

# Materias Primas para la Industria del Vidrio

*Jesús M<sup>a</sup>. Rincón*

Grupo/Lab de Materiales Vítreos y Cerámicos  
Instituto E. Torroja de Ciencias de la Construcción, CSIC.

## INTRODUCCIÓN. TIPOS DE PRODUCTOS VÍTREOS

El vidrio es un material artificial o incluso natural que se obtiene por enfriamiento a una velocidad determinada de una mezcla de componentes de tipo inorgánico fundida o bien en el enfriamiento de ciertas rocas fundidas. Desde el punto de vista industrial se logra por este procedimiento, así como por diversos métodos de moldeado, 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 componentes 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 en vidrios de óxidos se refieren las mismas en razón de las proporciones de ciertos 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  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ó  $\text{P}_2\text{O}_5$  para los tipos de productos vítreos más generales o tradicionales; b) óxidos modificadores de la red vítrea, fundentes, que aportan enlaces por 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 “estabilizantes” que tienen un carácter intermedio o anfótero, aportando los denominados “oxígenos puente”, tales como:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ... (Cortés, 1987).

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

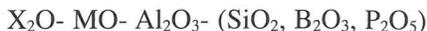
El concepto de “vidrio” hoy en día se ha ampliado enormemente respecto al concepto tradicional que se tenía en el siglo anterior, ya que han aparecido en el mercado y en los laboratorios nuevos productos que se diseñan desde una amplia gama de materiales que van desde el 100% de contenido vítreo o fase 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. En realidad tanto “el vidrio” como este tipo de productos tienen amplios usos desde domésticos a tecnológicos y se denominan con el nombre genérico de “materiales vitrocerámicos o vitrocristalinos” (Rincón, 1992) (Vicente-Mingarro et al., 1993) (Manfredini et al., 1996). Consecuentemente, a lo largo de este capítulo nos referiremos en general al término: “productos vítreos”, considerando las materias primas necesarias para la obtención de este amplio 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:  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ... Entre estos hay una amplia gama de productos 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 ó quenching” dando lugar a vidrios en polvo que se denominan “fritas”.

**CUADRO 1**  
**TIPOS DE PRODUCTOS VÍTREOS EN EL MERCADO Y SUS APLICACIONES**  
**COMERCIALES**

Tipo de producto vítreo	Forma del producto vítreo	Aplicaciones o uso
VIDRIOS MASIVOS	Vidrio plano Vidrio hueco	construcción doméstico, industrial
VIDRIOS POROSOS	En placas Granulados	construcción, industria biológico, construcción
FIBRAS VITREAS	Fibras largas Fibras cortas	construcción composites (construcción)
VIDRIOS EN CAPAS o VIDRIADOS	Según grosor y soporte (Frita: es un precursor vítreo)	azulejos y pavimentos cerámicos, recubrimientos
VITROCERAMICOS	Masivos: convencionales/ petrúrgicos Sinterizados	industria, construcción construcción, industria

## COMPONENTES Y COMPOSICIONES DE LOS PRODUCTOS VÍTREOS

De manera esquemática se suelen dar las composiciones de los vidrios en forma de óxidos 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 aseguran 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 tercer milenio A. de 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 la Tabla 1.

Los vidrios sodocálcicos se formulan en el diagrama de fases  $Na_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$  dentro del campo primario de la cristalización de la fase cristalina devitrita:  $Na_2O.2CaO.3SiO_2$  que aparece como defecto del vidrio, junto con las fases  $\beta$ - wollastonita ( $CaO.SiO_2$ ) e incluso tridimita (fase de alta temperatura de la sílice).

## MATERIAS PRIMAS VITRIFICANTES, FUNDENTES Y AFINANTES

### Vitrificantes

Se trata de aquellas materias primas que aportan óxidos formadores de red, es decir óxidos que en condiciones habituales de fusión y enfriamiento dan lugar a vidrios estables y con producción y aplicaciones industriales de usos generales. En este sentido la materia prima vitrificante de uso más común es la sílice.

**SÍLICE.**- El aporte 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 silíceas en la formulación de un vidrio industrial es su riqueza en  $SiO_2$ , 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  $Al_2O_3$  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”

**TABLA 1**  
**EJEMPLOS DE COMPOSICIONES DE PRODUCTOS VÍTREOS.**  
 (resumido de: FERNÁNDEZ-NAVARRO, 2003, RINCÓN et al. 2001, MANFREDINI et al., 1996 y GALINDO, 1994)

% peso	Material	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>
vidrios (100% vidrio)	Hueco (Botellas)	12-16	0-2	8-12	1-4	1-5		65-73	
	Plano (flotado)	13-14	0-1	8-9,5	4-5	0,5-1,5		70-72	
	(estirado)	12-15	0-1	4-10	1-4	0,5-2		71-73	
	Laboratorio (Vycor, Pyrex...)	0,5-5	0,4-1	0,3-0,8	0,1-0,8	0,4-3,1		80-97	
	<b>Especiales :</b>								
	Termómetros	6,5-14		0,7-7		2,5-6,2		65-76	2-12
	Ópticos	1-10	6-16	0-11			0-51	41-72	2-13
	Fotocrómicos	2-10	1-3,5		2-15	7-23	0-29	1-63	16-55
	Soldadura	0,4-23	0,4-8	0,7-10	0,2-2	1-14,5	30-64	5-75	1-25
	Vidrios al plomo	0,2-4	5-15				24-50	20-69	0-2
	Fibras de vidrio	0,3-20	0,2	6,5-18	3-15	4-25		55-65	5-7,3
vidrio mosaico (gresite o vitraico)	Pequeño formato	12-16	0-1	8-12		1-5		65-71	
	gran formato	10-15		8-12	0-5	1-5		60-70	0-5
recubrimientos (100-50% vidrio)	<i>Vidriados</i>								
	<i>De sílice</i>	4	4-7	4-9		12-5		72-77	
	<i>De boro</i>	11	2,5	4		4		45	10
	<i>De plomo</i>	3,3		3		7	40	49	6
	Esmaltes	1-5	3-9	2-4		3-7	30-60	17-51	9-13
vitroceraicos (10-90% vidrio)	<i>Convencionales:</i>								
	Del tipo "Pyroflam"	Li <sub>2</sub> O: 3			8,5	32		56,5	
	Sil- ceram	3		0-30	0-14	5-35		35-75	
	De basaltos		1	14	10	10		40	
	Para fachadas	3	2	17	BaO: 4	7	ZnO: 7 1,5	59	1
	Bioactivos	0-12		24-57	13	0-14	8	0-51	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 6-43
	Vidriados VC	Li <sub>2</sub> O: 6-18		ZnO: 7		6		60-65	

de silicato sódico que representa también 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...

