

PONENCIA 93 BLOQUE C1

SÍNTESIS DE FRITAS CON ZnO GENERADO A PARTIR DE RESIDUOS DE ZAMAK

S, Mestre⁽¹⁾, M.P. Gómez⁽¹⁾, P. Agut⁽¹⁾, A. Barba⁽¹⁾, E. Añó⁽²⁾

⁽¹⁾ Instituto de Tecnología Cerámica (ITC). Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE)
Universitat Jaume I. Castellón. España.

⁽²⁾ Instituto Tecnológico del Juguete (AIJU). Avenida de la industria 23, Ibi, Alicante. España.

Palabras clave: valorización, óxido de cinc, fritas, propiedades

1 Resumen.

Se ha investigado la viabilidad como materia prima para sintetizar fritas de un óxido de cinc obtenido por recuperación de residuos de zamak. Para ello se han sintetizado tres tipos de fritas de amplio uso en el sector cerámico que se caracterizan por sus elevados contenidos en ZnO (una cristalina, un blanco de circonio y un mate de cinc), tanto con el ZnO generado a partir del zamak como con un ZnO de calidad industrial, y se han comparado sus características, y las de los esmaltes obtenidos a partir de ellas. Los resultados demostraron que el ZnO obtenido por recuperación altera en cierta medida algunas propiedades de las fritas, y sobre todo las relacionadas con la apariencia de los vidriados obtenidos a partir de ellas, pero que en determinados casos puede constituir una materia prima alternativa a considerar.

2 Introducción

El óxido de cinc es un componente esencial en las fritas cerámicas utilizadas para preparar los esmaltes de monococción, ya que está relacionado con una serie de características importantes, como son el intervalo de maduración y la temperatura de sellado. Su comportamiento es el de un fundente a temperaturas superiores a 950°C, que combinado con otros óxidos facilita la obtención de una superficie lisa, pero incorporado en exceso genera vidriados mates¹.

En los últimos años esta materia prima ha sufrido un notable encarecimiento, ya que su precio está ligado al del cinc metálico, el cual ha multiplicado su precio en el mercado internacional (en el London Metal Exchange la tonelada de cinc Special High Grade casi ha cuadruplicado su precio entre enero del 2000 y enero de 2007). Dado que bastantes fritas incluyen este óxido en su composición (algunas incluso en proporciones cercanas al 20% en peso), se ha producido un aumento de costes de producción, que repercute negativamente sobre todo el sector cerámico.

Las situaciones de encarecimiento de determinadas materias primas impulsa la investigación para hallar otras materias primas alternativas, o bien buscar fuentes diferentes a las habituales. De hecho se han publicado estudios sobre la recuperación de cinc a partir de diversos residuos industriales, como soluciones acuosas², catalizadores³, o polvo de acerías⁴. Por lo tanto la extracción de óxido de cinc de residuos industriales puede constituir una vía de aprovisionamiento alternativa, al menos para cierta gama de fritas en las que los posibles contaminantes que incluya el ZnO recuperado no invaliden su aplicación cerámica.

Las aleaciones conocidas bajo el nombre genérico de zamak (compuestas mayoritariamente por cinc, con un 4% en peso de aluminio y cantidades inferiores de magnesio y cobre que varían según la aleación concreta)^{5,6}, es ampliamente utilizada en muchos sectores industriales como el juguetero y el de automoción. Durante la fabricación de piezas se generan numerosos residuos, que si no se podían reintroducir fácilmente en el proceso, su destino solía ser un vertedero, aunque últimamente se están investigando diferentes vías para su reaprovechamiento.

Los residuos de zamak pueden ser transformados en óxido de cinc, mediante un procedimiento desarrollado por AIJU⁷. Dicho procedimiento se basa en la utilización de un arco eléctrico que permite la volatilización y la oxidación del cinc contenido en el zamak, y el ZnO generado se recoge en un sistema de filtros. Este proceso ha

sido ensayado a escala piloto, lo cual ha permitido disponer de muestras representativas para analizar las propiedades del ZnO generado y los efectos de su incorporación a productos cerámicos (referencias AIJU).

El presente estudio se realizó en paralelo con el ZnO generado por el proceso de recuperación y un óxido de cinc industrial de alta calidad para evaluar las diferencias en sus características, así como en las propiedades de las fritas obtenidas a partir de ambos. En primer lugar los dos óxidos de cinc se sometieron a una caracterización exhaustiva. A continuación se sintetizaron tres fritas diferentes, un mate de cinc, un blanco de circonio y una cristalina, manteniendo constante el resto de variables del proceso (materias primas y procedimiento de obtención). Finalmente se caracterizaron las seis fritas, así como los vidriados obtenidos a partir de ellas.

3 Procedimiento experimental

El óxido de cinc utilizado como estándar fue un producto industrial (concretamente una muestra de Union Minière Gold Seal al que se le asignó la referencia ZnO/E), mientras que el suministrado por AIJU procedente de la planta piloto de recuperación recibió la referencia ZnO/R. El resto de materias primas utilizadas en la síntesis de las fritas fueron de la calidad utilizada habitualmente en el sector de fritas cerámicas.

La caracterización de los óxidos incluyó la determinación de la composición química mediante FRX (PW2400, Philips, Holanda) y en el caso del flúor mediante un electrodo selectivo (9655, Crison, España), la identificación de las fases cristalinas presentes mediante DRX (Theta-Theta D8 Advance, Bruker AG, Alemania), la medida de la superficie específica mediante adsorción de nitrógeno (TriStar 3000, Micromeritics, USA), la determinación de la distribución granulométrica mediante difracción láser (Mastersizer 2000, Malvern, UK), y la caracterización de la morfología de las partículas mediante microscopía electrónica de barrido (XL30, Philips, Holanda).

