

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio



ISSN-0366-3175-BSCVB9, VOLUMEN 45 NUMERO 1 ENERO-FEBRERO 2006

Vidrios de silicato a partir de residuos galvánicos con alto contenido en Cr y Ni

S.R.H. MELLO-CASTANHO¹, A.C. DA SILVA¹

A. ESTEBAN-CUBILLO², C. PECHARROMÁN², J.S. MOYA²

¹IPEN- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares 05508-900 – Trav. R, 400 - São Paulo, Brazil

²Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM)-CSIC, Cantoblanco 28049 Madrid, España.

La eliminación de los residuos industriales tóxicos, es en la actualidad un objetivo prioritario a nivel mundial. Para el caso particular de los residuos sólidos galvánicos, su alto contenido en metales pesados resulta perjudicial tanto para la salud como para el medio ambiente. En este trabajo se han obtenido vídrios con un 40% en peso de residuos galvánicos de alto contenido en cromo y níquel. La estabilidad química de los vídrios obtenidos fue comprobada mediante ensayos de resistencia al ataque hidrolítico, ácido y alcalino. Finalmente, los diferentes vídrios fueron caracterizados por diferentes técnicas difracción de rayos-X, fluorescencia de rayos-X, espectrometría infrarroja.

Palabras clave: Lama galvánica, Vidrio silicatos, procesos de inertización.

Glass silicate from Cr and Ni high level galvanic waste

The environmental and human health related with harmful industrial waste is nowadays an issue of worldwide great concern. Particularly the case of galvanic solid waste, because of its high content in heavy metals, it is highly harmful from both environmental and human health point of view. In this study, glasses containing up to 40 wt% of galvanic waste with a high content of chromium and nickel were obtained. The chemical stability of these glasses was studied by hydrolytic, alkaline and acid attack. Finally the different glasses were studied by X-ray diffraction, X-ray fluorescence and infrared spectroscopy techniques in order to rationalize and to understand its observed chemical stability.

Keywords: Galvanic waste, silicate glass and inertization process.

1. INTRODUCCIÓN

La manipulación y el confinamiento de residuos industriales de probada peligrosidad constituye en la actualidad un objetivo prioritario a nivel mundial dadas sus implicaciones medio ambientales, sanitarias, económicas, industriales y comerciales.

Sin embargo, hasta la fecha no existen soluciones técnicas y económicas viables para este tipo de residuos. En el caso específico de lodos galvánicos con gran contenido en metales pesados, su vertido directo al medio ambiente es irresponsable e ilegal. Su almacenamiento en áreas controladas implica un costo adicional creciente que no siempre puede ser soportado por las industrias que lo generan (1-3). Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevas tecnologías y procesos industriales que permitan reciclar o inactivar estos residuos galvánicos a un costo razonable.

El proceso de vitrificación de estos residuos constituye una de las soluciones más atractivas ya que simula fenómenos que ocurren en la naturaleza como sucede en el caso de los basaltos, donde los cationes que contienen estos vidrios volcánicos son tóxicos en solución pero inertes con respecto al medio ambiente como constituyentes de rocas. Esto se debe al hecho de que los metales pesados se encuentran embebidos en una matriz vítrea, muy estable desde el punto de vista químico, la cual no permite la liberación de cantidades significativas de elementos tóxicos al medio ambiente.

La vitrificación de residuos peligrosos ha sido aplicada principalmente al tratamiento de residuos radiactivos y

recientemente se está usando para evitar la contaminación medioambiental de las cenizas procedentes de los incineradores de basura urbanos (4-6).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se han utilizado como materiales de partida los siguientes residuos sólidos industriales:

a) El residuo de la fracción fina de sílice retenido en los filtros de mangas durante el proceso de clasificación de los granos de sílice en la industria de sanitarios. Los finos de sílice en suspensión son altamente perjudiciales para la salud ya que pueden llegar a originar enfermedades del tipo de la silicosis mediante su inhalación. Por ello, según las normas brasileñas (7) (NBR 10.004) está clasificado como un residuo peligroso.

b) Lodo galvánico procedente del tratamiento de las aguas vertidas en una planta de procesos galvánicos de recubrimiento de metales en general. Debido a sus características fisicoquímicas, este residuo también ha sido clasificado como un residuo sólido muy perjudicial para el medio ambiente, de acuerdo con la norma NBR 10004 (7).

c) Residuos de feldespato comercial generado en la industria de sanitarios. También se han utilizado reactivos químicos para la formulación de los vidrios tales como: hidróxido de sodio (97% en peso - Nuclear), carbonato de potasio (99% en peso - Carlo Erba), óxido del calcio (97% en peso - Química

Moderna) y óxido aluminio (pureza comercial).

