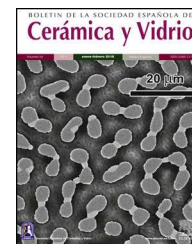




BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio

www.elsevier.es/bsecv



Potencialidad de un residuo de frita procedente del sector cerámico como materia prima para la producción de material vitrocerámico

Ester Barrachina Albert^{a,*}, Jorge Llop Pla^b, M. Dolores Notari Abad^b
 y Juan Bautista Carda Castelló^a

^a Química del Estado Sólido, Departamento de Química Inorgánica y Orgánica, Universitat Jaume I, Castellón, España

^b Escola Superior Ceràmica de l'Alcora, Castellón, España

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 13 de enero de 2015

Aceptado el 24 de abril de 2015

On-line el 3 de junio de 2015

Palabras clave:

Residuo

Frita

Cerámico

Desvitrificación

Vitrocerámico

R E S U M E N

Este trabajo ha consistido en el estudio de la capacidad de desvitrificación de un residuo de frita de naturaleza sódico-cálcica utilizando el método de sinterizado de polvo vítreo, que sigue la ruta cerámica tradicional de procesado, incluyendo un tratamiento térmico específico para generar la aparición de cristales a partir de la fase vítrea original. Para ello, inicialmente se ha caracterizado el residuo de frita mediante las técnicas instrumentales de FRX, DRX y ATD/TG. Además, el análisis químico por FRX ha permitido predecir la potencialidad vitrocerámica de este residuo mediante las aproximaciones teóricas representadas a través de los diagramas ternarios de Gingsberg, Raschin-Tschetverikov y Lebedeva. A continuación, se ha sometido dicho residuo al método tradicional cerámico, modificando el tiempo de molturación y la presión de prensado, y se han obtenido probetas preparadas a diferentes temperaturas. En esta parte, se han aplicado las técnicas de medida de tamaño de partícula por difracción láser y también DRX y SEM para evaluar las fases cristalinas generadas. Finalmente, se ha comprobado que el residuo de frita estudiado funciona como vidrio precursor de material vitrocerámico, desvitrificando en cristales de wollastonita como fase mayoritaria y sin ser sometido a la etapa de fusión típica del método vitrocerámico.

© 2015 Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Publicado por Elsevier España, S.L.U.

Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Potentiality of a frit waste from ceramic sector as raw material to glass-ceramic material production

A B S T R A C T

This work consists of studying the devitrification capacity of a residue from sodium-calcium frit, using the vitreous powder sintering method, which follows the traditional ceramic processing route, including a specific heat treatment to generate the appearance of crystals from the original glass phase. Initially the frit residue has been characterized by instrumental techniques such as XRF, XRD and DTA/TG. Furthermore, the chemical analysis (XRF) has allowed the prediction of devitrification potentiality of this residue by theoretical approaches

Keywords:

Residue

Frit

Ceramic

Devitrification

Glass-ceramic

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: ebarrach@uji.es (E. Barrachina Albert).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.05.002>

0366-3175/© 2015 Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

represented by Gingsberg, Raschin-Tschetverikov and Lebedeva ternary diagrams. Then, this residue was subjected to traditional ceramic method, by changing the grinding time, the pressing pressure and prepared samples were obtained at different temperatures. In this part, the techniques for measuring particle size by laser diffraction and XRD and SEM to evaluate the generated crystalline phases, were applied. Finally, it has been found that this frit residue works as glass-ceramic precursor, devitrifying in wollastonite crystals as majority phase and without being subjected to the melting step of the glass-ceramic typical method.

© 2015 Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Published by Elsevier España, S.L.U.

This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

Los materiales vitrocerámicos son materiales cerámicos formados por procesos térmicos que favorecen la nucleación y la cristalización controlada de un vidrio. La base de una cristalización interna controlada subyace en una nucleación eficiente que permita el desarrollo de granos finos orientados al azar, generalmente exentos de huecos, microfracturas u otra clase de porosidad (fig. 1) [1].

Este proceso se le ocurrió a Reamur (1739) y a otros investigadores, debido al incipiente interés industrial que despertaba, en aquellos tiempos, la obtención de una cerámica densa a partir de la cristalización de objetos de vidrio. Sin embargo, esta idea no se consumó hasta mediados de los años 50, gracias al famoso químico del vidrio e inventor Stookey. La secuencia de los avances en este tipo de materiales se observa en la tabla 1.

Desde el punto de vista medioambiental, la técnica de la vitrificación resulta ser una técnica apropiada para la reutilización de residuos inorgánicos, especialmente los tóxicos, dado que tras dicho tratamiento se obtiene un producto vitrocerámico de alto valor añadido [2-3]. De este modo, el diseño de materiales vitrocerámicos mediante residuos industriales, en particular de lodos procedentes de los altos hornos, empezó hace cerca de 50 años en la antigua Unión Soviética de la mano de Kitaigorodski y Pavlushkin. Algunos de estos productos vitrocerámicos se han convertido en productos comerciales como el Slagsitall (desvitrificado en forma de cristales de wollastonita y anortita), Slagceram, Slagkyston o en productos preindustriales como el Silceram (desvitrificado en piroxeno).