Las materias primas de cada frita se dosificaron por pesada, y se homogeneizaron en un molino de bolas vía húmeda, utilizando acetona como fluido. La suspensión obtenida se secó bajo lámparas de infrarrojos y el polvo resultante se tamizó en una malla de 600 micras para evitar la presencia de aglomerados de gran tamaño. Porciones de 500 gramos de cada una de las mezclas de partida se introdujeron en crisoles de mullita, que a su vez se alojaron en el interior de un horno eléctrico para la fusión de vidrio (BLF1800, Carbolite Furnaces, UK). El esquema del tratamiento térmico utilizado para todas las fritas fue el mismo, un calentamiento a 10°C/min hasta la temperatura máxima deseada, seguido de 30 minutos de permanencia a la misma. Finalizado el tiempo de permanencia, el crisol se extrajo del horno y su contenido se vertió sobre agua para provocar la vitrificación de la masa. La frita obtenida en cada fusión se secó bajo lámparas de infrarrojos y se guardó para someterla a los distintos ensayos de caracterización. Se realizaron tres fusiones de cada frita, mezclándose el producto de las mismas antes de proceder a la caracterización.

Las fritas obtenidas se caracterizaron mediante DRX, microscopía de calefacción (Misura 2, Expert Systems, Italia) y análisis térmico diferencial (SDTA851^o, Mettler, Suiza). Paralelamente se prepararon barbotinas de esmalte en un molino planetario de laboratorio, con una mezcla de frita y caolín en proporción 100:8 en peso, con adición de carboximetilcelulosa y tripolifosfato sódico para obtener una suspensión estable. Las barbotinas se aplicaron sobre soportes de revestimiento blanco bizcochados y tras el secado en estufa se cocieron en un horno eléctrico de laboratorio (Pirometrol S.A., España), con un tratamiento térmico que simulaba un ciclo rápido de pavimento, fijando en seis minutos el tiempo de permanencia a la temperatura máxima de cocción (en adelante T_C), y ensayado un intervalo de valores de T_C adecuado a cada tipo de esmalte.

Sobre las probetas cocidas, y dependiendo del tipo de vidriado, se determinaron las coordenadas cromáticas con un espectrofotómetro (CE7000, Gretag Macbeth, Suiza), y el brillo bajo un ángulo de 60° con un reflectómetro (Statistical Novo-Gloss, Rhopoint, UK).

4 Resultados

4.1 Caracterización de los óxidos

Los resultados del análisis químico de los óxidos (ver tabla 1), indicaron que la muestra ZnO/R posee una riqueza en óxido de cinc inferior a la del ZnO/E, lo cual en principio no sería demasiado problemático si dicha proporción se mantuviese estable. Desde el punto de vista de la aplicación cerámica, la presencia de SiO₂ y Al₂O₃ no es conflictiva para la elaboración de fritas ya que todas incorporan dichos elementos, pero las impurezas problemáticas son el CuO y el Fe₂O₃ debido a sus propiedades cromóforas.

Desde el punto de vista mineralógico el ZnO/E estaba formado por una fase única de cincita (ver figura 1), mientras que el ZnO/R además de la cincita incluía una pequeña proporción de cinc sin oxidar. También cabe resaltar que dada la menor intensidad y la mayor anchura de las reflexiones en el difractograma de la muestra ZnO/R, es presumible que existan diferencias en el tamaño del cristalito primario entre ambos óxidos, lo cual puede implicar diferencias en su reactividad.

Tabla 1: Composición química (% en peso)

componente	ZnO/E	ZnO/R
ZnO	99.8	96.1
SiO ₂	<0.1	0.19
Al ₂ O ₃	<0.05	2.30
Fe ₂ O ₃	<0.01	0.14
CaO	<0.01	0.04
MgO	<0.01	0.07
K ₂ O	<0.01	<0.01
TiO ₂	<0.01	<0.01
MnO	<0.01	<0.01
P ₂ O ₅	<0.01	<0.01
CuO	<0.01	0.31
S	<0.01	<0.01
Cl	<0.01	0.06
F	<0.01	<0.01
PPC a 900°C	0.13	0.85

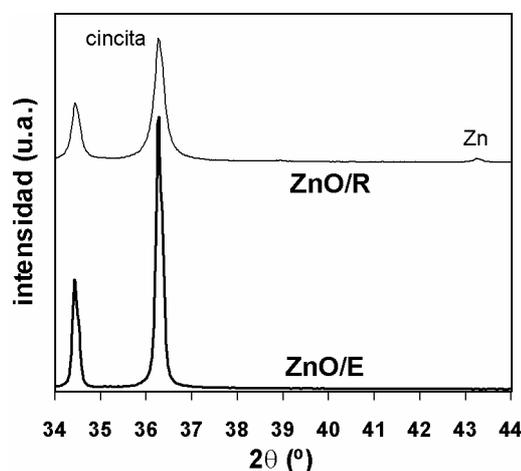


Figura 1: Detalle de los difractogramas de los óxidos de cinc.

La distribución granulométrica del ZnO/E indicó que estaba formado por partículas mucho más finas que el ZnO/R (ver figura 2 y tabla 2). Además la distribución del ZnO/R era prácticamente monomodal, con un máximo a 11 micras, mientras que la del ZnO/E era claramente bimodal, con dos máximos a 0.15 y 0.63 micras aproximadamente. Sin embargo este hecho no se reflejó en la superficie específica, que era unas cinco veces superior en el ZnO/R, pero esta aparente anomalía pudo interpretarse gracias a las imágenes de microscopía electrónica, las cuales demostraron que el ZnO/R estaba constituido por grandes partículas muy esponjosas, con un tamaño de partícula primario muy reducido (figura 3), mientras que el ZnO/E estaba formado por aglomerados de menor tamaño, pero cuyas partículas primarias poseían un tamaño apreciablemente mayor (figura 4).

Tabla 2: Parámetros de la distribución granulométrica y superficie específica.