Los análisis químicos de los residuos se han llevado a cabo mediante la técnica de fluorescencia de Rayos-X (XRF) en un aparato Rigaku Rix2000. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla I.

TABLA I. PRINCIPALES COMPONENTES DE LOS MATERIALES DE PARTIDA EN % DE MASA.

| Elemento | L.Galvánica | Silice | Feldespatos |
|--------------------------------|-------------|--------|-------------|
| SiO ₂ | 22,0 | 98,0 | 71,7 |
| Al ₂ O ₃ | 0,9 | 0,9 | 15,9 |
| CaO | 14,0 | 0,1 | 0,5 |
| K ₂ O | 0,2 | 0,2 | 6,2 |
| Na ₂ O | 1,2 | 0,2 | 4,9 |
| MgO | 3,5 | - | - |
| Cr ₂ O ₃ | 21,0 | - | - |
| CuO | 6,9 | - | - |
| NiO | 13,0 | - | - |
| ZnO | 4,7 | - | - |
| PbO | 1,3 | - | - |
| Fe ₂ O ₃ | 1,1 | 0,2 | 0,6 |
| P ₂ O ₅ | 1,2 | - | - |
| SO ₃ | 7,4 | 0,1 | 0,1 |
| Otros | 1,6 | 0,3 | 0,1 |

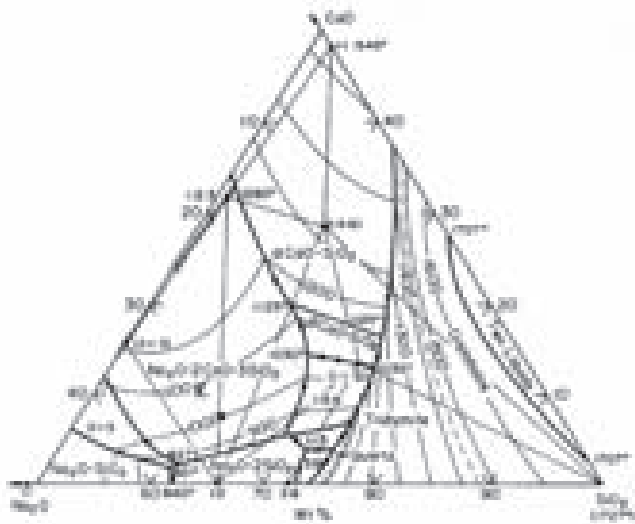


Fig. 1.- Composición del vidrio base K en el sistema Na₂O-CaO- SiO₂

Las formulaciones de los vidrios estudiados, se realizaron teniendo en cuenta la composición de los vidrios comerciales sódico-cálcico (8) y el diagrama de equilibrio Na₂O-CaO-SiO₂ (9) (Fig. 1), donde la composición K representa al vidrio base obtenido a partir los finos de sílice y demás reactivos. En la tabla II se expresan todas las formulaciones de los vidrios calculadas a partir de la composición K. Todas las composiciones fueron preparadas en crisoles de alumina donde se fundieron a 1500°C durante 2h mediante un horno eléctrico vertical (Lindenberg/Blue M.- Blue M electric CP 56724C) en atmósfera de aire, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

La composición KF representa la composición base ajustada por la adición de feldespatos. Las composiciones KFRs representan aquellas con distintos contenidos (10 al 40% en peso) de residuos sólidos galvánicos (Fig. 1 y Tabla II). Los vidrios se conformaron en un molde de acero (10x10x50mm), y el posterior tratamiento de recocido se realizó a una temperatura de 500 °C por un periodo de 2 horas seguido del enfriamiento natural dentro del horno.

