

Obtención de vidrio a partir de residuos de la minería del estaño en Bolivia

J.R.H. ARANCIBIA¹, P. ALFONSO², M. GARCÍA-VALLES³, S. MARTÍNEZ³, D. PARCERISA², C. CANET⁴ Y F.M. ROMERO⁵

¹Dept. de Ingeniería Química, Universidad Técnica de Oruro, C/ 6 de Octubre-Cochabamba, Oruro (Bolivia) jrhanab@hotmail.com

²Dept. de Ingeniería Minera i Recursos Naturals, Universitat Politècnica de Catalunya . Avd. de les Bases de Manresa. 61-73, 08242 Manresa (Barcelona) pura@emrn.upc.edu; dparcerisa@emrn.upc.edu

³Dpt. Cristal·lografia, Mineralogia i Dip. Minerals, Fac. Geologia, Universitat de Barcelona, c/ Martí i Franquès, s/n, 08028 Barcelona maitegarciavalles@ub.edu; salvadormartinez@ub.edu

⁴Instituto de Geofísica, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, 04510 México D.F., México cc Janet@geofisica.unam.mx

⁵Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, 04510 México D.F., México

Los residuos generados por las actividades mineras en Bolivia representan graves problemas de contaminación ambiental. En las proximidades de las minas de estaño de Llagua, en el Departamento de Potosí, existen escombreras y colas de grandes dimensiones. Para el presente trabajo se ha estudiado la utilización de estos residuos como materias primas para la fabricación de vidrio. Con ello se pretende contribuir a la remediación ambiental, ofreciendo con la vitrificación una alternativa para la estabilización de residuos potencialmente peligrosos. Además, la comercialización del producto obtenido podría proporcionar un beneficio económico adicional de la actividad minera.

En este estudio se han utilizado tres muestras de residuos con granulometría entre arena y limo. Su composición química, determinada por fluorescencia de rayos X, es granítica, con un elevado contenido en metales pesados. Sobre la base de su composición se han formulado vidrios de sílice mediante la adición de CaCO_3 y Na_2CO_3 . El ciclo térmico se ha determinado a partir del análisis térmico diferencial (ATD). Los valores de la temperatura de transición de los vidrios, T_g , del vidrio obtenido oscilan entre 626° y 709 °C. Por último, se han realizado las pruebas de lixiviación, las cuales corroboran la idoneidad de los vidrios obtenidos para retener los metales pesados.

Palabras clave: minería metálica, residuos mineros, vidrio, reciclaje.

Manufacturing of glass from tin mining tailings in Bolivia

Tailings from mining activities in Bolivia represent an environmental problem. In the vicinity of the tin mines of Llagua, Potosí department, there are large dumps and tailings. We present a study of the use of these wastes as raw materials for the manufacture of glass. This procedure aims to contribute to environmental remediation of mining areas through the vitrification, a process which offers an alternative for stabilization of hazardous waste. In addition, the marketing of the obtained product would provide an additional income to the mining areas.

For this study three samples of mining waste, with grain size between sand and silt, were used. The chemical composition of these raw materials, determined by X-ray fluorescence, is granitic, with high contents of heavy metals. On the basis of its composition, glass were made from silica glass by adding CaCO_3 and Na_2CO_3 . The thermal cycle has been determined from TDA. T_g values of glass range from 626° to 709 °C. Leaching tests of the obtained glasses confirm their capacity to retain heavy metals.

Keywords: mining, mine waste, glass, recycling.

1. INTRODUCCIÓN

Los residuos generados en las diferentes etapas de la actividad minera, desde la extracción del mineral hasta el procesamiento del mismo, involucran considerables problemas ambientales como son la contaminación visual, debido al gran volumen de los desechos generados, y química, por la emisión al medioambiente de elementos peligrosos, como son los metales pesados, como Pb y As. Esta perspectiva ha llevado en algunas zonas a un rechazo social de las actividades mineras,

considerándolas poco respetuosas con el medio ambiente. Por ello, es importante buscar soluciones para que las actividades mineras se lleven a cabo de una manera más respetuosa con el medio ambiente y tengan una viabilidad económica óptima. Con este enfoque se propone el aprovechamiento de las colas y otros residuos mineros; éstos pueden ser revalorizados y a la vez generar riquezas importantes. Este reaprovechamiento tiene que contemplar, no sólo procesos mediante los cuales no

se generen impactos ambientales significativos, sino que se disminuyan los existentes.

Los residuos del procesamiento minero-metalúrgico de las menas de estaño contienen altas concentraciones de sulfuros y metales pesados que ocasionan un significativo drenaje ácido de mina, entrañando potenciales riesgos para la salud de los habitantes de las poblaciones afectadas. Así como para los ecosistemas circundantes (1).

En los últimos años, uno de los principales temas de investigación en el campo de la minería ambiental ha sido el de conseguir la estabilización de los residuos mineros. La vitrificación ha sido considerada como un método útil para el tratamiento de residuos mineros (2-5). En otras ocasiones la cerámica ha supuesto un beneficio adicional para estos residuos (6). La vitrificación ofrece una alternativa para la estabilización de estos residuos peligrosos, ya que los elementos potencialmente tóxicos (EPT) quedan fijados en una matriz vítrea. Además, ya se cuenta con experiencia en estas actividades ya que este tratamiento se ha aplicado con éxito a otros residuos industriales y urbanos. Esta técnica se ha estudiado ampliamente, obteniéndose vidrio y materiales vitrocerámicos comerciales (7-15). En otros casos la vitrificación ha sido utilizada para la estabilización y la reutilización de las cenizas volantes del proceso de incineración en centrales térmicas (16-24).

Existen ya diversos estudios en los que se han utilizado residuos mineros de composición granítica, en los que se han obtenido cerámicas aptas para la confección de baldosas y

tejas (25-28). Incluso se realizaron pruebas exitosas en arenas de granitos procedentes del procesamiento de menas de estaño (29). La comercialización de los productos obtenidos mediante este método de remediación podría llegar a constituir un beneficio adicional a la actividad minera.

