidrometalúrgicos; así como en los documentos anteriores, específicamente para residuos de cromo por Ballesteros y col. (2010) y Ballesteros y Rincón (2011). El óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ha sido un agente de nucleación usual para promover el crecimiento de los cristales o la desvitrificación controlada de vidrios (Rincón-Mora y col., 2014), incluso a concentraciones muy bajas en la composición de los vidrios susceptibles de ser transformados en vitrocerámicos.

Por tanto, se ha utilizado grava de sílice como aditivo para la formulación de los vidrios de silicatos cálcicos y magnésicos de composición similares a la de las rocas basálticas naturales (Morse, 1994), ya que es bien conocido desde hace tiempo que son vidrios muy estables a largo plazo, considerándose que con las concentraciones de cromo ( $\text{Cr}^{6+}$ ) en los

residuos investigados en esta Tesis (aproximadas al 3% en peso) este tipo de matrices vítreas susceptibles de convertirse en vitrocerámicas son las más adecuadas para la inertización de este tipo de residuos.

Mediante este proceso se generan materiales con una elevada estabilidad por la formación de espinelas con alto contenido en óxidos de cromo, piroxenos y augitas con sustituciones de otros metales pesados existentes en este tipo de residuos. Se recuerda aquí que este tipo de materiales presentan una mejor estabilidad termodinámica relativa respecto a los materiales cementicios e incluso los vidrios comunes y los que presentan inmiscibilidad líquida o separación de fases, como se muestra en la **Figura 31**.



**Figura 31. Estabilidad termodinámica relativa de los materiales cementicios, vítreos y vitrocerámicos (Rincón y col., 2008a) (reformado de la gráfica de Álamo, recogida en el libro de Rincón, 1991)**

Los materiales vitrocerámicos que se obtienen presentan propiedades tecnológicas mejoradas en comparación con los materiales vítreos originales de partida y de los vidrios y cerámicos convencionales. Se pueden utilizar en la industria de la construcción en diversas aplicaciones por sus características y aspecto similares a las de las piedras naturales. La vitrificación seguida de cristalización de un producto vítreo original (vidrio a granel o frita) ha sido ampliamente propuesta en las últimas décadas para la inmovilización de desechos industriales e incluso para el reciclado como materia prima secundaria (Rincón y col., 1994a, 1994b). Así, en el caso concreto de las cenizas volantes de la incineradora de RSU de Valdemingómez (Madrid), Hernández-Crespo y col. (2006) propusieron esta tecnología para

el reciclaje de cenizas en la producción de plaquetas de gres porcelánico. Aineto y col. (2006) a partir de escorias procedentes de la central térmica de ciclo combinado (GICC) de Puertollano (Ciudad Real), propusieron también la producción de materiales cerámicos rústicos, llegando incluso a su uso en una industria relativamente próxima en Santa Cruz de Mudela, que fabrica ladrillos y plaquetas rústicas para sistemas constructivos.

Rincón (2016) ha propuesto una amplia gama de aplicaciones para todo tipo de residuos industriales y más para los residuos que proceden de la hidrometalurgia del zinc y que se almacenan en balsas como ya se ha comentado en párrafos anteriores. A partir de residuos metalúrgicos ha sido muy común desde mediados del siglo pasado la obtención de materiales vitrocerámicos usando el proceso petrúrgico de fusión parcial o total seguida de enfriamiento lento para provocar y extender el proceso de cristalización a partir del material fundido aisladamente o bien en combinación con otras materias primas y otros residuos. En el caso del cromo (VI) se ha llegado a la obtención en laboratorio e incluso a la producción en planta piloto de vitrocerámicos estables por Ballesteros (2005), Ballesteros y Rincón (2011).



**Figura 32. Operación de colado manual del fundido de residuos de Cr (VI) sobre moldes paralelepípedos después de la fusión en un horno de cubilote convencional pero usando carbón de coque como combustible (Planta de Ciateq, México) (fotografía tomada por Ballesteros en 2005)**

El óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) ha sido un agente de nucleación muy usual para promover el crecimiento de los cristales o la desvitrificación controlada de vidrios (Rincón y col, 1988), incluso a concentraciones muy bajas en la composición de los vidrios susceptibles de ser transformados en los de vitrocerámica.

Cuando nos referimos a residuos industriales, no sólo nos referimos a los que proceden de

procesos de fabricación de productos concretos de tipo industrial, sino también a los que se generan tanto en la actividad minera como de producción de materias primas minerales o de la piedra natural, que dan lugar a grandes cantidades de estériles debido a la cantidad de desmonte y material natural que hay que desechar para llegar a aislar los minerales o rocas en los que se tiene un interés comercial (Igonet, 1975).

Algunos de los residuos procedentes de procesos industriales pueden ser considerados como residuos tóxicos y peligrosos. En la actualidad estos residuos se encuentran almacenados en depósitos o contenedores especiales dentro de las fábricas que los originan y en ocasiones son depositados en vertederos incontrolados con el consiguiente riesgo de contaminación ambiental. Una forma de paliar los problemas sociales y medioambientales asociados a la producción y vertido de residuos industriales es desarrollar un proceso que permita reciclar los residuos a través de su transformación en materiales útiles. Además, “la escasez de ciertas reservas de minerales está llevando a encontrar nuevas tecnologías que incorporen nuevas materias primas o procesos diferentes para sustituir a los actuales” (Club Español de Residuos, 2000). En este sentido se han propuesto numerosas soluciones como el uso de estos residuos como materiales de construcción, catalizadores y pigmentos, refractarios, material puzolánico y productos vitrocerámicos (Caligaris y col., 2000; Romero y Rincón, 2000). La **Tabla 25** recoge de manera resumida los principales óxidos que se necesitan aportar para la obtención de productos vítreos y una relación de las materias primas “primarias” o convencionales y las “secundarias” o de residuos que se pueden aportar para la producción de este tipo de materiales.

Entre los años 1930-85 se desarrollaron en la antigua Unión Soviética una serie de productos de tipo vitrocerámico a base de enfriar lentamente fundidos de rocas y especialmente fundidos de residuos industriales de composiciones especialmente diseñadas para ese fin. Ese tipo de materiales se han venido nombrando con el nombre genérico de Materiales Petrúrgicos por su similitud de moldeado y ciclos de enfriamiento con los metalúrgicos (García-Verdusch, 1980). Entre 1985-2004 tanto en los EEUU como en Europa creció el interés por la vitrificación de residuos industriales, especialmente los generados por la industria nuclear (Rincón, 1991) y como método más fiable a largo plazo para garantizar la inertización de residuos tóxicos y peligrosos. Ya desde 1970 el Grupo de Materiales Vitrocerámicos en el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC y, posteriormente, continuando su actividad desde 1994 como Grupo/Lab. de Materiales Vítreos y Cerámicos en el Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja también del CSIC, viene realizando investigaciones en los procesos de vitrificación y desvitrificación controlada de

todo tipo de residuos inorgánicos. Esta investigación se inició con la vitrificación de residuos minerales de ambligonita (Rincón y Callejas, 1989), lepidolita (Rincón y col., 1984), vermiculita y moscovita (Callejas, 1988) antes citada y ha continuado con varias investigaciones para demostrar su viabilidad en la obtención de diversos tipos de vitrocerámicos.

**Tabla 25. Materias primas naturales para la producción de materiales vitrocerámicos y algunas residuales (Rincón, 1996)**

Materia prima	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	F <sup>-</sup>
Caolín	47,3	8,0	-	-	-	-	-	-	-	-
Feldespatos	68,2	18,0	-	-	-	0,1	0,1	-	0,2	-
Nefelina	60,4	23,6	-	-	-	4,6	4,6	0,1	0,7	-
Aplita	64,4	20,9	-	-	-	2,7	2,7	-	5,3	-
Talco	50,0	7,5	-	-	-	-	-	33,9	0,4	-
Giorbertita	1,5	-	-	-	-	-	-	48,0	1,0	-
Petalita	76,2	17,2	-	-	4,5	0,2	0,4	0,2	0,2	0,1
Espodumena	63,4	26,2	-	-	7,4	1,0	0,7	0,2	0,5	-
Lepidolita	51,7	27,5	-	-	3,9	0,9	7,4	-	-	7,2
Fluorita	5,2	0,6	-	-	-	-	-	-	66,1	44,5
Apatito	0,9	0,3	-	40,5	-	-	-	0,1	54,0	2,3
Ambligonita	13,7	32,3	-	40,4	7,3	-	-	-	-	2,5
Colemanita	5,0	0,5	44,0	-	-	0,1	0,1	1,9	25,7	-
Rasorita	5,5	0,7	45,5	-	-	-	-	1,0	1,0	-
Cenizas volantes	34-50	9-31	-	-	-	1,4-4,8	-	0,5-4,3	1-17,3	-

En la **Tabla 26** se resumen los óxidos que pueden aportar diversos residuos a la formulación de vidrios y vitrocerámicos. Puede verse que el óxido de silicio se aporta con la mayoría de los residuos de estériles de minas, cenizas y escorias de todo tipo. El aporte de óxido de fósforo se puede realizar con el uso de cenizas de huesos, práctica que fue habitual

en la formulación de algunas porcelanas del siglo XVII y XVIII (Rincón, 2014b).

**Tabla 26. Óxidos que fundamentalmente aportan diferentes tipos de residuos industriales para la formulación de una amplia gama de productos vítreos**

Principal óxido aportado	Contenido aproximado	Residuo
		Estériles de minas
SiO <sub>2</sub>	Más del 90%	Incrustados de centrales geotérmicas
		Cenizas cáscara arroz
SiO <sub>2</sub> + CaO	SiO <sub>2</sub> (35-45%), CaO (30-40%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8-14%)	Escorias AH o metalúrgicas en general
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	46%	Cenizas de huesos o de vegetales
Dolomitas	Más del 90%	Precipitados de calderas, estériles mineros, residuos de piedra natural
Óxidos fundentes, intermedios o colorantes...	PbO (6%), ZnO (11%), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60%)...	Lodos de hidrometalurgia
Óxidos alcalinotérreos, SiO <sub>2</sub> y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO (10%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (22%), SiO <sub>2</sub> (57%), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5%)	Cenizas de centrales térmicas convencionales o de ciclo combinado (GICC)

Se revisan brevemente a continuación lo tipos de residuos más destacados en las investigaciones realizadas en las últimas décadas:

### Residuos hidrometalúrgicos

En las décadas de los 90 del pasado siglo y en la primera del presente, se ha demostrado que es posible formular vidrios originales y nuevos vitrocerámicos mediante la combinación de los residuos de goethita con otros residuos industriales y/o minerales. De hecho, se probó la capacidad de sinterización y cristalización de estos nuevos vidrios comparándola con la nucleación y cristalización de vidrios obtenidos en volumen sobre un molde. La diferencia en cuanto al proceso está en que en el caso de los “materiales vítreos en volumen” (*bulk glasses* en la bibliografía en inglés), se vuelca el fundido desde el crisol directamente en un molde hasta llegar a su enfriamiento lento o al aire, de manera que el fundido adopta la

forma del molde mientras libera las tensiones residuales del vidrio según la velocidad de enfriamiento utilizada.

Las composiciones de los residuos utilizados en estas investigaciones se muestran en la **Tabla 27** en donde se recogen además composiciones de cenizas volantes de centrales térmicas convencionales con las que se han obtenido vidrios y vitrocerámicos y de otros materiales residuales (estériles de minería) que se han usado como aditivo en la formulación de los vidrios originales.

**Tabla 27. Composición analítica (% peso) de diversos residuos a partir de los cuales se han obtenidos vidrios y materiales vitrocerámicos en las últimas décadas (Rincón y col., 2001)**

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	ZnO	PbO
<b>Goethita</b> <sup>1</sup>	3,8	0,9	67,9	1,3	-	0,1	-	17,6	8,3
<b>Jarosita</b> <sup>1</sup>	5,9	0,5	78,6	0,1	0,1	-	-	3,3	11,3
<b>CV As Pontes</b> <sup>2</sup>	46,2	30,3	10,1	9,3	2,4	0,5	1,2	-	-
<b>CV Meirama</b> <sup>2</sup>	55,1	28,1	5,1	8,0	2,4	0,4	0,9	-	-
<b>CV Teruel</b> <sup>2</sup>	48,3	26,1	16,9	5,7	1,2	0,2	1,6	-	-
<b>CV Palma de Mallorca</b> <sup>3</sup>	8,9	5,5	1,1	74,3	2,4	6,0	4,7	-	-
<b>Casco de vidrio</b> <sup>4</sup>	72,2	0,9	0,1	9,38	3,7	13,4	0,1	-	-
<b>Dolomita</b> <sup>5</sup>	26,3	7,3	2,4	41,0	21,2	0,2	1,4	-	-
<b>Granito</b> <sup>5</sup>	62,5	11,4	12,1	4,2	0,8	2,8	3,1	-	-

<sup>1</sup> Lodos hidrometalúrgicos de la producción del zinc; <sup>2</sup> cenizas volantes de central térmica; <sup>3</sup> cenizas volantes de incineradoras de RSU; <sup>4</sup> residuo del uso de vidrios y <sup>5</sup> residuos de serrerías de piedra natural

En el caso de “material sinterizado” (o bien *sinter-crystallization* en la bibliografía en inglés), se prensa o moldea previamente el polvo de vidrio o de frita de partida, para luego introducir el material prensado en el horno y lograr su sinterización por encima de la temperatura de reblandecimiento vítreo para lograr el sinterizado y cristalización posterior de esta mezcla vítrea. La microdureza, módulo de elasticidad y el factor de intensidad de tensiones que se obtiene por este proceso son mejores que en el caso del vidrio o vitrocerámico obtenido en volumen.

Tanto la goethita ( $\alpha$ -FeOOH), como la jarosita ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) son residuos en forma de lodos que proceden de la hidrometalurgia del cinc (Romero y Rincón, 1998). Al igual que la goethita, la jarosita tiene un elevado contenido en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , lo que hace necesario utilizar materias primas complementarias (casco de vidrio, granito) para favorecer la formación de vidrio. A partir de estas materias primas se obtuvieron vidrios que incorporaban a su composición un porcentaje de jarosita comprendido en el intervalo 30-50%, 40-50% de casco de vidrio y 10-20% de granito. Se ha podido comprobar que la composición de los vidrios de jarosita es muy semejante a la de los vidrios de goethita pero con un contenido en óxido de hierro ligeramente inferior. Las diferencias fundamentales que se obtienen en las propiedades de los vitrocerámicos finales se muestran en la siguiente **Tabla 28** (Rincón y col., 1998b).

**Tabla 28. Diferencias observadas en los productos finales según el tipo de procesado utilizado**

Características del proceso de nucleación + crecimiento cristalino	Proceso realizado a partir de vidrio en volumen	Proceso realizado a partir de vidrio en polvo (frita)
<b>Fases cristalinas formadas</b>	Magnetita + piroxenos + ferritas	Piroxenos + hematina
<b>Microestructura</b>	Dendritas	Uniforme sin orientaciones preferenciales
<b>Hábito de las curvas TTT</b>	“Chata” (forma pseudo-paralelepípeda y en tiempos muy cortos próxima al eje de ordenadas o de temperatura)	“Forma de nose o nariz” (forma pseudoparabólica, con punta de “nariz” en tiempos mayores)
<b>Cortezas o conchas de cristalización</b>	Sí	No
<b>Propiedades mecánicas (<math>K_{Ic}</math>) (<math>\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}</math>)</b>	0,8-1,2	1,2-2,5
<b>Propiedades magnéticas</b>	Sí (en composiciones más enriquecidas en óxidos de hierro)	No

El grupo de materiales cerámicos y vítreos del CSIC demostró, asimismo, que es posible usar cascotes de granito, después de una adecuada molienda, para la obtención de materiales vítreos y vitrocerámicos conjuntamente con residuos industriales muy ricos en óxidos de hierro procedentes de la hidrometalurgia del zinc y en forma de plaquetas útiles como

materiales de construcción. También se demostró la posibilidad de obtener fibras de vidrio para aplicaciones como aislante térmico y acústico en la construcción, como las ya existentes en el mercado.

En el proyecto europeo (1994-1998) BRITE EURAM CT94-1018 titulado: "Recycling of jarosite wastes in combination with granite scraps for producing glass and glass-ceramic materials", quedó demostrada la viabilidad de uso de los residuos de jarosita para la producción de materiales vítreos como fritas, fibras y plaquetas de tipo vitrocerámico. De hecho, se llegó a implementar una planta piloto de producción de 1 t/día de vidrio fundido en forma de frita en la localidad de Iglesias en Cerdeña (Italia), a partir de la cual se podían obtener, según el método de moldeado del fundido, los materiales o productos indicados. Este proyecto, que contó con la aportación científica y técnica por parte española (Pelino, 1998) pudo ser completado gracias a la participación de un total de siete socios tanto del sector tecnológico o industrial como del sector universitario y científico. Los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de los vidrios de goethita dieron lugar a una patente de invención (Nº: 9400646) y los de jarosita a la implementación de un Planta Piloto en la localidad de Iglesias (Cerdeña, Italia). En ambos procesos la fase cristalina mayoritaria es un piroxeno complejo (diópsido ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ )) con sustituciones de otros elementos y que da lugar a crecimientos cristalinos de tipo dendrítico. En el caso de materiales vitrocerámicos obtenidos por sinterización (Montanaro y col., 2001) el intervalo térmico de tratamiento de los vidrios de partida fue 900-1100°C, dando lugar a fases cristalinas de: piroxeno (diópsido de hierro) y hematites. También se han detectado en el caso de los sinterizados la presencia de fases de wollastonita ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ) y sulfato de calcio (anhidrita) ( $\text{CaSO}_4$ ) con cristalizaciones alargadas si el lodo de partida era goethita (Rincón y col., 1994a, 1994b, Patente Nº: 9400646).

Un resumen promediado de las propiedades mecánicas de los materiales que han sido fruto de estas investigaciones se expone en la **Tabla 29**.

#### Cenizas volantes de centrales térmicas y de incineradoras

Las cenizas volantes de centrales térmicas tienen una relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  baja y un bajo contenido en CaO y MgO (**Tabla 27**), indicando que la fusión directa de estas cenizas volantes dará lugar a fundidos con elevada viscosidad y baja tendencia a la cristalización controlada (Rincón y col., 1999b). Como se puede ver en el diagrama ternario de la **Figura 8**,

las cenizas volantes silicoaluminosas, como suelen ser las de centrales térmicas, son algo deficientes en sílice respecto a los vidrios tradicionales, por lo que es preciso adicionar otras materias primas o residuos ricos en  $\text{SiO}_2$  para subir la tasa de la sílice respecto a la de la alúmina y así mejorar las condiciones de fusión y la estabilidad del vidrio. Para ello, generalmente se pueden utilizar casco de vidrio o estériles de la minería como la dolomita. Partiendo de estas tres materias primas se obtuvieron vidrios incorporando un 10-50% de ceniza volante, 20-60% de casco de vidrio y 30% de dolomita (Barbieri y col., 1999).

**Tabla 29. Resumen de propiedades mecánicas obtenidas en varios materiales vitrocerámicos elaborados a partir de residuos industriales (Rincón, 2016) y en productos comerciales**

	<b>Dureza Vickers, <math>H_v</math> (GPa)</b>	<b>Módulo elástico, E (GPa)</b>	<b>Tenacidad de fractura, <math>K_{IC}</math> (MPa·m<sup>1/2</sup>)</b>	<b>Dureza (Mohs)</b>
Vitroceraámicos sinterizados a partir de lodos de jarosita y casco de vidrio	5-8	80-140	1,1-2,2	6
Vitroceraámicos a partir de cenizas volantes de la incineración de RSU y casco de vidrio	6	120	1,2	6
Gres porcelánico a partir de lodos de serrerías de granito y casco de vidrio	6	70	1,6	6-7
Plaquetas de vidrio mosaico obtenido a partir de residuos de pantallas de TVs y PCs	5-6	60	0,8	6
Vitroceraámicos a partir de basaltos fundidos y con adición de $\text{ZrO}_2$	8	150	2,0-2,8	7
<b>PRODUCTOS COMERCIALES</b>				
VITROCERÁMICO SINTERIZADO (NEOPARIS®)	5-8	70-180	1,5-3,0	8
GRES PORCELÁNICO	7	70	1,5	> 5
GRANITO NATURAL	-	43-61	1,1	5-6
MÁRMOL NATURAL	-	28-84	0,5	3-5

El proceso de incineración permite una disminución notable del alto volumen de los RSU hasta en un 90%, consiguiendo además su valorización energética. Sin embargo, se generan residuos secundarios en forma de escorias y polvos de cenizas volantes, procedentes del fondo del horno de incineración (*bottom ash*) y fundamentalmente de los filtros de mangas de depuración de humos (*fly ash*); estas últimas en cantidades de unos 25-30 kg/t de RSU incinerado, cenizas que son consideradas tóxicas por su elevada concentración en dioxinas y furanos. En España, se obtuvieron materiales vitrocerámicos a partir de las siguientes incineradoras españolas: Valdemingómez (Madrid), Son San Juan (Mallorca), ciudad de Melilla e incluso de otros países europeos, tales como la Tiseley (Birmingham, Reino Unido) y BKS (Alemania).

La ceniza volante procedente de Valdemingómez (Madrid) tiene un bajo contenido en  $\text{SiO}_2$  a la vez que un elevado porcentaje de  $\text{CaO}$  debido a que la ceniza se mezcla con los residuos de depuración de gases obtenidos en el reactor, que constan básicamente de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Para obtener un fundido con viscosidad adecuada fue necesario mezclar la ceniza de incineradora con una materia prima complementaria (casco de vidrio). La composición óptima que permite incorporar el máximo porcentaje de ceniza volante en un vidrio estable es 65% ceniza volante + 35% casco de vidrio.

La ceniza volante de la empresa española Tirme de Mallorca, así como la de Melilla, son mezclas de residuo de la purificación de gases, que está formada fundamentalmente por  $\text{Ca(OH)}_2$ , con un bajo contenido en  $\text{SiO}_2$  y por tanto, expresado en óxidos, un elevado contenido en  $\text{CaO}$ , por lo que para la formulación de vidrios ha sido necesario su mezclado con otras cenizas más ricas en sílice o incluso aditivando casco de vidrio para incrementar la razón de óxido formador de vidrio de silicato. La ceniza de Valdemingómez produce sin embargo directamente un material vítreo directamente en su fusión, debido a su mayor contenido en óxidos formadores de vidrio sin necesidad de adiciones de agentes fluidificantes. La composición que se ha demostrado es óptima se logra con un 65% en peso de la ceniza de Mallorca (Tirme) (Romero y col., 2000). La ceniza inglesa Tiseley es similar a la de Tirme.

La tendencia a la desvitrificación fue evaluada mediante el método de Ginsberg, usualmente empleado en el estudio de cristalización de rocas (Queralt, 1988) y mediante la técnica de ATD. Los vidrios tienen tendencia a desvitrificar, mostrando la curva de ATD un pico exotérmico de cristalización centrado en 900°C.

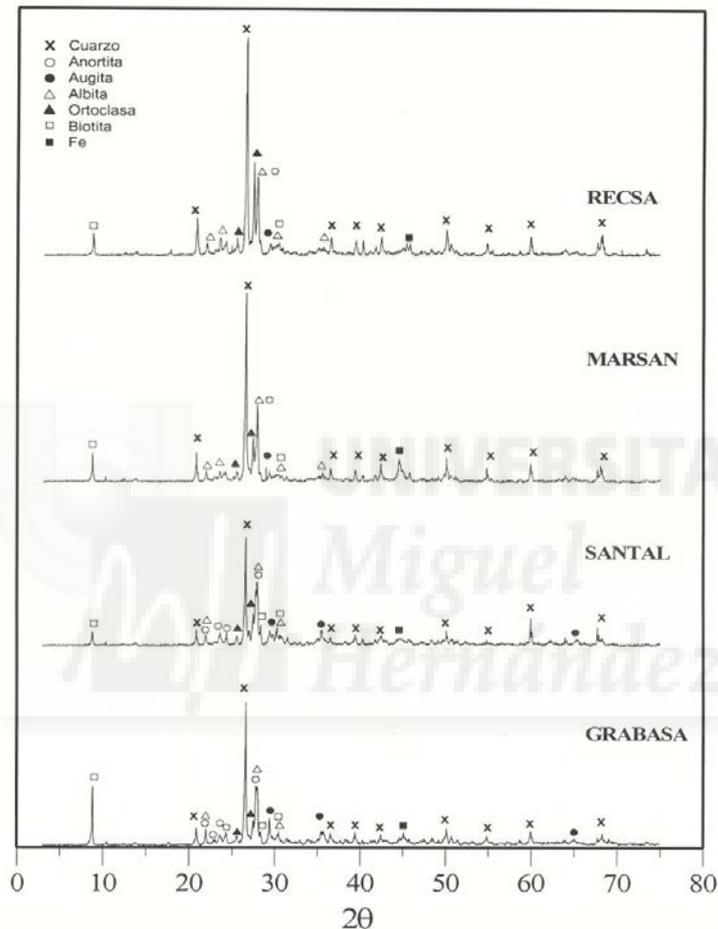
Las diferentes fases cristalinas identificadas por DRX en los materiales vitrocerámicos son augita ( $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$ ), anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ), ferrita de magnesio ( $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y wollastonita ( $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). La microestructura de estos materiales vitrocerámicos consta de redes de crecimiento dendrítico con elevada proporción de fase vítrea residual. La wollastonita cristaliza en forma de agujas que crecen perpendiculares a la superficie del vitrocerámico.

#### Residuos de la piedra natural (canteras y serrerías de granito y canteras de basaltos)

La industria de granito tiene un elevado valor de producción en España, siendo Extremadura la segunda área de producción de granito en España (Calvo Sorando, 2005; Enadimsa, 1987). Esta producción creciente genera una cantidad enorme de residuos en forma de cascotes, polvos y fangos. La producción de este tipo de residuos ha ido paralela con la de la producción de piedra natural en nuestro país. Si en 2005 la producción fue de unas 1,5 Mt, la producción de cascotes de granito puede suponer un 50% de dicha producción y en el caso de lodos (suspendidos en agua y con elevado contenidos de polvo de acero de los flejes del sistema de aserrado) supone un 5%. De esta manera se estiman sólo en la Comunidad de Madrid una producción de residuos de granito de unas 13.500 t en forma de lodos, siendo en Extremadura de unas 15.000 t, que es una región que se ha caracterizado en las últimas décadas por la explotación masiva de canteras de granito, especialmente en la provincia de Badajoz (Quintana de la Serena).

Aunque ya se utilizaron residuos de granito de Cerdeña en la formulación de los vidrios de goethita y jarosita antes mencionados, ya que este tipo de residuos aportan cantidades importantes de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , óxidos alcalinos y alcalinotérreos para facilitar la formación de vidrios; en el caso de los residuos de granito españoles se han realizado investigaciones para su formulación con ceniza de incineradora (caso de la de Valdemingómez) (Proyecto Comunidad de Madrid, 1997-1999; Proyecto Junta de Extremadura, 2005-2007) proponiendo incluso a partir de resultados experimentales su uso en la obtención de materiales de gres porcelánico (Hernández-Crespo y Rincón, 2001) Igualmente, realizando mezclas “todo-uno” de granitos de: Porriño, Santander (serrería), Madrid y Burguillos del Cerro (Badajoz), ya que la composición promedio de este tipo de residuos es muy homogénea desde el punto de vista de su composición química y mineralógica, como se muestra en los correspondientes diagramas de DRX (**Figura 33**), se ha demostrado

experimentalmente que es posible obtener además fritas a partir de estos residuos, que han resultado efectivas para su aplicación como vidriados de tipo vitrocerámico para plaquetas de monococción usando el ciclo rápido que habitualmente se utiliza en la producción de azulejos y pavimentos cerámicos.



**Figura 33. Diagramas de difracción de rayos X de diversos lodos de este tipo de serrerías localizadas en las comunidades de Galicia, Madrid, Cantabria y Extremadura**

Esto permite su utilización como sustituto del feldespato en la formulación de pastas de gres porcelánico e incluso en la producción de fritas vítreas y vitrocristalinas para la obtención de vidriados coloreados para plaquetas cerámicas de monococción porosa. La relación  $Al_2O_3/SiO_2$  es prácticamente idéntica en todos los tipos de granito utilizados en esta investigación, habiendo sólo diferencias menores en cuanto a los contenidos en  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$  y  $MgO$ , apareciendo éste último en menor proporción (Proyecto ATYCA, MINER/R48, 1998-1999).

Siendo la fórmula general de un granito comercial:  $68\text{SiO}_2 \cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.4\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 0,08\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se ha investigado, pues, tanto del casco de canteras como los lodos de serrerías de granito del Sistema Central, Extremadura y Galicia para la formulación de vidrios y porcelanas (Hernández-Crespo y col., 2004). De hecho, se sabe desde hace tiempo que los componentes de rocas graníticas contienen ya originalmente los componentes básicos para la formulación de vidrios (Simakin y col., 2001; Simakin y Rincón, 2002). Aún más, la combinación adecuada de granito con otros residuos y/o materiales en bruto para la producción de un vidrio sodocálcico da origen a composiciones vítreas estables (Romero y Rincón, 2000; Rincón y col., 2001). En otros trabajos de investigación (Guiberteau y col., 2005) se han formulado composiciones vítreas a partir de granito en polvo y con adiciones de caliza, sosa y casco de vidrio, aumentando el contenido en residuo de granito en las formulaciones originales. Los materiales de partida han sido residuos de granito (del área de Quintana de la Serena, Badajoz), mármol (desde el área de Évora, Portugal) y casco de vidrio convencional.

Por tanto, las rocas basálticas no son sólo una muy buena referencia como material a alcanzar a partir de residuos por sus magníficas propiedades mecánicas y durabilidad (Morse, 1994), sino también porque en las explotaciones de este tipo de rocas para aplicaciones como áridos o bien como plaquetas en la construcción, se producen asimismo gran cantidad de estériles que en este caso no son tóxicos, pero que producen impactos paisajísticos. Mediante el uso de residuos de basaltos se generan materiales con una elevada estabilidad conteniendo incluso espinelas con alto contenido en óxidos de cromo y otros metales pesados, piroxenos, augitas con sustituciones en su red cristalina. Los materiales vitrocerámicos finales que se obtienen, presentan propiedades tecnológicas mejoradas en comparación a los materiales vítreos y cerámicos tradicionales, son estables al medio ambiente y además pueden ser utilizados en la industria de la construcción en diversas aplicaciones por sus características y aspecto similar a los de piedras naturales.

Recientemente se han obtenido un nuevo tipo de productos vitrocerámicos muy similares al Silceram® y a los de basaltos fundidos a partir de lodos enriquecidos en óxidos de cromo que proceden de plantas de galvanotecnia, llegando a bloques de un material que presenta elevadas resistencias a la abrasión, dureza y tenacidad de fractura en comparación con materiales similares comercializados. Para ello, se ha usado un horno de cubilote alimentado por carbón de coke y en la mezcla fundida se han introducido dichos lodos previamente desecados junto con una grava caliza (Ballesteros y col., 2005). Para la obtención de este tipo de materiales vitrocerámicos que pueden tener aplicaciones para

pavimentos en los que se requiera una elevada resistencia al desgaste por abrasión (adoquines), el material de referencia son los vitrocerámicos de basalto fundido y recristalizado que están ya comercializados y de los que se pueden obtener microestructuras similares con este otro tipo de residuos, ya que los óxidos de cromo además de quedar inmovilizados en este tipo de materiales, actúan como agentes nucleantes de la cristalización de fases de piroxenos (Acosta y col., 2005).

#### Vidrios de pantallas de tubos de rayos catódicos (TVs y PCs de la anterior generación)

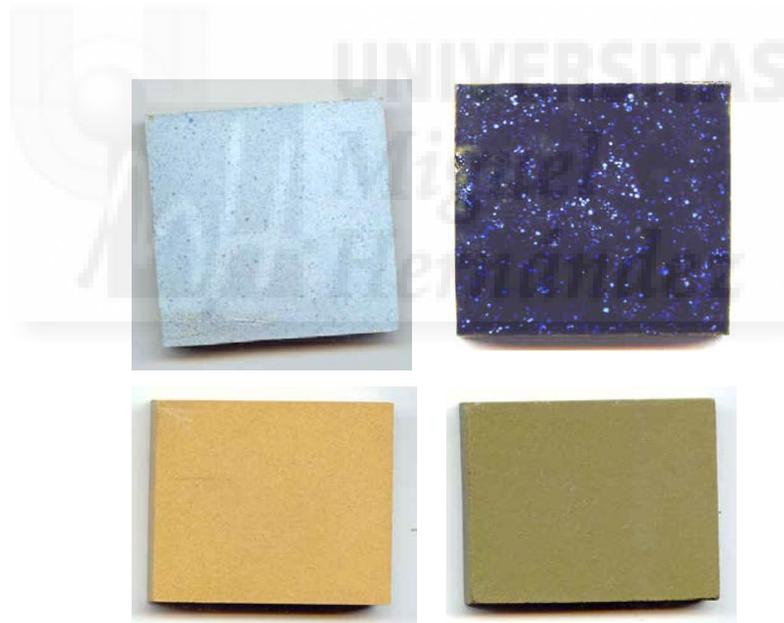
En el caso de los vidrios de pantallas de tubos de rayos catódicos (TVs y PCs), que se han venido usando masivamente en el siglo pasado, no es preciso proceder a una vitrificación previa de este tipo de residuos ya que vienen intrínsecamente “vitrificados”. Sólo unas operaciones previas de separación, clasificación, limpieza y homogeneización, los ha hecho en el pasado reciclables para la propia producción de electrodomésticos de este tipo. Pero actualmente la producción de este tipo de pantallas ha desaparecido con la irrupción de las pantallas planas. Por tanto, las investigaciones que se realizaron en el mismo periodo de finales del pasado siglo y comienzos del presente, tienen en estos momentos un mayor interés, pues abren posibilidades de reciclado de este tipo de vidrio muy ricos en su composición en elementos tales como Pb, Ba y Sr para la obtención de plaquetas de todo tipo: vidriados de monococción, gres porcelánico e incluso vidrios mosaico (tipo gresites), (Boccaccini y col., 1997). Varias investigaciones han demostrado que este tipo de residuos vítreos puede utilizarse para la producción de vidrio mosaico o gresite incluso coloreados, así como aditivo de fase vítrea en la producción de plaquetas cerámicas de monococción e incluso de gres porcelánico (Menad y col., 2001; Rincón, 2016). También es posible en vidrios mosaico incluir residuos de casco de vidrio e incluso decorarlos, tal y como se muestra en Faubel-Serra y Romero-Valiente (2011).

#### Otros tipos de residuos

Nos referimos en este apartado a las escorias procedentes de tratamientos de arco de plasma, escorias ricas en elementos altamente tóxicos como el Cr (VI) y fibras vítreas para materiales composites. En el tratamiento térmico de residuos, especialmente los asimilables a domésticos de los hospitales y los sanitarios propiamente dichos resultantes de consultas

de ambulatorio, peluquerías, etc., mediante la técnica de arco de plasma resulta un residuo secundario de tipo inorgánico en forma de escoria vítrea muy rica en CaO, SiO<sub>2</sub> y óxidos de metales de transición, así como cenizas procedentes de este proceso que es “más drástico” respecto a la incineración tradicional para destruir residuos peligrosos, que pueden usarse como materia prima para la obtención de un nuevo tipo de producto vítreo denominado: “mosaico vitrocerámico” (Cedzynska y col., 1999; Hernández-Crespo y col., 2004).

En la **Figura 34** se muestra el aspecto de varias plaquetas coloreadas, unas coloreadas en superficie por un vidriado obtenido a partir de una frita procedente del proceso de arco de plasma y sobre un sustrato en este caso también de carácter vitrocerámico obtenido por sinterización del propio vidrio procedente del mismo proceso de altas temperaturas de eliminación de residuos. Las otras plaquetas experimentales o prototipos de laboratorio son plaquetas coloreadas en masa y que se obtuvieron por el proceso de sinterización-cristalización y con adición de pigmentos comerciales (Hernández-Crespo y col., 2004).



**Figura 34. Aspecto y coloraciones que pueden obtenerse en plaquetas obtenidas a partir de residuos de escorias vítreas del proceso de arco de plasma para el tratamiento de residuos hospitalarios (los asimilables a urbanos o RSU, pero generados en servicios médicos, hospitales peluquerías, etc...) (Proyecto Europeo, 2001-2003)**

Calcines vítreos de la fabricación de vidrios especiales, como es el caso de las fibras de refuerzo y resistentes a los álcalis para la producción de materiales compuestos del tipo GRC (Glass Reinforced Cement) y de GRP (Glass Reinforced Polymers) pueden ser también susceptibles de ser usados como materia prima. Por último, mencionaremos el caso

concreto de los RCDs (Residuos de Construcción y Demolición), otra fuente importante de residuos de los que ya hay una amplia historia y tradición de su uso en la edificación y en la obra pública, pero que apenas se ha considerado para el caso del uso de algunas fracciones como materia prima secundaria para la fabricación de productos vítreos o cerámicos (Rincón y col., 2005a). De hecho, cabe mencionar en el caso concreto de la Comunidad Valenciana, que existen protocolos para la recogida de este tipo de residuos establecidos en la Guía de la Sostenibilidad en la Edificación Residencial editados desde el año 2009 (García Cavero y col., 2009).

La **Tabla 30** indica como resumen de este apartado cómo pueden sustituirse los principales óxidos que componen los productos vítreos por residuos industriales que pueden aportarlos por su composición y con los que se ha venido demostrando desde hace unos años su viabilidad como materia prima secundaria para la obtención de una amplia variedad de vidrios y vitrocerámicos.

Finalmente, cabe mencionar que las propiedades de este tipo de materiales obtenidos a partir de residuos industriales, están íntimamente ligadas al tipo de microestructura que se forma en ellos. Se entiende por “microestructura” no sólo la relación o fracción de volumen de fase cristalina/fase vítrea residual, sino la composición de la fase cristalina que suele estar constituida por varias fases minerales neoformadas y sus relaciones de formas y tamaños relativos de los cristalitos. Por la misma razón no sólo el contenido de la fase vítrea residual es importante para condicionar las propiedades finales de los vitrocerámicos, sino su composición química y sobre todo su estado tensional (tensiones residuales que se generan durante el proceso térmico o ciclo TTT). Por tanto, y sólo como ejemplo se dan en las **Figuras 35 y 36** algunas de las microestructuras más características de los materiales vitrocerámicos obtenidos por Rincón y col. (2001) a partir de cenizas volantes de incineradora (Rawlings y col., 2006) y otras de tipo dendrítico a partir de basaltos recristalizados (Vicente-Mingarro y col., 1991).

Además de la microestructura dendrítica, que es característica de casi todos los vitrocerámicos obtenidos a partir de residuos conteniendo altas proporciones de óxidos de hierro, se suele dar también microestructuras de tipo “eutéctico” como las observadas por SEM en vitrocerámicos obtenidos a partir de vidrios recristalizados de basaltos de la isla de El Hierro (Canarias) donde se observa una red intrincada de feldespato-piroxeno, que se corresponde con el eutéctico que se da en el sistema de composición anortita-diópsido y mostrado por Morse en su libro de referencia: *Basalts and Phase Diagrams* (1994).

**Tabla 30. Óxidos para la formulación de vidrios y materias primas primarias o tradicionales, así como las de tipo secundario a partir de residuos industriales**

Óxido principal aportado a la composición	Materia prima primaria o convencional	Materia prima secundaria o residuo industrial
SiO <sub>2</sub>	Cuarzo, caolín, feldespato potásico	Casco de vidrio, escorias, cenizas, residuos mineros y de rocas
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ácido bórico, colemanita, bórax	Vidrio de laboratorio, estériles de minería del bórax, fibra de vidrio E
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Caolín, feldespato alcalino, alúmina hidratada y calcinada	Residuos mineros de todo tipo, escorias, cenizas volantes, residuos de metalurgia del aluminio, escorias salinas
Li <sub>2</sub> O	Espodumena, carbonato de litio	Encimeras de vitrocerámica, residuos de pegmatitas
Na <sub>2</sub> O	Carbonato sódico, bórax, nitrato sódico, feldespato sódico	Casco de vidrio, arenas feldespáticas, cenizas, escorias, residuos de granitos
K <sub>2</sub> O	Feldespato potásico, nitrato potásico, carbonato potásico	Arenas feldespáticas, residuos de biomasa, cenizas de RSU
MgO	Talco, dolomita, magnesita	Estériles de minas dolomíticas, escorias, cenizas, rocas basálticas
CaO	Carbonato cálcico, colemanita, dolomita, nitrato cálcico	Polvos de serrerías de mármol, casco de vidrio, cenizas volantes, escorias, RCDs
SrO	Carbonato de estroncio	Estériles de minería (de estroncio), tubos y pantallas de TV
BaO	Carbonato de bario	Tubos y pantallas de TV
ZnO	Óxido de zinc	Residuos de fritas, residuos metalúrgicos
PbO	Minio	Residuos de vidrios "cristal", residuos minería, tubos y pantallas de TV
ZrO <sub>2</sub>	Silicato de circonio	Refractarios
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fosfato cálcico, fosfato monoamónico	Huesos, restos vegetales y biológicos, industrias de fertilizantes

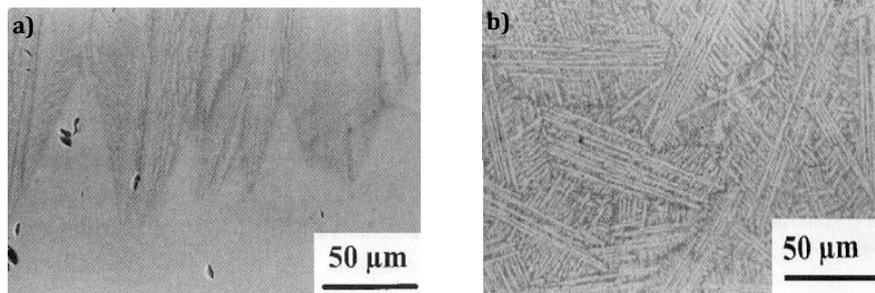


Figura 35. Microestructuras de un vitrocerámico a partir de ceniza de incineradora de RSU: a) cristalización superficial, b) cristalización en volumen (Romero y col., 1999)

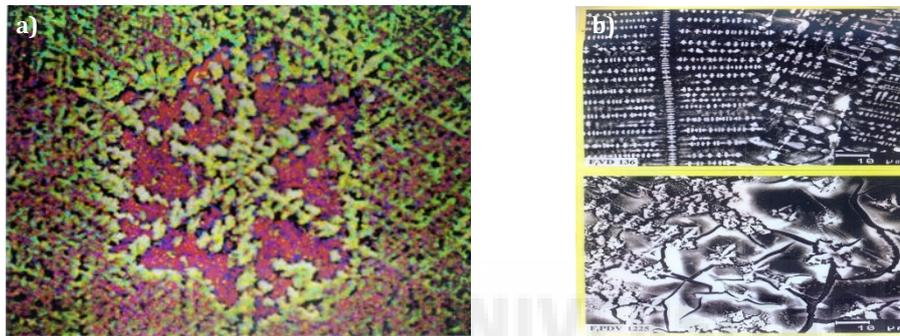


Figura 36. a) Cristalización dendrítica estrellada en un vitrocerámico de basalto canario. b) Cristalización dendrítica lineal a partir de un vidrio de granito y goethita (Hernández-Crespo y col., 2004; Vicente-Mingarro y col., 1991; Pelino y col., 1994)

#### 1.6.4. Estrategia en la selección de materias primas secundarias (residuos)

Como conclusión de tipo práctico a todo lo expuesto en la revisión bibliográfica de esta memoria de Tesis, es necesario por último comentar la gran importancia que representa una adecuada selección de materias primas para la fabricación de cualquier producto vítreo tanto a escala industrial como en el laboratorio, para optimizar el proceso de fusión y un mejor control de la viscosidad durante la operación de moldeado y para aumentar la vida útil de los materiales refractarios del horno, así como con objeto de mejorar la calidad del vidrio (transparencia, homogeneidad, ausencia de burbujas, defectos...)

Por lo que los criterios fundamentales de selección deben ser realizados:

- 1º) En función del producto final y
- 2º) En función de las propiedades requeridas.

En cuanto a los criterios que excluirían la idoneidad de un material, es necesario tener en cuenta:

- a) un estricto control de impurezas y
- b) un precio competitivo, que es función del valor añadido del producto final.

Asimismo, y como es lógico, el precio en algunos casos podría estar afectado notablemente por el coste del transporte. Hay que considerar varios aspectos en cuanto a la estrategia de suministro de residuos para la producción de materiales vítreos, cerámicos y vitrocerámicos. La **Tabla 31** muestra diferentes tipos de residuos usados habitualmente en la obtención de productos cerámicos y vítreos indicando sus aplicaciones.

**Tabla 31. Tipos de residuos usados como materia prima secundaria para la obtención de productos cerámicos y vítreos y sus aplicaciones**

RESIDUO RECICLABLE	MATERIAL	APLICACIÓN
Hormigones de demolición	Cerámica de arcilla cocida	Construcción
Vidrios de pantallas TV y PCs	Vidrio mosaico (gresites)	Recubrimiento (fachadas, túneles, galerías, pasillos...)
Lodos de todo tipo: Hidrometalúrgicos, depuradoras, estuarios ríos, lagunas...	Plaquetas (gres porcelánico, ladrillería, fibras...)	Edificación (pavimentos y revestimientos cerámicos)
Escorias de arco de plasma	Vitrocerámicos Wastile®: Plaquetas porosas o masivas	Edificación y obra pública

En el caso de los feldspatos (Oteo, 1987) el control que se debe de realizar afecta a las siguientes propiedades:

- a) Granulometría.
- b) Superficie específica junto con forma y relación con la textura.
- c) Aptitud para la molienda.
- d) Comportamiento térmico.
- e) Velocidad de fusión o fusibilidad, que puede determinarse por Microscopía de Calefacción, junto con el ángulo de mojado.
- f) El índice de blancura es un factor también esencial que debe tenerse en cuenta.

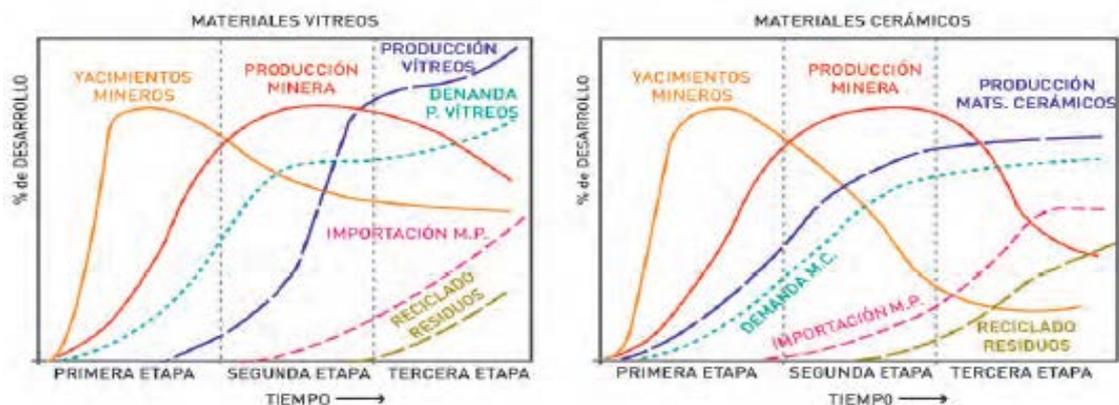
Respecto al problema que plantean los *residuos industriales* como materia prima son muy diversos, de ahí el rechazo aún por parte de ciertos fabricantes en su uso generalizado. El principal corresponde a su grado de homogeneidad y constancia en el suministro en cuanto a calidad y cantidad. Este hecho está suponiendo un obstáculo para el uso de estas materias primas secundarias, pero que podría quedar resuelto en los próximos años si los gestores de residuos garantizan, mediante nuevas tecnologías, la homogeneidad y responsabilidad sobre los mismos. Algunos están tomando iniciativas emprendedoras en este sentido y este es el camino que aún queda por recorrer a nivel empresarial en los próximos años (Rincón, 2004).

La inertización de residuos en diversas matrices (tanto si son de tipo cementicio, como cerámicas por sinterización o vítreas por vitrificación), además de su ventaja para un posterior uso como “materia prima secundaria” presenta en general para todos ellos sus ventajas e inconvenientes no sólo desde el punto de vista tecnológico, sino también económico. La **Tabla 32** muestra como conclusión de esta revisión este aspecto que debe siempre tenerse en cuenta en cualquier proceso de I+D+i para llegar a la reutilización de los residuos industriales por las vías propuestas en este trabajo de tesis (Rincón y Romero, 2002c).

Igualmente, hay que tener en cuenta la evolución que ha tenido la I+D+i en el tratamiento de residuos para su inertización y sobre todo para su posible uso como “materia prima secundaria”, para procesos de obtención de materiales ya existentes en el mercado, o bien para la producción de nuevos materiales a partir de residuos que lógicamente tendrán que encontrar su “nicho de mercado”. Al evolucionar los productos y procesos industriales desde la mitad del siglo pasado en el que ya era habitual el uso de escorias o cenizas en la fabricación de determinados productos, hasta esta ya segunda década del presente siglo en el que cada vez se utilizan más métodos de producción de energías alternativas (tanto con aerogeneradores como con reactores de biomasa), el tipo de residuos que están dando lugar a nuevas líneas de investigación se ha reflejado en la gráfica de la **Figura 37** (Rincón y col., 2008a).

**Tabla 32. Ventajas (+) e inconvenientes (-) relativos del proceso de vitrificación y de producción de vitrocerámicos para la inertización de residuos**

	Cementación	Sinterización	Vitrificación
Procesado	+	-	-
Diseño composicional	-	-	+
Resistencia mecánica	-	-	+
Resistencia térmica	+	-	+
Resistencia al desgaste por rozamiento	-	-	+
Conductividad térmica	-	-	+
Porosidad	-	-	+
Durabilidad química	-	+	-
Costes	-	+	+
Nivel en I+D+i	+	+	+



**Figura 37. Esquema general propuesto por Rincón y col. (2008a) de la evolución temporal en el nivel relativo de desarrollo (I+D+i) de la utilización de residuos industriales para la producción tanto de materiales vítreos como de materiales cerámicos**





## **2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS**



### 2.1. JUSTIFICACIÓN

Desde las últimas décadas, debido a la creciente preocupación de la sociedad por la protección del medio ambiente y la implementación de un sistema industrial autosostenible, uno de los temas de mayor actualidad, por su evidente incidencia sobre dicho medio es, sin duda, la problemática de la contaminación por residuos, su inmovilización o inertización; o bien, su tratamiento para la potencial recuperación de recursos a partir de dichos residuos, usándolos como materias primas secundarias.

Además la UE ha establecido directivas de obligado cumplimiento que exigen la minimización de residuos y específicamente, que de manera muy “optimista” para el año 2017, las balsas de residuos deberían desaparecer (Directiva del Parlamento Europeo 2006/21/CE y criterios de clasificación en la decisión de la Comisión 2009/337/CE).

En la actualidad estos residuos se encuentran almacenados en depósitos o contenedores especiales dentro de las fábricas que los originan y en ocasiones son depositados en vertederos incontrolados. Por lo tanto, desde hace tiempo se vienen desarrollando procesos que permitan reciclar los residuos a través de su transformación en materiales útiles.

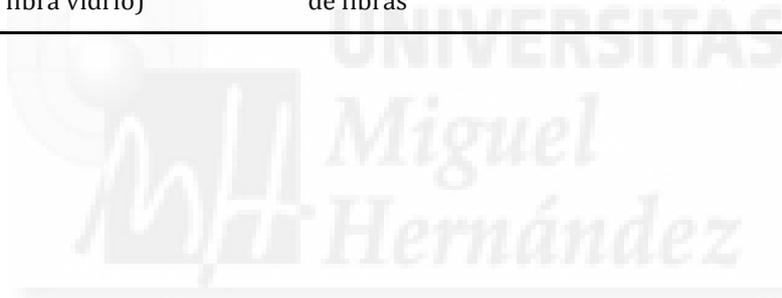
Desde el punto de vista económico, la reutilización de residuos como materia prima para la elaboración de otros materiales puede implicar un descenso en el coste de producción e incluso, en la utilización abusiva de recursos naturales y, en el mejor de los casos, mejorar las propiedades del producto o material final. En este sentido se han propuesto numerosas soluciones como su uso en la producción de materiales de construcción, catalizadores, pigmentos, puzolanas, refractarios, productos vitrocerámicos, etc., como ya se ha expuesto en la revisión realizada en la Introducción de esta memoria de tesis **(Tabla 33)**.

Por tanto, en los últimos años ha crecido el interés por el uso como materia prima de la mayoría de los residuos industriales, demostrándose la viabilidad de su utilización como materia prima secundaria para la obtención de diversos tipos de materiales cerámicos, vidrios, fritas y vitrocerámicos.

Otros productos que se obtienen por tratamientos térmicos y/o procesos de sinterización son aquellos que tienen aplicaciones en agricultura como fertilizantes de liberación lenta (biovidrios a partir de biomasa) e incluso biosólidos.

**Tabla 33 Tipos de residuos como materia prima secundaria para la elaboración de productos cerámicos y vítreos.**

<b>RESIDUO RECICLABLE</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>APLICACIÓN</b>
Hormigones de demolición	Cerámica de arcilla cocida	Construcción
Casco vidrio: botellas, vidrio plano, pantallas TV y PCs	Vidrio mosaico (gresites)	Recubrimientos (fachadas, túneles, galerías, comercios, gimnasios...)
Lodos: Hidrometalúrgicos, depuradoras, estuarios, lagunas, piedra natural...	Plaquetas de gres porcelánico, ladrillería, tejas	Pavimentos y revestimientos
Escorias de todo tipo: Fundición, arco de plasma...	Vitrocerámicos, plaquetas, Materiales porosos...	Edificación y obra pública
Cenizas volantes: incineradoras de RSU, centrales térmicas	Ladrillos, placas rústicas, fritas, vitrocerámicos	Fachadas, elaboración de esmaltes
Materiales compuestos (composites de fibra vidrio)	Plaquetas sinterizadas a partir de fibras	Pavimentos y revestimientos



## 2.2. OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo de tesis doctoral ha sido demostrar mediante experimentación, que es posible la inertización de ciertos residuos industriales, la utilización de unos residuos industriales específicos que se caracterizan por su contenido diferencial en Li, Ca, Mn y Cr, además de su elevado contenido en silicatos de aluminio y de hierro, que suele ser muy común en todo tipo de residuos.

Este tipo de residuos aquí investigados están localizados en diversas localidades españolas y uno de ellos en México y proceden de los siguientes tipos de industrias: depuración de aguas (EDAR), canteras y serrerías de piedra natural, canteras de explotación de pegmatitas conteniendo litio, incineradoras de residuos sólidos urbanos, industrias metalúrgicas, en este caso, de ferroaleaciones, y, por último, otros que proceden de la industria química que son altamente tóxicos (caso de lodos conteniendo cromo VI).

### Objetivos específicos

- Realizar la caracterización físico-química completa de los residuos seleccionados.
- Investigar experimentalmente la síntesis de pellets sinterizados a partir de lodos EDAR y sus aplicaciones como biosólidos para enmienda de suelos.
- Diseñar composiciones de pastas cerámicas a partir de residuos de plantas de mármol de la zona de Novelda formuladas con ceniza de incineradora de RSU, para la obtención por sinterización de plaquetas cerámicas de tipo rústico.
- Investigar la composición de un depósito anómalo localizado en una playa de Galicia, tratar de definir su origen y el interés que puede tener por su elevado contenido en Mn para obtener materiales vítreos y vitrocerámicos con funcionalidades ópticas y para la industria de colorantes y pigmentos.
- Definir el carácter de agente nucleante de las adiciones de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en un “vidrio modelo, sistema binario  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ ” para la obtención de materiales vitrocerámicos tradicionales.
- Investigar la inertización de un residuo muy tóxico, como es el procedente de una industria química de producción de compuestos de cromo, conteniendo elevadas proporciones de Cr (VI), de manera que sea posible un proceso industrial tradicional, convirtiendo a este residuo en una materia prima secundaria para la producción de materiales estables.





### **3. RESUMEN Y DISCUSIÓN DE LOS TRABAJOS PRESENTADOS**





MATERIALES SINTERIZADOS COMO BIOSÓLIDOS  
PARA USOS AGRÍCOLAS



### 3.1. DISTRIBUCIÓN DE METALES PESADOS Y MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN PELLETS DE BIOSÓLIDOS FERTILIZANTES

#### **Publicación 1**

#### **Autores (p.o. firma):**

M.M. Jordán, B. Rincón-Mora, M.B. Almendro-Candel

#### **Título:**

Heavy metal distribution and electrical conductivity measurements in biosolid pellets

#### **Revista:**

Journal of Soils and Sediments, (2016) 16: 1176-1182,

DOI: 10.1007/s11368-014-1021-2

#### **3.1.1. Antecedentes**

Los biosólidos pueden ser utilizados como enmiendas del suelo y fertilizantes. El término biosólidos fue oficialmente reconocido en 1991 por la Water Environment Federation. La composición química de los biosólidos es bastante variable y depende del origen del efluente y de los procesos a que el lodo ha sido sometido. Se han realizado análisis estadísticos sobre la composición y propiedades de los biosólidos en los que se ha comprobado que poseen una alta conductividad eléctrica debido a su elevada concentración en sales (Navarro-Pedreño y col., 1997; Jordán y col., 2005). En este trabajo, el término biosólidos se refiere al lodo de depuradora tratado que cumple con los requisitos de contenido en contaminantes y patógenos para su aplicación en suelos y eliminación en su superficie. Las opciones más comunes de gestión de biosólidos son la aplicación a suelos, eliminación en vertedero e incineración.

La aplicación de biosólidos a suelos de cultivo es un método que ofrece beneficios importantes (Navarro-Pedreño y col., 2003, 2004). Así, en primer lugar, en el caso de los suelos de cultivo situados cerca de una planta de tratamiento de agua, los costes de transporte y aplicación son bajos (sobre todo si se trata de biosólidos deshidratados o en forma pellets). En segundo lugar, es posible reciclar fertilizantes (N, P y K) y materia orgánica mejorando las características físicas y químicas del suelo y reduciendo los costos en fertilizantes. No obstante, el uso de biosólidos también puede plantear varios problemas, tales como la presencia de cantidades de metales que podrían ser tóxicos para las plantas o que podrían contaminar las aguas subterráneas por lixiviación (Richards y col., 1998; McLaren y col., 2004). Los metales pesados son uno de los contaminantes ambientales más

graves debido a su alta toxicidad, su abundancia y fácil acumulación en las plantas (Soriano-Disla y col., 2014; Rosen y Chen, 2014).

Varias investigaciones realizadas sobre la distribución relacionada con la profundidad de metales a través del perfil en suelos fertilizados con biosólidos han demostrado que, en el corto plazo, hay relativamente poco movimiento descendente de metales (Al-Solaimani, 1987; McGrath, 1987; Gebhardt y col., 1988; Camobreco y col., 1996). Sin embargo, algunos autores sugieren un mayor grado de movimiento de los metales. Legret y col. (1988) encontraron que en un suelo de textura gruesa que había recibido varias aplicaciones de lodos, el Cd se trasladó desde la superficie hasta una profundidad de 60 a 80 cm, el Ni lo hizo hasta los 40-60 cm y el Pb a 20-40 cm, mientras que el Cr permaneció en el horizonte superficial.

El nivel de contaminación por metales pesados en los suelos depende de la capacidad de retención del suelo, especialmente de sus propiedades físico-químicas (mineralogía, tamaño de grano, materia orgánica) que afectan a la superficie de las partículas del suelo y también afectan a las propiedades químicas de los metales (Moral y col., 2005).

La distribución de los metales entre varios compartimentos del suelo o formas químicas se puede medir mediante un procedimiento de extracción secuencial (Tessier y col., 1979; Singh y col., 1998). El conocimiento sobre cómo se reparten los contaminantes entre varias formas químicas ofrece una mayor comprensión de los mecanismos de retención y liberación involucrados en el proceso de migración y descontaminación (Cabral y Lefebvre, 1998). Diversos trabajos (Gleyzes y col., 2002; Baeyens y col., 2003; Galán y col., 2014, entre otros) han puesto de manifiesto varios efectos, aparición y diferentes métodos de especiación para determinar la concentración de metales pesados y su movilidad en diferentes fracciones.

La aplicación de residuos orgánicos, como pellets de biosólidos, a suelos degradados puede producir efectos tanto beneficiosos como perjudiciales (Navarro-Pedreño y col., 2003, 2004). La recuperación de suelos con residuos orgánicos está sujeta a regulaciones restrictivas (Abedin y col., 2012; Jennings, 2013). En el caso de la restauración de canteras, puede ser posible añadir dosis más altas de residuos sin causar problemas ambientales o contaminación de los alimentos. Este tipo de aplicación debe ser compatible con la seguridad del ambiente mediante la prevención de la translocación de los contaminantes disueltos a las aguas de drenaje (Ram y col., 2006). La obligación de restaurar una mina

abandonada y la correcta aplicación de los biosólidos está garantizada por la legislación en materia de gestión de residuos, de biosólidos y de la conservación del suelo (Jordán y col., 2004). Los tecnosuelos son una de las últimas incorporaciones a la Base de Referencia Mundial de Recursos del Suelo (IUSS Working Group WRB, 2014). Este nuevo grupo de suelo de referencia contiene una gran variedad de materiales de origen natural y antrópico. Las regulaciones sobre conductividad eléctrica podrían dificultar el uso de biosólidos con fines agrícolas (Palazzo y Reynolds, 1991; Moral y col., 2005). Por último, la reutilización de todo tipo de residuos en agricultura está regulada muy severamente, en particular en lo que respecta a sus niveles de elementos traza orgánicos e inorgánicos. Sin embargo, la normativa europea no impone nada respecto a su conductividad eléctrica (Moreno-Peñaranda y col., 2004).

Por todo ello, el presente trabajo se realizó para determinar la conductividad eléctrica en pellets de biosólidos (residuos secos) utilizando una metodología innovadora. La metodología de "pellets de biosólidos secos" que se ha utilizado en esta investigación proporciona información relevante acerca de los beneficios y los riesgos derivados de la manipulación de lodos en suelos agrícolas (Montemurro y col., 2005), sino también para equilibrar su propia erosión o para otras aplicaciones (Jordán y col., 2005; Camilla y col., 2006; Nègre y col., 2006). Por otra parte, el presente estudio ha sido diseñado para examinar el reparto de los metales pesados seleccionados (Cd, Ni, Cr, Pb) en pellets de biosólidos y también para relacionar entre sí los patrones de distribución de estos metales.

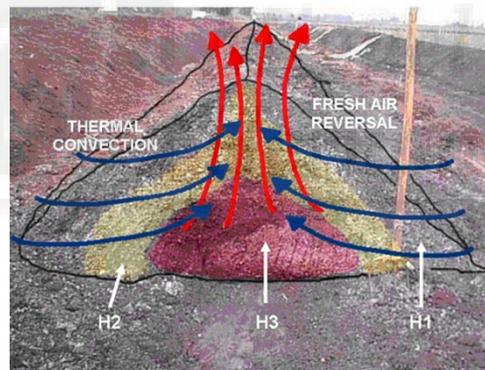
### **3.1.2. Objetivos**

La contaminación de suelos por elementos potencialmente tóxicos tales como Cd, Ni, Cr, Pb... procedentes de enmiendas de biosólidos tiene un estricto control por parte de la Unión Europea. Hoy en día, el uso de biosólidos para mejorar el contenido de nutrientes en un suelo es una práctica común. La investigación aquí realizada se ha dirigido a determinar la conductividad eléctrica en pellets de biosólidos (residuos secos) usando una metodología innovadora. Por otro lado, el presente trabajo científico se ha diseñado para examinar el reparto de los metales pesados seleccionados en pellets de biosólidos y también relacionar los patrones de distribución de estos metales.

### 3.1.3. Materiales y métodos

Las muestras se han recogido de una planta de tratamiento de aguas residuales urbanas, del lodo una vez seco. Corresponden a biosólidos con humedades inferiores al 20% y son representativos de los tres horizontes dentro de la pila (**Figura 38**): la superficie de aislamiento (H1), la zona mesófila (H2) y la zona termófila (H3). Los agregados de biosólidos se colocaron en una prensa de pellets para proceder a su compactación (Camilla y col., 2005a). El procedimiento para medir la conductividad eléctrica utilizando la nueva metodología aquí propuesta se describe en Camilla y Jordán (2009). Con el fin de determinar la conductividad eléctrica en los pellets, se midieron las corrientes que circulan a través de los pellets de lodo; se usó un equipo de elevada sensibilidad, cuyas tensiones podían variar entre 0 y 1000 V con corrientes de  $10^{-15}$  A y resistencias del orden de  $10^8 \Omega$  (Camilla y col., 2005b).