TABLA II. COMPOSICIONES FORMULADAS PARA LOS ESTUDIOS DE FUSIÓN (% EN MASA)

| Composicion | Vidrio sódico-calcio | | | | | |
|--------------------------------|----------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| | K | KF | KFR10 | KFR20 | KFR30 | KFR40 |
| SiO ₂ | 59,8 | 58,7 | 54,3 | 51,7 | 48,0 | 44,4 |
| Na ₂ O | 28,4 | 28,1 | 26,8 | 24,8 | 23,2 | 21,5 |
| CaO | 8,6 | 8,5 | 8,0 | 7,4 | 7,0 | 6,4 |
| K ₂ O | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 0,9 | 0,8 | 0,8 |
| Al ₂ O ₃ | 2,0 | 2,0 | 2,1 | 1,8 | 1,6 | 1,5 |
| MgO | - | - | 0,4 | 0,7 | 1,1 | 1,4 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 |
| Cr ₂ O ₃ | - | - | 2,1 | 4,2 | 6,3 | 8,4 |
| NiO | - | - | 1,3 | 2,6 | 3,9 | 5,2 |
| CuO | - | - | 0,7 | 1,4 | 2,1 | 2,8 |
| ZnO | - | - | 0,5 | 0,9 | 1,4 | 1,9 |
| PbO | - | - | 0,1 | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
| Otros | 0,1 | 1,5 | 2,4 | 2,9 | 3,7 | 4,6 |

Las muestras han sido caracterizadas mediante las siguientes técnicas: espectrometría infrarroja, IR-FT (Thermo Nicolet Nexus 970); fluorescencia de rayos-X (Rigaku Rix 2000); difracción de rayos-X (Bruker-AXS D8 Advance); resistencia al ataque hidrolítico, con el método descrito por Day (10) modificado mediante la utilización de una columna Soxlet; la resistencia al ataque alcalino y ácido mediante el método que describe Frenandez Navarro(8) y Fonseca (11), modificado para el uso de muestras con dimensiones del 1x1x10 mm. Las variaciones de peso se determinaron con una precisión analítica de 0,005 mg.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de DRX de todos los vidrios obtenidos se muestran en la figura 2.

Los difractogramas demuestran un carácter predominantemente amorfo de los materiales obtenidos (Fig. 2). Para el caso particular de la muestra KFR40 que contiene un 40% en peso de lama galvánica, se pueden observar una serie de picos de muy baja intensidad que son debidos a la formación de silicatos de cromo y sodio en distinta proporción (números ICDD-380293 y -711065). El resto de picos o bandas

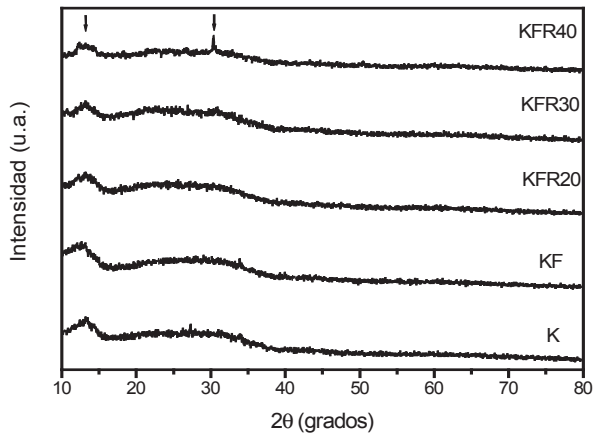


Fig. 2.- Espectros de DRX de los diferentes vidrios obtenidos. La flecha invertida indica la posición de los picos más intensos correspondientes al silicato de cromo y sodio formado.

corresponden a pequeños núcleos de cristalización de los silicatos alcalinos y alcalinotérreos que se pueden formar en la estructura. Estos resultados indican que a partir de esta concentración pueden aparecer devitrificaciones que limitan el proceso de inertización de la lama galvánica (12).

Los análisis de FRX para todas las composiciones se presentan en la Tabla III. Comparando las composiciones de partida (Tabla II) con las de los vidrios fundidos, se observa una pérdida de parte del contenido de algunos de los metales (Cr, Ni, Cu, Zn y Pb). Este hecho puede ser debido a la volatilización de parte de los metales durante el proceso de fusión (1500°C), o a la difusión de ciertas especies en el crisol (Tabla III). El aumento de la concentración de alúmina en los vidrios con respecto a las composiciones calculadas, indica que ha tenido lugar un proceso de difusión y corrosión del crisol durante la fusión del vidrio (13,14). La reducción del contenido de CaO debe estar relacionada, probablemente, con la reacción del vidrio con las paredes del crisol. Esta pérdida no parece estar relacionada con procesos de volatilización, dado que se trata de un material corriente en la fabricación

TABLA III. ANÁLISIS QUÍMICO DE LOS VÍDRIOS DE COMPOSICIÓN K, KF, KFR10, KFR20, KFR30 E KFR40 POR FLUORESCENCIA DE RAYOS-X (% PESO).