En Bolivia la actividad minera ha sido, y todavía supone un importante rubro de la economía nacional. En este país, la minería para la obtención del estaño se desarrolla desde la etapa colonial en diversas áreas a lo largo de todo su territorio, como Llallagua, Milluni, Viloco, Machacamarca, Morococala, Santa Fé, San José, el Cerro Rico de Potosí, etc., en donde los residuos mineros producen serias afecciones medioambientales (30). Durante mucho tiempo la mina de Llallagua, en el Departamento de Potosí, fue la que presentaba las mayores reservas de Sn del mundo (31-32). En este trabajo se caracterizan los residuos de tres escombreras de la actividad minera de estaño de Llallagua (Bolivia), y se evalúa su viabilidad para ser utilizados como materias primas para la elaboración de vidrio y vitrocerámicos comerciales.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las materias primas provienen de escombreras y colas procedentes de las minas de estaño de Llallagua (Potosí, Bolivia). Se encuentran ubicadas en las proximidades de esta ciudad, en Catavi, que es una población periférica (Figura 1). Diferenciamos tres tipos de acumulaciones de los residuos

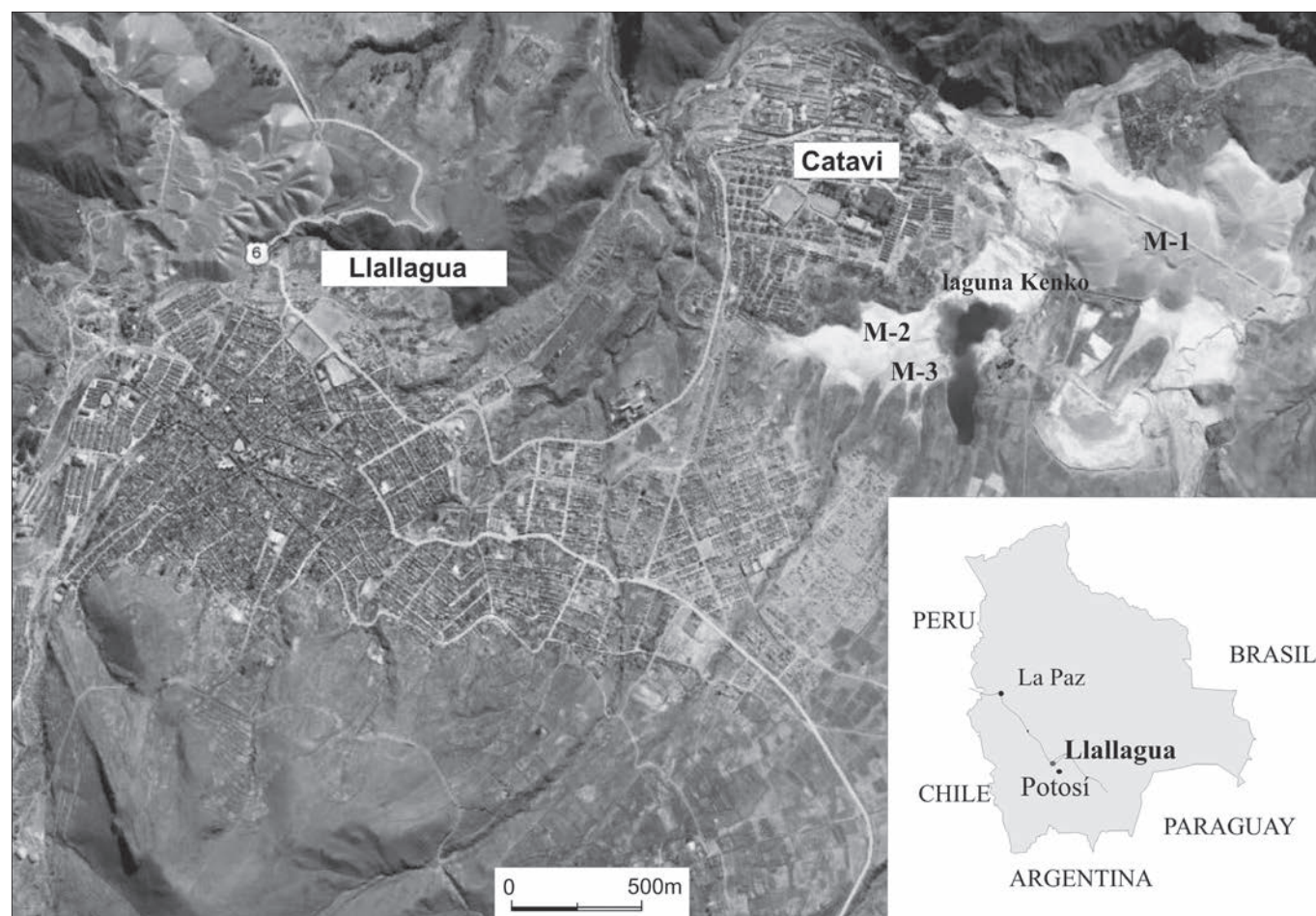


Figura 1. Localización de las muestras estudiadas en la foto aérea, tomada del Google Earth. En la imagen se observa el gran volumen de residuos al norte y noreste de Llallagua.

mineros: El tipo I, está constituido por una gran escombrera de gravas, con un tamaño de de partícula de hasta 4 cm. El depósito tiene gran extensión, 1 Km de longitud por 0,5 Km de anchura y más de 10 m de altura; se encuentra en el noroeste de Llallagua (Figura 2.A). Esta escombrera no ha sido considerada en el presente estudio porque por un lado todavía presenta elevados contenidos de Sn, siendo por ello susceptibles a un reprocesado, y por otro, el gran tamaño de sus partículas representa una desventaja respecto a los otros residuos.

El tipo II es una gran acumulación de arenas, al E de Catavi, de aproximadamente 1,2 Km x 0,5 Km, con un espesor de más de 30 m, de gran homogeneidad, en donde se ha tomado una muestra denominada M-1 (Figura 2.B).

El tipo III son colas del procesamiento para la extracción del estaño, y consisten en acumulaciones de lodo en la laguna Kenko y sus proximidades; en este caso se han escogido dos muestras en función de pequeñas diferencias de coloración observadas y nombradas como M-2 y M-3 (Figura 2.C).

La composición química de las tres muestras se ha determinado mediante fluorescencia de rayos-X (FRX). Para los componentes mayoritarios se han confeccionado perlas por fusión con tetraborato de litio con una dilución de 1/20 y para los minoritarios se han elaborado pastillas, utilizando *elvacite* como aglomerante y presión uniaxial. Se ha utilizando un espectrómetro secuencial de rayos-X Phillips PW 2400. En base a esta composición, se han formulado los vidrios originales. Para ello, se han añadido CaCO_3 y Na_2CO_3 en proporciones idóneas para el adecuado colado del vidrio en el molde.