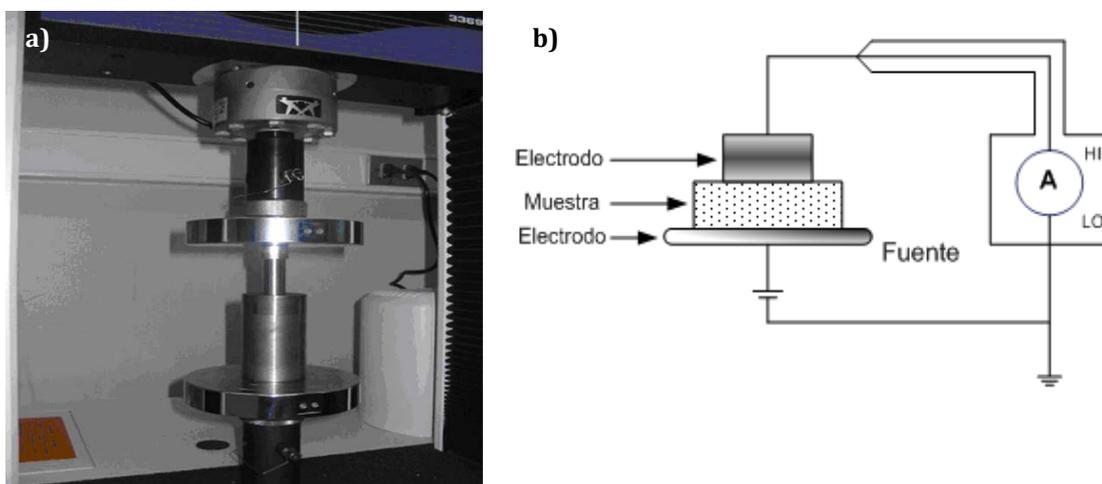
Las muestras en las tres áreas (H1, H2 y H3) se han seleccionado según su situación en el perfil de la pila de lodo donde se produce calor por la oxidación.



**Figura 38. Perfil de la pila de compostaje de lodo procedente del tratamiento de aguas residuales urbanas y la zona de secado del procesado de las aguas residuales. Las abreviaturas corresponden a la superficie de aislamiento (H1), la zona mesófila (H2) y la zona termófila (H3)**

Una masa de biosólido de  $2,0 \pm 0,1$  g se introdujo en la prensa de pellets. Su forma final fue de un cilindro cuya altura varía entre  $2,0 \pm 0,1$  mm. El contenido de humedad de estas muestras era inferior al 20%; los terrones fueron desagregados y divididos hasta alcanzar la proporción correcta para realizar una buena compactación. De esta manera, se obtuvieron pellets con la misma masa y presiones de 50, 85, 120 y 150 MPa con el fin de relacionar la conductividad eléctrica con la variable de presión de compactación. En la **Figura 39a** se

muestra el equipo de prensado utilizado y en la **Figura 39b** el montaje para las medidas de conductividad eléctrica de los biosólidos tal cual y como pellets.



**Figura 39. a) Equipo de prensado de los pellets de biosólidos y b) circuito y montaje eléctrico para las medidas de conductividad en biosólidos y pellets**

El medidor de corriente registró los valores de resistencia y de intensidad en sus unidades respectivas ( $\Omega$  y A), la humedad de cada pellet se determinó (antes y después de medir la resistencia y la corriente); la altura de los pellets se midió (después de aplicar tensión eléctrica); se midió su masa (después de aplicar tensión eléctrica); y, finalmente, se calculó la resistividad volumétrica ( $\rho_v$ ) para cada muestra, cuya expresión se representa en la siguiente ecuación (ecuación 1):

$$\rho_v = \frac{\pi d^2}{4t} R_v \quad (1)$$

Las abreviaturas corresponden a la resistividad volumétrica en  $\Omega \cdot m$  ( $\rho_v$ ), el diámetro del electrodo en m ( $d$ ), el espesor de la muestra en m ( $t$ ) y la resistencia volumétrica en  $\Omega$  ( $R_v$ ).

La conductividad eléctrica se calculó según la fórmula de la ecuación (2), representándose por  $\sigma$  los valores de la conductividad eléctrica medida en los pellets de lodo con la misma masa pero a diferentes presiones. La conductividad se representó usando gráficos en función del voltaje utilizado en las muestras de lodos tomadas de las diferentes zonas antes indicadas. Las abreviaturas corresponden a la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) y la resistividad volumétrica ( $\rho_v$ ):

$$\sigma = \frac{1}{\rho_v} \quad (2)$$

Los biosólidos se seleccionaron de diferentes áreas (H1, H2, y H3) y diferentes condiciones (no secados y en forma de pellets). La **Tabla 34** muestra sus principales propiedades. El contenido total de metales se determinó después de la digestión de las muestras por microondas usando HNO<sub>3</sub> y se analizó mediante espectrometría de masas de acoplamiento inductivo de plasma (Krishnamurti y col., 1994; Pérez Cid y col., 2001; Pueyo y col., 2003). Las muestras de biosólidos se sometieron también a una extracción secuencial según el método BCR (Oficina Comunitaria de Referencia Europea) con ácido acético diluido (0,1 mol·l<sup>-1</sup>), un agente reductor (cloruro de hidroxilamonio 0,5 mol·l<sup>-1</sup>) y un agente oxidante (peróxido de hidrógeno 8,8 mol·l<sup>-1</sup>). Se usó la espectrometría de acoplamiento inductivo de plasma (ICP/MS) para determinar las concentraciones de las disoluciones en cada paso del método BCR (dos réplicas), así como del ataque ácido del residuo (Pueyo y col., 2003; Galán y col., 2014). La desviación estándar se determinó en todas las concentraciones. El factor de dilución fue de 10.

La fracción soluble-cambiable es la forma biodisponible común de un elemento que está presente como iones libres y complejos solubles en el suelo, y se suele extraer con sales diluidas de Sr, Ca o Mg (Moral y col., 2005). Para la disolución de carbonatos de los biosólidos se usó una disolución tampón de acetato sódico a pH 5. Esta extracción puede incluir algunos metales adsorbidos específicamente. Los metales pesados asociados con la materia orgánica del biosólido se determinaron después de la extracción de la materia orgánica con reactivos alcalinos y oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Los metales enlazados en redes de óxidos secundarios se extrajeron mediante un método de ascorbato-oxalato (Shuman, 1982) que evita la contaminación asociada al Zn con el método citrato-bicarbonato-ditionito y la disolución optimizada de los óxidos de Fe amorfos y cristalinos (Gleyzes y col., 2002). La fracción residual se disolvió por digestión microondas con HNO<sub>3</sub> (Moral y col., 2005).

Se pesaron porciones de 4,0 g por triplicado en tubos de centrífuga de 100 ml de policarbonato y se procedió a la extracción secuencial de la manera siguiente:

F1 - Fase soluble-cambiable: Cada muestra se hizo reaccionar con 30 ml de SrCl<sub>2</sub> 0,1M en un agitador (3600 rph) durante 2 h a 20°C.

F2 - Unida a carbonatos - específicamente adsorbido: El residuo se trató con 60 ml de NaOAc 1,0M a pH 5,0 y se agitó durante 5 h a 20°C. Esta extracción se realizó varias veces hasta que ΔpH < 0,1 en la disolución sobrenadante resultante.

F3 - Fase oxidable: El residuo se mezcló con 10 ml de NaClO al 5% a pH 8,5 y se dejó reaccionar en un baño de agua (90°C) durante 30 minutos. Este procedimiento se ha repetido cuatro veces para maximizar la oxidación de la materia orgánica.

F4 - Fase reducible: Al residuo se le añadió 40 ml de una disolución de ácido oxálico 0,2M + oxalato amónico 0,2M + ácido ascórbico 0,1M ajustado a pH 3 con NH<sub>4</sub>OH en un baño de agua (90°C) durante 30 minutos. Este procedimiento se repitió cuatro veces.

F5 - Fase residual: El residuo fue secado en un horno, pulverizado y mezclado. Submuestras de 0,400 g por duplicado se sometieron a digestión por microondas con 20 ml de HNO<sub>3</sub>.

**Tabla 34. Propiedades de los biosólidos seleccionados. Las muestras analizadas fueron tomadas en cada zona de pila vertical (H1, H2 y H3)**

Propiedades	Biosólidos no secados						Pellets					
	H1	SD	H2	SD	H3	SD	H1	SD	H2	SD	H3	SD
pH (1/2,5)	6,98	±0,35	6,51	±0,32	7,1	±0,29	-	-	-	-	-	-
CE (1:5) / dS·m <sup>-1</sup>	1,3	±0,1	2,40	±0,2	2,99	±0,1	-	-	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> total / %	5,1	±0,3	4,5	±0,2	4,0	±0,1	5,5	±0,2	4,9	±0,2	3,8	±0,3
C orgánico / %	48,4	±0,8	50,1	±0,9	50,5	±0,7	50,0	±0,9	49,8	±0,7	51,5	±0,6
Fe total / mg·kg <sup>-1</sup>	15050	±21	15040	±15	15060	±20	15800	±53	15570	±22	15290	±52
Mn total / mg·kg <sup>-1</sup>	450	±7	467	±8	490	±5	442	±6	472	±5	475	±4
Cu total / mg·kg <sup>-1</sup>	285	±6	290	±8	292	±3	290	±4	292	±4	295	±6
Zn total / mg·kg <sup>-1</sup>	790	±8	800	±12	805	±11	801	±5	806	±6	810	±11
Cd total / mg·kg <sup>-1</sup>	5,8	±0,3	6,0	±0,2	6,2	±0,6	5,5	±0,3	5,9	±0,5	4,5	±0,2
Ni total / mg·kg <sup>-1</sup>	66	±1	67	±2	68	±3	65	±2	66	±3	69	±3
Cr total / mg·kg <sup>-1</sup>	320	±3	380	±7	399	±4	321	±5	388	±3	398	±6
Pb total / mg·kg <sup>-1</sup>	90	±3	92	±25	89	±2	92	±1	93	±4	90	±2

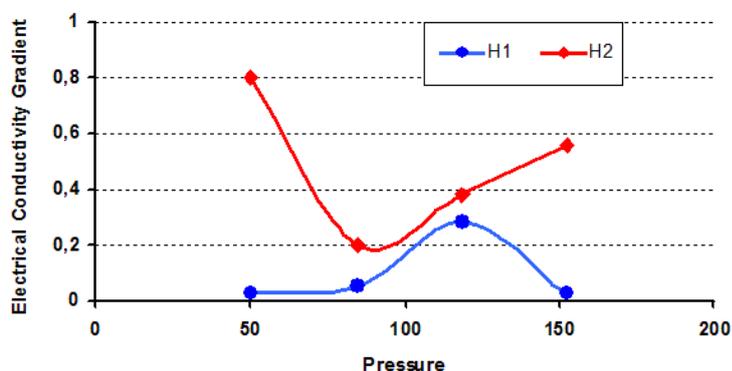
SD: Desviación estándar

Siguiendo el protocolo experimental de Moral y col. (2005), el residuo fue suspendido en 5 ml de NaCl 0,1M entre cada paso para desplazar la disolución utilizada y limitar la

readsorción del metal. Todas estas disoluciones de lavado se recogieron con el extracto precedente y se centrifugaron durante 10 minutos a 1735g y el sobrenadante filtrado se introdujo en matraces volumétricos conteniendo 10  $\mu\text{g}$  de In-Rh  $\text{l}^{-1}$ . Los extractos y las disoluciones patrón fueron acidificados con  $\text{HNO}_3$  al 1%. Las determinaciones por ICP-MS se han llevado a cabo con patrones de referencia de la matriz (Galán y col., 2014).

### 3.1.4. Resultados y discusión

La **Figura 40** muestra el gradiente de conductividad eléctrica en función de la presión de compactación en pellets a partir de lodos procedentes de dos horizontes en la pila. Las muestras del horizonte H1 (correspondiente al lodo de la parte superior de la pila) mostraron un valor medio de 0,1. En el caso del nivel H2 (correspondiente a las muestras de lodos situadas en el centro de la pila), el valor medio del gradiente de conductividad fue de 0,5. Este comportamiento podría explicarse por la alta movilidad de los iones del biosólido a lo largo del perfil de la pila y su concentración en la zona inferior (H3). En el caso de la zona termófila (H3), se observó que la conductividad eléctrica presenta valores extremadamente altos en comparación con los horizontes H1 y H2. Las medidas obtenidas son reproducibles, ya que las muestras no fueron destruidas. Es importante aclarar que las medidas de conductividad eléctrica llevadas a cabo con la metodología de Camilla y Jordán (2009) no son comparables con las de la metodología de “extracción de saturación”, que difiere en varios órdenes de magnitud.



**Figura 40. Gradientes de conductividad para los horizontes H1 y H2 a diferentes presiones (Camilla y Jordán, 2009).**

Los biosólidos estudiados mostraron un amplio rango de propiedades fisicoquímicas (**Tabla 34**). La **Tabla 35** muestra la clasificación de los pellets. En la **Tabla 36** la recuperación, expresada como la suma de los metales seleccionados de la extracción secuencial de los metales en las diferentes fracciones, es comparada con las concentraciones totales obtenidas por la digestión con microondas. Se encontró un buen porcentaje de recuperación de los metales estudiados (88-103%). El método utilizado funciona razonablemente bien para el Cd y Pb en bajas concentraciones (Gleyzes y col., 2002; Baeyens y col., 2003; Pueyo y col., 2003).

**Tabla 35. Clasificación de pellets. Las abreviaturas corresponden a las presiones utilizadas (MPa) para las muestras analizadas en cada zona de la pila (H1, H2 y H3)**

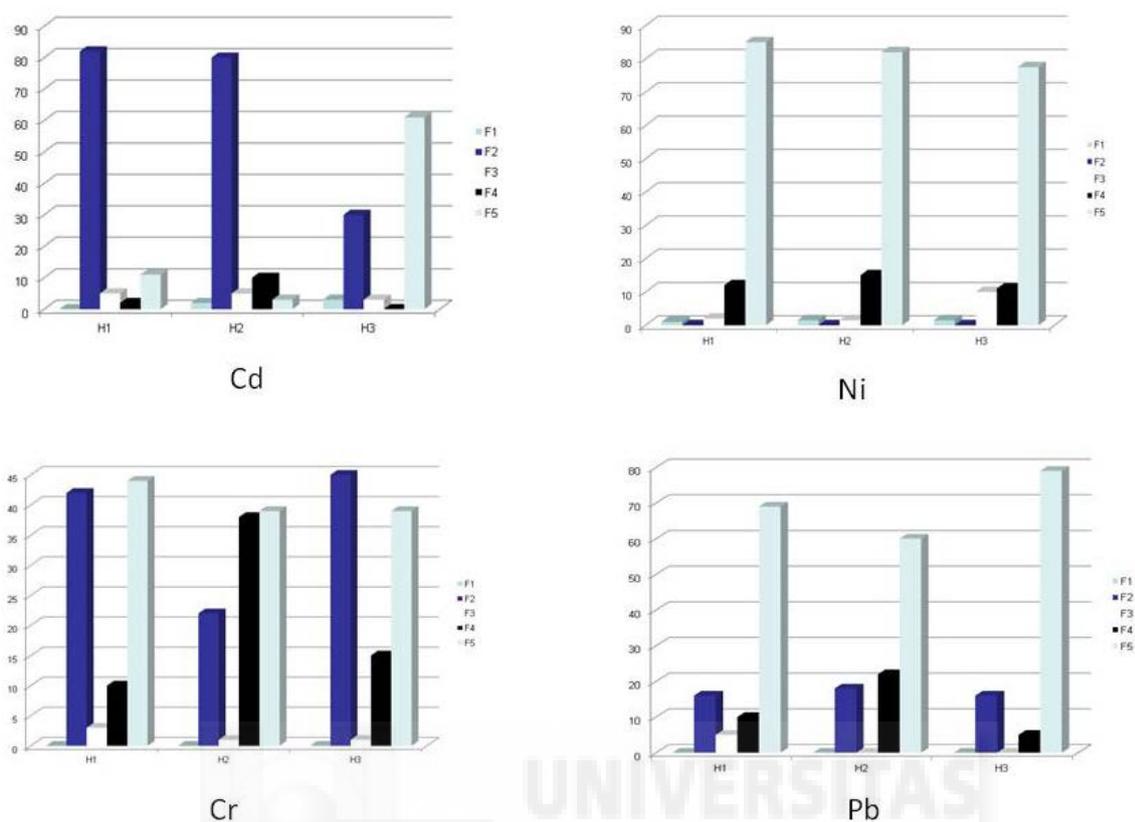
Muestras	Tipo de lodo	Presiones de compactación de los lodos (MPa)			
H1	No secado	50	85	120	150
H2	No secado	50	85	120	150
H3	No secado	50	85	120	150

**Tabla 36. Eficacia de extracción. La suma de varias extracciones expresada como un porcentaje (%) del contenido total.**

Metal	Muestra no secada			Pellets		
	H1	H2	H3	H1	H2	H3
Cd	93 ± 3	88 ± 3	94 ± 8	92 ± 3	89 ± 3	95 ± 8
Ni	103 ± 5	94 ± 4	95 ± 5	101 ± 5	94 ± 2	95 ± 5
Cr	90 ± 6	100 ± 3	99 ± 3	91 ± 5	99 ± 3	99 ± 5
Pb	91 ± 7	90 ± 2	98 ± 3	93 ± 6	90 ± 3	97 ± 3

± Desviación estándar

Los resultados para la extracción secuencial de Cd, Ni, Cr, Pb se resumen en la **Figura 41** como porcentajes del metal total en cada fracción. El cadmio se recuperó principalmente en las fracciones carbonato-adsorbido y residuales (>70%). Los horizontes H1 y H2 fueron bastante similares en el reparto del Cd, con un Cd carbonato-adsorbido de entre el 70-82% del Cd total. En H3, había una mayoría de Cd en forma residual (>65%).

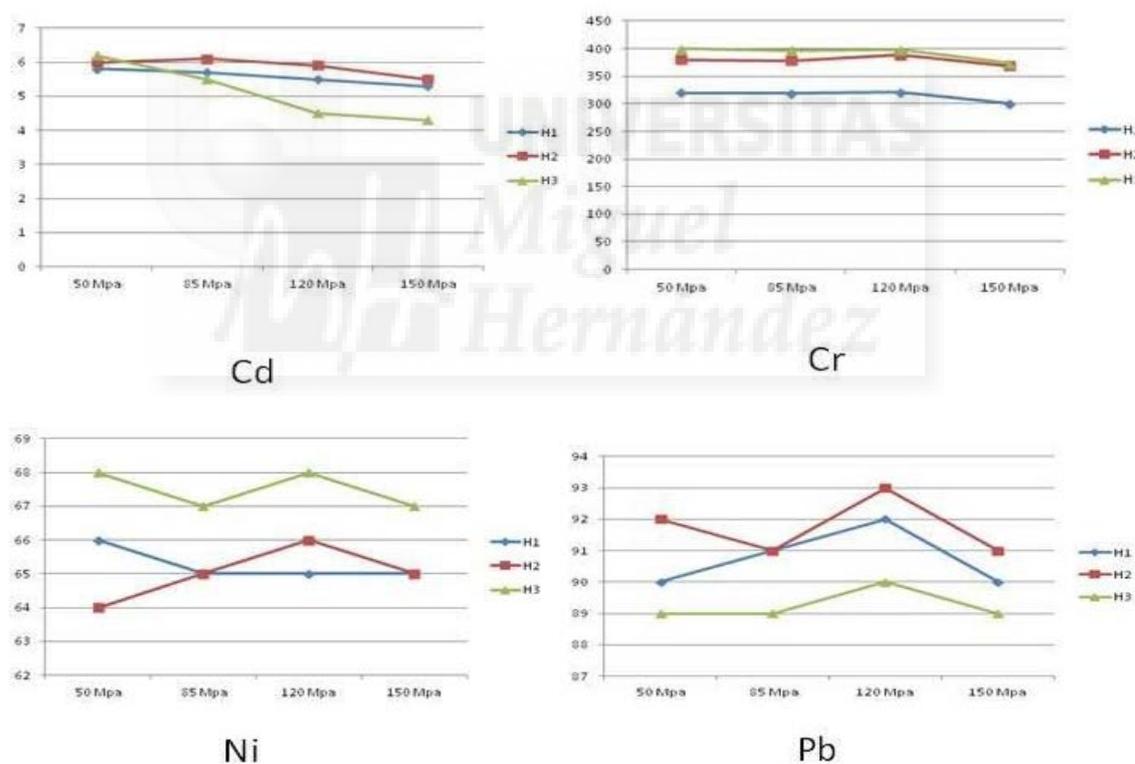


**Figura 41. Diagramas de reparto de los metales recuperados: Cd, Ni, Cr y Pb (% peso) en los biosólidos de los horizontes H1, H2 y H3. Leyendas: F1, fases soluble-cambiable; F2, fase unida a carbonatos-específicamente adsorbida; F3, fase oxidable; F4, fase reducible y F5, fase residual.**

La mayor parte del Ni se recuperó en la fase residual (>45%) y en menor medida en la fracción reducible (10-45%). La secuencia de reparto de Ni fue F5>F2>F3 excepto para H2. Narwal y col. (1999) encontraron una correlación muy alta entre Ni en las formas reducibles y residuales y el contenido de óxidos de Fe y Mn. Como para el Cd, una importante proporción de Ni se mantuvo en la forma carbonato-adsorbido. Un porcentaje similar se observó en la fracción soluble-cambiable.

La fracción residual fue la principal fracción del Cr en los biosólidos de las zonas H1 y H2 (75-85%), con un porcentaje muy alto en esta fase. Se observó un reparto similar de Cr para las tres zonas con la secuencia F5>F4>F3. La cantidad de Cr adsorbido en las superficies de carbonato es menor que la soluble-cambiable. La fracción principal del Pb en los biosólidos de H1 y H2 fue la fase residual (65-89%). La secuencia de reparto del Pb en las tres áreas es muy similar, F5>>F2>F3. La **Figura 42** muestra la evolución del contenido total de metales pesados para cada zona (H1, H2, y H3) y presión aplicada en la preparación del pellet. Se

encontró un mayor contenido de Cr y Ni en pellets obtenidos con biosólidos de la zona H3. Sin embargo, este comportamiento no tuvo lugar en el caso de Cd y Pb. Los valores más altos de Cd y Pb se detectaron en la zona H2. Este comportamiento puede ser debido a la reducida movilidad de estos metales a través de la pila o a una mayor estabilidad geoquímica de estos dos metales. Las presiones aplicadas a la preparación de pellets no modificaron su contenido en metales pesados. Las diferencias observadas en la **Figura 42** no han sido estadísticamente significativas, lo cual era de esperar. Cuando los pellets se obtuvieron a diferentes presiones de 50, 85, 120 y 150 MPa, la pérdida de material fue respectivamente del 2,2, 1,3, 0,2 y 0%, demostrando que los pellets obtenidos son idóneos para el análisis de metales pesados y las medidas de la conductividad eléctrica, ya que la pérdida de masa no fue significativa.



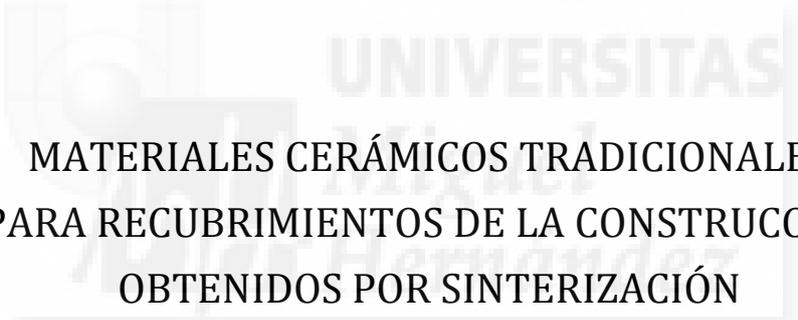
**Figura 42** Contenido total de Cd, Cr, Ni y Pb en mg/kg en los pellets de biosólidos H1, H2 y H3 en función de la presión (MPa)

### **3.1.5. Conclusiones**

Las tendencias de las curvas de conductividad obtenidas con esta investigación fueron similares para el lodo aquí estudiado desde el horizonte o zona superficial de aislamiento (H1) hasta la zona mesófila (H2). En el caso de la zona termófila (H3), la conductividad eléctrica muestra valores extremadamente altos en comparación con las zonas H1 y H2. Este comportamiento fue similar en el caso del contenido de Cr y Ni. Sin embargo, en el caso de Cd y Pb, se detectaron valores más altos en la zona mesófila (H2).

Los altos porcentajes de materia orgánica en los biosólidos parecen sugerir una importante retención de metales pesados en sus componentes en todas las condiciones. Los datos han mostrado diferentes tendencias de la distribución de metales entre las fracciones en los biosólidos. Esta variabilidad en la biodisponibilidad de los metales sugiere que la concentración total de metal puede no ser apropiada como un indicador sensible para la toxicidad o la evaluación del riesgo ambiental. Los metales pesados en este conjunto de biosólidos son en su mayoría y diversamente asociados con las fracciones residuales, reducibles y de carbonato en función de las condiciones analizadas. Los metales Ni, Cr y Pb se asocian principalmente con la fase residual y el Cd se asocia principalmente con las formas de carbonato.

Una estrategia adecuada para la evaluación o idoneidad del uso de biosólidos en usos agrícolas en la UE podría ser el uso de una metodología analítica en dos niveles o etapas que requerirían en el primer paso una evaluación de la concentración total de los metales, seguida de una evaluación de la biodisponibilidad utilizando la técnica de extracción química propuesta en este documento. Por último, es importante señalar el hecho de que la investigación realizada y que se expone en esta memoria de tesis puede ser útil para establecer una regla general de medición de la conductividad eléctrica en suelos enmendados y al mismo tiempo evaluar su contenido en metales pesados. Esta metodología podría permitir la obtención de valores reproducibles con bastante precisión y al mismo tiempo ser útil para evaluar las aplicaciones de otros tipos de residuos secos.



MATERIALES CERÁMICOS TRADICIONALES  
PARA RECUBRIMIENTOS DE LA CONSTRUCCIÓN  
OBTENIDOS POR SINTERIZACIÓN



### 3.2. CERÁMICOS RÚSTICOS OBTENIDOS POR SINTERIZACIÓN DE RESIDUOS DEL MÁRMOL Y DE CENIZA VOLANTE DE LA INCINERACIÓN DE RESIDUOS SÓLIDOS URBANOS (RSU)

#### **Publicación 2**

**Autores (p.o. firma):**

M.M. Jordán, M.A. Montero, B. Rincón-Mora, J.Ma. Rincón, T. Sanfeliu

**Título:**

Rustic ceramic covering tiles obtained by recycling of marble residues and MSW fly ash

**Revista:**

Fresenius Environmental Bulletin PSP (2015) vol 24, 2: 533-538

#### **3.2.1. Antecedentes**

La gestión sostenible del medio ambiente y aceptable para los residuos sólidos urbanos (RSU) implica actualmente un gran desafío dados los limitados recursos disponibles para tratar dicho tipo de residuos debido al crecimiento del consumo de productos perecederos en entornos urbanos (Pokhrel y Viraraghavan, 2005). En España, la producción total de residuos sólidos urbanos (RSU) ha aumentado en más de 21 millones de toneladas al año, de los cuales el 28,1% y el 6,2% son tratados en plantas de compostaje e incineración, respectivamente (Tayibi y col., 2007). Así pues, la gestión de este tipo de residuos se ha convertido en una prioridad para la protección del ambiente y la conservación de los recursos naturales. El prestar atención política y sobre todo tecnológica y científica a este serio problema ha obligado en las recientes décadas a implementar estrategias innovadoras para su tratamiento y la recuperación de los residuos secundarios del tratamiento como materias primas de segundo orden o nivel para las industrias. Para ello, hay que tener en cuenta todos los aspectos que afectan a esta estrategia como son las consideraciones de tipo económico, técnicas y legislativas que permitan en todos los casos una protección optimizada del ambiente (Costi y col., 2004).

La alternativa más común en el tratamiento de los RSU implica su eliminación en vertederos que cumplan todas las garantías ambientales, el tratamiento químico en plantas para recuperar diferentes fracciones para otros usos y por último, desde la década de los '80 del siglo pasado, la incineración o incluso pirólisis de las fracciones orgánicas y por tanto más energéticas de este tipo de residuos (Costi y col., 2004). En la década más reciente (2004), se recuperaron en nuestro país unas 196.000 t de RSU, lo que representó el 64% del acero

consumido en envases (Tayibi y col., 2007). De la cantidad total de la chatarra de acero de envases recuperado, sólo 35,5 toneladas (18%) procedían de los desechos recogidos a través de los contenedores de reciclaje urbano. El resto procedía de las plantas de compostaje (38%), las plantas de incineración (14%) y de depósitos de chatarra tradicionales (30%), lo que indica que las plantas de compostaje siguen siendo el medio más importante en cuanto a la recuperación de envases de RSU en España (Tayibi y col., 2007).

En la actualidad, la incineración de la fracción orgánica de los RSU reduce el volumen de residuos en aproximadamente un 90%, pero deja considerables cantidades de residuos secundarios de incineración, como son las escorias y sobre todo las cenizas volantes de los filtros de mangas que evitan la emisión de dichas cenizas de la combustión a la atmósfera. Estas cenizas volantes se producen a una tasa de unos 25 a 30 kg por cada tonelada de RSU incinerado. Estas cenizas volantes, que también se producen en todas las centrales termoeléctricas como es bien conocido desde hace tiempo (Alonso y de Luxán, 1995), contienen  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  y  $SiO_2$  como componentes fundamentales, además de metales pesados y trazas de contaminantes orgánicos (tales como: PCBs, dioxinas y furanos). Debido a la presencia de estos componentes tóxicos, en la mayoría de los países europeos las cenizas de las incineradoras han sido clasificados como residuos tóxicos y peligrosos. Por esta razón, deben ser depositados en vertederos especiales que tengan un estricto control de los lixiviados y de los efluentes. Esta solución es muy cara y, además, no es completamente satisfactoria desde un punto de vista medioambiental. En la medida en que los vertederos a cielo abierto van a estar limitados e incluso prohibidos por las regulaciones de la Unión Europea (Hernández-Crespo y Rincón, 2001) ha sido necesario implementar numerosas investigaciones científicas y tecnológicas en las pasadas décadas para ver cual serían las opciones más adecuadas para su eliminación incluyendo su uso como materia prima secundaria para otras industrias.

Es ya mundialmente reconocido que es necesario encontrar tecnologías alternativas que incluyan la inertización e incluso el posterior reciclaje de estos desechos industriales. Así pues, el procedimiento más beneficioso sería su reciclado para transformarlos en productos industriales inertes y útiles y en este sentido el sector de la construcción, por el uso de materiales en elevado volumen, es una de las alternativas más beneficiosas. Entre los materiales de construcción, los materiales cerámicos y vítreos, por su elevado contenido en materiales silicatados y su gran estabilidad a largo plazo, son los más adecuados para la inclusión de este tipo de cenizas en su composición (Montero y col., 2009a; Hernández-Crespo y Rincón, 2001).

Al mismo tiempo, como ya se ha expuesto ampliamente en la parte introductoria de esta memoria, el 70% de los residuos de la producción de piedra natural en España, que están considerados como residuos inertes a diferencia de los anteriores, están depositados de forma local y localizada, pero ocupando grandes extensiones de terreno y solares e incluso afectando al paisaje y por supuesto al ambiente, además de la posibilidad de dispersión aérea en el caso de las fracciones de residuos minerales de granulometrías menores. La dispersión de estos residuos además en lechos de ríos, plantea una preocupación ambiental importante. En las estaciones secas, en el caso concreto del polvo de mármol, éste queda suspendido en el aire por el viento predominante, depositándolo en las zonas agrícolas y afectando seriamente a los ecosistemas y cultivos. El polvo de mármol provoca una reducción en la porosidad y la permeabilidad de la capa superior del suelo y resultados negativos en la acumulación de agua (Montero y col., 2009a).

Desde hace tiempo la comunidad científica es plenamente consciente del potencial de reciclaje de estos residuos de la industria de la piedra natural (Montero y col., 2009a) habiéndose propuesto después de varias investigaciones aplicaciones muy diversas en: construcción de carreteras, producción de cemento, hormigón, asfalto y áridos, así como su aplicación en la obtención de otros materiales de construcción como los de tipo cerámico. Así, en las últimas décadas, varios autores han investigado ampliamente la adición de diferentes tipos de residuos para la fabricación de materiales cerámicos tradicionales (Hauser, 2000; Dondi y col., 1997, 2002). En todas estas investigaciones es obvio que por la sustitución de otras materias primas por residuos o bien por el uso directo de los mismos en la producción de materiales de construcción comercializables, se requiere determinar y conocer bien las propiedades y especialmente el comportamiento mecánico para definir las prestaciones de estos nuevos materiales en función de sus usos concretos en la construcción (Zweben, 1991). Es por estas razones que se ha centrado la investigación de esta tesis en la sustitución parcial de una arcilla cerámica enriquecida en sílice por una ceniza volante procedente de la incineración de RSU.

Durante el proceso térmico de producción de un material cerámico, se producen una serie de transformaciones en los minerales que componen la materia prima que suele ser tradicionalmente de tipo arcilloso, así como en los minerales acompañantes: cuarzo, feldespato, calcita, dolomita, hematites, etc., que a su vez afectan a las propiedades finales de los productos cerámicos (Jordán y col., 1999). Existe ya actualmente, una cantidad ingente de literatura científica sobre la mineralización de materiales cerámicos a partir de las pastas cerámicas en crudo y después del proceso de su cocción. Materias primas para pastas de

producción de cerámicas porosas fueron ya hace tiempo objeto de investigaciones por Peters y Jenny (1973) y Pollifrone y Ravaglioly (1973).

En España desde las últimas décadas del pasado siglo numerosos autores han realizado investigaciones sobre la transformación térmica de los minerales de la arcilla (González-García y col., 1990) investigando la formación de silicatos de calcio en arcillas calcáreas constituidas además por illita, caolinita, cuarzo. Jordán y col. (1995) estudiaron las arcillas del Cretácico de Castellón y su comportamiento en los procesos de cocción rápida, que es el tipo de proceso que se impuso en el sector desde la década de los '70. Igualmente, Jordán y col. (2005) analizaron el comportamiento de las arcillas de las áreas alrededor de Agost (Alicante) y de Alfaro (La Rioja) en pastas formuladas con bajas cantidades de lodos de depuradoras de aguas residuales. Del mismo modo, también se han realizado investigaciones sobre las patologías de cerámicas obtenidas a partir de estos residuos combinados con arcillas en la composición de baldosas y tejas cerámicas (Jordán y col., 2002).

### **3.2.2. Objetivos**

El objetivo de esta investigación ha sido el estudio de la sustitución de una arcilla convencional usada en procesos industriales de producción de tejas y ladrillos rústicos por un residuo de incineradora de RSU y formulando la pasta cerámica original con la adición de un residuo de serrerías de mármol. Se trataba además de comprobar cómo afectaban diferentes proporciones de esta sustitución a las propiedades tecnológicas de este tipo de materiales cerámicos.

### **3.2.3. Materiales y métodos**

#### *a) Caracterización de materiales primas*

Se seleccionaron una arcilla tradicionalmente usada en la industria y una muestra representativa de ceniza de incineración de RSU. Las **Tablas 37 y 38** muestran la composición original y final (% peso) de las muestras determinadas por fluorescencia de rayos X (FRX). El  $\text{SO}_4^{2-}$  soluble y los cloruros respectivamente, fueron analizadas por gravimetría y por volumetría convencional. La materia orgánica (M.O.) se determinó después de la calcinación a 500°C y la pérdida de masa por calcinación a 1000°C.

**Tabla 37. Análisis químico de la arcilla convencional usada en esta investigación para la fabricación de plaquetas o tejas de recubrimiento**

Parámetro	Unidades	Arcilla cerámica
M.O. 500°C	%	2,00
Pérdida al fuego (1000°C)	%	13,20
CaCO <sub>3</sub>	%	18,0
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (solubles)	ppm	4339
Cl <sup>-</sup> (solubles)	ppm	198,95
SiO <sub>2</sub>	%	53,39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	16,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	6,95
CaO	%	10,29
MgO	%	3,94
Na <sub>2</sub> O	%	0,384
K <sub>2</sub> O	%	4,25
TiO <sub>2</sub>	%	0,938
MnO	%	0,60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,205
Total SO <sub>3</sub>	%	0,610

El contenido de carbonato de calcio se determinó mediante calcimetría. El análisis mineralógico de la materia prima de arcilla se realizó por DRX (**Tabla 39**) y mediante el uso de un equipo de Siemens D-500 incluyendo una geometría Bragg-Brentano para muestra orientada agregada sin tratamiento térmico, tratada a 550°C durante 2 horas y otra muestra dispersada con etilenglicol. El contenido de metales pesados en los RSU originales y en la ceniza volante se determinó en un equipo de plasma de acoplamiento inductivo con espectrometría de masas (ICP-MS) (Manrique Fournier y col., 1990).

**Tabla 38. Análisis químico de la fracción inorgánica muestra representativa de Residuo Sólido Urbano seco antes de su incineración (m.s.: materia seca)**

Parámetro	Unidades	RSU m.s.
CaCO <sub>3</sub>	%	7,86
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (solubles)	ppm	9048
Cl <sup>-</sup> (solubles)	ppm	849,1
SiO <sub>2</sub>	%	10,53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	4,35
Fe	mg/kg m.s.	9800
Ca	mg/kg m.s.	60
Mg	mg/kg m.s.	45
Na	mg/kg m.s.	1012
K	mg/kg m.s.	2113
Mn	mg/kg m.s.	177
P	mg/kg m.s.	28,36
Total SO <sub>3</sub>	%	5,95

**Tabla 39. Composición mineralógica (% peso) de la arcilla convencional usada en esta investigación para la fabricación de plaquetas o tejas de recubrimiento por el proceso de cocción rápida**

Materia prima						Fracción arcilla				
Q	F	Phy	Cc	Do	Hm	I	K	C	I/S	C/S
36	x	46	4	x	9	46	24	10	15	5

Q: Cuarzo; F: Feldespatos; Phy: Filosilicatos; Cc: Calcita; Do: Dolomita; Hm: Hematita; I: Illita; K: Caolinita; C: Clorita; I/S: Illita/Esmectita; C/S: Clorita/Esmectita; x: Fase presente en proporción <5%

Si se sitúa esta composición reducida de la ceniza volante en el diagrama ternario de la publicación de Alonso y de Luxán (1995) en el que se dan las localizaciones de diversos residuos y materiales de construcción en este diagrama simplificado, se puede comprobar que esta ceniza está muy alejada de la zona composicional de las cenizas volantes y está más

próxima a la zona de composición promedio de las escorias metalúrgicas. Para ello, se ha reducido o simplificado su composición a los tres componentes fundamentales en óxidos tal y como se muestra en la **Tabla 40**.

**Tabla 40. Análisis promedio de cinco muestras de ceniza volante resultante de la incineración de RSU expresada en óxidos y reducida al sistema ternario CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>**

Óxidos (% peso)	Normalizado	Ternario CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>
CaO	28,61	40,81
SO <sub>3</sub>	10,73	-
SiO <sub>2</sub>	26,71	38,14
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,76	21,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,29	-
MgO	2,44	-
Na <sub>2</sub> O	2,60	-
K <sub>2</sub> O	1,97	-
MnO	0,13	-
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,39	-
TiO <sub>2</sub>	0,48	-

Por ello, se puede considerar como una “ceniza atípica”, con menor contenido en CaO que otras cenizas volantes, por lo que su adición con polvo de mármol y arcilla para el diseño de las pastas cerámicas aquí investigadas equilibra adecuadamente su composición.

*b) Diseño composicional de la pasta cruda (o “en verde”)*

Se han formulado varias composiciones con mezclas ternarias de la arcilla convencional, la ceniza volante de la incineración de RSU y el residuo de polvo de mármol. Las composiciones originales fueron preparadas con los siguientes porcentajes: Ceniza volante

de RSU = 0 (control), 1, 2, 3, 4, 5 and 10 (% peso) y de polvo de mármol = 0 (control), 15, 20, 25, 30 and 35 (% peso), respectivamente.

Las pastas originales en polvo (arcilla: fracción fina < 30 µm, residuo de mármol: fracción < 60 µm y ceniza volante con una granulometría media < 10 µm) fueron prensadas axialmente en una prensa semiautomática Mignon-S Nanetti a presiones de 40 MPa y en moldes en forma de disco de: 20 mm diámetro, 5 mm de espesor y con un peso aproximado de unos 3,5 g.

La cocción se llevó a cabo en las condiciones habituales de las industrias que usan ciclos de cocción rápida ("fast firing" en inglés) que en este caso fue de: 0-500°C: 2h + 500-650°C: 2h + 650°C-T<sub>máx</sub>: 2 h; con un mantenimiento en las siguientes máximas temperaturas: T<sub>máx</sub> a 975, 1000, 1025 y 1050°C durante 4 h.

El análisis mineralógico de las muestras que resultan de estas temperaturas de cocción se ha llevado a cabo por Difracción de Rayos X (DRX) sobre muestras en polvo y en las condiciones habituales con anticátodo de Cu Kα.

Para la determinación de las contracciones tanto en seco como en cocción y los respectivos valores de absorción de agua se ha seguido la norma ISO-10545-3, cuyos métodos se exponen resumidos a continuación:

**La Contracción Lineal** después del secado y de la cocción se ha calculado en las muestras tanto de secado (CLS), con probetas preparadas y secadas en estufa a 110°C, como después de la cocción (CLC) a partir de las probetas cocidas en el horno de laboratorio, calculándose con la expresión:

$$LC = \frac{L_i - L_f}{L_i} 100$$

en donde: LC = contracción lineal (%); L<sub>i</sub> = longitud inicial del cuerpo cerámico; L<sub>f</sub> = longitud final del cuerpo cerámico.

**La Capacidad de Absorción de Agua** ha sido determinada en muestras de cerámica cocidas. Para ello, un recipiente se llena con agua y se calienta hasta llegar a ebullición. Las probetas cerámicas, separadas unas de otras, se introducen en el recipiente después de ser pesadas. Dichas probetas se mantienen en agua hirviendo durante dos horas, y luego se interrumpe el calor. Cuando el agua alcanza el intervalo de 35-40°C, las probetas cerámicas se pueden

sacar de una en una, su superficie se seca y se pesan nuevamente. El valor de la absorción de agua (WA) se obtiene mediante la siguiente fórmula:

$$WA = \frac{w_i - w_f}{w_i} 100$$

en donde:  $w_f$  : peso final y  $w_i$  : peso inicial.

Con el objetivo de determinar el grado en que la introducción de residuos en la pasta de cerámica afecta a las propiedades mecánicas del producto, se determinó *La Resistencia a la Flexión* usando un equipo INSTRON 1011 bajo 3 puntos de carga. Aunque este ensayo no sea el más idóneo para conocer bien la resistencia efectiva a flexión de un material, ya que el apoyo en sólo tres puntos implica una elevada concentración de carga en dichos puntos (Munz y Fett, 1999), por lo que sería más adecuado usar cuatro puntos de apoyo; no obstante, se ha elegido este método ya que es el aprobado para pavimentos cerámicos en todas las normas habituales que se usan hoy en día (Normas EN 14411 e ISO 10545-4). Así pues, para este ensayo mecánico se elaboraron probetas cuadradas (5 x 5 cm) para cada composición, conformadas por prensado en una prensa uniaxial y, una vez secas, se cocieron en un horno eléctrico de laboratorio.

En el ensayo de resistencia se usaron unas velocidades de carga de: 0,02 mm/s para las probetas secadas y 0,05 mm/s para aquellas probetas sometidas a un ciclo de cocción, siguiendo el método descrito por Montero y col. (2009a). El cálculo después del sometimiento de las probetas a la carga máxima hasta rotura se realizó con la siguiente ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2}$$

en donde:  $F$  = carga de rotura (kg);  $L$  = distancia entre apoyos ( $L = 29,67$  mm);  $b$  = anchura de la muestra (mm) y  $h$  = espesor de la muestra (mm).

### 3.2.4. Resultados y discusión

#### a) Caracterización de las arcillas y residuos utilizados

La composición mineralógica de la arcilla usada en esta investigación es: caolinita, illita, clorita, I/S y C/S con cuarzo y pequeñas cantidades de minerales minoritarios tales como

feldespatos (plagioclasa y ortoclasa), hematite, calcita y dolomita. Por otro lado, el análisis de muestras con glycolato, han mostrado la presencia de arcillas interestratificadas (I/S y C/S).

La adición de ceniza volante de RSU a la pasta cerámica da lugar a un aumento de sales de Cl<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Estas sales podrían ser las responsables de la aparición de grietas en las probetas de laboratorio. Sin embargo, puesto que el porcentaje de ceniza de RSU es bajo en la composición de la pasta (entre el 1 y el 10%) el contenido total de cloruros y sulfatos en estas probetas experimentales es similar al de materiales cerámicos convencionales comercializados. El contenido total de Cd, Cu, Hg, Pb y Zn (**Tabla 41**), están regulados en la legislación española para el uso de estas cenizas para productos de compostaje. De hecho, el contenido de estos metales pesados es bajo; no obstante el contenido en Cd es elevado en la ceniza de RSU (> 3 mg/kg). Es por este motivo, por lo que sería más recomendable el uso de esta ceniza para la fabricación de materiales cerámicos tradicionales o rústicos, más que para usos agrícolas, como indicaron Manrique Fournier y col. (1990).

**Tabla 41. Contenido de metales pesados en la muestra representativa de ceniza volante de la incineración de RSU usada en esta investigación (mg/kg de materia seca)**

Metales pesados	Ceniza de RSU
Cu	90
Zn	186
Pb	61
Hg	0,15
Cd	3,32

#### *b) Caracterización de las pastas cocidas*

La adición de residuos de polvo de mármol (**Tabla 42**) aporta fundamentalmente CaO a la composición de la pasta cerámica por su composición en carbonato cálcico como CaCO<sub>3</sub>, que en el proceso de cocción se descompone en el intervalo 950-1050°C formando CaO (**Tabla 43**). La fase mineral de tipo micáceo, illita, también sufre una descomposición aunque a temperaturas inferiores entre los 900-1000°C y formando en este caso una fase tipo

espinela (Jordán y col., 1999; González-García y col., 1990). El CaO reacciona con la formación de nuevas fases minerales con el cuarzo o SiO<sub>2</sub> dando lugar a silicatos binarios o triples como la wollastonita (CaO.SiO<sub>2</sub>) y gehlenita (2CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>) (Jordán y col., 1999; Peters y Iberg, 1978).

**Tabla 42. Composición (% peso en óxidos) del residuo de mármol usado en el diseño composicional de la pasta cerámica original**

Óxido	Mármol	Óxido	Mármol
CaO	76,70	SrO	0,01
MgO	0,25	SO <sub>3</sub>	0,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01
SiO <sub>2</sub>	1,00	TiO <sub>2</sub>	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	MnO	-

**Tabla 43. Fases de alta temperatura neoformadas (intensidades relativas de las líneas de difracción de rayos X en c.p.s.) en función de la temperatura máxima de cocción. Leyenda: c.p.s.: cuentas por segundo**

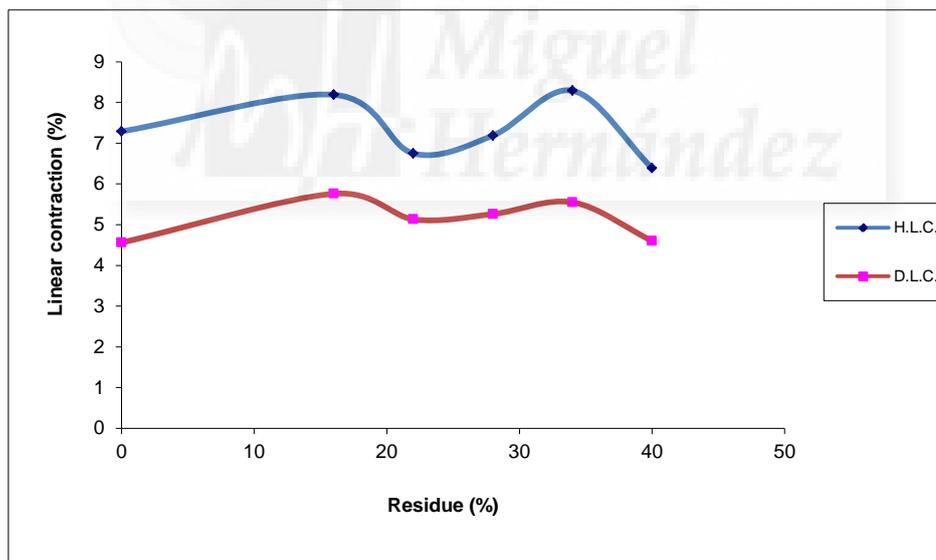
T (°C)	Fase mineral (c.p.s.)										
	Q	CaO	Plg	Au	Gh	Hm	Es	W	I	Cc	Or
950	3900	173				300			284	265	423
1000	2061	198	425		886	190	295	650		304	442
1025	1812	177	545	760	623	146					388
1050	1292		524	893	333	111					415
d (Å)	3,34	2,49	3,20	2,98	2,85	2,69	2,46	3,83	9,98	3,03	3,24

Q = Cuarzo; Plg = Plagioclasa; Au = Augita; Gh = Gehlenita; Hm = Hematita; Es=Espinela; W = Wollastonita; I = Illita; Cc = Calcita; Or = Ortoclasa.

Por consiguiente, los residuos de mármol considerados aquí tienen una gran reactividad en el cuerpo cerámico final, facilitando la reacción con los minerales de arcilla y el cuarzo, dando lugar a una mejor sinterización a los polvos originales y facilitando la formación de

silicatos de calcio y de aluminio. Cuando la temperatura aumenta hasta los 1025°C, se observa una disminución en el contenido de gehlenita y se forma la fase de augita que es una fase mineral del grupo de los piroxenos como puede comprobarse en el correspondiente diagrama ternario de CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (Gentile y Foster, 1963). Sin embargo, el CaO siempre está en exceso en estas composiciones dando lugar a que una parte del CaO no reaccione incluso cuando se alcanza la temperatura máxima (Jordán y col., 2001b). Este “CaO libre” queda presente en la microestructura del material final, no reaccionando incluso a la temperatura de cocción máxima de 1050°C, que se recomienda para la producción de este tipo de azulejos. En cualquier caso y en principio, las composiciones de estos materiales con sustituciones de los residuos aquí ensayados no difieren mucho de las de los materiales comercializados.

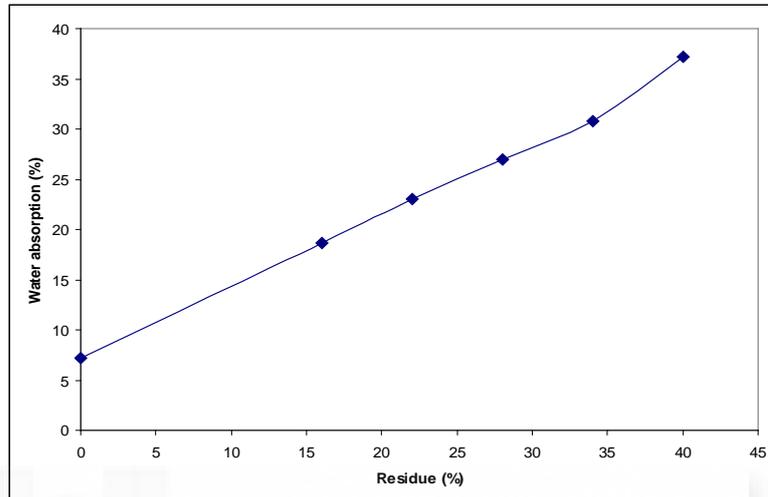
La **Figura 43** muestra los resultados de los ensayos de contracción lineal en las muestras secas en crudo y de las cocidas. Se ha comprobado que no hay una relación clara entre esta propiedad tecnológica y el porcentaje de residuo añadido.



**Figura 43. Variación de la contracción lineal de secado (DLC) y de cocción (HLC) para las muestras de materiales cerámicos investigados en función del residuo añadido, cocidas a 1050°C**

En la **Figura 44** se muestran los resultados de la capacidad de absorción de agua (WA) para las piezas cocidas a 1050°C. En este caso, sí que se observa una relación entre el porcentaje de residuo añadido y esta propiedad, de manera que aumenta la absorción de agua (WA)

cuando se aumenta la cantidad de residuo en la composición. Esto es debido a que la transformación de  $\text{CaCO}_3$  durante el proceso térmico, da lugar a un aumento de la porosidad abierta por la emisión del  $\text{CO}_2$  (Jordán y col., 2005; Weng y col., 2003).



**Figura 44. Variación de la absorción de agua de las tejas obtenidas en función del contenido de residuo añadido en la formulación de la pasta original**

Los resultados de resistencia a la flexión se muestran en la **Tabla 44**. Hay una clara disminución en esta propiedad cuando se aumenta la concentración de residuos añadidos. Lógicamente, como era de esperar, esta disminución de la resistencia a la flexión está estrechamente relacionada con el aumento de la porosidad, no sólo producida como se ha mencionado por la emisión del  $\text{CO}_2$  que proviene de la descomposición del mármol, sino además por la liberación de otros compuestos volátiles tales como cloruros y dióxido de azufre de la ceniza volante. Por tanto, la adición de residuo en cantidades mayores produce una disminución de la resistencia mecánica, por lo que debe optimizarse dicha adición para que no sea perjudicial a las propiedades que se requieren para este tipo de materiales de acuerdo con la normativa de cada uso específico. En cualquier caso, la resistencia a la flexión que aquí se obtiene cumple con la especificación requerida cuando se usa entre un 16 y un 22% de arcilla en la composición (Tay y Show, 1992; Liew y col., 2004).

Las relaciones entre resistencia mecánica y porosidad están ampliamente discutidas en la bibliografía, ya que la porosidad (aunque dependiendo de la relación entre los diferentes tipos de porosidad, si abierta o cerrada...) afecta notablemente al módulo de Young o de elasticidad mecánica de los materiales cerámicos, lo que repercute en los valores de

resistencia mecánica a la flexión. La única manera en que esta porosidad no sea perjudicial para los valores de propiedades mecánicas tanto a flexión como a compresión, sería el que los “puentes” entre los poros estén constituidos de tal manera que infieran una elevada resistencia al material, lo cual no es el caso en el tipo de materiales tradicionales o rústicos aquí investigados con una base de arcilla. En el caso del desarrollo de ciertos materiales vitro-cerámicos porosos con la precipitación de fases cristalinas tipo dióxido de titanio con anortita, sólo podría ser posible esta mejora de la resistencia a pesar de una elevada porosidad.

**Tabla 44. Resistencia mecánica a la flexión (MPa) de la pasta en crudo y de muestras cocidas a 1050°C**

<b>% (peso) de adición del residuo</b>	<b>Pasta en crudo</b>	<b>Pasta sinterizada</b>
0	2,5 ± 0,1	14,5 ± 3
16	1,8 ± 0,2	11,3 ± 2
22	1,6 ± 0,1	10,0 ± 1
28	1,0 ± 0,1	9,3 ± 2
34	1,2 ± 0,3	8,8 ± 1
40	1,1 ± 0,2	5,9 ± 2

### 3.2.5. Conclusiones

Se ha demostrado con esta experimentación que el uso de ciertos residuos como una ceniza volante de incineración de RSU junto con los residuos de mármol en la obtención de la cerámica tradicional o rústica aporta las siguientes ventajas:

- El reciclado de residuos de elevado volumen de producción y que generan problemas ambientales.
- Que es posible la inmovilización en materiales cerámicos de ciertos componentes incluidos en este tipo de residuos.
- Que pueden utilizarse los residuos del mármol junto con cenizas de incineración en la composición de pastas que den lugar a materiales cerámicos rústicos de revestimiento (plaquetas, tejas...) en los cuales:

- Existe un aumento de la absorción de agua (WA) con el aumento del porcentaje de residuo con un comportamiento casi lineal
- Por otro lado, se produce una disminución de la resistencia a flexión si la adición de residuo es excesiva, por lo que deben usarse los mismos en la proporción adecuada para cumplir las especificaciones que se exigen a este tipo de materiales de construcción.
- En cualquier caso, la adición de los residuos aquí experimentados da lugar a una mejora en la reactividad de las fases y su sinterización.







UNIVERSITAS

VITRIFICACIÓN:

VIDRIOS Y VITROCERÁMICOS



**3.3. CARACTERIZACIÓN Y APTITUDES VITROCERÁMICAS DE UNA ESCORIA VÍTREA RICA EN ÓXIDO DE MANGANESO UTILIZADA COMO MATERIAL DE DEPÓSITO EN LA PLAYA DE LA ARNELA (A CORUÑA)**

**Publicación 3**

**Autores (p.o. firma):**

B. Rincón-Mora, M<sup>a</sup>.B. Muñoz-García, J.Ma. Rincón, M.M. Jordán

**Título:**

Characterization of a locally deposited material on Arnela Beach (Galicia Coast, Spain)

**Revista:**

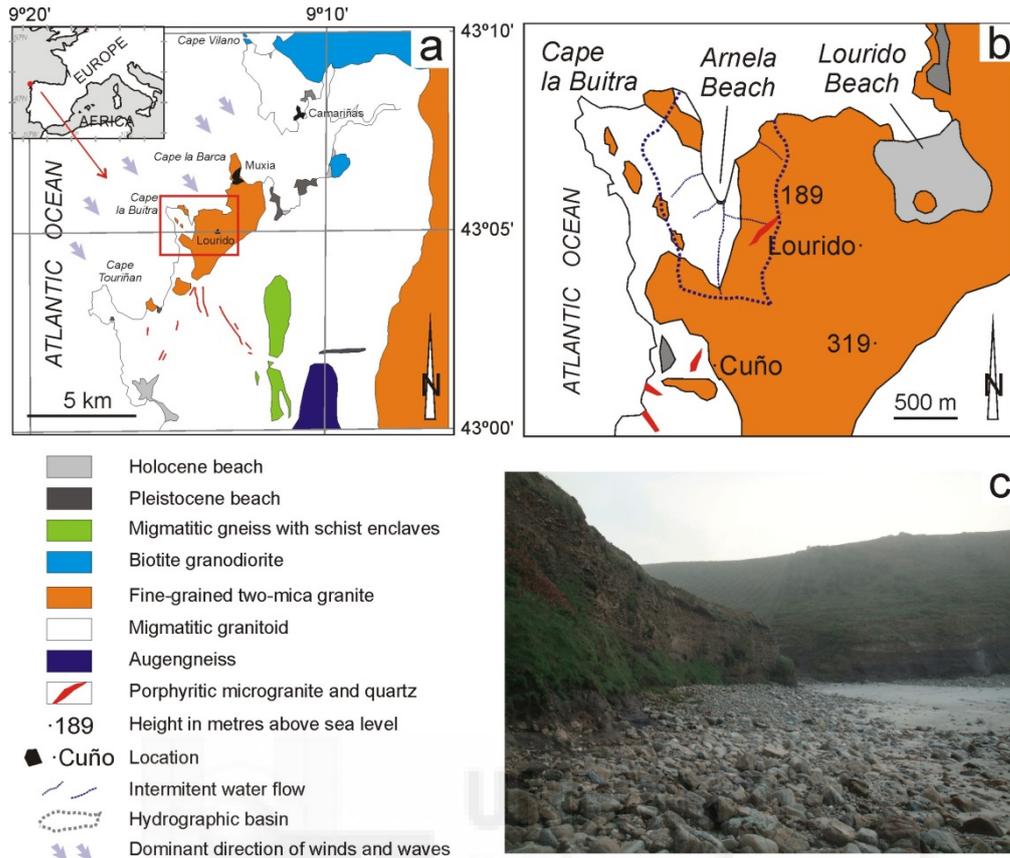
Journal of Geochemical Exploration (2017) 174:164-171

doi: 10.1016/j.gexplo.2016.02.007

**3.3.1. Antecedentes**

La playa de La Arnela se encuentra en Muxía, en el norte de España (**Figura 45a**). Es una pequeña playa (~ 50 m de largo y 15 m de ancho) con pequeñas áreas que muestran cuencas de drenaje, con la ubicación de las corrientes de los flujos de agua no regulares (**Figura 45b**) y formada por guijarros y arena gruesa (**Figura 45c**). Algunos de los clastos muestran guijarros con superficie vítrea brillante y un color verde visible. Estas “piedras” permanecen de manera dispersa y con formas pseudo poliédricas, principalmente cerca de geometrías cúbicas y poliédricas. Este material estaba muy extendido a lo largo de esta playa (hasta 5%) (observación del 2008 en excursión de campo de la UCM). Incluso considerando que estas “piedras” parecen ser materiales de origen antropogénico, su procedencia en esta ubicación no ha sido científicamente informada en la literatura geológica habitual.

Es, por tanto, el objetivo de este trabajo caracterizar este material que no está identificado en trabajos geológicos y de origen desconocido, aunque se encuentra en un interesante “contexto geológico” y que aparece depositado y propagándose en el lugar donde se ha encontrado. Se ha tratado con esta investigación identificar y definir su naturaleza con el fin de ver el origen y las posibles aplicaciones de este material depositado en La Arnela, tanto en el caso de ser de fabricación antropogénica (de origen humano industrial) o bien de origen natural (roca fracturada o mineral).



**Figura 45. a) Mapa geológico del entorno de la playa de La Arnela (A Coruña) en la parte más noroccidental de la Península Ibérica. b) Cuenca de drenaje de la playa de La Arnela incluyendo la localización de las corrientes intermitentes. c) Vista general de la playa. Los cantos rodados ígneos y metamórficos están mezclados con el material “exótico” objeto de esta investigación (alrededor de un 5% en apreciación visual)**

### Contexto geológico

Esta playa de La Arnela que contiene los guijarros verdes “exóticos” que han dado lugar a esta investigación, se encuentra en el dominio Galicia-Trás-os-Montes, en el Macizo Ibérico (España Noroccidental). Este dominio contiene la sutura Variscan junto con algunos restos de la litosfera oceánica y los márgenes continentales que chocan. Por lo tanto, tiene una composición diferente en comparación con el resto del Macizo Ibérico (**Figura 45a y b**). Consiste en la acumulación de terrenos de diferentes orígenes: margen pasivo continental, unidades ofiolíticas y fragmentos de un arco volcánico, todos ellos derivados del margen de Gondwana, meta-sedimentos del Paleozoico, así como magmatismo syn-y post-cinemático (Arenas y col., 2004).

La “materia exótica” se encontró por primera vez en la playa de La Arnela por Muñoz en 2005 durante una salida didáctica geológica de campo. El aspecto general de esta pequeña

playa es alimentado por una corriente intermitente que fluye hacia el norte. Drena una cuenca pequeña, poco más de 1 km<sup>2</sup>, en el que no se encuentran rocas vítreas naturales. La cuenca contiene mayoritariamente materiales ígneos y metamórficos (**Figura 45b**). No hay señales de vulcanismo o rocas máficas no metamorizadas descritas en esta zona por estudios geológicos (Naval Balbín y Ruiz Arias, 1981; Hernández Urroz y Aldaya Valverde, 1981). La playa está bastante aislada de las corrientes marinas, pero, sin embargo, podría actuar como un depósito natural para cualquier material transportado por la deriva litoral, por un barco cerca de la costa o bien por otros motivos diferentes.

Coincide el hecho de que estas “piedras verdes” fueron observadas por primera vez después del gran episodio de contaminación producida en el año 2002 por 77000 toneladas de derrame de petróleo desde el hundimiento del petrolero “Prestige” a lo largo de la costa atlántica. Las actividades de limpieza afectaron a todos los sedimentos de las playas cercanas y, en principio, se pensó que podría haber concentrado este material como gravilla o que incluso podría ser anterior a este episodio.

Si la extraordinaria concentración de este material con aspecto de cantos verdes más o menos poliédricos era natural, se podría sugerir un origen puntual de un material vítreo, como es el caso de algunas fulguritas formadas por rayos. Incluso el color verde podría llegar a estar relacionado con una composición máfica o ultramáfica de la roca madre después de su fractura o golpeado. En el caso de fulguritas, estos minerales suelen ser generalmente tubos de vidrio huecos formados en los materiales félsicos por fusión instantánea a temperaturas muy elevadas (cerca de 1800°C), seguido de un enfriamiento rápido. La fusión rápida y su enfriamiento igual de rápido de una roca máfica o ultramáfica como la ofiolita generalmente dan lugar a vidrios con apariencia de color verde. Por otro lado, otra posibilidad, podría ser su posible origen antropogénico derivado de un barco que libera lastre tratando de perder peso, quedando ya como última posibilidad que se trate de un depósito legal o no que en cualquier caso tiene consecuencias ambientales y en principio, desde el punto de vista de la alteración de un entorno geológico original, único y de alto interés.