| Óxido | K | KF | KFR10 | KFR20 | KFR30 | KFR40 |
|--------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| SiO ₂ | 60,0 | 61,3 | 61,7 | 56,9 | 52,2 | 51,2 |
| Na ₂ O | 24,1 | 25,6 | 29,6 | 24,2 | 23,3 | 23,1 |
| CaO | 4,2 | 4,3 | 1,3 | 3,7 | 3,3 | 3,1 |
| K ₂ O | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,1 |
| Al ₂ O ₃ | 10,6 | 7,8 | 4,8 | 7,2 | 8,3 | 6,5 |
| MgO | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,8 | 1,1 | 1,4 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
| Cr ₂ O ₃ | - | - | 0,8 | 3,0 | 4,7 | 6,5 |
| NiO | - | 0,01 | 0,4 | 1,4 | 2,3 | 3,1 |
| CuO | - | - | 0,2 | 0,8 | 1,2 | 1,7 |
| ZnO | - | - | 0,1 | 0,4 | 0,7 | 1,0 |
| PbO | - | - | - | 0,1 | 0,2 | 0,3 |
| Otros | 0,5 | 0,3 | 0,6 | 1,0 | 2,1 | 1,5 |

del vidrio. Las variaciones de las composiciones de partida durante la fusión del vidrio, es una cuestión de gran interés la cual debe ser abordada en detalle en un futuro trabajo.

La corrosión de un vidrio tiene lugar, en general, en cuatro etapas: 1. Difusión del agua por la red del vidrio donde ocurre el proceso de sustitución de los iones modificadores presentes en la estructura del vidrio (en general son iones alcalinos y alcalinotérreos), por los protones del agua o del ácido. 2. Hidrólisis de la red. Tiene lugar debido a la ruptura de los enlaces estructurales Si-O, que aceleran los mecanismos de disolución del vidrio. 3. Formación de una capa amorfa superficial. Esta capa es rica en sílice no estructural como resultado del proceso anterior. 4. Ataque de la red del vidrio por iones hidroxilo (OH⁻) (8,15,16). Las variaciones observadas en los experimentos de resistencia al ataque hidrolítico se presentan en las figuras 3 y 4 donde se muestran las fracciones disueltas en función de las variaciones del pH en los extractos lixiviados con respecto al tiempo del ensayo. No se puede realizar una interpretación directa de los datos de las figuras ya que hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones:

1. Como se observa en dichas figuras, el vidrio con feldespato (KF) es menos resistente al ataque hidrolítico que el vidrio puro (K). Sin embargo, además del contenido en feldespato, se observa una diferencia entre las composiciones químicas de estos dos vidrios debido a la concentración de Al₂O₃ (producida por la corrosión del crisol) en la muestra K, por lo tanto la sustitución de los reactivos puros por el feldespato no es la causa de la disminución de la resistencia al ataque hidrolítico de la muestra KF. Este posible efecto también debe tenerse en cuenta en el resto de las muestras ya que la concentración de Al₂O₃ es similar a la de la muestra KF.

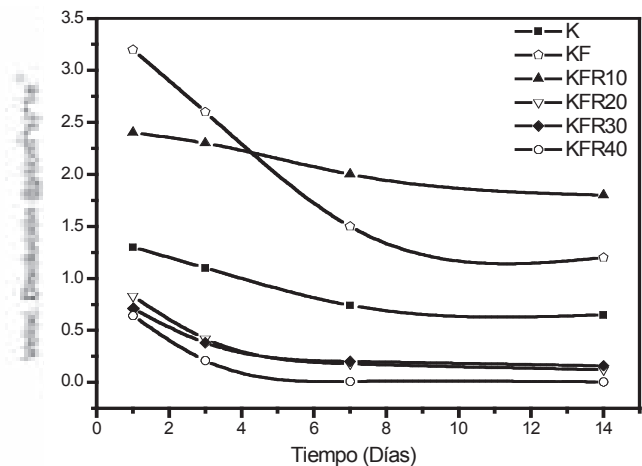


Fig. 3.- Velocidad de disolución durante el ensayo de resistencia al ataque hidrolítico de los vidrios estudiados.