En la elaboración de los vidrios originales se han utilizado crisoles de alúmina-mullita y un horno con resistencias de súper Kantal. El proceso de fusión se ha iniciado lentamente hasta los 450 °C a 1 °C/min, seguida de una rampa de 2°/min hasta alcanzar la temperatura de fusión, a los 1450 °C. El material se ha mantenido a esta temperatura durante 8 horas y se ha colado, obteniendo así el vidrio, el cual se ha colocado en un horno previamente calentado a una temperatura ligeramente superior a la de transformación vítrea (T_g) durante media hora para evitar tensiones.

El vidrio original se ha tratado térmicamente durante 4 horas en el horno a la temperatura de cristalización, determinada mediante análisis térmico diferencial (ATD). El ATD del vidrio se ha realizado utilizando un equipo Netzsch (STA 409C), con atmósfera de aire con un flujo de 80 ml/min, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 1200 °C. Se han utilizado 70 mg de muestra, con una granulometría <100 μm , con un crisol de Al_2O_3 y como patrón alúmina de referencia Perkin Elmer 0419-0197. Con los resultados de este análisis se han podido establecer las temperaturas de cristalización (T_c) y de fusión (T_f) de los tres vidrios. La temperatura de transición de los vidrios (T_g) se ha determinado con un dilatómetro L76/1550, calentando a 10 °C/min en atmósfera de aire, utilizando probetas de 5x5x30 mm.

Para la determinación del color de los vidrios se ha utilizado un espectrofotómetro Minolta CM-503i con esfera integrada, facilitando su uso sobre superficies granulares. Este espectrofotómetro fue calibrado realizando un blanco sobre una pastilla de sulfato de bario. El iluminante ha sido el estándar C. Los resultados se dan en coordenadas cromáticas ($L^* a^* b^*$), conocidas como CIE Lab (aceptada por la CIE en 1976) y LCh.

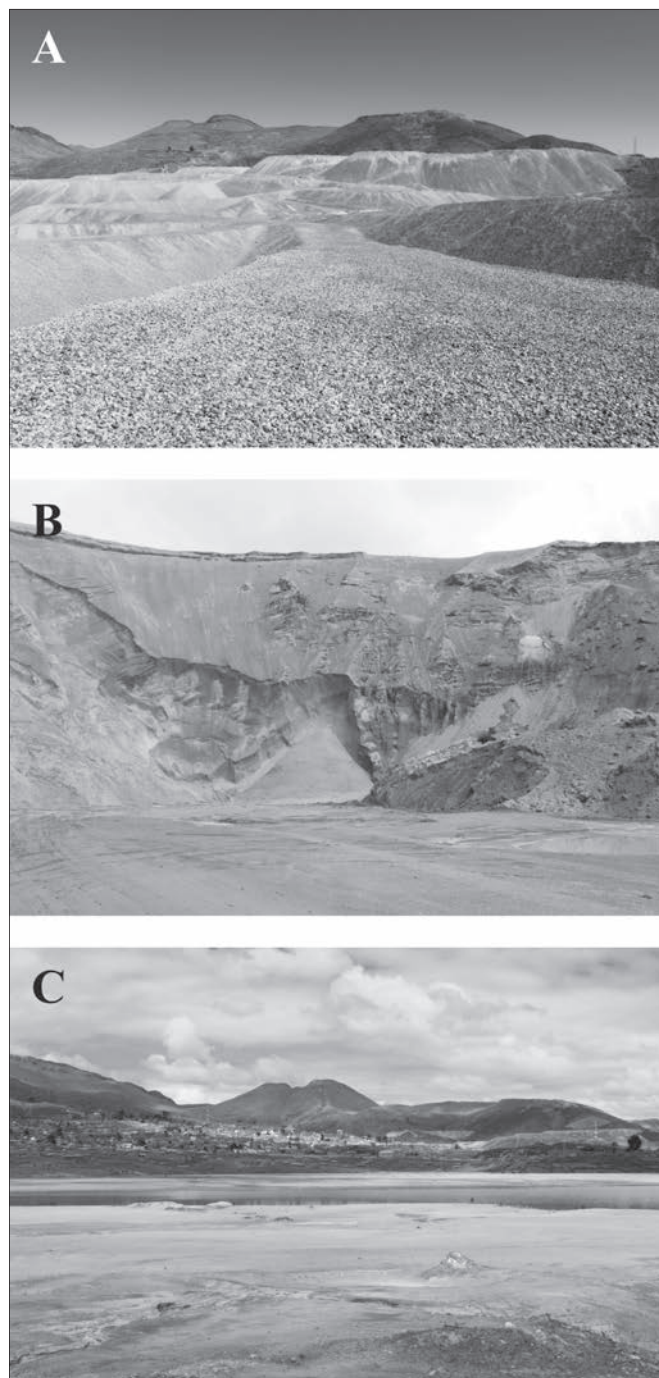


Figura 2. Imágenes correspondientes a los tres tipos de acumulación de residuos. (A) Tipo I formada por gravas, (B) Tipo II constituida por arenas, y (C) Tipo III constituidas por lodos.

El análisis mineralógico, tanto de los residuos de escombrera como del vidrio original tratado térmicamente, se ha realizado por difracción de rayos-X (DRX). Se ha utilizado un difractómetro de geometría Bragg-Brentano PANalytical X'Pert system (monocromador de grafito, rendija automática, radiación $K\alpha$ del Cu a $\lambda = 1,54061 \text{ \AA}$, potencia de trabajo 45 kV - 40 mA, rango de barrido 4–100° 2 θ con paso de 0,017° 2 θ y tiempo de medida de 50 s). Para la identificación y valoración semicuantitativa de las fases se ha utilizado el programa PANalytical X'Pert HighScore, el cual realiza el calculo a partir de la integración de las áreas de los picos correspondientes a los diferentes minerales presentes en la muestra.

Las curvas de viscosidad-temperatura de los vidrios originales se han construido a partir de los puntos fijos obtenidos mediante microscopía de calefacción (HSM) y la T_g calculada por dilatometría, según la norma DIN 51730 (33).

Los fragmentos de vidrio tratados térmicamente se han estudiado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con microanalizador EDX con detector de energía dispersiva de espectroscopia de rayos-X, FEI Quanta 200 instrument. Para ello se utilizó fractura fresca, y se metalizó la superficie de la muestra con grafito.