### **3.3.2. Objetivos**

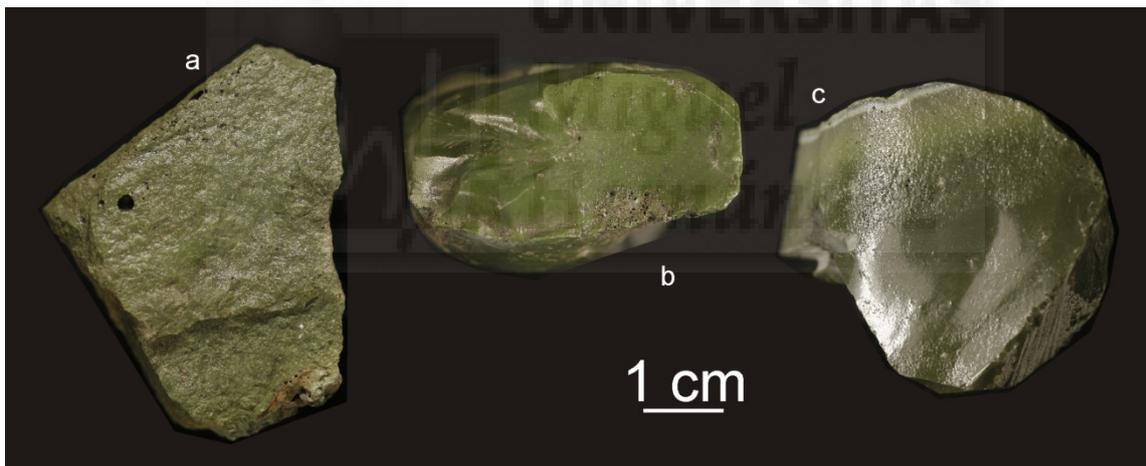
Se trata de caracterizar un material de depósito encontrado en la playa de La Arnela (A Coruña) para determinar si es de origen antropogénico y en cualquier caso, caracterizar su

aptitud como materia prima secundaria para la obtención de vidrios y materiales vitrocerámicos.

### 3.3.3. Materiales y métodos

Las muestras de este material verde “exótico” se recogieron al azar y tratando de promediar la recogida o toma de muestras a lo largo de esta playa (aproximadamente 20-25 kg) para obtener un muestreo representativo. Las muestras se pueden clasificar en dos tipos por tener un aspecto que las diferencian (**Figura 46**):

- a) Material vítreo en su mayor parte con fracturas concoideas y con brillo vítreo y
- b) Material semi- y/o vitro-cristalino con formas poliédricas que muestran en las fracturas precipitación de manera dispersa de cristalitos visibles a simple vista.



**Figura 46. Material depositado encontrado en la playa de Arnela, A Coruña, mostrando el aspecto general de las muestras tomadas en el muestreo y que pueden clasificarse en dos tipos por su aspecto: a) Material vitro-cristalino y b c) material vítreo mostrando fracturas concoideas y de brillo vítreo**

La composición química de las muestras originales se ha determinado por el método de fluorescencia de rayos X (FRX) (equipo Brücker). Las fases cristalinas se han caracterizado en muestras pulverizadas por Difracción de Rayos X (DRX) y radiación Cu K $\alpha$  (40 kV y 30 mA) barriendo un intervalo de ángulos de Bragg entre 5-60°. La microestructura se ha estudiado inicialmente a bajos aumentos por microscopía óptica de transmisión con luz

polarizada mediante el uso de un microscopio Nikon Eclipse E400 POL y sobre secciones delgadas descubiertas.

Para investigar las transformaciones de fase de este material cuando sufre un calentamiento a elevadas temperaturas, se han realizado análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos (ATD/TG) usando un equipo de la firma SETARAM® con una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera inerte. Se ha llevado a cabo además un estudio por microscopía de calefacción (HSM, equipo Misura) también con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Esta técnica instrumental que es de uso generalizado en industrias del vidrio y de fritas por su gran utilidad, permite observar las transformaciones de forma de una probeta cilíndrica durante su calentamiento, hasta unos 1400°C determinando sus puntos de sinterización, deformación, fluidez e intervalo de fusión llegando incluso a permitir una evaluación de la variación de viscosidad con la temperatura.

Posteriormente, se ha realizado un experimento de fusión de estas “piedras verdes” consideradas “exóticas” en principio sometiéndolas a calentamiento después de su molienda a granos entre 0,5-1 mm a 1450°C en un horno de resistencia *superkhantal* con una velocidad de calentamiento de 20°C/min, estabilización de la temperatura de fusión durante 60 min y enfriamiento por colado directo de la masa fundida sobre un molde de latón para obtener barras prismáticas de vidrio (paralelepípedos de 30x5x5 mm).

Las muestras obtenidas así del vidrio opal-opaco con un color negro fueron observadas por microscopía electrónica de barrido con espectrometría de dispersión de energías de rayos X usando un equipo SEM/EDS de la firma JEOL. Para ello, se fracturaron varias muestras y después de hacerlas conductoras con un depósito superficial de oro evaporado por *sputtering*, realizando observaciones a diferentes aumentos y análisis primero promedio a pocos aumentos y después a elevados aumentos sobre las fases vítreas y cristalinas de este material vítreo de laboratorio.

### 3.3.4. Resultados y discusión

#### a) Caracterización química y mineralógica

La caracterización química del material depositado en la playa de La Arnela se muestra en la **Tabla 45**. Puede comprobarse que sus componentes principales son: SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, BaO, K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O. Destaca en este análisis el elevado contenido en óxido de manganeso

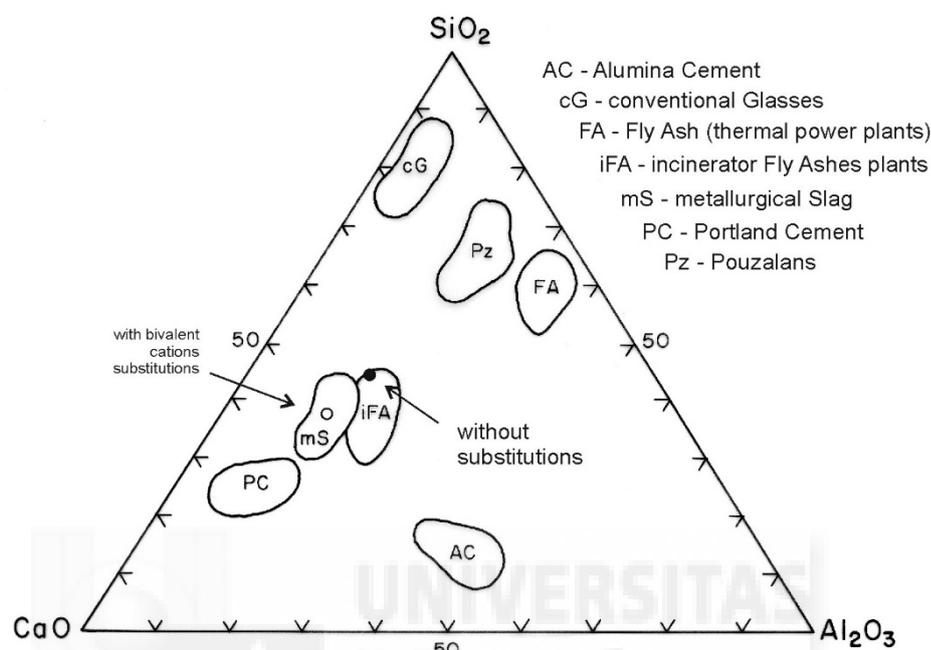
de este material. Como componentes menores del análisis químico el material contiene además: SrO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y ZrO<sub>2</sub>. También hay un 3,40% en peso de azufre volátil, posiblemente sulfuros o sulfatos, que se ha expresado en la **Tabla 45** como SO<sub>2</sub>.

**Tabla 45. Análisis por Fluorescencia de Rayos X (FRX) de las muestras de material depositado de la playa de La Arnela(A Coruña)**

Óxidos (% peso)	Muestras vítreas	Muestras vitro-cristalinas	Composición reducida para el sistema CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	Composición reducida incluyendo sustituciones de cationes asimilables
Na <sub>2</sub> O	0,92	0,73	-	-
K <sub>2</sub> O	6,51	1,27	-	-
MgO	4,45	4,58	-	-
<b>CaO</b>	<b>21,33</b>	<b>30,05</b>	38,31	47,46
SrO	0,58	0,40	-	-
BaO	1,62	1,79	-	-
<b>MnO</b>	<b>12,67</b>	<b>9,08</b>	-	-
TiO <sub>2</sub>	0,45	0,22	-	-
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>15,54</b>	<b>13,70</b>	17,46	14,87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,10	-	-
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>34,08</b>	<b>34,68</b>	44,22	37,66
SO <sub>2</sub>	1,67	3,40	-	-

En lo que respecta a los componentes principales, la composición de este material se puede situar en el diagrama ternario: CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> con la composición reducida indicada en la misma **Tabla 45**. En principio, a la vista de la composición total y reducida, se puede pensar que se trata de un material antropogénico, por su composición muy similar a algunas escorias metalúrgicas y próxima a la composición de las cenizas volantes. Así, si se sitúa esta composición reducida en dicho diagrama ternario (**Figura 47**) mostrando la situación de las composiciones de escorias, cenizas volantes y otros materiales de desecho de tipo industrial, así como en el sistema de equilibrio de fases de Osborn y Muan (1960), se confirma esta

hipótesis del origen antropogénico y metalúrgico del material de la playa de La Arnela aquí investigado.

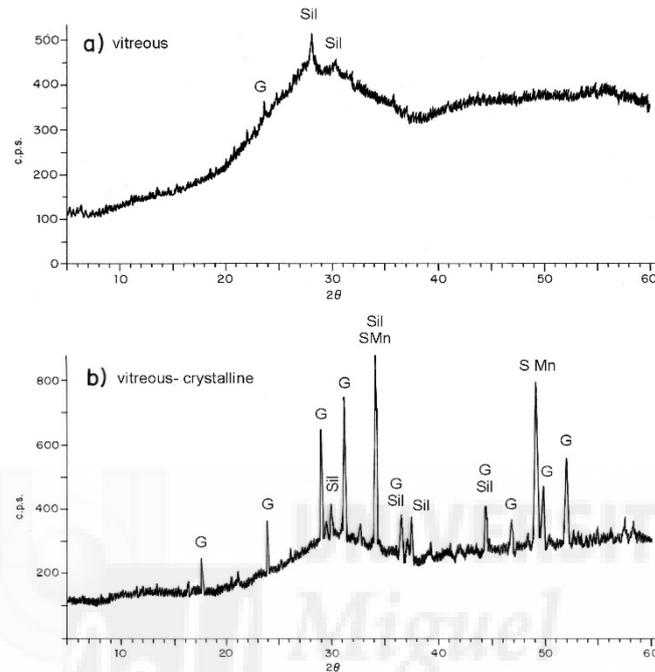


**Figura 47. Composición de diferentes materiales de construcción y residuos industriales situados en el diagrama ternario de composición reducida: CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>**

Igualmente, los resultados de los análisis por FRX muestran que los principales componentes de este material a partir de los óxidos presentes en el material de la playa de La Arnela estarían situados en el sistema más complejo: MnO-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, tratándose de un silicato de aluminio y calcio que contiene MnO en considerable proporción. El resto de los componentes intermedios que pueden ser considerados minoritarios serían: BaO, K<sub>2</sub>O en el siguiente contenido: 1,79 y 1,27. El contenido de MgO no es tan elevado como en ciertas rocas naturales (basaltos) (Morse, 1994) con un 4,58% en peso, pero sí lo suficiente para que este contenido pueda afectar a la estabilidad del carácter vítreo de este material.

La difracción de rayos X muestra (**Figura 48**) que este material vítreo es además semi-cristalino conteniendo cristalizaciones de la fase pseudo-feldespática gehlenita (2CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·SiO<sub>2</sub>). Esta fase es compatible con sustituciones de Mn y Fe o compuestos de silicato de aluminio y calcio comunes en las escorias metalúrgicas. Se sabe desde hace tiempo (Deer y col., 1978) que algunas de estas fases cristalinas que cubren una amplia

gama de sustituciones de silicato de calcio de aluminio pueden ser, por ejemplo: la calderita  $(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca})_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2(\text{SiO}_4)_3$  y/o el mineral llamado ardennita de fórmula general:  $(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}, \text{Mg})_4(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_6(\text{SiO}_4)_2(\text{Si}_3\text{O}_{10})(\text{AsO}_4, \text{VO}_4)(\text{OH})_6$ .



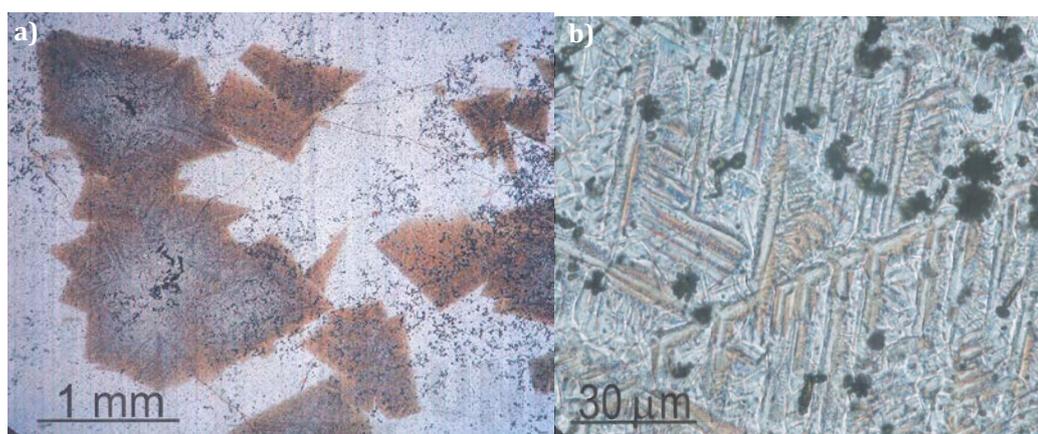
**Figura 48. DRX de las muestras del material depositado en la playa de Arnela: a) muestra más vítrea (G: gehlenita, Sil: silicato de aluminio sustituido); b) difractograma DRX de la muestra vitro-cristalina (G: gehlenita, Sil: silicato de aluminio sustituido y SMn: sulfuro de manganeso)**

La fase gehlenita es además una fase cristalina común en numerosas cenizas volantes procedentes de industrias metalúrgicas, así como en sus escorias (Turkdogan, 1983).

### **b) Caracterización microestructural**

Algunas de las observaciones de microscopía óptica más representativos se muestran en la **Figura 49**. Se comprueba que hay zonas de cristalización incrustadas en una matriz vítrea. Estas zonas son formas poligonales con cristalizaciones interiores. Algunas de ellas tienen forma cuadrada, mostrando además áreas de cristalizaciones poliédricas, que están rodeadas por una interfaz marrón dendrítica y embebidas en una fase vítrea de elevada fracción de volumen. A mayores aumentos (**Figura 49b**) hay formaciones de crecimiento

dendríticas que muestran un ángulo de  $45^\circ$  entre las ramas y eje de crecimiento. Este crecimiento dendrítico es una microestructura muy compacta. Los diferentes colores del centro de las zonas de cristalización o el crecimiento dendrítico es debido a la difusión de elementos de transición, tales como Fe y Mn, como ya ha sido observado y comprobado por otros autores en materiales vitrocerámicos de tipo basáltico en los que los crecimientos dendríticos de cristales de piroxenos son muy comunes (Vicente-Mingarro y col., 1992a).



**Figura 49. Micrografías ópticas (microscopio petrográfico) de las muestras vitro-cristalinas del material depositado en la playa de Arnela**

Con respecto al estudio por SEM/EDS de estos materiales, puede comprobarse, asimismo (**Figura 50**), que existen zonas cristalizadas muy embebidas en la matriz vítrea con cristallitos alargados y zonas de vidrio que muestran gotitas que deben ser de inmiscibilidad o separaciones de fase líquido-líquido muy desarrolladas. Aunque este tipo de separaciones de fases son difíciles de observar en microscopios ópticos debido a su pequeño tamaño en este caso pueden verse muy dispersas dentro del vidrio en estas fotos de microscopia petrográfica debido a que deben estar muy desarrolladas por tratarse de un vidrio de composición muy compleja (Rincón y Durán, 1982). Los resultados de los microanálisis realizados por EDS se muestran en la **Tabla 46**.

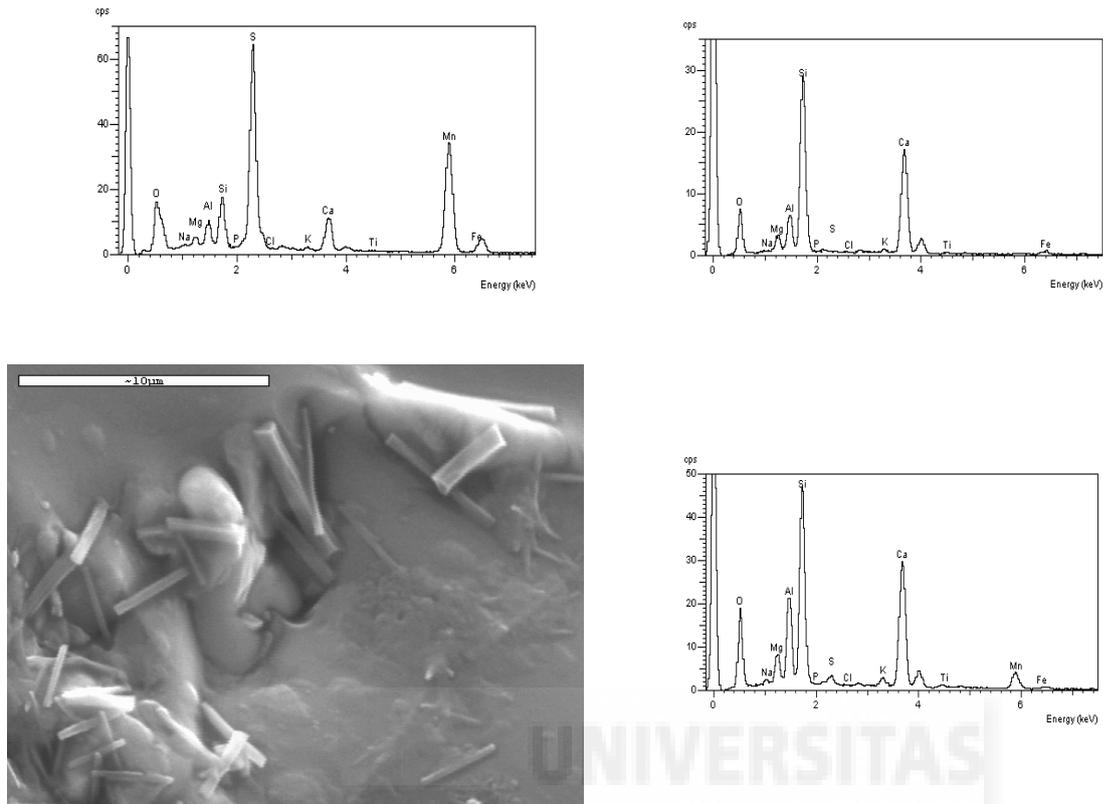


Figura 50. Microanálisis por SEM/EDS de diferentes áreas en la muestra vitro-cristalina

Tabla 46. Resultados promedio del microanálisis SEM/EDS realizados en diferentes zonas de los materiales vítreos y vitro-cristalinos depositados en La Arneta (A Coruña)

Óxidos (% peso)	Muestra vítrea (promedio)	Muestra vitro-cristalina (cristales alargados)	Muestra vitro-cristalina (fase vítrea)	FRX global de las muestras vítreas y vitro-cristalinas
Na <sub>2</sub> O	1,04	0,56	3,35	0,73
K <sub>2</sub> O	-	0,52	1,47	1,27
MgO	5,04	1,46	5,33	4,58
<b>CaO</b>	<b>24,16</b>	<b>5,02</b>	<b>21,01</b>	<b>30,03</b>
TiO <sub>2</sub> + BaO	0,64	0,18	0,64	2,01
MnO	6,13	34,86	8,14	9,07
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>15,96</b>	<b>4,07</b>	<b>15,27</b>	<b>13,69</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>43,40</b>	<b>9,62</b>	<b>41,68</b>	<b>34,66</b>
SO <sub>3</sub>	2,03	43,56	2,32	3,41

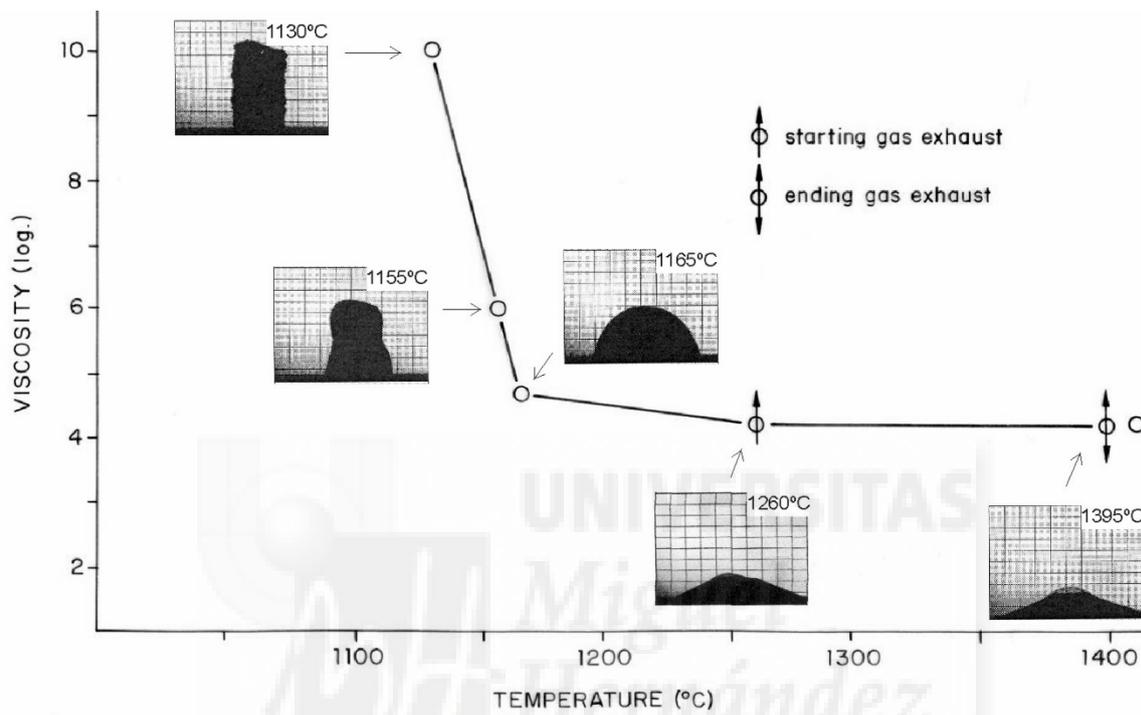
Estos resultados microanalíticos muestran que hay zonas muy enriquecidas en S y Mn, que deben corresponder a las cristalizaciones de MnS detectadas o identificadas por difracción de rayos X (DRX). Este tipo de cristalizaciones de sulfuros en matrices vítreas de escorias metalúrgicas son muy comunes en las escorias de hornos de cúpula (o de cubilote) tal y como describe Agarwal y col. (1991). Otros resultados microanalíticos muestran la presencia de compuestos conteniendo Na, Mg, Al, Ca y Si en proporciones similares a las que se han observado previamente en cristales de piroxenos a partir de basaltos fundidos y recristalizados (Vicente-Mingarro y col., 1991). Por otro lado, uno de estos análisis llevados a cabo por SEM/EDS muestra la presencia de una fase enriquecida en Mn y de otra enriquecida en Fe.

### ***c) Comportamiento térmico***

Los resultados del comportamiento térmico calentando estas muestras a elevadas temperaturas con una velocidad de calentamiento determinada (**Figura 51**) en un microscopio de platina caliente o de calefacción (HSM) para la muestra vitro-cristalina, muestran que hay una contracción progresiva hasta llegar a su reblandecimiento, fluidez y fusión. Este comportamiento está relacionado con la variación relativa de la viscosidad en esta muestra. A 1130°C se alcanza la máxima contracción de la muestra, siendo visible el reblandecimiento a 1155°C. La media esfera se ve en 1165°C hasta 1400°C y más tarde la viscosidad se mantiene casi constante. Es de destacar en esta muestra que se observa de manera muy clara o evidente la exolución de una burbuja en la cresta o parte superior de la probeta del HSM a unos 1395°C.

Con respecto a la variación relativa de la viscosidad su comportamiento es muy diferente al de los vidrios comunes o convencionales calco-sódicos e incluso de otros vitrocerámicos con microestructuras semi-cristalinas y previamente estudiadas por Vicente-Mingarro y col., (1992a, 1992b). En vidrios convencionales la variación de la viscosidad con la temperatura tiene forma de curva alabeada con una suave pendiente. Sin embargo, en este caso existe una variación escalonada o con mucha pendiente entre los 1130 y 1155°C y en un corto intervalo térmico de 25°C, lo que es una indicación de la alta tendencia para la nucleación y crecimiento de cristales de fases cristalinas de esta muestra vitrocrystalina (Rincón, 1992b). Este comportamiento de la viscosidad al elevarse la temperatura del material está

directamente relacionado con el método de procesamiento o de obtención que dio lugar a este material que procede muy posiblemente, por todos los datos obtenidos, de una industria metalúrgica.

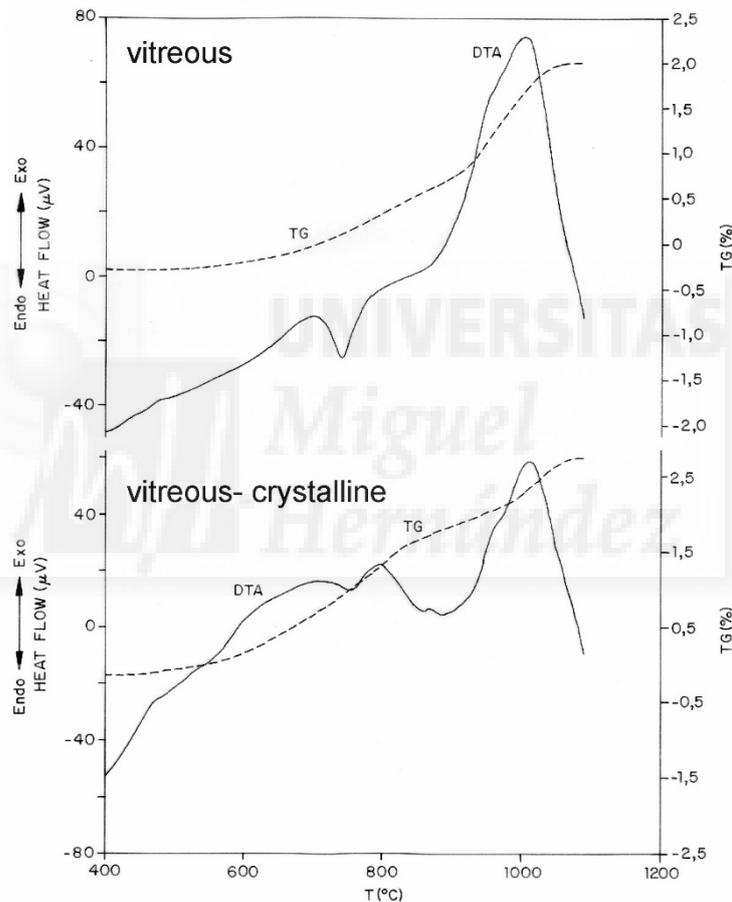


**Figura 51. Microscopía de calefacción (HSM) mostrando el aspecto del polvo prensado de la muestra vitro-cristalina de La Arnela cuando se somete a un calentamiento progresivo hasta los 1400°C**

Los datos aportados por este ensayo permiten sugerir que si este material se fundiera con el fin de obtener un material vítreo homogéneo o bien un material vitro-cristalino comercial ("glass-ceramic") se podría llegar a materiales útiles en diversas aplicaciones tanto como material de construcción como para otras aplicaciones usando un diseño adecuado del ciclo de tratamiento térmico adaptado para estos fines.

Los resultados del análisis térmico diferencia (DTA/TG) se muestran en la **Figura 52** y permiten conocer el comportamiento en cuanto a las transformaciones de fase que sufren estos materiales (tanto el vítreo como el vitro-cristalino) al ser tratados térmicamente hasta elevadas temperaturas. Puede verse que este comportamiento aunque es semejante para ambas muestras, es diferente en algunos aspectos que se comentan a continuación.

Considerando en primer lugar el comportamiento de las curvas de pérdida de peso por calentamiento (análisis TG) se puede decir que es muy similar en ambas muestras con una ganancia de peso desde los 600°C hasta la temperatura final del experimento (1100°C). En las curvas de DTA (o ATD en español) por otro lado se puede observar el cambio de pendiente cercano a los 700°C antes del pico endotérmico que corresponde al punto de transformación vítrea ( $T_g$ ). En la muestra vítrea este valor es de  $T_g = 717^\circ\text{C}$  frente a la muestra vitro-cristalina que muestra un valor algo superior de  $T_g = 744^\circ\text{C}$ .



**Figura 52. Análisis térmico DTA/TG para la muestra vítrea y la de textura semi- o vitro-cristalina**

Existe además una fuerte banda exotérmica como es habitual para procesos de cristalización (nucleación y crecimiento de cristales) cerca de los 1000°C. Esta cristalización se corresponde con la formación de la fase gehlenita. Se trata de una ancha banda exotérmica con un hombro a menor temperatura (950°C y 972°C, respectivamente) que indica el

solapamiento de dos procesos de cristalización, el de la gehlenita y posiblemente el del silicato de aluminio sustituido detectado por DRX (**Figura 48**). Estas curvas de DTA bajan progresivamente a partir de 1100°C hacia la fusión de ambas muestras.

La determinación de las temperaturas de  $T_g$  (temperatura de transformación vítrea),  $T_c$  (de cristalización) y la  $T_L$  (temperatura de liquidus, fusión o de fluidez total, evaluada a partir del ensayo de HSM) permite, utilizando la fórmula de Hruby ( $K_{gl}$ ) (Uhlmann, 1980), valorar la estabilidad térmica relativa de la red vítrea en estos “vidrios o vitro-cristalinos”. Existen varios métodos para evaluar el carácter vítreo de vitrificados a partir de residuos e, incluso, determinar de manera precisa las energías de activación de las fases de cristalización, a partir de las determinaciones con Análisis Térmico Diferencial. No obstante, en este caso se han evaluado dichas energías de activación de manera aproximada por el método de Marotta y col. (1982) (Hidalgo y col., 1987) que aunque discutido por varios autores por ser muy aproximado (Pérez y col., 2013), permite por lo sencillo y directo que es, realizar dicha evaluación. Se basa en el uso de la fórmula:

$$\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_{f1}} - \frac{1}{T_{f2}} \right) = k$$

en donde:  $E$  es la energía de activación de la transformación del vidrio a vitrocerámico,  $R$  es la constante de los gases perfectos, cuyo valor es de 2 cal/mol·K,  $T_{f1}$  es la temperatura en el primer punto de inflexión del pico exotérmico,  $T_{f2}$  es la temperatura del segundo punto de inflexión del pico exotérmico y los valores del parámetro  $k$  son de 0,64 para la cristalización en volumen y de 1,59 para la cristalización superficial, lo que permite obtener los valores recogidos en la **Tabla 47**. Igualmente se puede estimar el parámetro aproximado de estabilidad vítrea ( $K_{gl}$ ) con la relación de Hruby, tal y como se expresa en el trabajo de Uhlmann (1980) antes mencionado:

$$K_{gl} = \frac{T_{cr} - T_g}{T_L - T_{cr}}$$

en donde:  $T_{cr}$  es la temperatura del máximo en el pico exotérmico de cristalización,  $T_g$  es la temperatura de transformación vítrea y  $T_L$  es la temperatura de liquidus, de fusión o de fluidez total.

**Tabla 47. Parámetros de estabilización vítrea (según Hruby y descrito por Uhlmann, 1980) y energías de activación de la cristalización en las muestras de escoria vítrea depositada en la playa de La Arnela, A Coruña**

Muestra	$T_g$ (°C)	$Tf_1$ (°C)	$Tf_2$ (°C)	$E_{act}$ (kcal/mol·K)	$T_L$ (°C)	$K_{gl}$
Vítrea	717	890	1040	60	1260	1,06
Semi-cristalina	734	950	1050	46	1260	1,95

Los valores muestran que se trata de una escoria inestable térmicamente desde el punto de vista de su estabilidad como “vidrio” y relativamente más inestable que los vidrios convencionales sodocálcicos. La inestabilidad térmica mayor (mayor valor del índice o parámetro de Hruby) en el caso de la muestra semi-cristalina se debe al vidrio residual que contiene, lo cual se relaciona con la menor energía de activación necesaria para su cristalización; es decir, sería más fácil de cristalizar totalmente con cortos tratamientos térmicos. Se puede deducir, pues, que esta escoria vítrea “anormalmente” depositada en dicha playa, podría ser usada para un fin “más noble” como sería el de su uso como materia prima secundaria para producir vidriados o materiales vitro-cerámicos sodocálcicos con elevados contenidos en óxido de manganeso (Tabla 47).

### 3.3.5. Conclusión

Un material que no se ha descrito anteriormente disperso en forma de guijarros con formas más o menos poliédricas se ha localizado en la playa de La Arnela (A Coruña, Galicia, España) que muestra fracturas concoideas y que presenta un color predominantemente verde-oscuro. Después del estudio experimental de caracterización de este material depositado en dicha playa y considerado en sus principios como “exótico” por no estar relacionado con el contexto geológico de dicha playa, se puede concluir que es de origen no natural (antropogénico) y que es muy similar a una escoria metalúrgica de origen no-conocido para esta investigación. Debido a que hasta al momento se desconoce exactamente la razón para estar presente en esta playa (aunque sólo como hipótesis se piensa que podría estar relacionado con los trabajos de descontaminación como consecuencia del derrame del petrolero Prestige, no se descarta que hubiese otras razones y previas para el depósito de este material en esta zona); en cualquier caso, la utilidad de esta investigación ha sido el

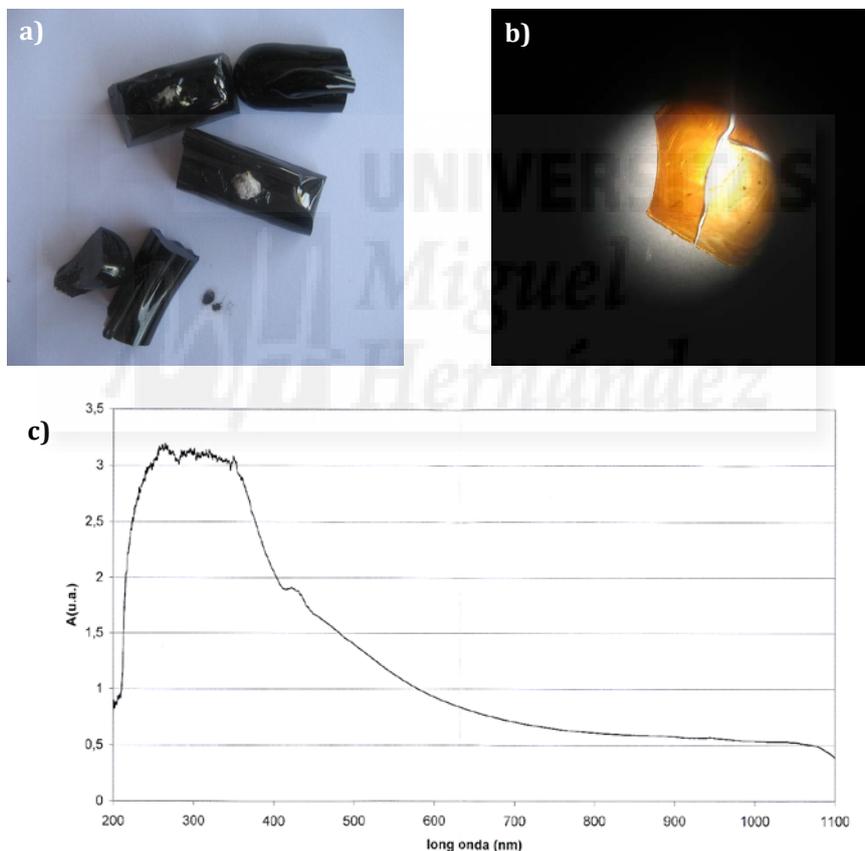
determinar que al menos estos no son los usos más adecuados para un material de desecho o residuo industrial que debido a su elevado contenido en MnO podría tener un mayor valor añadido como materia prima para la fabricación de vidrios, fritas y vitro-cerámicos con aplicaciones especiales.

Se puede concluir además con esta investigación que el material de depósito encontrado en la playa citada de A Coruña, se trata de una escoria enriquecida en manganeso, que bien podría proceder (aunque no hay posibilidad de demostrarlo) de alguna factoría metalúrgica relativamente próxima de fabricación de ferroaleaciones, ya que este tipo de escorias vítreas y semi-vítreas son muy comunes en hornos de arco eléctrico que se usan para producir dichas aleaciones. De hecho, en España se producen de estos materiales unas 150.000 t/año y en la Unión Europea del orden de unos 2,5 Millones de t/año y se han propuesto para otras aplicaciones, aunque contienen del orden del 1-3% de azufre, por su actividad puzolánica, por lo que podrían también ser útiles para sintetizar áridos resistentes a los álcalis (Frías y col., 2005). (A este respecto, es preciso aclarar que en esta investigación originada por oportunidad de haberse encontrado este residuo totalmente descontextualizado geológicamente de la playa en donde se depositó, no se ha considerado esta aplicación como árido para hormigones, pues toda la investigación de este proyecto de tesis se ha centrado en las posibles aplicaciones sólo como producto vítreo o vitrocristalino).

*Como información adicional para la discusión de esta publicación y sus conclusiones, se incluye la siguiente **Figura 53a y b**, que muestra el aspecto en masa y en lámina delgada del vidrio obtenido por fusión del material depositado de manera “extraña” en la playa de La Arnela y al que se ha dedicado esta investigación por su interés como residuo industrial rico en manganeso, incluso en aplicaciones en vidrios solarizados (Fernández-Arroyo, 1990). La **Figura 53c** muestra además el espectro de absorción óptica, con la banda típica del  $Mn^{2+}$  entre los 250-350 nm y la transmisión cercana al 95% para longitudes de onda mayores de este material vítreo.*

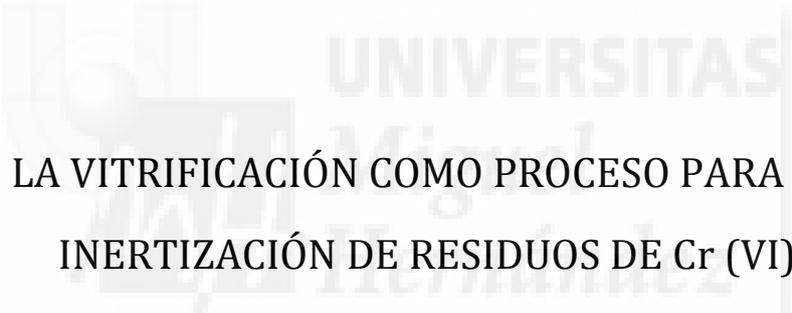
*Fernández-Navarro (2003) incluye en su libro sobre el vidrio en el correspondiente capítulo dedicado a la transmisión óptica de vidrios y el color, un vidrio calcosódico ( $Na_2O-CaO-SiO_2$ ) de composición convencional y que incluye óxido de manganeso produciendo coloraciones de color violeta. El espectro de transmisión-absorción óptica de este tipo de vidrios con  $Mn^{2+}$  dan una banda relativamente ancha entre 450-550 nm debido a los enlaces de este ion con los*

oxígenos. En este caso el color en transmisión del vidrio adelgazado hasta espesores de menos de 1 mm es ámbar como muestra la correspondiente foto de la **Figura 53c**. Sin embargo, la amplia banda que se obtiene en este caso por absorción óptica está entre 250-350 nm con valores claramente desplazados en comparación con vidrios convencionales conteniendo manganeso. La única posible explicación para este efecto en este caso, sería que la presencia de este manganeso en forma de MnS, como se ha comprobado por DRX y SEM/EDS es que sea debido a la presencia de enlaces  $Mn^{2+} - S^{2-}$  que darían lugar a este desplazamiento. Asimismo, se observa un hombro de banda alrededor de 425 nm que podría corresponder a que parte del  $Mn^{2+}$  queda enlazado a los oxígenos de la estructura de este vidrio. Aun así, este aspecto será motivo de posteriores investigaciones.



**Figura 53.** Aspecto del vidrio obtenido por fusión a 1450°C del material depositado en la playa de La Arnela (A Coruña), su observación en una lámina adelgazada observada por lupa binocular mostrando el color ámbar del mismo cuando se adelgaza y espectro de absorción óptica mostrando una transmisión del 95% para longitudes de onda a partir de los 700 nm





LA VITRIFICACIÓN COMO PROCESO PARA LA  
INERTIZACIÓN DE RESIDUOS DE Cr (VI)



**3.4. ESTUDIO PREVIO: ADICIONES DE Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COMO AGENTE NUCLEANTE PARA LA CRISTALIZACIÓN DE VIDRIOS DE DISILICATO DE LITIO****Publicación 4****Autores (p.o.firma):**

B. Rincón-Mora, M.M. Jordán, J.Ma. Rincón

**Título:**

Chromium oxide additions in lithium disilicate glass crystallization

**Revista:**

Materials Letters (2016) 179:138-141

DOI: 10.1016/j.matlet.2016.05.061

**Justificación de esta investigación**

La vitrificación de un producto vítreo original (vidrio a granel o frita) puede contemplarse como un proceso para la obtención de materiales ya existentes en el mercado, sustituyendo de manera controlada parte de sus materias primas por ciertos residuos industriales incluso para llegar a obtener nuevos materiales con fines funcionales, o bien como un proceso “en sí mismo” que permite la inertización o inmovilización de muchos residuos industriales en bloques sólidos o materiales facilitándose su depósito y su control en un almacenamiento (Rincón, 2016). La procedencia de estos residuos es diversa: escorias procedentes de centrales eléctricas de gasificación, residuos de lodo hidrometalúrgicos e incluso, como se ha descrito por Ballesteros y col. (2010) y Ballesteros y Rincón (2011), sedimentos o suelos altamente contaminados por cromo (VI). El óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ha sido un agente de nucleación usual para promover el crecimiento de los cristales o la desvitrificación controlada de vidrios (Rincón y col., 1988), incluso a concentraciones muy bajas en la composición de los vidrios susceptibles de ser transformados en vitrocerámicos.

En las últimas décadas del pasado siglo XX ya quedó ampliamente demostrado y propuesto que la inmovilización de residuos industriales es posible mediante procesos de vitrificación e incluso llegando a su desvitrificación controlada (Rincón y col., 1994a, 1994b; Aineto y col., 2006), como el caso de los polvos de serrerías de granito (Hernández-Crespo y col., 2006), residuos de la industria metalúrgica (Rincón, 1991) o de producción de productos químicos (Ballesteros y col., 2010). La “desvitrificación controlada” se obtiene normalmente con la adición de los denominados “agentes nucleantes” que facilitan no sólo el inicio de la cristalización, sino además una distribución más homogénea de las cristalizaciones dentro

de la masa vítrea (en la **Tabla 48** se aporta un esquema original de los nucleantes conocidos o más comunes).

**Tabla 48. Tipos de agentes nucleantes con los mecanismos de introducción y actuación para el crecimiento cristalino en vidrios**

Agentes nucleantes	Mecanismos de actuación dentro del vidrio	
Coloides metálicos	Formados por reacciones red-ox: Cu	Añadidos: Au, Ag, Pt
Óxidos	Cambio de valencia: TiO <sub>2</sub> , MoO <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Descompensadores de carga: P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Aniones	Haluros: F <sup>-</sup>	Hidroxilos: OH <sup>-</sup>
Separación de fases líquidas	Inmiscibilidad metaestable	
Interfases superficiales	Superficie → cortezas de cristalización	Burbujas: interfases internas

En el caso del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizado como nucleante, porque lo contenían las materias primas o residuos de partida o bien porque se añadía voluntariamente para cumplir la función mencionada en el proceso, se desarrollaron a finales del pasado siglo varios vitro-cerámicos en el que la adición de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> añadido en proporciones controladas daba lugar a materiales más homogéneos y con mejores prestaciones. Han sido en este sentido muy ilustrativos y han aportado mucha información científica los trabajos realizados en el Imperial College de Londres con materiales a partir de rocas basálticas. Por tanto, con vistas a inmovilizar residuos industriales con altos contenidos en cromo, no hay que obviar el hecho de que este óxido además de tener que ser inmovilizado ejerce un demostrado efecto sobre el proceso de nucleación y crecimiento cristalino en vidrios.

Por tanto, con vistas a la investigación realizada en esta tesis, se incluye una publicación realizada en este mismo periodo de formación, en la que se ha estudiado el efecto que diversas adiciones de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen sobre la cristalización para el caso concreto de vidrios modelo o binarios del Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>. Es por ello, por lo que este sistema desde el inicio de las investigaciones sobre materiales vitrocerámicos se ha considerado siempre como un “sistema modelo” o de referencia para conocer con detalle los mecanismos de actuación de los agentes nucleantes.

### 3.4.1. Antecedentes

Con el fin de promover la cristalización controlada en los vidrios para la producción de vitrocerámicos, se añaden por lo general pequeñas adiciones de agentes de nucleación para provocar el crecimiento homogéneo de cristales de varias fases cristalinas en el interior de los vidrios. Estos incluyen elementos metálicos, Pt, Ag y Au, u óxidos no metálicos, como por ejemplo:  $P_2O_5$  y  $TiO_2$ , así como otros de los elementos de transición de la tabla periódica (Rincón, 1992b). Entre estos óxidos de transición, el  $Cr_2O_3$  ha sido ampliamente utilizado durante mucho tiempo como un agente nucleante para controlar la nucleación y crecimiento de cristales en vidrio, tales como los de  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  con  $AlF_3$  (1,5% en peso), en los que se ha añadido este óxido en proporciones del 3% en peso (Schleifer y Stypuła, 1970). La adición de óxido de cromo en las composiciones de vidrio de base basáltica (sistema  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ) también ha sido habitual desde las últimas décadas (Keyworth y Rogers, 1962; Lofgren, 1983), dando lugar a cristales muy pequeños precipitados en la matriz vítrea de basalto en estos casos. Incluso los residuos que contienen este óxido, han demostrado que cuando se incluyen en matrices vítreas favorecen enormemente la nucleación y el crecimiento de cristales en una amplia gama de composiciones (Ballesteros y Rincón, 2011; Rawlings y col., 2006; Karamanov y col., 1999; Rezvani y col., 2005; Omar y col., 1991). No sólo mejora este óxido la cristalización en volumen, sino que además favorece la cristalización superficial en materiales vitro-cerámicos sinterizados. Por lo tanto, este óxido ha demostrado desde hace tiempo su capacidad para producir vitrocerámicos con buenas propiedades y rendimiento para una amplia gama de aplicaciones (Murali Krishna y col., 2007).

### 3.4.2. Objetivo

El objetivo de este trabajo ha sido investigar varias adiciones de  $Cr_2O_3$  (0,05-1% mol) para el proceso de cristalización de un vidrio de  $26Li_2O.74SiO_2$  y seguir la evolución de las fases cristalinas por difracción de rayos X (DRX) y la microestructura por microscopía electrónica de transmisión (TEM) con la técnica de réplicas de carbón. Los resultados se discuten de acuerdo con el diagrama de equilibrio de fases  $Li_2O-Cr_2O_3-SiO_2$  y mediante la visualización también el efecto de la separación de fases a partir de tales adiciones.

### 3.4.3. Materiales y métodos

La composición de vidrio binario  $26\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.74\text{SiO}_2$  (% mol) se encuentra dentro de la cúpula de inmiscibilidad del sistema binario  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  y muy cerca de la composición eutéctica y estequiométrica del  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  en este sistema (Kracek, 1929; Zanotto, 1982). Esta composición, que realmente está muy próxima al  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  estequiométrico, se seleccionó para la evaluación de la adición óptima de dicho óxido, ya que es conocido desde hace tiempo que por lo general es difícil de diluir o “digerir” en la masa fundida original (Fernández-Navarro, 2003). De acuerdo con resultados anteriores (Rincón, 1981), en que se investigó la composición aquí elegida, la misma está dentro de la cúpula de la separación de fases de inmiscibilidad metaestable líquido-líquido (Soares y col., 2003).

La fusión se realizó a  $1350^\circ\text{C}$  durante 3 horas en un crisol de platino y un horno eléctrico superkhantal con  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  como precursor de  $\text{Li}_2\text{O}$  y sílice pura. Las adiciones de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  fueron: 0,05, 0,10, 0,30, 0,60 y 1,00 (% mol), dando lugar a cinco vidrios respectivos de partida (originales o “madre”). La **Tabla 49** denomina a estas composiciones con las siglas: 05, 1, 3, 6, y 10 y en dicha Tabla se muestra además el % en peso de cada componente. Estos vidrios originales conteniendo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  se moldearon en barras prismáticas, que se cortaron en cubos ( $10\times 10\times 10\text{ mm}^3$ ), que después fueron sometidos a tratamientos térmicos a intervalos  $450-700^\circ\text{C}$  para promover la nucleación y crecimiento de cristales con varios tiempos de calentamiento.

**Tabla 49. Composiciones originales (% peso) y aspecto de los vidrios de silicato de litio con adiciones de óxido de cromo**

Vidrio	Color	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$
05	Verde transparente	14,92	84,93	0,15
1	Verde transparente	14,90	84,81	0,29
3	Verde transparente	14,81	84,32	0,87
6	Verde opal	14,68	83,59	1,73
10	Verde opaco	14,51	82,63	2,86

Después del análisis químico de los vidrios finales, se comprobó que ambos óxidos de litio y cromo se volatilizan en porcentajes del 10,5% en peso en el caso del vidrio 05 y 11,6% en peso de  $\text{Li}_2\text{O}$  13,8% en peso de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en el caso del vidrio denominado 3 en dicha Tabla.

Las curvas de cristalización totales, que en este caso incluyen las velocidades de nucleación y crecimiento de cristales, se determinaron mediante las intensidades relativas de difracción de rayos X de polvo de muestras de vidrio después de ser tratados térmicamente (línea de difracción máxima del disilicato de litio = 0,540 nm), que corresponden la familia de planos de Miller (110) en el caso de la estructura cristalina del disilicato de litio  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Si}_2\text{O}_5$  (fichas de DRX: JCPDS 72-0102 y 40-0376) (Liebau, 1961a, 1961b).

#### 3.4.4. Resultados y discusión

De acuerdo con los resultados de los análisis mineralógicos llevados a cabo por DRX en los materiales vitro-cerámicos obtenidos por tratamientos térmicos, la principal fase cristalina es el disilicato de litio ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Simultáneamente con esta fase, se forman las fases de la sílice: tridimita y cristobalita en los vidrios que contienen más del 0,3% mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . En las composiciones entre el 0,6 y el 1% de óxido de cromo, se forma o cristaliza un cromato de litio ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ), que incluso aparece ya en el vidrio original con mayor contenido en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . El vidrio con 1,0% mol da lugar a cristales de espinela de cromo de forma cúbica precipitados en la matriz vítrea y que incluso se “arrastran” como tales en la preparación de la réplica al quedarse prácticamente pegados a la película de carbón como suele ocurrir en las denominadas “réplicas de extracción” (Rincón y col., 1989). De hecho, estos cristallitos cúbicos deben corresponden al óxido de cromo que no se ha logrado disolver en el fundido de disilicato de litio (Rincón, 1981). Así pues sólo en los vidrios con menor contenido de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  actúa este óxido como verdadero agente nucleante de la cristalización del disilicato, ya que el contenido de esta fase de disilicato aumenta en sentido inverso al de la cantidad de nucleante añadido. Al aumentar la cantidad de este aditivo se produce una notable disminución de la cristalización del disilicato de litio, favoreciendo al mismo tiempo la precipitación de fases cristalinas de la sílice (cristobalita y tridimita) incluso a menores temperaturas de tratamiento térmico. En todos los casos y de acuerdo con el diagrama de equilibrio de fases determinado por Izquierdo y West (1980) (**Figura 54**) se forma cromato de litio y aunque no identificados, es muy posible la formación de silito cromatos de litio (**Tabla 50**).

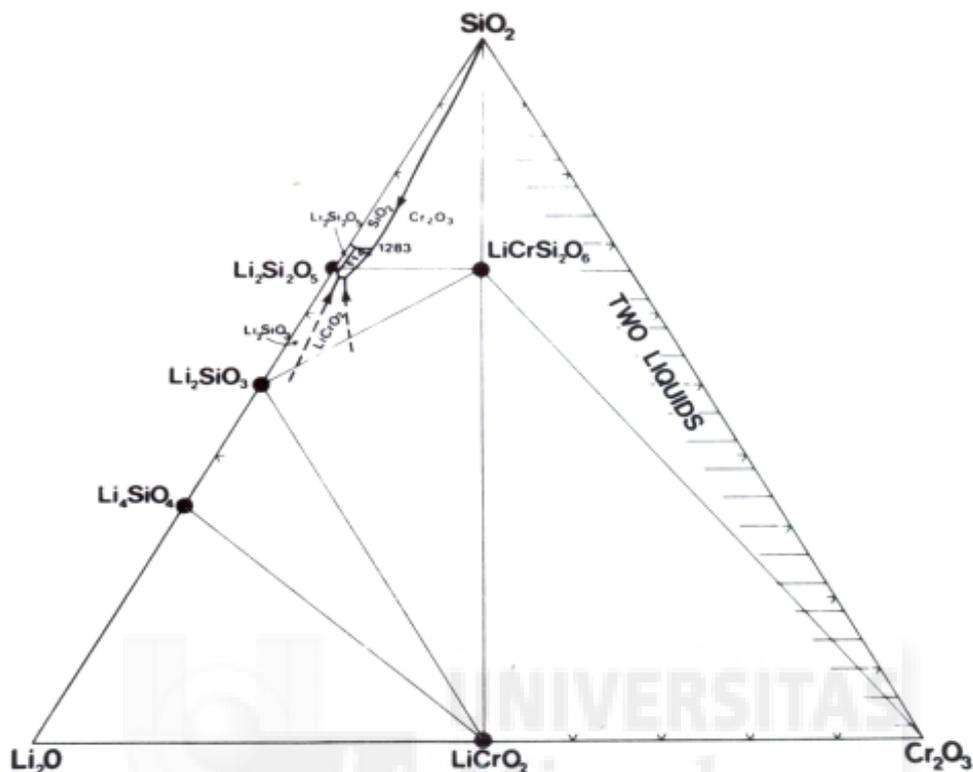


Figura 54. Fases cristalinas obtenidas a partir del vidrio original de  $26\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.74\text{SiO}_2$  (mol %) D =  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ , T = tridimita, C = cristobalita (Izquierdo y West, 1980)

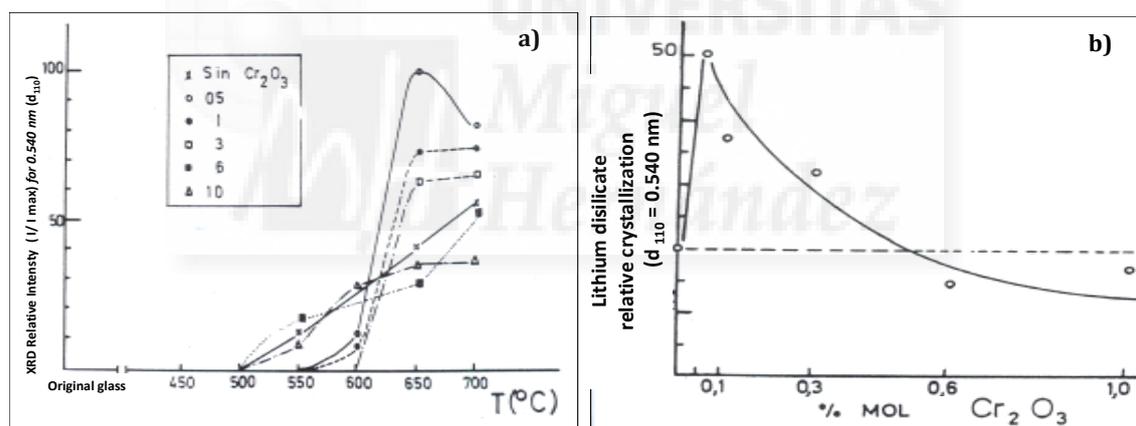
Tabla 50. Fases cristalinas obtenidas a partir del vidrio original de  $26\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.74\text{SiO}_2$  (% mol). D =  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ , T = tridimita, C = cristobalita

	05	1	3	6	10
original	-	-	-	$\text{Li}_2\text{CrO}_4 + \text{T} + \text{C}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{T}$
450	-	-	D<<<	$\text{Li}_2\text{CrO}_4 + \text{T} + \text{C}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{T}$
550	-	-	D<	D	D
650	D>>>	D>>	D>	D	D

Se trataría de acuerdo con dicho diagrama de la posibilidad de formarse una “espodumena de cromo” tipo 1:1:4, aunque con la investigación hasta aquí realizada no se ha identificado su formación. A este respecto conviene comentar que este diagrama no se ha completado todo “su mapa” a pesar de que ya se publicó hace tiempo en 1980 (Izquierdo y West, 1980),

no conociéndose publicaciones posteriores que aporten más datos sobre las zonas del mismo en que el óxido de cromo aumenta su concentración.

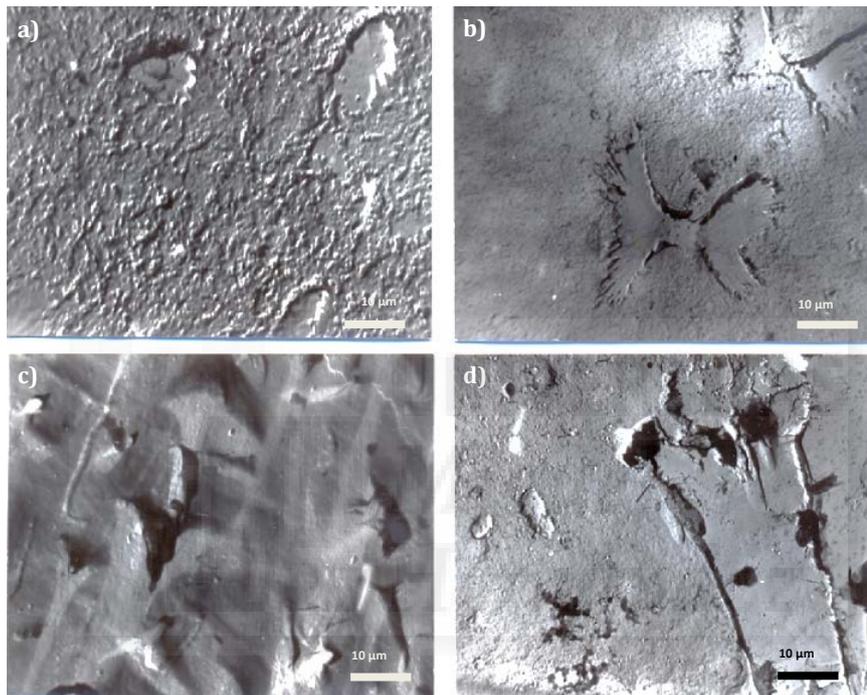
La **Figura 55a** muestra la cristalización relativa del disilicato de litio con el hábito más general que suelen tener las curvas de cristalización en la parte izquierda de dicha curva para los experimentos que se realizaron en este caso únicamente hasta los 700°C. El efecto de las sucesivas adiciones de óxido de cromo hasta la composición del 0,6% mol se puede ver claramente. Es evidente que la adición menor o mínima de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  da lugar a un máximo relativo en la curva de crecimiento de esta fase cristalina y con su máximo en los 650°C de tratamiento térmico. La **Figura 55b** representa la variación de máximo de cristalización a 650°C en función de la adición de óxido de cromo, con esta representación es aún más evidente que los contenidos de agente de nucleación más bajos favorecen aún más el crecimiento cristalino al menos en su fracción de volumen que es lo que permite detectar la técnica de DRX.



**Figura 55. a) Velocidades relativas de cristalización del disilicato de litio, b) máximo del crecimiento cristalino (vidrio  $26\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.74\text{SiO}_2$  con 0,05 al 1,00% mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )**

Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión (réplicas TEM de carbono) (**Figura 56**) confirman la presencia de separación de fases líquido-líquido en forma de gotitas dispersas en todos los vidrios aquí investigados antes y después del tratamiento térmico. Se observan mayores fracciones de volumen o concentración de gotas e incluso su tamaño para las composiciones con menor cantidad de óxido de cromo añadido (**Figura 57**). Los tamaños de las gotitas aumentan con la temperatura del tratamiento térmico, mientras que esta variación se reduce cuando se incrementa la adición de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . A temperaturas más

altas, el crecimiento de los cristales de disilicato de litio afecta a la fase vítrea residual, haciendo que la separación de fases disminuya (González y Rincón, 1986; Rincón y col., 1988). Las observaciones de TEM han confirmado, asimismo, la presencia simultánea de tridimita arborescente y de muy pequeños cristales opacos cúbicos (cuadrados en las micrografías de TEM) del óxido de cromo sin disolver en el vidrio y/o vitrocerámico que contiene la mayor proporción de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .



**Figura 56. Micrografías de TEM mostrando algunos aspectos de los vitrocerámicos finales a x5000 aumentos después de tratamientos térmicos de 2 horas: a) vidrio 05, 550°C; b) vidrio 05, 650°C; c) vidrio 1, 450°C y d) vidrio 6, 450°C**

### 3.4.5. Conclusión

Los resultados de la cristalización de un vidrio original en el sistema binario  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  con la composición no situada exactamente en la composición estequiométrica de  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , pero próxima a ella y dentro de la cúpula inmiscibilidad ( $26\text{Li}_2\text{O} \cdot 74\text{SiO}_2$ ) con adiciones de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entre el 0,05 y el 1,00 % mol, han demostrado que el disilicato de litio ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) es la fase cristalina principal en este tipo de composiciones vítreas. El crecimiento máximo de esta fase se alcanza con la adición inferior de óxido de cromo (0,05% mol) que actúa como agente de la nucleación cristalina con el máximo crecimiento de cristal para tratamientos de 650°C durante 2 horas. Por otra parte, la incorporación de este óxido en la red vítrea con

adiciones más elevadas del orden del 0,6% en mol no es totalmente posible. Los resultados han sido discutidos considerando las fases que se pueden formar en el diagrama aun parcialmente determinado del ternario de equilibrio  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Se ha detectado además por TEM-réplica que estos vidrios presentan una separación de fases amorfas que coexisten con las áreas de cristalización.

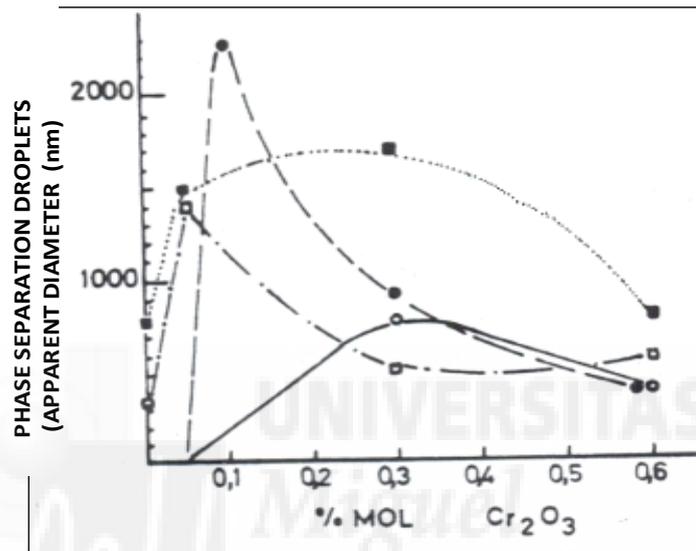


Figura 57. Diámetro medio de las gotas de inmiscibilidad con respecto a la adición de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a tratamientos térmicos de: 550°C (○ círculo abierto); 600°C (● círculo negro); 650°C (□ cuadrado abierto) y 700°C (■ cuadrado negro)



### 3.5. VITRIFICACIÓN DE UN SUELO URBANO CONTAMINADO POR CROMO (VI) CERCANO A UN ÁREA INDUSTRIAL Y URBANA

#### **Publicación 5**

#### **Autores (p.o.firma):**

S. Ballesteros , J.Ma. Rincón , B. Rincón-Mora , M.M. Jordán

#### **Título:**

Vitrification of urban soil contamination by hexavalent chromium

#### **Revista:**

Journal of Geochemical Exploration (2016) 174:132-139

doi: 10.1016/j.gexplo.2016.07.011

#### **3.5.1. Antecedentes**

En este artículo se describen las características, los mecanismos de formación y lixiviación de residuos sólidos tóxicos contaminados con  $\text{Cr}^{6+}$ . También, se propone un método propio de vitrificación para llevar a cabo la transformación del  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ , que permite lograr la inmovilización del  $\text{Cr}^{6+}$  de manera permanente. Mediante el uso de varias técnicas físico-químicas y microestructurales, tales como: DRX, ATD, MEC, /EDS, MEB-HIF, MET, así como Espectrofotometría de luz UV-visible y ensayos mecánicos, fue posible una completa caracterización de estos nuevos materiales vitrocerámicos, muy estables al medio ambiente y para sus aplicaciones en materiales de construcción. Estos vidrios de silicato dan lugar a materiales vitrocerámicos con elevada estabilidad química y mecánica en los que prácticamente todo el  $\text{Cr}^{6+}$  se reduce a  $\text{Cr}^{3+}$  en la red vítrea residual. Las pruebas de lixiviación en muestras estabilizadas por vitrificación han demostrado que la liberación de iones de la estructura de estos nuevos materiales fue prácticamente nula (0,022 mg/kg) respecto a la normativa ambiental vigente de 5 mg/kg tanto a nivel nacional como internacional. De los materiales vitrocerámicos obtenidos por vitrificación y cristalización controlada se presentan las propiedades mecánicas de resistencia a la flexión en cuatro puntos. El análisis estadístico por el método de Weibull ha permitido comprobar que los datos de resistencia a flexión corresponden a un módulo de Weibull de  $m = 5,7$ , dando un valor relativamente bajo, indicando que la rotura se debe a un número variable de tipos de grietas. Sin embargo, el resultado de la resistencia promedio de este material (258 MPa) se

puede considerarse como un valor relativamente alto comparado con los valores que presentan otros materiales cerámicos más tradicionales.