Tabla 1 – Secuencia de avances en materiales vitrocerámicos (S.D. Stookey, 1950s)

Inventión de los materiales vitrocerámicos (S.D. Stookey, década de 1950)
Precipitación de plata fotosensible en vidrios de $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$; el horno se sobrecalienta; $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ cristaliza sobre núcleos de plata; primer material vitrocerámico
Muestra cae accidentalmente; se observa una resistencia inusual
Expansión térmica casi nula de las fases cristalinas del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Hummel, Roy)
Intentos de utilizar el TiO_2 como agente nucleante por la precipitación observada en termómetros densos de ópalo
Material vitrocerámico de aluminosilicato desarrollado por Corning Ware® (Stookey, 1959)

Las principales aplicaciones de estos materiales se producen en el campo de los materiales resistentes a la abrasión (cubiertas de naves industriales, fachadas, revestimientos resistentes a la abrasión, aislantes de alta temperatura). De este modo, el bajo coste y la disponibilidad de las materias primas hacen que este tipo de materiales sean muy atractivos desde el punto de vista económico [4].

En la actualidad, la inertización, recuperación y valoración de residuos procedentes de la incineración de los residuos urbanos e industriales son retos fundamentales para potenciar la sostenibilidad ambiental, siendo materiales relativamente económicos, susceptibles de ser aplicados en otros sectores [5-8].

El proceso de vitrificación es capaz de aumentar significativamente la uniformidad química de mezclas muy heterogéneas, incluyendo aquellas que contienen metales pesados, tóxicos y peligrosos, alcanzando una estabilidad composicional del sistema suficiente y modulando las propiedades finales para garantizar la reutilización del residuo como materia prima. Los materiales vitrocerámicos también se denominan semicristalinos y presentan propiedades de mayor aplicabilidad que los materiales amorfos de partida [9].

La vitrificación se basa en que los materiales en bruto se funden dentro de un intervalo entre 1.400 y 1.650 °C, moldeándose durante el proceso de enfriamiento rápido del fundido. A continuación, el material amorfo se somete a una nucleación controlada y a una cristalización inducida mediante tratamientos térmicos específicos capaces de originar materiales vitrocerámicos.

Se han obtenido vitrocerámicos de silicato y aluminosilicato a partir de la desvitrificación controlada del sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ procedente de las mezclas de cenizas volantes de origen industrial y de residuos urbanos con otros subproductos como el casco de vidrio y la dolomita flotada residual. Todos estos vidrios han mostrado una buena tendencia a la cristalización con la formación de piroxeno y wollastonita acicular junto con feldespato y espinelas de hierro que crecen en superficie. Así, la posibilidad de vitrificar y desvitrificar hasta el 100% del residuo de la incineradora y hasta el 40-50% de las cenizas volantes al mezclarlas con calcín y dolomita convierte el tratamiento de vitrificación en un procedimiento factible [10-11].

El interés de estos productos reside en su relativo bajo coste de fabricación, comparado con las cerámicas avanzadas. El conformado del material vitrocerámico se puede llevar a cabo usando gran variedad de procesos industriales y, aunque la fusión de las materias primas a elevadas temperaturas supone

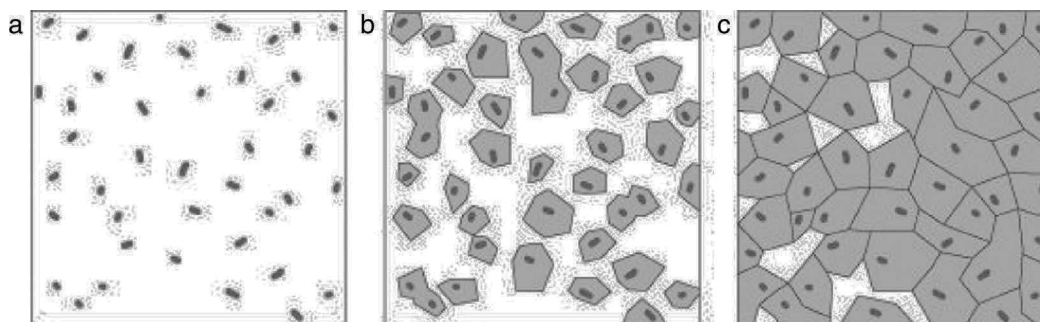


Figura 1 – De vidrio a vitrocerámico: a) formación de núcleos, b) crecimiento del cristal alrededor del núcleo y c) microestructura vitrocerámica.

un consumo energético importante, el ahorro económico se puede conseguir simplificando el proceso de tratamiento térmico y usando residuos industriales de naturaleza vítrea como materia prima.

Cabe destacar que para la fabricación de material vitrocerámico es necesario partir de materias primas previamente fundidas a alta temperatura para asegurar su adecuada homogeneización y para eliminar cualquier presencia de cristalinidad. Entre los 2 métodos generales para producir materiales vitrocerámicos, a saber, el petrúrgico (fusión y enfriamiento controlado) y el vitrocerámico (fusión, enfriamiento rápido y tratamiento térmico posterior para nuclear y cristalizar), en este trabajo se va a utilizar el segundo, porque es el más utilizado industrialmente.