Debido a la necesidad de obtener vidrios transparentes, ya que su mayor uso en ventanillas, botellería, etc... esta es la característica más importante que se requiere para la mayor parte de los vidrios, es necesario que las arenas sean las más puras posibles. Los minerales pesados que contaminan las arenas se dan en la Tabla 2 (recogida de Fernández-Navarro, 2003), ya que su disolución en la masa fundida es problemática en la mayoría de los casos, permaneciendo como defecto en los productos finales.

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  $\text{TiO}_2$  y/ o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , incluso como ilmenita. En el segundo caso la presencia de óxido de titanio no debería de 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).

**TABLA 2**  
**MINERALES PESADOS CONTAMINANTES DE ARENAS USADAS EN LA**  
**FABRICACIÓN DE VIDRIO (FERNÁNDEZ-NAVARRO, 2003)**

Mineral	Fórmula
Anfíboles	Metasilicatos con grupos OH y F
Arizonita	$(\text{TiO}_3)\text{Fe}'_2$
Casiterita	$\text{SnO}_2$
Circón	$\text{SiO}_4\text{Zr}$
Corindón	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Cromita	$\text{Cr}_2\text{O}_4$ (Fe,Mg)
Distena	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$
Epidota	$\text{Ca}_2$ (Fe,Al) $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
Espinela	$\text{MgO}, \text{Al}_2\text{O}_3$
Goethita	$\text{FeO}.\text{OH}$
Ilmenita	$\text{FeO}, \text{TiO}_2$
Magnetita	$\text{FeO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$
Olivino	$\text{MgO}, \text{FeO}, \text{SiO}_2$
Pirita	$\text{S}_2\text{Fe}$
Piroxenos	Metasilicatos de elementos $\text{M}^{2+}$
Rutilo	$\text{TiO}_2$
Titanita	$\text{CaO}, \text{TiO}_2, \text{SiO}_2$
Topacio	$\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$
Turmalina	$\text{NaF}_3(\text{AlF})_6(\text{OH})_4/(\text{BO}_3)/\text{Si}_6\text{O}_{18}$
Zoisita	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$

La granulometría es también especialmente importante a la hora de seleccionar una arena para la fabricación de vidrio convencional. La siguiente Tabla 3 recoge la distribución más adecuada en cada caso.

**TABLA 3**  
**DISTRIBUCIÓN GRANULOMÉTRICA DE LAS ARENAS PARA LA FABRICACIÓN DE VIDRIOS SODOCÁLCICOS TRADICIONALES (FERNÁNDEZ-NAVARRO, 2003)**

Tamaños de granos (mm)	(% peso)Fracción de grano de arena			
	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
0,25-1,125	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  $S_{esp} = 40 - 60 \text{ cm}^2/\text{g}$ . 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 (Tabla 4).

**TABLA 4**  
**CONCENTRACIONES MÁXIMAS DE ÓXIDO DE HIERRO.**  
**(FERNÁNDEZ-NAVARRO, 2003)**

Tipo de vidrio	% en peso de $\text{Fe}_2\text{O}_3$
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.**- 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 SiO<sub>2</sub> se mejora la extracción (colado) del fundido en un 15-20 %. Se produce además un efecto denominado “anomalía bórica”, de manera que en ausencia de modificadores o bajas proporciones de los mismos hay cambios de coordinación de triangular a tetraédrica mejorando o empeorando ciertas propiedades. La Tabla 5 recoge el tipo de materias primas de boro que se pueden usar en la obtención de productos vítreos de todo tipo.

**TABLA 5**  
**MATERIAS PRIMAS CONTENIENDO BORO PARA LA FABRICACIÓN DE**  
**VIDRIOS EXTRACTADA DE FERNÁNDEZ-NAVARRO, 2003**

Nombre	Fórmula	% peso de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Minerales</b>		
Sassolina	B <sub>2</sub> O. 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	2Na <sub>2</sub> O. 3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 5H <sub>2</sub> O	50,96
Colemanita	2CaO. 3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 5H <sub>2</sub> O	50,82
Pandermita	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> . 16H <sub>2</sub> O	42,96
Boracita	6MgO. 8B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . MgCl <sub>2</sub>	62,30
<b>Productos sintéticos</b>		
Ácido bórico	BO <sub>3</sub> H <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 pentahidrato	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

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...

**PENTÓXIDO DE FÓSFORO.**- Los grupos de fosfato [PO<sub>4</sub>], así como otros grupos de fosfato como los difosfato 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<sub>2</sub>O<sub>5</sub> . 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:  $H_3PO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ ,  $Ba_2(PO_4)_2$ ,  $AlPO_4$ , 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 siguiente Tabla 6 presenta la composición química completa en óxidos de dos minerales representativos de este tipo.

**TABLA 6**  
**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

## Fundentes

Los minerales que aportan óxidos fundente ( $PbO$ ,  $ZnO$ , compuestos de flúor...) son básicamente óxidos puros o bien, compuestos químicos que contienen óxidos que al introducirse en la red vítrea facilitan la obtención de menores intervalos de fusión para el vidrio. El **óxido de plomo** se aporta generalmente como: Minio ( $PbO_4$ ), litargirio ( $PbO$ ) o carbonato de plomo ( $2PbCO_3 \cdot (OH)_2$ ).

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 fluor-silicato de sodio ( $NaSiF_4$ ), fluoruro de aluminio ( $AlF$ ) o incluso como fluoruros de sodio

o de calcio ( $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ). Pero también puede incluirse a partir de minerales tales como: criolita ( $\text{NaAlF}_6$ ) o espato fluor ( $\text{CaF}_2$ ).

**ÓXIDOS ALCALINOS.**- En la formulación de vidrios convencionales sodocálcicos se suele incorporar el **óxido de sodio** a partir de sosa Solway ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), o menos frecuentemente como  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (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 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), glauberita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ ) o mirabilita ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

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 como obsidiana, riolitas, perlitas...). Aun así, hay que considerar si algunos de estos minerales y rocas aportan cantidades importantes de iones  $\text{F}^-$  y  $\text{Cl}^-$ , 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 con minerales tales como la ortoclasa o la leucita ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ). 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  $\text{K}_2\text{O}$  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 ciertas 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 ALCALINOTERREOS.**- El **óxido de calcio**,  $\text{CaO}$ , que es común en los vidrios convencionales sodo-cálcicos que vienen obteniéndose desde la civilización romana, se aporta generalmente como caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) o como aragonito, aunque también puede formularse con cal viva ( $\text{CaO}$ ) o cal apagada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). También puede incluirse este óxido a partir de ciertos feldespatos como la anortita.

El **óxido de magnesio** 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 ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) o como magnesita

( $\text{MgCO}_3$ ), 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 ( $5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), como materia prima para la producción de vidrio de botellas (Jordan et al., 2005). El **óxido de bario** como productos químicos puros ( $\text{BaCO}_3$  ó  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), 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  $\text{PbO}$  en la formulación de vidrios, sobre todo en los de aplicaciones especiales.