Finalmente, para poder establecer la eficiencia del proceso de vitrificación ante la fijación de los elementos pesados, se han realizado ensayos de lixiviación según la norma EPA SW 846 (34). Las aguas producto de este ensayo han sido analizadas mediante espectrometría de masas y de emisión óptica con fuentes de plasma acoplado por inducción (ICP-MS e ICP-OES), con la finalidad de poder evaluar que elementos se lixivian para así poder plantear el uso del vidrio obtenido.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La caracterización química (elementos mayores y algunos traza) de los residuos mineros de Llaguna está resumida en la Tabla 1. El componente mayoritario en las tres muestras es la sílice, en menor proporción la alúmina y el óxido de

TABLA 1. COMPOSICIÓN QUÍMICA, DETERMINADA A PARTIR DE FRX, DE LOS RESIDUOS UTILIZADOS COMO MATERIAS PRIMAS EN LA FABRICACIÓN DE LOS VIDRIOS. P.F.: PÉRDIDA AL FUEGO.

Mayores (peso %)	Residuos		
	M-1	M-2	M-3
SiO ₂	72,41	67,98	77,50
Al ₂ O ₃	13,31	15,86	10,87
Fe ₂ O ₃	3,60	3,85	2,24
K ₂ O	1,63	3,00	1,48
MgO	1,50	1,33	1,20
TiO ₂	0,63	0,35	0,17
CaO	0,50	0,12	0,11
Na ₂ O	0,41	0,38	0,31
SO ₃	0,37	0,84	0,00
P ₂ O ₅	0,27	0,23	0,19
P.F.	5,37	6,20	5,73
Total	100,00	100,14	99,80
Trazas (ppm)			
Cr ₂ O ₃	112	-	199
Co ₃ O ₄	-	-	123
ZnO	-	-	219
As ₂ O ₃	186	282	319
Rb ₂ O	117	246	115
ZrO ₂	381	278	204
SnO ₂	3020	2350	3990
Bao	232	362	206
WO ₃	-	-	640
PbO	140	147	130

hierro, en proporciones próximas a las de un granito, aunque destaca su pobreza en álcalis. Esta composición, propia de una roca ácida, no es apropiada para la elaboración de un vidrio comercial, ya que el fundido obtenido presentaría una elevada viscosidad a causa del alto contenido en sílice junto con el relativamente alto contenido en alúmina. Por ello en la formulación del vidrio habrá que llevar la composición hacia términos más básicos, propios de los que tendría una roca basáltica. En cuanto al estaño, el principal metal explotado en dichas minas, el contenido del mismo en el residuo oscila entre un 0,2 y un 0,4 % SnO₂.

Desde un punto de vista mineralógico, las fases minerales dominantes son el cuarzo y la moscovita, habiendo en cantidades minoritarias feldespato potásico, turmalina y casiterita. Esta última se observa también en muestras de mano en forma de cristales submilimétricos.

A partir de los resultados de FRX se ha realizado la formulación de los vidrios originales mediante la combinación de los residuos mineros con CaCO₃ y Na₂CO₃, con la finalidad de conseguir una composición apropiada para obtener una curva viscosidad-temperatura que garantice una buena trabajabilidad. El porcentaje de cada uno de estos componentes se presenta en la Tabla 2.

TABLA 2. PORCENTAJE DE LOS COMPONENTES UTILIZADOS EN LA FORMULACIÓN DE LOS TRES VIDRIOS ORIGINALES.

Muestra	Residuo minero (%)	CaCO ₃ (%)	Na ₂ CO ₃ (%)
VM-1	50	35	15
VM-2	65	25	10
VM-3	63	22	15

TABLA 3. COMPOSICIÓN QUÍMICA NORMALIZADA DE LOS VIDRIOS ORIGINALES.

Óxidos (peso %)	VM-1	VM-2	VM-3
SiO ₂	47,70	54,44	60,47
Al ₂ O ₃	8,77	12,70	8,48
Fe ₂ O ₃	2,37	3,08	1,75
K ₂ O	1,07	2,40	1,15
MgO	0,99	1,07	0,94
TiO ₂	0,41	0,28	0,13
CaO	26,16	17,35	15,35
Na ₂ O	11,83	7,51	11,10
SO ₃	0,24	0,67	0,00
P ₂ O ₅	0,18	0,19	0,15
Total	100,23	99,69	99,52

En la Tabla 3 se incluye la composición química de los vidrios originales obtenidos. La coloración de estos vidrios está marcada por el contenido en hierro y su estado de oxidación, ya que no presenta otros elementos cromóforos. Los vidrios VM-1 y VM-2 presentan coloración verde coincidiendo con el valor negativo del parámetro a^* determinado con el colorímetro. En el caso de la muestra VM-3, ésta es más oscura; en una observación subjetiva la clasificaríamos como de color marrón-gris con a^* positivo y b^* negativo (Tabla 4 y Figura 3). Por lo que se refiere al parámetro L^* que indica la claridad

de la muestra ($L^* = 0$ corresponde a un absorbente perfecto —opaco— y 100 en el caso de un difusor perfecto —totalmente transparente—) observamos que realmente la muestra VM-3 es un poco más opaca ya que su valor es un poco más bajo que las otras dos, siendo la más transparente la VM-1.

Tabla 4. COORDENADAS CROMÁTICAS CIE LAB Y LCh DE LOS VIDRIOS OBTENIDOS.

Muestra	L^*	a^*	b^*	C^*	h	Color
VM-1	31,74	- 0,01	- 0,06	0,06	260,54	Verde gris
VM-2	31,20	-0,06	- 0,06	0,08	225,00	Verde
VM-3	30,81	0,07	- 0,11	0,13	302,47	Marrón gris

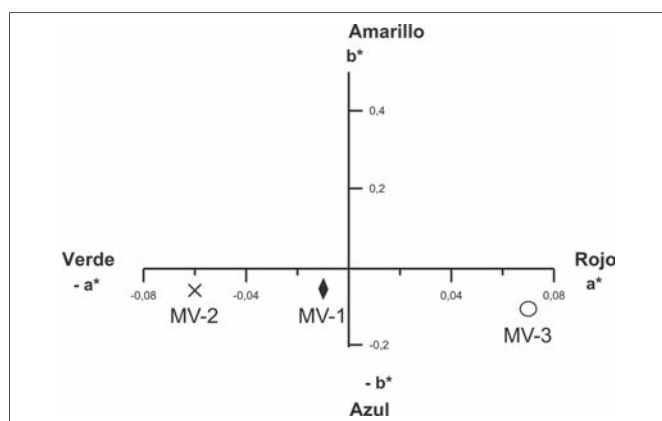


Figura 3. Diagrama cromático CIE LAB en donde se proyectan las tres muestras de vidrios originales obtenidos.