Parámetro	ZnO/E	ZnO/R
d ₉₀ (μm)	1.19	20.4
d ₅₀ (μm)	0.45	10.03
d ₁₀ (μm)	0.12	4.16
d _v (μm)	0.56	11.31
d _s (μm)	0.29	6.96
Sup.esp. (m ² /g)	4.2	23.0

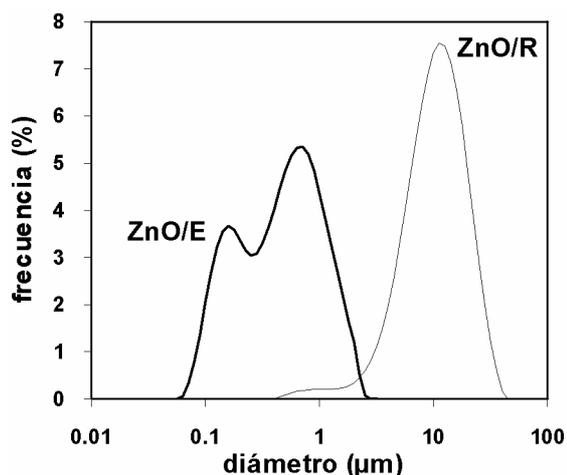


Figura 2: Distribuciones granulométricas de los óxidos de cinc.

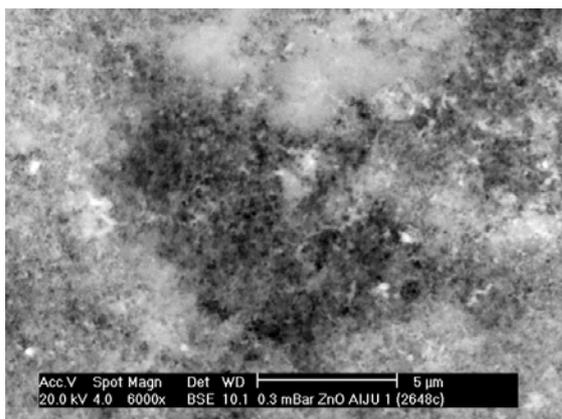


Figura 3: Microfotografía del ZnO/R (x6000).

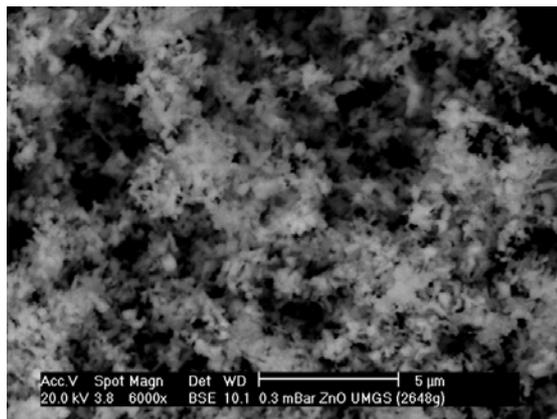


Figura 4: Microfotografía del ZnO/E (x6000).

4.2 Síntesis y caracterización de las fritas y vidriados

Los tres tipos de fritas sintetizadas recibieron las referencias genéricas FM (mate de cinc), FB (blanco de circonio) y FC (cristalina), a las que se añadió la terminación /E o /R según el óxido de cinc utilizado en la síntesis. Las composiciones de las mezclas diseñadas para obtener las fritas se detallan en la tabla 3, utilizándose una temperatura de fusión de 1550°C, excepto en el caso de la frita mate que fue 1500°C.

Tabla 3: Composición de las fritas (% molar).

Frita	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	MgO	CaO	BaO	ZnO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂
FM	46.60	5.25	5.75	3.65	11.95	-	21.25	1.35	2.80	1.05	0.35
FB	61.25	2.80	3.50	4.10	12.00	-	9.75	-	-	2.80	3.80
FC	65.43	3.54	3.09	0.62	15.80	1.93	6.89	-	0.67	2.03	-

En las propias fritas se detectó el primer efecto de la sustitución del óxido de cinc. Las tres fritas sintetizadas a partir del óxido ZnO/E presentaron un aspecto transparente con una tonalidad verdoso-amarillenta, mientras que las tres fritas sintetizadas a partir del ZnO/R presentaron aspectos muy diferentes sin perder la transparencia. La frita FC/R poseía un color azulado, mientras que la FB/R incluía algunas partículas con tono rojizo, y en la FM/R las partículas con tono rojizo eran claramente mayoritarias. A pesar de las grandes diferencias en su aspecto, las seis fritas se pueden considerar prácticamente amorfas, ya que en ninguna de ellas se detectaron reflexiones definidas mediante DRX (ver figura 5 y figura 6), de lo que se infiere que la sustitución del cinc no provoca desvitrificaciones de importancia durante la síntesis de las fritas.

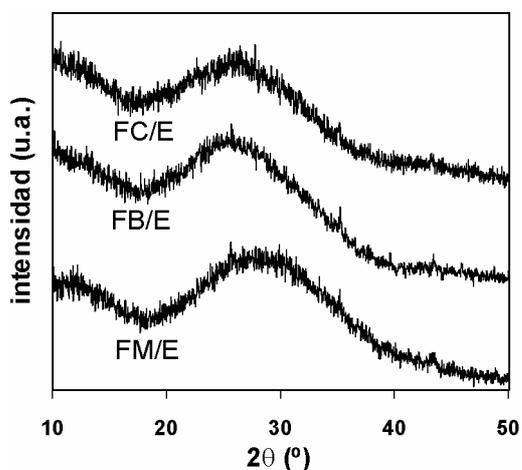


Figura 5: Detalle de los difractogramas de las fritas sintetizadas a partir del ZnO/E.