**OTROS ÓXIDOS DE CATION BIVALENTE.**- El **óxido de cinc**,  $\text{ZnO}$ , 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 cincita ( $\text{ZnO}$ ) o incluso como hemimorfita ( $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Pero puede añadirse a partir de preparados de cinc procedentes de procesos hidrometalúrgicos, aunque en este caso puede contener impurezas de  $\text{PbO}$  y de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

### Estabilizantes

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. Suele 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 los feldespatos, o incluso ciertos tipos de minerales de la arcilla con capacidad fundente en ciertas composiciones. También puedan utilizarse 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, en la formulación de vidrios presenta la ventaja de sus relativamente bajas temperaturas de fusión y su fácil incorporación a la mezcla fundida. La siguiente Tabla 7 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 7**  
**MATERIAS PRIMAS QUE APORTAN  $\text{Al}_2\text{O}_3$  EN LA FORMULACIÓN DE PRODUCTOS VÍTREOS**

Grupo	MATERIA PRIMA	Formula
Productos químicos puros	Alúmina calcinada	$\text{Al}_2\text{O}_3$
	Hidróxido de aluminio	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	Nitrato de aluminio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 15 \text{H}_2\text{O}$
Oxidos 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	$(\text{K},\text{Na})_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$
	Plagioclasa	$(\text{Ca},\text{Na})_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$
	Anortita	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$
Rocas aluminosas y arcillas	Granito	aportaría hasta 16% $\text{Al}_2\text{O}_3$
	Traquita	" 16% $\text{Al}_2\text{O}_3$
	Nefelina- sienita	" 23% $\text{Al}_2\text{O}_3$
	Caolin	" 23% $\text{Al}_2\text{O}_3$
Alternativas recientes (Jordan et al., 2005)	Sheridanita	Aportaría en un baño de vidrio común hasta un 7,5% de $\text{MgO}$ y un 4,7% de $\text{Al}_2\text{O}_3$

### Componentes secundarios

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:  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ,  $\text{NO}_3\text{K}$ ,  $\text{NO}_3\text{Na}$ , etc.

**Opacificantes:** Permiten dispersar la luz por efecto Tindall por dispersión de pequeños cristallitos dispersos 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  $\text{MnO}_2$ , para producir efectos de la irradiación solar sobre la coloración y transmisión óptica del vidrio.

**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.).

## MATERIALES VITROCERÁMICOS. MATERIAS PRIMAS DE LITIO

Los materiales vitrocerámicos constituyen una amplia gama de materiales de tipo vítreo que derivan de ciertos tipos de vidrios. Son sólidos policristalinos que contienen una fase vítrea residual y que proceden en su obtención de un vidrio de partida (“vidrio madre” o vidrio original) que da lugar a este tipo de materiales después de someter dicho vidrio a tratamientos de nucleación y crecimiento de fases cristalinas en su interior. Así pues, son productos resultantes de la cristalización controlada de un vidrio (un fundido sobreenfriado metaestablemente...) en el que “precipitan” una o varias fases cristalinas desde la fase vítrea original en forma de pequeñísimos cristales (desde nanómetros hasta micras), de ahí que si el proceso no se completa totalmente en la masa total del vidrio quede siempre una “fase vítrea residual”. La microestructura de este tipo de materiales depende de: a) el número de cristalitas formados y crecidos en el vidrio, b) el tamaño final de dichos cristalitas y c) la fracción de volumen de cristalización (Romero y Rincón, 1996). Desde su descubrimiento en la década de 1950, los materiales vitrocerámicos han experimentado un gran desarrollo tecnológico que ha dado lugar a una amplia gama de productos con numerosas aplicaciones industriales. Así, los materiales vitrocerámicos son utilizados en el campo de la microelectrónica, microondas, astronomía, telecomunicaciones y biomedicina (Manfredini, 1996) (Rincón et al., 2001). Existe una amplia gama de materiales de tipo vitrocerámico, pero los que inicialmente y de hecho han tenido mayor comercialización son los basados en  $\beta$ -espodumena, que constituyen la base de las encimeras “vitrocerámicas” usadas en todo tipo de cocinas y mesas calientes de laboratorio. La incorporación de óxido de litio es la principal característica de este tipo de materiales, ya que el ion  $\text{Li}^+$  por su elevada intensidad de cambio iónico favorece la nucleación de fases cristalinas y el crecimiento de las mismas. El sistema de composición básico a partir del cual se formulan este tipo de vitrocerámicos es el sistema binario:  $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ , 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 9. Unas pueden ser sintéticas como el  $\text{CO}_3\text{Li}_2$ , 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 puede conseguirse su incorporación a vidrios, dependiendo del resto de componentes que incluyan estos minerales, tales como flúor o potasio.

**TABLA 8**  
**MATERIALES VITROCERÁMICOS CONVENCIONALES CON SUS**  
**APLICACIONES Y PROPIEDADES MÁS GENERALES, ASÍ COMO LAS FASES**  
**CRISTALINAS QUE LOS COMPONEN (RINCÓN et al., 2001)**

NOMBRE COMERCIAL	PRINCIPALES FASES CRISTALINAS	PROPIEDADES	APLICACIONES
<i>CORNING GLASS</i>			
Código 8603	Li <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	Mecanizable fotoquímicamente	Moldes de impresión
Código 9696	2MgO·2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5SiO <sub>2</sub> (cordierita) ·SiO <sub>2</sub> ·TiO <sub>2</sub>	Transparente a las microondas. Resistente al choque térmico y erosión	Cabezas de misil
Código 9608	β-Spodumena s. sol.	Baja expansión. Durabilidad química	Utensilios de cocina
Código 0303	Na <sub>2</sub> O·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> (nefelina) BaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> (ceisiana)	Resistente	Vajillas de mesa
Código 0333	β-Spodumena s. sol.	Resistente, de fácil limpieza	Recubrimientos fachadas
Código 9615	β-Spodumena s. sol.	Baja expansión, resistente, estabilidad y durabilidad térmica, fácil de limpiar	
Código 9455 (Cercor) <sup>®</sup>	β-Spodumena s. sol. Mullita	Baja expansión, alta estabilidad térmica	Cambiadores de calor
<i>High-K Vitrocerámico</i>	(Ba, Sr, Pb) Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Alta constante dieléctrica	Condensadores
<i>English Electric</i>	Li <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	Soldadura de metales	Bushings
<i>Fuji HEATRON</i>	β-Cuarzo s. sol.	Baja expansión, transparencia, estabilidad térmica	Tubos calefactores
<i>General Electric R-X<sup>®</sup></i>	Li <sub>2</sub> O·2SiO <sub>2</sub>	Soldadura metales, dieléctrico	Casas, Bushing
<i>Narumi Seito Neoceram 11</i>	β-Spodumena s. sol.	Baja expansión, estabilidad química	Vajilla cocina
<i>OWENS-ILLINOIS CER-VIT</i>			
C101	β-Cuarzo s. sol.	Baja expansión	Espejos de telescopios
C106	β-Spodumena s. sol.	Traslúcido, baja expansión	Cubiertas de focos de calor
C126	Idem	Opaco, alta resistencia, baja expansión	Tubos, válvulas
<i>Pfaunder Nurecite</i>	Silicatos alcalinos	Recubrimientos, resistencia al impacto y a la abrasión	Procesos químicos, aparatos de calefacción
<i>PPG Herculit</i>			
106	β-Spodumena s. sol.	Baja expansión, traslúcidos	Superficie cocina, ventanas de alta temperatura
101	β-Cuarzo s. sol.	Transparente	Transparencia al infrarrojo