2. Como puede verse en la figura 3, la fracción disuelta se ve reducida significativamente en función del contenido de lama galvánica en los vidrios, lo cual se traduce en una mejora de la resistencia al ataque hidrolítico. Este hecho, indica que las muestras con alto contenido de lama galvánica son más estables y no son atacadas por los protones del agua. Esto puede ser debido a que en la estructura del vidrio hay una menor cantidad de átomos unidos a un solo tetraedro de sílice. De este modo, hay indicios de que parte de las posiciones que

están normalmente ocupadas por los metales alcalinos, se encuentran sustituidas por los iones de los metales presentes en los residuos. Como estos, en general, poseen una valencia mayor que uno, pueden establecer enlaces con más de un tetraedro de sílice, dando lugar a una red vítrea más estable.

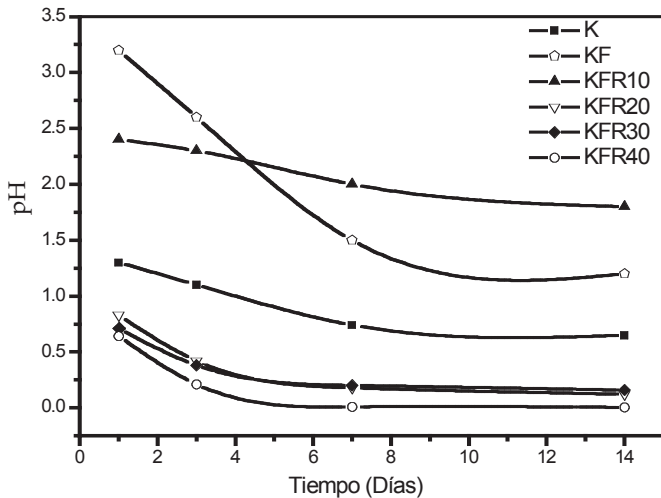


Fig. 4.- Ataque hidrolítico: Variación del pH de las suspensiones en función del tiempo de ensayo.

3. En un vidrio que presenta una resistencia débil al ataque hidrolítico como resultado de la hidrólisis del enlace Si-O, durante el tiempo del ataque tiene lugar la formación de una capa rica en sílice que actúa como inhibidor de la corrosión del vidrio (17,18), producida por la adición de los cationes Zn^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} presentes en la lama galvánica, los cuales pueden actuar como inhibidores de la hidrólisis de la red del vidrio (19). En las muestras con una menor resistencia al ataque, es decir, K, KF, KFR10 y KFR20, se observa la formación de una capa rica en sílice (Fig. 5), mientras que en las muestras que

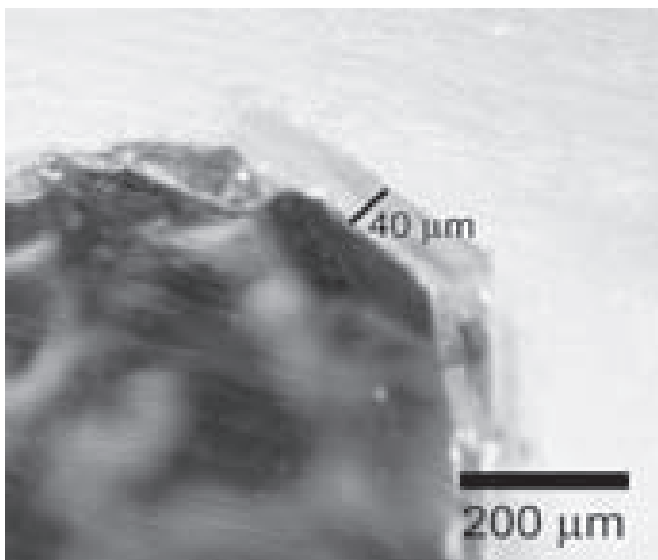


Fig. 5.- Sección transversal de una probeta del vidrio KFR10, después de 14 días del ataque hidrolítico. Se observa una capa exterior con un espesor de aproximadamente 40 μm .



Fig. 6.- Sección transversal de la muestra KFR40, después de ser atacada hidrolíticamente durante 14 días, donde no se observa capa exterior rica en sílice.

presentan una alta resistencia al ataque, KFR30 y KFR40, no se observa la formación de dicha capa, como puede verse en la Figura 6. Probablemente la concentración de los iones Zn^{2+} , Cu^{2+} y Pb^{2+} , en estas muestras, fue suficiente para inhibir la hidrólisis de la red. A partir de los resultados obtenidos cabe resaltar que la capa de sílice formada, puede inicialmente aumentar la resistencia al ataque hidrolítico de algunos vidrios, aunque debido a su débil adherencia puede ocasionar descascarillamientos tal y como se puede apreciar en la figura 5, que como resultado disminuyen su resistencia hidrolítica, por el contrario, en las muestras con altos contenidos en lama galvánica (KFR30 y KFR40) dicha capa no fue detectada.