El color se da en función de las coordenadas polares C^* y h (CIE L^*C^*h), en donde C^* (o colorido ($C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$)) indica el grado de saturación del color, cuanto mayor es el valor más alta es la intensidad del color. Si se observa el valor de C^* en la Tabla 4 se ve que el que mayor valor concuerda con el que cualitativamente muestra una coloración más intensa VM-3. Respecto al otro parámetro cromático, h (tono o matiz, $h = \arctan(b^* / a^*)$), es el ángulo de tono el cual se inicia en el eje $+a^*$ y se expresa en grados ($0-360^\circ$), su valor varía de 0° en el rojo, 90° en el amarillo, 180° en el verde y 270° en el azul. Vemos que las muestras VM-1 y VM-2 corresponden al intervalo que va entre 180° y 270° localizado en el color verde (Tabla 4) y VM-3 $> 270^\circ$.

Los vitrocerámicos obtenidos a partir del tratamiento térmico de los vidrios a una temperatura ligeramente superior a su T_c presentan una mineralogía que varía según la composición química de la materia prima original empleada (Tabla 5). El vidrio VM-1 está constituido fundamentalmente por wollastonita y nefelina. También muestra pequeñas cantidades de gelenita. La wollastonita presenta los crecimientos radiales típicos de este mineral, mientras que la nefelina presenta un crecimiento dendrítico (Figura 4A). En cambio, el vidrio VM-2 está formado mayoritariamente por nefelina y plagioclasa; también se encuentran feldespato potásico y hematites. Estas dos fases mayoritarias forman un mosaico bastante homogéneo, en el que se diferencian cristales de hasta $20 \mu m$ rodeados por una matriz rica en plagioclasa. De acuerdo con las observaciones realizadas mediante SEM-EDS, esta última fase mineral sería la que alberga, en forma de

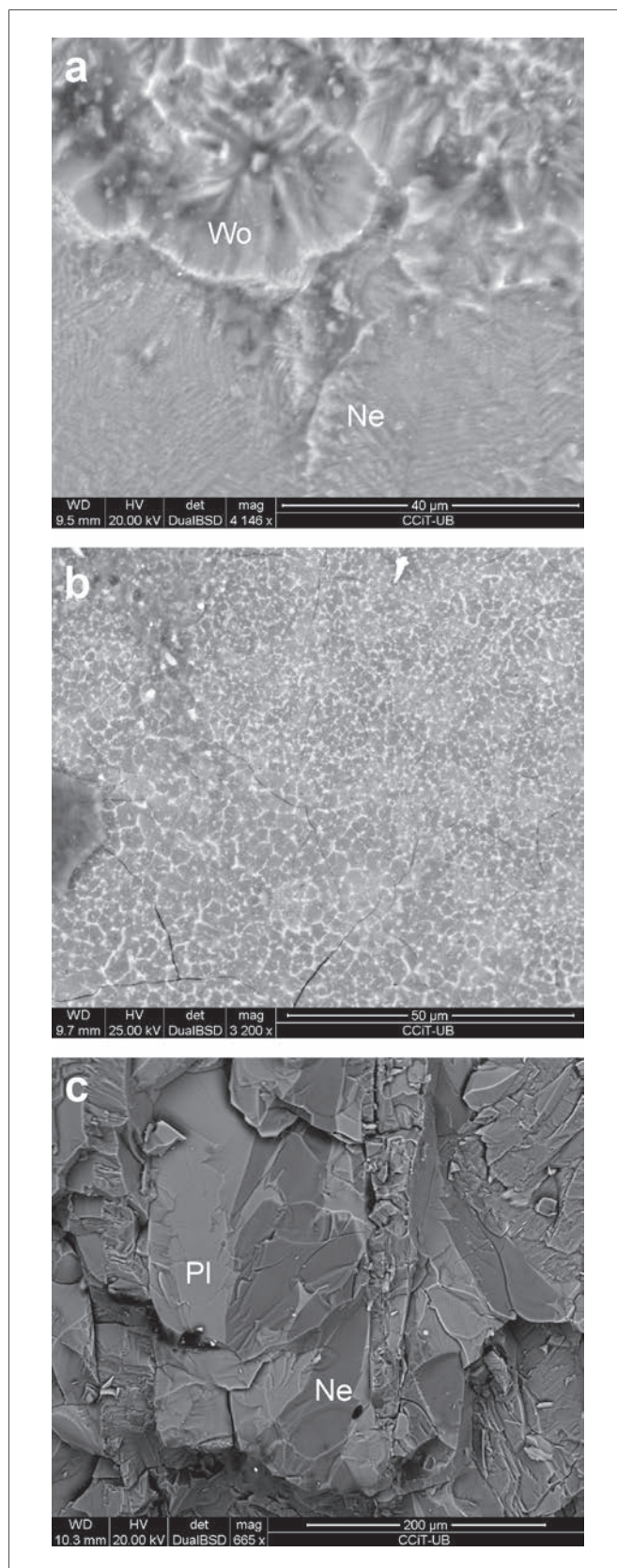


Figura 4. Imágenes de electrones retrodispersados obtenidas en el SEM de los tres vidrios tratados a la temperatura de cristalización (T_c). a) Corresponde al vidrio VM-1 en donde se observa la wollastonita (Wo) y la nefelina (Ne); b) vidrio VM-2 con una textura homométrica en donde las zonas claras corresponden a plagioclasa y a hematites; en el caso de las oscuras a sanidina y nefelina; c) detalle de los intercrecimientos de nefelina y plagioclasa (Pl) que presenta el vidrio VM-3.

inclusiones, los cristales de hematites (Figura 4B). Finalmente, el vidrio VM-3 además de contener nefelina y plagioclasa presenta bajas cantidades de gelenita. En este caso la nefelina y la plagioclasa forman intercrecimientos de entre 50 y 100 μm (Figura 4C).

TABLA 5. PROPORCIÓN SEMICUANTITATIVA, DETERMINADA MEDIANTE DRX, DE LAS FASES MINERALES ORIGINADAS DURANTE EL TRATAMIENTO TÉRMICO DE LOS VIDRIOS A LA T_c (% EN PESO).