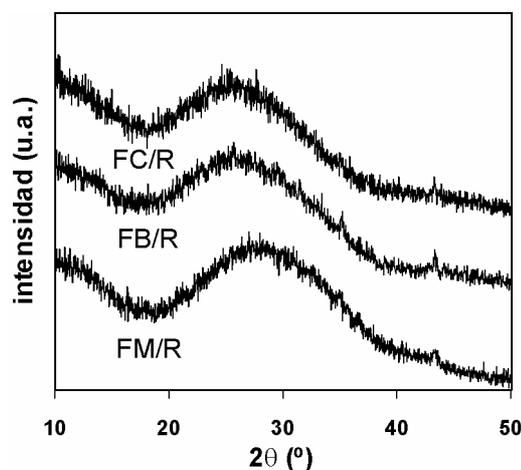


Figura 6: Detalle de los difractogramas de las fritas sintetizadas a partir del ZnO/R.

Las curvas de sinterización (figura 7 y figura 8) y las temperaturas características (tabla 4) obtenidas mediante microscopía de calefacción, indicaron que el ZnO/R generaba fritas ligeramente más fundentes, y con temperaturas características algo inferiores con respecto a las obtenidas a partir del ZnO/E. Sin embargo las variaciones no fueron elevadas, siendo más acusadas en la temperatura de final de contracción (30°C como máximo), y mucho más reducidas en las temperaturas de semiesfera y fusión (10°C como máximo).

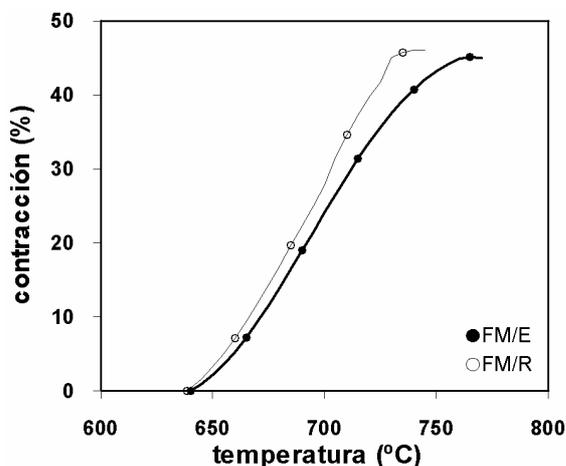


Figura 7: Curvas contracción-temperatura de las fritas tipo mate de cinc.

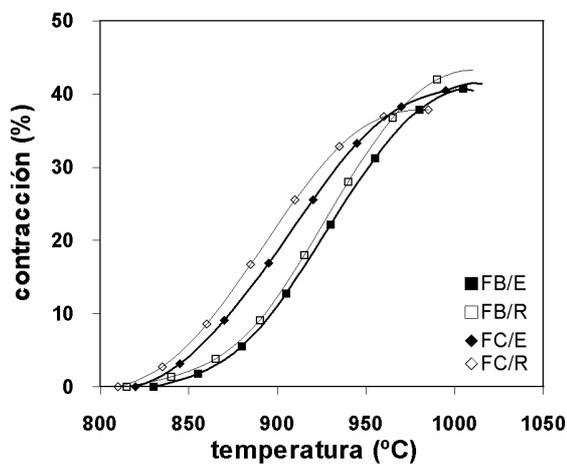


Figura 8: Curvas contracción-temperatura de las fritas tipo blanco de circonio y cristalina.

Tabla 4: Temperaturas características de las fritas (°C)

Temperatura	FM/E	FM/R	FB/E	FB/R	FC/E	FC/R
Inicio de contracción	650	645	845	830	830	820
Final de contracción	770	745	1010	1010	1015	985
Reblandecimiento	780	780	1075	1055	1030	1035
Esfera	875	915	1100	1105	1065	1065
Semiesfera	1020	1010	1160	1150	1130	1125
Fusión	1035	1025	1190	1185	1170	1160

Mediante el análisis térmico diferencial se comprobó que las fritas sintetizadas a partir del ZnO/R presentaban unos picos exotérmicos de desvitrificación mucho menos definidos que sus homólogas elaboradas a partir del ZnO/E (ver figura 9, figura 10 y figura 11), pero que sin embargo no mostraban un desplazamiento en la temperatura correspondiente al máximo del pico.

Las propiedades de los vidriados obtenidos a partir de las fritas reflejaron una influencia apreciable del tipo de óxido de cinc utilizado. En primer lugar se detectó un desplazamiento del intervalo de cocción hacia temperaturas inferiores, como demostró la formación de burbujas en la frita FM/R a temperaturas de cocción ligeramente inferiores con respecto a la FM/E (1080°C frente a 1090°C). En las fritas blanca y cristalina no se detectaron defectos superficiales dentro de los intervalos de temperaturas de cocción explorados, pero se intuyó una tendencia similar a partir de la evolución de las propiedades de los vidriados frente a dicha variable, como se expone a continuación.

El comportamiento del brillo de los vidriados se analizó dividiendo las fritas en dos grupos:

- El brillo de los vidriados obtenidos a partir de las fritas mate resultó algo superior al inicio del intervalo de cocción al utilizar el ZnO/E en lugar del ZnO/R (figura 12), brillo que crecía ligeramente al incrementar T_C hasta alcanzar un máximo, y luego se produjo un descenso en el brillo justo antes de que se generasen burbujas, que fue mucho más acusado en el vidriado FM/R.
- Los vidriados obtenidos a partir de la frita blanca y la cristalina se comportaron de modo similar (figura 13 y figura 14). Las fritas sintetizadas con el ZnO/E generaban vidriados con brillo ligeramente superior en todo el intervalo de temperaturas de cocción explorado, que además alcanzan los valores máximos a una temperatura igual (FB) o superior (FC), y que una vez alcanzado dicho máximo la disminución en el brillo resultó mucho más gradual.