**TABLA 9**  
**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 (gcm <sup>-3</sup> )	T fusión (°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 litiníferas	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

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 prima son rocas del mismo tipo (Queralt, 1988) (Vicente-Mingarro et al., 1990) (Rincón et al., 1992) (Acosta et al., 2005). A partir de este tipo de fundidos se pueden obtener fibras de vidrio para su utilización como refuerzo de materiales compuestos (Callejas et al., 1990) o bien, útiles por sus propiedades de aislamiento térmico y acústico (Cáceres et al., 1996).

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 amblygonita, moscovita y lepidolita (Rincón et al., 1984) (Rincón et al., 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 que 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, cuarzo 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. La Tabla 10 resume las principales materias primas naturales usadas tradicionalmente para la producción de materiales vitrocerámicos a las que se añaden algunas de residuos a que se refiere el siguiente capítulo.

## 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, por lo que son 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 la Industria, Tecnología y Minería, 2005: Visión estratégica*) En este sentido se han propuesto numerosas soluciones

**TABLA 10**  
**MATERIAS PRIMAS NATURALES PARA LA PRODUCCIÓN DE**  
**MATERIALES VITROCERÁMICOS Y ALGUNAS RESIDUALES**  
**(RINCÓN Y ROMERO, 1997)**

Raw materials	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
Kaolin	47.03	8.0	---	---	---	---	---	---	---	---
Feldspar	68.2	18.0	---	---	---	1.2	0.1	---	0.2	---
Nepheline	60.4	23.6	---	---	---	9.8	4.6	0.1	0.7	---
Aplite	64.4	20.9	---	---	---	5.4	2.7	---	5.3	---
Talc	50.0	7.5	---	---	---	0.1	---	33.0	0.4	---
Giobertite	1.5	---	---	---	---	---	---	48.0	1.0	---
Petalite	76.2	17.2	---	---	4.5	0.2	0.4	0.2	0.2	0.1
Spodumene	63.4	26.2	---	---	7.4	1.0	0.7	0.2	0.5	---
Lepidolite	51.7	27.5	---	---	3.9	0.9	7.4	---	---	7.2
Fluorspar	5.2	0.6	---	---	---	0.1	---	---	66.1	44.5
Apatite	0.9	0.3	---	40.5	---	---	---	0.1	54.0	2.3
Amblygonite	13.7	32.3	---	40.4	7.3	3.8	---	---	---	2.5
Colemanite	5.0	0.5	44.0	---	---	0.4	0.1	1.9	25.7	---
Rasorite	5.5	0.7	45.5	---	---	21.0	---	1.0	1.0	---
Blast furnace slags	30-37	7-16	---	0.3	---	---	---	0.8-10.8	36.5-47.8	0.2-0.4
Fly ashes*	34-50.7	8.9-31	---	---	---	1.4-4.8	---	0.5-4.3	1-17.3	---

\* Este residuo también suele contener FeO en un margen de 6 - 26 % en peso.

como el uso de estos residuos como materiales de construcción, catalizadores y pigmentos, refractarios, material puzolánico y productos vitrocerámicos (Caligaris et al., 2000) (Romero y Rincón, 2001) (Rincón y Romero, 2002). El Cuadro 2 recoge esquemáticamente los tipos de residuos con los que se pueden obtener diversos materiales cerámicos y vítreos, así como las posibilidades reales de aplicación de los materiales resultantes. El Cuadro 3 resume los óxidos que pueden aportar los diferentes tipos de residuos para la formulación de todo tipo de productos vítreos.

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 Inst<sup>o</sup> de Cerámica y Vidrio del CSIC y, posteriormente, continuando su

**CUADRO 2**  
**TIPOS DE RESIDUOS USADOS COMO MATERIA PRIMA SECUNDARIA PARA LA**  
**OBTENCIÓN DE PRODUCTOS CERÁMICOS Y VÍTREOS**

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 de gres porcelánico, ladrillería, fibras de aislamiento	Edificación (pavimentos y revestimientos cerámicos)
Escorias de arco de plasma	Vitrocerámicos WASTILE: Porosos y plaquetas masivas	Edificación y obra pública

**CUADRO 3**  
**ÓXIDOS QUE FUNDAMENTALMENTE APORTAN DIVERSOS TIPOS DE**  
**RESIDUOS INDUSTRIALES PARA LA FORMULACIÓN DE DIVERSOS TIPOS**  
**DE PRODUCTOS VÍTREOS**

Principal óxido que se aporta	Contenido aproximado	Residuo
SiO <sub>2</sub>	Más del 90%	→ estériles de minas → 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%), varios	→ 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 y de ciclo combinado (GICC)

actividad desde 1994 como Grupo/ Lab. de Materiales Vítreos y Cerámicos en el Inst<sup>o</sup> de Ciencias de la Construcción E. Torroja del también 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, 1984), lepidolita (Rincón et al., 1984), vermiculita y moscovita antes citadas y ha continuado con varias investigaciones para demostrar su viabilidad en la obtención de diversos tipos de vitrocerámicos. La Tabla 11 indica las concentraciones en óxidos de los componentes incluidos en una serie de residuos 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.

**TABLA 11**  
**COMPOSICIÓN ANALÍTICA DE DIVERSOS RESIDUOS ÚTILES PARA LA**  
**OBTENCIÓN DE PRODUCTOS VÍTREOS Y VITROCERÁMICOS**

		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
(1)	<b>Goethita</b>	3,8	0,9	67,9	1,3		0,1		17,6	8,3
	<b>Jarosita</b>	5,9	0,5	78,6	0,1	0,1			3,3	11,3
(2)	<b>As Pontes</b>	46,2	30,3	10,1	9,3	2,4	0,5	1,2		
	<b>Meirama</b>	55,1	28,1	5,1	8,0	2,4	0,4	0,9		
	<b>Teruel</b>	48,3	26,1	16,9	5,7	1,2	0,2	1,6		
(3)	<b>Palma de Mallorca</b>	8,9	5,5	1,1	74,3	2,4	6,0	4,7		
(4)	<b>Casco de vidrio</b>	72,2	0,9	0,1	9,38	3,7	13,4	0,1		
	<b>Dolomita</b>	26,3	7,3	2,4	41,0	21,2	0,2	1,4		
	<b>Granito</b>	62,5	11,4	12,1	4,2	0,8	2,8	3,1		

(1) Residuos de la hidrometalurgia del zinc; (2) Cenizas volantes de centrales térmicas; (3) Ceniza de planta incineradora de RSU y (4) Materias primas complementarias.