Mineral	Fórmula	M-1	M-2	M-3
Nefelina	$\text{Na}_3(\text{Na,K})[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}]$	36	25	34
Plagioclasa	$\text{Na,Ca}(\text{Al,Si})_4\text{O}_8$	-	63	54
Wollastonita	$\text{Ca}[\text{SiO}_3]$	58	-	-
Gelenita	$\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{SiO}_7]$	6	-	2
Sanidina	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	-	9	-
Hematites	Fe_2O_3	-	3	-

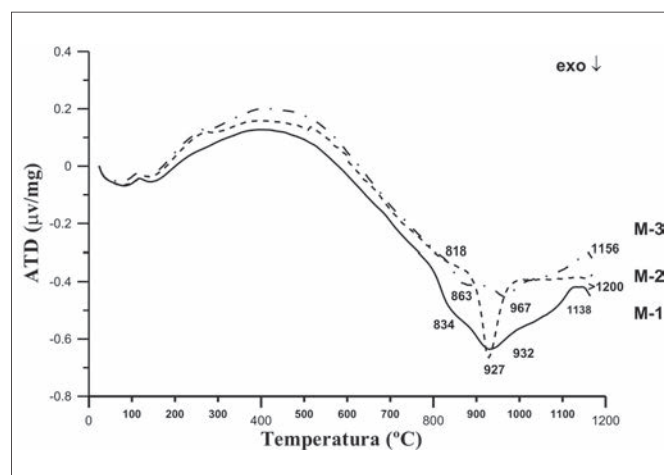


Figura 5. Análisis térmico diferencial de los tres vidrios originales en donde se muestran las temperaturas de cristalización (T_c) y fusión (T_f).

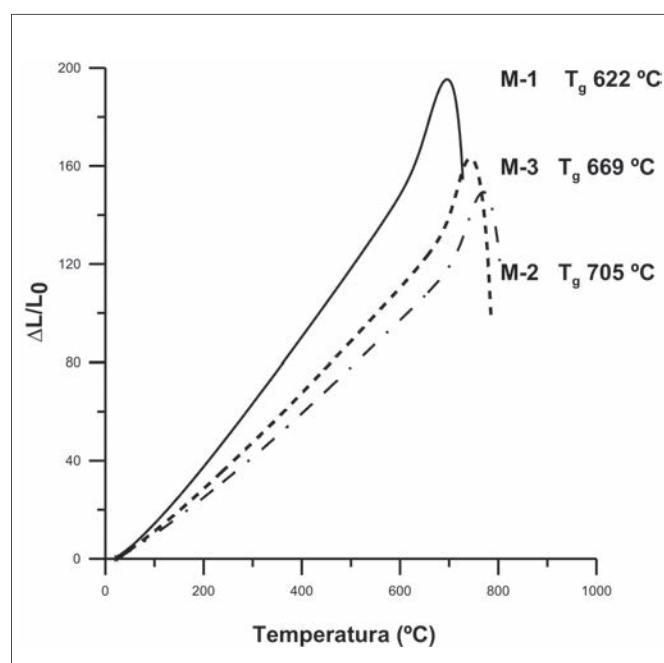


Figura 6. Curvas dilatométricas de los tres vidrios originales.

El tratamiento térmico de los vidrios originales mediante ATD pone de manifiesto que la T_c oscila en estas tres muestras entre 927°C y 967°C , mientras que la T_f va de 1138 a más de 1200°C (Figura 5). A partir de la curva dilatométrica de los vidrios originales se obtienen los valores T_g , entre 626° y 709°C (Figura 6).

Los resultados de los tres análisis realizados por microscopía de calefacción (HSM) y los valores de T_g están detallados en la Tabla 6. Estos valores corresponden a los cambios morfológicos que sufre el vidrio durante el calentamiento, debidos a los cambios físicos que presenta el material a lo largo del proceso. Las temperaturas y las imágenes correspondientes a los puntos fijos de viscosidad son: inicio de la contracción, máxima contracción, reblandecimiento, bola, media bola, y fluidez.

TABLA 6. TEMPERATURA DE LOS PUNTOS FIJOS DE VISCOSIDAD ESTABLECIDOS POR SCHOLZE (35) Y ENGELS Y LINK (36) PARA LOS TRES VIDRIOS ORIGINALES.

Viscosidad del vidrio	Temperatura de los puntos fijos de viscosidad, $^\circ\text{C}$		
	VM-1	VM-2	VM-3
Punto de transición vítrea ^a / $10^{12.3}$ Pa s	622	669	705
Inicio de la contracción / 10^9 Pa s	800	832	885
Máxima contracción / $10^{7.2}$ Pa s	919	935	978
Reblandecimiento / $10^{5.1}$ Pa s	1031	1160	1222
Bola / $10^{4.4}$ Pa s	1174	1330	1235
Media bola / $10^{3.6}$ Pa s	1179	1408	1425
Fluidez / $10^{3.1}$ Pa s	1300	1433	1500

Para elaborar la curva viscosidad-temperatura de cada uno de los tres vidrios originales (Figura 7), se ha tenido en cuenta la correlación entre los puntos fijos de viscosidad (η) y la temperatura (T), ajustándolos a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) (35):

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$

En la Figura 7 vemos como los valores obtenidos en HSM se ajustan correctamente a las curvas, especialmente en el

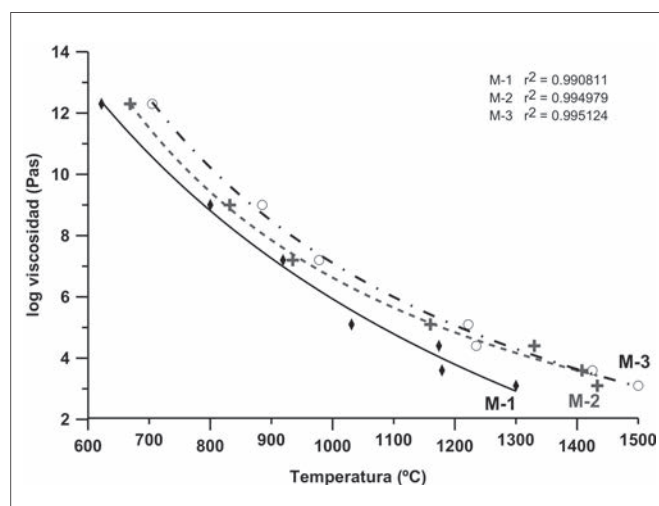


Figura 7. Curva viscosidad-temperatura a partir de los puntos fijos (HSM) y T_g calculada por dilatometría.

TABLA 7. RELACIÓN DE LOS PUNTOS TECNOLÓGICAMENTE IMPORTANTES DE LOS VIDRIOS ESTUDIADOS, CON LA TEMPERATURA Y VISCOSIDAD.