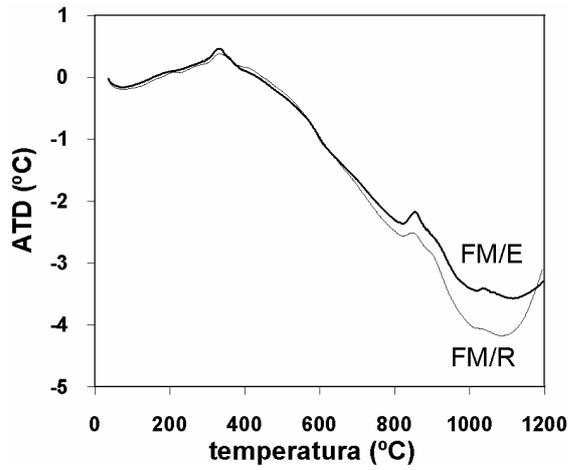


Figura 9: Análisis térmico diferencial de las fritas tipo mate de cinc.

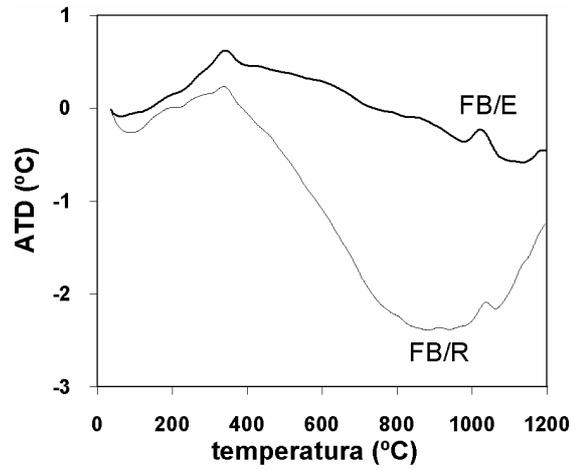


Figura 10: Análisis térmico diferencial de las fritas tipo blanco de circonio.

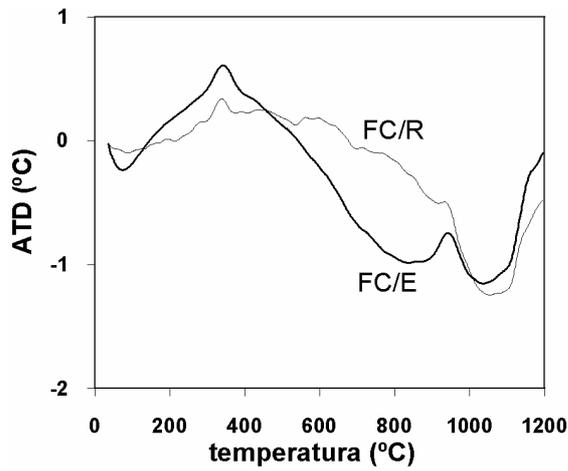


Figura 11: Análisis térmico diferencial de las fritas tipo cristalina.

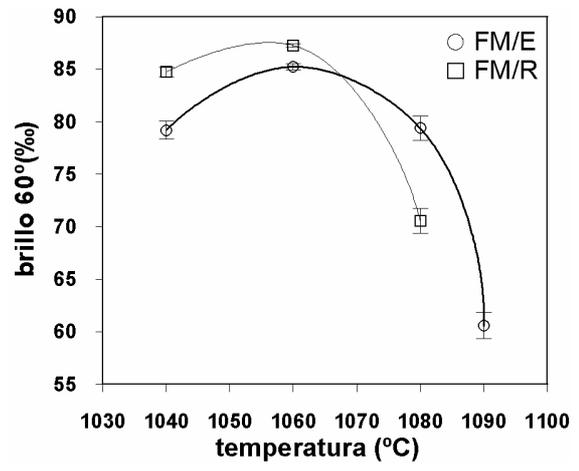


Figura 12: Evolución del brillo de los vidriados tipo mate de cinc frente a la temperatura de cocción.

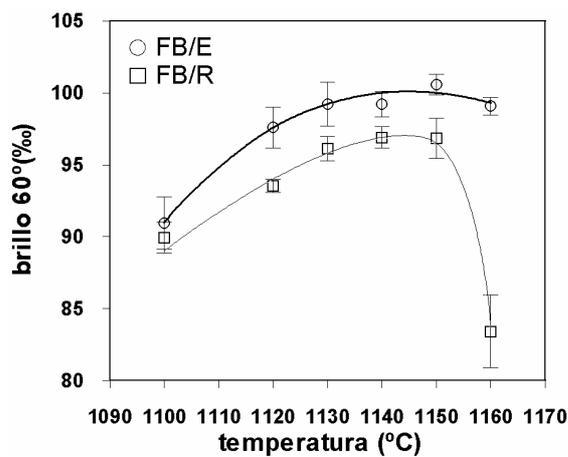


Figura 13: Evolución del brillo de los vidriados tipo blanco de circonio frente a la temperatura de cocción.

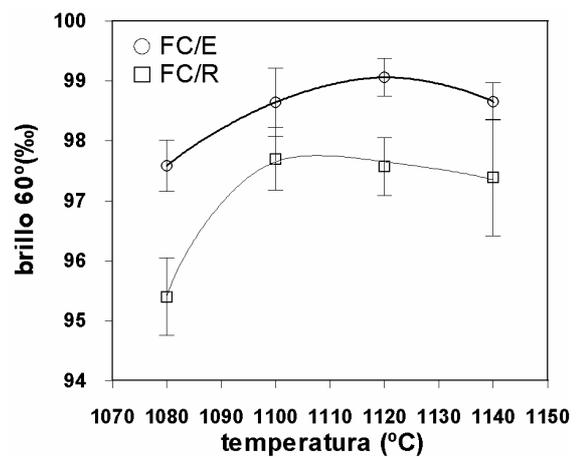


Figura 14: Evolución del brillo de los vidriados tipo cristalina frente a la temperatura de cocción.