Así pues, la materia prima estudiada en este trabajo es un residuo procedente de la fabricación de frita de naturaleza sódico-cálcica de una empresa del sector cerámico. Se pretende analizar la potencialidad de este residuo como vidrio precursor de material vitrocerámico, siguiendo el proceso térmico de sinterización de polvo vítreo conformado por prensado según el método tradicional de fabricación de baldosas cerámicas. Para ello, además de los análisis instrumentales típicos, se va a estudiar la capacidad de desvitrificación del residuo de frita cerámica, a través de las 3 aproximaciones teóricas más conocidas que se siguen para el diseño de los materiales vitrocerámicos fabricados por el método petrúrgico, a saber, el método de Gingsberg, el método de Raschin-Tschetverikov y el método de Lebedeva [12-22].

Parte experimental

Caracterización del residuo de frita sin tratar

El residuo de frita se ha homogeneizado mediante una mezcla adecuada para garantizar una caracterización

Tabla 2 – Preparación del molino planetario

Carga del molino planetario	
m (g) bolas alúmina	250
m (g) muestra	150
m (g) agua	150

suficientemente representativa. Se trata de un residuo procedente de la fabricación industrial de frita de tipo sódico-cálcico.

Las técnicas instrumentales utilizadas para la caracterización del residuo de frita son el análisis elemental (FRX) realizado mediante un equipo de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda, modelo S4 Pioneer de Bruker; la técnica de difracción de rayos X (DRX) a través de un difractómetro de rayos X, modelo D4 Endeavor de Bruker en el rango de 10-80° (2θ) con paso 0,05°/2 s) y el análisis termogravimétrico (ATD/TG) mediante el modelo STA 503 de Bähr. Además, a partir del análisis químico del residuo, se han representado los diagramas ternarios de las aproximaciones de Gingsberg, Raschin-Tschetverikov y Lebedeva.

Conformado y tratamiento térmico del residuo de frita

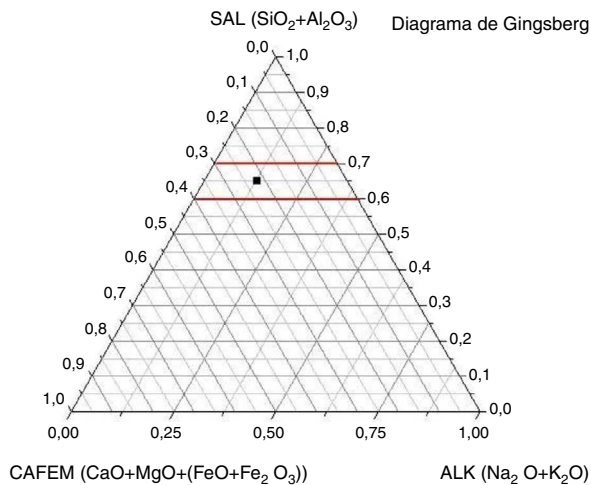
Tras el estudio del residuo de frita caracterizado mediante las diversas técnicas instrumentales seleccionadas para este trabajo, este se ha micronizado vía húmeda en un molino planetario de bolas de alúmina, según la carga del molino indicada en la tabla 2 y la suspensión obtenida se ha tamizado a través de una luz de malla de 45 μm, tamizado este habitual en la industria cerámica. Con el fin de estudiar la influencia del tamaño de partícula en el proceso de desvitrificación, se han modificado los tiempos de molturación en el molino planetario a 10, 20 y 30 min, y se ha analizado su distribución de tamaño de partícula por difracción láser con un medidor de tamaño de partícula modelo LS32 de Beckman

Tabla 3 – Ciclo térmico utilizado en el horno mufla

	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Tiempo (min)	Velocidad de calentamiento (°C/min)
Paso 1	30	T. máx	18	48,3
Paso 2	T. máx	T. máx	2	-
Paso 3	T. máx	30	90	-9,7

Tabla 4 – Análisis químicos por FRX del residuo de frita expresados en óxidos

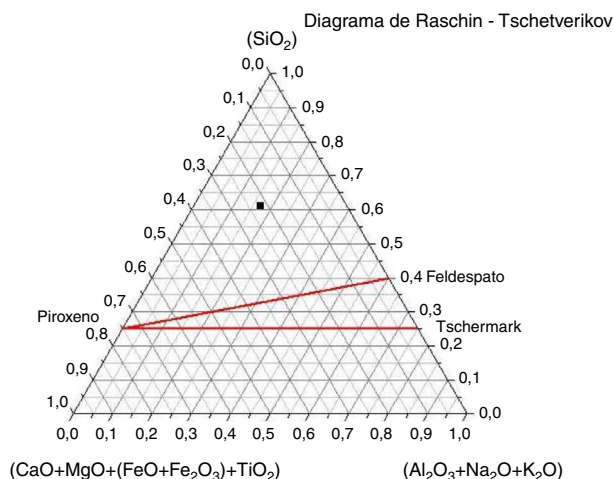
% de peso	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	BaO	PbO	ZnO	PPC
Residuo de frita	10,40	0,00	3,96	57,70	1,84	20,30	0,00	0,00	0,10	0,54	0,27	1,09	3,14

**Figura 2 – Aproximación teórica de Gingsberg.**

Coulter. Posteriormente, las suspensiones obtenidas se han secado en la estufa durante 24 h.