### **3.5.2. Introducción**

En México, como ocurre en numerosos países, existen lugares altamente contaminados con metales pesados. Hoy en día hay más de 75.000 toneladas de residuos sin tratar en forma de escorias y lodos con elevada concentración de cromo hexavalente,  $\text{Cr}^{6+}$ , los cuales se ubican en zonas densamente pobladas y muy próximas a la ciudad de México como ha sido descrito por Ballesteros y col. (2005, 2010), así como por Ballesteros (2014). Las sustancias tóxicas en estos residuos han representado por décadas una amenaza para la salud humana y para el ambiente. Se sabe desde hace tiempo que el  $\text{Cr}^{6+}$  es tóxico, cancerígeno, muy soluble en agua y altamente corrosivo (Ladrón de Guevara y Moya, 1995). Por tanto, su existencia y sus formas de tratamiento siguen siendo en la actualidad un desafío ambiental sin resolver. Las leyes ambientales a nivel mundial son cada vez más estrictas y la tendencia hacia el desarrollo sostenible conduce a investigar otras alternativas de almacenamiento estable y seguro de estos residuos para disminuir su impacto ambiental. A pesar de los grandes esfuerzos para detener la contaminación hacia el suelo y subsuelo, se ha comprobado que el confinamiento no resuelve de manera definitiva el riesgo potencial de liberación que por transporte o lixiviado representan esta clase de residuos.

Los residuos generados en las instalaciones industriales de fabricación de productos químicos de cromo, tal como el cromato sódico ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), representan serios problemas ambientales cuando no se almacenan adecuadamente. Aunque hoy en día existen técnicas hidrometalúrgicas de extracción del cromato muy eficientes, se siguen generando en su procesamiento residuos en forma de escorias o lodos altamente contaminantes por su contenido en cromo hexavalente (Ballesteros, 2014).

Los métodos tradicionales en la obtención de cromato de sodio a escala comercial, fueron en principio desarrollados para operar en hornos rotatorios abiertos y con una limitada eficiencia de producción. El residuo generado suele contener valores que sobrepasan el rango recomendado de 0,1 al 0,2% en peso de cromo hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ). El tratamiento para reducir esta especie química en una menos tóxica es difícil porque implica invertir recursos económicos sin tener, en la mayoría de los casos, opciones atractivas para la comercialización de nuevos productos. Así, en general, los sitios contaminados por estos

residuos o de confinamiento controlado son ahora la mayor fuente de contaminación por  $\text{Cr}^{6+}$  (Dinker y Kulkarni, 2015).

Los compuestos de cromato presentes en el residuo con  $\text{Cr}^{6+}$  se solubilizan con el paso del tiempo a concentraciones desde el 0,7 al 5% de  $\text{Cr}^{6+}$ , incluso después de realizar una extracción eficiente del cromato en el propio proceso. Este residuo después de varias décadas forma varios tipos de sales de cromo tales como cromato de calcio ( $\text{CaCrO}_4$ ), aluminocromato de calcio ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CrO}_4$ ), cromato de calcio tribásico ( $\text{Ca}(\text{CrO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y cromato férrico básico ( $\text{Fe}(\text{OH})\text{CrO}_4$ ), que son lentamente solubles en agua formando  $\text{Cr}^{6+}$  en los efluentes debido a las filtraciones de agua en el subsuelo (Ballesteros, 2014; Tinjum y col., 2008). De la misma manera, la migración de  $\text{Cr}^{6+}$  vía capilaridad y su concentración hacia la superficie en sitios de relleno o confinamiento es variable debido a la presencia de estas sales de cromo lentamente solubles y a los cambios en las condiciones meteorológicas, de manera que debido a estos fenómenos, las concentraciones a unos pocos centímetros de la superficie de la tierra, pueden variar desde partes por millón hasta niveles porcentuales peligrosos y que son muchas veces mayores que la concentración que hay en el mismo recinto de confinamiento. En estos sitios el enriquecimiento de cromatos en la superficie de subsuelo o áreas del confinamiento se evidencia a simple vista por la afloración de cromatos en forma de manchas de color amarillo-verdoso que se extienden hacia las paredes de las construcciones, instalaciones del confinamiento y alrededor de las áreas del procesado industrial (Meegoda y col., 2000; Ballesteros, 2014) (**Figura 58**).

Esta peligrosidad de los compuestos o efluentes conteniendo  $\text{Cr}^{6+}$  daña a la salud cuando excede los niveles de regulación ambiental establecidos en varios países del mundo. De acuerdo con el informe: "Sodium Dichromate. Listing Background Document for the Inorganic Chemical Listing Determination" de la Environmental Protection Agency norteamericana (USEPA, 1998), los residuos de cromato siempre se consideran peligrosos. En el caso concreto del residuo de México que ha dado lugar a esta investigación, este residuo excede los límites del ensayo de toxicidad (Toxicity Characteristics Leaching Procedure, TCLP) establecido para el cromo (Romero y col., 2009). Generalmente, estos residuos antes de su confinamiento pasan por un proceso de neutralización en tanques que contienen solución de cloruro férrico como agente reductor para pasarlo de  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$ , que es un ion menos peligroso en los compuestos de cromo, haciéndolo precipitar por la adición de cal evitando así, que el residuo dañe al medio ambiente.



**Figura 58. Varios aspectos del suelo y zona contaminada por cromatos en Lechería y Tultitlán (México) (Ballesteros, 2014)**

Actualmente, existen dos posibles métodos de almacenamiento seguro y definitivo para los residuos de cromatos: a) Su apilamiento en terrenos o balsas controladas y b) en el mejor de los casos, su confinamiento en contenedores sellados. Estos métodos son la solución más simple y económica, pero aun así no son las más seguras desde el punto de vista de la protección ambiental a largo plazo. Dadas las regulaciones y condiciones actuales para el cuidado del medio ambiente, en materia de manejo y disposición, se emplea con mayor frecuencia el almacenamiento en contenedores y su posterior traslado a un confinamiento debidamente autorizado. Sin embargo, esta alternativa incluso sigue representando un gran riesgo de contaminación al subsuelo y a las aguas subterráneas (Palmer y Wittbrodt, 1991).

En el caso concreto de contaminación por residuos de cromato en la planta de “Cromatos de México”, en Tultitlán, nunca se tomaron las medidas adecuadas para el manejo de este tipo de residuos, en principio porque no se tenía una regulación ambiental bien definida durante la década de los 70 y 80 del pasado siglo y luego, porque se desconocían o se ignoraban los efectos que estos residuos causaban sobre la salud humana (Ladrón de Guevara y Moya, 1995).

Por otro lado, la recuperación del cromo contenido en estos residuos por intereses económicos, puede ser otro método que permita la minimización de estos residuos. En México, los sitios detectados con  $\text{Cr}^{6+}$  en el centro del país, contienen más de 75 mil toneladas; por tanto, es evidente que hay una gran necesidad de investigar y comprender esta problemática con el objeto de desarrollar un proceso de tratamiento adecuado a las necesidades actuales, no sólo para mejorar las condiciones ambientales, sino también por razones de tipo económico. Este residuo antes de su tratamiento contiene del 15 al 20% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0,3 a 1% de  $\text{Cr}^{6+}$  como cromato de sodio, pH de 8,7, 30% de humedad y 70% de sólidos sin materia volátil, con un cromo total al nivel de unos 109.000 mg/kg (10,9% en peso).

En este trabajo de investigación se han diseñado nuevos materiales de tipo vitrocerámico a partir de composiciones originales de vidrios obtenidos con otros aditivos de residuos minerales como se explica a continuación, generando por nucleación y cristalización controlada materiales con una elevada estabilidad, que incluyen internamente cristalizaciones de espinelas que “atrapan” o inmovilizan el cromo en su estructura. Igualmente lo hacen cristalizaciones de otras fases minerales como piroxeno y augita por sustituciones en la red cristalina del  $\text{Cr}^{6+}$  y de otros metales pesados que también están presentes en este tipo de residuos.

Los materiales vitrocerámicos finales que se obtienen presentan propiedades tecnológicas mejoradas en comparación a los materiales vítreos y cerámicos comerciales de uso común, son estables al medio ambiente y además pueden ser utilizados en la industria de la construcción en diversas aplicaciones, fundamentalmente como áridos y revestimientos de tipo “cerámico” por su similitud con otros materiales de construcción como la piedra natural o cerámicos convencionales.

Por consiguiente, en esta investigación se estudian y analizan las características y mecanismos de formación de los residuos de partida, proponiendo un proceso de vitrificación como tratamiento definitivo al problema de contaminación que implican los depósitos de este tipo de residuos. El proceso consiste en inertizar los residuos que contienen  $\text{Cr}^{6+}$  de la empresa “Cromatos de México S.A.”, que lleva abandonado más de tres décadas en el mismo lugar (Ballesteros, y col., 2009).

### **3.5.3. Materiales y métodos**

Se recolectaron tres muestras de 5 kg cada una para llevar a cabo el desarrollo experimental de esta investigación, a saber: Muestra 1, procedente de la tierra o suelo contaminado del área de la planta; otra Muestra 2, la más contaminada y que ha prevalecido por años en el confinamiento (escorias y lodos de bóvedas de almacenamiento “in situ”) y una tercera Muestra 3, menos tóxica que se obtuvo de fragmentos del hormigón de las paredes de los edificios del sitio contaminado (**Figura 58**). Todas las muestras son propiedad de “*Cromatos de México*” en la ciudad de Tultitlán, Estado de México. Así pues, la identificación de las muestras seleccionadas todas ellas contaminadas con cromo hexavalente han sido:

Muestra 1 → Suelo contaminado

Muestra 2 → Escoria de proceso

Muestra 3 → Residuos de demolición

En todos los casos se realizó el muestreo en afloramientos superficiales de cromato (muy evidente por la presencia de manchas muy dispersas de color amarillo y amarillo-verdoso), excepto en la extracción de la Muestra 2, que fue tomada a una profundidad de hasta 3 metros.

La caracterización química para las muestras se realiza con diversas técnicas de análisis: fluorescencia de rayos X (FRX), absorción atómica con plasma inducido (ICP) y determinación elemental de contenidos de C y S por combustión.

A partir de la composición química de estos residuos, se han diseñado y sintetizado vidrios de tipo silicato dentro del sistema de composición cuaternario:  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  siguiendo la metodología expuesta por Rincón y Romero desde la década de los 90 del pasado siglo en numerosas publicaciones: Rincón (2016) para todo tipo de residuos industriales y más para los residuos de lodo hidrometalúrgicos; así como para los residuos de cromo por Ballesteros y col. (2006) y Ballesteros y Rincón (2011). Como ya se ha indicado en la primera parte de revisión bibliográfica de este trabajo de tesis, la vitrificación seguida de tratamientos de cristalización de un producto vítreo original (tanto desde vidrios a granel o en masa y desde vidrios molidos o fritas) ha sido ampliamente propuesto en las últimas décadas para la inmovilización de desechos industriales e incluso para el reciclado de residuos como materia prima secundaria (Rincón y col., 1994a), a partir de cenizas (Hernández-Crespo y col., 2006) proponiendo esta tecnología para el reciclaje de cenizas en

gres porcelánico. De la misma manera, Aineto y col. (2006) hacen propuestas de síntesis de materiales cerámicos a partir de escorias procedentes de centrales eléctricas de gasificación. Para estas formulaciones ha sido necesario utilizar una grava feldespatico-dolomítica de sílice como aditivo para la formulación de vidrios de silicatos cálcicos y magnésicos para llegar a composiciones similares a la de las rocas basálticas naturales (Morse, 1994), ya que es bien conocido desde hace tiempo que son vidrios muy estables a largo plazo.

Las fases mineralógicas tanto en los residuos como de vidrios fundidos se analizaron mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), por el método de polvo, en un equipo Rigaku Modelo D máx 210, operando a 30kV y 16mA, utilizando radiación  $K\alpha$  del Cu ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ) con ángulo de incidencia de  $5^\circ$  para obtener información acerca de la estructura de los materiales policristalinos o amorfos analizados en este trabajo. Las características físicas de los residuos contaminados fueron analizadas por varios métodos a fin de determinar el tamaño de partícula, humedad, densidad, pH y fracción soluble en agua.

La prueba TCLP (Toxic Characteristics Leaching Procedure de la EPA, antes mencionada) se utilizó para evaluar la lixiviación de las sustancias tóxicas de los residuos (Strachan, 2001; Romero y col., 2009). En la evaluación preliminar de la prueba TCLP, a 5g de residuo se le adicionó 95,5 ml de agua destilada, con agitación magnética. Se determinó el pH siendo de un valor superior a 5. Se adicionó posteriormente 3,5 ml de HCl 1N, la solución fue calentada a  $50^\circ\text{C}$  y mantenida a esta temperatura durante 10 minutos. En la etapa de extracción definitiva se utilizaron 100g de muestra (por triplicado), se añadió en la relación 2:1, con la solución apropiada de TCLP y puesta en un recipiente de vidrio de laboratorio herméticamente sellado y puesto en rotación a 30 rpm durante un tiempo de 20 horas. Una vez terminado el ciclo de agitación, la solución se filtró con malla de fibra de vidrio para retirar los sólidos de la muestra, midiendo además el pH de la solución.

La prueba de toxicidad con agua destilada para muestras de los residuos M1, M2 y M3 y también en el caso de los vidrios fundidos se realizó siguiendo la norma ASTM D 3987-12 a fin de conocer el comportamiento de lixiviación en ambos tipos de muestras antes y después de la vitrificación. Así, 70 g de muestra fueron adicionados a 1400 ml de agua destilada y agitados continuamente por 18 horas a  $23^\circ\text{C}$ . Las mezclas se filtraron con un dispositivo de filtrado al vacío y después se determinó el pH de la solución. Las concentraciones de  $\text{Cr}^{6+}$  de los lixiviados obtenidos, a partir del extracto TCLP y ASTM D 3987-12, se obtuvieron mediante un colorímetro en el ultravioleta (UV) tal y como establece dicha norma.

El método de inmovilización/vitrificación de residuos con cromo hexavalente a escala laboratorio se ha realizado en crisoles de grafito con las mezclas de residuos y aditivo en un horno eléctrico vertical (modelo SWEDISH AB pob 505) de alta temperatura (1600°C), equipado con un controlador de temperatura modelo EURO THERM 818P4. En la muestra M2, se agregó un aditivo de grava de sílice de tipo feldespática-dolomítica, para compensar en la formulación del vidrio el bajo contenido en sílice de este tipo de residuo. La cantidad de mezclas sometidas a calentamiento progresivo hasta fusión a 1400°C fue de unos 500g en cada crisol. Posteriormente, se procedió al enfriamiento lento, dentro del horno, para eliminar tensiones de rotura causadas por el cambio brusco de temperatura que ocasiona al colar el fundido al aire, y que como es bien conocido (Turkdogan, 1983; Vicente-Mingarro y col., 1992a) son habituales en el proceso de enfriamiento después del vertido de la masa fundida. Se obtuvieron discos de material vitro-cerámico de un diámetro de 120 mm por 12 mm de espesor (**Tabla 51**). Otra serie de muestras fundidas de las formulaciones correspondientes M1, M2 y M3, fueron enfriadas directamente en agua como en los procesos de obtención de fritas para vidriados, provocando un temple severo y quedando en forma de esquirlas o agujas de vidrio, que posteriormente fueron molidas en polvo para los análisis de DTA/TG.

**Tabla 51. Muestras tomadas en esta investigación y nuevos materiales vitrificados resultantes**

Muestra original contaminada con Cr <sup>6+</sup>	Formulación vidrios	Muestras vidrios (fritados)	Muestras vitro-cerámicos
M1 (suelo)	M1	V1	VC1
M2 (escoria)	M2+ M1 (suelo)+aditivo de grava feldespática	V2	VC2
M3 (hormigón RCD)	Molido como se recibió	V3	VC3

Para determinar morfología de fases presentes en los productos vitrificados y desvitrificados, se observaron por microscopía SEM con microanálisis EDS. La observación por SEM/EDS se realizó sobre muestras directamente embutidas en resina tipo “epoxi”, pulidas y metalizadas con oro en un equipo de vaporización por “sputtering” EMSCOPE y también por observación directa en fracturas frescas (Rincón, 1990b). La embutición en epoxi y su posterior pulido y metalización, es imprescindible para hacer conductoras las muestras y evitar efectos de carga durante su observación bajo el haz electrónico e incluso

para que los microanálisis en distintas zonas y fases de las muestras sean más precisos por dispersión de energías de Rayos X (EDS) (Rincón, 1990b). Se utilizaron diversos tipos de equipos: un SEM/EDS Jeol y un Philips XL-30 e incluso, en algunos casos, un Hitachi FESEM/EDS (Emisión de campo), trabajando todos ellos a 25 kV y con espectrómetros EDS de las firmas Oxford y Edax. Para el análisis de los espectros EDS, obtenidos tanto puntualmente como en ventanas de diferentes tamaños según el tamaño de las fases a analizar, se utilizaron programas de microanálisis semicuantitativo con patrones internos desarrollados por las firmas indicadas. Todos estos programas de cálculo se basan en los métodos de corrección de número atómico (Z), absorción (A) y fluorescencia (F) (Hren y col., 1979), conocidas como correcciones ZAF.

Los métodos térmicos analíticos aquí utilizados (DTA/TG) permitieron conocer las reacciones exo- y endotérmicas que corresponden a las transformaciones de fases que tienen lugar en los vidrios originales en su calentamiento a elevadas temperaturas. Permiten igualmente determinar de manera aproximada la temperatura de transformación vítrea ( $T_g$ ), las recristalizaciones y los fenómenos de fusión.

Las propiedades de resistencia mecánica que se incluyen en el ANEXO de comentarios de este artículo (aunque no se incluyeron en el mismo, ya que en estos momentos son objeto de otro artículo que se remitirá próximamente a publicación) fueron determinadas mediante ensayos de resistencia a flexión en los materiales vítreos y vitro-cerámicos aquí investigados, con ensayos a tres y cuatro puntos de apoyo después de un rectificado de precisión de las probetas y obteniéndose además los datos de resistencia mecánica por ensayos de indentación con puntas de diamante (Microdurómetro Matsuzawa MHT 2, con carga máxima de 1kg) y tiempo de aplicación de la carga durante 10s.

#### **3.5.4. Resultados y discusión**

En la **Tabla 52**, se presentan los análisis químicos de los compuestos, elementos mayoritarios, minoritarios y residuales presentes en los residuos. Las composiciones de los residuos en M1 y M3 indicaron un porcentaje de 42,82 y 40,69 (% peso) de  $\text{SiO}_2$  lo que sugiere que estos residuos pueden ser en principio procesados directamente por vitrificación y obtener los correspondientes vidrios. En cambio, para la muestra M2 el contenido de  $\text{SiO}_2$  fue de 18,97% peso, lo que corresponde a un valor bajo para formar una red de vidrio de silicato, por lo que ha sido necesario agregar un aditivo de grava que a su

vez es un residuo de sílice con un elevado contenido en óxidos de hierro y relativo contenido de CaO, MgO y Na<sub>2</sub>O. Esta adición permite ajustar la composición en sílice del residuo antes de fundirlo y convertirlo en un producto vitrificado.

**Tabla 52. Análisis químico de los residuos conteniendo cromo para su posterior vitrificación**

Componente (% peso)	Muestra 1 suelo contaminado	Muestra 2 escoria de proceso	Muestra 3 residuo de demolición	Residuos de grava de sílice (aditivo)
SiO <sub>2</sub>	42,82	18,97	40,69	<b>66,42</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,80	11,87	11,86	7,21
Fe total (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5,42	16,86	4,45	<b>11,69</b>
CaO	16,74	24,37	26,27	<b>7,18</b>
MgO	2,08	8,00	1,95	<b>2,92</b>
TiO <sub>2</sub>	0,53	0,59	0,30	-
Na <sub>2</sub> O	13,28	9,23	8,89	<b>3,24</b>
K <sub>2</sub> O	2,21	1,00	2,12	1,18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,24	0,20	0,16	-
C	2,38	4,10	2,82	-
S	-	-	0,17	-
Cr total (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1,39	4,58	0,33	0,01
MnO	-	0,24	-	0,12
NiO	-	-	-	0,023
ZnO	0,12	-	-	-
Totales:	100	100	100	100

Los porcentajes de cromo en las muestras M1 y M3 podrían ser referencia de cromo hexavalente, dado que la naturaleza de estas muestras es producto de los cromatos lixiviados con el paso del tiempo produciendo contaminación en las áreas circundantes a la

industria considerada. Por lo contrario, la muestra M2, aunque para simplificar se la ha denominado con el término genérico de “escoria”, corresponde a una mezcla de residuos de escoria con alto contenido en  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y el cromato que se ha lixiviado progresivamente a través del tiempo.

#### Caracterización mineralógica de los residuos y los productos vitrificados

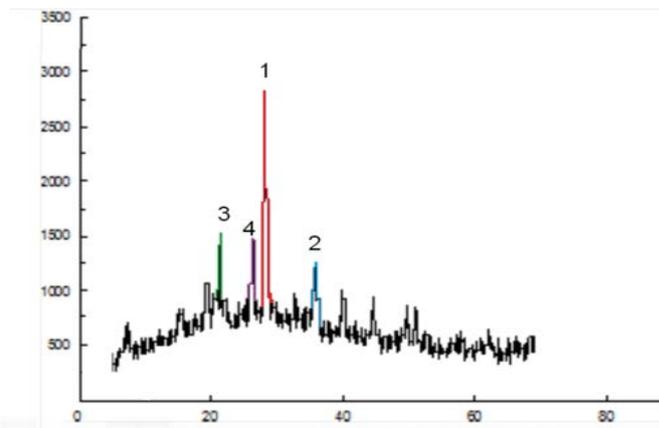
Los análisis promedio de los vidrios V1, V2 y V3 se recogen en la **Tabla 53**, pero incluyendo únicamente los elementos mayoritarios expresados en óxidos, con vistas a su localización relativa en un diagrama ternario tipo Ginsberg.

**Tabla 53. Óxidos de los ocho elementos mayoritarios normalizados a 100, que componen los vidrios de partida V1, V2 y V3 formulados a partir de las muestras M1, M2 y M3 respectivamente**

Componentes (% peso)	Vidrios		
	V1	V2	V3
$\text{SiO}_2$	57,20	50,10	57,49
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,80	16,40	12,75
$\text{Fe}_{\text{total}} (\text{Fe}_2\text{O}_3)$	8,35	8,27	5,48
$\text{Cr}_{\text{total}} (\text{Cr}_2\text{O}_3)$	1,74	2,62	1,59
CaO	10,24	12,02	14,98
MgO	3,01	6,29	2,02
$\text{Na}_2\text{O}$	3,38	3,18	4,32
$\text{K}_2\text{O}$	1,22	1,13	1,37

No fue posible detectar la presencia de cromatos ya que se forman aleatoriamente en la superficie de las muestras consideradas en esta investigación, que al ser molidas para realizar la DRX en polvo quedan diluidos por debajo de la resolución analítica de este método y por tanto no pudieron ser detectados mediante esta técnica. Sin embargo, en la muestra M2 (escoria de proceso) se detectaron cromatos en forma de una espinela compleja

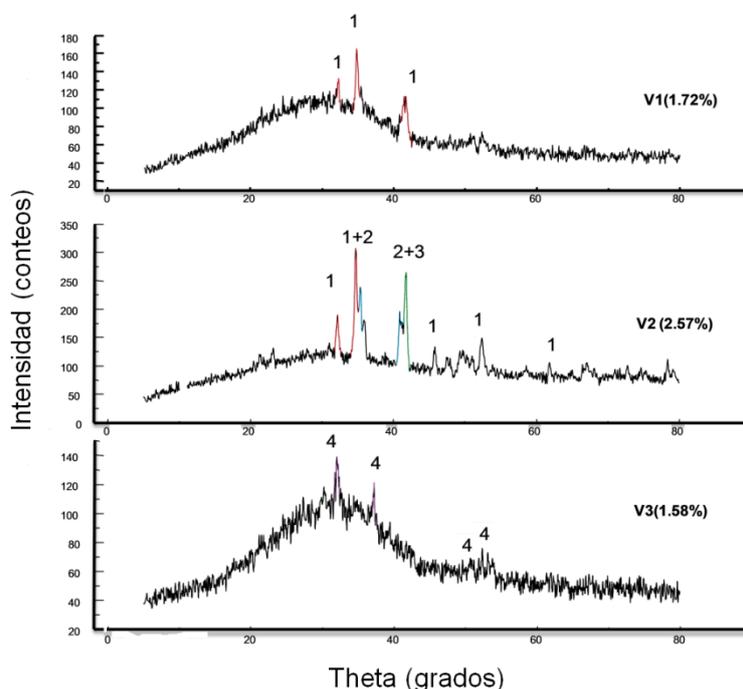
de varios elementos,  $(\text{Mg, Fe, Mn, Cr})_3\text{O}_4$ . Además se ha identificado la presencia de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), una fase feldespática tipo albita,  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  y algo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , que puede ser una contaminación de la escoria por  $\text{CaO}$  que se ha hidratado posteriormente (**Figura 59**).



**Figura 59.** Difractograma de la muestra M2 (escoria de proceso con cromo hexavalente). 1: espinel de cromo, 2: hematita, 3: albita, 4: gehlenita

En el caso de los diagramas de DRX de los vidrios obtenidos, que se muestran en la **Figura 60**, se han detectado en el vitrificado V1 cristalizaciones del piroxeno augita ( $\text{CaMgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ). Al aumentar el contenido de óxidos de cromo, en el caso del vidrio V2, se precipita o cristaliza una espínela,  $(\text{Mg, Fe})(\text{Fe, Al, Cr})_2\text{O}_4$ , junto con la fase piroxénica, formándose además una fase de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Así pues, estos materiales o productos vitrificados que se han dejado enfriar lentamente en el horno, son en realidad productos vitro-cerámicos de tipo petrúrgico con cristalizaciones parciales y una gran fracción de volumen de vidrio residual como indican los fondos tan intensos que se observan en estos difractogramas. Por otro lado, en el producto vitrificado o vitro-cerámico V3 se forma fundamentalmente una fase de silicato cálcico (wollastonita) y no se detectan espínelas de cromo por estar en este caso muy diluidas en el hormigón del residuo RCD a que corresponde el residuo original y que aporta un elevado contenido en calcio proveniente de la fase cementicia.



**Figura 60. Difracción de rayos X para muestras de vitrificado con diferentes porcentajes de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  expresados en % peso (sin normalizar a 100 en esta Figura, aunque se dan normalizados en la Tabla 53 anterior). 1: espinela de cromo, 2: hematita, 3: albita-anortita, 4: wollastonita**

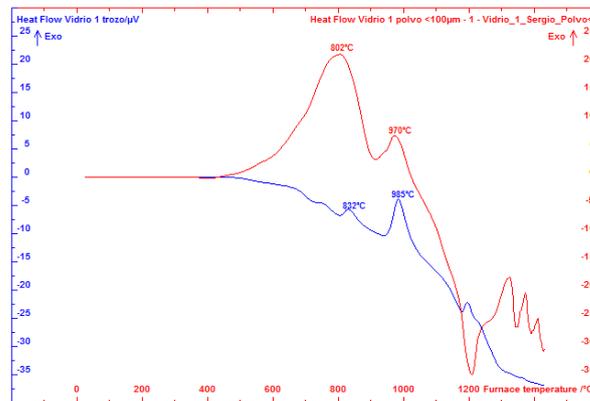
#### Análisis Térmico DTA/TG en vidrios en polvo obtenidos por fritado

En la **Figura 61** se observa el pico de la muestra en polvo (curva en rojo) indicando que la nucleación es mayor cuando el vidrio tiene mayor superficie, dadas las características de la muestra y que su efecto es espontáneo definiendo un primer pico a 802°C. En cambio, en la muestra en gránulos de vidrio se comportó de tal forma que se requiere un tiempo más prolongado para alcanzar la cristalización y crecimiento de los cristales, formando el primer pico de cristalización a los 832°C.

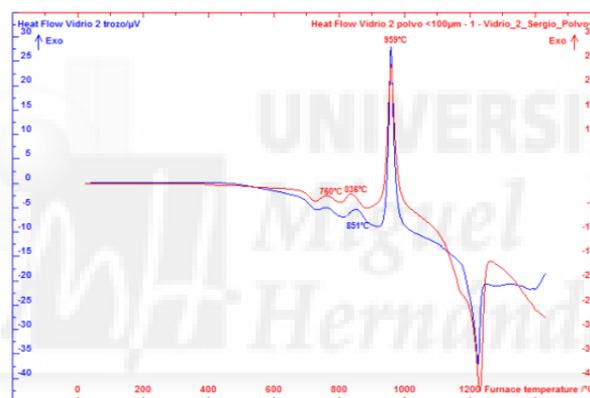
Nótese además que este vidrio (V2), tanto en la muestra en polvo como en la muestra en gránulos, se comporta de una manera muy similar. Se observa una alta tendencia a la cristalización, indistintamente de que la muestra sea pulverizada o en masa, siendo el que presenta mayor tendencia a la cristalización de los vidrios aquí formulados.

Lo anterior, quiere decir que la tendencia a la cristalización está fuertemente influida por la presencia de agentes nucleantes como parte de la materia prima original hasta la formación de la matriz vítrea obtenida. Por lo tanto, la cristalización de este vidrio es en volumen, lo cual quiere decir que los agentes nucleantes, presentes en la muestra, como el cromo y el

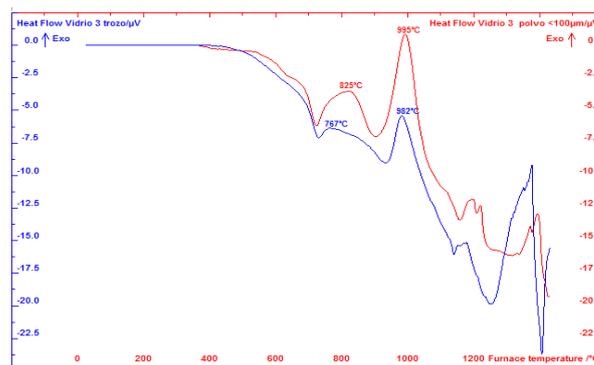
hierro, están en cantidades suficientes para ser capaces de promover la cristalización en este material vítreo obtenido de residuos ricos en cromo y hierro.



V1 fritado: mezcla de suelo + grava



V2 fritado: mezcla escoria + suelo + grava



V3 fritado: mezcla de RCD

Figura 61. Comportamiento térmico ATD para muestras de vidrios V1, V2 y V3 fritado (en polvo en color rojo y en gránulos vítreos en color azul)

Para el caso del comportamiento del vidrio (V3), con las mismas condiciones experimentales utilizadas en el ensayo ATD de los vidrios V1 y V2, ha dado como resultado un comportamiento muy parecido a las muestras del vidrio V1 en el que la nucleación y cristalización predominante es la del pico de la muestra en polvo, la cual tiende a cristalizar en superficie más que en volumen (Ballesteros y col., 2009; Ballesteros, 2014).

#### Observaciones SEM y microanálisis EDS de fases en los vitrificados

La distribución o textura de las fases presenta diversas formas distribuidas en el material vitrificado, pero con un tapiz de cristalizaciones entre las que quedan pequeños recintos de fase vítrea residual. El propio enfriamiento, que tiene lugar a velocidad muy lenta, produce esta textura de cristalizaciones con formas alargadas ya que el proceso dispone de tiempo suficiente para que avance la cristalización hasta que cubre prácticamente casi toda la masa vítrea.

En las muestras de vidrio, que fueron enfriadas dentro del horno, hay formación de varias fases cristalinas tal y como se ha comprobado ya por DRX. Las fases de espinela de hierro y magnesio (Mg, Fe)  $(\text{Fe, Al, Cr})_2\text{O}_4$ , enriquecida en Cr y de tipo equiaxial, es una fase que por SEM a elevados aumentos se observa dispersa en toda la microestructura y aunque no es mayoritaria, muestra un porcentaje en peso de hasta un 65,78% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en los microanálisis puntuales llevados a cabo por EDS (tabla 1 en **Figura 62**).

Otras fases encontradas en forma de cristales muy pequeños, con contraste blanco cuando se observan en modo SEM de electrones retrodispersados (*backscattered BSE*), corresponden a la fase metálica en forma de microsferas de Fe-Cr, que se forman en este material como consecuencia de reacciones óxido reducción (red-ox) durante el proceso de vitrificación. Los cristales en forma de cruz (cuyo microanálisis se muestra en la tabla insertada en dicha **Figura 63**) tienen una composición de un piroxeno enriquecido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  por lo que puede bien tratarse de una augita. La composición de este tipo de cristalizaciones es muy estable y no varía de unos cristales a otros, siendo pues similar a la composición estequiométrica de una augita ( $\text{CaMgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ). Alrededor de estas cristalizaciones hay otras que forman como un entramado o “encaje de plumas”. Se trata por su análisis de cristales de diópsido ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), ya que el contenido en alúmina se reduce respecto a las cristalizaciones anteriores de augita. También en este tipo de cristales la composición no varía mucho de unos a otros en el campo de observación.

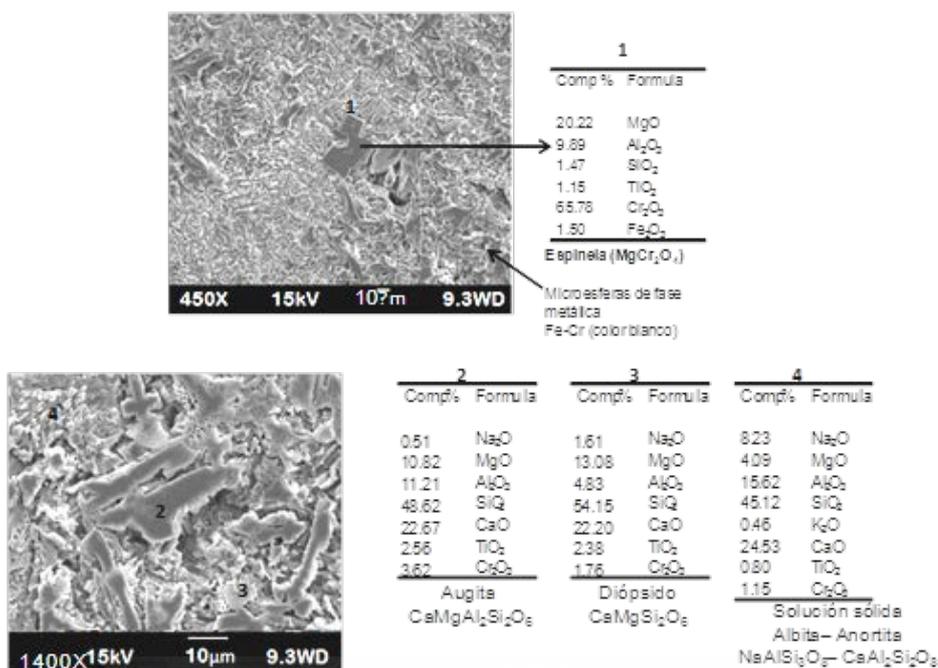


Figura 62. Micrografías de electrones secundarios del vitrocerámico VC2 para aumentos de x450 y x1400 (superficie de observación atacada con HF 5% 19s), (Comp % peso)

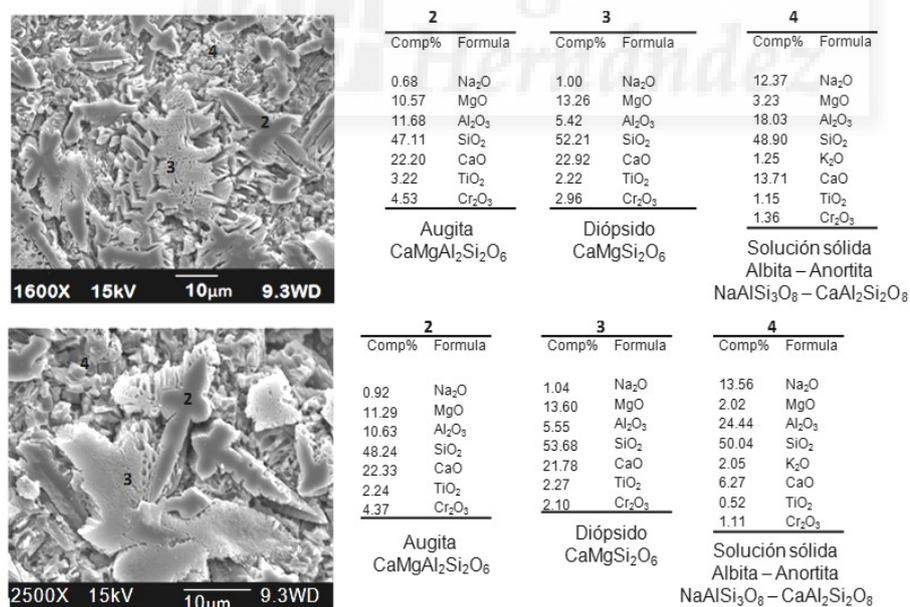


Figura 63. Micrografías de electrones secundarios del vitrocerámico VC2 a aumentos de x1600 y x2500 obtenidas por SEM (ataque con HF 5% v/v durante 19s), (Comp % peso)

Hay, además, una matriz cristalina con cristales de menor tamaño. La composición de esta fase sin embargo, respecto a las anteriores cristalizaciones, varía de unas zonas a otras. Debido a su contenido en Na y Ca, debe tratarse de una solución sólida entre los extremos del binario de composición: albita-anortita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), que se da muy a menudo en materiales vitro-cerámicos de tipo basáltico o diseñados composicionalmente en el sistema cuaternario  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Vicente-Mingarro y col., 1991). En otras zonas de observación que se recogen en la **Figura 62** se obtienen los mismos resultados en cuanto a microestructura y microanálisis de las fases de piroxenos (diópsido y augita) y de la solución sólida de tipo feldespático.

En cualquier caso y como conclusión, se ha comprobado que en las fases de augita, diópsido y albita-anortita, existe un porcentaje bajo de óxidos de cromo, estando limitado hasta un 3% como máximo, mientras que la mayor parte del cromo se aloja en la fase de espinela. Este hecho se puede ver claramente en la micrografía mostrada en la **Figura 64** con los correspondientes espectro EDS de cada zona analizada, ya que estos espectros visualizan perfectamente cómo el Cr y Fe crecen en la fase espinela (cristales poligonales más o menos porosos que muestran un elevado contraste blanco en la micrografía y marcado con el nº 1); mientras que en la fase vítrea residual apenas se observa el pico de emisión del Cr (etiquetada con el nº 2) y lo mismo ocurre en la fase acicular y dendrítica de piroxenos (etiquetada con el nº 3), en cuya fase cristalina aumenta el contenido en Mg debido a tratarse de un diópsido o piroxeno.

La **Tabla 54** muestra el promedio de los microanálisis puntuales realizados por SEM/EDS en las diversas fases cristalinas que se detectan en el material vitrocerámico de tipo petrúrgico VC2, que es el que más  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aloja en su composición. Así, se comprueba que la mayor parte del  $\text{Cr}^{6+}$  queda inmovilizado en la estructura cubica de la fase espinela (casi un 66%). Esta espinela incluye también en su estructura una proporción considerable de alúmina (casi un 10% en peso). Respecto a los piroxenos los hay de dos tipos: a) uno más diopsídico por su menor contenido en alúmina y otro más augítico que contiene mayor proporción relativa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y al mismo tiempo aloja más óxido de cromo en su composición. Los resultados obtenidos por Ballesteros y Rincón (2015) por TEM/EDS y las microdifracciones electrónicas han confirmado la presencia de las fases cristalinas aquí mencionadas.

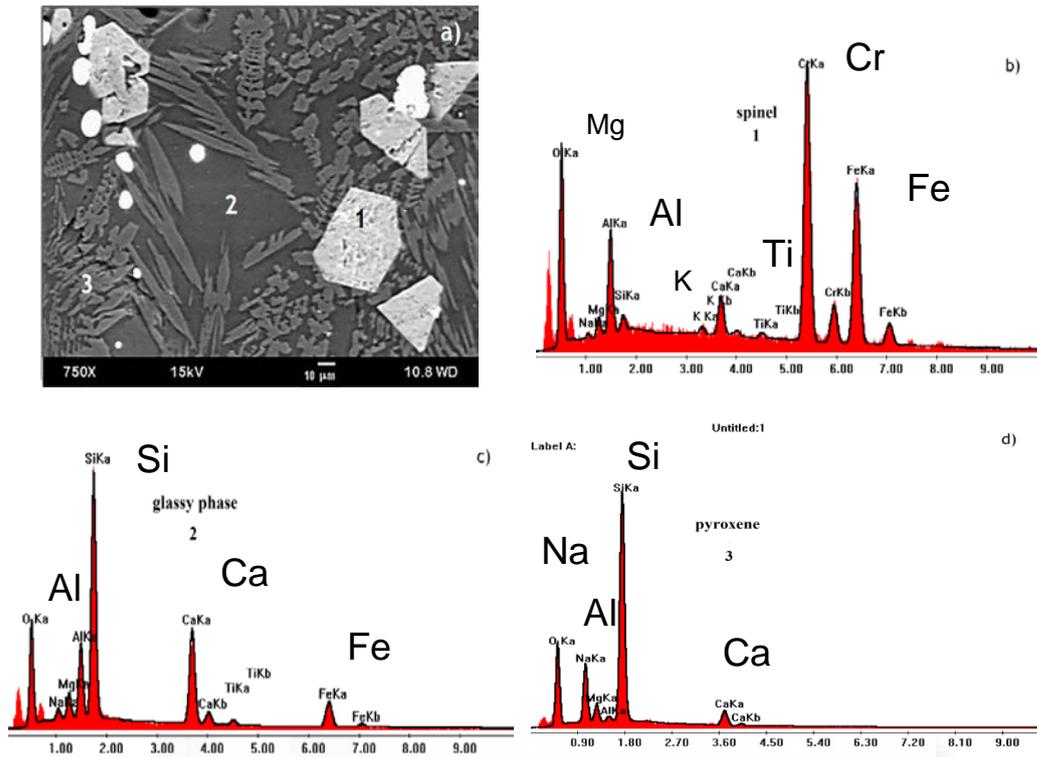


Figura 64. a) Micrografía de SEM obtenida en sección transversal del vitrocerámico VC2 obtenido a partir del vitrificado V2, mostrando varios tamaños y formas de cristalizaciones poligonales de espinelas junto con otros aciculares y dendríticos de augita (piroxeno). Los análisis EDS mostrados en esta Figura corresponden a: b) cristal de espinela (etiquetado como n° 1); c) fase vítrea residual (etiquetada como n° 2) y d) cristalización acicular y dendrítica (etiquetada como n° 3)

Tabla 54. Microanálisis (SEM/EDS) promedio de todas las fases cristalinas obtenidas a partir de los vitrocerámicos procedentes de los vidrios originales V1, V2 y V3 (% peso)

Óxido	Diópsido (CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	Augita (Piroxeno) (CaMgAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	Albita-Anortita (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Espinela (MgAl)Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Na <sub>2</sub> O	1,21	0,70	11,38 (8,23-13,56)	-
MgO	13,32	10,89	3,11	20,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,26	11,17	19,36 (15,62-24,44)	9,89
SiO <sub>2</sub>	53,35	48,00	48,02	1,47
K <sub>2</sub> O	-	-	1,25	-
CaO	22,31	22,40	14,84 (6,27-24,53)	-
TiO <sub>2</sub>	2,27	2,67	0,82	1,15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	1,50
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,18	4,17	1,21	65,78

Dado que es de fundamental importancia conocer el grado de inertización de estos materiales vitrificados con elevados contenidos de cromo hexavalente con vistas a su posible aplicación como materiales de construcción, se presentan y discuten a continuación los resultados de las extracciones de cromo realizadas en dichos materiales sintéticos obtenidos por vitrificación.

#### Ensayos de lixiviación normalizados: TCLP y ASTM D 3987-12

En la **Tabla 55** se presentan los resultados de propiedades físico-químicas de los residuos aquí investigados. Estos dan lugar a soluciones con valores de pH alcalinos en el rango básico 10-11 cuando éstos lixivian en agua (Ballesteros, 2014). Este hecho es debido a la presencia de óxidos alcalinos y alcalinotérreos en este tipo de residuos. La fracción soluble en agua da valores del 27,1% peso en el caso de la muestra de suelo, baja a 23% peso en la escoria y de 10% peso en el caso del RCD. Estas concentraciones indican que, en las dos primeras muestras (M1 y M2) situadas dentro del recinto de la industria que genera esta contaminación por cromo, la presencia de sales solubles (fundamentalmente cromatos de sodio) es mayor, como era de esperar.

**Tabla 55. Propiedades físicas de muestras de residuos contaminados con cromo hexavalente de la empresa "Cromatos de México"**

Propiedad	Suelo contaminado M1	Escoria M2	Residuo demolición (RCD) M3
Tamaño de partícula (mm)	5	25	35
Humedad (% peso)	52	5	5
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1,21	1,22	1,20
pH	11	11	10
Fracción soluble en agua (% peso)	27,12	23	10

Los resultados de los extractos de los ensayos de lixiviación TCLP y ASTM D 3987-12, para los residuos aquí investigados, se muestran en la **Figura 65**. A la vista de estos resultados se

puede concluir que todos estos residuos se clasifican como “materiales peligrosos” de acuerdo con lo que marca la regulación EPA (TCLP y ASTM D 3987-12). Se encontró una diferencia en la concentración de cromo en la solución de agua destilada (Norma ASTM D 3987-12) comparándola con la concentración del mismo elemento en el extracto TCLP. Aun así, ésta es relativamente menor, dado que se utiliza un método de lixiviación más estandarizado (TCLP) capaz de aplicarse para diversas técnicas de análisis y la subsecuente determinación de las distintas especies, elementos y compuestos presentes en el extracto de lixiviación.

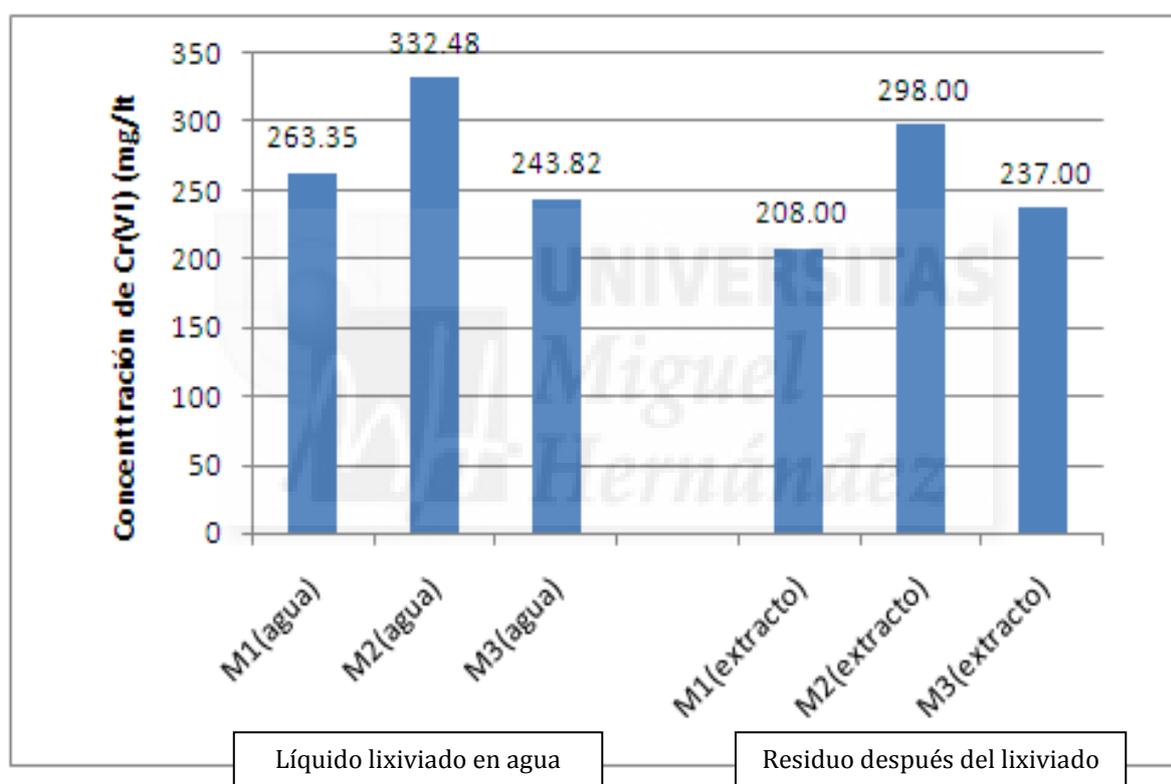


Figura 65. Concentraciones de Cr<sup>6+</sup> en agua destilada conforme las Normas ASTM D 3987-12 y TCLP para el extracto

Todos los lixiviados de las pruebas de ASTM D 3987-12 fueron soluciones básicas con pH en el rango de 9-11 y de un color amarillo. Para las de la prueba TCLP fueron soluciones ácidas con un color amarillo oscuro tenue. Además, se han llevado a cabo las mismas pruebas en los materiales vitrificados V1, V2 y V3, con objeto de determinar la concentración de Cr<sup>6+</sup> en los vidrios originales, materiales estabilizados por vitrificación y que en realidad son vitrocerámicos de tipo petrúrgico como acabamos de mencionar anteriormente. La

concentración de  $\text{Cr}^{6+}$  en los vidrios originales mediante las pruebas ASTM D 3987-12 y extracto TCLP, ha sido  $<0,026\text{mg/l}$  para los tres vidrios indicados.

Uno de los factores importantes y determinantes en el método de disolución utilizado ( $\text{NH}_4\text{HF}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y sales de Mohr's, en los vidrios desarrollados para la presente investigación, es el de preservar el estado de las valencias de cromo. El objeto de este tratamiento es evitar interferencias que promuevan reacciones red-ox entre el  $\text{Fe}^{2+}$  y el  $\text{Cr}^{6+}$ , como suele ocurrir en el análisis de vidrios convencionales sódico-cálcicos de uso doméstico (Fernández-Navarro, 2003). La naturaleza de los vitrificados que se han obtenido aquí a partir de un diseño composicional original, ha demostrado la existencia de espinelas de cromo y hierro con valencias en estado trivalente ( $\text{Cr}^{3+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ), evitando que se promuevan fenómenos red-ox que afecten a las lecturas reales en la determinación del cromo hexavalente de los materiales vitrificados.

#### Extracción de especies de $\text{Cr}^{3+}$ y $\text{Cr}^{6+}$ en muestras de vitrificado

En la **Tabla 56** se muestran los resultados de la determinación de cromo hexavalente y trivalente mediante la técnica de extracción aquí adaptada. El método colorimétrico para determinar  $\text{Cr}^{6+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  se llevó tal como lo marca la especificación, de manera que la disolución fue total, tanto en las muestras como en el standard comercial de referencia MCR BAM S0004, (National Bureau of Standards, NBS material vítreo de referencia). Lo anterior aseguró que las especies de cromo  $\text{Cr}^{6+}$  y  $\text{Cr}^{3+}$  estuvieran presentes en la solución resultante. El color característico de cromo hexavalente es un rosa intenso como se observó en las etapas de titulación de muestras.

#### **3.5.5. Conclusión**

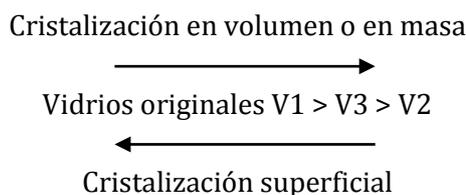
Un suelo contaminado con  $\text{Cr}^{6+}$  ha sido vitrificado formulando un vidrio de matriz basáltica que ha sido sometido posteriormente a un proceso de desvitrificación o cristalización controlada por enfriamiento lento al aire o de tipo petrúrgico. Las concentraciones de cromo hexavalente obtenidas en los vidrios/vitrocerámicos VC1, VC2, VC3 dan valores  $<0,022\text{mg/kg}$  que son inferiores al compararlos con el valor de  $5\text{mg/kg}$  que especifica la regulación mundial para residuos conteniendo  $\text{Cr}^{6+}$ .

**Tabla 56. Resultados de la determinación de cromo hexavalente y cromo total mediante espectrometría UV/VIS, vía húmeda y espectrometría ICP después del lixiviado de los productos vitrificados obtenidos a partir de suelos contaminados y áreas cercanas**

Muestras originales de áreas contaminadas	Producto vitrificado (vidrio)	Microestructura después de la desvitrificación	Cr <sup>6+</sup> (mg/kg)	Cr total (mg/kg)
M3 Residuo de demolición contaminado con Cr <sup>6+</sup>	V3	Wollastonita, anortita, espinela de cromo y fase vítrea residual	<0,022	11,095
M2 Escoria de proceso + suelo contaminado con Cr <sup>6+</sup> + grava de sílice	V2	Espinela de cromo, piroxeno (augita) y fase vítrea residual	<0,022	13,730
M1 Suelo contaminado con Cr <sup>6+</sup>	V1	Espinela de cromo, piroxeno (augita) y fase vítrea residual	<0,022	8,228
Vidrio comercial convencional	BAM-S004*	Fase vítrea en solución conteniendo Cr <sup>6+</sup>	448	463

\* (National Bureau of Standards, NBS material vítreo de referencia)

Mediante el análisis térmico diferencial (DTA/TG) ha sido posible precisar las temperaturas en que se forman las cristalizaciones que tienen lugar a partir de los vidrios originales (V1, V2 y V3), que han sido fundamentalmente de tipo piroxénico y augita, que se forman en el intervalo de 800-850°C. Cristalizan también espinelas de cromo y de hierro, que corresponden a los picos exotérmicos observados alrededor de los 950°C y que son las fases que fundamentalmente alojan el Cr<sup>6+</sup>, consiguiendo su inmovilización, ya que los ensayos de lixiviado siguiendo las normas de extracción de esta especie de cromo, han dado valores menores de lo está establecido en dichas normas y en las regulaciones ambientales. Se ha podido comprobar que el comportamiento térmico relativo entre este tipo de vidrios, que se han elaborado a partir de residuos de suelos contaminados con Cr<sup>6+</sup>, sigue la siguiente tendencia de aumento o crecimiento indicado por las flechas:



**ANEXO. Ensayos mecánicos a flexión**

(Se tratan de resultados que son un extracto de otros adicionales obtenidos también en este trabajo de tesis y que en estos momentos están pendientes de una publicación (Ballesteros y Rincón, 2017) en marcha para la revista del SCI: *Advances in Glass Technol. (ACS)*, de la Amer. Ceram. Soc, por lo que se incluyen en este capítulo como **Anexo** que complementa la información aquí expuesta)

La **Tabla 57** muestra los valores más característicos obtenidos en ensayo de resistencia mecánica a flexión por cuatro puntos del vitrocerámico VC2, recogándose además los resultados de flexión a tres puntos obtenidos previamente en el mismo material. Puede comprobarse que los valores del ensayo a cuatro puntos son notablemente superiores a los obtenidos con tres puntos de apoyo, como era de esperar, debido a la mejor distribución de tensiones que se logra en el caso del ensayo a cuatro puntos de apoyo en relación con los ensayos a tres puntos de apoyo.

**Tabla 57. Resistencia mecánica a flexión del material vitrificado VC2**

Resistencia a flexión (MPa)	Ensayo a 3 puntos	Ensayo a 4 puntos ( $\pm\sigma_s$ )
$\sigma_{\text{máx}}$	81	332
$\sigma_{\text{mín}}$	40	151
$\sigma_{\text{máx}} - \sigma_{\text{mín}}$	81 - 40	332 - 151
$\sigma_{\text{promedio}}$	67	258 $\pm$ 54
$\sigma_{\text{promedio optimizada}}$	74	266 $\pm$ 41
$\sigma$ característica de Weibull (1951) (Munz y Fett, 1999)	-	274

Con objeto de comparar estos valores con los de resistencia mecánica a flexión de materiales inorgánicos, tanto naturales (piedra natural) como artificiales, se dan en la **Tabla 58** los valores de resistencias a flexión a tres puntos de materiales vitrocerámicos convencionales,

comercializados y de un material de pavimento y revestimiento, como es el gres porcelánico (GP) que tiene actualmente una gran comercialización.

**Tabla 58. Resistencia a la flexión (tres puntos) (MPa) de varios materiales vítreos, vitrocerámicos y piedras naturales promediados de catálogos y referencias**

Material	Resistencia a la Flexión (MPa)
Vitroceraámicos convencionales	80-300
Neoparis ® (Vc sinterizado)	50
Gres porcelánico	50-60
Basaltos	300
Granitos	15
Mármoles	20
Vidrios convencionales	60-70
Vidrios especiales y tensionados	40-100

Puede verse en dicha **Tabla 58** que, comparando entre sí los valores de los ensayos de flexión a tres puntos, que el vitrocerámico VC2 aquí investigado presenta valores de resistencia mecánica similares e incluso algo superiores a los del gres porcelánico (GP) y también superiores al material vitrocerámico sinterizado de alta comercialización, como es el Neoparis®.

Como era de esperar por la constitución vitro-cristalina de los materiales obtenidos en esta investigación a partir de residuos conteniendo  $Cr^{6+}$ , este tipo de materiales dan lugar a mayores resistencias a flexión que materiales de piedra natural como son los granitos, mármoles e incluso otros materiales de tipo vitro-cerámico más convencionales.

Por último, en la **Tabla 59** se recogen los valores de las propiedades mecánicas obtenidas con el método de indentación, tanto con punta Vickers (de pirámide cuadrada de diamante) como con punta Knoop (de pirámide alargada de diamante)

**Tabla 59. Valores de la propiedades mecánicas en materiales vitrocerámicos obtenidos a partir del residuo de Cr(VI)**

Material	H <sub>v</sub> (GPa) ± 0,3	E (GPa) ± 5	K <sub>IC</sub> (MPa·m <sup>1/2</sup> ) ± 0,1	Índice (fragilidad mecánica) B (H <sub>v</sub> /K <sub>IC</sub> ) (μm <sup>-1/2</sup> )
TM	7,4	89	3,9	1,89
VC 1	6,2	64	3,0	2,06
VC 2	5,5	88	2,8	1,96
VC 3	6,0	61	0,8	7,50

Se incluye en dicha tabla las propiedades de un vitrocerámico TM obtenido en un trabajo previo de Ballesteros (2005), obtenido en la Planta Piloto de Ciateq (México) y de los vitrocerámicos del mismo tipo aquí investigados, VC1, VC2 y VC3. Los valores de estos ensayos de indentación están en rangos generalmente inferiores a los del TM. La microdureza Vickers presenta valores mayores que los de vidrios convencionales, así como el módulo de elasticidad. La tenacidad de fractura ( $K_{IC}$ ) se considera elevada para los vitrocerámicos VC2 y VC3 (hay que tener en cuenta que la  $K_{IC}$  de la mullita alcanza generalmente valores de 1,5 MPam<sup>1/2</sup> (Szymanski y Szymanski, 1989). En el caso del vitrocerámico VC3 el valor de la tenacidad es similar al de vidrios convencionales (Rincón y Capel, 1985). La consecuencia de este bajo valor hace que este vitrocerámico presente un índice de fragilidad mecánica ( $H_v/K_{IC}$ ) muy elevado en relación con los vitrocerámicos VC1 y VC2, que muestran índices B o de fragilidad comparables al del material anteriormente obtenido, al de otros materiales vitrocerámicos y al de materiales de pavimentos y revestimientos cerámicos (Romero y col., 2003; Rincón y col., 2005b).





## **4. CONCLUSIONES**



Tras la exposición, análisis y discusión de los resultados obtenidos en la presente memoria de Tesis Doctoral, se detallan, a continuación, las conclusiones obtenidas conforme a los objetivos planteados:

1. Se ha demostrado que a partir de varios residuos industriales conteniendo respectivamente como elementos diferenciadores tanto no-tóxicos (Li, Ca y Mn) como altamente tóxicos (Cr VI), es posible aplicar procesos industriales tanto de sinterización como de vitrificación para inertizar este tipo de residuos.
2. Simultáneamente se ha demostrado que es posible obtener productos con aplicaciones en agricultura como correctores de suelos (biosólidos) o en sistemas constructivos (plaquetas cerámicas y/o vitrocerámicas).

Respecto a los **BIOSÓLIDOS**, las conclusiones más importantes han sido:

3. Se aplica una metodología novedosa para la determinación de la conductividad eléctrica que por su alta reproductividad podría ser usada para otros tipos de biosólidos obtenidos a partir de residuos secos (pellets).
4. Los porcentajes elevados de materia orgánica favorecen la retención de los metales pesados analizados.
5. Los elementos Ni, Cr y Pb quedan asociados a la fase residual del suelo; mientras que el Cd se asocia fundamentalmente con los carbonatos. Los valores más elevados de Cd y Pb se encontraron en los pellets realizados a partir de lodos obtenidos en la zona intermedia (zona mesófila) de los apilamientos de lodos aquí ensayados

Respecto a los **MATERIALES CERÁMICOS RÚSTICOS por SINTERIZACIÓN**, las conclusiones más importantes han sido que:

6. A partir de cenizas de incineradora de RSU y residuos de serrerías de mármol (utilizando en concreto los generados en el área de Novelda, Alicante) ha sido viable

obtener materiales cerámicos tradicionales (tejas o plaquetas) para sistemas de la construcción.

7. La ceniza volante de RSU aquí investigada tiene una alta reactividad con los minerales de la arcilla y el cuarzo de la materia prima tradicionalmente usada para la producción de materiales cerámicos rústicos, facilitando la sinterización a menores temperaturas.
8. En este tipo de productos o materiales quedan inmovilizados los elementos pesados (principalmente el Cd) procedentes de las cenizas de RSU.
9. Aumenta la capacidad de absorción de agua de los productos rústicos obtenidos de manera lineal con la adición del residuo de ceniza volante; lo que permite definir una proporción óptima de adición para no superar los porcentajes exigidos por las normas según la funcionalidad de cada producto.
10. De la misma manera, la adición de ceniza volante de RSU implica un detrimento lineal de los valores de resistencia mecánica a la flexión, por lo que se puede también como en el caso anterior, definir una cantidad óptima de aditivo de residuo en función de las normas para cada tipo de producto (teja o bien plaqueta).

Respecto al DEPÓSITO de PLAYA de L'Arnela de una ESCORIA **VITRIFICADA CON ELEVADO CONTENIDO EN MANGANESO** las conclusiones más destacadas han sido que:

11. Se ha localizado y caracterizado un material no descrito previamente como depósito en la playa de l'Arnela, A Coruña, Galicia, (y "exótico" por ser ajeno al contexto geológico de dicha playa) en forma de guijarros más o menos poliédricos con fracturas concoideas y de color predominantemente verde oscuro.
12. Se concluye que es de origen no natural (antropogénico) y que sus características analíticas y mineralógicas corresponden a una escoria metalúrgica de origen no conocido y enriquecida en manganeso entre otros componentes.
13. La utilidad de esta investigación ha sido el determinar que el vertido en una playa no es el destino adecuado para un material de desecho o residuo industrial que debido a su elevado contenido en MnO tiene un "mayor valor añadido" como materia prima para la fabricación de vidrios, fritas y vitro-cerámicos con aplicaciones especiales.