## Vidrios a partir de lodos de hierro: lodos de goethita y de jarosita

Más recientemente, se ha complementado con aplicaciones específicas en la vitrificación de residuos de goethita y jarosita de la hidrometalurgia del cinc (Romero y Rincón, 1988). Goethita ( $\alpha$ -FeOOH) y jarosita ( $MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) son los dos principales residuos originados en la producción de zinc metálico. En la Unión Europea hay en la actualidad 10 plantas electrolíticas de zinc que producen aproximadamente 425.000 ton/año de residuos. La Tabla 12 da una muestra de las cantidades comparadas que se producen de este y otros residuos que podrían reciclarse en la obtención de nuevos productos vítreos entre otras posibilidades para paliar en parte la problemática que generan este tipo de residuos producidos en gran volumen.

Al igual que la goethita, la jarosita tiene un elevado contenido en  $Fe_2O_3$ , lo que hace necesario utilizar materia 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. La composición química de los vidrios de jarosita, se ha podido comprobar que son vidrios de composición muy semejante a los vidrios de goethita pero con un contenido en óxido de hierro ligeramente inferior.

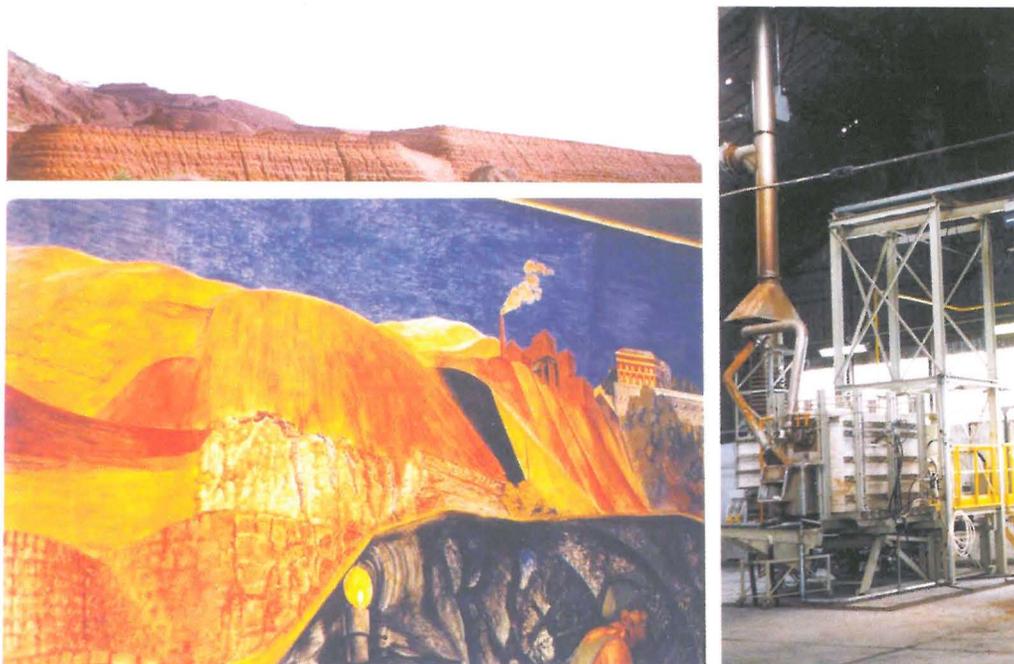


FIGURA 1. Montaje de tres fotografías mostrando: arriba a la izquierda, una vista de los depósitos de jarosita en Monteponi, Iglesias (Cerdeña). Debajo, un cuadro de un artista local que representa el gran volumen de estos residuos en comparación con el tamaño de la fábrica y a la derecha se muestra la Planta Piloto de Vitrificación instalada en la misma localidad (Consortio Europeo Brite-Euram con participación española, Rincón et al. 2002) (autoría de las fotos: J. M<sup>a</sup>. Rincón).

**TABLA 12**  
**PRODUCCIÓN DE ALGUNOS RESIDUOS POTENCIALMENTE VITRIFICABLES**

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

\* producción europea y \*\* producción nacional española

Los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de los vidrios de jarosita se han preparado siguiendo dos procesos: proceso vitrocerámico convencional y proceso de sinterización. En las curvas de transformación de fases temperatura-tiempo (TTT) de los vidrios obtenidos por ambos métodos, se observa que el proceso de sinterización retrasa la cristalización y así mientras que en los vitrocerámicos masivos la cristalización comienza con tratamientos térmicos de 900°C, en los vitrocerámicos sinterizados es necesario una temperatura de 1.000°C para provocar la cristalización. En ambos procesos la fase cristalina precipitada mayoritariamente es diopsido ( $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ).

### **Vidrios sinterizados a partir de vidrios de pantallas de TV y PCs**

Además del casco de vidrio hueco de botellería y de vajillas, existen otros tipos de casco vítreo como los procedentes del desguace de tubos de rayos catódicos (pantallas y conos del tubo) que pueden ser usados como materia prima para la elaboración de equipos de TV y de ordenadores con el mismo tipo de tecnología; o bien, debido a la disminución notable en la fabricación de este tipo de pantallas que se están viendo sustituidas por las de plasma o las de cristal líquido, recurrir al reciclado de este tipo de cascos como “materia prima secundaria”. Así, se ha demostrado (Boccaccini et al., 1997) que vidrios de pantallas y conos de monitores de TV y PCs pueden sinterizarse para la producción de vidrios mosaico o bien de nuevos tipos de materiales vitrocerámicos. La pantalla es una valiosa fuente de aporte de óxidos de bario y de estroncio en las composiciones de nuevos productos vítreos y el vidrio del cono puede aportar cantidades importantes de  $\text{PbO}$ , que además quedaría inmovilizado física y químicamente en nuevos productos vitrocerámicos.

Calcines vítreos de la fabricación de vidrios especiales como es el caso de las fibras de refuerzo (E) y álcali-resistentes (AR) que se utilizan en la fabricación de composites o materiales compuestos del tipo GRC (glass reinforced cement) pueden ser también susceptibles de ser usados como materia prima secundaria. En este caso, además del beneficio en la incorporación de óxidos tales como el  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  en composiciones vítreas, la adición

de este tipo de residuos previamente acondicionados se ha demostrado que puede mejorar las propiedades de nuevos pavimentos de gres porcelánico (Marquez et al., 2004)). La principal característica de este tipo de materiales es que aunque no son considerados “vítreos” como tales; sin embargo, incorporan una cantidad importante de fase vítrea que se obtiene por la inclusión de materias primas fundentes como los feldespatos en su composición. La sustitución parcial del feldespato por este tipo de residuos abre un campo de aplicaciones para los depósitos de calcines y fibras residuales con encimaje que actualmente se almacenan en las fábricas de fibras vítreas.