La luminosidad de los vidriados siempre fue más baja en los obtenidos a partir de las fritas sintetizadas con el ZnO/R, independientemente del tipo de fritas considerado (figura 15, figura 16 y figura 17), aunque las diferencias fueron más acusadas en el vidriado mate, que en el blanco y en el transparente (en este último caso el vidriado en sí no debería poseer color alguno, y por tanto se mediría principalmente el color del soporte, pero las variaciones en las coordenadas cromáticas medidas indican una modificación en las características del vidriado, considerando que el soporte había sido sometido al mismo ciclo térmico y por tanto debería ofrecer el mismo color de fondo). En cuanto a la evolución de la luminosidad con T_C , en los vidriados mate y transparente, no se aprecian cambios ya que se puede considerar que la sustitución del ZnO/E por el ZnO/R sólo desplaza la curva hacia valores inferiores de L^* . Por el contrario en el vidriado blanco la sustitución del ZnO/E por el ZnO/R convierte una evolución ligeramente decreciente en otra prácticamente independiente de la temperatura de cocción.

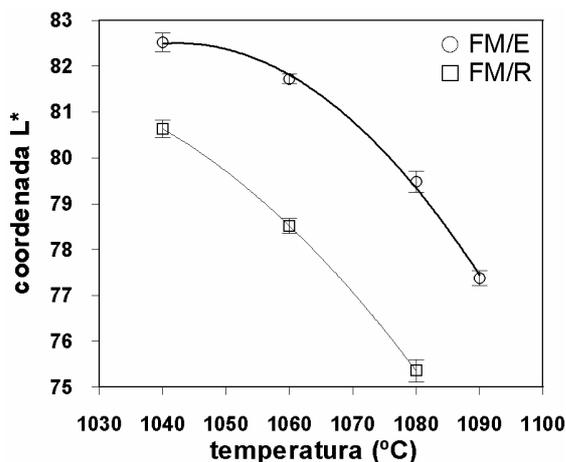


Figura 15: Evolución de la coordenada L^* de los vidriados tipo mate de cinc frente a la temperatura de cocción.

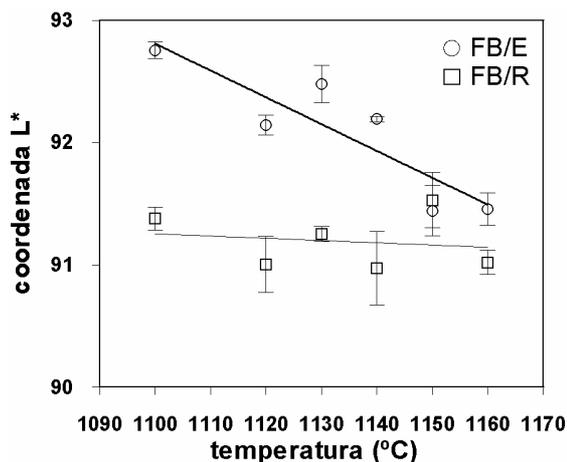


Figura 16: Evolución de la coordenada L^* de los vidriados tipo blanco de circonio frente a la temperatura de cocción.

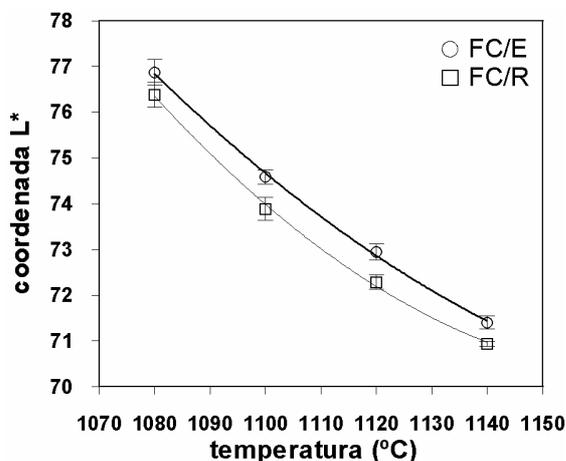


Figura 17: Evolución de la coordenada L^* de los vidriados tipo cristalina frente a la temperatura de cocción.

Las coordenadas de cromaticidad de los vidriados (a^* y b^*), presentaron una tendencia bastante general al sustituir el ZrO/E por el ZrO/R, ya que se apreció un desplazamiento hacia valores inferiores de a^* (colores menos rojizos o más verdosos), y valores superiores de b^* (colores menos azulados o más amarillentos), en los tres tipos de vidriado, si bien la magnitud del desplazamiento dependía en primer lugar del tipo de fritas, y en segundo lugar de T_C (figura 18, figura 19, figura 20, figura 21, figura 22 y figura 23). Los cambios más acusados se produjeron en el vidriado mate, mientras que en el blanco y en el transparente las variaciones fueron de menor magnitud. En cuanto a su evolución frente a T_C , las diferencias en a^* fueron bastante estables dentro del intervalo de T_C explorado para cada tipo de fritas, mientras que las diferencias en b^* presentaron una mayor variación, siendo superiores a las temperaturas intermedias de los intervalos explorados, y tendiendo a diferenciarse en menor medida en las temperaturas extremas.

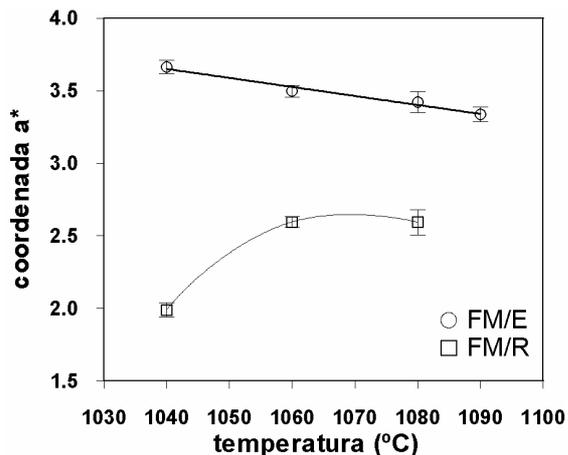


Figura 18: Evolución de la coordenada a^* de los vidriados tipo mate de cinc frente a la temperatura de cocción.