14. Se trata de un material vítreo y/o vitro- o semi-cristalino en el que hay cristalitos precipitados de gehelenita, wollastonita, silicoaluminatos y de sulfuros de manganeso, que funde a temperaturas de unos 1400°C con una exolución previa de gases de sulfuro de hidrógeno.
15. El estudio del comportamiento térmico a elevada temperatura indica que sería una buena matriz para la producción de fritas y/o materiales vitrocerámicos con usos en la industria de pavimentos y revestimientos cerámicos, ya que las energías de activación de la cristalización tanto en el material vítreo como en el semi-cristalino no son muy elevadas.
16. En lámina delgada los vidrios obtenidos por fusión total de este depósito (escoria) son de color ámbar y el correspondiente espectro de absorción óptica presenta una ancha banda resultante del solapamiento de la banda del  $Mn^{2+}$  con la del  $S^{2-}$ ; con lo cual, se deduce que a pesar de la volatilización del azufre procedente de los sulfuros de la escoria, algo de azufre queda enlazado en la estructura de este tipo de vidrios.

Respecto al efecto nucleante del **ÓXIDO DE CROMO sobre un “vidrio modelo para materiales vitrocerámicos de LITIO”** formulado en el binario  $Li_2O-SiO_2$ , las conclusiones han sido que:

17. En un vidrio de composición muy próxima a la del disilicato de litio ( $Li_2O \cdot 2SiO_2$ ) situado dentro de la cúpula de inmiscibilidad del sistema  $Li_2O-SiO_2$  con adiciones del óxido de cromo ( $Cr_2O_3$ ) entre el 0,05 y el 1,00% mol, la fase cristalina principal es el disilicato de litio ( $Li_2O \cdot 2SiO_2$ ).
18. El crecimiento máximo de esta fase se alcanza con la adición inferior de óxido de cromo (0,05% mol) que actúa como agente de la nucleación del crecimiento cristalino con un máximo crecimiento de cristal para tratamientos de 650°C durante 2 horas.
19. La incorporación de este óxido en la red vítrea con adiciones más elevadas del orden del 0,6% mol no es totalmente posible, quedando cristalizaciones de forma cúbica de espinela de cromo embebidas en la matriz vítrea.

Respecto a la **VITRIFICACIÓN DE UN RESIDUO RICO EN Cr (VI)** las conclusiones más destacadas han sido:

20. Un suelo altamente contaminado con  $\text{Cr}^{6+}$  procedente de una zona industrial próxima a zonas urbanas, ha sido vitrificado formulando un vidrio de matriz basáltica que ha sido sometido posteriormente a un proceso de desvitrificación o cristalización controlada, que da lugar a materiales vitrocerámicos estables al medio ambiente.
21. Las concentraciones de cromo hexavalente obtenidas por lixiviado de los vidrios y vitrocerámicos dan valores  $< 0,022 \text{ mg/kg}$  que son inferiores al compararlos con el valor de  $5 \text{ mg/kg}$  que especifica la regulación mundial para residuos conteniendo  $\text{Cr}^{6+}$ .
22. Los ensayos térmicos realizados por DTA/TG en los vidrios de partida han permitido precisar las temperaturas en que se forman las cristalizaciones que tienen lugar a partir de los vidrios originales, siendo éstas de tipo piroxénico (augita) en el intervalo de  $800\text{-}850^\circ\text{C}$ .
23. Se forman también espinelas de cromo y de hierro, así como hematita, que corresponden a los picos exotérmicos observados alrededor de los  $950^\circ\text{C}$  y que es la fase que fundamentalmente aloja el  $\text{Cr}^{6+}$  consiguiendo su inmovilización.
24. Se ha podido comprobar que el comportamiento térmico relativo entre este tipo de vidrios , sigue la siguiente tendencia opuesta y relativa entre ellos, tanto para la cristalización en volumen como en superficie, a saber:

$$\begin{array}{c} \text{cristalización en masa o volumen} \\ \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} \\ V1 > V3 > V2 \\ \xleftarrow{\hspace{1.5cm}} \\ \text{cristalización superficial} \end{array}$$

25. La resistencia mecánica a flexión en este tipo de vitrocerámicos está en un promedio de  $70 \text{ MPa}$  (ensayo a tres puntos) y es de unos  $260 \text{ MPa}$  (ensayo a cuatro puntos de apoyo), valores relativamente elevados comparados con materiales vitrocerámicos convencionales y, desde luego, mucho más elevados que los que se obtienen en cerámicos rústicos y de pavimentos, o incluso en piedras naturales usadas en sistemas constructivos.



## **5. FUTURAS LÍNEAS DE TRABAJO**



Tras la realización de esta memoria de Tesis Doctoral, y teniendo en cuenta *el-estado-del-arte* y *el-estado-de-la-práctica* en el momento de su finalización, en lo que concierne a las líneas de investigación futura, se ha considerado interesantes los temas que se exponen a continuación:

### **1. ARTÍCULO BIOSÓLIDOS a partir de residuos enriquecidos en Ca.**

- Revisión crítica del uso y destino de los biosólidos, planteando estrategias y viabilidad de empleo que mejore su gestión y minimice su impacto ambiental.
- Creación de medios edáficos (tecnosuelos) para la restauración de canteras de áridos y suelos degradados en la provincia de Alicante.
- Dar nuevos usos a los biosólidos como materias primas secundarias en la fabricación de nuevos productos cerámicos o ecomateriales.

### **2. ARTÍCULO CERÁMICOS RÚSTICOS POR SINTERIZACIÓN a partir de residuos enriquecidos en Ca**

- Realizar ensayos de deslizamiento superficial siguiendo norma del Código Técnico de la Edificación (CTE).
- Análisis microestructural por SEM/EDS de los materiales obtenidos.
- Realizar ensayos adicionales exigidos por la normativa, tales como: resistencia a las manchas, resistencia a compresión, resistencia a la heladicidad (en caso de que las pastas formuladas se usasen para productos de ladrillería o tejas), resistencia a la abrasión o desgaste superficial, etc...).

### **3. ARTÍCULO RESIDUO ENRIQUECIDO EN Mn**

- Determinar las curvas de transformación-temperatura-tiempo (TTT) en los vidrios obtenidos a partir del residuo enriquecido en manganeso.
- Debido a las propiedades ópticas especiales que confiere el Mn a la estructura de vidrios, habría que realizar medidas de la solarización de estos vidrios, así como de sus posibles propiedades como vidrios luminiscentes (tema de gran interés científico y tecnológico en la actualidad).

### **4. ARTÍCULO EFECTO del Cr como nucleante de la CRISTALIZACIÓN de PRODUCTOS VITRIFICADOS conteniendo Li**

- Investigar el efecto de la adición de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como agente nucleante de la cristalización en matrices vítreas de mayor complejidad y que son la base de vitrocerámicos obtenidos a partir de otros residuos industriales, tales como los sistemas de composición:  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  y el  $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

### **5. ARTÍCULO VITRIFICACIÓN RESIDUOS de Cr**

- Posibilidad de aplicación como árido (aggregate, en inglés) para morteros y hormigones de los vitrificados vitrocerámicos aquí obtenidos a partir de residuos de Cr (VI).
- Sinterización de fritas obtenidas a partir de vitrificados formulados con Cr (VI) con vistas a la obtención de plaquetas cerámicas coloreadas de monococción.



## **6. BIBLIOGRAFÍA**



### 6.1. REFERENCIAS

- Abedin, J.; Beckett, P.; Spiers, G. 2012. An evaluation of extractants for assessment of metal phytoavailability to guide reclamation practices in acidic soils in northern regions. *Can. J. Soil Sci.* 92:253-268.
- Acosta, A.; Rincón, J.Ma.; Aineto, M. 2005. Estudio de la fusión y desvitrificación de un basalto del Campo de Calatrava. *Macla, Revista de la Sociedad Española de Mineralogía* 3:17-19.
- Agarwal, G.; Hong, K.S.; Fletcher, M.R.; Speyer, R.F. 1991. Crystallization behaviour of cupola slag glass-ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* 130:187-197.
- Aineto, M.; Acosta, A.; Rincón, J.Ma.; Romero, M. 2006. Las escorias de la central térmica GICC ELCOGAS como materia prima para la síntesis de materiales vitrocerámicos. Parte 2: Síntesis y caracterización de los materiales vitrocerámicos. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 45(1):28-32.
- Alexandre, V.; Fernández-Navarro, J.M. 1964. Los compuestos de litio y sus aplicaciones en vidriados, esmaltes y vidrios. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 3:121-139.
- Alexandre, V.; González, J.M.; Rincón, J.Ma. 1971. Cristalización en algunos vidrios del sistema  $\text{Li}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  observada fundamentalmente por microscopía electrónica. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 10:341-365.
- Allaway, W.H. 1968. Agronomic controls over the environmental cycling of trace elements. *Adv. Agron.* 20:235-274.
- Alloway, B.J.; Jackson, P. 1991. The behaviour of heavy metals in sewage sludge-amended soils. *Sci. Total Environ.* 100:151-176.
- Alonso M.C.; de Luxán M.P. 1995. Aplicaciones de las cenizas volantes en el campo de la construcción. Experiencia española. Eds. ASINEL, PIE y CSIC-IETcc. Madrid, pág. 115.
- Al-Solaimani, S.G. 1987. Effect of sewage sludge-borne cadmium on crop production and on soil and plant composition. *Diss. Abstr. Int.* 47(9):3583B.
- Andreola, F.; Barbieri, L.; Lancellotti, I.; Mavridis, F.; Pozzi, P. 1998. Utilizzo di scorie da inceneritore urbano nella produzione di gres porcellanato. En: *RS Rifiuti Solidi*, vol XII, nr. 3, mayo-junio, pp. 174-178.

- Arenas, R.; Martínez Catalán, J.R.; Díaz García, F. (coord.). 2004. Zona de Galicia-Trás-os-Montes. En: Geología de España (J.A. Vera, Ed.), SEG-IGME, Madrid, pp. 133-165.
- Arens, P.L. 1983. La importancia actual del reciclaje de los residuos orgánicos para la agricultura. En: El reciclaje de las materias orgánicas en la agricultura de América Latina, Boletín de Suelos de la FAO 51. Ed. Fao, Roma, Italia, pp. 16-17.
- Arredondo, F. 1980. Serie: Estudio de Materiales VI. Materiales Cerámicos y Vidrios (9ª edición). Ed. IETcc-CSIC, Madrid.
- Baeyens, W.; Monteny, F.; Leermakers, M.; Bouillon, S. 2003. Evaluation of sequential extractions on dry and wet sediments. *Anal. Bioanal. Chem.* 376:890-901.
- Ballesteros, S. 2005. Proceso de reciclado de lodos con metales pesados utilizando un reactor de coque. Tesis de Máster en Ciencia de Materiales. Inst<sup>o</sup>. Tecnológico de Saltillo, Depto. de Metal-Mecánica, Saltillo, Coahuila, México, pág. 110.
- Ballesteros, S. 2014. Síntesis y caracterización de residuos con alto contenido de cromo hexavalente a través de un método de vitrificación propuesto para la obtención de materiales vitrocerámicos inertes. Tesis Doctoral, Ed. Instituto Tecnológico de Saltillo, Saltillo, México, Clave: 05DIT0003U.
- Ballesteros, S.; Rincón, J.Ma. 2011. Microstructure and microanalysis of porous glass obtained by sintering of vitreous powders from Cr-Ni sludge. *Microsc. Microanal.* 17(suppl. 2):1904-1905.
- Ballesteros, S.; Rincón, J.Ma. 2015. TEM/HREM observations of thin foils obtained by SEM-FIB for the study of the phase transitions in chromium slag vitrification. *Microsc. Microanal.* 21(Suppl 3):313-314.
- Ballesteros, S.; Rincón, J.Ma. 2017. Mechanical properties of glassceramics from Chromium wastes enriched in chromium (en revisión, pendiente envío por recomendación editor ACS al *Advances Glass Technology*, Ref. 35161. R1 del Amer. Ceram. Soc.)
- Ballesteros, S.; Romero, M.; Rincón, J.Ma. 2005. Vitrification of a Mexican chromium sludge with the production of a basalt like petruurgical glassceramic. *International Congress on Valorisation and Recycling of Wastes: VARIREI L'Aquila*, Italia, University of L'Aquila RCG, pp. 4-5.

- Ballesteros, S.; Parga, J.R.; Romero, M.; Rincón J.Ma. 2006. Vitrification of a Mexican sludge with the production of a basalt like petrological glass ceramic. En: Torres, L. (ed.), 3<sup>rd</sup> International Symposium on Hybridized Materials with Super 3D Functions, Japan-Mexico Joint Meeting. University of Nuevo Leon, Monterrey, 217 pp.
- Ballesteros, S.; Parga, J.R.; Delgado, A.; Cano, J.; Rincón J.Ma. 2009. Electron Microscopy study of vitrified materials from chromite contaminated soil and confined mud waste with chrome III and VI. En: Abstract of the Joint Meeting of the Spanish and Portuguese Microscopy Societies, Ed. IE University, Segovia, pp. 289-290.
- Ballesteros, S.; Parga, J.R.; Rincón, J.Ma. 2010. Vitrificación para inmovilizar residuos peligrosos. *Ciencia y Desarrollo*, CONACYT Ed., Mexico 243(36):6-11.
- Barajas-Aceves, M.; Dendooven, L. 2001. Nitrogen, carbon and phosphorus mineralization in soils from semiarid highlands of Central Mexico amended with tannery sludge. *Bioresource Technol.* 77:121-130.
- Barbieri, L.; Lancellotti, I.; Manfredini, T.; Queralt, I., Rincón, J.Ma.; Romero, M. 1999. Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash. *Fuel* 78:271-286.
- Beall, G.H.; Rittler, H.L. 1976. Basalt Glass-Ceramics. *Ceram. Bull.* 55(6): 579-582.
- Beckett, P.H.T. 1989. The use of extractants in studies on trace metals in soils, sewage sludges, and sludge-treated soils. *Adv. Soil Sci.* 9:143-176. Springer-Verlag, Nueva York, EEUU.
- Berezhnoi, A.I. 1970. *Glassceramics and photo-sitalls*. Ed. Plenum Press, New York, Londres, pp. 444.
- Boccaccini, A.R. 1999. Glass matrix composite materials with dispersion reinforcement. A review. Part 2: Properties and applications. *Verre* 5(3):3-11.
- Boccaccini, A.R.; Bucker, M.; Trusty, P.A.; Rincón, J.Ma. 1997. Sintering behaviour of compacts made from Television Tube (TV) Glasses. *Glass Technol.* 38:128-133.
- Bovay, E. 1983. Le problème des métaux lourds pour le sol et les plants. *Schweiz. Archiv. Tierh.* 125:607-619.

- Bowen, H.J.M. 1984. Environmental chemistry of the Elements. Ed. Academic Press, Londres, Reino Unido.
- Cabral, A.R.; Lefebvre, G. 1998. Use of sequential extraction in the study of heavy metal retention by silty soils. *Water Air Soil Poll.* 102:329–344.
- Cáceres, J.M., García-Hernández, J.E.; Rincón, J.Ma. 1996. Characterization of fibers as rockwool for insulation obtained from Canary Islands basalts. *Mater. Construcc.* 46(242-243): 61-78.
- Caligaris, R.; Quaranta, N.; Caligaris, M.; Benavidez, E. 2000. Materias primas no tradicionales en la industria cerámica. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 39(5):623-626.
- Callejas, P. 1988. Obtención, microestructura y propiedades de materiales vitrocerámicos con efectos aventurina. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid.
- Callejas, P.; Rincón, J.Ma. 2012. Nuevos materiales vitrocerámicos del sistema  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  para restauración dental. En: VIDRIOS Y VITROCERÁMICOS BIOACTIVOS. Nuevos retos hacia la medicina regenerativa. Eds. Aguiar, H.; Serra, J.; González, P. Ed. NETBIBLO SL, Oleiros, La Coruña, págs: 141-156.
- Callejas, P.; Barba, M.F.; Rincón, J.Ma. 1985. The effect of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{MgO}$  additions on the crystallization of glasses obtained from muscovite and amblygonite. *J. Mater. Sci. Lett.* 4:1171-1173.
- Callejas, P.; Rubio, J.; Rincón, J.Ma.; Oteo, J.L. 1990. Estudio previo de materiales compuestos a base de basaltos reforzados con fibras de CSi. En: Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos, España'89. ED. SECV, Madrid, IV-4.4, 79.
- Calvo Sorando, J.P. 2005. Panorama actual de la producción de rocas y minerales industriales en España. En: Congreso SEM 2015, XXIV Reunión Científica de la Sociedad Española de Mineralogía, Alicante, vol 1: 267-286.
- Camilla, S.; Jordán, M.M. 2009. Electrical conductivity measurements in sewage sludge pellets: innovative techniques for environmental management. *J. Hazard. Mater.* 168:1260–1263.

- Camilla, S.; Cucurull, D.; Vignolo, J.; Pintanel, R. 2005a. Determinación de la conductividad eléctrica en lodos. II Simposio Interamericano de Lodos y Biosólidos Viña del Mar, Chile.
- Camilla, S.; Vignolo, J.; Pintanel, R.; Cucurull, D. 2005b. Determinación de la compactación de los lodos según tamaño de grano. II Simposio Interamericano de Lodos y Biosólidos, ViñaMar, Chile.
- Camilla, S.; González, I.; Cucurull, D.; Jordán, M.M. 2006. Caracterización de aguas extraídas a presiones sobre 100 (MPa) a lodos secos que serán utilizados como enmienda orgánica. XXX Congreso de la Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Punta del Este, Uruguay.
- Camobreco, V.J.; Richards, B.K.; Steenhuis, T.S.; Peeverly, J.H.; McBride, M.B. 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Sci.* 161:740-750.
- Casasola, R.; Rincón, J.Ma.; Romero, M. 2012. Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: a review. *J. Mater. Sci.* 47:553-582.
- Cedzynska, K.; Kolacinski, Z.; Izydorczyk, M.; Sroczynski, W. 1999. Plasma vitrification of waste incinerator ashes. En: International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, Univ. of Kentucky, USA.
- Cegarra, J.; Hernández, M.T.; Lax, A.; Costa, F. 1983. Adición de residuos vegetales a suelos calizos. II. Influencia sobre la capacidad de retención hídrica y las propiedades de intercambio iónico. *An. Edafol. Agrobiol.* 42(1-2):235-244.
- Claussen, N.; Wu, S.; Holz, D. 1994. Reaction bonding of aluminum oxide (RBAO) composites: Processing, reaction mechanisms and properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 14:97-109.
- Club Español de Residuos (CER). 2000. Aplicación práctica en España de las políticas europeas de gestión de residuos. Eds. Ministerio Medio Ambiente, Gedesma, CC Madrid. Pág. 152.
- Cortés, A. 1987. Ideas básicas sobre la fabricación de vidrio. En: Curso sobre Materias Primas para Cerámica y Vidrio, Ed. Boletín Sociedad Española Cerámica y Vidrio. Madrid, 227-233.

- Costi, P.; Minciardi, R.; Robba, M.; Rovatti, M.; Sacile, R. 2004. An environmentally sustainable decision model for urban solid waste management. *Waste Manage.* 24: 277-295.
- Davis, R.D. 1989. Utilisation of sewage sludge in agriculture. *Agricultural progress* 64:72-80.
- Davis, R.D.; Carlton-Smith, C.H. 1980. Crops as indicators of the significance of contamination of soil by heavy metals. Technical report TR 140, Stevenage Laboratory, Water Research Centre, Stevenage, Reino Unido.
- Deer, W.A.; Howie, R.A.; Zussman, J. 1978. An introduction to the rock-forming minerals (11<sup>a</sup> edición). Longman Group Limited, London.
- Diario Mediterráneo. 2016. Viernes 22 junio 2016.
- Díez, J.A. 1982. Consideraciones sobre la utilización de la técnica extractiva de Burriel y Hernando para la evaluación del fósforo asimilable en suelos. *Anal. Edafol. Agrobiol.* 41(7-8):1345-1353.
- Dinker, M.K.; Kulkarni, P.S. 2015. Recent advances in silica-based materials for the removal of hexavalent chromium: A review. *J. Chem. Eng. Data* 60:2521-2540.
- Dondi, M. 2016. Raw Materials for Ceramic Tiles. Overview of the European Deposits, European Project CRAM, paper 03-2016, pp. 1-54.
- Dondi, M.; Marsigli, M.; Fabbri, B. 1997. Recycling of industrial and urban wastes in brick production. *Tile & Brick Int.* 13(3):218-225.
- Dondi, M.; Ercolani, G.; Guarini, G.; Raimondo, M. 2002. Orimulsion fly ash in clay bricks. Part 1: composition and thermal behaviour of ash. *J. Eur. Ceram. Soc.* 22:1729-1735.
- Düring, R.A.; Gäth, S. 2002. Utilization of municipal organic wastes in agriculture: where do we stand, where will we go?. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 165:544-556.
- Elías, X. 2005. Tratamiento y valorización energética de residuos. Ed. Díaz de Santos, Madrid, 1256 pp.
- ENADIMSA. 1987. La minería en Extremadura. Ed. Junta de Extremadura, Consejería de Industria y Energía. Eds. P. Florido, M. Alvarado y P. García, pp. 323.

- Environmental Protection Service of Canada. 1984. Manual for land application of treated municipal wastewater and sludge. Ed. Ministry of Supply and Services, Burlington, Canadá.
- Escardino, A.; Moreno, A.; Amorós, J.L.; Gozalbo, A.; Aparici, J.; Sánchez, L.F. 1996. Estudio de la formación de fases cristalinas en vidriados blancos de circonio. En: QUALICER'96, Ed. Cámara de Comercio de Castellón, pp. 173-189.
- Escribano, P.; Carda, J.B.; Cordoncillo, E. 2001. Enciclopedia cerámica: Esmaltes y pigmentos cerámicos. En: Ed. Faenza Editrice Iberica, Castellón.
- Faubel-Serra, V.; Romero-Valiente, J. 2011. Mezclas vítreas de material reciclado con decoración digital. MOSAINK. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 50(2):19-22.
- Fernández-Arroyo, G. 1990. Sol y Vidrio. Monografía nº402. Ed. IETcc-CSIC. Madrid, pág. 91.
- Fernández-Navarro, J.M. 1996. Procesos de alteración de las vidrieras medievales. Estudio y tratamientos de protección. Mater. Construcc. 46(242-243):5-25.
- Fernández-Navarro, J.M. 2003. El Vidrio. Ed. CSIC, 3ª ed., Madrid, España.
- Francis, C. 1990. Soil erosion and organic matter losses on fallow land: a case study from south-east Spain. En: "Soil Erosion and Agricultural Land", Ed. John Wiley and Sons Ltd., New York. USA, Cap. 21, 331-338.
- Frías, M.; Sánchez de Rojas, M.I.; Menéndez, I., García de Lomas, M.; Rodríguez, C. 2005. Properties of SiMn slag as a pozzolanic material in portland cement manufacture. Mater. Construcc. 55(280):53-62.
- Gabriels, D.; Michiels, P. 1991. Soil organic matter and water erosion processes. En: "Advances in soil organic matter research: the impact on agriculture and environment". Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Reino Unido, pp. 141-152.
- Galán, E.; González, I.; Romero, A.; Aparicio, P. 2014. A methodological approach to estimate the geogenic contribution in soils potentially polluted by trace elements. Application to a case study. J. Soils Sediments 14:810-818.
- Galindo, R. 1994. Pastas y Vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. Ed. Faenza Editrice Ibérica S.L., Castellón. España, 251 págs.

- García, F. 1992. Estudio sobre la estabilidad de agregados en suelos, aspectos químicos y microbiológicos. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad de Murcia.
- García Cavero, I.; González Penella, V.J.; Lladosa Dalmau, Z.; Martínez Pablo, D.; Pont Pérez, L. 2009. Residuos. Guía de Sostenibilidad en la Edificación Residencial. Ed. AIDICO e Instituto Valenciano de la Edificación. Generalitat Valenciana, Valencia, 48 pp.
- García Guinea, J.; Rincón, J.Ma. 1988. Vidrios y materiales vitrocerámicos artificiales de interés gemológico. Boletín del Instituto Gemológico Español 30:22-36.
- García-Orenes, F. 1996. Utilización de lodos de depuradora como enmendantes de suelos degradados. Valoración de los cambios en sus propiedades físicas, químicas y biológicas. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante.
- García-Orenes, F.; Guerrero, C.; Mataix-Solera, J.; Navarro-Pedreño, J.; Gómez, I.; Mataix-Beneyto, J. 2005. Factors controlling the aggregate stability and bulk density in two different degraded soils amended with biosolids. Soil Till. Res. 82:65-76.
- García-Verdusch, A. 1980. Materiales obtenidos a partir de rocas y escorias fundidas. En: Jornadas científicas sobre cerámica y vidrio. Ed. Sección de ciencia básica de la Sociedad Española Cerámica y Vidrio y la Universidad de Oviedo, Oviedo, pp. 229-258.
- García-Verdusch, A.; García Álvarez, J.M<sup>a</sup>; Gomis, F.J. 1967. Microestructura de una porcelana triaxial. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 6(1):43-65.
- Gebhardt, H.; Grün, R.; Push, F. 1988. The accumulation of heavy metals in soils and crops by practical sewage sludge application. Z. Pflanz. Bodenkunde 151:307-310.
- Generalitat Valenciana. 1998. Guía de la Baldosa Cerámica. Ed. Conselleria d'Obres Públiques, Urbanisme i Transport, Castellón.
- Gentile, A.L.; Foster, W.R. 1963. Calcium hexaluminate and its stability relations in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. J. Am. Ceram. Soc. 46(2):74-76.
- Gleyzes, C.; Tellier, S.; Astruc, M. 2002. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. Trend Anal. Chem. 21:451-467.

- González, I.; Mayoral, E.; Vázquez, M.A.; Ortiz, P. 2013. Diseño de prototipos de materiales biosintéticos para su uso como materiales de construcción. *Seguridad y Medio Ambiente* 132:50-66.
- González, I.; Vázquez, M.A.; Romero-Baena, A.J., Barba-Brioso, C. 2017. Stabilization of fly ash using cementing bacteria. Assesment of cementation and trace element mobilization. *J. Hazard. Mater.* 321:316-325.
- González, J.M.; Rincón, J.Ma. 1986. Influence de l'addition de  $V_2O_5$ ,  $MnO_2$  et  $Cr_2O_3$  sur la separation de phases et la cristallisation en verres de  $Li_2O-SiO_2$ . *Verres Refract.* 40(1):9-18.
- González-García, F.; Romero-Acosta, V.; García-Ramos, G.; González-Rodríguez, M. 1990. Firing transformations of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries. *Appl. Clay Sci.* 5:361-375.
- Guiberteau, F.; Ortiz, L.; Romero, M.; Rincón, J.Ma. 2005. Obtención de vidrios de aluminato sodocálcico a partir de residuos de granito. *Macla, Revista de la Sociedad Española de Mineralogía* 3:111-113.
- Harrod, T.R.; Carter, A.D.; Hollis, J.M. 1991. The role of soil organic matter in pesticide movement via run-off, soil erosion and leaching. En "Advances in soil organic matter research: the impact on agriculture and the environment", pag. 127-138. Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge (Reino Unido).
- Hauser, A. 2000. Waste materials and the possible ways they can replace primary raw materials in sand-lime bricks. *ZKG Int.* 53(9):534-543.
- Hauser, V.L.; Weand, B.L.; Gill, M.D. 2001. Natural Covers for Landfills and Buried Waste. *J. Environ. Eng.* 127(9):768-770.
- Hernández-Crespo, M.S.; Rincón, J.Ma. 2001. New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues. *Ceram. Int.* 27:713-720.
- Hernández-Crespo, M.S.; Martín-Márquez, J.; Romero, M.; Rincón, J.Ma. 2004. Reciclado de residuos en materiales de construcción vítreos y cerámicos. En: *Reciclado de Materiales en Construcción. IV Semana de la Ciencia*. Eds. Azorin, V., Ed. IETcc- CSIC, Madrid, vol1: 55-67.

- Hernández-Crespo, M.S.; Romero, M.; Rincón, J.Ma. 2006. Nucleation and crystall growth of glasses produced by a generic plasma arc-process. *J. Eur. Ceram. Soc.* 26:1679-1685.
- Hernández-Olivares, F. 2002. Materiales en arquitectura. Tipologías y caracterización. En: *Tratado de construcción: Sistemas*. Ediciones Munilla-Lería, Madrid, vol 1:35-44.
- Hernández Urroz, J.; Aldaya Valverde, F. 1981. Mapa geológico de la Hoja nº 92 (Finisterre). *Mapa Geológico de España E. 1:50.000. Segunda serie (MAGNA)*, Primera edición. IGME.
- Hidalgo, M.; Callejas, P.; Rincón, J.Ma. 1987. Microstructure characterization of basalt glass-ceramics. En: *Ceramic Microstructures'86*. Ed. Pask, J.; Evans, A. Plenum Press, New-York, pp. 117-126.
- Hren, J.J.; Goldstein, J.; Joy, D.C. 1979. *Introduction to Analytical Electron Microscopy*, Plenum Press, Nueva York y Londres.
- Hue, N.V. 1988. A possible mechanism for manganese phytotoxicity in Hawaii soils amended with a low-manganese sewage sludge. *J. Environ. Qual.* 17:473-479.
- Hue, N.V. 1995. Sewage Sludge. En: *Soil Amendments and Environmental Quality*. Ed. CRC, Boca Raton, USA. Cap. 6, pp. 199-247.
- Hughes, M.K.; Lepp, N.W.; Phipps, D.A. 1980. Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystems. *Adv. Ecol. Res.* 11:217-327.
- Igonet, Ch. 1975. Les matières premières dans les vitrocéramiques. *Verres Refract.* 29(4-5):177-191.
- IGTME. 1995. *Manual de reutilización de residuos de la industria minera, siderometalúrgica y termoeléctrica*. Ed. Lucas Vadillo Fernández y col., pp. 308.
- IUSS Working Group WRB. 2014. World reference base for soil resources. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. *World soil resources reports No. 106*. FAO, Rome.
- Izquierdo, G.; West, A.R. 1980. Subsolidus equilibria in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ . *J. Amer. Ceram. Soc.* 63(1-2):7-10.
- Jacobs, L.W. 1981. Agricultural application of sewage sludge. En: *Sludge and its ultimate disposal*, Ed. Ann Arbor Science, Nueva York, EEUU, cap. 9, pp. 109-126.

- Jennings, A.A. 2013. Analysis of worldwide regulatory guidance values for the most commonly regulated elemental surface soil contamination. *J. Environ. Manage.* 118:72–95.
- Jordán, M.M. 2008. Aplicación del Residuo polvo de mármol en la cerámica estructural. Ed. Universidad Miguel Hernández de Elche.
- Jordán, M.M.; Boix, A.; Sanfeliu, T.; de la Fuente, C. 1995. The mineralogy of Cretaceous clays in Castellón and their application in the ceramic industry. *Int. Ceram. J.* 10:25-29.
- Jordán, M.M.; Boix, A.; Sanfeliu, T.; de la Fuente, C. 1999. Firing transformations of Cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles. *Appl. Clay Sci.* 14(4):225-234.
- Jordán, M.M.; Almendro, M.B.; Sanfeliu, T. 2001a. Características y aplicaciones de los productos de “arcilla cocida”. En: *Materiales Inorgánicos en la Construcción para el siglo XXI (Cerámicos, vidrios, piedra natural y sus composites)*. Rincón, J.Ma.; Romero, M.; Jordán, M.M.; Gutiérrez, J.P. (eds.). Ed. UMH y CSIC, Madrid-Elche. pp 181-192.
- Jordán, M.M.; Sanfeliu, T.; de la Fuente, C. 2001b. Firing transformations of Tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tiles. *Appl. Clay Sci.* 20:87-95.
- Jordán, M.M.; Almendro, M.B.; García-Sánchez, E.; Rincón, J.Ma. 2002. Patologías cerámicas asociadas a arcillas del Keuper de la provincia de Alicante. En: *La investigación de arcillas en geología, agricultura, medio ambiente y ciencia de materiales*. Sanfeliu, T.; Jordán, M.M. (eds.). Ed. UMH, pp 243-246.
- Jordán, M.M.; Navarro-Pedreño, J.; García-Sánchez, E.; Mateu, J.; Juan, P. 2004. Spatial dynamics of soil salinity under arid and semiarid conditions: geological and environmental implications. *Environ. Geol.* 45(4):448-456.
- Jordán, M.M.; Almendro-Candel, M.B.; Romero, M.; Rincón, J.Ma. 2005. Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Appl. Clay Sci.* 30(3–4):219–224.
- Jordán, M.M.; Almendro-Candel, M.B.; García-Orenes, F.; García-Sánchez, E.; Pina, S. 2007. Evaluación de sustratos para la restauración de canteras. Ed. Universidad Miguel Hernández de Elche.

- Jordán-Hernández, R.; Vega-Sánchez, N.; Zayas-Saucedo, M<sup>a</sup>.E.; Arizpe-Chávez, H.; Díaz, C.; Rincón, J.Ma. 2005. Sheridanite: A New Raw Material for Industrial Glass. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 84:8, 2-5.
- Juárez, M.; Sánchez-Andreu, J.; Mataix, J. 1987. Interés agrícola de lodos de depuradoras de aguas residuales. *Anal. Edafol. Agrobiol.* 46(1-2):211-228.
- Kabata-Pendias, A. 1987. Effects of excessive levels of trace metals in soils and plants. *Transactions of the XIII Congress of International Society of Soil Science, Hamburgo, Alemania, vol. VI, pp. 570-580.*
- Karamanov, A.; Pisciella, P.; Pelino, M. 1999. The effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a nucleating agent in iron-rich glass-ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* 19(15):2641-2645.
- Keyworth, B.; Rogers, P.S. 1962. Crystallization phenomena in glasses containing chromium oxide. En: *Proc.10th Conf. on Silicate industry, Budapest p. 260.*
- Kick, H. 1986. Agricultural applications of sludges and wastewaters. En: *Biotechnology. Rehm, H.-J.; Reed, G. (eds.). Ed. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Alemania. 8(7):307-333.*
- Kiekens, L. 1983. Behaviour of heavy metals in soils. En: *Utilisation of sewage sludge on land: rates of application and long-term effects of metals. Ed. Reidel, Dordrecht, Holanda.*
- Kingery, W.D. 1976. *Introduction to ceramics. Wiley, Somerset, NJ, USA.*
- Kirchmann, H.; Gerzabek, M.H. 1999. Relationship between soil organic matter and micropores in a long-term experiment at Ultuna, Sweden. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 162:493-498.
- Komsta-Szumaska, E. 1986. Environmental impact of sewage sludge on livestock: A review. *Vet. Hum. Toxicol.* 28(1):31-37.
- Kracek, F.C. 1929. The Binary System Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem.* 34(12):2641-2650.
- Krishnamurti, G.S.R.; Huang, P.M.; Van Rees, K.C.J.; Kozak, L.M.; Rostad, H.P.W. 1994. Microwave digestion technique for the determination of total cadmium in soils. *Commun. Soil Sci. Plan.* 25(5-6):615-625.

- Ladrón de Guevara, J.; Moya, V. 1995. Toxicología Médica (Clínica y Laboral). Ed. McGraw Hill Interamericana de España., Aravaca, Madrid, 700 pp.
- Legret, M.; Divet, L.; Juste, C. 1988. Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et Ni. *Water Res.* 22(8):953-959.
- Liebau, Von F. 1961a. Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps  $A_m(Si_2O_5)_n$ . I. Die Kristallstruktur der Zimmertemperaturform des  $Li_2Si_2O_5$ . *Acta Crystallogr.* 14:389-395.
- Liebau, Von F. 1961b. Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps  $A_m(Si_2O_5)_n$ . III. Zur Kristallstruktur von Petalit,  $LiAlSi_4O_{10}$ . *Acta Crystallogr.* 14:399-406.
- Liew, A.G.; Idris, A.; Wong, C.H.; Samad, A.A.; Noor, M.J.; Baki, A.M. 2004. Incorporating of sewage sludge in clay brick and its characterization. *Waste Manag. Res.* 22:226-233.
- Lisk, D.J. 1972. Trace metals in soils, plants and animals. *Adv. Agron.* 24:267-325.
- Lofgren, G.E. 1983. Effect of heterogeneous nucleation on basaltic textures: A dynamic crystallization study. *J. Petrol.* 24(3): 229-255.
- Lottermoser, B.G. 2011. Recycling, reuse and rehabilitation of mine wastes, *Elements*, 7(6):405-410.
- Lukashov, V.P.; Bagrjantsev, G.; Park, H.S. 2004. Plasma-thermal treatment of solid industrial and city waste. *Inst. Of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, Rusia.*
- Manfredini, T.; Romagnoli, M.; Rincón, J.Ma. 1996. Porcelainized stoneware: architectural, processing and physic-mechanical properties. *Mater. Construcc.* 46(242-243):107-118.
- Manfredini, T.; Pellacani, G.C.; Rincón, J.Ma. 1997. Glass-ceramic materials: Fundamentals and applications. Ed. Mucchi Editore, Módena, Italia, pp. 250.
- Manrique Fournier, A.; Walter, I.; Arroyo González, I. 1990. Metales pesados como factor limitante a la utilización agrícola de lodos residuales urbanos. 1<sup>er</sup> Congreso Internacional de Química de la ANQUE. II. Tenerife, pp. 479-485.
- Marotta, A.; Buri, A.; Branda, F.; Saiello, S. 1982. Nucleation and crystallization of  $Li_2O.2SiO_2$  glass: A DTA study. *Adv. Ceram.* 4:146-152.

- Martínez Muro, J.L. 2007. Aspectos químicos y biológicos de la reutilización agrícola de biosólidos procedentes de la depuración de aguas residuales. Tesis Doctoral. Universidad Miguel Hernández de Elche, Alicante.
- Mayoral, E.; González, I. 2015. Bacterial induced cementation processes and mycelium panel growth from agricultural waste. *Key Eng. Mat.* 663:42-49.
- McGrath, S.P. 1987. Long-term studies of metal transfers following application of sewage sludge. En: *Pollutant, Transport and Fate in Ecosystems*, eds. P.J. Coughtrey, M.H. Martin & M.H. Unsworth, Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 301-317.
- McGrath, S.P. 1994. Effects of heavy metals from sewage sludge on soil microbes in agricultural ecosystems. En: *Toxic metals in soil-plant systems*. S.M. Ross (ed.). Ed. John Wiley and Sons Ltd, Nueva York, EEUU, pág. 247-274.
- McLaren, R.G.; Clucas, L.M.; Taylor, M.D.; Hendry, T. 2004. Leaching of macronutrients and metals from undisturbed soils treated with metal-spiked sewage sludge. 2. Leaching of metals. *Aust. J. Soil Res.* 42(4):459-471.
- McMillan, P.W. 1979. *Glass-Ceramics*. Ed. Academic Press. 2ª Edición, New York, London.
- Meegoda, J.N.; Kamolpornwijit, W.; Charleston, G. 2000. Construction Use of Vitrified Chromium-Contaminated Soils. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manag.* 4(3):89-98.
- Menad, N.; García-Carcedo, F.; Cornejo, N. 2001. Valorización de los tubos de rayos catódicos. *Acta Científica y Tecnológica* 3:14-17.
- Merzagora, W.; Paggi, A. 1999a. Recovery of chromium basic sulphate from Tannery Waste. En: *Proceedings of the International Workshop on Building Ceramics from Industrial Wastes*. Ed. UNIDO, Trieste, Italia y Regional Research Laboratory (CSIR), Thiruvananthapuram, India, pp. 150-156.
- Merzagora, W.; Paggi, A. 1999b. Use of Tannery Sludges in a Brick Factory for the Manufacture of Bricks and Tiles. En: *Proceedings of the International Workshop on Building Ceramics from Industrial Wastes*. Ed. UNIDO, Trieste, Italia y Regional Research Laboratory (CSIR), Thiruvananthapuram, India, pp. 157-166.
- Meseguer, S. 2008. Mineralogía y ceramicidad de arcillas cerámicas del sector oriental del sistema ibérico. Tesis Doctoral. Universidad Miguel Hernández de Elche.

- Miller, W.P.; Martens, D.C.; Zelazny, L.W. 1986. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:598-601.
- Mininni, G.; Santori, M. 1987. Problems and perspectives of sludge utilization in agriculture. *Agric. Ecosys. Environ.* 18:291-311.
- Monjo, J. 2002. *Tratado de construcción: Sistemas*. Ediciones Munilla-Lería, Madrid, pág. 266.
- Montanaro, L.; Bianchini, N.; Rincón, J.Ma.; Romero, M. 2001. Sintering behaviour of pressed red mud wastes from zinc hydrometallurgy. *Ceram. Int.* 27(1):29-37.
- Montemurro, F.; Convertini, G.; Ferri, D.; Maiorana, M. 2005. MSW compost application on tomato crops in Mediterranean conditions: Effects on agronomic performance and nitrogen utilization. *Compost Sci. Util.* 13(4):234-242.
- Montero, M.A. 2012. *Dinámica mineral y propiedades tecnológicas de cerámicas elaboradas mediante la incorporación de residuos*. Tesis Doctoral, Universidad Miguel Hernández de Elche, Alicante.
- Montero, M.A.; Jordán, M.M.; Almendro-Candel, M.B.; Sanfeliu, T.; Hernández-Crespo, M.S. 2009a. The use of a calcium carbonate residue from the stone industry in manufacturing of ceramic tile bodies. *Appl. Clay Sci.* 43:186-189.
- Montero, M.A.; Jordán, M.M.; Hernández-Crespo, M.S.; Sanfeliu, T. 2009b. The use of sewage sludge and marble residues in the manufacture of ceramic tile bodies. *Appl. Clay Sci.* 46:404-408.
- Montes, C. 1970. Inclusiones en el vidrio.-I: Originadas por las materias primas de la mezcla vitrificable. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 9(2):183-195.
- Moral, R.; Gilkes, R.; Jordán, M.M. 2005. Distribution of heavy metals in calcareous and non-calcareous soils in Spain. *Water Air Soil Poll.* 162:127-142.
- Moreno, A. 2007. Ceramic Tiles: Above and beyond traditional applications. *J. Eur. Ceram. Soc.* 27:1607-1613.
- Moreno-Peñaranda, R.; Lloret, F.; Alcañiz, J.M. 2004. Effects of sewage sludge on plant community composition in restored limestone quarries. *Restor. Ecol.* 12(2):290-296.

- Morrin, M. 2005. The market for soda ash. *Glass Worldwide* 1:37-38.
- Morse, R.E. 1994. *Basalt Phase diagrams*. New York, Heidelberg, Springer-Verlag, pp. 493.
- Munz, D.; Fett, T. 1999. *Ceramics. Mechanical properties, failure behaviour, materials selection*. Ed. Springer, Berlin, pp. 298.
- Muñoz, V. 2014. *Uso de residuo polvo de mármol en la fabricación de cerámicas*. Trabajo Fin de Grado. Grado en Ciencias Ambientales. Universidad Miguel Hernández de Elche.
- Murali Krishna, G.; Anila Kumari, B.; Srinivasa Reddy, M.; Veeraiah, N. 2007. Characterization and physical properties of  $\text{Li}_2\text{O-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  glass ceramics with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  as a nucleating agent – Physical properties. *J. Solid State Chem.* 180:2747-2755.
- Narwal, R.P.; Singh, B.R.; Salbu, B. 1999. Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal-rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Commun. Soil Sci. Plan.* 30(7-8):1209-1230.
- Naval Balbín, A.; Ruiz Arias, F. 1981. Mapa geológico de la Hoja nº 67 (Muxía). Mapa Geológico de España E. 1:50.000. Segunda serie (MAGNA), Primera edición. IGME.
- Navarro-Pedreño, J.; Moral, R.; Gómez, I.; Mataix Beneyto, J. 1995. *Residuos orgánicos y agricultura*. ISBN: 84-7908-194-5. Secretariado de publicaciones. Universidad de Alicante.
- Navarro-Pedreño, J.; Gómez, I.; Moral, R.; Palacios, G.; Mataix, J. 1997. Heavy metals and plant nutrition and development. *Recent Res. Dev. Phytochem.* 1:173-179.
- Navarro-Pedreño, J.; Almendro-Candel, M.B.; Jordán Vidal, M.M.; Mataix-Solera, J.; García-Sánchez, E. 2003. Mobility of Cadmium, Chromium, and Nickel through the profile of a calcisol treated with sewage sludge in the southeast of Spain. *Environ. Geol.* 44:545-553.
- Navarro-Pedreño, J.; Almendro-Candel, M.B.; Jordán-Vidal, M.M.; Mataix-Solera, J.; García-Sánchez, E. 2004. Risk areas in the application of sewage sludge on degraded soils in province of Alicante, Spain. En: *Geo-Environment*, ed. WIT-Press, pp. 293-302.
- Nègre, M.; Zancolò, S.; Malusà, E.; Piccone, G. 2006. Fertilisation of an urban park soil with municipal solid waste compost. Effects on soil properties and plant growth. *Fresen. Environ. Bull.* 15(3):200-206.

- Nriagu, J.O.; Pacyna, J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333:134-139.
- Omar, A.A.; El-Shennawi, A.W.A.; Khater, G.A. 1991. Role of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiF and their mixtures on crystalline phase formation and microstructure in Ba, Ca, Mg aluminosilicate glass. *Brit. Ceram. Trans. J.* 90:179-183.
- Osborn, E.F.; Muan, A. 1960. Revised diagram published by the ACS and E Orton Jr, Ceramic Foundation, Fig 630. En: *Phase diagrams for ceramists*, Levin EM, Robbins CR and McMurdie HF, compiled NBS and edited by The ACS, 1969.
- Oteo, J.L. 1987. Sílice y feldespatos. Su significación en Cerámica y Vidrio. En: *Curso sobre Materias Primas para Cerámica y Vidrio*. Ed. Sociedad Española Cerámica y Vidrio, Madrid, pp. 99-118.
- Palazzo, A.J.; Reynolds, C.M. 1991. Long-term changes in soil and plant metal concentrations in an acidic dredge disposal site receiving sewage sludge. *Water Air Soil Poll.* 57-58:839-848.
- Palmer, C.D.; Wittbrodt, P.R. 1991. Processes Affecting the Remediation of Chromium-Contaminated Sites. *Environ. Health Perspect.* 92:25-40.
- Parr, J.F.; Colacicco, D. 1987. Organic materials as alternative nutrient sources. En: *Energy in plant nutrition and pest control*. Ed. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, Holanda, cap. 4, pp. 81-99.
- Pelino, M. 1998. Recycling of jarosite waste in the production of glass and glass-ceramics materials. *Interceram.* 47(1):22-26.
- Pelino, M.; Cantalini, C.; Boattini, P.P.; Abbruzzese, C.; Rincón, J.Ma.; García-Hernández, J.E. 1994. Glass-ceramic materials obtained by recycling goethite industrial wastes. *Resour. Conserv. Recy.* 10:171-176.
- Peña, J. 2016. Nuevas funcionalidades en la Arquitectura basadas en el uso de materiales reactivos y la experiencia emocional de los mismos. Ed. Grupo Habitat Futura, Barcelona, España, pp: 45-55.

- Pérez, M., Romero, M.; Rincón, J.Ma. 2013. The application of DTA/DSC to the study of glass-to glassceramic transformation in glasses from inorganic wastes. En: Thermal analysis applied to complex systems: slags, glasses and ceramics. Ed. Transworld Research Network 37/661, Trivandrum, Kerala, India, pp. 37-71.
- Pérez Cid, B.; Fernández Alborés, A.; Fernández Gómez, E.; Falqué López, E. 2001. Use of microwave single extractions for metal fractionation in sewage sludge samples. *Anal. Chim. Acta* 431:209-218.
- Perucci, P.; Dumontet, S.; Bufo, S.A.; Mazzatura, A.; Casucci, C. 2000. Effects of organic amendment and herbicide treatment on soil microbial biomass. *Biol. Fertil. Soils* 32:17-23.
- Peters, T.; Iberg, R. 1978. Mineralogical changes during firing of calcium-rich brick clays. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 57(5):503-509.
- Peters, T.J.; Jenny, J.P. 1973. Mineralogical study of the firing characteristics of brick clays. *Beitr. Geol. Schweiz Geotechnen, Switzerland*, pp. 50-59.
- Poiger, T.; Field, J.A.; Field, T.M.; Siegrist, H.; Giger, W. 1998. Behaviour of fluorescent whitening agents during sewage treatment. *Wat. Res.* 32:1939-1947.
- Pokhrel, D.; Viraraghavan, T. 2005. Municipal solid waste management in Nepal: practices and challenges. *Waste Manage.* 25:555-562.
- Pollifrone, G.G.; Ravaglioly, A. 1973. Le argile: compendio genetico, mineralogico e chimico fisico. *Ceram. Inform.* 7(20):565-581.
- Pueyo, M.; Sastre, J.; Hernández, E.; Vidal, M.; López-Sánchez, J.F.; Rauret, G. 2003. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. *J. Environ. Qual.* 32:2054-2066.
- Queralt, I. 1988. Dinámica mineral de los procesos de devitrificación en vidrios basálticos. Tesis Doctoral. Facultad de Geología, Universidad de Barcelona.
- Ram, L.C.; Srivastava, N.K.; Tripathi, R.C.; Jha, S.K.; Sinha, A.K.; Singh, G.; Manoharan, V. 2006. Management of mine spoils for crop productivity with lignite fly ash and biological amendments. *J. Environ. Manage.* 79(2):173-187.

- Ramasami, T. 1999. From ore to brick: Travel of chromium through the crossroads of Indian leather sector. En: Proceedings of the International Workshop on Building Ceramics from Industrial Wastes, Ed. Unido, Trieste, Italia y Regional Research Laboratory (CSIR), Thiruvananthapuram, India, pp. 132-149.
- Raviv, M. 1998. Horticultural uses of composted material. *Acta Hortic.* 469:225-234.
- Rawlings, R.D. 1997. Production and Properties of Silceram Glass-Ceramic. En: *Glass-Ceramic Materials. Fundamentals and Applications.* Eds. Manfredini, T.; Pellacani, G.C.; Rincón, J.Ma. Mucchi Editore, Modena, Italia, pp. 115-133.
- Rawlings, R.D.; Wu, J.P.; Boccaccini, A.R. 2006. Glass-ceramics: Their production from wastes. A review. *J. Mater. Sci.* 41:733-761.
- Rezvani, M.; Eftekhari-Yekta, B.; Solati-Hashjin, M.; Marghussian, V.K. 2005. Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  nucleants on the crystallization behaviour of  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO(R}_2\text{O)}$  glass-ceramics. *Ceram. Int.* 31(1):75-80.
- Richards, B.K.; Steenhuis, T.S.; Peeverly, J.H.; McBride, M.B. 1998. Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site. *Environ. Pollut.* 99:365-377.
- Rincón, J.Ma. 1981. Influencia de diversas adiciones de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sobre la cristalización de un vidrio del sistema  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ . En: *Jornadas Científicas de Cerámica y Vidrio.* Ed. Mata Arjona. Universidad de Oviedo, pp: 111-129.
- Rincón, J.Ma. 1987. De la Alfarería a la Alta Tecnología. *Química e Industria*, pág. 33.
- Rincón, J.Ma. 1988. Rocas y minerales de Extremadura como posibles materias primas en la producción de vidrios y materiales cerámicos. En: *Materiales. Cerámicos y Vítreos.* Ed. UNED, Mérida, vol 1: 135-158.
- Rincón, J.Ma. 1990a. Portada en color. En: *Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos. España'89.* Ed. Faenza Editrice Ibérica, S.L., vol. 1, 293 pág.
- Rincón, J.Ma. 1990b. Analytical electron microscopy as quality control for tiles. *Tile and Brick Int.* 6(4):24-27.
- Rincón, J.Ma. 1991. *Glasses and Glass-ceramics for Nuclear Waste Management.* 2ª Edición, Ed. SECV. Editores de la 1ª edición, CIEMAT y SECV, Madrid.

- Rincón, J.Ma. 1992a. En los Orígenes de una “Edad de la Cerámica”, *Cerámica información* 174 (XVIII) abril: 1-6.
- Rincón, J.Ma. 1992b. Principles of nucleation and controlled crystallization of glasses. *Polym.-Plast. Technol.* 31(3-4):309-357.
- Rincón, J.Ma. 1996. El proceso y los materiales vitrocerámicos en Arquitectura. En: *Ciencia y Tecnología de Recursos Naturales y Medio Ambiente*. Sanfeliu, T.; Boix, A.; Jordán, M.M. (eds.). Ed. Ayuntamiento de Castellón, Castellón, pp.117-141.
- Rincón, J.Ma. 2003. El CTE (Código Técnico de la Edificación) y los materiales cerámicos. *Extra COVERINGS, El Mundo de Castellón al Día*, 23 marzo.
- Rincón, J.Ma. 2004. Perspectivas de avances científicos y tecnológicos en plaquetas cerámicas para la construcción. *Técnica Cerámica* 324:960-961.
- Rincón, J.Ma. 2005. 12 feb. Plaquetas cerámicas en fachadas ventiladas, *Diario EL MUNDO* (extra CEVISAMA), pag 6 (a cinco columnas).
- Rincón, J.Ma. 2006. Materias primas para la industria del vidrio. En: *Utilización de rocas y minerales industriales*, Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía. García del Cura, M.A.; Cañaveras J.C. (eds.). Ed. Soc. Española de Mineralogía. ISSN: 1698-5478. Vol. 2:49-74.
- Rincón, J.Ma. 2014a. Jornada dedicada a materiales cerámicos y vidrios en el 80 Aniversario del Instituto Eduardo Torroja del CSIC. *Acta Científica y Tecnológica* 23:43-45.
- Rincón, J.Ma. 2014b. Archaeometric study of porcelains of the National Spanish Museum of Archaeology. En: *Science, Technology and Cultural Heritage, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Congress on Science and Technology for the Conservation of cultural Heritage, 2014*. Rogelio-Candelera, M.A. (ed.). Ed. Taylor and Francis Group, UK and CRC Press/ Balkema, Leiden- The Netherlands, pp. 345-350.
- Rincón, J.Ma. 2014c. Materiales vítreos y vitrocerámicos para sistemas de ingeniería y de la construcción. En: *Memorias de la Real Academia Sevillana de las Ciencias*. 2013. Ed. Real Academia Sevillana de Ciencias, Sevilla, vol. 1:319-337.
- Rincón, J.Ma. 2016. Vitreous and ceramic processing for the recycling of industrial wastes. *Key Eng. Mat.* 663:11-22.

- Rincón, J.Ma.; Callejas, P. 1989. Aventurine optical effects produced at the surface of basalt and mica-amblygonite glass-ceramics. *Rivista della Staz. Sper. Vetro* 1:153-157.
- Rincón, J.Ma.; Callejas, P. 1992. Microstructure and microanalysis of bioglasses and glass-ceramics from the MgO-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> system with ZrO<sub>2</sub>. En: *Bioceramics and the Human Body*, A. Ravaglioli, A. Krajewski (eds.). Elsevier Science Publishers Ltd. pp. 244-249.
- Rincón, J.Ma.; Capel, F. 1985. Microindentation behaviour, K<sub>1c</sub> factor determination and microstructure of some Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics materials. *Ceram. Int.* 11(3):97-102.
- Rincón, J.Ma.; Durán, A. 1982. Separación de fases en vidrios. El sistema Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Ed. SECV, Arganda del Rey, pág. 250.
- Rincón, J.Ma.; Martínez, F. 1984. Los vidrios y materiales vitrocerámicos como implantes quirúrgicos. *Rev. Esp.de Cir. Ost.* 19: 77-95.
- Rincón, J.Ma.; Romero, M. 2001a. A atual expansão da produção de grês porcelanato como passo prévio para a produção de revestimentos cerâmicos maciços. *Cerâmica Industrial* 6(4):22-24.
- Rincón, J.Ma.; Romero, M. 2001b. Materiales vitrocerámicos sinterizados y vidriados vitrocerámicos en usos arquitectónicos. En: *Materiales Inorgánicos en la Construcción para el siglo XXI*. Rincón, J.Ma.; Romero, M.; Jordán, M.M.; Gutiérrez, J.P. (eds.). Ed. IETcc, CSIC y UMH, Elche, Alicante, pp. 95-99, pág. 267.
- Rincón, J.Ma.; Romero, M. 2002a. Recent advances in new type of glass-ceramics glazes (GCG) from natural raw materials and by recycling of industrial wastes. *Key Eng. Mat.* 206-213:887-890
- Rincón, J.Ma.; Romero, M. 2002b. Pavimentos y revestimientos cerámicos obtenidos por vitrificación/desvitrificación controlada de residuos industriales. *Química e Industria* 528:171-173.
- Rincón, J.Ma.; Romero, M. 2002c. Vitrificación de residuos radiactivos. *Investigación y Ciencia* 307:75-79.

- Rincón, J.Ma.; Barba, M<sup>a</sup>F.; Locutora, J.; Valle, F.J. 1984. Obtenção de vidros e de materiais vitrocerâmicos a partir de pegmatas enriquecidas en micas de litio. Rev. Soc. Port. Cerám. Vidr. 3(2):87-98.
- Rincón, J.Ma.; Dinger, T.R.; Thomas, G.; Moya, J.S.; Osendi, M.I. 1987a. Microstructure of mullite/ZrO<sub>2</sub> and mullite/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> tough ceramic composites. Acta Metall. Mater. 35(5):1175-1179.
- Rincón, J.Ma.; Fernández, P.; Llopis, J. 1987b. Characterization of zirconia/mullite ceramics by cathodoluminescence technique. Appl. Phys. A 44:299-303.
- Rincón, J.Ma.; González, J.M.; Alcober, V. 1987c. Electrical and neutron-absorbing properties of glasses and glass-ceramics in the Li<sub>2</sub>O-CdO-SiO<sub>2</sub> system. Am. Ceram. Soc. Bull. 66(7):1120-1123.
- Rincón, J.Ma.; González, J.M.; Alcober, V. 1987d. Properties characterization of glasses and glass-ceramics in the Li<sub>2</sub>O-CdO-SiO<sub>2</sub> system. Am. Ceram. Soc. Bull. 66(7):1124-1128.
- Rincón, J.Ma.; González-Oliver, C.J.R.; James, P.F. 1988. Phase separation in Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glasses with additions of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. J. Mater. Sci. 23(7):2512-2516.
- Rincón, J.Ma.; Callejas, P.; Capel, F. 1989. Fractografía de vidrios y materiales vitrocerámicos. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 28(4):257-267.
- Rincón, J.Ma.; Carda, J.; Alarcón, J. 1992. Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos. Ed. Faenza Editrice Iberica y Soc. Esp. Ceram. Vidr., Castellón.
- Rincón, J.Ma.; Romero, M.; Zayas, M.E. 1994a. Reciclado de residuos industriales como ecoproductos vitrocerámicos. Posibilidades de aplicación de esta tecnología en Castellón (I). Técnica Cerámica 222:220-229.
- Rincón, J.Ma.; Romero, M.; Zayas, M.E. 1994b. Reciclado de residuos industriales como ecoproductos vitrocerámicos. Posibilidades de aplicación de esta tecnología en Castellón (II). Técnica Cerámica 223:315-330.
- Rincón, J.Ma.; Pelino, M.; Romero, M. 1997. Glass-ceramics obtained from axial pressing and sintering of vitrified high Iron Content Red Muds. En: 1<sup>st</sup> National Congress Valorization and Recycling of Industrial Wastes. VARIREI. Eds. Pelino, M. y Pellacani, G.C., Mucchi Editore, Modena, pp. 169-182.

- Rincón, J.Ma.; Pelino, M.; Romero, M. 1998b. Glass-ceramics obtained from axial pressing and sintering of vitrified high iron content red muds. En: Proceedings of the 1<sup>st</sup> National Congress Valorisation and Recycling of Industrial Wastes. Pelino, M.; Pellacani, G.C. (eds.). Mucchi Editore, Modena, Italia, pp. 169-182.
- Rincón, J.Ma.; Romero, M.; Marco, J.; Caballer, V. 1998a. Some aspects of crystallization microstructure on new glass-ceramics glazes: Mater. Res. Bull. 33(8):1159-1164.
- Rincón, J.Ma.; Cáceres, J.; González-Oliver, C.J.; Russo, D.O.; Petkova, A.; Hristov, H. 1999a. Thermal and sintering behaviour of basalt glasses and natural basalt powders. J. Therm. Anal. Calorim. 56:931-938.
- Rincón, J.Ma.; Romero, M.; Boccaccini, A.R. 1999b. Microstructural characterisation of a glass and a glass-ceramic obtained from municipal incinerator fly ash. J. Mater. Sci. 34:4413-4423.
- Rincón, J.Ma.; Hernández-Crespo, M.S.; Romero, M. 2001. Reciclado de residuos de la industria de la piedra natural en la producción de materiales de construcción. En: Materiales Inorgánicos en la Construcción para el siglo XXI. Rincón, J.Ma.; Romero, M.; Jordán, M.M.; Gutiérrez, J.P. (eds.). Ed. IETcc, CSIC y UMH, Elche, Alicante, pp. 255-260.
- Rincón, J.Ma.; Hernández Crespo, M.S.; Romero, M.; Sanfeliu, T. 2005a. Aspectos estratégicos y tecnológicos del reciclado de residuos de construcción y demolición (RCD) en España. En: Contaminación y Medioambiente Chile, Santiago-Castellón 1998-2002. Ed. Servicio de publicaciones de la UJI, Castellón, pp. 331-350.
- Rincón, J.Ma.; Romero, M.; Almendro, M.B. 2005b. Fricción y desgaste de baldosas cerámicas de gres de monococción y de gres porcelánico. Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 44(5):352-356.
- Rincón, J.Ma.; Hernández Crespo, M.S.; Romero, M. 2008a. Materias primas para la fabricación de materiales vítreos y cerámicos. Macla, Revista de la Sociedad Española de Mineralogía 8:33-35.
- Rincón, J.Ma.; Hernández-Crespo, M.S.; Romero, M. 2008b. Vitricación de residuos industriales inorgánicos para la producción de nuevas fritas, así como de plaquetas porcelánicas y vitrocerámicas. En: I Simposio Iberoamericano de Ingeniería de Residuos, REDISA'2008. Ed. Universidad Jaime I, Castellón.

- Rincón, J.Ma.; Villegas, M.A.; Hernández-Crespo, M.S.; Romero M. 2009. Vidrios y vitrocerámicos. En: Geomateriales. Materiales de construcción y desarrollo sostenible. Sanfeliu, T.; Jordán, M.M. (eds.). Ed. Excmo. Ayto. de Castellón, 1:475-503.
- Rincón-Mora, B.; Jordán, M.M.; Pardo, F.; Sanfeliu, T.; Rincón, J.Ma. 2014. New glasses and glass-ceramics-glazes in the  $\text{Li}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  complex system from pegmatite wastes. En: Book of Abstracts Borate-Phosphate-2014 Intern. Conf. Pardubice Czech Republic, pág. 102.
- Rohrer, G.S. y 25 autores más. 2012. Challenges in ceramics science: a report from the workshop on emerging research areas in ceramic science. *J. Am. Ceram. Soc.* 95(12):3699-3712.
- Romero, M.; Rincón J.Ma. 1998. Preparation and properties of high iron oxide content glasses obtained from industrial wastes. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 18:153-160.
- Romero, M.; Rincón, J.Ma. 2000. The controlled vitrification/crystallisation process applied to the recycling of inorganic industrial wastes. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 39(1):155-163.
- Romero, M.; Rawlings, R.D.; Rincón, J.Ma. 1999. Development of a new glass-ceramic by means of vitrification and crystallization of inorganic wastes from urban incineration. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19:2049-2058.
- Romero, M.; Rawlings, R.D.; Rincón, J.Ma. 2000. Crystal nucleation and growth in glasses from inorganic wastes from urban incinerator, *J. Non Cryst. Solids* 271:106-118.
- Romero, M.; Rincón, J.Ma.; Boccaccini, A.R. 2003. Coeficiente de fragilidad como medida más representativa de la resistencia a la abrasión de pavimentos cerámicos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 42(3):163-167.
- Romero, M.; Hernández-Crespo, M.S.; Rincón, J.Ma. 2009. Leaching behaviour of a glassy slag and derived glass ceramics from arc plasma vitrification of hospital wastes. *Adv. Appl. Ceram.* 108(1):67-71.
- Rosen, V.; Chen, Y. 2014. The influence of compost addition on heavy metal distribution between operationally defined geochemical fractions and on metal accumulation in plant. *J. Soils Sediments* 14:713-720.