Las muestras se han humectado al 2% en base húmeda y para eliminar los grumos se ha usado de nuevo el tamiz de 45 μ m. Tras media hora de homogeneización de la muestra humectada en recipiente cerrado, se han prensado probetas a 100 kg/cm² y a 200 kg/cm² de presión y con un espesor de prensado de 15 mm, mediante una prensa uniaxial de Nannetti.

Las probetas prensadas se han secado en la estufa durante 24 h para ser cocidas al día siguiente en el horno rápido tipo mufla con ventilación forzada de Nannetti, según el ciclo indicado en la tabla 3, donde se especifican las temperaturas inicial y final de cada etapa, el tiempo de subida hasta la temperatura final y la velocidad de calentamiento aproximada, que varía en función de la temperatura máxima usada en cada cocción.

**Figura 3 – Aproximación teórica de Raschin-Tschetverikov.**

Las temperaturas ensayadas han sido de 800, 825, 850, 875 y 900 °C.

Para comprobar si el procesado térmico del residuo de frita ha facilitado la desvitrificación, característica esencial del material vitrocerámico, las probetas cocidas se han micronizado en el molino de anillos de carburo de tungsteno de Herzog, durante 10 s para, posteriormente, obtener el ensayo de difracción de rayos X mediante el equipo modelo D4 Endeavor de Bruker en el rango de 10-80° (2 θ) con paso 0,05°/2 s.

Además, también se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido modelo 7001F de Jeol, con cañón de electrones 0,1-30 kV, FEG de cátodo caliente con microanálisis por EDX, con el propósito de observar el tipo de microestructura obtenida tras el tratamiento térmico, a partir de un estado completamente vítreo del residuo de frita sin tratar.

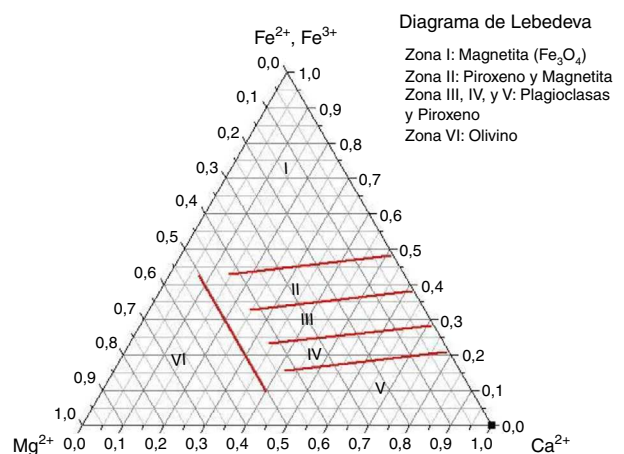
Resultados y discusión

Residuo de frita sin tratar

El análisis químico por fluorescencia de rayos X del residuo de frita se indica en la tabla 4, donde se confirma que se trata de un residuo de naturaleza sódico-cálcica con contenidos muy bajos en óxidos cromóforos.

Por otro lado, se han representado los diagramas ternarios correspondientes a las aproximaciones teóricas de las fases cristalinas que desvitrificarán tras los tratamientos térmicos, a partir de los análisis químicos expresados en porcentaje en peso. Según Gingsberg (fig. 2), como la composición del residuo se sitúa entre el 70 y el 60% del parámetro SAL (%SiO₂ + %Al₂O₃), será posible que se produzca una desvitrificación en determinadas fases cristalinas.

En cuanto a la aproximación teórica de Raschin-Tschetverikov (fig. 3), el residuo de frita está ubicado cerca del SiO₂, indicativo de que se formarán fases silicatadas.

**Figura 4 – Aproximación teórica de Lebedeva.**

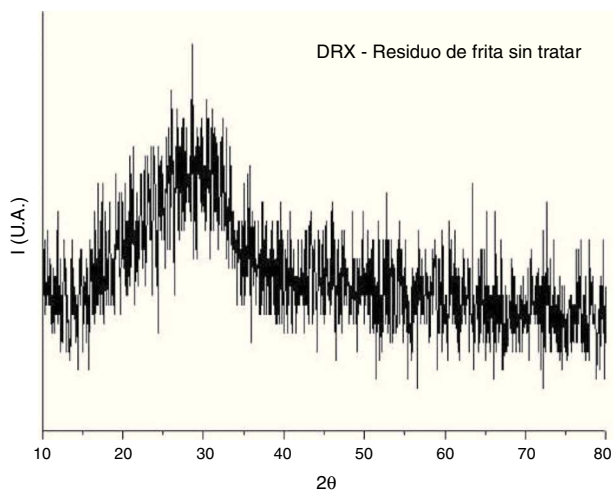


Figura 5 – Diffractograma de RX del residuo de frita sin tratar.

En el diagrama de Lebedeva (fig. 4), el residuo de frita se sitúa justamente sobre el vértice Ca^{2+} , puesto que este residuo no contiene ni Mg ni Fe, por lo que las fases formadas serán de naturaleza cálcica.

En consecuencia, según las 3 aproximaciones teóricas este residuo de frita desvitrificará en fases silicatadas de calcio.

Por otra parte, el diffractograma del residuo de frita se muestra en la figura 5, en el que se observa claramente que se trata de un material exento de cristalinidad.