### **Vidrios sinterizados a partir de escorias de arco de plasma**

En el tratamiento térmico de residuos especiales (aquellos 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 que pueden usarse como materia prima para la obtención de un nuevo tipo de producto vítreo denominado: “mosaico vitrocerámico” (Hernández-Crespo et al., 2004).

### **Vidrios a partir de cenizas de incineradora de RSU y de centrales térmicas**

Otra materia prima secundaria o de residuos la constituyen las cenizas de centrales térmicas, la mas importante es la ceniza volante que supone un 80% del residuo total de la planta. En España en se producen aproximadamente 7,4x10<sup>6</sup> ton/año de cenizas volantes y se estima que en el año 2010 la producción mundial de cenizas volantes procedente de centrales térmicas será aproximadamente de 8x10<sup>8</sup> ton/año. Asimismo, la actividad humana normal hace que se generen los mas diversos tipos de residuos sólidos urbanos (RSU). La cantidad de RSU generada en Europa es de 139.780.000 ton/año y se estima que en un país rico la producción de basura es de 1kg/persona/día. Actualmente en la mayoría de los países desarrollados las basuras se depositan en vertederos, siendo la incineración la segunda vía de gestión más utilizada. El problema que se plantea actualmente es que los vertederos están a punto de la saturación y además no son la solución más adecuada debido al impacto ambiental que producen. Las previsiones europeas son que en el año 2000 el 47% de las basuras sean recicladas y el 53% restante incineradas, pero de nuevo se plantea un problema medioambiental ya que la incineración de basuras lleva consigo la producción de residuos en forma de escorias y cenizas volantes. Los residuos generados por una planta suponen el 8% de la cantidad de basura incinerada lo que origina una producción de 11.200.000 ton/año en la UE.

Las cenizas volantes de centrales térmicas tienen una relación SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> baja y un bajo contenido en CaO y MgO (Tabla 11), indicando que la fusión directa de estas cenizas volantes dará lugar a fundidos con elevada viscosidad. Como materias primas adicionales para mejorar las condiciones de fusión y la estabilidad del vidrio se utilizaron casco de vidrio y 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 et al., 1999).

La tendencia a la desvitrificación ha sido 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 intercristalina. La wollastonita cristaliza en forma de agujas que crecen perpendiculares a la superficie del vitrocerámico.

La ceniza volante estudiada 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  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . 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.

### Vidrios y vidriados a partir de lodos de la producción del granito

La industria de granito tiene un elevado valor de producción en España, siendo Extremadura la segunda área de producción de piedra natural (PN) de granito (Calvo Sorando, 2005) (Enadimsa, 1987). Esta producción creciente genera una cantidad enorme de residuos en forma de cascotes, polvos y fangos (Figura 2). La producción de este tipo de residuos se corresponde con la de la producción de PN en nuestro país... Si en 2005 la producción fue de unas 1,5 Mtons, 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 en la Comunidad de Madrid del orden de unas 13.500 tons de lodos, siendo en Extremadura de unas 15.000 tons.

Siendo la fórmula general de un granito comercial:  $68\text{SiO}_2\cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 7\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{K}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot 0,08\text{Fe}_2\text{O}_3$ , desde hace unos años se viene investigando el uso 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 et al., 2004). Por tanto, los componentes de granito contienen ya originalmente los componentes básicos para la formulación de vidrios (Simakin et al., 2001) (Simakin y Rincón, 2002). Es más, la combinación adecuada de granito con otros residuos y/o materiales en bruto para la producción de un vidrio sodocálcico convencional puede dar origen a composiciones vítreas (Romero y Rincón, 2002) (Rincón et al., 2004). 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 Evora, Portugal) y casco de vidrio convencional (Guiberteau et al., 2005).

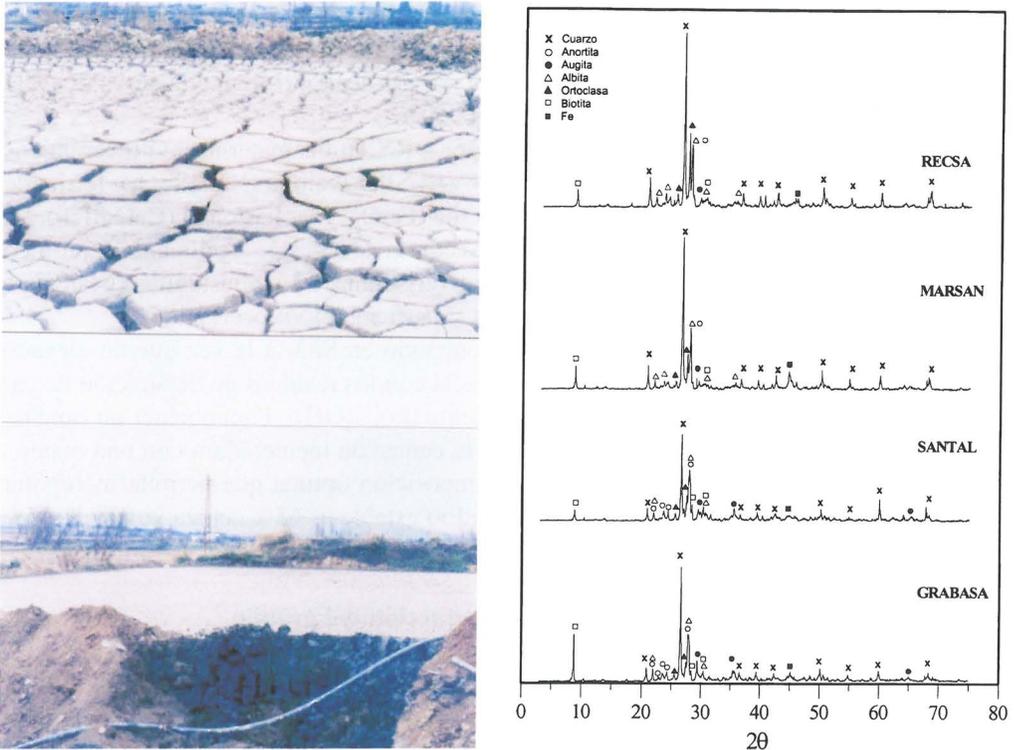


FIGURA 2. Fotografía del aspecto de una balsa de lodos de granito y diagramas de difracción de rayos X de diversos lodos de este tipo de serrerías localizadas respectivamente en: Galicia, Madrid, Cantabria y Extremadura.