Puntos característicos (°C)	Viscosidad (Pa-s)	VM-1	VM-2	VM-3
Punto inferior de recocido	13.5	577	628	663
Punto de transición vítrea	12.3	622	669	705
Punto superior de recocido	12	638	681	719
Intervalo de conformado	8-3	850-1291	899-1525	933-1513
Intervalo de acondicionamiento	> 3	1291	1525	1513
Intervalo de fusión	< 3	1291	1525	1513

TABLA 8. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS LIXIVIADOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS VIDRIOS SEGÚN LA NORMATIVA EPA SW 846 (34) Y COMPARACIÓN CON EL LÍMITE ESTABLECIDO POR LA NORMA.

Contenido (ppb)	Zn	Pb	Ni	Cr	Cu	Ba	As	Sb	Mo	Sn
VM-1	17,37	0,29	5,60	0,73	8,23	32,20	-	0,27	-	0,44
VM-2	15,42	0,25	1,16	-	7,08	29,87	-	-	-	0,22
VM-3	26,01	3,68	2,77	0,58	18,22	65,26	-	0,75	0,24	1,44
Límite	1200	150	120	100	600	4000	60	100	200	

caso de las muestras M-2 y M-3, las cuales además tienen un comportamiento muy similar. Aunque en general la muestra M-3 presenta, para cada una de las viscosidades, valores de temperatura más altos, este comportamiento quedaría justificado por ser la muestra que tiene un mayor contenido en sílice. La muestra M-1 es la más fluida; a la vez es la que tiene un mayor contenido de CaO y una baja proporción de Al_2O_3 , presentando por tanto una menor viscosidad.

La curva viscosidad-temperatura es necesaria para poder planificar las condiciones de trabajo del vidrio en un proceso industrial. Es imprescindible conocer o poder estimar a que temperatura fundirá el vidrio, cuál es la temperatura de trabajo y la de recocido para poder eliminar las tensiones del vidrio después del proceso de conformado. A partir de las ecuaciones de VFT obtenidas mediante el HSM se han determinado los puntos tecnológicamente necesarios para una posible explotación industrial de dichos materiales. En la Tabla 7 se muestran las temperaturas de los puntos inferior y superior de recocido, intervalo de conformado, intervalo de acondicionamiento e intervalo de fusión según las viscosidades que presentan dichos puntos según Fernández Navarro (37). Las temperaturas de los puntos tecnológicamente importantes de estos vidrios muestran que se encuentran dentro de los intervalos de valores propios de estos tipos de materiales, pudiendo ser utilizados comercialmente.

Finalmente, para poder evaluar la efectividad del método de vitrificación en la inertización de residuos peligrosos de minería, se han efectuado pruebas de lixiviación con pH ácido según la norma EPA SW 846, 1986 (34). Los resultados de estas pruebas se muestran en la Tabla 8. Como se puede observar, los valores de lixiviación que presentan los vidrios están muy por debajo de los límites establecidos por la Comisión Europea, según su Directiva 1999/31/CEE (38) para los residuos admisibles en vertederos para residuos inertes. Estos resultados muestran la idoneidad del método de vitrificación como técnica de inertización y valorización de residuos peligrosos.

4. CONCLUSIONES

Los residuos mineros estudiados presentan un elevado contenido en SiO_2 . A partir de ellos se pueden obtener vidrios comerciales con la adición adecuada de otros componentes para disminuir su viscosidad y facilitar su trabajabilidad.

Los vidrios obtenidos presentan unas temperaturas de cristalización entre 927 y 967 °C, de fusión entre 1138° y > 1200 °C, temperaturas de transición vítrea entre 626° y 709 °C.

A pesar de que las materias primas contienen elevadas cantidades de algunos metales pesados, como por ejemplo As y Sn, los lixiviados de los vidrios obtenidos a partir de ellas son muy pobres en estos elementos, de manera que se puede afirmar que estos metales han quedado estabilizados en la estructura de los vidrios elaborados.

Por lo tanto, la vitrificación resulta en este caso un sistema de remediación eficiente para la inmovilización de los metales pesados presentes en los residuos mineros tratados.

Los vidrios obtenidos podrían tener una salida comercial, con lo cual se da valor a unos residuos a la vez que se disminuye el volumen de los mismos, mitigándose los problemas ambientales que ocasionan. Al mismo tiempo, también podrían ser utilizados como materias primas para la obtención de vitrocerámicos a base de nefelina, plagioclasa y wollastonita como fases minerales mayoritarias, lo que mejoraría las características mecánicas de estos materiales para usos en que la resistencia al desgaste así lo requiera.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen en primer lugar a los responsables de la Cooperativa Minera de Catavi (Bolivia) por permitir y facilitar el muestreo. Este estudio se enmarca dentro de un proyecto de la Agencia Española de Cooperación Internacional (AECID, A3/042750/11), en el que están implicados España Bolivia y México. El Grupo Consolidado de Investigación de Recursos Minerales, 2009SGR-00444 ha contribuido al financiamiento de los análisis. Agradecemos también el soporte técnico de los miembros del los CCiTUB - *Centres Científics i Tecnològics* de la UB.