- Sánchez-Muñoz, L.; Carda, J.B. 2002. Materias primas y aditivos. Tomo 2.1. Enciclopedia de la Cerámica. Ed. Faenza Editrice Iberica, Castellón.
- Sánchez-Muñoz, L.; Carda, J.B. 2003. Materias primas y aditivos. Tomo 2.2. Enciclopedia de la Cerámica. Ed. Faenza Editrice Ibérica, Castellón.
- Santos Ruiz, J. 2004. Estudio para tratar de identificar posibles aplicaciones industriales para los residuos generados en el proceso de corte y elaboración de piedra natural, en concreto del marmol, analizando su viabilidad técnica y económica. Proyecto final de carrera, Universitat Politècnica de Catalunya (<http://Hdl.Handle.Net/2099.1/3877>).
- Schleifer, P.; Stypuła, A. 1970. Efficiency of chromium and fluoride ion in the crystallization of glasses from the  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$  system. *Szklo Ceram.* 21(5):131-132.
- Seaker, E.M. 1991. Zinc, copper, cadmium and lead in minespoil, water, and plants from reclaimed mine land amended with sewage sludge. *Water Air Soil Poll.* 57-58:849-859.
- Shuman, L.M. 1982. Separating soil iron- and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46:1099-1102.
- Simakin, A.G.; Rincón, J.Ma. 2002. Structural thermodynamic model of the melt in the system albite ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ )-quartz ( $\text{SiO}_2$ ) [Ab-Q]. *Phys. Chem. Glasses* 43(4):184-188.
- Simakin, A.G.; Salova, T.P.; Romero, M.; Rincón, J.Ma. 2001. Structure of aluminosilicate melts produced from granite rocks for the manufacturing of the petrugical glass-ceramics construction materials. *Mater. Construcc.* 51 (263-264):209-223.
- Singh, S.P.; Tack, F.M.; Verloo, M.G. 1998. Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. *Water Air Soil Poll.* 102:313-328.
- Soares, P.C.Jr., Zanotto, E.D.; Fokin, V.M.; Jain, H. 2003. TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 331:217-227.
- Sommers, L.E.; Nelson, D.W.; Yost, K.J. 1976. Variable nature of chemical composition of sewage sludges. *J. Environ. Qual.* 5:303-306.
- Soriano-Disla, J.M.; Gómez, I.; Navarro-Pedreño, J.; Jordán, M.M. 2014. The transfer of heavy metals to barley plants from soils amended with sewage sludge with different heavy metals burdens. *J. Soils Sediments* 14:687-696.

- Soro, F.J. 2013. Comunicado Ayuntamiento de Novelda, Alicante.
- Strachan, D.M. 2001. Glass dissolution: testing and modeling for long-term behaviour. *J. Nucl. Mater.* 298:69-77.
- Swift, R.S. 1991. Effects of humic substances and polysaccharides on soil aggregation. En "Advances in organic matter research: the impact on agriculture and environment". Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, (Reino Unido), pp. 153-162.
- Szymanski, A.; Szymanski, J.M. 1989. Hardness Estimation of Minerals, Rocks and Ceramic Materials. Ed. PWN Polish Scientific Publishers, Varsovia y Elsevier, Amsterdam, 330 pp.
- Tammann, G.; Hesse, W. 1926. Die abhängigkeit der viscosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156:245-256.
- Tamoutsidis, E.; Papadopoulos, I.; Tokatlidis, I.; Zotis, S.; Mavropoulos, T. 2002. Wet sewage sludge application effect on soil properties and element content of leaf and root vegetables. *J. Plant Nutr.* 25:1941-1955.
- Tay, J.H.; Show, K.Y. 1992. Utilization of municipal wastewater sludge as building and construction materials. *Resour. Conserv. Recy.* 6:192-204.
- Tayibi, H.; Peña, C.; López, F.A.; López-Delgado, A. 2007. Management of MSW in Spain and recovery of packaging steel scrap. *Waste Manage.* 27:1655-1665.
- Tessier, A.; Campbell, P.G.C.; Bisson, M. 1979. Sequential extractions procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51(7):844-851.
- Tinjum, J.M.; Benson, C.H.; Edil, T.B. 2008. Mobilization of Cr(VI) from chromite ore processing residue through acid treatment. *Sci. Total Environ.* 391:13-25.
- Titchell, M.T.; Bakali, J.; Sánchez, J.; Portolés, J.; Soler, C.; Nebot-Díaz, I.; Sánchez-Muñoz, L.; Carda, J.B. 2001. Esmaltes vitrocerámicos con cristalizaciones de aluminatos y silicoaluminatos, adaptados a soportes de gres porcelánico. En: *Materiales Inorgánicos en la Construcción para el siglo XXI*. Rincón, J.Ma.; Romero, M.; Jordán, M.M.; Gutiérrez, J.P. (eds.). Ed. IETcc CSIC y UMH, Elche, Alicante, pp. 101-110.
- Torres-Martínez, L.; Rincón, J.Ma. 1998. Technological and Management Aspects for Recycling and Reuse of Solid Wastes in Latin America. Ed. Universidad de Nuevo Leon, Monterrey, México y UNIDO-ICS, Trieste, vol.1 (nº. 98- 777/NS E715957) pp. 209.

- Turkdogan, E.T. 1983. Crystal growth in undercooled liquids and glasses. En: Physico-chemical properties of molten slags and glasses. The Metals Society, London, Vol. 1, pág. 373.
- Uhlmann, D.R. 1980. Nucleation, crystallization and glass formation. *J. Non-Cryst. Solids* 38-39: 693-698.
- USEPA. 1993. Toxicity characteristics leaching procedure, USA code of federal regulations, 40<sup>th</sup> ed., part 261.
- USEPA. 1998. Toxicological review of hexavalent chromium. In support of summary on the integrated risk information system (IRIS).
- Vaidyanathan, L.V.; Eagle, D.J. 1991. The influence of organic matter and clay on adsorption of atrazine by top soils. En "Advances in organic matter research: the impact on agriculture and the environment", pag. 381-391. Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge (Reino Unido).
- Van der Voet, E.; Van Egmond, L.; Kleijn, R.; Huppes, G. 1994. Cadmium in the European Community: a policy-oriented analysis. *Waste Manage. Res.* 12:507-526.
- Varona, V. 1987. Las arenas de cuarzo. En: Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio. Ed. Boletín Sociedad Española Cerámica y Vidrio, Madrid, pp. 198-215.
- Vicente-Mingarro, I.; Callejas, P.; Rincón, J.Ma. 1990a. Microestructura y microanálisis de piroxenos cristalizados en vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas canarias. *Bol. Soc. Esp. Mineral.* 13(1):45-46.
- Vicente-Mingarro, I.; Callejas, P.; Rincón, J.Ma. 1990b. TTT behaviour and mechanical properties of glass-ceramics from alcali basaltic rocks. II European Congress of Ceramics ECERS, Ed. Elsevier, Hamburgo, pp. 2527-2531.
- Vicente-Mingarro, I.; Callejas, P.; Rincón, J.Ma. 1991. Microestructura y microanálisis de fases minerales cristalizadas en vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas canarias. *Bol. Soc. Esp. Mineral.* 14:95-105.

- Vicente-Mingarro, I.; Callejas, P.; Carda, J.; Sales, M.; Rincón, J.Ma. 1992a. TEM/STEM/EDX investigation of glass-ceramics obtained from canarian alcali-basalts. En: *Electron Microscopy 92. EUREM 92*. López-Galindo, A.; Rodríguez-García, M.I. (eds.). Granada, Spain: Universidad de Granada. vol. 2, pp. 405-406.
- Vicente-Mingarro, I.; Rincón, J.Ma.; Bowles, P.; Rawlings, R.D.; Rogers, P.S. 1992b. Viscosity measurements on glasses obtained from alkaline volcanic rocks of the Canary Islands. *Glass Technol.* 33(2):49-52.
- Vicente-Mingarro, I.; Callejas, P.; Rincón, J.Ma. 1993. Materiales vitrocerámicos: El proceso vitrocerámico. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 32(3):157-167.
- Vigil, M. 1969. *El vidrio en el Mundo Antiguo*. Ed. Instituto Español de Arqueología/CSIC, Biblioteca Archaeologica, Madrid.
- Vilanova-Gisbert, E. 2004. Informe: "Estudio de caracterización química y bioensayos de ecotoxicidad en muestras de residuos de mármol". Realizado de acuerdo con Convenio 18104 entre la Universidad Miguel Hernández y Mármol de Alicante, Asociación de la Comunidad Valenciana.
- Webber, M.D.; Kloke, A.; Tjell, J.C. 1984. A review of current sludge use guidelines for the control of heavy metal contamination in soils. En: *Processing and use of sewage sludge. En Third International Symposium Held At Brighton*. Ed. Reidel, Dordrecht, (Alemania), pp. 371-385.
- Webber, M.D.; Duvoort-Van Engers, L.E.; Berglund, S. 1985. Future developments in sludge disposal strategies. En: *Factors influencing sludge utilisation practices in Europe*. Ed. Elsevier Applied Publishers, Londres, (Reino Unido), pp. 103-115.
- Weibull, W. 1951. A Statistical Distribution Function of Wide Applicability. *J. Appl. Mech.* 18(3):293-297.
- Weng, C.H.; Lin, D.F.; Chiang, P.C. 2003. Utilization of sludge as brick materials. *Adv. Environ. Res.* 7:679-685.
- White, R.E. 1987. *Introduction to the principles and practice of soil science*. Ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford (Reino Unido).

- Wilson, G.B.; Parr, J.F.; Sikora, L.J. 1983. Experiencias con composte en países en vías de desarrollo. En: El reciclaje de las materias orgánicas en la agricultura de América Latina, Boletín de Suelos de la FAO 51. Ed. Fao, Roma, Italia, pp. 60-68.
- Zanotto, E.D. 1982. The effect of amorphous phase separation on crystal nucleation in baria-silica and lithia-silica glasses. Ph. D. Thesis. Sheffield University, UK.
- Zhu, W.; Gibbs, J.C. 2005. Use of different limestone and chalk powders in self-compacting concrete. *Cement Concrete Res.* 35(8):1457-1462.
- Zweben, C. 1991. Ceramic matrix composites mechanical properties and test methods. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12(1-2):409-50.

## 6.2. NORMAS

- UNE 22-180-85. 1985. Mármoles y calizas ornamentales; características generales.
- UNE-EN ISO 10545-3. 1997. Baldosas cerámicas. Parte 3: Determinación de la absorción de agua, de la porosidad abierta, de la densidad relativa aparente y de la densidad aparente.
- UNE-EN ISO 10545-4:2015. 2015. Baldosas cerámicas. Parte 4: Determinación de la resistencia a la flexión y de la fuerza de rotura. (ISO 10545-4:2014).
- ISO 13006:2012. 2012. Baldosas cerámicas. Definiciones, clasificación, características y marcado.
- UNE-EN 14411:2013. 2013. Baldosas cerámicas. Definiciones, clasificación, características, evaluación de la conformidad y marcado.
- UNE-EN 14411:2016. 2016. Baldosas cerámicas. Definiciones, clasificación, características, evaluación y verificación de la constancia de las prestaciones, y marcado.

### **6.3. LEGISLACIÓN**

#### **6.3.1. Europea**

Directiva 75/442/CEE. 1975. Directiva 75/442/CEE del Consejo, de 15 julio de 1975, relativa a los residuos. Diario Oficial nº L 194 de 25/07/1975 pág. 39-41.

Directiva 86/278/CEE. 1986. Directiva del Consejo 86/278/CEE, de 12 de junio de 1986, relativa a la protección del medio ambiente y, en particular, de los suelos, en la utilización de los lodos de depuradora en agricultura. DOUE nº L 181:6-12.

Directiva 91/156/CEE. 1991. Directiva del Consejo, de 18 de marzo de 1991, por la que se modifica la Directiva 75/442/CEE relativa a los residuos (91/156/CEE). DOCE nº L 78:32-37.

Directiva 91/271/CEE. 1991. Directiva del Consejo de 21 de mayo de 1991, sobre el tratamiento de las aguas residuales urbanas (91/271/CEE). DOCE Nº L 135:40-52.

Directiva 98/15/CE. 1998. Directiva 98/15/CE de la Comisión, de 27 de febrero de 1998, por la que se modifica la Directiva 91/271/CEE del Consejo en relación con determinados requisitos establecidos en su anexo I. DOCE L 67:29-30.

Directiva 2006/21/CE. 2006. Directiva 2006/21/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de marzo de 2006, sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas y por la que se modifica la Directiva 2004/35/CE. DOUE L 102:15-33

Decisión 2009/337/CE. 2009. Decisión de la Comisión, de 20 de abril de 2009, relativa a la definición de los criterios de clasificación aplicables a las instalaciones de residuos con arreglo al anexo III de la Directiva 2006/21/CE del Parlamento Europeo y del consejo sobre la gestión de los residuos de industrias extractivas (2009/337/CE). DOUE L102:7-11.

#### **6.3.2. Española**

Real Decreto 1310/1990. 1990. Real Decreto 1310/1990, del 29 de octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario. BOE núm. 262:32339-32340.

Real Decreto 314/2006. 2006. Real Decreto 314/2006, de 17 de marzo, por el que se aprueba el Código Técnico de la Edificación. BOE núm. 74:11816-11831.

Real Decreto 975/2009. 2009. Real Decreto 975/2009, de 12 de junio, sobre gestión de los residuos de las industrias extractivas y de protección y rehabilitación del espacio afectado por actividades mineras. BOE núm. 143:49948-49993.

Ley 38/1999. 1999. Ley 38/1999, de 5 de noviembre, de Ordenamiento de la Edificación. BOE núm. 266:38925-38934.

Ley 22/2011. 2011. Ley 22/2011, de 28 de julio, de residuos y suelos contaminados. BOE núm. 181:85650-85705.

#### 6.4. PATENTES Y PROYECTOS

NOMBRE DE LA PATENTE: Procedimiento de obtención de materiales cerámicos a partir de residuos jarosíticos de la industria del zinc (Nº 9400646).

INVENTORES: J.Ma. Rincón, I. Vicente-Mingarro, P. Callejas, F. Álvarez-amargo, F. Sitges.

FECHA DE PETICIÓN: 25 de marzo 1994.

TÍTULO DEL PROYECTO: Recycling of jarosite wastes in mixture with granite scraps to produce glasses and glass-ceramics preparados en España.

ENTIDAD FINANCIADORA: Comisión Europea. Proyecto Europeo, CEE, BRITE-EURAM II (BE- 8181 BRE2-CT94, 1018), (Ref. CSIC=792/ D).

ENTIDADES PARTICIPANTES: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Asturiana del Zinc, S.A. (Univ. L'Aquila; Progemisa, Instituto de Tratamiento de Minerales; Sociedad Italiana del Vidrio., POPPI, SpA).

DURACIÓN: 1994-1998.

INVESTIGADOR PRINCIPAL: Jesús María Rincón (CSIC).

TÍTULO DEL PROYECTO: Reciclado de residuos de incineradoras y de la minería del granito de la Comunidad Autónoma de Madrid como productos vitrocerámicos y de gres porcelánico.

ENTIDAD FINANCIADORA: Comunidad Autónoma de Madrid. Programa de Medio Ambiente.

ENTIDADES PARTICIPANTES: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

DURACIÓN: 1997-1999.

INVESTIGADOR PRINCIPAL: Jesús María Rincón (CSIC).

TÍTULO DEL PROYECTO: Reciclado de lodos de serrerías de granito en la industria de materiales cerámicos y vítreos.

ENTIDAD FINANCIADORA: Ministerio de Industria. Referencia: Tipo: ATYCA, MINER R48/1998

ENTIDADES PARTICIPANTES: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

DURACIÓN: 1998-1999.

INVESTIGADOR PRINCIPAL: Jesús María Rincón (CSIC).

TÍTULO DEL PROYECTO: A generic plasma-arc process for toxic wastes destruction with co-generation of high value construction materials. Acrónimo: WASTILE.

ENTIDAD FINANCIADORA: Comisión Europea. Proyecto Europeo, UE- DG XII (GR01-2000-25038), Ref. DG XII: GIRD- CT-2001-00468. V FP- GROWTH.

ENTIDADES PARTICIPANTES: Consejo Superior de Investigaciones Científicas (España) y otras instituciones científicas de Polonia, Reino Unido y Hungría.

DURACIÓN: 2001-2003.

INVESTIGADOR PRINCIPAL: Jesús María Rincón (CSIC).

TÍTULO DEL PROYECTO: Obtención de nuevos materiales cerámicos y vítreos para el sector de la construcción a partir de lodos de granito.

ENTIDAD FINANCIADORA: Junta de Extremadura. Tipo: Ayudas para proyectos de desarrollo tecnológico, innovación y transferencia de tecnología en cooperación entre grupos investigadores y empresas radicadas en Extremadura (DOE Nº 76 de 2 de Julio, Expte: Nº. PDT05a004).

ENTIDADES PARTICIPANTES: Universidad de Extremadura y Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

DURACIÓN: 2005-2007.

INVESTIGADOR PRINCIPAL: Fernando Guiberteau y Jesús María Rincón (CSIC).

TÍTULO DEL PROYECTO: Obtención de nuevos materiales cerámicos de construcción a partir de residuos de pizarra.

ENTIDAD FINANCIADORA: Junta de Extremadura. Tipo: Ayudas para proyectos de desarrollo tecnológico, innovación y transferencia de tecnología en cooperación entre grupos investigadores regionales y empresas radicadas en Extremadura. (DOE, 6 Abril 2006 Expte: Nº. PDT07A049).

ENTIDADES PARTICIPANTES: Universidad de Extremadura y Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

DURACIÓN: 2008-2009.

INVESTIGADOR PRINCIPAL: Jesús María Rincón (CSIC) y Fernando Guiberteau.

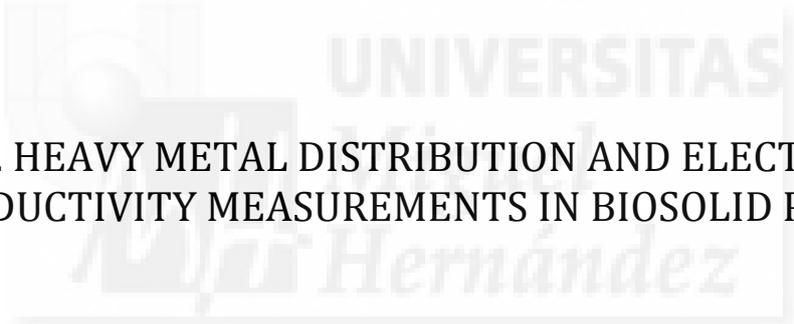






## **7. ANEXO**





**7.1. HEAVY METAL DISTRIBUTION AND ELECTRICAL  
CONDUCTIVITY MEASUREMENTS IN BIOSOLID PELLETS**



# Heavy metal distribution and electrical conductivity measurements in biosolid pellets

Manuel M. Jordán · Beatriz Rincón-Mora ·  
María Belén Almendro-Candel

Received: 3 July 2014 / Accepted: 5 November 2014 / Published online: 14 November 2014  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

## Abstract

**Purpose** Contamination of soils by potentially toxic elements (e.g. Cd, Ni, Cr, Pb) from amendments of biosolids is subject to strict controls within the European Union. Today, the use of biosolids to improve the nutrient content in a soil is a common practice. The present research was conducted to determine electrical conductivity in biosolid pellets (dry wastes) using an innovative methodology. On the other hand, the present study was designed to examine the partition of selected heavy metals in biosolid pellets and also to relate the distribution patterns of these metals.

**Materials and methods** In this context, heavy metal concentrations were studied in biosolid pellets under different pressures. Electrical conductivity measurements were taken in biosolid pellets under pressures on the order of 50 to 150 MPa and with currents of  $10^{-15}$  A. Measurements of electrical conductivity and heavy metal content for different areas (H1, H2, and H3) were taken. Total content of metals was determined following microwave digestion and analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS). Triplicate portions were weighed in polycarbonate centrifuge tubes and sequentially extracted.

**Results and discussion** The distribution of chemical forms of Cd, Ni, Cr, and Pb in the biosolids was studied using a sequential extraction procedure that fractionates the metal into soluble-exchangeable, specifically sorbed-carbonate-bound, oxidizable, reducible, and residual forms. The residual, reducible, and carbonate-sorbed forms were dominant. Higher Cr and Ni content were detected in pellets made with biosolids

from the H3 horizon. The highest Cd and Ni values were detected in the H2 horizon.

**Conclusions** The trends of the conductivity curves were similar for the sludge from the isolation surface horizon (H1) and for the horizon in the mesophilous area (H2). In the case of the horizon in the thermophilous area (H3), the electrical conductivity showed extremely high values. This behaviour was similar in the case of the Cr and Ni content. However, in the case of Cd and Pb, the highest values were detected in the H2 horizon. This experiment could be useful for establishing a general rule for taking measurements of electrical conductivity and heavy metals in biosolid pellets and other types of dry wastes.

**Keywords** Biosolids · Electrical conductivity · Heavy metals · Pellets · Sequential extraction

## 1 Introduction

Biosolids can be used as soil amendments and fertilizers. The term biosolid was officially recognized in 1991 by the Water Environment Federation. The chemical composition of biosolids is quite variable, and it depends on the origin of the effluent and on the processes that the sludge has been subjected to. Many review surveys have conducted statistical research on biosolid composition. Moreover, biosolids possess high electrical conductivity due to their high salt concentration (Navarro-Pedreño et al. 1997; Jordán et al. 2005). In this paper, biosolid refers to treated sewage sludge that meets the pollutant and pathogen requirements for land application and surface disposal. The most common management options for biosolids are land application, landfill disposal, and incineration.

The application of biosolids to a soil culture is a method that offers important benefits (Navarro-Pedreño et al. 2003,

Responsible editor: Claudio Bini

M. M. Jordán (✉) · B. Rincón-Mora · M. B. Almendro-Candel  
Department of Agrochemistry and the Environment, Miguel  
Hernández University of Elche, Avda de la Universidad, s/n,  
03202 Elche, Alicante, Spain  
e-mail: manuel.jordan@umh.es

2004): first, in the case of culture soils located near a water treatment plant, transport and application costs are quite low (mostly if they are dehydrated biosolids or pellets). Second, it is possible to recycle fertilizers (N, P, and K) and organic matter by improving the physical and chemical features of the soil and by reducing the fertilizer costs. However, the use of biosolids may also pose several problems, such as the presence of quantities of metals that could be toxic for plants or that could contaminate groundwaters after being leached (Richards et al. 1998; McLaren et al. 2004). Heavy metals are one of the most serious environmental pollutants because of their high toxicity, abundance, and easy accumulation by plants (Soriano-Disla et al. 2014; Rosen and Chen 2014).

Much research on the depth-related distribution of metals through a profile of soils fertilized with biosolids has shown that, in the short term, there is relatively little downward movement of metals (Al-Solaimi 1987; McGrath 1987; Gebhardt et al. 1988; Camobreco et al. 1996). However, some authors suggest a higher degree of movement of metals. Legret et al. (1988) found that, in a coarse-textured soil that had received several sludge applications, Cd moved from the surface to depths of 60–80 cm, Ni did so to 40–60 cm, and Pb to 20–40 cm, while Cr remained in the surface horizon.

The level of heavy metal pollution in soils depends on the retention capacity of the soil, especially physicochemical properties (mineralogy, grain size, organic matter) affecting soil particle surfaces, and also on the metal's chemical properties (Moral et al. 2005).

The distribution of metals among various compartments or chemical forms can be measured by a sequential extraction procedure (Tessier et al. 1979; Singh et al. 1998). Knowledge about how contaminants are partitioned among various chemical forms offers greater insight into the retention and release mechanisms involved in the process of migration and decontamination (Cabral and Lefebvre 1998). Literature review (Gleyzes et al. 2002; Baeyens et al. 2003; Galán et al. 2014, among others) highlighted various effects, occurrence, and different speciation methods to determine concentration of heavy metals and their mobility in different fractions.

The application of organic wastes, like biosolid pellets, to degraded soils may produce both beneficial and harmful effects (Navarro-Pedreño et al. 2003, 2004). Reclamation of soils with organic wastes may be subjected to restrictive regulations (Abedin et al. 2012; Aaron, 2013). In the case of quarries, it may be possible to add higher waste doses without causing environmental problems or food pollution. This type of application must be compatible with environmental safety by preventing translocation of dissolved pollutants to drainage waters (Ram et al. 2006). The obligation to restore an abandoned mine and the correct application of biosolids are guaranteed by the legislation on waste management, biosolids, and soil conservation (Jordán et al. 2004). Technosols are one of the latest additions to the World Reference Base for Soil

Resources (IUSS Working Group WRB, 2014). This new reference soil group contains a large range of artifacts and materials of natural and anthropic origin. Electrical conductivity regulations could also make the use of this biosolid for agricultural purposes difficult (Palazzo and Reynolds 1991; Moral et al. 2005). Lastly, re-use of wastes in agriculture is very severely regulated, particularly in regard to their organic and inorganic trace element levels. However, European regulations do not impose anything concerning their electrical conductivity (Moreno-Penaranda et al. 2004).

The present research was conducted to determine electrical conductivity in biosolid pellets (dry wastes) using an innovative methodology. The “dry biosolid pellets” methodology used provides relevant information about the benefits and the risk arising from the manipulation of sludge for agricultural soils (Montemurro et al. 2005), but also to balance their own erosion or for other applications (Jordán et al. 2005; Camilla et al. 2006; Negre et al. 2006). On the other hand, the present study was designed to examine the partition of selected heavy metals (Cd, Ni, Cr, Pb) in biosolid pellets and also to relate the distribution patterns of these metals.

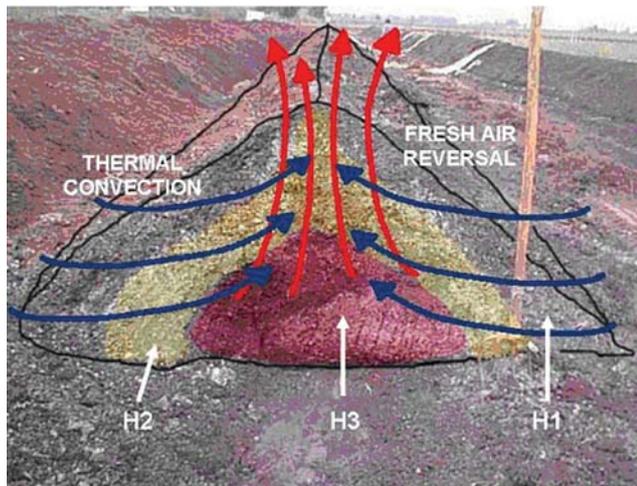
## 2 Material and methods

Samples were collected from the treatment of urban wastewater at the drying grounds of a wastewater processing plant. The samples correspond to biosolids with humidities below 20 % and are representative of the three horizons within the pile (Fig. 1): the isolation surface (H1), the mesophilous area (H2), and the thermophilous area (H3). Biosolid aggregates were placed in a pellet press and then compacted (Camilla et al. 2005a). The processes to measure electrical conductivity using the new proposed methodology are described in Camilla and Jordán (2009). In order to determine the electrical conductivity in the pellets, the currents circulating through the sludge pellets were measured; highly sensitive equipment was used for this, whose voltages could vary from 0 to 1000 V and with currents of  $10^{-15}$  A and resistance on the order of  $10^8 \Omega$  (Camilla et al. 2005b).

The samples in the three areas (H1, H2, and H3) were physically designed according to a profile of a sludge pile where heat is produced by oxidation.

A biosolid mass of  $2.0 \pm 0.1$  g was introduced into the pellet press. Its final shape was a cylinder whose height varied between  $2.0 \pm 0.1$  mm. The biosolid samples had humidities below 20 %; clods were then disaggregated and divided up until they attained the right proportion to make the compaction. This way, pellets with the same mass and pressures of 50, 85, 120, and 150 MPa were obtained in order to study the electrical conductivity in the compaction stages.

The current meter registered the resistance and intensity values in their units ( $\Omega$  and A); each pellet's humidity was



**Fig. 1** Profile of a sludge composting pile from the treatment of urban wastewater at the drying grounds of the wastewater processing. The abbreviations correspond to the isolation surface (*H1*), the mesophilous area (*H2*), and the thermophilous area (*H3*)

determined (before and after measuring the resistance and current); the pellet heights were measured and registered (after applying tensions); their mass was measured and registered (after applying tensions); and finally, the volumetric resistivity was calculated ( $\rho_v$ ) for each sample, whose expression is represented in the following equation (Eq. (1): volumetric resistivity calculation formula):

$$\rho_v = \frac{\pi d^2}{4t} \times R_v \quad (1)$$

The variable abbreviations correspond to volumetric resistivity in milliohms ( $\rho_v$ ), electrical conductivity in per milliohm ( $\sigma$ ), electrode diameter in metres ( $d$ ), thickness of the sample in metres ( $t$ ), and volumetric resistance in ohms ( $R_v$ ).

The electrical conductivity was determined according to the formula in Eq. (2), and then the values for the electrical conductivity measured in the sludge pellets with the same mass but from different pressures were represented by  $u$ . The conductivity was represented using graphs depending on the voltage used in the sludge samples in the different stages. (Eq. (2): the electrical conductivity calculation formula. The abbreviations correspond to electrical conductivity ( $\sigma$ ) and volumetric resistivity ( $\rho_v$ )).

$$\sigma = \frac{1}{\rho_v} \quad (2)$$

The biosolids were selected from different areas (*H1*, *H2*, and *H3*) and different conditions (non-dried and pellets). Table 1 shows their main properties. Total content of metals was determined following microwave digestion using  $\text{HNO}_3$  and analysed by inductively coupled plasma mass spectrometry (Krishnamurti et al. 1994; Pérez 2001; Pueyo et al. 2003). The biosolid samples were submitted to a BCR sequential extraction method (European Community Bureau of Reference) with diluted acetic acid ( $0.1 \text{ mol l}^{-1}$ ), a reducing agent (hydroxylammonium chloride  $0.5 \text{ mol l}^{-1}$ ), and an oxidant (hydrogen peroxide  $8.8 \text{ mol l}^{-1}$ ). An inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS) mass was used to determine the concentrations of the solutions of each step of the BCR method (two replicates) as well as that acid attack of the residue (Pueyo et al. 2003; Galán et al. 2014). Standard deviation was determined in all concentrations. The dilution factor was 10.

The soluble-exchangeable fraction is the common bioavailable form of an element being present as free ions and soluble complexes in soil and is usually extracted with diluted Sr, Ca, or Mg salts (Moral et al. 2005). Dissolution of biosolid

**Table 1** Properties of the selected biosolids. Samples analysed were taken in each pile area (*H1*, *H2*, and *H3*)

Properties	Non-dried						Pellets					
	H1	SD	H2	SD	H3	SD	H1	SD	H2	SD	H3	SD
pH (1/2.5)	6.98	±0.35	6.51	±0.32	7.1	±0.29	–	–	–	–	–	–
EC (1:5)/dS $\text{m}^{-1}$	1.3	±0.1	2.40	±0.2	2.99	±0.1	–	–	–	–	–	–
Total $\text{CaCO}_3/\%$	5.1	±0.3	4.5	±0.2	4.0	±0.1	5.5	±0.2	4.9	±0.2	3.8	±0.3
Organic C/%	48.4	±0.8	50.1	±0.9	50.5	±0.7	50.0	±0.9	49.8	±0.7	51.5	±0.6
Total Fe/mg $\text{kg}^{-1}$	15,050	±21	15,040	±15	15,060	±20	15,800	±53	15,570	±22	15,290	±52
Total Mn/mg $\text{kg}^{-1}$	450	±7	467	±8	490	±5	442	±6	472	±5	475	±4
Total Cu/mg $\text{kg}^{-1}$	285	±6	290	±8	292	±3	290	±4	292	±4	295	±6
Total Zn/mg $\text{kg}^{-1}$	790	±8	800	±12	805	±11	801	±5	806	±6	810	±11
Total Cd/mg $\text{kg}^{-1}$	5.8	±0.3	6.0	±0.2	6.2	±0.6	5.5	±0.3	5.9	±0.5	4.5	±0.2
Total Ni/mg $\text{kg}^{-1}$	66	±1	67	±2	68	±3	65	±2	66	±0.3	69	±0.3
Total Cr/mg $\text{kg}^{-1}$	320	±3	380	±7	399	±4	321	±5	388	±3	398	±6
Total Pb/mg $\text{kg}^{-1}$	90	±3	92	±25	89	±2	92	±1	93	±4	90	±2

SD standard deviation

carbonates was in a sodium acetate buffer solution at pH 5. This extraction could include some specifically sorbed metals. The heavy metals associated with biosolid organic matter were determined after OM extraction with alkaline reagents and oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The metals bound in lattices of secondary oxides were extracted by an ascorbate-oxalate method (Shuman 1982) that prevented Zn contamination associated with the citrate-bicarbonate-dithionite method and optimized dissolution of amorphous and crystalline Fe oxides (Gleyzes et al. 2002). The residual fraction was dissolved by microwave digestion with HNO<sub>3</sub> (Moral et al. 2005).

Triplicate 4.0-g portions were weighed in 100-ml polycarbonate centrifuge tubes and sequentially extracted as follows:

F1—soluble-exchangeable phase: Each sample was reacted with 30 ml of 0.1 M SrCl<sub>2</sub> in a shaker (3600 RPH) for 2 h at 20 °C.

F2—specifically sorbed-carbonate bound: The residue was treated with 60 ml of 1.0M NaOAc at pH 5.0 and shaken for 5 h at 20 °C. This extraction was performed several times until ΔpH<0.1 resulted in the supernatant.

F3—oxidizable phase: The residue was mixed with 10 ml of 5 % NaOCl at pH 8.5 and reacted in a water bath (90 °C) for 30 min. This procedure was repeated four times in order to maximize oxidation of the organic matter.

F4—reducible phase: The residue was mixed with 40 ml of 0.2M oxalic acid+0.2M ammonium oxalate+0.1M ascorbic acid adjusted to pH 3 with NH<sub>4</sub>OH in a water bath (90 °C) for 30 min. This procedure was repeated four times.

F5—residual phase: The residue was oven-dried, pulverized, and mixed. Duplicate 0.400-g subsamples were digested by microwave digestion with 20 ml HNO<sub>3</sub>.

Following the Moral et al. (2005) protocol, the residue was suspended in 5 ml of 0.1 M NaCl between each step to displace the entrained solution and limit metal resorption. All these rinse solutions were collected with the preceding extract and centrifuged for 10 min at 1735g and the supernatant filtered

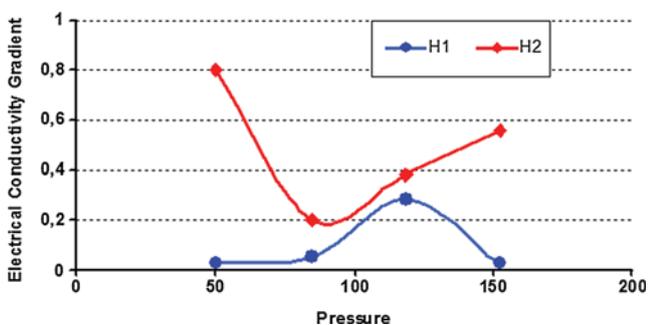


Fig. 2 Conductivity gradient for the H1 and H2 horizons for different pressures (Camilla and Jordán 2009)

Table 2 Pellet classification. The abbreviations correspond to the pressures used (MPa) for samples analysed in each pile area (H1, H2, and H3)

Samples	Sludge type	Pressures used in the sludge compaction			
		MPa	MPa	MPa	MPa
H1	Non-dried	50	85	120	150
H2		50	85	120	150
H3		50	85	120	150

into volumetric flasks containing 10 µg In-Rh I<sup>-1</sup>. All the extracts and standard solution were acidified to 1 % HNO<sub>3</sub>. ICP/MS determinations were obtained with matrix-matched standards (Galán et al. 2014).

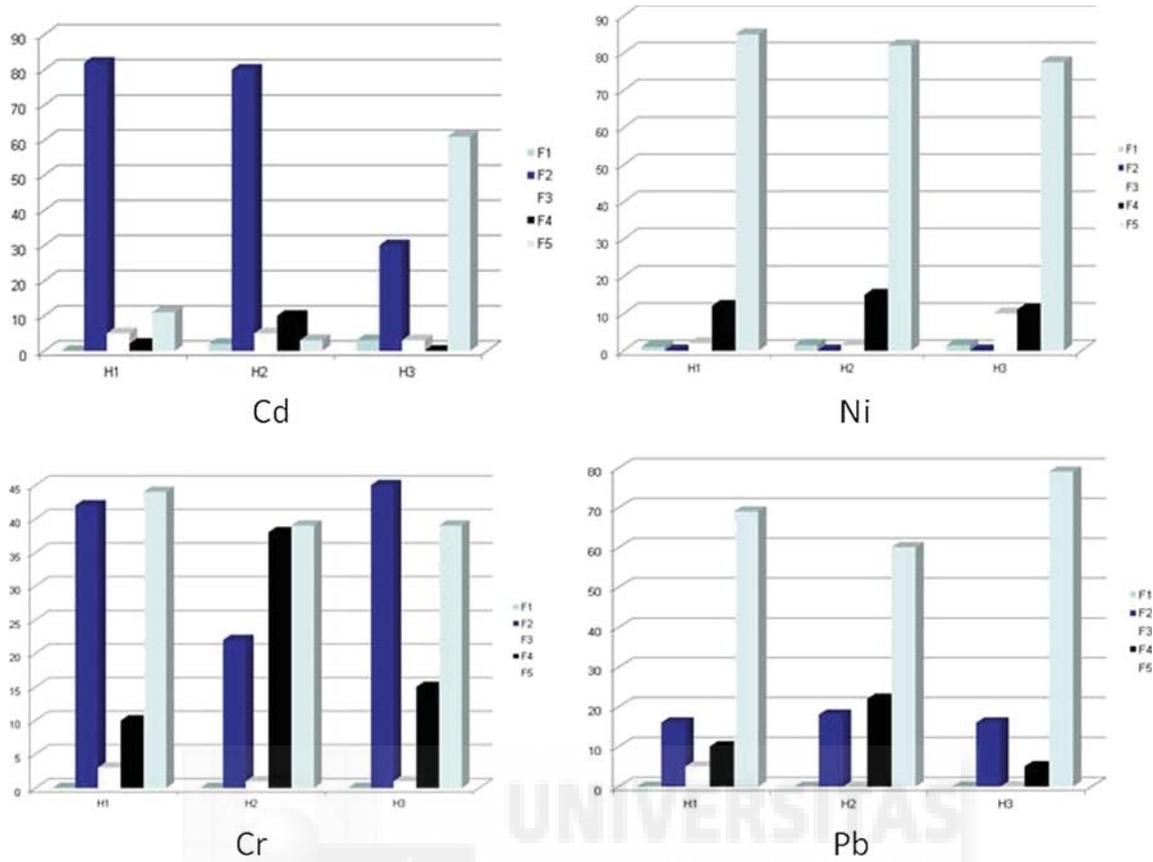
### 3 Results and discussion

Figure 2 shows the electrical conductivity gradient in pellets made from sludge coming from two horizons in the pile. These pellets were made under different pressures. The samples from H1 (corresponding to the sludge at the upper portion of the pile) showed an average value of 0.1. In the case of the H2 level (corresponding to the sludge samples located in the middle of the pile), the average value of the conductivity gradient was 0.5. This behaviour could be explained by the high mobility of biosolid ions along the pile profile and their concentration in the lowest area (H3). In the case of the thermophilous area (H3), it was observed that the electrical conductivity showed extremely high values compared to horizons H1 and H2. The measurements obtained are reproducible, as the sample was not destroyed. It is important to clarify that electrical conductivity measurements carried out under the Camilla and Jordán (2009) methodology for dry pellets is not comparable to the “saturation extraction” methodology, which differs by several orders of magnitude.

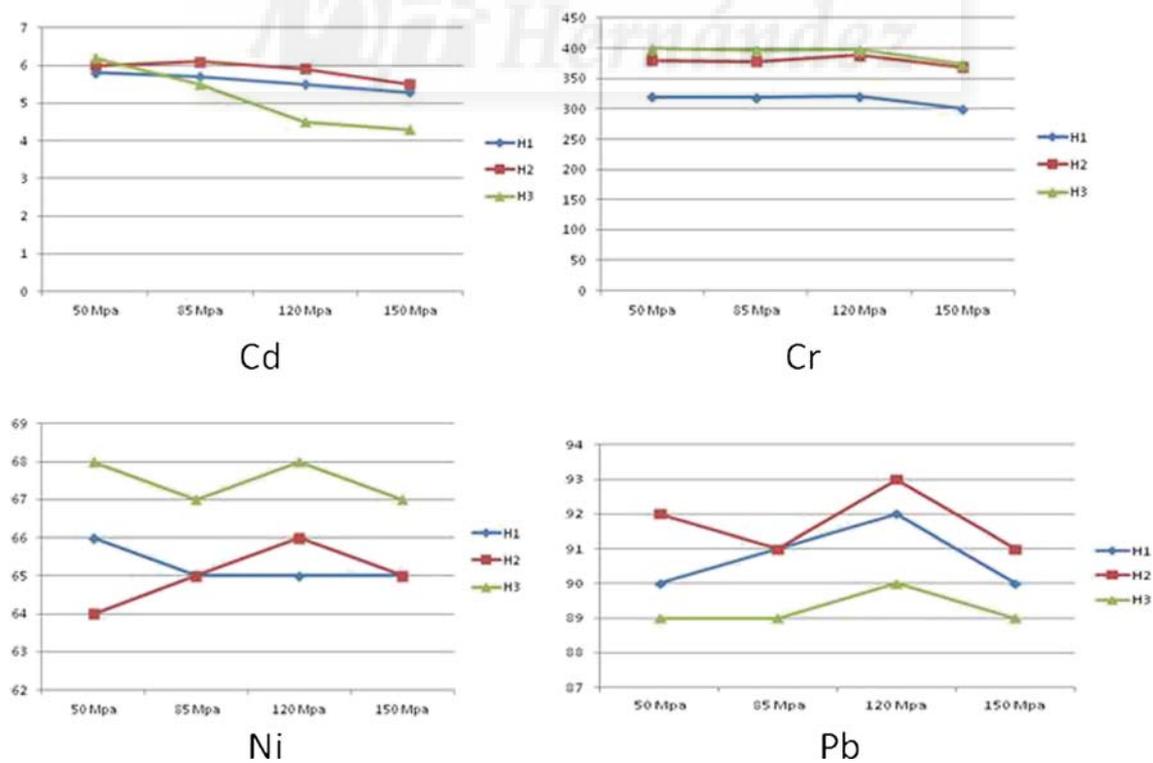
Table 3 Efficiency of extraction. The sum of the various extractions expressed as a percentage (%) of the total content

Metal	Non-dried			Pellets		
	H1	H2	H3	H1	H2	H3
Cd	93±3	88±3	94±8	92±3	89±3	95±8
Ni	103±5	94±4	95±5	101±5	94±2	95±5
Cr	90±6	100±3	99±3	91±5	99±3	99±5
Pb	91±7	90±2	98±3	93±6	90±3	97±3

± Standard deviation



**Fig. 3** Partition of total recovered Cd, Ni, Cr, and Pb (%) in the biosolids (H1, H2, and H3). Legend: *F1* soluble-exchangeable phase, *F2* specifically sorbed-carbonate bound, *F3* oxidizable phase, *F4* reducible phase, *F5* residual phase



**Fig. 4** Total Cd, Cr, Ni, and Pb content/mg kg<sup>-1</sup> in pellets (H1, H2, and H3) vs. pressure (MPa)

The biosolids studied showed a wide range of physicochemical properties (Table 1). Table 2 shows pellet classification. In Table 3, recovery expressed as the sum of selected metals for sequential extraction of metals in the different fractions is compared with the total concentrations obtained with microwave digestion. A good recovery percentage for the metals studied was found (88–103 %). The method used works reasonably well for Cd and Pb at low concentrations (Gleyzes et al. 2002; Baeyens et al. 2003; Pueyo et al. 2003).

The results for the sequential extraction of Cd, Ni, Cr, and Pb are summarized in Fig. 3 as percentages of the total metal in each fraction. Cadmium was recovered mainly in the sorbed-carbonate and residual fractions (>70 %). The H1 and H2 horizons were quite similar in the Cd partition, with a Cd sorbed-carbonate pool between 70 and 82 % of the total Cd. In H3, there was a majority of Cd in the residual form (>65 %).

Most Ni was recovered in the residual phase (>45 %) and to a lesser extent in the reducible fraction (10–45 %). The Ni partition sequence was F5>F2>F3 except for H2. Narwal et al. (1999) found a very high correlation between Ni in reducible and residual forms and the content of Fe and Mn oxides. As for Cd, an important proportion of Ni was in a sorbed-carbonate form. A similar percentage was present in the soluble-exchangeable fraction.

The residual fraction was the main Cr fraction in the biosolids from the H1 and H2 areas (75–85 %), with a very high percentage in this phase. A similar partition of Cr was observed for the three areas with the F5>F4>F3 sequence. The amount of Cr sorbed on carbonate surfaces was lower than the soluble-exchangeable pool.

The main fraction for Pb in biosolids from H1 to H2 was the residual phase (65–89 %). The Pb partition sequence in the three areas was very similar, F5>>F2>F3.

Figure 4 shows the evolution of the total heavy metal content for each area (H1, H2, and H3) and pressure applied. Higher Cr and Ni content were detected in pellets made with biosolids from the H3 area. However, this behaviour did not occur in the case of Cd and Pb. The highest values of Cd and Pb were detected in the H2 area. This behaviour could be due to the reduced mobility of these metals through the pile or greater geochemical stability of these two metals. In this sense, further research would be needed. The pressures applied to the pellet preparation did not alter their heavy metal content. The differences observed in Fig. 4 were not statistically significant. This result was expected. When the pellets were made at different pressures of 50, 85, 120, and 150 MPa, the loss of material was 2.2, 1.3, 0.2, and 0 %, respectively, thus demonstrating that pellets were suitable for the analysis of heavy metals and electrical conductivity measurements and mass loss was not significant.

## 4 Conclusions

The trends of the conductivity curves were similar for the sludge from the isolation surface horizon (H1) and for the mesophilous area (H2). In the case of the thermophilous area (H3), the electrical conductivity showed extremely high values when compared to H1 and H2. This behaviour was similar in the case of the Cr and Ni content. However, in the case of Cd and Pb, the highest values were detected in the mesophilous area (H2).

High percentages of organic matter in biosolids seem to suggest an important retention of heavy metals by these components under all conditions. The data showed different metal distribution trends among the fractions in biosolids. This variability in metal bioavailability suggests that total metal concentration may not be appropriate as a sensitive indicator for toxicity or environmental risk assessment. The heavy metals in this set of biosolids were mostly and variously associated with residual, reducible, and carbonate forms, depending on the analysed conditions. Ni, Cr, and Pb were mainly associated with the residual phase. However, Cd was mainly associated with carbonate forms.

An appropriate strategy in EU countries may be a two-tiered system that in the first instance requires an assessment of the total metal concentration followed by a bioavailability assessment using the chemical extraction technique proposed in this paper. Finally, it is important to point out the fact that this work could be useful for establishing a general rule for measuring electrical conductivity and heavy metal content in pellets. Such a rule could bring quite precisely reproducible values and be used with other types of dry wastes.

## References

- Al-Solaimi SG (1987) Effect of sewage sludge-borne cadmium on crop production and on soil and plant composition. *Diss Abstr Int* 47(9): 3583B
- Aaron AJ (2013) Analysis of worldwide regulatory guidance values for the most commonly regulated elemental surface soil contamination. *J Environ Manag* 118:72–95
- Abedin J, Beckett P, Spiers G (2012) An evaluation of extractants for assessment of metal phytoavailability to guide reclamation practices in acidic soils in northern regions. *Can J Soil Sci* 92:253–268
- Baeyens W, Monteny F, Leermakers M, Bouillon S (2003) Evaluation of sequential extraction on dry and wet sediments. *Anal Bioanal Chem* 376:890–901
- Cabral AR, Lefebvre G (1998) Use of sequential extraction in the study of heavy metal retention by silty soils. *Water Air Soil Pollut* 102:329–344
- Camilla S, Cucurull D, Vignolo J, Pintanel R (2005a) Determinación de la conductividad eléctrica en lodos, II Simposio Interamericano de Lodos y Biosólidos Viña del Mar, Chile. Octubre de 2005
- Camilla S, Vignolo J, Pintanel R, Cucurull D (2005b) Determinación de la compactación de los lodos según tamaño de grano, II Simposio

- Interamericano de Lodos y Biosólidos, Viña Mar, Chile. Octubre de 2005
- Camilla S, Gonzalez I, Cucurull D, Jordan MM (2006) Caracterización de aguas extraídas a presiones sobre 100 (MPa) a lodos secos que serán utilizados como enmienda orgánica” XXX Congreso de la Asociación Interamericana de Ingeniería Sanitaria y Ambiental. Punta del Este, Uruguay. Noviembre de 2006
- Camilla S, Jordán MM (2009) Electrical conductivity measurements in sewage sludge pellets: innovative techniques for environmental management. *J Hazard Mater* 168:1260–1263
- Camobreco VJ, Richards BK, Steenhuis TS, Peverly JH, McBride MB (1996) Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns. *Soil Sci* 161(11):740–750
- Galán E, Gozález I, Romero A, Aparicio P (2014) A methodological approach to estimate the geogenic contribution in soils potentially polluted by trace elements. Application to a case study. *J Soils Sediments* 14:810–818
- Gebhardt H, Grun R, Push F (1988) The accumulation of heavy metals in soils and crops through sewage sludge application. *Z Pflanzenemahr Bodenkte* 151:307–310
- Gleyzes C, Tellier SM, Astruc M (2002) Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedure. *Trend Anal Chem* 21:451–467
- IUSS Working Group WRB (2014) World Reference Base for Soil Resources 2014. International soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps. World Soil Resources Reports No. 106. FAO, Rome
- Jordán MM, Mateu J, Juan P, Navarro-Pedreño J, García Sánchez E (2004) Spatial dynamics of soil salinity under arid and semiarid conditions: geological and environmental implications. *Environ Geol* 45(4):448–456
- Jordán MM, Almendro-Candel MB, Romero M, Rincón JM (2005) Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Appl Clay Sci* 30(3–4):219–224
- Krishnamurti GSR, Huang PM, Van Rees KCL, Korak LM, Rostead PW (1994) Microwave digestion technique for the determination of total cadmium in soils. *Commun Soil Sci Plan* 25:615–625
- Legret M, Divet L, Juste C (1988) Migration et spéciation des métaux lourds dans un sol soumis à des épandages de boues de station d'épuration à très forte charge en Cd et Ni. *Water Res* 22(8):953–959
- McGrath SP (1987) Long-term studies of metal transfers following application of biosolids. In: Coughtrey PJ, Martin MH, Unsworth MH (eds) *Pollutant, transport and fate in ecosystems*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp 301–317
- McLaren RG, Clucas LM, Taylor MD, Hendry T (2004) Leaching of macronutrients and metals from undisturbed soils treated with metal-spiked sewage sludge. 2. Leaching of metals. *Aust J Soil Res* 42(4):459–471
- Montemurro F, Convertini G, Ferri D, Maiorana M (2005) MSW compost application on tomato crops in Mediterranean conditions: effects on agronomic performance and nitrogen utilization. *Compost Sci Util* 13(4):234–242
- Moral R, Gilkes R, Jordán MM (2005) Distribution of heavy metals in calcareous and non-calcareous soils in Spain. *Water Air Soil Pollut* 162:127–142
- Moreno-Penaranda R, Lloret F, Alcañiz JM (2004) Effects of sewage sludge on plant community composition on restored limestone quarries. *Restor Ecol* 12(2):290–296
- Narwal RP, Singh BR, Salbu B (1999) Association of cadmium, zinc, copper, and nickel with components in naturally heavy metal-rich soils studied by parallel and sequential extractions. *Commun Soil Sci Plan* 30:1209–1230
- Navarro Pedreño J, Gómez I, Moral R, Palacios G, Mataix J (1997) Heavy metals and plant nutrition and development. *Recent Res Dev Phytochem* 1:173–179
- Navarro-Pedreño J, Almendro-Candel MB, Jordán-Vidal MM, Mataix-Solera J, García-Sánchez E (2003) Mobility of cadmium, chromium, and nickel through the profile of a calcisol treated with sewage sludge in the southeast of Spain. *Environ Geol* 44:545–553
- Navarro-Pedreño J, Almendro-Candel MB, Jordán-Vidal MM, Mataix-Solera J, García-Sánchez E (2004) Risk areas in the application of sewage sludge on degraded soils in province of Alicante (Spain). In *Geo-Environment*, 293–302. Ed. WIT-Press
- Negre M, Zancolo S, Malusa E, Piccone G (2006) Fertilisation of an urban park soil with municipal solid waste compost. Effects on soil properties and plant growth. *Fresenius' Environ Bull* 15(3):200–206
- Palazzo AJ, Reynolds SM (1991) Long-term changes in soil and plant metal concentrations in an acidic dredge disposal site receiving sewage sludge. *Water Air Soil Pollut* 57–58:839–848
- Perez B (2001) Use of microwave single extractions for metal fractionation in biosolids samples. *Anal Chim Acta* 43:209–218
- Pueyo M, Sastre J, Hernández E, Vidal M, Lopez-Sánchez JF (2003) Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. *J Environ Qual* 32:2054–2066
- Ram LC, Srivasta NK, Tripathi RC, Jha SK, Sinha AK, Singh G, Manoharan V (2006) Management of mine spoils for crop productivity with lignite fly ash and biological amendments. *J Environ Manag* 79(2):173–187
- Richards BK, Steenhuis TS, Peverly JH, McBride MB (1998) Metal mobility at an old, heavily loaded sludge application site. *Environ Pollut* 99:365–377
- Shuman LM (1982) Separating soil iron and manganese-oxide fractions for microelement analysis. *Soil Sci Soc Am J* 46:1099–1102
- Singh SP, Tack FM, Verloo MG (1998) Heavy metal fractionation and extractability in dredged sediment derived surface soils. *Water Air Soil Pollut* 102:313–328
- Tessier A, Campbell PGC, Muntau H, Griepick B (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal Chem* 51(7):844–851
- Rosen V, Chen Y (2014) The influence of compost addition on heavy metal distribution between operationally defined geochemical fractions and on metal accumulation in plant. *J Soils Sediments* 14:713–720
- Soriano-Disla JM, Gómez I, Jordán MM (2014) The transfer of heavy metals to barley plants from soils amended with sewage sludge with different heavy metals burdens. *J Soils Sediments* 14:667–696





**7.2. RUSTIC CERAMIC COVERING TILES OBTAINED BY  
RECYCLING OF MARBLE RESIDUES AND MSW FLY ASH**



# RUSTIC CERAMIC COVERING TILES OBTAINED BY RECYCLING OF MARBLE RESIDUES AND MSW FLY ASH

Manuel M. Jordán<sup>1\*</sup>, Maria A. Montero<sup>1</sup>, Beatriz Rincón-Mora<sup>2</sup>, Jesus Ma. Rincón<sup>3</sup> and Teofilio Sanfeliu<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Agrochemistry and Environment, University Miguel Hernández, Elche. Avda. de la Universidad s/n. 03202 Elche (Alicante). Spain

<sup>2</sup>Post-Degree School, University Miguel Hernández, Elche. Avda. de la Universidad s/n. 03202 Elche (Alicante). Spain

<sup>3</sup>Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción. Lab de Materiales Cerámicos y Vítreos. CSIC, c/ Serrano Galvache 4, 28033-Madrid, Spain

<sup>4</sup>Department of Agricultural and Environmental Sciences, Avda. Sos Baynat s/n, 12071. University Jaume I. Castellón. Spain

## ABSTRACT

The substitution of conventional clay raw materials for some wastes, in this case, ashes from the incineration of municipal solid wastes (MSW), and other marble residues (sludge, scraps...) enriched in CaCO<sub>3</sub> in the production of traditional ceramics, has long been recognized as leading to possible savings in costs due to the recycling of wastes as a secondary raw material. The most suitable compositions were selected regarding the production of ceramic tiles as covering for construction, as well as considering its technological and ceramic behavior. In order to evaluate the ceramic properties of these tiles, linear contraction (LC), water absorption capacity (WA) and bending strength ( $\sigma_f$ ) were determined. The relation between LC values and the added residues content has been discussed. However, the increase in water absorption with the increase in the residue percentage is evident. The addition of this marble sludge gives rise to a low decrease in bending strength, which is usual when some residues are added in the production of bricks or roofing tiles. In any case, by considering the physical and mechanical properties, the tile bodies depict property values which are close to marketable ceramics.

## KEYWORDS:

ceramic tiles, marble residue, MSW fly ashes.

## 1. INTRODUCTION

A sustainable and acceptable environmental management of solid wastes by municipal councils (MSW) has become a great global challenge due to the limited resources available, as well as population growth, rapid urban development and industrialization throughout the world [1]. In Spain, the total production of municipal solid wastes (MSW) has risen to over 21 million tons per year, of which 28.1% and 6.2% are treated in compost and incineration plants, respectively [2]. Waste management has become a priority for environmental protection and the conservation of natural resources. To draw more attention to this serious

problem involves the environmental management of these wastes and implementation strategies for the production of optimum materials, taking into consideration economic, technical and legislative aspects, and stressing environmental issues [3].

The alternative in the treatment of MSW involves their disposal in rubbish tips which meet environmental guarantees, or chemical treatment in plants to recover different fractions as a raw material. Several types of treatment plants and technologies can generally find adequate treatment systems for these types of wastes: separators, plants for the production of refuse-derived fuel, incinerators with energy recovery, plants for the treatment of organic material, and sanitary landfills [3].

In the former decade (2004 year), 196,000 tons were recovered in Spain, which represented 64% of the packaging steel consumed [2]. Of the total amount of packaging steel scrap recovered, only 35,5 tons (18%) came from wastes collected through yellow urban recycling bins; the rest came from compost plants (38%), incineration plants (14%) and from traditional scrap yards (30%). These data indicate that compost plants are still the most important means of recovering packaging steel from MSW in Spain [2].

At present, this is a huge environmental problem in large cities throughout the world due to the disproportionate growth of the MSW. Several studies have shown that the process reduces the waste volume by approximately 90%, but leaves considerable amounts of incineration residues: ashes and slags. Filter ashes are produced at a rate of 25–30 kg per 1000 kg of incinerated waste. Fly ashes contain Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO and SiO<sub>2</sub> as oxide components, in addition to heavy metals and some traces of organic pollutants (e.g. polychlorodibenzeno-dioxins and-furanes). Due to the presence of these toxic components, in the majority of European countries ashes from incinerators have been classified as toxic and dangerous wastes, to the extent that open-landfills are going to be forbidden under the European Union regulations [4]. For this reason, they should be deposited in special tips which have a high lixiviate and effluent control. This solution is very expensive and, furthermore, it is not completely satisfactory from an environmental point of view. It is, therefore, necessary to find alternative technol-

\* Corresponding author

ologies which could include inertization and the subsequent recycling of these wastes. The most beneficial procedure would be to recycle and transform them into an inert and useful industrial product. One of the most beneficial alternatives would be to make the most of their silicate content for manufacturing ceramic and glass materials [4, 5].

Furthermore, 70% of wastes from natural stone production in Spain are disposed of locally, at best in tips for inert waste. The marble processing industry normally dumps waste in the riverbeds and this raises a major environmental concern. In dry seasons, marble dust is suspended by the prevailing wind, depositing it in agricultural areas and seriously affecting ecosystems and crops. The marble dust deposited causes a reduction in the porosity and permeability of the topsoil and results in water logging [5].

The scientific community is fully aware of the potential of recycling these residues from the natural stone industry [5]. Some of these applications could be, for example: road construction, concrete and asphalt aggregates, cement and the production of various building materials.

In recent years, several authors have been investigating the addition of different types of residues for manufacturing traditional ceramic materials [6-8]. However, there has been little research that has looked into the study of methods and techniques to improve the technological properties of traditional ceramic products (bricks and tiles). It is well known that knowledge of the mechanical behaviour of the essential properties of ceramics is required for defining their use and applications [9]. However, it is also known that the secondary raw materials used in the manufacturing processes of ceramic products influence the properties of the products produced. It is for these reasons we have focused our research on the partial substitution of a ceramic clay enriched in silica from two types of residues. This was a laboratory based study. The ceramic pieces were moulded by the axial pressing method and the mineralogical characterization was carried out after the firing process.

During the ceramic process a series of transformations occur in the minerals which make up the raw material; they fundamentally affect the clay minerals and accompanying minerals (quartz, feldspar, calcite, dolomite and hematite), which in turn affect the final properties of the ceramics products [10]. There is a huge amount of literature on the neo-mineralization of green ceramic bodies by firing. Raw materials for porous ceramic bodies were the subject of a study by Peters and Jenny [11] and Pollifrone and Ravaglioli [12]. Previous authors [13] have investigated the formation of calcium silicates in calcareous clays which were originally composed of illite, kaolinite, quartz and calcite. Jordan et al. [14] studied the Cretaceous clays from Castellon, Spain, and their ceramic behaviour in fast firing processes. The same authors [15] discuss the behaviour of clays from the areas around Agost (Alicante) and Alfaro (La Rioja) in Spain mixed with low quantities of water treatment sewage sludge. Likewise, the study of some ceramic pathologies in ceramics obtained from these new raw materials (clays + sewage sludge) were also carried out

[16]. In the latter case, research with residues of a different nature has been carried out in order to improve the properties and defects in ceramic tile manufacturing.

The aim of this article is to study how the substitution of clay for MSW and a marble residue in different proportions affects the technological properties of ceramic materials.

## 2. MATERIALS AND METHODS

### 2.1 Raw materials characterization

A traditional and frequently used clay raw material and a representative sample of municipal solid waste (MSW) from the incinerator plant were selected. Tables 1 and 3 show the original and final composition (wt. %) of the samples determined by X-ray fluorescence (XRF). The soluble  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  respectively were analyzed by gravimetry and the titration chemical method. The organic matter (O.M.) was determined under calcination at 500°C and the loss of mass by calcination at 1000°C. Calcium carbonate content was determined by calcimetry. The mineralogical analysis of the clay raw material was carried out by XRD (Table 2) and by using Siemens D-500 equipment including a Bragg-Bretano geometry for an aggregate oriented sample (without thermal treatment, heat treated at 550°C for 2 hours and another sample dispersed with ethylenglycol). Heavy metal content in the MSW fly ashes was determined under ICP-MS [17] (Table 3).

TABLE 1 - Chemical analysis of the clay used in the experiment.

Parameter	Units	Ceramic clay
O.M. 500°C	%	2.00
Deads (1000°C)	%	13.20
CaCO <sub>3</sub>	%	18.00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (solubles)	ppm	4339
Cl <sup>-</sup> (solubles)	ppm	198.95
SiO <sub>2</sub>	%	53.39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	16.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	6.95
CaO	%	10.29
MgO	%	3.94
Na <sub>2</sub> O	%	0,384
K <sub>2</sub> O	%	4.25
TiO <sub>2</sub>	%	0.938
MnO	%	0.060
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0.205
Total SO <sub>3</sub>	%	0.610

TABLE 2 - Mineralogical composition (%) of the clay used in the experiment. Legend: Q: Quartz; F: feldspars; Phy: Phyllosilicates; Cc: Calcite; Do: Dolomite; Hem: Hematites; I: Illite; K: Kaolinite; C: Chlorite; I/S: Illite/Smectite; C/S: Chlorite/Smectite; x: Present (<5%).

Raw material						Clay fraction				
Q	F	Phy	Cc	Do	Hm	I	K	C	I/S	C/S
36	x	46	4	x	9	46	24	10	15	5

Q: Quartz; F:feldspars; Phy: Phyllosilicates; Cc: Calcite; Do: Dolomite; Hem: Hematites; I: Illite; K: Kaolinite; C: Chlorite; I/S: Illite/Smectite; C/S: Chlorite/Smectite; x: Present (<5%).

**TABLE 3 - Chemical analysis of a representative sample of MSW fly ashes.**

Parameter	Units	MSW
CaCO <sub>3</sub>	%	7,86
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (solubles)	ppm	9048
Cl <sup>-</sup> (solubles)	ppm	849.1
SiO <sub>2</sub>	%	10.53
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	4.35
Fe	mg/kg d.m.	9800
Ca	mg/kg d.m.	60
Mg	mg/kg d.m.	45
Na	mg/kg d.m.	1012
K	mg/kg d.m.	2113
Mn	mg/kg d.m.	177
P	mg/kg d.m.	28,36
Total SO <sub>3</sub>	%	5,95

### 2.2 Green body compositional design

Several compositions were formulated with a mixture of ceramic clay, MSW fly ash and marble residue. The original compositions were prepared with the following percentages of MSW fly ash: 0 (control), 1, 2, 3, 4, 5 and 10 (wt. %) and 0 (control), 15, 20, 25, 30 and 35% of powdered marble waste, respectively.

The original ceramic bodies were axial pressed from powdered raw materials (clay: fine fraction < 30 µm and marble residue: fraction < 60 µm and by adding the original ash with a < 10 µm average granulometry). A Mignon-S Nanetti uniaxial press was used to press green bodies, working at 40 MPa and moulding disk cakes with the following sizes: 20 mm diameter, 5 mm thick and an approximate weight of 3.5 g.

Firing was carried out under usual industrial fast firing cycles (0-500°C: 2h; 500-650°C: 2 h; 650-T<sub>max</sub>: 2 h; T<sub>max</sub>: 4h with a maximum temperature tableau of: T<sub>max</sub> of 975, 1000, 1025 and 1050 °C. The mineralogical analysis of the final fired samples was performed in a XRD diffractometer and the usual conditions and methods were used.

### 2.3 Linear contraction (LC) and water absorption capacity (WA)

Linear contraction was calculated in both dried (DLC) and heated (HLC) samples by following the conventional method in ceramic production. Water absorption (WA) capacity (%) was determined following the standard rule ISO-10545-3 [18].