En la figura 6 se observa el resultado del análisis térmico del residuo de frita estudiado, que muestra el pico de cristalización entre los 797 y los 896 °C, por lo que se espera que su

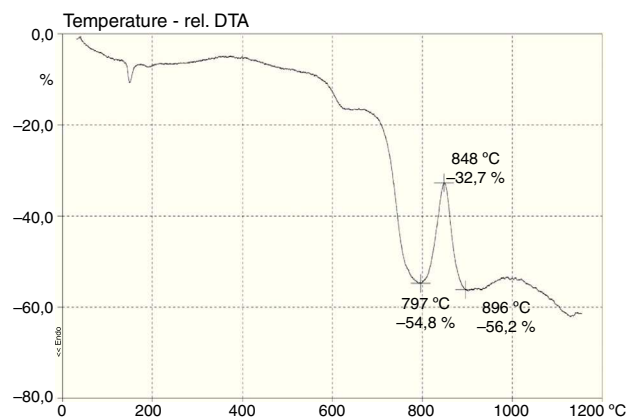


Figura 6 – ATD/TG del residuo de frita.

desvitrificación, durante el tratamiento térmico del material vítreo, se produzca en dicho intervalo de temperaturas.

Tratamiento térmico del residuo de frita

La distribución de tamaño de partícula expresada en porcentaje volumétrico de las suspensiones preparadas a distintos tiempos de molturación, obtenida mediante la técnica de difracción láser (coulter) se observa en la figura 7. La gráfica en forma de campana de Gauss se va desplazando ligeramente hacia diámetros de partícula menores conforme se incrementa el tiempo de molturación en el molino planetario, hecho que queda reflejado en la tabla estadística presentada. Así, la media de las distribuciones se reduce desde 15 a 9 μm conforme aumenta el tiempo de molturación. De este modo, se consigue que el 10% de las partículas presenten un diámetro

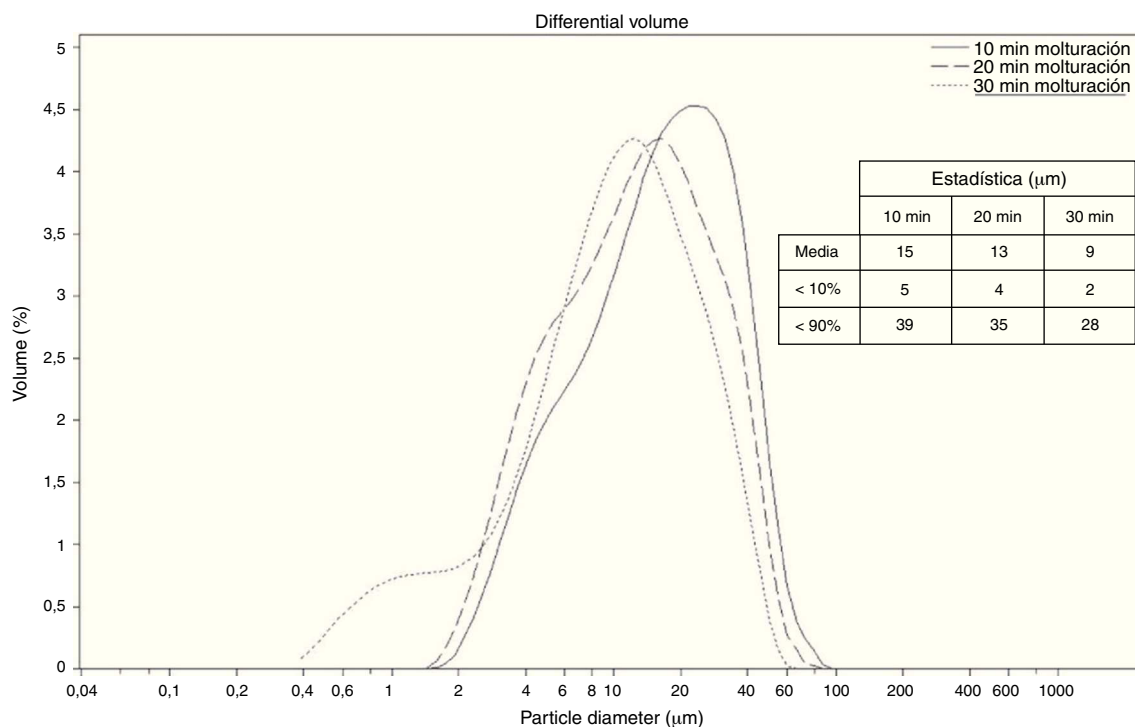


Figura 7 – Distribución de tamaño de partícula por difracción láser de las suspensiones molturadas a diferentes tiempos.