REFERENCIAS

1. A. Vaněk, V. Ettler, T. Grygar, L. Borůvka, O. Šebek, O. Drábek. Combined Chemical and Mineralogical Evidence for Heavy Metal Binding in Mining- and Smelting-Affected Alluvial Soils. *Pedosphere*, 18, 464-478 (2008).
2. A.M. Marabini, P. Plescia, D. Maccari, F. Burrigato, M. Pelino, M. New materials from industrial mining wastes: glass-ceramic and glass and rock-wool fibre, *Int. J. Miner. Process.*, 121-134 (1998).
3. H. Shao, K. Liang, F. Peng, F. Zhou, A. Hu. Production and properties of cordierite-based glass-ceramics from gold tailings. *Miner. Eng.*, 18, 635-637(2005).
4. E. Bernardo, M. Varrasso, F. Cadamuro, S. Hreglich. Vitrification of wastes and preparation of chemically stable sintered glass-ceramic products. *J. Non-Cryst. Solids*, 352, 4017-4023 (2006).
5. G.F. Terry Lay, M.C. Rockwell, J.C. Wiltshire, C. Ketata. Characteristics of silicate glasses derived from vitrification of manganese crust tailings. *Ceram Int.*, 35, 1961-1967 (2009).
6. R.R. Menezes, H.S. Ferreira, G.A. Neves. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25, 1149-1158 (2005).
7. J.A. Pérez, R. Terradas, M.M. Seijas, R. Manent, S. Martínez. Inertization of industrial wastes in ceramics materials. *Ind. Ceram.* 16, 7-11 (1996).
8. A.R. Boccacchini, M. Beucker, P.A. Trusty, M. Romero, J.M. Rincón. Sintering behaviour of compacts made from television tube glasses. *Glass Technol.* 38, 128-133 (1997).
9. J.A. Pérez, R. Terradas, M.R. Manent, S. Martínez. Sinterizzazione di scarti industriali in materiali ceramici. *Ceramurgia* 28, 11-14 (1998).
10. L. Barbieri, A.C. Bonamartini, I. Lancellotti. Alkaline and alkaline-earth silicate glasses and glass-ceramics from municipal and industrial wastes. *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 2477-2483 (2000).
11. M. Pelino, A. Karamanov, P. Piscicella, S. Crisucci, D. Zonetti. Vitrification of electric arc furnace dusts. *Waste Manage.*, 22, 945-949 (2002).
12. P. Colombo, G. Brusatin, E. Bernardo, S. Scarinci. Inertization and reuse of waste materials by vitrification and fabrication of glass based products. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 7, 225-239 (2003).
13. M. Garcia-Valles, G. Àvila, S. Martínez, R. Terradas, J.M. Nogués. Heavy metal-rich wastes sequester in mineral phases through a glass-ceramic process. *Chemosphere* 68, 1946-1953 (2007).
14. M. Garcia-Valles, M.H. Aly, E. El-Fadaly, H. Hafez, J.M. Nogués, S. Martínez. Producción de materiales vitrocerámicos obtenidos a partir de lodos procedentes de una estación de depuración de aguas residuales urbanas en la Ciudad de El-Sadat (Egipto). *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 50, 219-228 (2011).
15. M. Garcia-Valles, H. Hafez, I. Cruz-Matías, E. Vergés, M.H. Aly, J.M. Nogués, D. Ayala, S. Martínez. Calculation of viscosity-temperature curves for glass obtained from four wastewater treatment plants in Egypt. *J. Therm. Anal. Calorim.*, (DOI 10.1007/s10973-012-2232-7) (2012)
16. M. Romero, R.D. Rawlings, J.M. Rincon. Crystal nucleation and growth in glasses from inorganic wastes from urban incineration. *J. Non-Cryst. Solids* 271, 106-118 (2000).
17. M. Romero, J.M. Rincon, R.D. Rawlings, A.R. Boccacchini. Use of vitrified urban incinerator waste as raw material for production of sintered glass-ceramics. *Mater. Res. Bull.* 36, 383-395 (2001).
18. K.E. Haugsten, B. Gustavson. Environmental properties of vitrified fly ash from hazardous and municipal waste incineration. *Waste Manage.* 20, 167-176 (2000).
19. T.W. Cheng, J.P. Chu, C.C. Tzeng, Y.S. Chen. Treatment and recycling of incinerated ash using thermal plasma technology. *Waste Manage.* 22, 485-490 (2002).
20. T.W., Cheng, T.H. Ueng, Y.S. Chen, J.P. Chiu. Production of glass-ceramics from incinerator fly ash. *Ceram. Int.*, 28, 779-783 (2002).
21. T.W. Cheng, Y.S. Chen. On formation of CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics by vitrification of incinerator by ash. *Chemosphere*, 51, 817-824 (2003).
22. P. Kavouras, G. Kaimakamis, T.A. Ioannidis, T. Kehagias, P. Komninou, S. Kokkou, E. Pavlidou, I. Antonopoulos, M. Sofoniou, A. Zouboulis, C.P. Hadjiantoniou, G. Nouet, A. Prakouras, T. Karakostas. Vitrification of lead-rich solid ashes from incineration of hazardous industrial wastes. *Waste Manage.*, 23, 361-371 (2003).
23. T.W. Cheng. Effect of additional materials on the properties of glass-ceramic produced from incinerator fly ashes. *Chemosphere*, 56, 127-131 (2004).
24. C.H. Jung, T. Matsuto, N. Tanaka. Behavior of metals in ash melting and gasification-melting of municipal solid waste (MSW). *Waste Manage.*, 25, 301-310 (2005).
25. J.M.F. Ferreira, P.M.C. Torres, M.S. Silva, J.A. Labrincha. Recycling of granite sludge in brick-type and floor tile-type ceramic formulations. *Euroceram News*, 14, 1-5 (2003).
26. S.N. Monteiro, L.A. Peçanha, C.M.F. Vieira. Reformulation of roofing tiles body with addition of granite waste from sawing operations, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 2349-2356 (2004).
27. A.M. Segadães, M.A. Carvalho, W. Acchar. Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products. *Appl. Clay Sci.*, 30, 42-52 (2005).
28. M. Hojamberdiev, A. Eminov, X. Yunhua. Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles. *Ceram. Int.*, 37, 871-876 (2010).
29. M. Raigon-Pichardo, G. Garcia-Ramos, P.J. Sanchez-Soto. Characterization of a waste washing solid product of mining granitic tin-bearing sands and its application as a ceramic raw material, *Resources, Conservation and Recycling* 17, 109-124 (1996).
30. M.A. Salvarredy-Aranguren, A. Probst, M. Roulet, M.P. Isaure. Contamination of surface waters by mining wastes in the Milluni Valley (Cordillera Real, Bolivia): Mineralogical and hydrological influences. *Appl. Geochem.*, 23, 1299-1324 (2008).
31. A.H. Clark, E. Farrar. The Bolivian tin province: notes on the available geochronological data. *Econ. Geol.*, 68, 102-116 (1973).
32. R.H. Sillitoe, C. Halls, J.N. Grant. Porphyry tin deposits in Bolivia. *Econ. Geol.*, 70, 913-927 (1975).
33. DIN 51730. Determination of ash fusion behaviour. Norma alemana (1976).
34. Environmental Protection Agency. norma EPA. Test Methods for Evaluating Solid Waste: Physical/Chemical Methods. SW-846, 3ª Ed., Office of Solid Waste and Emergency Response, U. S. (1986)
35. H. Vogel. Temperature dependence of viscosity of melts. *Phys Z.* 22, 645-6 (1921).
36. M. Engels, S. Link. Bubble control in ceramic glazes. *Interceram.*, 3, 152-156 (2006).
37. J.M. Fernández Navarro. *El Vidrio*. Ed. CSIC y Centro Nacional del Vidrio, Madrid (2003).
38. Directiva 1999/31/CE del Consejo, de 26 de abril (1999).

Recibido: 02/01/2013

Recibida versión corregida: 21/03/2013

Aceptado: 01/04/2013