4. En la figura 4 se muestran las variaciones del pH de las suspensiones en función del tiempo del ensayo de la resistencia, para todas las composiciones estudiadas. A partir de estos resultados, se puede observar una estabilización de los valores del pH de la solución con el tiempo del ataque. La forma más suave y discreta de las curvas de pH corresponde a las muestras con mayor resistencia al ataque hidrolítico (K, KFR30 y KFR40), y son debidas a la lixiviación de los iones alcalinos y alcalinotérreos superficiales. Las curvas con formas más pronunciadas corresponden a las muestras con una menor resistencia (KF, KFR10 y KFR20), las cuales son debidas por un lado a la hidrólisis de la red con la posterior formación de la capa de sílice y por otro a la lixiviación de los cationes alcalinos y alcalinotérreos. El análisis de la solución indica la presencia de grupos silanoles libres producidos en el proceso de hidrólisis. Estos resultan inestables por lo que su efecto en el pH de la solución desaparece o queda reducido al tiempo de ensayo.

Los resultados de los ensayos de resistencia al ataque alcalino se muestran en la figura 7. De manera general, todas las muestras resultan estables al ataque alcalino. Las composiciones KFR20 y KFR30 (20 y 30% en peso de lama galvánica respectivamente) muestran los mejores valores, incluso inferiores que los correspondientes a las composiciones originales sin lama galvánica. Estos resultados pueden atribuirse al hecho de que la reacción con los grupos hidroxilo ocurre siempre mediante la ruptura de los puentes de oxígeno entre los átomos de sílice (8).

La figura 8 muestra los resultados de los ensayos de resistencia al ataque ácido (HCl 6M/6h calentado). Todas las muestras presentan una solubilidad alta en medio ácido.

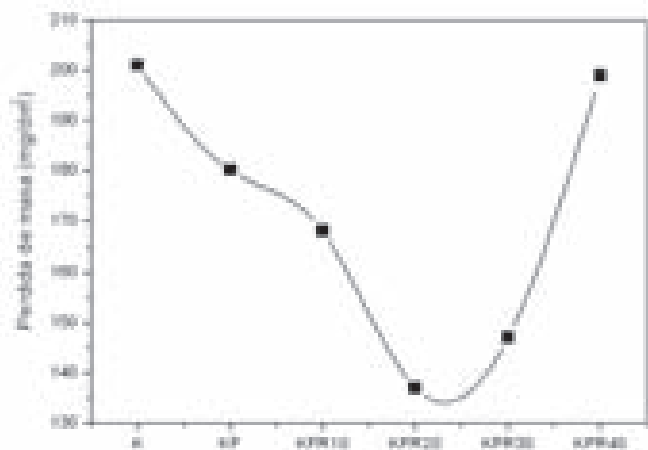


Fig. 7.- Pérdida de masa en los ensayos de resistencia al ataque por ácidos.

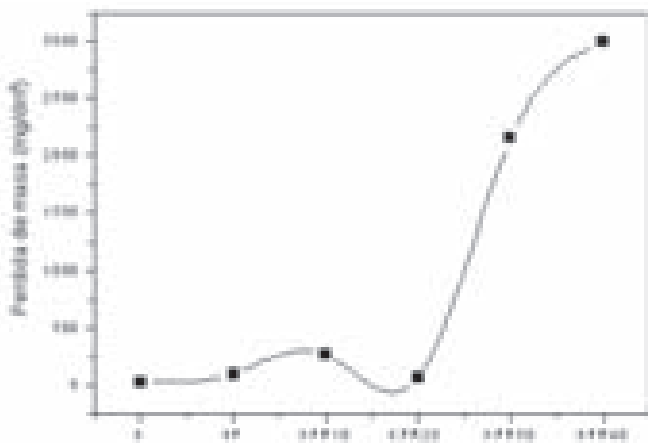


Fig. 8.- Pérdida de masa en los ensayos de resistencia al ataque por bases.