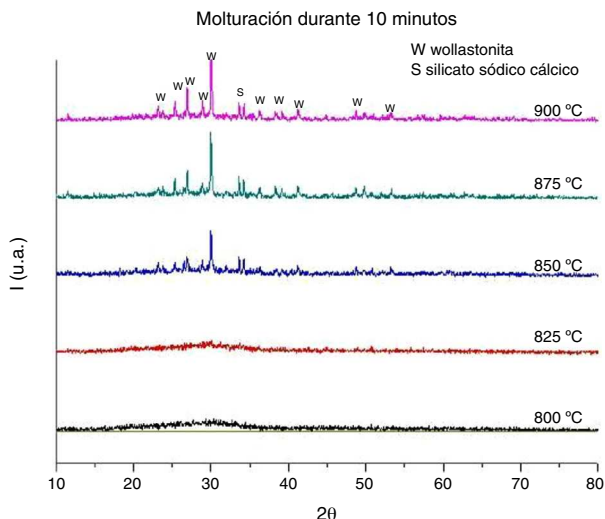


Figura 8 – Difractogramas de probetas elaboradas a partir de polvo molturado durante 10 min en molino planetario.

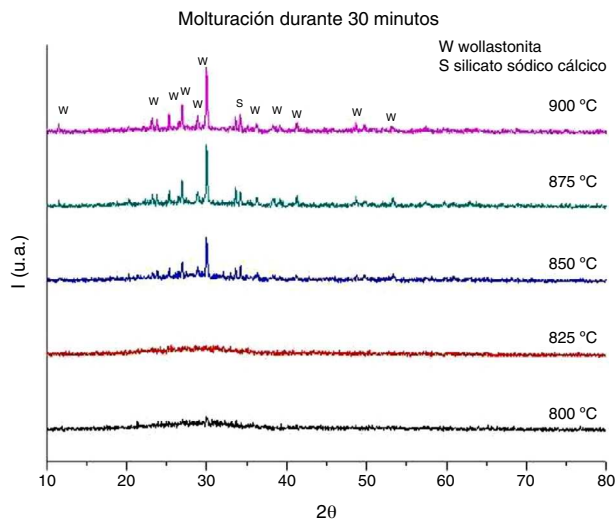


Figura 10 – Difractogramas de probetas elaboradas a partir de polvo molturado durante 30 min en molino planetario.

inferior a 5, 4 y 2 μm en sentido ascendente de tiempo de molturación, y que el 90% de las partículas se sitúan en el intervalo entre 39 y 28 μm , en función del tiempo de molturación.

Los difractogramas obtenidos tras el tratamiento térmico al que se han sometido las probetas prensadas a presión constante de 100 kg/cm^2 y con diferentes tiempos de molturación se recogen en las 4 figuras siguientes. En las figuras 8, 9 y 10 se indican los difractogramas del residuo de frita molturado en molino planetario de bolas de alúmina a diferentes tiempos y temperaturas. Y la figura 11 muestra los difractogramas de probetas prensadas a 2 presiones distintas (100 y 200 kg/cm^2), sometidas a 900 °C de temperatura.

Se observa que aparece wollastonita como fase cristalina mayoritaria y silicato sódico cálcico como fase residual, tras el tratamiento térmico a partir de 850 °C de temperatura, cuyos picos se van intensificando conforme se incrementa la temperatura. Esto coincide con la temperatura correspondiente

al pico máximo del pico de cristalización que mostraba el ATD/TG (fig. 6). Las modificaciones del tiempo de micronización y de presión del prensado que se han realizado no han influido de manera significativa en los resultados, puesto que los difractogramas son muy similares entre ellos. Hay únicamente diferencias significativas con el incremento de la temperatura máxima de sinterización de las probetas.

En la tabla 5 se muestra la progresión en la formación de cristales desde los 800 hasta los 900 °C de temperatura máxima con un tiempo de permanencia de 2 min, observando que el crecimiento cristalino de las fases formadas se va desarrollando al incrementarse la temperatura, tal y como se muestra en las micrografías realizadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM). Los análisis químicos realizados por EDX marcan una subida del porcentaje de CaO conforme se sube la temperatura, tendiendo a acercarse a la fórmula teórica de la wollastonita (48,3% de CaO y el 51,7% de SiO_2), si bien los microanálisis son una mezcla de las 2 fases cristalinas detectadas por DRX.

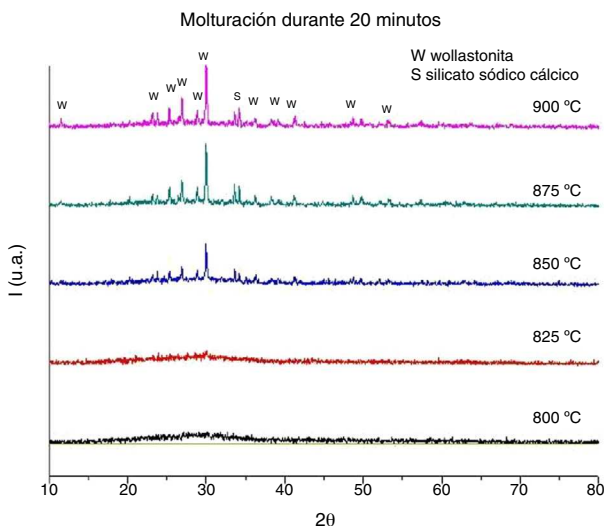


Figura 9 – Difractogramas de probetas elaboradas a partir de polvo molturado durante 20 min en molino planetario.