### Vidrios y vitrocerámicos a partir de lodos de cromo

Recientemente se viene obteniendo en México un nuevo tipo de productos vitrocerámicos muy similares al Silceram (Carter et al., 1988) y a los de basaltos fundidos a partir de lodos enriquecidos en óxidos de cromo que proceden de plantas de galvanotecnia. Se han obtenido 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 coque y en la mezcla fundida se han introducido dichos lodos previamente desecados junto con una grava caliza (Ballesteros et al., 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 et al., 2005).

## IMPORTANCIA DE LA SELECCIÓN ADECUADA DE MATERIAS PRIMAS EN LA OBTENCIÓN O FABRICACIÓN DE PRODUCTOS VÍTREOS

Como conclusión de tipo práctico a lo aquí expuesto es necesario hacer énfasis en 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 por las siguientes razones:

- a) Para optimizar el proceso de fusión y un mejor control de la viscosidad durante la operación de moldeado
- b) Para aumentar la útil de los materiales refractarios del horno
- c) Con objeto de mejorar la calidad del vidrio (transparencia, homogeneidad, ausencia de burbujas, defectos...)

Por lo que los criterios fundamentales de selección deben ser considerados: 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.

En el caso de los feldespatos (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 a los problemas que plantean los *residuos industriales* como materia prima son muy diversos, de ahí el rechazo aun por parte de ciertos fabricantes de su uso generalizado. El principal corresponde a su grado de homogeneidad y constancia en el suministro en cuanto a calidad y cantidad. Este hecho esta suponiendo un obstáculo para el uso de estas materias primas secundarias, pero podría quedar resuelto en los próximos años si los gestores de residuos actuaran además como suministradores o “fabricantes” de este tipo de materias primas y garantizaran mediante nuevas tecnologías la homogeneidad y responsabilidad sobre los mismos. Algunos están tomando iniciativas emprendedoras en este sentido y este es el camino que aun queda por recorrer a nivel empresarial en los próximos años (Rincón, 2002).

**Agradecimiento.-** Las investigaciones realizadas por el Grupo de Materiales Vítreos y Cerámicos del IETcc,CSIC se financian por varios proyectos de la UE (DG-XII) del tipo Raw Materials, Brite-Euram y Growth, Proyectos Nacionales del MEC y por

*colaboraciones con las universidades de: Castilla-La Mancha, Extremadura, Jaume I de Castellón, Módena (Italia) Ciateq de México y varios contratos con empresas del sector cerámico español e iberoamericano*

## BIBLIOGRAFÍA

- Acosta, A., Rincón, J. M<sup>a</sup>. y Aineto, M. (2005). Estudio de la fusión y desvitrificación de un basalto del Campo de Calatrava. *Macla*, 3: 17-19.
- Aleixandre, V. y J.M<sup>a</sup>. Fernández-Navarro (1964). Los compuestos de litio y sus aplicaciones en vidriados, esmaltes y vidrios. *Bol.Soc.Esp. Ceram. Vid.* 3: 121-139.
- Ballesteros, M. Romero and Rincón, J. M<sup>a</sup>. (2005). Vitrification of a mexican chromium sludge with the production of a basalt like petrurgical glassceramic, *International Congress on Valorisation and Recycling of Wastes: VARIREI 2005 L'Áquila*, Italia, 2005 University of L'ÁquilaRCG 4, 5 págs.
- Barbieri, I. Lancelloti, T. Manfredini, I. Queralt J. M<sup>a</sup>. Rincón and M. Romero (1999). Design, Obtainment and Properties of Glasses and Glass-ceramics from Coal Fly Ashes, *Fuel* 78, 2: 271-286.
- Boccaccini, M. Búcker, P. A. Trusty and J. M<sup>a</sup>. Rincón (1997). Sintering behaviour of compacts made from Television Tube (TV) Glasses, *Glass Technol* 38: 128-133.
- Cáceres, J. García-Hernández, E. y Rincón, J. M<sup>a</sup>. (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. y Benavides, E. (2000). Materias primas no tradicionales en la industria cerámica. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* 39, (5): 623-626.
- Calvo Sorando, J. P. (2005). Panorama actual en España de la producción de rocas y minerales industriales. *Seminarios de la Sociedad Española de Mineralogía*, 2. Reunión de la SEM, Alicante (esta monografía).
- Callejas, P., Rubio, J., Rincón, J. M<sup>a</sup>. y Oteo, J. L. (1990). Estudio previo de materiales compuestos a base de basaltos reforzados con fibras de CSi (NICALON). En: *Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos, España '89*, ED. SECV, Madrid, IV-4.4, 79.
- Carter, S. Ponton, C. B. Rawlings, R. D. and Rogers, P. S. (1988). Microstructure, chemistry, elastic properties and internal friction of Silceram glass-ceramics. *Journal of Materials Science* 23: 2622-2630.
- Cortés, A. (1987). Ideas básicas sobre la fabricación de vidrio. En: *Curso sobre Materias Primas para Cerámica y Vidrio*, Ed. Soc. Esp. Ceram. y Vidrio, Madrid, 227-233.
- ENADIMSA. (1987). *La Minería en Extremadura*. Ed. Junta de Extremadura, Consejería de Industria y Energía, marzo, eds. P. Florido, M. Alvarado y P. García. 323 pp.
- Fernández-Navarro, J. M<sup>a</sup>. (1996). Procesos de alteración de las vidrieras medievales. Estudio y tratamientos de protección. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* 46, 242-243, 5-23.
- Fernández-Navarro, J. M<sup>a</sup>. (2003). *El Vidrio*, 2<sup>a</sup> edición) Ed. CSIC (Textos Universitarios), Madrid. 684 pp.
- García-Verdusch, A. (1980). Materiales obtenidos a partir de rocas y escorias fundidas. En: *Jornadas de Cerámica y Vidrio*, Ed. Universidad de Oviedo.