### 2.4 Flexural strength or bending strength ( $\sigma_f$ )

To determine the extent to which the mechanical properties of the final tiles are affected by the introduction of residue into the ceramic bodies, the bending or flexural strength of both dried and heated samples was determined in INSTRON 1011 equipment under 3-point loading. The load speed was fixed at 0.02 mm/s for dried bodies and 0.05 mm/s for the heat treated samples and by testing ten specimens of the same shape and size averaging all results and in accordance with the previously used method applied by Montero et al. [5].

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1 Characterization of the employed clays and residues

The mineralogical composition of the clay used in the experiment was kaolinite, illite, chlorite, I/S and C/S, with quartz and small quantities of minor minerals such as feldspar (plagioclase and orthoclase), hematite, calcite and dolomite. The analysis of the glycolate samples revealed the presence of interstratified clays (I/S and C/S).

The addition of MSW incineration fly ash to the ceramic paste produced an increase in Cl<sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> salt content. These salts could be responsible for the appearance of flaws. Nevertheless, since the percentage of MSW introduced into the paste is low (1-10%), the total content in these soluble salts will be similar to those in conventional ceramics. Total Cd, Cu, Hg, Pb and Zn concentration (Table 4) are indicated in the spanish regulations and it is the parameter which determines their possible agricultural use as compost products. MSW fly ash shows low Cu, Zn, Pb and Hg content. However, Cd content in MSW is high (> 3 mg/kg). For this reason, it would be more convenient to use MSW fly ash for manufacturing traditional ceramics rather than for an agricultural application [17].

**TABLE 4 - Heavy metal content in a representative sample of MSW fly ash (mg/kg dry matter).**

Heavy metals	MSW
Cu	90
Zn	186
Pb	61
Hg	0.15
Cd	3.32

**TABLE 5 - Composition (wt % oxides) of the marble residue used for the compositional design of the ceramic body.**

%	Marble	%	Marble
CaO	76,70	SrO	0,01
MgO	0,25	SO <sub>3</sub>	0,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,38	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,01
SiO <sub>2</sub>	1,00	TiO <sub>2</sub>	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	MnO	-

### 3.2 Characterization of the fired test bodies

The addition of marble powder residue, which its analysis is shown in Table 5, primarily provides calcium carbonate. In the firing process, when the temperature increases, CaCO<sub>3</sub> decomposes forming CaO (Table 6). The illite also decomposes into spinel type phases [10, 13]. The CaO reacts with the quartz forming new mineral phases (wollastonite and gehlenite) [10, 19]. Thus, marble residue considered here have great reactivity in the final ceramic body, reacting easily with the clay minerals and quartz and providing better sintering to the original powders facilitating the formation of calcium silicate and calcium aluminium silicate phases. When the temperature continues to increase (1025°C), a decrease in gehlenite content is observed and the augite phase is formed, as seen in the CaO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> ternary diagram [20]. However, the CaO is in excess,

and consequently, a part of the CaO does not react even when the maximum temperature is reached [21]. This “free CaO” is not formed at the maximum heating temperature of 1050°C, which is recommended for the production of these types of tiles. From the XRD results it is possible to confirm, from a mineralogical composition perspective, that the products obtained with the incorporation of both residues in both ceramic pastes do not differ from those obtained in the industry based on marble or carbonated clays.

Figure 1 shows the results of linear contraction tests in both dried and heated samples. The results indicate that there is no evidence that can confirm the relation between this technological property and the percentage of residues added to the ceramic paste. Figure 2 shows the results for water absorption (WA). In this case, there is a clear tendency to increase WA when the waste added increases. This is due to the transformation of CaCO<sub>3</sub> during the thermal process, producing an increase in the open porosity of the final ceramic bodies [15, 22].

The results for flexural strength are shown in Table 7. There is a clear decrease in this property when the addition of waste increases. The decrease in flexural strength is

closely related to the increase in porosity, which is produced from the release of volatile compounds such as carbon dioxide, chloride and sulphur dioxide from the fly ash and marble residue (rich in CaCO<sub>3</sub>). Therefore, the addition of residue produces a decrease in strength in such a way that the selection of the adequate percentage of sludge to be added to the body must be optimized according to the standards for specific building materials. However, the flexural strength of the ceramic tile bodies meet the required specification in the 16% - 22% range of clay added [23, 24].

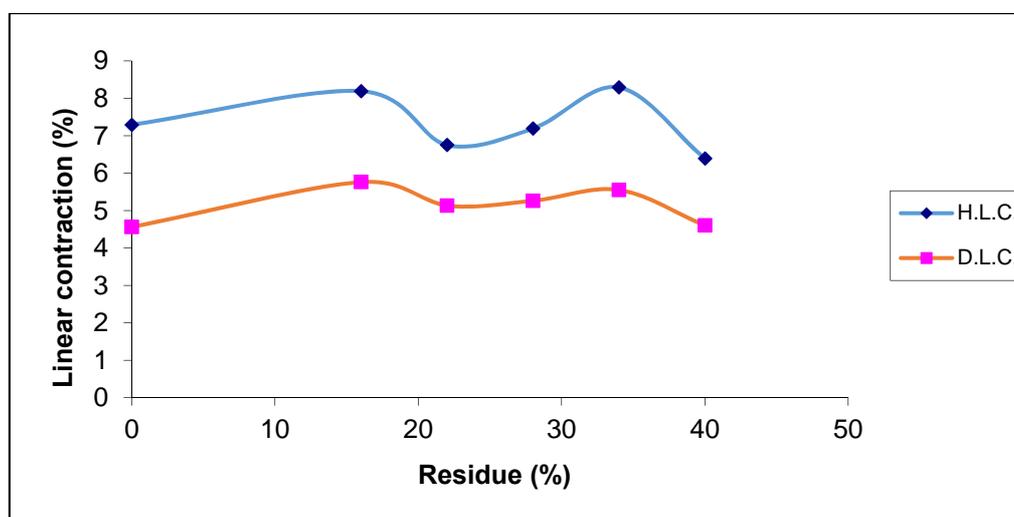
**TABLE 7 - Bending strength of the original green body and the sintered ceramic after thermal cycling at 1050 °C.**

Residue (%)	Bending strength (MPa)	
	Green	Sintered
0	2.5±0.1	14.5±3
16	1.8±0.2	11.3±2
22	1.6±0.1	10.0±1
28	1.0±0.1	9.3±2
34	1.2±0.3	8.8±1
40	1.1±0.2	5.9±2

**TABLE 6 - Mineral phases present and formation of new mineral phases (in c.p.s.) according to the firing temperature of the green body**

T (°C)	Mineral phase (c.p.s.)										
	Q	CaO	Plg	Au	Gh	Hm	Es	W	I	Cc	Or
950	3900	173				300			284	265	423
1000	2061	198	425		886	190	295	650		304	442
1025	1812	177	545	760	623	146					388
1050	1292		524	893	333	111					415
d (Å)	3.34	2.49	3.20	2.98	2.85	2.69	2.46	3.83	9.98	3.03	3.24

Legend: Q = Quartz; Plg = Plagioclase; Au = Augite; Gh = Gehlenite; Hm = Hematite; Es=Spinel; W = Wollastonite; I = Illite; Cc = Calcite; Or = Orthoclase.



**FIGURE 1 - Drying linear contraction (DLC) (%) and heating linear contraction (HLC) (%) after heating cycle at 1050 °C**

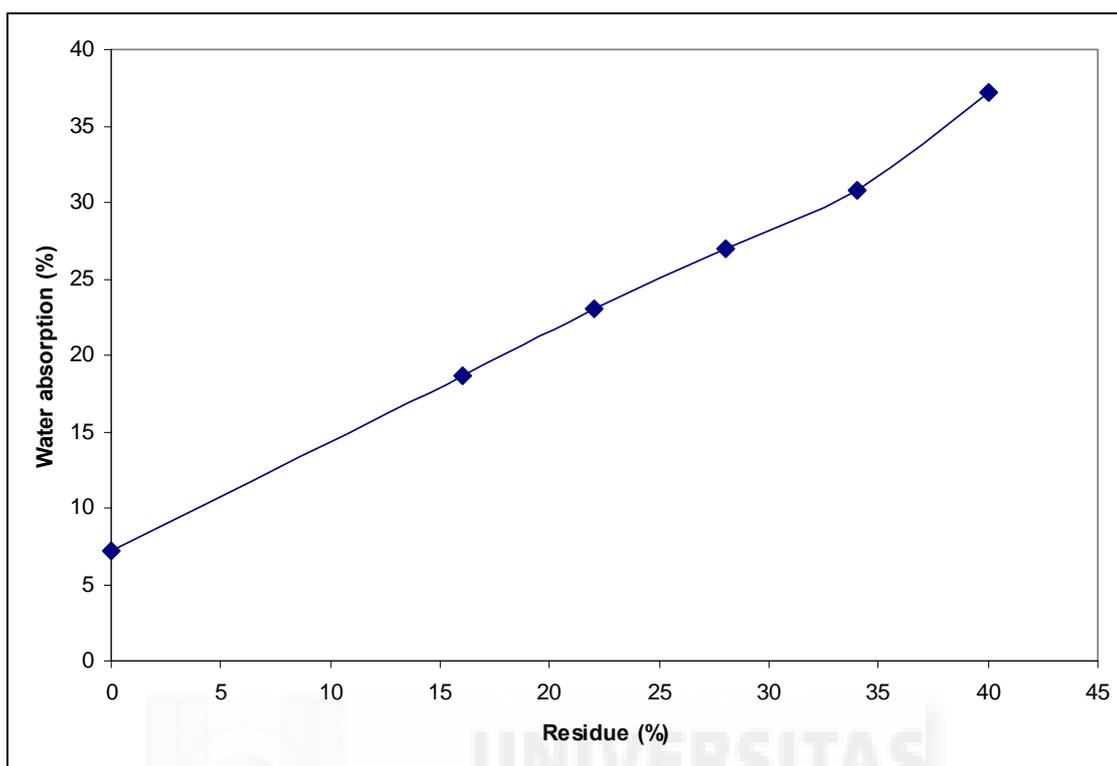


FIGURE 2 - Water Absorption (%) of ceramic bodies after heating cycle at 1050 °C

#### 4. CONCLUSIONS

The main advantages to using MSW fly ashes together with marble residues for manufacturing traditional ceramics are: a) The recycling of waste, the production of which is increasing every day; b) the immobilization of heavy elements, mainly Cd, contained in MSW fly ash and c) the reduction of raw material costs.

The increase of water absorption (WA) with the increase of residue percentage is clear, giving rise to a linear relation.

The addition of these residues, mainly marble dust, gives rise to a decrease in flexural strength. This conditions the selection of the maximum quantity of residue which can be added and which should meet the standards applied to specific construction materials. These trials have revealed that the residues considered here have great reactivity in the ceramic body, reacting easily with the clay minerals and quartz, as well as providing better sintering to the original powders.

The use of marble residue from natural stone production mixed with MSW for manufacturing bricks and roofing tiles modifies the technological properties of traditional ceramics. However, if the physical and mechanical properties are considered, the modified tile bodies are in the market range of conventional ceramics for construction. Further research is continuing in order to evaluate other

technological properties required by the European Technical Codes for construction materials.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude to the government of Generalitat Valenciana for financial help (Project code: AE07/12).

*The authors have declared no conflict of interest.*

#### REFERENCES

- [1] Pokhrel, D , Viraraghavan, T (2005) Municipal solid waste management in Nepal: practices and challenges. *Waste Management*, 25, 555-562
- [2] Tayibi, H, Peña, C, López, FA, López-Delgado, A (2006) Management of MSW in Spain and recovery of packaging steel scrap. *Waste Management*, 27, 1655-1665.
- [3] Costi, P, Minciardi, R, Robba, M, Rovatti, M, Sacile, R (2004) An environmentally sustainable decision model for urban solid waste management. *Waste Management*, 24, 277-295.
- [4] Hernández-Crespo, M.S., Rincón, J Ma. (2001) New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues. *Ceramics International* 27, 713-720.

- [5] Montero, M.A., Jordan, M.M., Almendro-Candel, M.B, Sanfeliu, T, Hernández-Crespo, M.S. (2009) Use of a calcium carbonate residue from the stone industry in manufacturing of ceramic tiles bodies. *Applied Clay Science* 43, 186-189.
- [6] Hauser, A (2000) Abfallstoffe und ihre Möglichkeiten, Rohmaterialien in Kalksandsteinen zu ersetzen. Waste materials and the possible ways they can replace primary raw materials in sand-lime bricks. *ZKG International*, 53, 534 -543.
- [7] Dondi, M, Marsigli, M, Fabbri, B (1997) Recycling of industrial and Urban Wastes in Brick Production- A Review. *Tile & Brick International*,13, 218-315.
- [8] Dondi, M, Ercolani, G., Guarini G, Raimondo, M (2002) Orimulsion fly ash in clay bricks.- Part 1: Composition and thermal behaviour of ash. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 1729-1735.
- [9] Zweben, C (1991) Ceramic matrix composites mechanical properties and test methods. *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 12 (1-2), 409-503.
- [10] Jordán, M.M., Boix, A, Sanfeliu, T, de la Fuente, C (1999) Firing transformations of cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles. *Applied Clay Science*, 14, 225-234
- [11] Peters, T.J., Jenny, J P (1973) Mineralogical study of the firing characteristics of brick clays. *Beitr. Geol. Schweiz Geotechnen.* 50, 59, Switzerland.
- [12] Pollifrone, G G, Ravaglioly, A. (1973) Le argile: Compendio genetico, mineralogico e chimico fisico. *Ceram. Inform.* 7(20), 565-581.
- [13] González-García, F, Romero-Acosta, V, García Ramos, G, González Rodríguez, M (1990) Firing transformations of mixtures of clays containing illite, kaolinite and calcium carbonate used by ornamental tile industries. *Applied Clay Science*, 5, 361-375.
- [14] Jordán, M M, Boix, A, Sanfeliu, T, de la Fuente, C (1995) The mineralogy of Cretaceous clays in Castellon and their application in the ceramic industry. *International Ceramics Journal* 10, 25-29.
- [15] Jordán, M M, Almendro, M B, Romero M, Rincón, J Ma (2006) Application of sewage sludge in the manufacturing of ceramic tile bodies. *Appl. Clay Sci.* 30, 219-224.
- [16] Jordán, M M, Almendro, M.B, García-Sánchez, E, Rincón, J.Ma (2002) Patologías cerámicas asociadas a arcillas del Keuper de la provincia de Alicante. In: *La investigación de arcillas en geología, agricultura, medio ambiente y ciencia de materiales*, pp. 243-2246. Sanfeliu T.; Jordán, M.M. eds. Universidad Miguel Hernández.
- [17] Manrique Fournier, A, Walter, I, Arroyo González, I (1990) Metales pesados como factor limitante a la utilización agrícola de lodos residuales urbanos. 1<sup>er</sup> Congreso Internacional de Química de la ANQUE. II, pp. 479-485. Tenerife.
- [18] AENOR (1997) Norma Española UNE- En ISO 10545-3. Baldosas cerámicas. Parte 3: Determinación de la absorción de agua. De la porosidad abierta. De la densidad relativa aparente y de la densidad aparente.
- [19] Peters, T, Iberg, R. (1978) Mineralogical changes during firing of calcium-rich clays. *Am. Ceram. Soc. Bull.* 57(5) 503-509.
- [20] Gentile A L Foster, private communication, dec,1961 in: *Phase Equilibrium Diagrams*, Ed. JACERS, Columbus, Ohio, USA
- [21] Jordán, MM, Sanfeliu, T, de la Fuente, C (2001) Firing transformations of Tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tiles. *Applied Clay Science*, 20, 87-95
- [22] Weng, CH, Lin, DF, Chiang, PC (2003) Utilization of sludge as brick materials. *Advances in Environmental Research*, 7, 679-685.
- [23] Tay, J H, Show, K Y (1992) Utilization of municipal wastewater sludge as building and construction materials. *Resources, Conservation and Recycling*, 21, 192-2004.
- [24] Liew, A G, Idris, A, Wong, C H K, Samad, A A, Noor, M J M M Baki, AM (2004) Incorporating of sewage sludge in clay brick and its characterization. *Waste Management and Research*, 22, 226-233.

---

**Received:** June 12, 2014

**Accepted:** August 05, 2014

---

#### CORRESPONDING AUTHOR

**Manuel M. Jordán**

Department of Agrochemistry and Environment

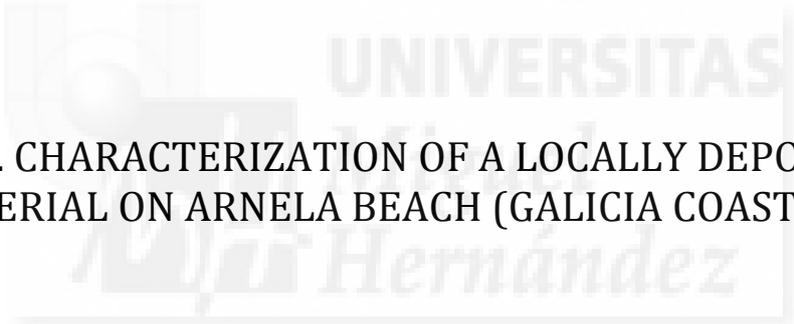
University Miguel Hernández

Avda. de la Universidad s/n.

03202 Elche (Alicante)

SPAIN

E-mail: manuel.jordan@umh.es



**7.3. CHARACTERIZATION OF A LOCALLY DEPOSITED  
MATERIAL ON ARNELA BEACH (GALICIA COAST, SPAIN)**





## Characterization of a locally deposited material on Arnela Beach (Galicia Coast, Spain)



Beatriz Rincón-Mora<sup>a</sup>, M<sup>a</sup>. Belén Muñoz-García<sup>b</sup>, Jesús Ma. Rincón<sup>c</sup>, Manuel Miguel Jordán<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Agrochemistry and Environment (GEA-UMH), Miguel Hernández University of Elche, Alicante, Spain

<sup>b</sup> Department of Stratigraphy, Complutense University of Madrid, Spain

<sup>c</sup> Lab/Grupo de Materiales Vítreos y Cerámicos, Inst. E. Torroja CC Construcción, CSIC, Madrid, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 12 January 2016

Accepted 19 February 2016

Available online 22 February 2016

#### Keywords:

Contamination

Remediation

Beach deposit

Landfill

Slag

Glass–ceramics

### ABSTRACT

The main objective of this paper is to identify and evaluate risks to Arnela beach coastal resources from hazardous waste sites and to develop remediation strategies to minimize those risks, using wastes as a secondary raw material. Research has been conducted on a material located on Arnela Beach, Muxía (A Coruña province, northwest Spain) due to its unknown nature not previously described or related to the geological context. This material can be seen mixed with sand and gravel, and its total chemical composition has been determined and mineralogically analyzed under XRF and XRD, respectively. The microstructure of this deposit on Arnela Beach has been investigated with optical and electron microscopy (SEM/EDS). After determining that it contains high proportions of silica (SiO<sub>2</sub>) and manganese, a complementary study has been carried out in order to evaluate its capability for the production of glasses and glass–ceramics. For this purpose, thermal transformations at high temperature have been followed by DTA/TG, as well as HSM. First results indicate that it is a metallurgical slag material with a vitreous character and unknown origin. Finally, this deposit is anthropogenic in origin with possible applications as a secondary raw material in the ceramic, glaze, and glass industries.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Arnela Beach is located in Muxía, in northern Spain (Fig. 1(a)). It is small (~50 m long and 15 m wide), with small drainage basin areas including non-regular streams (Fig. 1(b)) and formed by pebbles and coarse sand (Fig. 1(c)). Some of the pebble clasts show a brilliant vitreous surface and a visible green color. These green pebbles remain unbroken, in some cases depicting pseudo-polyhedral shapes, mainly close to cubic and polydecahedral geometries. This material is quite extended along this beach (up to 3%, representing approximately an estimated mass of 5 tons extended regularly along the beach surface). Although the origin of these pebbles seems to be anthropogenic material, its provenance at this location has not yet been scientifically reported in the usual geological literature. Contamination of beaches due to deposits and/or sediments has been of great interest in recent years due to heavy metals being able to produce extensive environmental damage to coastal beaches for different reasons as reported by Bramha et al. (2014) and Satpathy et al. (2012).

Characterization of this deposit is considered important because it was not previously described as beach deposit and, in principle, it is a foreign material to the “beach geological context” and which appears deposited and spreader in the beach surface where it was found. Identifying and defining its nature is the objective in order to learn of the origin and possible applications in the case of it being of anthropogenic manufacture (natural mineral and/or human industrial origin).

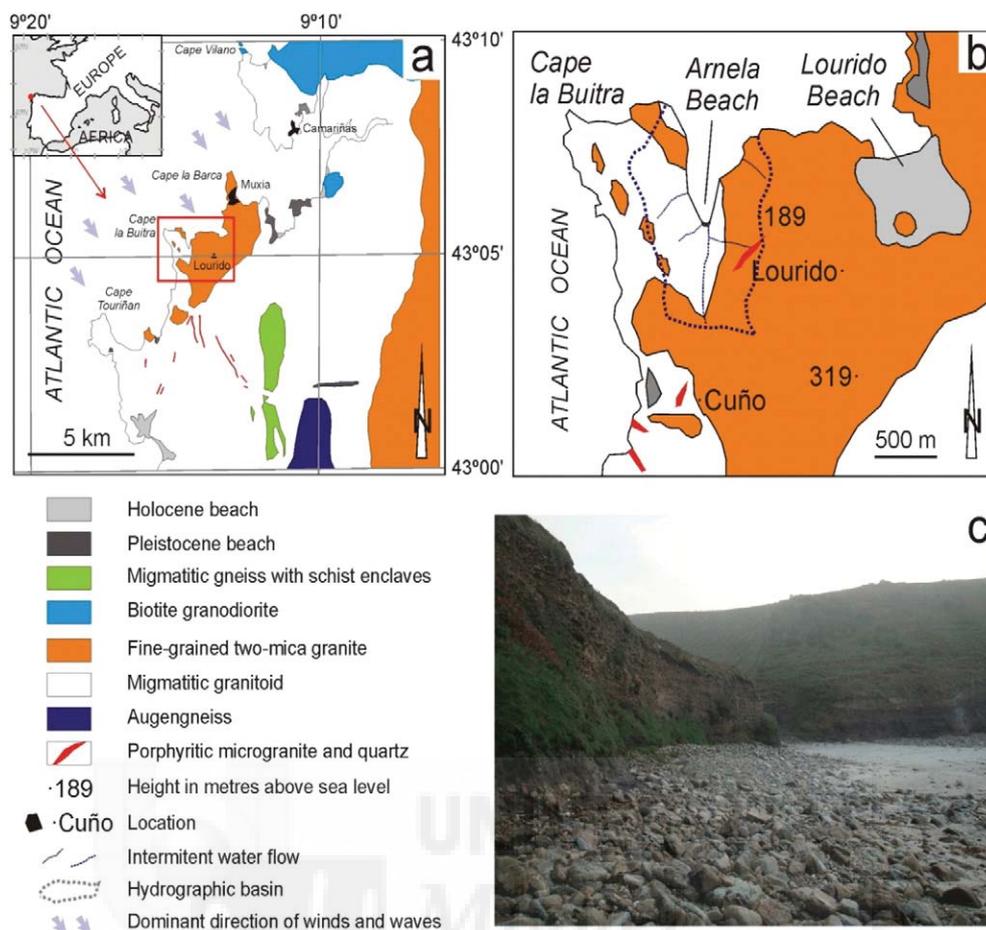
Therefore, to investigate the composition and origin of this deposit in order to consider the possible relations with the geological coast context, the geological aspects of this beach and its surrounding areas are described in the following subheading.

#### 1.1. Geological coast context

Arnela Beach, which contains the “exotic green pebbles”, whose characterization is the main objective of this work, is located in the Galicia-Trás-os-Montes Domain in the Iberian Massif (northwestern Spain). This domain contains the Variscan suture together with some remains of the oceanic lithosphere and the colliding continental margins. Therefore, the geological beach context has a different composition compared to the rest of the Iberian Massif. It consists of the accumulation of terrain of different origins: passive continental margin, ophiolitic units, and fragments of a volcanic arc, all derived from the Gondwana margin, Paleozoic meta-sediments, as well as syn- and post-kinematic magmatism as described by Arenas et al. (2004).

The general aspect of this small beach is fed by an intermittent stream that flows north. It drains a small basin, little more than 1 km<sup>2</sup>, in which no natural vitreous rocks are found. The basin contains mostly felsic Variscan granitoids (Fig. 1(b)). No signs of non-metamorphized vulcanism or mafic rocks were described in this area in the geological studies conducted by Parga-Pondal (1967) and (1963). The beach is quite isolated from marine currents but it could act as a natural deposit

\* Corresponding author.



**Fig. 1.** (a) Geological map of the surroundings of Arnela Beach (A Coruña) in the most northwestern part of the Iberian Peninsula. (b) Small drainage basin of Arnela Beach including the location of the intermittent streams. (c) General view of the beach. The metamorphic and igneous pebbles are mixed with the green “exotic” material (up to 5%), which is the aim of this research.

for any material transported by long shore drift or eventually by ships traveling near the coast.

The green pebbles were previously and first observed by local habitants in 2003 after the large contamination episode in 2002 by the almost 77,000 tons of oil that spilled when the *Prestige* tanker sank along the Atlantic coast. The cleaning activities moved all the sediment from the nearby beach and the pebbles were also visible even in a finite horizon of 50 cm after cleaning of beach after the *Prestige* tanker sank episode. The “exotic material” was first recognized later on Arnela Beach by one of the authors of this research (Muñoz, during geological field didactic research carried out in May 2005) and it has not been cited by other authors. In principle, it was thought that this could have concentrated this green pebble material; there is also the possibility that it may predate this episode.

In principle, it was thought that the extraordinary concentration of the green material was natural, this might suggest a punctual provenance of a vitreous material, or it may be fulgurites formed by a lightning strike. Even its green color might be related to the mafic or ultramafic composition of struck rock. In the case of it being fulgurites, these minerals are usually hollow glass tubes formed in felsic material by instantaneous melting at very high temperatures (near 1800 °C) followed by rapid cooling. The fast melting and subsequent fast cooling of a mafic or ultramafic rock, such as ophiolite, usually could give rise to glasses with a green appearance.

On the other hand, the other possibility in principle considered was an anthropogenic origin derived from a ship trying to reduce weight; this last possibility may be a legal and/or illegal deposit with geological environmental consequences.

The main objective of this work is to identify and evaluate risks to Arnela beach coastal resources from hazardous waste sites and to develop remediation strategies to minimize those risks, using wastes as a secondary raw material.

## 2. Materials and methods

Some of this “exotic” green material was collected randomly and averaging the sample collection along the beach (approximately 20–25 kg by Muñoz in 2010) to obtain a representative sampling. Habitants from the area did not know other similar beach deposits, even after literature searching there has not been found any report about this deposit in this and in other beaches near this coast. According to the external and macroscopic appearance and textures, the samples were classified into two types (Fig. 2), which were:

- 1) vitreous material with glassy brilliant and conchoid fractures;
- 2) semi- and/or vitro-crystalline material with broad polyhedral shapes showing crystalline phases inside visible to the naked eye.

The chemical composition of the original samples was determined by X-ray fluorescence (XRF) (Brücker equipment). The crystalline phases were characterized in powdered samples under X-ray diffraction (XRD), also with Brücker equipment, and Cu  $K_{\alpha}$  radiation (40 kV and 30 mA) with Bragg angle scanning from 5 to 60°.

The texture and microstructure were studied under transmitted polarized light optical microscopy using a Nikon Eclipse E400 POL microscope on thin uncovered sections. In order to determine possible phase transformations of these materials, differential thermal and



**Fig. 2.** Pictures showing as example the deposited pebble material found on Arnela Beach, A Coruña, where the aspect of the handled sample material can be seen and can be classified into two types: (a) vitro-crystalline material; and (b) vitreous material depicting brilliant and glassy conchoid fractures.

thermogravimetric analysis (DTA/TG) was carried out using Setaram equipment with a heating rate of 10 °C/min in an inert atmosphere. Heating stage microscopy (HSM, Misura instrument), at a heating rate of 10 °C/min, was also used for determining the relative viscosity variation in heating and to evaluate the melting capability of these materials.

Additionally, a melting experiment was performed at 1450 °C in a Kanthal Super resistance furnace at a 20 °C/min heating rate that stabilized the melting temperature for 60 min. The obtained melt was cooled from the high temperature directly to room conditions by casting over a brass mold with a parallelepiped 30 × 5 × 5 mm shape. In order to determine the microstructure of the vitreous and vitreous-crystalline material obtained from this experimental melting, the fractured laboratory obtained samples were observed under scanning electron microscopy with X-ray energy dispersive spectrometry (SEM/EDS, a Jeol instrument working at 20 kV acceleration voltage and a 15 mm working distance).

## 2.1. Results

The chemical characterization of the Arnela Beach deposited material is given in Table 1. It can be seen that the main components are SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, BaO, K<sub>2</sub>O, and Na<sub>2</sub>O. As for minor components, the chemical analysis shows SrO, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZrO<sub>2</sub>. In addition, there is a 3.40 wt% of a volatile sulfur component that has been expressed in Table 1 as SO<sub>2</sub>.

With respect to the major components, this material can be plotted in the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> ternary phase diagram with the reduced composition given in the same table. In principle, it can be assessed that this is close to an anthropogenic material such as a metallurgical slag inside one of those described by Calleja (1982). Fig. 3 shows the main materials from slags, fly ashes, and others situated in the mentioned phase

**Table 1**  
Chemical composition analysis carried out by X-Ray Fluorescence method (XRF) of average samples from the Arnela beach deposited material.

OXIDES wt%	Vitreous	Vitro-crystalline	CaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> reduced composition	CaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> with binary oxide substitutions
Na <sub>2</sub> O	0.92	0.73	–	–
K <sub>2</sub> O	6.51	1.27	–	–
MgO	4.45	4.58	–	–
CaO	21.33	30.05	38.31	47.46
SrO	0.58	0.40	–	–
BaO	1.62	1.79	–	–
MnO	12.67	9.08	–	–
TiO <sub>2</sub>	0.45	0.22	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.54	13.70	17.46	14.87
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20	0.10	–	–
SiO <sub>2</sub>	34.08	34.68	44.22	37.66
SO <sub>2</sub>	1.67	3.40	–	–

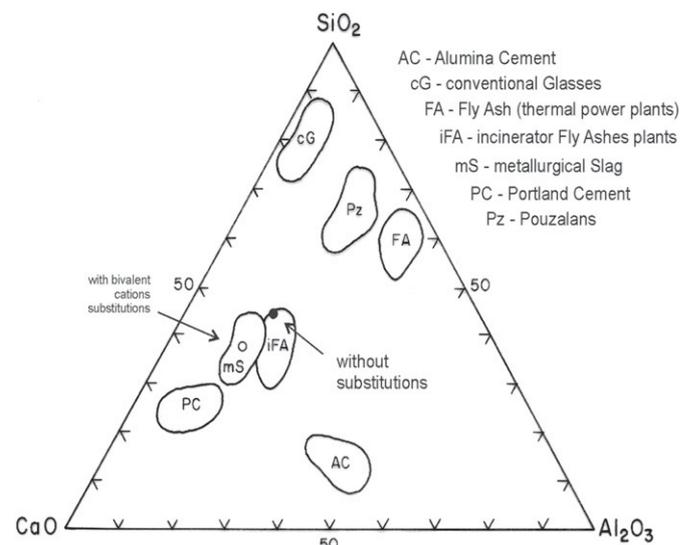
equilibrium system (Alonso and de Luxán, 1984; Osborn and Muan, 1960).

The XRF analytical results show that the main components of this material from Arnela beach contain oxides in the main composition system: MnO–CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. Therefore, it is a calcium aluminum silicate containing MnO in considerable proportions. By considering its components, it is very similar to a metallurgical slag. By representing the total reduced composition in the more simple Osborn and Muan (1960) CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> diagram, it can be confirmed (Fig. 3) that the composition of this material is very close to a metallurgical slag described by Calleja (1982). Other minor components included in this material from Arnela Beach were BaO, K<sub>2</sub>O, and MgO in the following respective contents: 1.79, 1.27, and 4.58 wt%.

In order to learn of the amorphous and/or crystalline nature and possible mineral composition, the following subheading discusses the mineralogical composition of the Arnela Beach pebble deposit.

### 2.1.1. Mineralogical composition of the Arnela Beach deposit

The XRD analysis of the final sample after heating by DTA/TG has shown the formation of pyroxene and wollastonite as the main crystalline phases, which precipitate in this vitreous material after heating to 1100 °C. The nucleation and crystal growth of these crystalline phases is usually frequent in glasses originated in the CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> composition system when they are well enriched in CaO as described in Morse (1994).



**Fig. 3.** Approximate location in the ternary simplified CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system modified from Alonso and de Luxán (1984) for different construction materials and industrial wastes.

The XRD diffractograms (Fig. 4) show that the semi- or vitro-crystalline material includes gehlenite ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), a mineral phase compatible with Mn and Fe substitutions in the gehlenite and/or calcium aluminum silicate substituted compounds, which are common in the metallurgical slags described by Calleja (1982). Some of these crystalline phases, which cover a wide range in aluminum calcium silicate substitutions, which can be, for example, calderite ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}$ ) $_3(\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al})_2(\text{SiO}_4)_3$ , and/or the mineral named ardenite with general formula:



As is well known, the gehlenite crystalline phase is generally found in fly ashes from thermal power stations and there is also a crystalline phase very common in metallurgical slags as described by Turdokan (1983).

For better knowledge of the Arnela Beach deposit, the observations at higher magnifications of the crystalline and vitreous phases are discussed in the following subheading, which are in this deposit, and the corresponding microanalysis of the phase composition.

## 2.2. Microstructure of the Arnela Beach deposit

Representative optical microscopy observations are shown in Fig. 5. There are crystallization zones embedded in a glassy matrix. These zones are polygonal shapes with inner crystallizations. Some of these are square-shaped. Therefore, these reflection optical microscopy observations show polyhedral crystallization areas that are surrounded

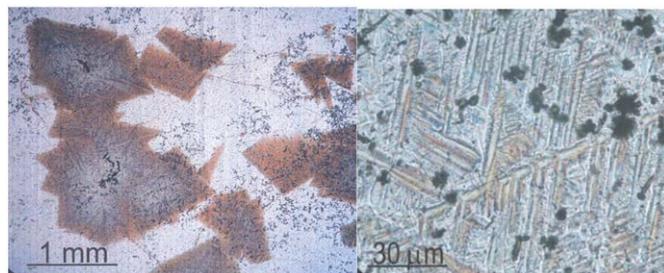


Fig. 5. Optical micrographs (petrographic) of vitreous-crystalline samples showing the crystallization zones formed by dendritic crystallites embedded in the glassy or vitreous matrix of the material found on Arnela Beach: (a) at lower magnification and (b) at higher magnification.

by a dendritic-brown interface and embedded in a high-volume fraction of the glassy phase. At higher magnifications, Fig. 5(b), there are dendritic growth formations showing a  $45^\circ$  angle between the branching and growth axis. This dendritic growth is a very compact microstructure. The different colors from the center of crystallization zones or dendritic growth can be due to diffusion of transition elements, such as Fe and Mn, similar to those found by Vicente-Mingarro et al. (1992a) in glasses obtained from goethite red muds.

With respect to the SEM/EDS analysis, the main results from the vitro-crystalline sample are shown in Fig. 6. Elongated crystallites embedded in a glassy matrix can be seen, which depict droplets of liquid phase separation.

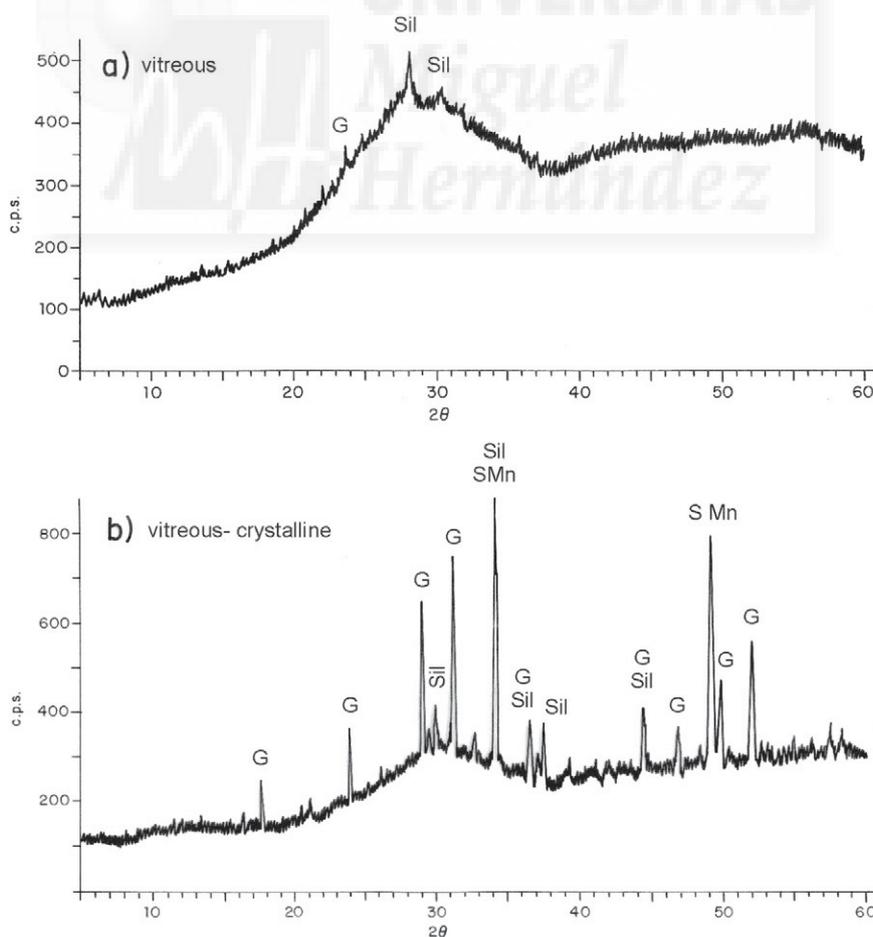
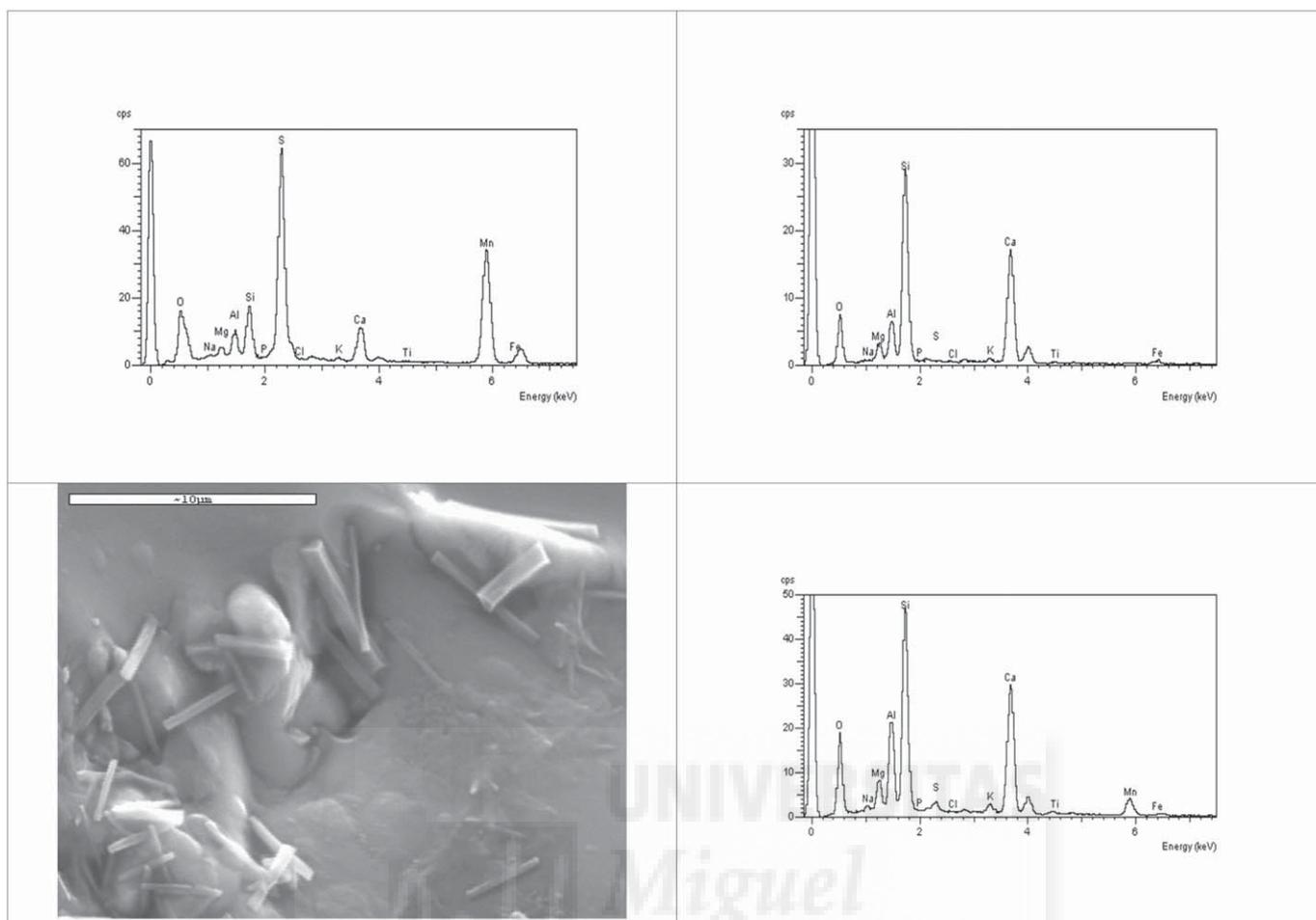


Fig. 4. Mineralogical composition of the Arnela Beach deposit: a) XRD diffractogram from the most vitreous sample (G: gehlenite; Sil: aluminum silicates substituted); b) XRD diffractogram from the vitreous-crystalline sample (G: gehlenite; Sil: aluminum silicates substituted; SMn: manganese sulfide).



**Fig. 6.** Energy-dispersive X-ray spectrometry microanalysis (EDS) from different areas in the vitro-crystalline sample and SEM micrograph showing internal crystallization from the Arnela Beach deposit, A Coruña coast, Spain.

EDS microanalysis shows some areas enriched in S and Mn, which correspond to some MnS compounds, as is usual in cupola metallurgical slags (Agarwal et al., 1991). Other analyses yield Na, Mg, Al, Ca, and Si ratios similar to previously observed pyroxene crystals studied by Vicente-Mingarro et al. (1991). One of these analyses reveals a phase enriched in Mn and the other relatively enriched in Fe. Table 2 summarizes the microanalysis of different phases found in this material.

### 3. Discussion

Due to the main result that this pebble deposit on Arnela Beach is from an industrial metallurgical waste enriched in manganese oxide, which could be useful as a secondary raw material for manufacturing construction materials such as glass-ceramics, a short investigation

about the capability of melting and controlled crystallization of this deposit has been included in the following subheading.

### 4. Thermal behavior of the Arnela Beach deposit

The results of thermal behavior examined under hot stage microscopy (Fig. 7) show the contraction of a pressed powder until melting. This behavior is related with the relative variation of viscosity in this vitreous-crystalline sample. At 1130 °C, the maximum contraction of the sample is reached, with softening visible at 1155 °C. The half-sphere is seen at 1165 °C, and later until 1400 °C the viscosity remains almost constant. The ex-solution of a bubble at the top of the sample at 1395 °C is clearly evident.

**Table 2**

Chemical composition microanalysis of several zones from the vitreous and vitro-crystalline samples of the Arnela beach deposit, A Coruña coast, Spain.

OXIDES wt%	Vitreous (average)	Vitro-crystalline (elongated crystallites)	Vitro-crystalline (glassy phase)	XRF average vitreous + vitrocristalline sample
Na <sub>2</sub> O	1.04	0.56	3.35	0.73
K <sub>2</sub> O	–	0.52	1.47	1.27
MgO	5.04	1.46	5.33	4.58
CaO	24.16	5.02	21.01	30.03
TiO <sub>2</sub> + BaO	0.64	0.18	0.64	2.01
MnO	6.13	34.86	8.14	9.07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.96	4.07	15.27	13.69
SiO <sub>2</sub>	43.40	9.62	41.68	34.66
SO <sub>3</sub>	2.03	43.56	2.32	3.41

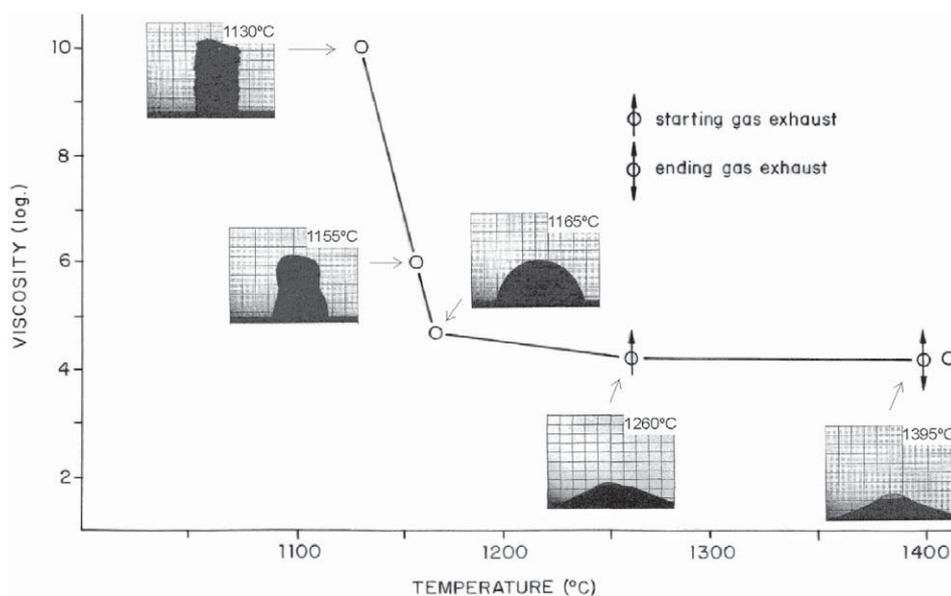


Fig. 7. Observations at high successive temperatures of behavior of the powder deposit under hot stage microscopy (HSM) show the evolution at high temperatures during the heating of this material deposited on Arnela Beach that allow learning the capability of these pebbles for glass forming or vitrification.

With respect to the relative variation of viscosity, this is different from conventional glasses and other glass–ceramics previously studied also with semi- and/or vitro-crystalline microstructures and far from conventional glasses, which usually show a smooth variation of viscosity with increasing temperature as is usual in other glasses from natural basalts, as seen by Vicente-Mingarro et al. (1992a,b). Thus, there is a very stepped variation between 1130 and 1155 °C, which is a small 25 °C interval, an indication of a high tendency for nucleation and crystal growth of crystalline phases from this vitreous-crystalline sample, as discussed by Rincon et al. (1992). This thermal-viscosity behavior is then related to the processing method for the obtention of this material deposited on Arnela Beach. In the same way, if this material were melted in its manufacturing process in order to obtain a homogeneous vitreous material, the sudden viscosity lowering in the pouring operation from a melting furnace would give rise to a total vitreous material. Conversely, slow cooling would produce a non-total vitreous material, as is usual in slags from metallurgical processes due to nucleation and crystal growth of some crystalline phases as described by Rincon et al. (1992).

The DTA/TG results shown in Fig. 8 provide valuable additional information about the glass transformation of these vitreous and vitro-crystalline samples. Although there are close similarities between the vitreous and the vitreous-crystalline samples, their DTA behavior is different. The TG behavior is very close in these samples, with a gain of weight from 600 °C until the end of this experiment.

DTA traces allow determining the  $T_g$ , the glass transformation temperature, from the small endothermic band and its inflection point in both samples (with a more defined inflection point at 744 °C) in the vitreous sample and a lower  $T_g$  value at 722 °C for the vitro-crystalline sample. A defined exothermic band is seen at 1005 °C in both samples due to crystallization of the gehlenite phase and shows overlapping with a shoulder depicted in both samples at lower temperatures (950 and 972 °C, respectively). Melting for both samples is progressive from 1100 °C according to the HSM results, and higher for the vitreous than the vitro-crystalline sample. The relative glass stability of the vitreous sample can be evaluated by the Hruby formula described by Uhlmann (1980) according to the fixed thermal points from DTA and HSM methods.

In a similar way, this stability can also be related to the activation energies for crystallization evaluated by the Marotta method and applied and explained by Hidalgo et al. (1988) for synthetic and natural basalt

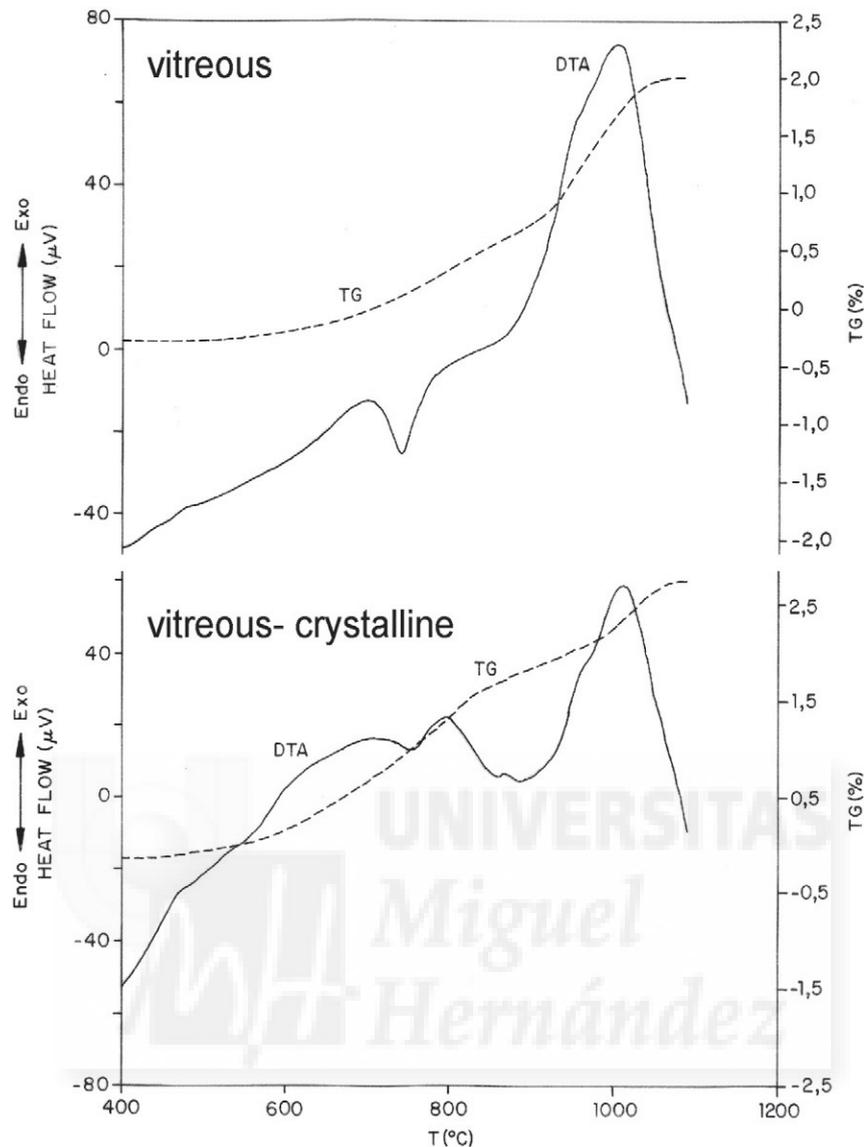
glasses. The calculation of the DTA exothermic traces allows the determination of crystallization for the main crystalline phases. Thus, the corresponding results are given in Table 3. In the case of the vitro-crystalline sample, only a volume fraction of this material is vitreous; therefore, the corresponding results originate from the residual glassy phase for this material whose composition is slightly different from the total vitreous or original glassy material.

These values show a relatively unstable glass with respect to more stable glasses as described by Uhlmann (1980) in more simple glasses. The higher Hruby parameter for the residual glass inside this material depicts higher instability, which is related with its lower activation energy for crystallization, and, consequently, this glass shows a high tendency to crystallize. Thus, from this behavior, it can be deduced that this vitreous material found on Arnela Beach in Muxía, A Coruña, Spain, could be used alternatively as a secondary raw material for the manufacture of calcium-silicate glass–ceramics with high MnO contents. This possibility is presently being investigated and is part of work in progress with this waste or residual material deposited on Arnela Beach.

These results allow concluding that this strange or “exotic” deposit on Arnela Beach, A Coruña, Spain, is a metallurgical slag with a high MnO content, which not only could be deleterious for the contamination of this beach and now is being deposited for unknown purposes on this beach, but could be a very interesting material for the production of glass–ceramics as a secondary raw material like in other investigated industrial slags; one example is Aineto et al. (2006). More research is now in progress in order to determine possible applications of this slag material as a secondary raw material for the obtention of glasses and glass–ceramics due to optical properties that can afford the manganese content to these materials.

## 5. Conclusions

A previously undescribed material dispersed like pebbles was found extended on Arnela Beach (A Coruña, Galicia, Spain) possessing a green aspect and glassy fracture like polyhedral stones. Therefore, it was necessary to characterize this beach deposited material giving the following findings after chemical, mineralogical analysis and microstructure observations: It is non-natural in origin and very close to a metallurgical slag of unknown origin to this investigation. Because the reason for its presence on this beach is unknown up to now, the usefulness of this



**Fig. 8.** Thermal treatment of the material deposited on Arnela Beach, A Coruña, Spain, under differential thermal and thermogravimetric analyses (DTA/TG) from both types: the vitreous and vitro-crystalline samples showing crystallization peaks of devitrification and weight increases due to internal oxidation of this material.

research was to determine that this previously unreported deposit in beach literature is non-natural and/or is anthropogenic in origin. This material is vitreous with a semi-vitro-crystalline character depicting a thermal behavior usual for glasses susceptible or able for the production of new glass–ceramic materials. The original mineralogical composition is enriched in manganese and iron sulfurs, giving rise after heating to the precipitation of pyroxenes and wollastonite. Therefore, it seems that this material with high manganese content could be adequate for the obtention of some glass–ceramic tiles or products with applications in construction.

**Table 3**

Hruby glass stabilization parameter (described by Uhlmann (1980) and crystallization activation energy for the vitreous sample and for the semi-crystalline samples (applying the Marotta method described by Hidalgo et al. (1988)).

	Kgl (Hruby parameter)	Crystallization Activation Energy (kcal/mol K)
Glass	1.06	60
Vitro-crystalline	1.95	46

### Acknowledgments

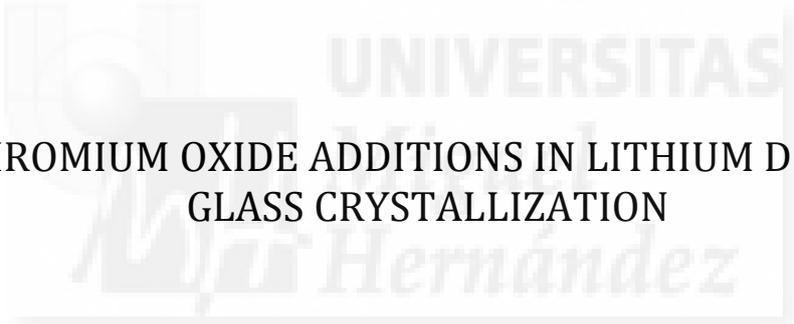
The authors thank the Applied Mineralogy Department at the University of Castilla-La Mancha, Spain for experimental facilities, and also thank Dr. M<sup>a</sup> Soledad Hernández-Crespo for technical support in the HSM and SEM/EDS results. Many thanks are also due to Paul Nordstrom from the Linguistic Support Unit at the Miguel Hernández University of Elche for carefully reviewing the English from the original manuscript.

### References

- Agarwal, G., Hong, K.S., Fletcher, M.R., Speyer, R.F., 1991. Crystallization behaviour of copper slag glass–ceramics. *J. Non-Cryst. Solids* 130 (2), 187–197.
- Aineto, M., Acosta, A., Rincón, J.Ma., Romero, M., 2006. Las escorias de la central térmica GICC ELCOGAS como materia prima para la síntesis de materiales vitrocerámicos. Parte 2: Síntesis y caracterización de los materiales vitrocerámicos. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica Y Vidrio*. 45(1), pp. 28–32.
- Alonso, M.C., de Luxán, M.P., 1984. Aplicaciones de las cenizas volantes en el campo de la construcción. *Experiencia española*. CSIC, Madrid, Spain (115 pp.).
- Arenas, R., Martínez Catalán, J.R., Díaz García, F., 2004. Zona de Galicia-Trás-os-Montes. In: Vera, J.A. (Ed.) *Geología de España*. SEG-IGME, Madrid, Spain, pp. 133–165.

- Bramha, S.N., Mohanty, A.K., Satpathy, K.K., Kanagasabapathy, K.V., Panigrahi, S., Samantara, M.K., Prasad, M.V.R., 2014. Heavy metal content in the beach sediment with respect to contamination levels and sediment quality guidelines: a study at Kalpakkam coast, southeast coast of India. *Environ. Earth Sci.* 72 (11), 4463–4472. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-014-3346-y>.
- Calleja, J., 1982. Escorias cementos siderúrgicos. *Mater. Constr.* 188 (5), 11–36.
- Hidalgo, M., Callejas, P., Rincón, J.Ma., 1988. Microstructure characterization of basalt glass–ceramics. In: J., Pask, A., Evans (Eds.), *Ceramic Microstructures '86. The Role of Interfaces 1*. Plenum Publishing Corp., Berkeley, California, pp. 117–126.
- Morse, R.E., 1994. *Basalt Phase Diagrams*. Springer-Verlag, New York, Heidelberg, Berlin (493 pp.).
- Osborn, E.F., Muan, A., 1960. Revised diagram published by the ACS and E Orton Jr, Ceramic Foundation, Fig 630, *Phase Diagrams for Ceramists*. In: E.M., Levin, C.R., Robbins, H.F., McMurdie (Eds.), Columbus, Ohio: Compiled NBS and Edited by the ACS, 1969 (630 figure).
- Parga-Pondal, I., 1963. Mapa Petrográfico estructural de Galicia. E-I: 400.000, 1 Sheet. IGME, Madrid, Spain.
- Parga-Pondal, I., 1967. Corte geológico du Nord-West of Península Ibérica, Hercynien and anti-hercynien. s Geológicos de Portugal. First Meeting of Geology From Galicia and Nord-Portugal. Coruña, Spain, Esc: 1:500.000. 1 Sheet.
- Rincon, J.Ma, 1992. Principles of nucleation and controlled crystallization of glasses. *Polymers Plastics and Technology Engineering* 31 (3–4), 309–357.
- Satpathy, K.K., Mohanty, A.K., Prasad, M.V.R., Natesan, U., Sarkar, S.K., 2012. Studies on the variations of heavy metals in the marine sediments of Kalpakkam, east coast of India. *Environ. Earth Sci.* 65 (1), 89–101.
- Turdokan, E.T., 1983. Crystal growth in undercooled liquids and glasses. *Physico-chemical properties of molten slags and glasses*. London. The Metals Society, vol. 1 (373 pp.).
- Uhlmann, D.R., 1980. Nucleation, crystallization and glass formation. *J. Non-Cryst. Solids* 38–39, 693–698 (part 2, may-june).
- Vicente-Mingarro, I., Callejas, P., J.Ma., Rincón, 1991. Microestructura y microanálisis de piroxenos cristalizados en vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas canarias. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*. 14, pp. 95–105 (special number).
- Vicente-Mingarro, I., Callejas, P., Carda, J., Sales, M., Rincón, J.Ma., 1992a. TEM/STEM/EDX investigation of glass–ceramics obtained from canarian álcali-basalts. In: A., Lopez-Galindo, M.I., Rodríguez- García (Eds.), *Electron Microscopy 92*. EUREM 92 2. Universidad de Granada, Granada, Spain, pp. 405–406.
- Vicente-Mingarro, I., Rincón, J.Ma., Bowles, P., Rawlings, R.D., Rogers, P.S., 1992b. Viscosity measurements on glasses obtained from Canary Islands alkali volcanic rocks. *Glass Technol.* 33 (2), 49–52.





7.4. CHROMIUM OXIDE ADDITIONS IN LITHIUM DISILICATE  
GLASS CRYSTALLIZATION





# Chromium oxide additions in lithium disilicate glass crystallization



B. Rincón-Mora<sup>a</sup>, M.M. Jordan<sup>a</sup>, J. Ma Rincón<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Agrochemistry and Environment, Miguel Hernández University of Elche, Avda. Universidad, s/n, 03202 Elche, Alicante, Spain

<sup>b</sup> Lab/ Group Mats. Vitreos y Cerámicos, CSIC-IETcc, c/Serrano Galvache 4, 28033 Madrid, Spain

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 25 January 2016

Received in revised form

18 April 2016

Accepted 8 May 2016

Available online 11 May 2016

### Keywords:

Glasses

Crystal growth

Phase separation

Lithium silicates

Chromium oxide

## ABSTRACT

The effect of chromium oxide additions (0.05–1.00 mol% interval) on the crystallization of an original  $26\text{Li}_2\text{O} \cdot 74\text{SiO}_2$  glass (mol%) formulated in the liquid metastable immiscibility dome of the binary system has been investigated by XRD and TEM-replica electron microscopy. Results were discussed by considering the phases that can be formed in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  partial equilibrium ternary diagram. From these glasses, lithium disilicate is the main crystalline phase after thermal treatments at 550–650 °C. Maximum crystallization is obtained with the lowest content addition of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0.05 mol%). Glass-in-glass phase separation was observed in these glasses coexisting with the crystallization areas.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

In order to promote controlled crystallization in glasses for producing glass-ceramics, small additions of nucleating agents are usually added to promote crystal growth of several crystalline phases inside glasses. These include metallic elements, Pt, Ag, and Au, or non-metallic oxides,  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $\text{TiO}_2$ , and others from the transition elements of the periodic table [1]. Among these transition oxides,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  has been widely used for some time as a nucleating agent for controlling the nucleation and crystal growth in glasses such as  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  with  $\text{AlF}_3$  (1.5 wt%) and the addition of this oxide in 3 wt% content [2]. The addition of chromium oxide in basaltic base glass compositions ( $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system) has also been usual since the last decades [3,4], giving rise to very small crystals precipitated in these types of glasses. Even wastes containing this oxide, and/or with additions of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , have demonstrated the capacity of this oxide for enhancing crystal nucleation and growth in a wide range of compositions [5–9]. Not only does this oxide improve bulk crystallization, it even favors surface sintered crystallization; thus,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  has demonstrated its capacity for producing glass-ceramics with good properties and performance for a wide range of applications [10].

The aim of this research was to investigate several additions of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0.05–1 mol%) for the crystallization process in  $26\text{Li}_2\text{O} \cdot 74\text{SiO}_2$  glass. The evolution of crystalline phases was followed under X-ray diffraction (XRD) analysis and transmission electron microscopy (TEM)-replica observations. Results were discussed

according to the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  phase equilibrium diagram and by also viewing the effect of phase separation from such additions.

## 2. Experimental

The binary glass composition of 26–74 (mol%) is located inside the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  immiscibility dome and very close to the pseudo-eutectic composition of the  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  in this binary system [11,12]. This composition, which is not exactly located at the stoichiometric  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , was selected for evaluation of the optimal  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  addition, because this oxide is usually difficult to dilute in the original melt [13]. According to previous results [14], the composition investigated here, 26–74 (mol%), is inside the glass-in-glass phase separation dome [15] and the lithium disilicate crystallization is slow with respect to the stoichiometric composition. Melting was carried out at 1350 °C for 3 h in a platinum crucible and a Super Khantal electric furnace with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  as precursor of  $\text{Li}_2\text{O}$  and pure silica.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  additions were 0.05, 0.10, 0.30, 0.60, and 1.00 (mol%), giving rise to five respective original or mother glasses, named in Table 1 as 05, 1, 3, 6, and 10, which shows the respective weight (wt%) composition. These original glasses containing  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  were moulded in prismatic bars, which were cut into cubes ( $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ ), and afterwards subjected to thermal treatments at 450–700 °C intervals to promote nucleation and crystal growth with several heating times. After chemical analysis of the final glasses, it was proven that both oxides of lithium and chromium volatilize in percentages of 10.5 wt% in the case of 05 glass and 11.6 wt% for  $\text{Li}_2\text{O}$  and 13.8 wt% for  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in the case of 3 glass.

\* Corresponding author.

**Table 1**  
Composition (wt%) and aspect of original glasses.

Name	Color	Li <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
05	Transparent green	14.92	84.93	0.15
1	Transparent green	14.90	84.81	0.29
3	Transparent green	14.81	84.32	0.87
6	Opal green	14.68	83.59	1.73
10	Opaque green	14.51	82.63	2.86

The total crystallization curves, which in this case include the nucleation and crystal growth velocities, were determined by XRD relative intensities of powdered heat treated glass samples to the maximum diffraction line (0.540 nm), which correspond to Miller index planes of (110) diffraction for the monoclinic lithium disilicate (JCPDS 72-0102 and JCPDS 40-0376 cards) [16].