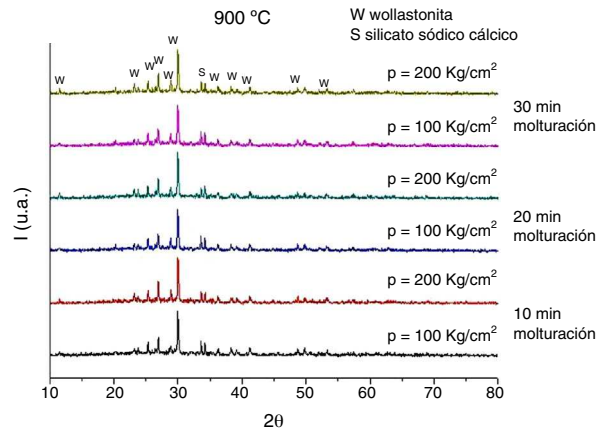
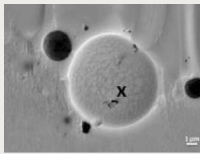
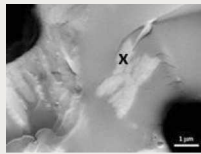
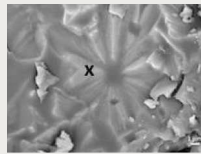


Figura 11 – Difractogramas de probetas prensadas a diferente presión y distintos tiempos de molturación en molino planetario, sometidas a 900 °C.

Tabla 5 – Micrografías y microanálisis de las probetas sinterizadas a diferentes temperaturas realizados con SEM

a	b	c
		
800°C	850°C	900°C
Na ₂ O 11,72 Al ₂ O ₃ 2,68 SiO ₂ 63,06 K ₂ O 1,46 CaO 20,40	Na ₂ O 5,9 Al ₂ O ₃ 2,62 SiO ₂ 60,26 K ₂ O 1,13 CaO 30,09	Na ₂ O 4,39 Al ₂ O ₃ 1,61 SiO ₂ 60,99 K ₂ O 0,74 CaO 32,27
a) Sinterizadas a 800 °C. b) Sinterizadas a 850 °C. c) Sinterizadas a 900 °C. Microanálisis expresados en % en peso.		

Conclusiones

El residuo de fritada estudiado puede ser un precursor de material vitrocerámico, tal y como predicen las aproximaciones teóricas de Gingsberg, de Raschin-Tschetverikov y de Lebedeva. Además, no es necesario someterlo a un tratamiento de fusión convencional, puesto que ya presenta una naturaleza completamente amorfa de partida, como indica su difractograma. De este modo, se produce un importante ahorro energético por excusarse esta etapa de fusión que suele alcanzar temperaturas muy elevadas hasta 1.700 °C, tratándose de un residuo apto para ser procesado por la vía cerámica tradicional. También cabe destacar que se han formado cristales en condiciones poco favorables, únicamente con 2 min de permanencia a temperatura máxima y sin la adición de agentes nucleantes que favorezcan la desvitrificación. Así, se observa que el residuo de fritada presenta un gran potencial para transformarse térmicamente en material vitrocerámico, si se diseña un tratamiento térmico adecuado modificando las temperaturas de cristalización y los tiempos de permanencia a dichas temperaturas.

Por otro lado, la molidura en molino planetario cuando se tamiza a 45 μm no influye en la facilidad de desvitrificación posterior. Además, las 2 presiones de prensado ensayadas a 100 y 200 kg/cm² no han modificado ni las fases formadas ni la intensidad de los picos obtenidos.

El tratamiento térmico de las probetas prensadas de residuo de fritada de naturaleza sódico-cálcica a temperaturas superiores a 850 °C ha facilitado la aparición de cristalizaciones de wollastonita como fase mayoritaria y de silicato sódico-cálcico como fase residual, embebidas en una matriz vítrea rica en sodio. En consecuencia, el material obtenido mediante el procesamiento vitrocerámico, partiendo de un residuo de fritada industrial, ha desvitrificado en dichas fases y, por tanto, se podría considerar un material de naturaleza vitrocerámica que podría ser aplicado en el sector de la construcción por sus probables prestaciones mecánicas [23–24].

En cuanto al ahorro energético, el uso de este tipo de residuo industrial para fabricar material vitrocerámico presenta

la ventaja de que, como se trata de un material vítreo, la energía necesaria para fundirlo de nuevo es inferior a la energía que se requiere para fundir materiales cristalinos. Y a nivel medioambiental, la revalorización de residuos industriales es una forma muy apropiada de potenciar la fabricación sostenible.