- Guiberteau, F., Ortiz, L., Romero, M. y Rincón, J. M<sup>a</sup>. (2005). Obtención de vidrios de aluminato sodocálcicos a partir de residuos de granito. *Macla*, 3: 111-113.
- Jordan, A., Vega, N., Zayas, M<sup>a</sup>. E., Arizpe, H., Díaz, C. and Rincón, J. M<sup>a</sup>. (2005). Sheridanite: A new material for industrial glass, *AMER. Ceram. Soc. Bull.* 84 (8): 2-5.
- Manfredini, T., Pellacani, G. C. and Rincón, J. M<sup>a</sup>. (1996). *Glass-Ceramic Materials. Fundamentals and Applications*. Ed. Mucchi Editore, Modena.
- Márquez, J., Rincón, J. M<sup>a</sup>. and Romero, M. (2005). Recycling of a vitreous waste from the manufacturing of E-glass fiber in the production of porcelain stoneware. *International Congress on Valorisation and Recycling of Wastes: VARIREI 2005 L'Aquila*, Italia.
- Montes, C. (1970). Inclusiones en el vidrio.-I: Originadas por las materias primas de la mezcla vitrificable, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid.* 9 (2): 183-195.
- Morrin, M. (2005). The market for soda ash. *Glass World*, sept-oct, 1, 37-38.
- Oteo, J. L. (1987). Sílice y feldspatos. Su significación en Cerámica y Vidrio. *Curso sobre Materias Primas para Cerámica y Vidrio*, Ed. Soc. Esp. Ceram. y Vidrio, Madrid, pp. 99-118.
- Queralt, I. (1988). *Dinámica Mineral de los Procesos de Devitrificación en Vidrios Basálticos*. Tesis Doctoral. Universidad de Barcelona. Fac. de Geología.
- Rincón, J. M<sup>a</sup>. and Romero, M. (2002). Recent advances in new type of glass-ceramics glazes (GCG) from natural raw materials and by recycling of industrial wastes. *Key Engineering Materials* 206-213: 887-890.
- Rincón, J. M<sup>a</sup>. , Caceres, J., González-Oliver, C. J. R., Russo, D. O., Petkova, A. and Hristov, H. (1999). Thermal and sintering behaviour of basalt glasses and natural basalt powders. *J. Therm. Anal. and Cal.* 56: 931-938.
- Rincón, J. M<sup>a</sup>. (1992). Principles of nucleation and controlled crystallization of glasses. *Polym. Plast. Technol. Engineering*, 3 (3-4): 309-357.
- Rincón, J. M<sup>a</sup>. , Romero, M., Jordan, M. y Gutiérrez, J. P. (2001). *Materiales Inorgánicos en la Construcción para el Siglo XXI*, Ed. IETcc, CSIC y Univ. Miguel Hernández, Elche, Alicante.
- Rincón, J. M<sup>a</sup>. and Romero, M. (1997). Reflective iridescent/aventurine surface glassceramics obtained from mica and mineral wastes, en: Manfredini, T., G. C. Pellacani and J. M<sup>a</sup>. Rincón. *Glass-Ceramic Materials. Fundamentals and Applications*. Mucchi Editore, Modena. 153-164
- Rincón, J. M<sup>a</sup>. y Martínez, F. (1984). Los vidrios y materiales vitrocerámicos como implantes quirúrgicos. *Rev. Esp. de Cir. Ost.* 19: 77-89.
- Rincón, J. M<sup>a</sup>. , Barba, M<sup>a</sup> F., Locutora, J. y Valle, F.J. (1984). Obtenção de vidros e de materiais vitrocerámicos a partir de pegmatitas enriquecidas en micas de litio. *Rev.Soc. Port.Cerám.Vidr.*, 3 (2): 87-98.
- Rincón, J. M<sup>a</sup>. , Romero, M. and Boccaccini, A. (1999). Microstructural characterization of a glass and glass-ceramic obtained from municipal incinerator fly ash, *J. Mat. Sci.* 34: 4413-4423.
- Rincón, J. M<sup>o</sup>. (1991). *Glasses and Glass-Ceramics for Nuclear Waste Management*. Ed. SECV, Madrid, 2<sup>a</sup> edición.
- Rincón, J. M<sup>a</sup>. (1988). Rocas y minerales de Extremadura como posibles materias primas en la producción de vidrios y materiales cerámicos, *Materiales Cerámicos y Vítreos en Extremadura*, Ed. UNED, Mérida, pp. 135-158.

- Rincón, J.M<sup>a</sup>., Hernández, M<sup>a</sup>. S. and Romero, M. (2002). Highly vitrified ceramic materials (G, GC and PSW) by recycling of mineral and industrial wastes. *Key Engineering: 105-110*.
- Romero, M. and Rincón, J. M<sup>a</sup>. (1996). Glass-ceramics as building materials. *Mater. Construcc.* 46, 242-243: 91-106.
- Romero, M. and Rincón, J. M<sup>a</sup>. (1998). Obtention and properties character. of high iron content glasses obtained from FeOOH industrial wastes. *J. Am. Ceram. Soc.* 18 (2): 153-160.
- Romero, M. and Rincón, J. M<sup>a</sup>. (2000). El proceso de vitrificación/cristalización controlada aplicado al reciclado de residuos industriales inorgánicos. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 39: 155-163.
- Romero, M. and Rincón, J. M<sup>a</sup>. (2001). The controled vitrification/crystallization process applied to the recycling of inorganic industrial wastes (El proceso de vitrificación/cristalización controlada aplicado al reciclado de residuos industriales inorgánicos), *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 39 (1): 155-163.
- Romero, M., Rincón, J. M<sup>a</sup>. and Acosta, A. (2002). Effect of ironoxide content on the crystallization of a diopside glass-ceramic glaze, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, 6, 883-890.
- Romero, M., Rincón, J. M<sup>a</sup>. and Acosta, A. (2004). Development of Mica Glass-Ceramic Glazes, *J Am Ceram Soc* 87, 5: 819-823.
- Romero, M., Rawlings, R. and Rincón, J. M<sup>a</sup>. (1999). Development of new glass-ceramics by means of vitrification and crystallization of inorganic wastes from urban incineration. *J Eur Ceram Soc* 19: 2049-2058.
- Simakin, A.G., Salova, T.P., Romero, M. and Rincón, J.M<sup>a</sup>. (2001). Structure of aluminosilicate melts produced from granite rocks for the manufacturing of the petrurgical construction materials. *Mater Construcc* 51, 263-264: 209-223.
- Simakin, A. G. and Rincón, J. M<sup>a</sup>. (2002). Structural thermodynamic model of the melt in the system albite (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)- quartz (SiO<sub>2</sub>) [Ab- Q]. *Phys Chem Glasses* 43 (2002) 4: 184-188.
- Varona, V. (1987). Las arenas de cuarzo. En: *Curso sobre Materias Primas para Cerámica y Vidrio*, Ed. Soc. Esp. Ceram. y Vidrio, Madrid, pp. 198-215.
- Vicente-Mingarro, I, Callejas, y Rincón, J. M<sup>a</sup>. (1993) Materiales vitroceramicos: El proceso vitrocerámico. *Bol. Soc. Esp. Ceram y Vidrio.* 32 (3): 59-167.
- Vicente-Mingarro, I., Callejas, P. and Rincón, J. M<sup>a</sup>. ((1990), TTT behaviour and mechanical properties of glass-ceramics from álcali basaltic rocks, *II European Congreso of Ceramics ECERS*, Ed. Elsevier, Hamburgo, 2527-2531.
- Vigil, M. P. (1969). *El Vidrio en el Mundo Antiguo*, Biblioteca Arqhaeologica- VII, Ins<sup>a</sup>. Español de Arqueología, CSIC, Madrid.