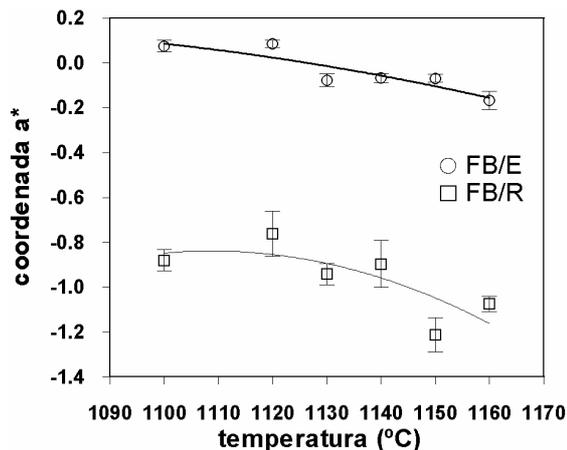


Figura 19: Evolución de la coordenada a^* de los vidriados tipo blanco de circonio frente a la temperatura de cocción.

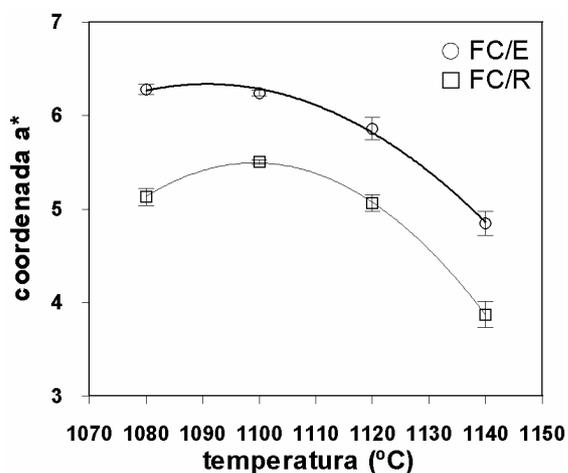


Figura 20: Evolución de la coordenada a^* de los vidriados tipo cristalina frente a la temperatura de cocción.

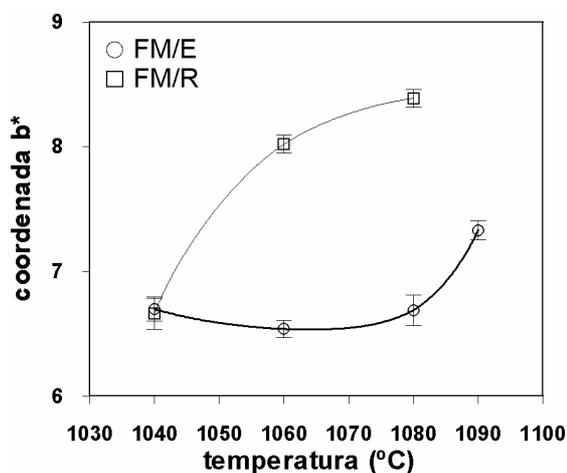


Figura 21: Evolución de la coordenada b^* de los vidriados tipo mate de cinc frente a la temperatura de cocción.

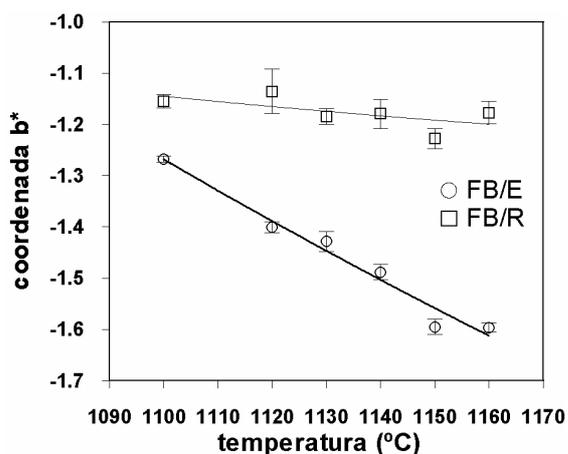


Figura 22: Evolución de la coordenada b^* de los vidriados tipo blanco de circonio frente a la temperatura de cocción.

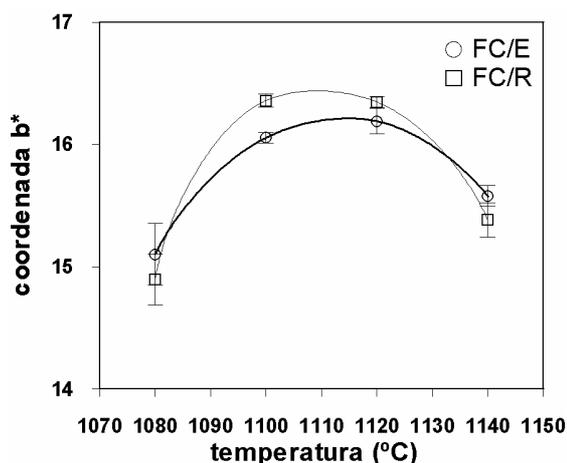


Figura 23: Evolución de la coordenada b^* de los vidriados tipo cristalina frente a la temperatura de cocción.

4.3 Discusión

Las variaciones halladas en las propiedades de las fritas y los vidriados al sustituir el ZnO/E por el ZnO/R se pueden relacionar con las diferencias en las características de ambos óxidos, especialmente el contenido en impurezas, donde la presencia de CuO juega un papel esencial, junto con el óxido de hierro, el cinc metálico y la alúmina.

Al CuO combinado con la presencia de cinc metálico como reductor se le puede asignar el origen del color rojizo que presentaron mayoritariamente las partículas de la frita FM/R, y más esporádicamente las de la FB/R. Dicha tonalidad se debería a la reducción del cobre durante la fusión de la frita, y la precipitación de partículas coloidales de Cu₂O durante el enfriamiento súbito⁸, si bien la proporción es tan reducida que se halla por debajo del límite de detección de la DRX, y por ello no ha sido identificada en la FM/R. Obviamente este fenómeno sólo puede aparecer en las fritas con elevado contenido en ZnO/R, y por tanto no aparece en la FC/R que lo incorpora en menor cantidad y en esta frita sólo se detecta el tono azulado correspondiente a la presencia de CuO en el vidrio⁹.