Esto indica que el ataque de los protones del ácido es mucho más fuerte que el debido a los protones del agua, los puentes formados por los metales entre los tetraedros son sensibles a este agente, sin embargo, hay que aclarar, que tales condiciones no se encuentran normalmente en el medio ambiente. La mayor susceptibilidad de las muestras KFR30 y KFR40 al ataque ácido, puede ser atribuida a una mayor cantidad de puentes metálicos entre los tetraedros, lo que indica una vez más, que los cationes metálicos originados de la lama galvánica forman parte de la red de los vidrios obtenidos.

Los resultados obtenidos mediante el análisis de IR-FT de los vidrios KF, KFR10 y KFR40, se exponen en la figura 9. Estos resultados fueron interpretados a partir de los datos tabulados en la literatura (20, 21) (Fig. 7 y 8)

Los espectros de transmisión de infrarrojo obtenidos a partir de polvos de los vidrios KF, KFR10, KFR40, dispersos en KBr y compactados en forma de pastillas, son muy similares a los espectros de los vidrios de sílice comunes, ya que presentan los 3 modos de vibración característicos, uno entorno a 1010 cm^{-1} (tensión de los tetraedros de SiO_4), 780 cm^{-1} (valencia de los oxígenos situados en los enlaces entre tetraedros SiO_4) y

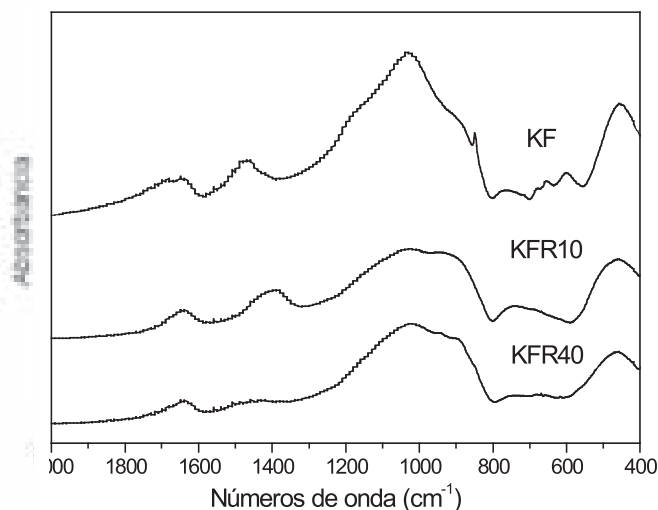


Fig. 9.- Espectro del análisis por IR-FT de las muestras KF, KFR10 y KFR40.

460 cm^{-1} (deformación de los Si-O-Si tetraédricos). También pueden observarse los picos a $850\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ en las muestras KF, KFR10 y KFR40, lo que indica que parte de los átomos de la sílice no forman puentes de oxígeno y por lo tanto originan puntos de discontinuidad en la red del vidrio, constituyendo a su vez puntos de fragilidad frente a la corrosión del vidrio. La ausencia de picos entorno a 500 cm^{-1} indica que no se ha producido la segregación de óxidos metálicos, por lo que estos deben estar completamente enlazados a la red de los silicatos. Los picos de menor intensidad observados en las bandas de energía a 780 cm^{-1} y de 1010 cm^{-1} , pueden indicar la incipiente formación de silicatos de los metales involucrados. La formación de estos silicatos metálicos tendría lugar en los puntos de discontinuidad de la red, lo que explicaría el aumento de la resistencia al ataque hidrolítico de las muestras con mayor contenido en lama galvánica.

4. CONCLUSIONES

Ha sido posible incorporar hasta 40% en peso de lodo galvánico en los vidrios de silicato sódico-calcicos. En la formación de los vidrios, se logra reemplazar la mayoría de los componentes del vidrio por residuos de sílice industrial, con la participación activa del lodo galvánico y del feldespato residual.

Las composiciones de los vidrios estudiadas con concentraciones altas en lodo galvánico presentan características de gran interés tecnológico como su gran resistencia al ataque del hidrolítico, alta resistencia al ataque alcalino y moderada resistencia al ataque ácido.

El estudio mediante IR-FT, indica que es posible incorporar los lodos galvánicos con altos contenidos en metales tóxicos (Cr, Ni), logrando de este modo su estabilidad con respecto al medio ambiente. También se ha visto que los iones de los metales se han integrado como parte de la red estructural de los vidrios, siendo este un resultado de gran interés de cara al estudio del proceso de vitrificación de metales pesados y tóxicos.