Finalmente, se ha comprobado que el método de sinterización de polvo siguiendo la ruta tradicional cerámica es un método apto para obtener material vitrocerámico.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad Español a través del Proyecto titulado «Desarrollo de nuevos revestimientos fotovoltaicos ecológicos utilizando materiales reciclados para integración arquitectónica, basados en tecnologías de calcogenuros» (ECOART), cuyo número de expediente es RTC-2014-2294-3.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. Holand, G.H. Beall, *Glass Ceramic Technology*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New Jersey (EE. UU.), 2012.
- [2] M.A. Binhussain, M. Marangoni, E. Bernardo, P. Colombo, *Sintered and glazed glass-ceramics from natural and waste raw materials*, *Ceram. Int.* 40 (2) (2014) 3543–3551.
- [3] U. S. Environmental Protection Agency, *Handbook on Vitrification Technologies for Treatment of Hazardous and Radioactive Waste*, Report EPA/625/R-92/2002, Office of Research and Development, Washington, D. C. (EE. UU.), 1992.
- [4] J.C.P. Arencibia, J. de la Nuez, *Estudio de los materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de la fusión de rocas volcánicas sálicas*, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 29 (1) (1990) 29–31.
- [5] Á. Guzmán, J. Torres, M. Cedeño, S. Delvasto, V. Amigó, E. Sánchez, *Fabricación de gres porcelánico empleando ceniza de tamo de arroz en sustitución del feldespato*, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 52 (6) (2014) 283–290.
- [6] M.I. Martín, F.A. López, F.J. Alguacil, M. Romero, *Development of crystalline phases in sintered glass-ceramics from residual E-glass fibres*, *Ceram. Int.* 40 (2) (2013) 2769–2776.
- [7] J.R.H. Arancibia, P. Alfonso, M. García-Valles, S. Martínez, D. Parcerisa, C. Canet, et al., *Obtención de vidrio a partir de residuos de la minería del estaño en Bolivia*, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 52 (3) (2013) 143–150.
- [8] L. Baowei, D. Leibo, Z. Xuefeng, J. Xiaolin, *Structure and performance of glass-ceramics obtained by Bayan Obo Tailing and Fly Ash*, *J. Non. Cryst. Solids* 380 (2013) 103–108.
- [9] J.C. Mauro, C.S. Philip, D.J. Vaughn, M.S. Pambianchi, *Glass science in the United States: Current status and future directions*, *Int. J. Appl. Glas Sci.* 1–14 (2014).
- [10] S.R. Teixeira, R.S. Magalhães, A. Arenales, A.E. Souza, M. Romero, J.M. Rincón, *Valorization of sugarcane bagasse ash: Producing glass-ceramic materials*, *J. Environ. Manag.* 134 (2014) 15–19.
- [11] E. Menéndez, A.M. Álvaro, C. Argiz, J.L. Parra, A. Moragues, *Characterization of bottom ashes from coal pulverized power plants to determine their potential use feasibility*, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 52 (6) (2014) 296–304.
- [12] L. Barbieri, A.M. Ferrari, I. Lancellotti, C. Leonelli, J.M. Rincón, M. Romero, *Crystallization of (Na₂O-MgO)-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glassy systems formulated from waste products*, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (10) (2004) 2515–2520.

- [13] Rodríguez-Losada J.A., Queralt Mitjans I., Las rocas volcánicas del SE español: posibles aplicaciones en la industria vitrocerámica y petrúrgica, en: Recursos Naturales y Medio Ambiente en el Sureste Peninsular, Instituto de Estudios Almerienses y Ayuntamiento de Cuevas del Almanzora, Almería, España, 1997 (161-167).
- [14] L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, Residuos para la producción de vidrios y vitrocerámicos, *Mater. Constr.* 51 (2001) 263-264.
- [15] Rincón J.M., Hernández-Crespo M.S., Romero M., Vitrificación de residuos industriales inorgánicos para la producción de nuevas fritas, así como de plaquetas porcelánicas y vitrocerámicas, *Redisa*, I Simp. Iberoam. Ing. Residuos, 2008, (23-24).
- [16] J. Luan, A. Li, T. Su, X. Cui, Synthesis of nucleated glass-ceramics using oil shale fly ash, *J. Hazard. Mater.* 173 (1-3) (2010) 427-432.
- [17] Vicente I., Estudio de los mecanismos de nucleación y cristalización en vidrios obtenidos a partir de rocas basálticas canarias, tesis doctoral, Facultad de Ciencias Geológicas, Departamento de Geología y Petroquímica, Universidad Complutense de Madrid, 1992.
- [18] M. Romero, J.M. Rincón, El proceso de vitrificación/cristalización controlada aplicado al reciclado de residuos industriales inorgánicos, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 39 (1) (2000) 155-163.
- [19] L. Barbieri, I. Lancellotti, T. Manfredini, J. Rincon, M. Romero, Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash, *Fuel* 78 (1999) 271-276.
- [20] R.D. Rawlings, J.P. Wu, A.R. Boccaccini, Glass-ceramics: Their production from wastes. A review, *J. Mater. Sci.* 41 (3) (2006) 733-761.
- [21] L.M. Schabbach, F. Andreola, E. Karamanova, I. Lancellotti, A. Karamanov, L. Barbieri, Integrated approach to establish the sinter-crystallization ability of glasses from secondary raw material, *J. Non. Cryst. Solids* 357 (1) (2011) 10-17.
- [22] L. Barbieri, I. Lancellotti, T. Manfredini, G.C. Pellacani, J.M. Rincón, M. Romero, nucleation and crystallization of new glasses from fly ash originating from thermal power plants, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (8) (2004) 1851-1858.
- [23] D.H. Vu, K.-S. Wang, J.-H. Chen, B.X. Nam, B.H. Bac, Glass-ceramic from mixtures of bottom ash and fly ash, *Waste Manag.* 32 (12) (2012) 2306-2314.
- [24] S.D. Yoon, J.U. Lee, J.H. Lee, Y.H. Yun, W.J. Yoon, Characterization of wollastonite glass-ceramics made from waste glass and coal fly ash, *J. Mater. Sci. Technol.* 29 (2) (2013) 149-153.