Los cambios en el comportamiento térmico, se pueden interpretar considerando que el ZnO/R incluye un aporte suplementario de alúmina, óxido que se caracteriza por dificultar los procesos de desvitrificación¹⁰. Coherentemente con esta interpretación las tres fritas sintetizadas a partir del ZnO/R presentan unos procesos de desvitrificación a alta temperatura menos acusados y más difusos. Además, las temperaturas características que sufren una mayor variación son las inmediatamente superiores a las temperaturas de desvitrificación (La de esfera en la FM, la de reblandecimiento en la FB y la de final de contracción en la FC), que presentan una reducción, lo cual es acorde con una menor proporción de cristales desvitrificados que suponen una menor viscosidad aparente del vidrio y por tanto una mayor facilidad para el progreso de la sinterización. Una vez alcanzada la máxima densificación, la menor viscosidad aparente también facilitaría el hinchamiento de las burbujas, y por tanto la aparición más temprana de defectos superficiales, como se ha detectado en el vidriado obtenido con la frita mate. Sin embargo el efecto de la menor proporción de cristales sobre la viscosidad, estaría compensado en parte por la menor proporción de óxido de cinc aportado por el ZnO/R, y por ello no se produce una variación demasiado acusada en el comportamiento térmico.

La mayor facilidad para la sinterización que presentan los vidriados obtenidos a partir de las fritas sintetizadas con el ZnO/R debería suponer una mayor facilidad para obtener una superficie lisa, y por lo tanto de alto brillo. Este fenómeno aparece en el caso del vidriado mate, salvo cuando se empiezan a generar defectos en la superficie, pero no ocurre lo mismo en el vidriado transparente y en el vidriado blanco, donde se obtienen valores inferiores del brillo con las fritas sintetizadas a partir del ZnO/R. Este fenómeno podría interpretarse considerando que la menor viscosidad aparente permite que los cristales desvitrificados alteren la rugosidad superficial del vidriado, aunque el número de cristales sea inferior, fenómeno que ocurriría en menor medida con los vidriados obtenidos con las fritas FB/E y FC/E.

Los cambios en la luminosidad de los vidriados mate y blanco se puede interpretar considerando la menor desvitrificación que se aprecia en los vidriados obtenidos con el ZnO/R, que supone un menor número de interfases vidrio-cristal, y por lo tanto una reducción en la dispersión de la luz. En el caso del vidriado transparente, la pequeña reducción en luminosidad puede estar más relacionada con fenómenos de absorción selectiva por parte de las impurezas cromóforas, responsables también del cambio de color.

Aunque las fritas mate y blanca presentan zonas rojizas, dicho tono desaparece en los vidriados, lo cual indica que el Cu₂O coloidal se oxida a CuO durante la cocción. Este estado de oxidación genera coloraciones verdosas en los vidrios de sílice, mientras que las impurezas de Fe(III) tienden a generar tonalidades amarillentas¹¹, y por tanto la acción combinada de estos cationes sería la responsable del cambio de color apreciado en los esmaltes, es decir la reducción en a* sería asignable al Cu(II), mientras que la reducción en b* sería causada por el Fe(III).

5 Conclusiones

Los resultados descritos indican que el ZnO/R podría ser una materia prima aceptable en la síntesis de fritas que no contengan grandes proporciones de óxido de cinc, ya que en dicho caso las alteraciones que producirían en su comportamiento serían de menor entidad. La sustitución completa en fritas ricas en cinc como las utilizadas en este trabajo ya implicaría alteraciones mayores tanto el comportamiento térmico, como en la apariencia del vidriado final (reflejadas en el brillo y el color), cuya importancia habría que valorar en cada caso. Sin embargo se puede proponer una solución intermedia, en la que el ZnO/R pueda constituir parte del aporte de óxido de cinc

en la composición de la frita, y en dicho caso las alteraciones serían mucho menores. También se podría considerar un ligero cambio en la composición de la frita para amortiguar las variaciones que este óxido de cinc puede generar en el comportamiento térmico, y en dicho caso ya sólo quedaría valorar los efectos sobre el aspecto de los vidriados finales.

6 Agradecimientos

Los autores agradecen la ayuda concedida por el Ministerio de Educación y Ciencia (programa PROFIT, referencia FIT-310100-2005-27), que ha permitido llevar a cabo este trabajo.

7 Bibliografía

1. Eppler, R.A. Glazes and enamels. En: Uhlmann D.R. y Kreidl, N.J (Eds.) *Glass Science and Technology Vol. 1*. Orlando: Academic Press, 1983. p 306-305.
2. Ali, I.M.I.; Ahmad, I.M.; Daud, J.A. CYANEX 272 for the extraction and recovery of zinc from aqueous waste solution using a mixer-settler unit. *Separation and purification technology*. 47 [3] January 2006, 135-140.
3. Ben, W.; Yun, M.; Recovery Method Of Copper And Zinc Oxide From Waste Copper-Zinc Catalyst. CN1258752. 2000-07-05.
4. Shinichi, I.; Noboru, S.; Yoshihito, I.; Noboru, S. Method For Recovering Zinc Oxide From Dust. US6102982.
5. Brady, G.S.; Clauser, H.R. *Materials Handbook 11^{ed}*. New York: MacGraw-Hill, 1977, p 871-873.
6. UNE-EN 1774:1998. Cinc y aleaciones de cinc. Aleaciones para fundición. Lingotes y estado líquido.
7. Aracil, M.T. Dispositivo para la obtención de óxido de estaño u otros metales. Modelo de utilidad 1016436. 1991-11-16.
8. Paul, A., *Chemistry of glasses*, 2^a ed. London Chapman and Hall, 1990, p 336-342.
9. Fernández, J.M. *El vidrio 2^a ed*. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1991, p 492-493
10. Ibid. p 141-142.
11. Ibid. p 488-490.