### 3. Results and discussion

After XRD mineralogical analysis of the final glass-ceramics obtained by thermal treatment, the main crystalline phase was lithium disilicate (Li<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>). Simultaneously, with this phase the silica phases cristobalite and tridymite in those glasses containing more than 0.3 mol% of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. From compositions between 0.6% and 1% addition of chromium oxide, lithium chromate crystallizes (Li<sub>2</sub>O·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), which even already appears in the original glass with the higher Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. In the glass with 1.0 mol%, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel cubic crystals precipitated in the glassy matrix were also detected, which correspond to some content of this addition non fully dissolved in the lithium silicate melt [14]. Only in glasses with lower content of chromium addition does the lithium disilicate crystallization volume increase notably; while for higher additions of this oxide, the crystallization decreases, also favoring the precipitation of some silica crystalline phases, such as cristobalite and tridymite, at lower heating temperatures. In any case, for higher additions of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lithium chromate is formed, even from the original or mother glass (Table 2).

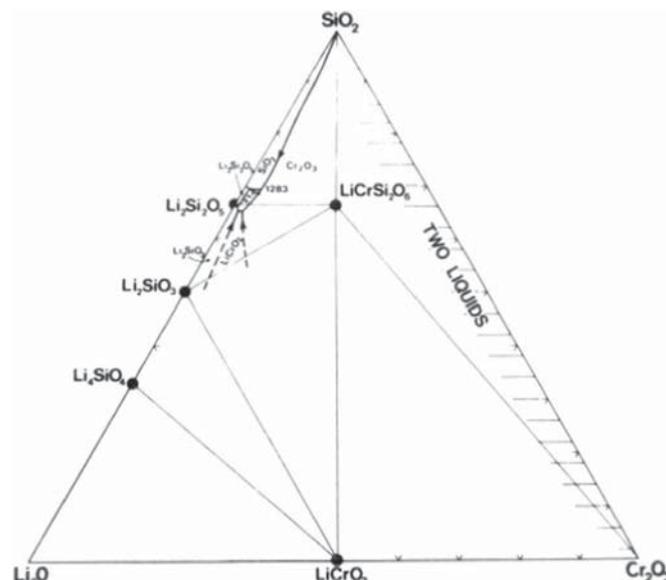
The lithium disilicate phase as main crystalline phase and the formation of lithium chromate as minor phase are in agreement with the Li<sub>2</sub>O-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> phase equilibrium diagram determined by Izquierdo and West [17] (Fig. 1). Even more, the formation of a chromium spodumene 1:1:4 could be a possibility. However, in the compositions tested here, this crystalline phase was not detected.

Fig. 2a shows the relative crystallization of lithium disilicate showing the left part of the usual crystallization behaviour curves because heating experiments for determination of these curves were performed up to 700 °C. The effect of chromium oxide additions up until the 0.6 mol% composition can be clearly seen. It is more evident that the minimum Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content gives rise to the maximum growth curve for this crystalline phase and at 650 °C of heating. Fig. 2b depicts the variation of maximum crystallization at 650 °C depending on the chromium oxide addition, with this effect more evident at lower nucleating agent contents.

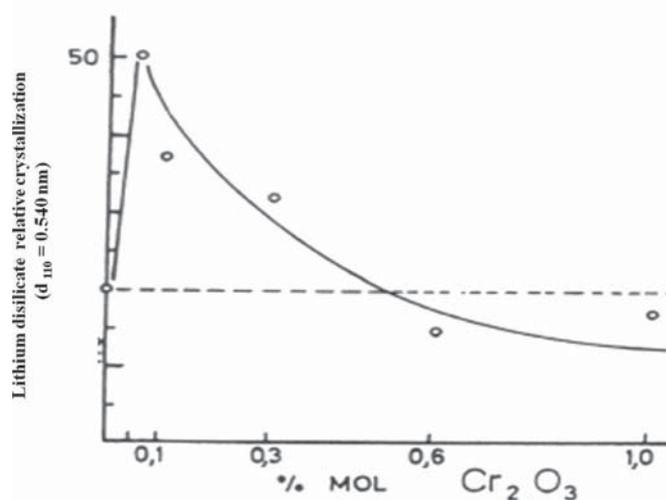
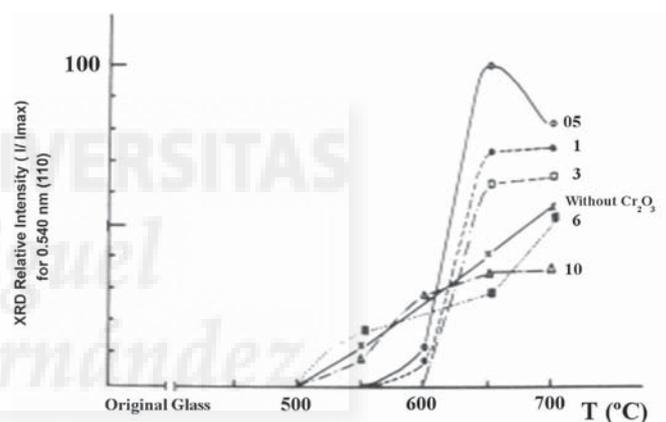
As can be seen in Fig. 3a, transmission electron microscopy

**Table 2**  
Crystalline phase growth from the 26Li<sub>2</sub>O·74SiO<sub>2</sub> (mol%) mother glass. D=Li<sub>2</sub>O·2SiO<sub>2</sub>, T=tridymite, C=cristobalite.

	05	1	3	6	10
original	–	–	–	Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> +T+C	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +T
450	–	–	D≪	Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> +T+C	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +T
550	–	–	D<	D	D
650	D≫	D>	D>	D	D

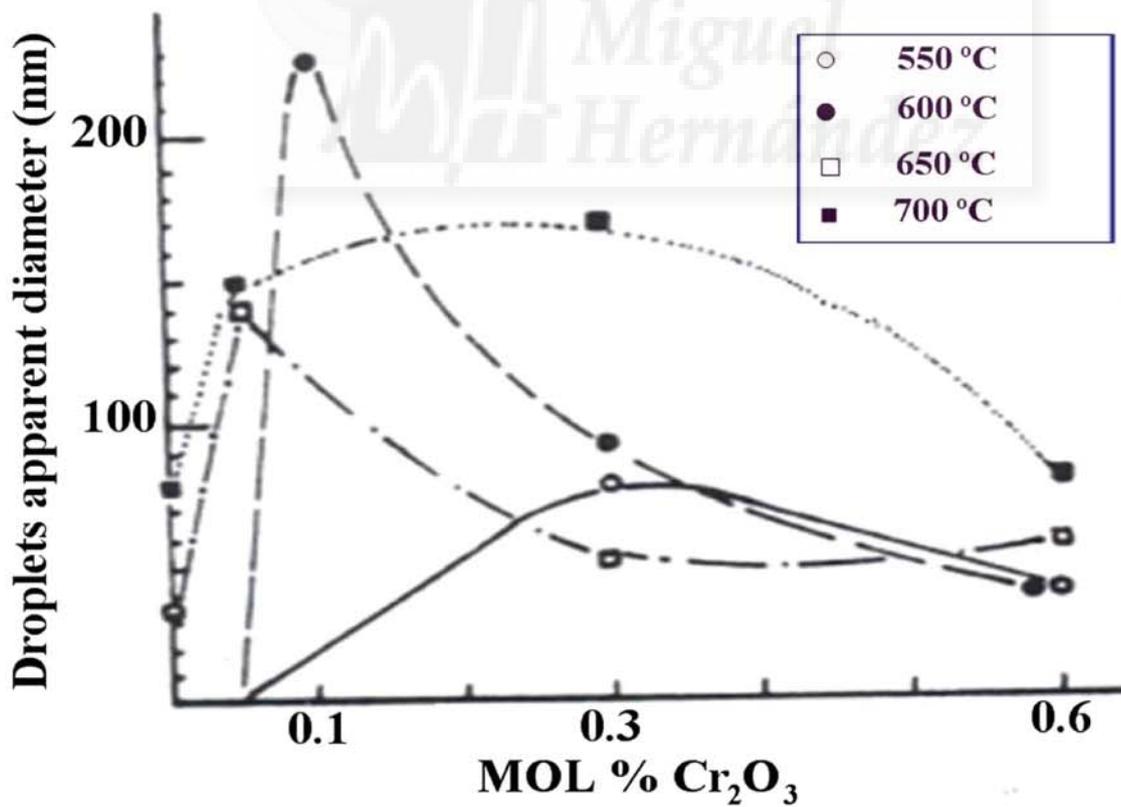
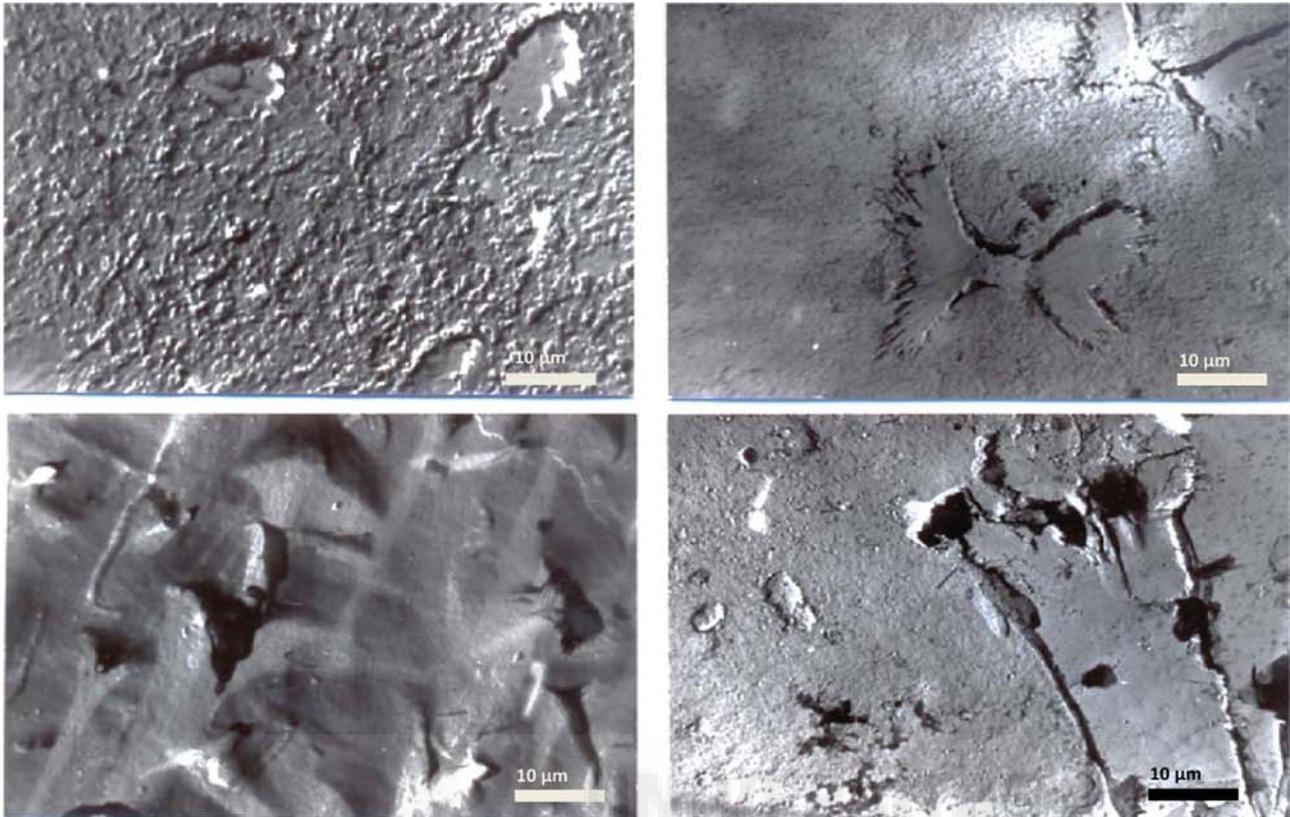


**Fig. 1.** Ternary phase diagram from Izquierdo and West (1980) [17].



**Fig. 2.** (a) Relative crystallization velocities for lithium disilicate and (b) maximum crystal growth (26Li<sub>2</sub>O·74SiO<sub>2</sub> glass with 0.05–1.00 mol% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

observations (TEM-carbon replicas) confirm the presence of liquid phase separation in all the glasses considered here before and after the heat thermal treatment, with higher volume fractions and sizes of droplets in compositions with the lower Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition (Fig. 3b). The sizes of droplets increase with the thermal treatment whilst this variation is lowered when the addition of



**Fig. 3.** (a) TEM-replica micrographs showing some aspects of the final glass-ceramic at  $\times 5000$  magnification heat treated during 2 h: (upper left) 05 glass, 550 °C; (upper right) 05 glass, 650 °C; (lower left) 1 glass, 450 and (lower right) 6 glass at 450 °C; (b) average diameter of immiscibility droplets with respect addition of chromium oxide at thermal treatments of: 550 °C ( $\circ$  open circle); 600 °C ( $\bullet$  black circle); 650 °C ( $\square$  open square) and 700 °C ( $\blacksquare$  black square).

chromium oxide is increased. At higher temperatures, the crystal growth of lithium disilicate affects the residual glassy phase, making this less susceptible to phase separation [18,19]. The TEM observations also confirm the simultaneous presence of arborescent tridymite and very small opaque squared (cubic) crystals of undissolved chromium oxide in the glass-ceramic with the higher addition.

#### 4. Conclusions

The crystallization results from an original glass in the binary  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  system with composition not exactly in the stoichiometric composition of  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ , but close to it and inside the immiscibility dome ( $26\text{Li}_2\text{O} \cdot 74\text{SiO}_2$ ), and with additions of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  between 0.05 and 1.00 mol% have shown that lithium disilicate ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ ) is the main crystalline phase in final glass-ceramics of this composition. The maximum growth of this phase is reached with the lower addition of chromium oxide (0.05 mol%) acting as nucleating agent with maximum crystal growth with 650 °C heating for 2 h. On the other hand, incorporating this oxide into the glass network in contents higher than 0.6 mol% is not totally possible.

#### Acknowledgements

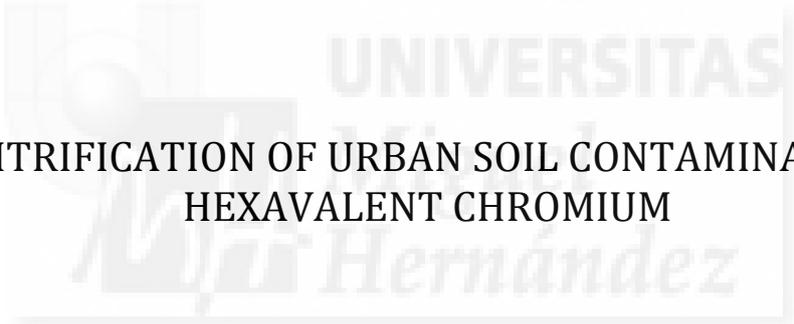
This paper is written in memoriam of Prof. Teófilo Sanfeliú from the Environmental and Applied Mineralogy Department of the University Jaume I, Castellón, Spain for continuous support to

young scientists and enthusiastic teaching of environmental concerns (pollution and recycling technologies) in the ceramic cluster of the Comunidad Valenciana, Spain. Thanks are also due to the Rectorate of the Miguel Hernández University of Elche, Elche (Alicante), Spain, for providing facilities for this research, and to Paul Nordstrom for reviewing the final English version.

#### References

- [1] J. Ma. Rincon, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 3 (1992) 309–357.
- [2] P. Schleifer, A. Stypula, *Szko Ceram.* 21 (1970) 131–132.
- [3] B. Keyworth, P.S. Rogers, *Sprechsaal* 1 (1971) 33–37.
- [4] A.G. Lofgren, *J. Petrol.* (1983) 229–255.
- [5] S. Ballesteros, J. Ma. Rincón, *Microsc. Microanal.* 17 (suppl. 2) (2011) S1904–S1905.
- [6] R.D. Rawlings, J.P. Wu, A.R. Boccaccini, *J. Mat. Science* 41 (2006) 733–761.
- [7] A. Karamanov, P. Pisciella, M. Pelino, *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 2641–2645.
- [8] M. Rezvani, B.E. Yekta, M. Solati, *Ceram. Int.* 31 (2005) 75–80.
- [9] A.A. Omar, W.A. El-Shenmawi, G.A. Khuter, *Br. Ceram. Trans. J.* 90 (1991) 179–183.
- [10] G.M. Krishna, B.A. Kumari, M.S. Reddy, *J. Solid State* 180 (2007) 2747–2755.
- [11] F.C. Kracek, *J. Phys. Chem.* 12 (1930) 2641–2650.
- [12] E. Zanotto, PhD. Thesis. Sheffield University, UK, 1982.
- [13] J.Ma. Fernandez Navarro, *El Vidrio*, CSIC, Madrid, Spain, 2003.
- [14] J. Ma. Rincón, in: *Jornadas de Cerámica y Vidrio*, E. Mata (Ed.), Oviedo University (Eds.), Spain, pp. 111–129.
- [15] P.C. Soares Jr, E.D. Zanotto, V.M. Fokin, H. Jain, *J. Non-Cryst. Solids* 331 (2003) 217–227.
- [16] F. Liebau, *Acta Crystallogr.* 14 (1961) 389.
- [17] G. Izquierdo, A.R. West, *J. Am. Ceram. Soc.* 63 (1980) 7–10.
- [18] J.M. González, *J. Ma Rincón, Verres Réfract.* 40 (1986) 9–16.
- [19] J. Ma Rincon, C.J.R. Gonzalez-Oliver, P.F. James, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 2512–2516.





7.5. VITRIFICATION OF URBAN SOIL CONTAMINATION BY  
HEXAVALENT CHROMIUM





## Vitrification of urban soil contamination by hexavalent chromium



S. Ballesteros<sup>a</sup>, J.Ma. Rincón<sup>b</sup>, B. Rincón-Mora<sup>c</sup>, M.M. Jordán<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Industrial Engineering Department, Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Tijuana, Av. Universidad s/n, Tijuana, BC, Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, c/Serrano Galvache s/n, Madrid, Spain

<sup>c</sup> Department of Agrochemistry and Environment (GEA-UMH), Miguel Hernández University, Elche, Alicante, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 20 June 2016

Accepted 9 July 2016

Available online 11 July 2016

#### Keywords:

Soil remediation

Vitrification

Hexavalent chromium

Mexico

### ABSTRACT

This research describes the characteristics, formation mechanisms, and leaching of Cr<sup>6+</sup> wastes that are contaminating a Mexican urban soil. By means of a vitrification process, a method has been proposed that transforms Cr<sup>6+</sup> to Cr<sup>3+</sup> and achieves effective immobilization of this highly toxic industrial waste affecting an urban area. By various physicochemical and microstructure characterization techniques, such as XRD, DTA, and SEM/EDS, carrying out complete characterization of these new materials was possible. The final vitrified or glassy products of silicate composition lead to a glass ceramic material that is environmentally very stable, showing high chemical and mechanical stability where all Cr<sup>6+</sup> was reduced to Cr<sup>3+</sup> in the residual glass network, as well as other chromium oxidation states confined in the crystalline phases formed in the final glass-ceramic. The leaching tests on samples stabilized by vitrification have shown that the release of ions from the structure of these new materials was negligible, yielding values <0.5 mg/l with respect to current international and domestic environmental regulations. The final glass-ceramics obtained by vitrification and controlled crystallization showed adequate mechanical resistance properties.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

In Mexico, some areas are highly contaminated by heavy metals. Currently, there are >75,000 tons of untreated residues in the form of slags and sludges containing high concentrations of hexavalent chromium, Cr<sup>6+</sup>, in densely populated zones very near Mexico City (Ballesteros and Rincón, 2005; Ballesteros et al., 2010; Ballesteros, 2014). For decades, the toxic substances in these residues have represented a threat to both human health and the environment. Cr<sup>6+</sup> is toxic, carcinogenic, highly soluble in water, and very corrosive (Ladrón de Guevara and Moya, 1995). As such, its presence and the forms of treating it continue being an unresolved challenge today. Environmental laws worldwide are becoming ever stricter, and the tendency towards sustainable development is leading to research on safe and stable storage alternatives for these residues to diminish their environmental impact. Despite tremendous efforts to stop soil and subsoil contamination, it has been confirmed that confinement does not definitively resolve the potential risk of its release during transport or from leachate that this type of residue represents.

The residues produced at industrial facilities that manufacture chemical products of chromium, such as sodium chromate (Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), represent serious environmental problems if they are not properly stored. Though nowadays there are hydrometallurgical extraction methods for efficient control of chromate, risk of environmental contamination exists

if control measures are not taken for the control of slags coming from the production of sodium chromates (Ballesteros, 2014).

The traditional methods for obtaining sodium chromate on a commercial scale were developed for operating in open rotary kilns with limited production efficiency. The residue produced contains values that exceed the recommended range of 0.1–0.2% of hexavalent chromium. The treatment for reducing Cr<sup>6+</sup> to a less toxic chemical species is difficult because it involves expending financial resources without providing, in most cases, attractive commercial options. The areas contaminated by these residues or by controlled confinement are today the greatest source of Cr<sup>6+</sup> contamination (Kumar and Shripad, 2015).

Chromate compounds present in the residue with Cr<sup>6+</sup> solubilize with the passage of time at concentrations of 0.7–5% of Cr<sup>6+</sup>, even subsequent to carrying out efficient extraction of the chromate in the very process. After decades, this residue forms various types of chromium salts (calcium chromate, CaCrO<sub>4</sub>; calcium aluminochromate, 3CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CrO<sub>4</sub>; tri-basic calcium chromate, [Ca<sub>3</sub>(CrO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]; and basic iron chromate, [Fe(OH)CrO<sub>4</sub>]), which are slowly soluble in water, then form Cr<sup>6+</sup> due to water filtration in the subsoil (Ballesteros, 2014; Tinjum et al., 2008).

Capillary migration of Cr<sup>6+</sup> and its concentration towards the surface at landfill or confinement sites is variable due to the presence of slowly soluble chromium salts and changes in meteorological conditions. Due to these phenomena, concentrations a few centimeters from the ground surface can vary from just a few parts per million to percentage levels that are many times greater than the concentration at the very confinement site. At these sites, chromate enrichment is evident at the subsoil surface or confinement areas as outcrops in the form

\* Corresponding author.

E-mail address: [manuel.jordan@umh.es](mailto:manuel.jordan@umh.es) (M.M. Jordán).

of greenish-yellow stains extending along constructed walls and confinement installations or processing areas (Meegoda et al., 2000).

$\text{Cr}^{6+}$  harms health when it exceeds the levels of environmental regulation established by many of the world's countries. According to the Sodium Dichromate Listing Background Document for the Inorganic Chemical Listing Determination report by the Environmental Protection Agency (EPA), chromate residues are considered dangerous. This residue exceeds the limits of the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) for chromium (US EPA, 1998) and as reported also for other materials in Romero et al. (2009). Before their confinement, these residues generally go through a neutralization process in tanks containing a ferric chloride solution as an agent that reduces  $\text{Cr}^{6+}$  to trivalent  $\text{Cr}^{3+}$ , making it precipitate by adding lime, thus preventing the residue from harming the environment.

Currently, two possible safe and final storage methods exist for chromate residues: one is dumping in landfills, and the other, in the best cases, is confinement in sealed containers. These methods are the simplest and cheapest solutions, but not the safest from the long-term environmental protection point of view. Given the current state of caring for the environment, in terms of handling and disposal, storage in containers until subsequent transfer for duly authorized confinement is used most frequently. However, this alternative continues to pose a risk to subsoil and groundwater contamination (Palmer and Wittbrodt, 1991).

In the specific case of chromate residue contamination at the Cromatos de México plant in Tultitlán, no appropriate measures have ever been taken to handle this type of residue. Initially, this was because no well-defined environmental regulations existed during the 1970's and 80's, and then later because the effects from these residues on human health were either unknown or ignored (Ladrón de Guevara and Moya, 1995). The recovery of chromium is another method by which the problem of the residues can be minimized. In the center of Mexico, the locations detected with  $\text{Cr}^{6+}$  contain >75,000 tons. It is therefore evident that there is a great need to research and understand this problem with the objective of developing a treatment process that is suitable to current needs, thus improving environmental conditions, and not only in the indicated location, but also in other locations within that country that present environmental problems similar to those aforementioned. The residue, prior to its treatment, contains 15–20%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 0.3–1%  $\text{Cr}^{6+}$  as sodium chromate, pH = 8.7, 30% moisture and 70% solids without volatile matter. This type of residue normally contains total chromium at a level of 109,000 mg/kg (10.9% wt).

Therefore, this research studied and analyzed the characteristics and formation mechanisms of pyrometallurgical residues containing  $\text{Cr}^{6+}$ , and a vitrification process is proposed as a definitive treatment for the contamination problem that the deposits of this type of residue pose. The process consists in neutralizing the  $\text{Cr}^{6+}$  produced by the Cromatos de México Corporation, which has remained in the same location for over three decades, by developing a vitrification process followed by controlled devitrification (Ballesteros et al., 2006).

Vitrification followed by crystallization of an original vitreous product (bulk glass or frit) has been widely proposed in recent decades for the immobilization of industrial wastes and even for recycling as a secondary raw material (Rincón and Zayas M<sup>a</sup>, 1994). Thus, in the case of ashes, this technology was proposed for recycling them in porcelainized stoneware (Hernandez-Crespo et al., 2006). Aineto et al. (2006) used the same procedure from slags coming from gasification power plants. In recent decades, these ceramic and vitrification methods have been applied by Rincón (2016) for all types of industrial residues and even for hydrometallurgical mud wastes, as was seen in previous papers on chromium wastes by Ballesteros et al. (2006) and Ballesteros and Rincón (2011). On the other hand, it is also well known that chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) has been a usual nucleating agent for promoting crystal growth or controlled devitrification in glasses (Rincón-Mora et al., 2016), even at very low concentrations in the composition of glasses susceptible to be transformed into glass-ceramics.

To accomplish this, dolomite-silica gravel was used as an additive to form calcium and magnesium silicate glasses of a composition similar to that of natural basaltic rocks. This was done because it has been well known for quite some time that these glasses are very stable over the long term, and considering that with the chromium ( $\text{Cr}^{6+}$ ) concentrations in the residues investigated here (approximate to 3 wt%), they are the most suitable for neutralization due to their inclusion in a glassy matrix followed by a crystallization process. Said process creates highly stable materials due to the formation of spinels high in chromium oxides, pyroxene, and augite, with substitutions in their crystal lattice and other heavy metals existing in these types of wastes (Morse, 1994). The final vitreous ceramic materials that are obtained present technological properties that are improved in comparison to traditional vitreous ceramic material, they are environmentally stable, and furthermore, can be used in the construction industry in various applications due to their characteristics and appearance similar to those of natural stones (Rincón et al., 2001).

## 2. Materials and method

For the experimental development of this research, three 5-kg samples were chosen: M1, which came from contaminated ground (soil) from areas of the plant; M2, which was the most contaminated as it had endured for years in confinement (slags and sludges from storage vaults in situ); the third sample, M3, less toxic, was obtained from concrete fragments of plant structures or adjacent buildings, already abandoned due to the contamination they showed (Fig. 1). All samples are the property of Cromatos de México in the city of Tultitlán, Mexico. Thus, the identification of the chosen samples was as follows:

M1 → Soil contaminated with hexavalent chromium.

M2 → Slag processing with hexavalent chromium.

M3 → Demolition residues with hexavalent chromium.

In all cases, the samples were taken from surface outcrops of chromate (very evident due to the presence of yellow and greenish-yellow stains) except for the extraction of sample M2, which was taken at a depth of up to 3 m.

Chemical characterization of the samples was performed using various analysis techniques: X-ray fluorescence (XRF), atomic absorption, ICP, and C and S combustion analysis. Mineral phases in both the residues, as well as the molten glasses, were analyzed by the X-Ray diffraction technique (XRD) with a Rigaku Model D max 210 operating at 30 kV and 16 mA, utilizing Cu K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) with a 5° radiation incidence angle.



Fig. 1. Various aspects of the soil and location contaminated by chromates in Lechería and Tultitlán (México) (Ballesteros, 2014).

Physical characteristics were analyzed by various methods in the contaminated residues in order to determine the particle size, moisture, density, pH, and water soluble fraction.

TCLP (toxic characteristics leaching procedure) was utilized to evaluate the lixiviation of the toxic substances in the residues (Strachan, 2001; Romero et al., 2009). In the preliminary evaluation of the TCLP test, 5 g of residues were added to 95.5 ml of distilled water and subjected to magnetic shaking. The pH was determined to be above 5. Then, 3.5 ml of 1 N HCl were added, the solution was heated to 50 °C, and this temperature was maintained for 10 min. The definitive extraction stage used 100 g of sample (in triplicate), added at a 2:1 ratio, with the appropriate TCLP solution and placed in a hermetically sealed laboratory glass recipient that was spun at 30 RPM for 20 h. Once the shaking cycle finished, the solution was filtered with a fiberglass mesh to remove solids from the sample, and the pH of the solution was measured.

The toxicity test with distilled water for samples of residues M1, M2, and M3, and also for molten glasses, was in accordance with the ASTM D 3987-12 standard in order to learn the leaching behavior in both types of samples before and after vitrification. Thus, 70 g of sample were added to 1400 ml of distilled water and continuously shaken for 18 h at 23 °C. The mixtures were filtered with a vacuum filtering device, and afterwards the pH of the solution was determined. The Cr<sup>6+</sup> concentrations of the obtained leachates from the TCLP extract and ASTM D 3987-12 were measured following the UV colorimetric method included in this standard.

From the chemical composition of the residues, compositions with the addition of a dolomite and silica gravel were selected within the quaternary system CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (Morse, 1994) and following previous research about crystallization from melted basalts (Hidalgo et al., 1988; Vicente-Mingarro et al., 1992a; Vicente-Mingarro et al., 1992b). To carry out the laboratory-scale immobilization by vitrification of the residues investigated here, fusions of the residue mixtures were made with gravel in graphite crucibles in a high temperature (1600 °C) Superkhanthal vertical electric furnace (model SWEDISH AB pob 505) equipped with a EUROTHERM 818P4 temperature controller. A silica-based additive was added to sample M2 because it contained a low concentration of it; the remaining two samples were handled without adding any type of silica additive. Each crucible melted 500 g of sample. Afterwards, the samples were cooled slowly, inside the oven, to prevent the stress fractures that are produced from sudden temperature changes when melts are exposed to air, and which are common in the cooling process subsequent to casting a molten mass (Turkdogan, 1983; Vicente-Mingarro et al., 1992a). The mixtures were cast into brass molds, and discs with 120 mm diameters some 12 mm thick resulted. An additional series of molten samples with the corresponding M1, M2, and M3 formulations were cooled directly in water, causing rapid

cooling to ensure complete vitrification, and therefore afford them the conditions so they could be examined by the differential thermal analysis technique (DTA).

The thermal methods used (TGA/DTA) enabled learning the exo- and endothermic reactions, as well as the phase transformations, glass-transition temperature (T<sub>g</sub>), recrystallizations, and fusion phenomena. In all glasses, the thermal behaviors were tested in volume samples or in coarse grains, and furthermore in pulverized samples with 60 μm grain sizes. These thermal methods allowed knowing better the nucleation and crystal growth phase transformations from the original vitreous samples at several heating velocities (Ballesteros, 2014). With this procedure, determining the respective glass transformation (T<sub>g</sub>), nucleation (T<sub>n</sub>), maximum crystal growth (T<sub>c</sub>) and fluxing (T<sub>f</sub>) temperatures can be possible. According to Uhlmann (1980), from these temperatures, it is possible to evaluate the relative stability of these glasses with respect to their devitrification (Rincón, 1992).

Observation by SEM/EDS was carried out on samples directly embossed in epoxy resin, polished and metallized with gold in vaporizing equipment by Emscope sputter coating, as well as by direct observation in fresh fractures. The epoxy embossing, and its subsequent polishing and metallization, were necessary, in addition to the more precise microanalyses of the crystallized phases by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (Rincón, 1990). Various types of equipment were used: a SEM/EDS Jeol and a Philips XL-30, and, in some cases, a Hitachi FESEM/EDS (Field Emission). All of these operated at 25 kV with EDS spectrometers by the firms of Oxford and Edax. For the energy dispersive spectroscopy (EDS) microanalysis, several areas were analyzed depending upon the size of different or vitreous phases and by using semi-quantitative software by considering the (ZAF) correction method due to the effects of atomic number (Z), absorption (A), and fluorescence (F) (Hren et al., 1979).

### 3. Results and discussion

The chemical analyses of the compounds, and the major, minor, and residual elements present in the residues are shown in Table 1. The compositions of the residues in M1 and M3 indicated percentages of 42.82 and 40.69 wt% of SiO<sub>2</sub>, which suggest that these residues can be directly processed by vitrification and obtain the corresponding glasses. In contrast, the SiO<sub>2</sub> content in sample M2 was 18.97% w/w, corresponding to a low value, so adding silica gravel additives was necessary to adjust the SiO<sub>2</sub> composition in the residue before melting it and converting it to glass. Samples M1 and M3 containing Cr<sup>6+</sup>, mainly due to the diffusion of chromium chemical compounds and their leaching over time, gave rise to strongly contaminated areas close to the production plant. In contrast, M2 corresponds to both components:

**Table 1**  
Chemical analysis of contaminated soil and chromium waste samples used for vitrification.

Oxides wt%	M1 contaminated soil	M2 processing slag	M3 demolition construction waste	Additive dolomitic rock gravel
SiO <sub>2</sub>	42.82	18.97	40.69	66.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.8	11.87	11.86	7.21
Fe <sub>total</sub> (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5.42	16.86	4.45	11.69
CaO	16.74	24.37	26.27	7.18
MgO	2.08	8.0	1.95	2.92
TiO <sub>2</sub>	0.53	0.59	0.3	–
Na <sub>2</sub> O	13.28	9.23	8.89	3.24
K <sub>2</sub> O	2.21	1.0	2.12	1.18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.24	0.2	0.16	–
C	2.38	4.10	2.82	–
S	–	–	0.17	–
Cr <sub>total</sub> (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.39	4.58	0.33	0.01
MnO	–	0.24	–	0.12
NiO	–	–	–	0.023
ZnO	0.12	–	–	–

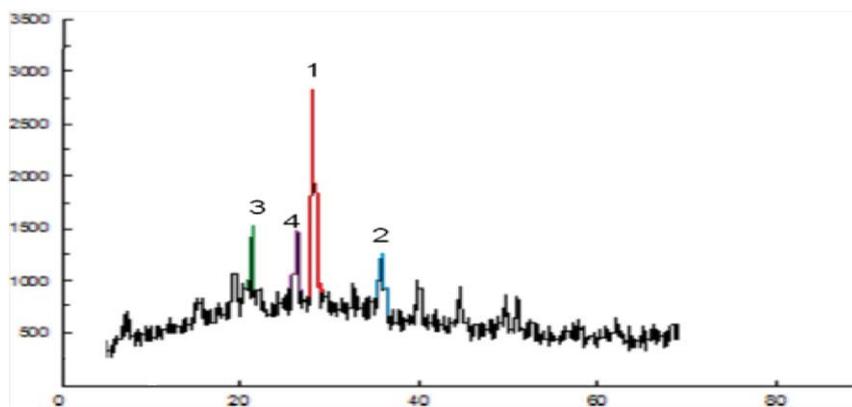


Fig. 2. XRD diffraction from sample M2 (slag contaminated with hexavalent chromium). 1: chromium spinel; 2: hematite; 3: albite; 4: gehlenite.

a slag comprised of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and chromate that had progressively leached over time.

### 3.1. Mineralogy of phases in obtained residues and vitrified products

The crystalline phases were identified by XRD in both the residues and the vitrified products. Thus, the peaks of the crystallographic phases found in the residue of sample M2 (processing slag) were evident. Note the presence of peaks from the crystallographic phases of hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and associated to the presence of the chromates; a complex spinel of various elements ( $\text{Mg, Fe, Mn, Cr}$ )  $\text{O}_4$ , a phase of calcium hydroxide  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , and an albite-type feldspathic phase  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$  were found (Fig. 2).

In the case of XRD, peaks characteristic of spinel of the (Mg, Fe) (Fe, Al, Cr) $_2\text{O}_4$  and augite types ( $\text{CaMgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ ) were detected in the diffractogram of the V2 glass (Fig. 3). Furthermore, the presence of an initial phase of augite in glass (V1) is observed, and it can be seen that increasing the content of chromium oxides in sample V2 gives rise to a mixture of phases of augite + spinel along with the intensification of the formation of the hematite phase ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). The formation of the wollastonite phase ( $\text{CaSiO}_3$ ) was predominant in the V3 glass, which

had the highest  $\text{SiO}_2$  content due to the concrete included in the demolition waste.

### 3.2. Thermal analysis (DTA) in vitrification samples

In Fig. 4, the peak of the powder sample is shown (curve in red), indicating that the nucleation occurs on the surface, given the characteristics of the sample and that its effect is spontaneous, defining a first peak at 802 °C. In contrast, the granule glass sample behaved in such a way that a longer time was required to achieve crystallization and crystal growth, forming the first crystallization peak at 832 °C. In Fig. 4, note the behavior of this glass (V2) in both the powder and granule sample; in both samples, it is very similar. A high tendency of crystallization is observed, indistinctly whether the sample is pulverized or bulk (Figs. 5 and 6).

That preceding means that the tendency to crystallize is strongly influenced by the presence of nucleating agents as a part of the original raw material until the formation of the glassy matrix. Therefore, the crystallization of this glass is in volume, which means that the nucleating agents present in the sample, such as chromium and iron, are in sufficient quantities to be able to promote crystallization in this glassy material obtained from residues rich in chromium and iron. The

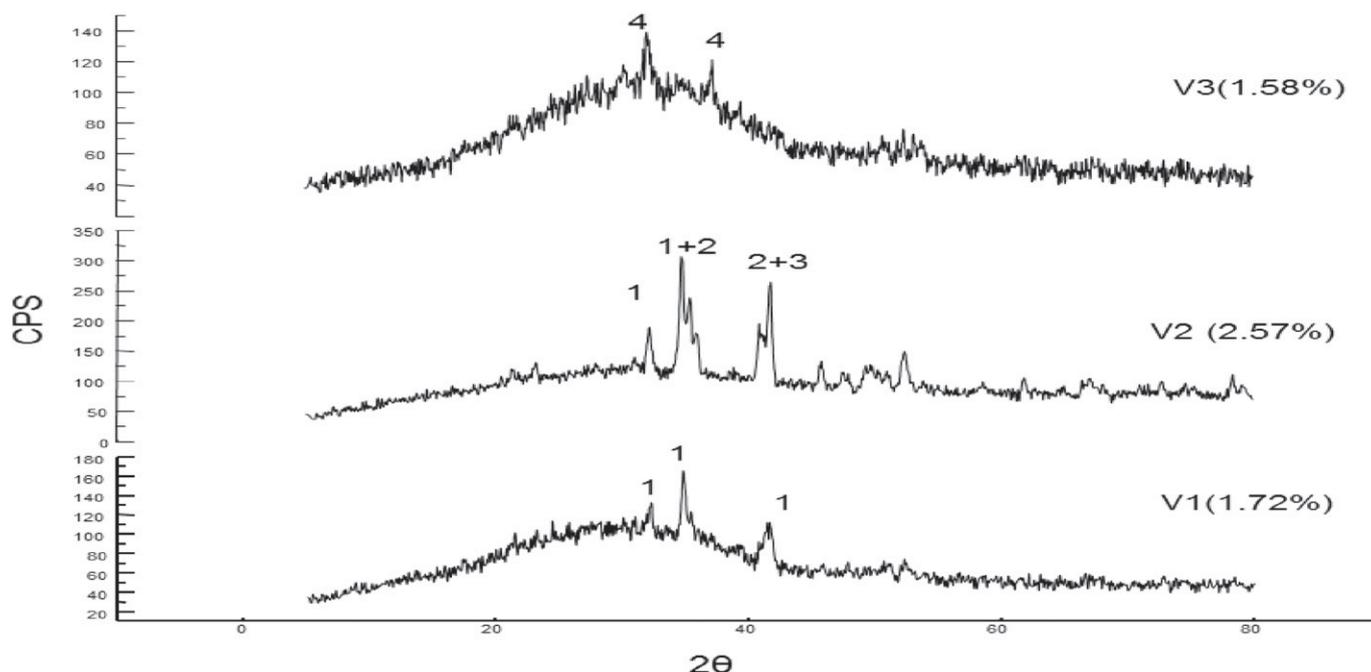


Fig. 3. X-ray diffraction for vitrified samples with different  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  percentages, expressed in weight %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . 1: chromium spinel; 2: hematite; 3: albite-anorthite; 4: wollastonite.

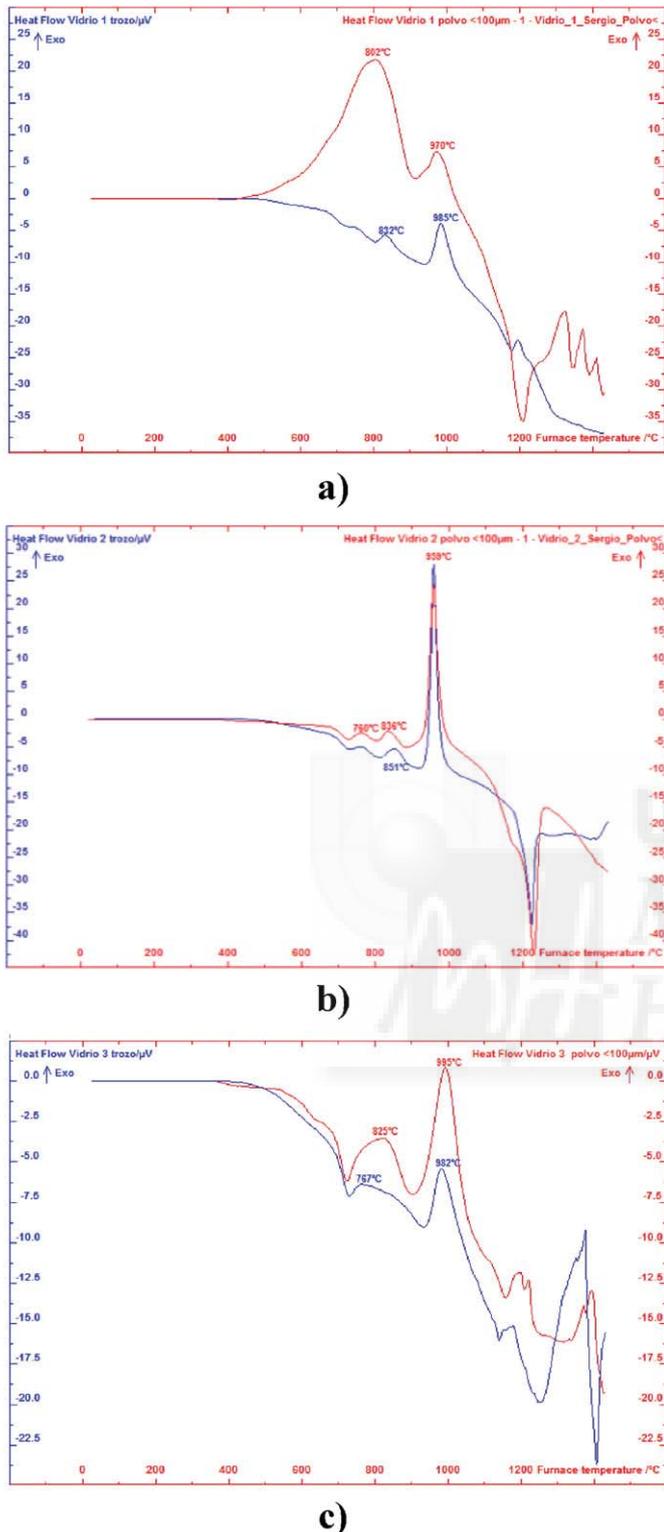


Fig. 4. DTA trace analysis of the glasses in the case of bulk and powdered glass (size smaller than 60  $\mu\text{m}$ ) for glass samples V3 (a), V2 (b), and V1 (c).

behavior of glass (V3), under the same experimental conditions used in the DTA test for glasses V1 and V2, resulted in thermal behavior very similar to the samples of glass V1 in that the predominant nucleation and crystallization is that of the peak of the powder sample, which tends to surface crystallize more than in volume (Ballesteros et al, 2009; Ballesteros, 2014).

### 3.3. Leaching tests on residues contaminated by hexavalent chromium

The results of some characteristics of the powder of chromite residues for different samples are shown in Table 2. Solutions with pH in the basic range of 10–11 result when these leach into water due to the presence of calcium oxide in the residue. The soluble fraction due to the presence of salts in chromite residues is 27.1%, while for the soil residues on the corporation's property it is 23%, and 10% for the demolition residues (Table 3).

The results from the TCLP extract and ASTM D 3987-12 for the residues investigated here are shown in Fig. 3. It demonstrates that all the residues are classified as “hazardous materials” according to what EPA regulations (TCLP and ASTM D 3987-12) mark. One difference was found in the chromium concentration in the solution of distilled water (ASTM D 3987-12 standard) when compared to the concentration of the TCLP extract, with the  $\text{Cr}^{6+}$  concentration relatively lower, as a more standardized leaching method (TCLP) was used, capable of being applied for various analysis techniques and the subsequent determination of distinct species, elements, and compounds present in a leaching extract.

All the leachates from the ASTM D 3987-12 tests were yellow basic solutions whose pH ranged from 9 to 11. For the TCLP test, they were acidic and had a faint dark yellow color. Furthermore, the same tests were carried out on the V1, V2, and V3 vitrified materials in order to determine the  $\text{Cr}^{6+}$  concentration in original glasses and materials stabilized by vitrification. The  $\text{Cr}^{6+}$  concentrations in the original glasses with the ASTM D 3987-12 and TCLP extract tests were  $<0.026$  mg/l for the three indicated glasses.

### 3.4. Observations and microanalysis of phases in the vitrified material

In the glass samples, which were cooled inside the furnace and then heat treated, there was formation of various crystalline phases. The spinel phases of iron and magnesium (Mg, Fe)  $(\text{Fe, Al, Cr})_2\text{O}_4$ , enriched in Cr and the equiaxial type, is a disperse phase throughout the entire microstructure, not major but containing a percentage of up to 65.78% in the crystals in the form of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

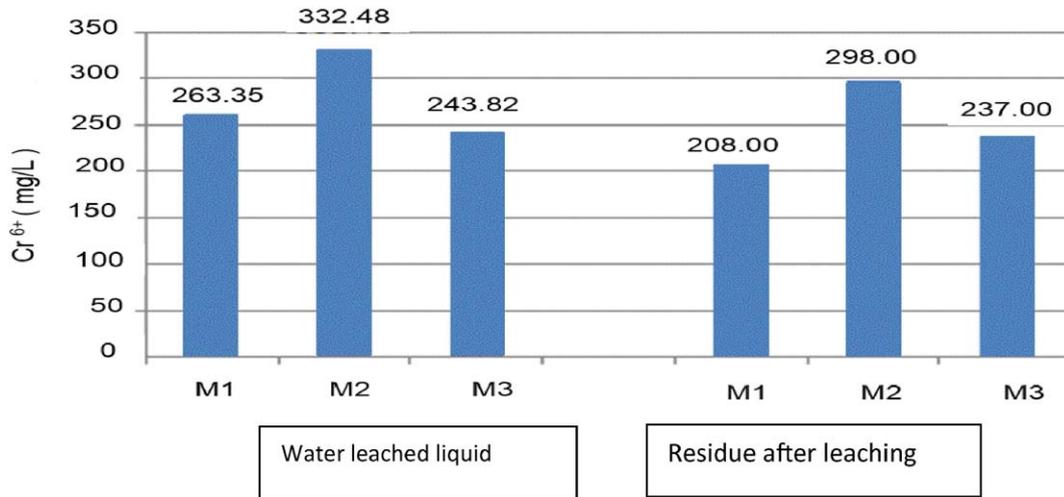
Other phases found in the form of very small crystals with a white contrast and only observed in the backscattered electron mode correspond to the metallic phase in the shape of Fe-Cr microspheres, deriving from oxide reduction reactions during the vitrification process proposed here; in the crystals in the shape of a cross, the analyzed composition is very stable, not varying from one crystal to the others and similar to the stoichiometric composition of  $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 2\text{SiO}_2$  augite; crystals forming dendrites in the shape of feathers that in most cases grow around the crystals of augite (indicated by number 3 in Fig. 4).

The crystal composition is almost the same among several crystallites of augite (pyroxenes). In the case of feldspar crystallization, the crystals are smaller in size, showing strong variations in composition between several areas of the microstructure.

The composition of this phase does vary from one zone to another. Due to the respective Na and Ca contents, the formation of an albite-anorthite solid solution between both types of feldspars ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) is possible. The formation of this solid solution is very frequent in basalt glass-ceramics. Hence, the variation observed in the composition. It is evident that the slower cooling rate results in the growth formation of elongated crystals with increased spacing between one other, with the augites one of the most predominant phases in the samples of the glass/glass-ceramic material obtained here.

### 3.5. Extraction of $\text{Cr}^{3+}$ and $\text{Cr}^{6+}$ species in the vitrified products

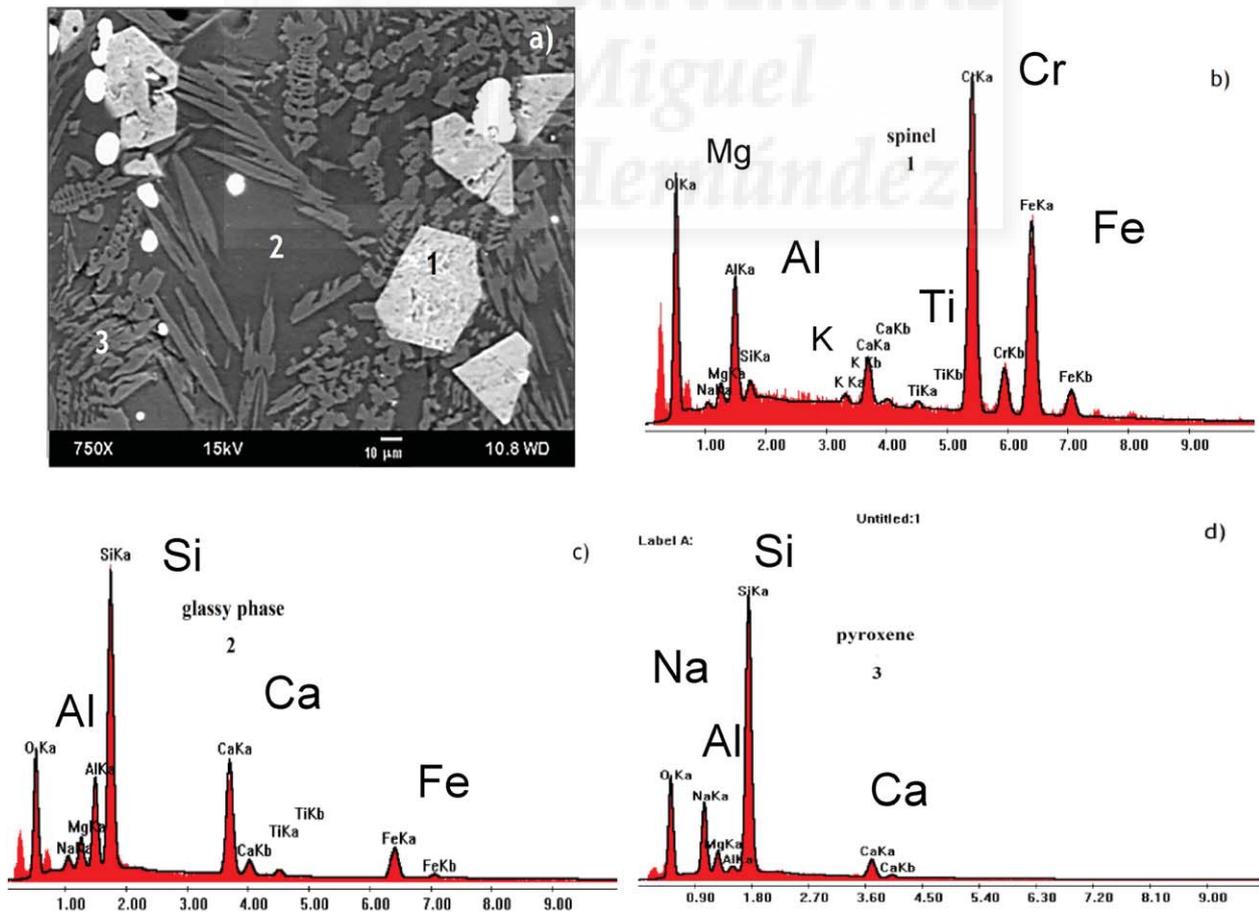
The results of the determination of hexavalent chromium and total chromium by UV/Vis spectrometry, wet chemistry, and ICP spectrometry in vitrified samples are shown in Table 4 for each of the analyzed samples. The colorimetric method to determine  $\text{Cr}^{6+}$  and  $\text{Cr}^{3+}$  was



**Fig. 5.** Cr<sup>6+</sup> concentrations in distilled water in accordance with ASTM D 3987-12 and the leached residue TCLP extract (the three columns on the left correspond to the leached water solution and the three columns on the right correspond to the residual solid from the vitreous product).

carried out just as the specification states in a manner that the dissolution was complete in both the samples and the MCR (BAM S0004) commercial standard of reference. This ensured that the Cr<sup>6+</sup> and Cr<sup>3+</sup> species of chromium were present in the resulting solution. The characteristic color of hexavalent chromium is an intense pink, as was observed in the stages of sample titration.

One of the determinant effects in the leaching method with mixtures of NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Mohr's salts was to protect the bond or valence states of chromium. The objective of this is to prevent interference or promoting redox phenomena between the Fe<sup>2+</sup> and Cr<sup>6+</sup>, like has been discussed in household glass (Fernández Navarro, 1985). The nature of the vitrified products that were obtained here from the original



**Fig. 6.** a) Selected SEM micrograph obtained by the cross section of one of the glass-ceramic samples (from V2 original glass) exhibiting various sizes and shapes of polygonal spinel crystals together with other acicular and dendritic crystal growth of augite and pyroxene phases. Microanalysis EDS spectra are shown in: b) spinel crystal (labeled in the micrograph as number 1); c) residual glass phase (labeled number 2); and d) acicular and dendritic crystallizations (labeled number 3).

**Table 2**

Physical characteristics of samples of residues contaminated by hexavalent chromium from the Cromatos de México Corporation.

Property	Contaminated soil M1	Slag M2	Demolition waste M3
Particle size (mm)	5	25	35
Moisture (% w/w)	52	5	5
Density (gr/cm <sup>3</sup> )	1.21	1.22	1.2
pH	11	11	10
Water-soluble fraction (% w/w)	27.12	23	10

design of the glass has shown in the results of this paper the existence of chromium and iron spinels with valences in the trivalent state (Cr<sup>3+</sup> and Fe<sup>3+</sup>), preventing the promotion of redox phenomena that affect actual readings in the determination of hexavalent chromium in the vitrified material.

#### 4. Conclusion

The method for vitrification of a soil in an urban contaminated area containing high levels of hexavalent chromium adapted and developed here, for this research, represents a powerful and reliable tool for immobilizing this toxic chemical component. In the final products, both glass and glass-ceramic materials, the leached Cr<sup>6+</sup> after etching determinations were evaluated. The hexavalent chromium concentrations obtained in the glass/glass-ceramics VC1, VC2, and VC3 produced values <0.22 mg/kg, values lower in comparison to the 5 mg/kg that the worldwide regulation specifies for releasing species of Cr<sup>6+</sup> after leaching tests. Differential thermal analysis provide data about the thermal stability and phase transformation by crystallizations taking place in the original glasses (V1, V2, and V3), indicating DTA peaks of augite crystalline formation at 837 °C and chromium and iron spinel at 948 °C embedded in a residual silicate vitreous matrix. From the DTA results, the following relative thermal behavior between the synthetic laboratory glasses was verified, prepared with different concentrations of chromium residues:

Volume or bulk crystallization  
----->  
V1 > V3 > V2  
<-----  
Surface crystallization

#### Acknowledgement

The authors thank J. Cano for SEM Lab assistance at the Center of Wood Research in Castilla-la Mancha, Toledo, Spain, and Ballesteros thanks the IETcc-CSIC for allowing several stays throughout 2008–2010 in order to complete his doctoral thesis. Many thanks are also due to Paul Nordstrom from the Linguistic Support Unit at the Miguel Hernández University of Elche for carefully reviewing the English from the original manuscript.

**Table 3**

SEM/EDS average microanalysis of all crystalline phases obtained from all glass-ceramics obtained from the V1, V2, and V3 original glasses.

Oxide (weight %)	Diopside (CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	Augite (Pyroxene) (CaMgAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	Albite-Anorthite (NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Spinel (MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
Na <sub>2</sub> O	1.21	0.70	11.38 (8.23–13.56)	–
MgO	13.32	10.89	3.11	20.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.26	11.17	19.36 (15.62–24.44)	9.89
SiO <sub>2</sub>	53.35	48.00	48.02	1.47
K <sub>2</sub> O	–	–	1.25	–
CaO	22.31	22.40	14.84 (6.27–24.53)	–
TiO <sub>2</sub>	2.27	2.67	0.82	1.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	–	1.50
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.18	4.17	1.21	65.78

**Table 4**

Chromium (VI) determination and total chromium from UV/Vis and ICP spectrometry after leaching of vitrified products obtained from contaminated soil and close area sample specimens.

Original samples from contaminated areas	Name of vitrified product (glass)	Microstructure after controlled devitrification	mg/kg Cr <sup>6+</sup>	mg/kg total Cr
M3 Construction demolition waste with Cr <sup>6+</sup>	V3	Residual glassy phase, wollastonite, anorthite, and chromium spinel	<0.022	11.095
M2 Processing slag + soil with Cr <sup>6+</sup> + silica gravel	V2	Chromium spinel + augite, pyroxene + residual glassy phase	<0.022	13.730
M1 soil with Cr <sup>6+</sup> + silica gravel	V1	Chromium spinel + augite, pyroxene and residual glassy phase	<0.022	8.228
Conventional commercial glass as reference	BAM-S004 <sup>a</sup>	Glassy phase in solution + Cr <sup>6+</sup>	448	463

<sup>a</sup> National Bureau of Standards reference glass material.

#### References

- Aineto, M., Acosta, A., Rincón, J.M., Romero, M., 2006. Las escorias de la central térmica GICC ELCOGAS Como materia prima Para la síntesis de materiales vitrocerámicos. Parte 2: Síntesis y caracterización de los materiales vitrocerámicos. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 45 (1), 28–32.
- Ballesteros, S., 2014. Síntesis y caracterización de residuos con alto contenido en Cr (VI) a través de un método de vitrificación propuesto para la obtención de materiales vitro-cerámicos inertes. Ph.D. Thesis. Instituto Tecnológico de Saltillo, Coahuila, México.
- Ballesteros, S., Rincón, J.M., 2005. Vitrification of a Mexican chromium sludge with the production of a basalt like petrugical glass ceramic. International Congress on Valorization and Recycling of Wastes. VARIEREI 2005 (6 pp).
- Ballesteros, S., Rincón, J.M., 2011. Microstructure and Microanalysis of Porous Glass Obtained by Sintering of Vitreous Powders From Cr-Ni Sludge. 17, 2 pp. 1904–1905.
- Ballesteros, S., Parga, J.R., Romero, M., Rincón, J.M., 2006. Vitrification of a Mexican sludge with the production of a basalt like petrugical glass ceramic. In: Torres, L. (Ed.), 3rd International Symposium of Hybridized Materials with Super 3D Functions. Japan-Mexico Joint Meeting 1. University of Nuevo Leon, Monterrey (217 pp).
- Ballesteros, S., Parga, J.R., Delgado, A., Cano, J., Rincón, J.M., 2009. Electron microscopy study of vitrified materials from chemicals containing chromium contaminated soil and confined mud waste with chrome III and VI. Joint Meeting of the Spanish and Portuguese Microscopies Societies 1. IE University, Segovia, pp. 289–290.
- Ballesteros, S., Parga, J., Rincón, J.M., 2010. Vitrificación para inmovilizar residuos peligrosos, Ciencia y Desarrollo, CONACYT Ed., México. 243 (36), 6–11.
- Fernández Navarro, J.M., 1985. El Vidrio: constitución, fabricación, propiedades. CSIC Ed, Madrid.
- Hernandez-Crespo, M.S., Romero, M., Rincón, J.M., 2006. Nucleation and crystal growth of glasses produced by a generic plasma arc-process. J. Eur. Ceram. Soc. 26, 1679–1685.
- Hidalgo, M., Callejas, P., Rincón, J. Ma., J. Pask, J., 1988. Microstructure characterization of basalt glass-ceramics. In: Evans, A. (Ed.), Ceramic Microstructures '86. The Role of Interfaces 1. Plenum Publishing Corp, Berkeley, California, pp. 117–126.
- Hren, J.J., Goldstein, J.I., Joy, A.C., 1979. Introduction to Analytical Electron Microscopy. Plenum Press (Ed.).
- Kumar, M.D., Shripad, P.K., 2015. Recent advances in silica-based materials for the removal of hexavalent chromium: a review. J. Chem. Eng. Data 60, 2521–2540.
- Ladrón de Guevara, J., Moya, V., 1995. Toxicología Médica (Clínica e Industrial). McGraw-Hill Interamericana, Aravaca, Madrid (700 pp).
- Meegoda, J.N., Kamolpornwijit, W.K., Charleston, G., 2000. Construction use of vitrified chromium contaminated soils. Practical Periodical of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste Management, pp. 89–98.
- Morse, R.E., 1994. Basalt Phase Diagrams. Heidelberg, Springer-Verlag, New York (493 pp).
- Palmer, C.D., Wittbrodt, P.R., 1991. Processes affecting the remediation of chromium-contaminated sites. Environ. Health Perspect. 92, 25–40.
- Rincón, J.M., 1990. Analytical electron microscopy as quality control for tiles. Tile Brick Int. 6 (4), 24–27.
- Rincón, J.M., 1992. Principles of nucleation and controlled crystallization of glasses. Polym.-Plast. Technol. Eng. 31 (3–4), 309–357.
- Rincón, J.M., 2016. Vitreous and ceramic processing for the recycling of industrial wastes. Key Eng. Mater. 663, 11–22.
- Rincón, J.M., Zayas M<sup>a</sup>, E., 1994. Recycling of industrial wastes as glass-ceramic eco-products. 1st part. Técnica Cerámica 223, 220–229.
- Rincón, J.M., Romero, M., Jordán, M.M., Gutiérrez, J.P., 2001. Materiales Inorgánicos en la Construcción. UMH and IETcc-CSIC. XV CEMCO, Madrid-Elche (250 pp).
- Rincón-Mora, B., Jordán, M.M., Rincón, J.M., 2016. Chromium oxide additions in the lithium disilicate glass crystallization. Mater. Lett. 179, 138–141.

- Romero, M., Hernandez-Crespo, M.S., Rincón, J.M., 2009. Leaching behaviour of a glassy slag and derived glass ceramics from arc plasma vitrification of hospital wastes. *Adv. Appl. Ceram.* 108 (1), 67–71.
- Strachan, D.M., 2001. Glass dissolution: testing and modeling for long-term behavior. *J. Nucl. Mater.* 298, 69–77.
- Tinjum, J.M., Benson, C.H., Edil, T.B., 2008. Mobilization of Cr(VI) from chromite ore processing residue through acid treatment. *Sci. Total Environ.* 391, 13–25.
- Turkdogan, E.T., 1983. Crystal growth in undercooled liquids and glasses. *Physico-chemical properties of molten slags and glasses*. London: The Metals Society. 1 (373 pp).
- Uhlmann, D.R., 1980. Nucleation, crystallization and glass formation. *J. Non-Cryst. Solids* Volumes 38–39 (part 2, May–June), 693–698.
- US EPA, 1998. Toxicological Review of Hexavalent Chromium (In Support of Summary Information on the Integrated Risk Assessment System).
- Vicente-Mingarro, I., Callejas, P., Carda, J., Sales, M., Rincón, J.M., 1992a. TEM/STEM/EDX investigation of glass-ceramics obtained from Canarian álcali-basalts. In: Lopez-Galindo, A., M.I., R.-G. (Eds.), *Electron Microscopy 92. EUREM 92 2*. Universidad de Granada, Granada, Spain, pp. 405–406.
- Vicente-Mingarro, I., Rincón, J.M., Bowles, P., Rawlings, R.D., Rogers, P.S., 1992b. Viscosity measurements on glasses obtained from Canary Islands alkali volcanic rocks. *Glass Technol.* 33 (2), 49–52.