BIBLIOGRAFÍA

1. F. Alvez. "O que está sendo feito com os resíduos industriais?". *Revista Saneamento Ambiental* **54**, 17-24 (1999).
2. R. Lima Pereira. "Alternativas das indústrias para tratar seus resíduos". *Revista Saneamento Ambiental* **40**, 20-27 (1998).
3. C. Nogueira & F. Alves "Resíduos sólidos industriais – Qual é a melhor solução?". *Revista Saneamento Ambiental* **40**, 10-21 (1998).
4. L. Barbieri, A. C. Bonamartini, & I. Lancellotti. "Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glasses-ceramics from municipal and industrial wastes". *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 2477-2483 (2000).
5. G. Scarinci, G. Brusatin, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti, P. Colombo, S. Hreglich & R. Dall'igna. "Vitrification of industrial and natural wastes with production of glass fibers". *J. Eur. Ceram. Soc.* **20**, 2485-2490 (2000).
6. M. Ferraris, M. Salvo, F. Smeacetto, L. Augier, L. Barbieri, A. Corradi & I. Lancellotti. "Glass matrix composites from solid waste materials". *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 453-460 (2001).
7. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos sólidos – Clasificación, Norma NBR 10004 ABNT 1987.
8. J.M.F. Navarro. "El Vidrio", Consejo Superior de Invest. Científicas / Fundación Centro Nacional del Vidrio; Taravilla; Madrid; Espanha; 667 (1991).
9. S.R. Roth, T. Negas & L.P. Conn. Fig.5321 in "Phase Diagrams for Ceramists". The Am. Ceram. Soc.
10. D.E. Day, Z. Wu, C.S. Ray & P. Hrma. "Chemically unstable iron phosphate glass waste forms". *J. Non-Cryst. Solids* **241**, 1-12 (1998).
11. M.V.A. Fonseca. "Reciclagem de Rejeitos Sólidos; Des., em Esc. de Laboratório, de Mat. Vitreos à Partir do Xisto Retornado de São Mateus do Sul - PR". Tese de Doutorado - EPUSP; 224pg. (1990).
12. C. J. Bergeron & S. H. Risbud, "Introduction to Phase Equilibria in Ceramics". Columbus, Ohio.: The Amer. Ceramic. Soc. Inc.
13. R. D. Spence, T. M. Gilliam, C. H. Mattus & A. J. Mattus. "Laboratory stabilization/solidification of surrogate and actual mixed-waste sludge in glass and grout". *Waste Manage.* **19**, 453-465, (1999).
14. C. Fredericci & M. R. Morelli. "Corrosion of AZS and AZ crucibles in contact with a blast-furnace slag-based glass". *Mater. Res. Bull.* v. **35**, 2503-2514, (2000).
15. J. Sheng, S. Lou & B. Tang. "The leaching behavior of borate waste glass SL-1". *Waste Manage.* **19**, 401-407, (1999).
16. I. T. Kim, J. H. Kin, K. S. Lee, Y. C. Seo & J. K. Koo. "Leaching characteristics of glassy forms containing two different incineration ashes". *Waste Manage.* **20**, 409-416, (2000).
17. L. Barbieri, I. Lancellotti, J. M. Rincon & T. Manfredini. "Design, obtainment and properties of glasses and glass-ceramics from coal fly ash". *Fuel* **78**, 271-276, (1999).
18. M. S. Hernandez-Crespo & J. M. Rincon. "New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues". *Ceram. Int.* **27**, 713-720, (2001).
19. P. K. Abraitis, B. P. McGrail, D. P. Trivedi, F. R. Livens & D. J. Vaughan. "Single-pass flow-through experiments on a simulated waste glass in alkaline media at 40°C. I - Experiments conducted at variable flow rate to glass surface and ratio". *J. Nucl. Mater.* **280**, 196-205, (2000).
20. F. A. Sigoli, Y. Kawano, M. R. Davolos & M. Jafelicci Jr. "Phase separation in pyrex glass by hydrothermal treatment: Evidence from microraman spectroscopy". *J. Non-Cryst. Solids*, **284**, 49-59 (2001).
21. C. C. Perry, L. Xiaochun, D. N. Waters, "Structural studies of gel phases-IV. An infrared reflectance and Fourier transform Raman study of silica/titania gel glasses".; *Spectrochim. Acta A*, **49A**, 1487-1494 (1991).

Recibido: 02.07.04

Aceptado: 06.05.05

