

REACTIVIDAD DE LA SÍLICE CRISTALINA EN EL PROCESADO DE BALDOSAS CERÁMICAS

M. P. Gómez-Tena⁽¹⁾, J. Gilabert⁽¹⁾, E. Zumaquero⁽¹⁾, E. M. Díaz-Canales⁽¹⁾, S. Arrufat⁽¹⁾, R. Domínguez⁽¹⁾

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

RESUMEN

La **sílice** (SiO_2) es una componente mayoritaria de las baldosas cerámicas. Puede encontrarse formando parte de diversas estructuras cristalinas combinadas con otros elementos, en estado vítreo o en su componente cristalina, siendo el cuarzo el polimorfo más común. La presencia de sílice cristalina en su fracción respirable, generada durante procesos como el corte o fresado, representa un potencial riesgo para la salud, especialmente en exposiciones prolongadas a altas concentraciones, pudiendo causar efectos nocivos para la salud. Por tanto, es necesario cuantificar su presencia en las diferentes tipologías de baldosas.

En el presente estudio se muestran los primeros resultados de proyecto REACTMAC cuyo principal objetivo es generar conocimiento sobre la reactividad de las materias primas de las baldosas cerámicas y desarrollar procedimientos para mejorar su control.

El objetivo del proyecto se dividió en dos líneas diferentes de investigación. Por un lado, se realizó un estudio para conocer el **contenido de sílice cristalina** en diferentes tipologías de baldosas que están comercializándose actualmente en el mercado, tanto nacionales como internacionales. Y, por otro lado, se estudió la influencia de las variables de proceso más significativas que pueden afectar a la **reactividad de la sílice cristalina** determinando su concentración final en las baldosas cerámicas analizadas. Las variables seleccionadas fueron: la selección de las materias primas, la tipología de del producto final, la granulometría de las materias primas seleccionadas o el tratamiento térmico. Durante el estudio se analizaron tanto productos comerciales como muestras sintéticas sinterizadas en ciclos industriales.

Las técnicas analíticas para caracterizar los materiales utilizados a lo largo del estudio fueron la difracción de rayos X (DRX), la difracción láser vía húmeda (DLVH) y la microscopía electrónica de barrido (MEB).

Los **resultados** del estudio sobre la presencia de sílice cristalina en baldosas comerciales mostraron las tendencias en las que se mueven los diferentes productos cerámicos: la presencia en los productos de gres porcelánico oscila entre un 10-15% y en productos de porosa de pasta blanca entre un 16-20%. Respecto a las variables de fabricación, parece observarse una mayor influencia de la granulometría de las materias primas que de la temperatura máxima de trabajo a la hora de modificar el porcentaje de sílice cristalina del producto final. Sin embargo, no es posible eliminar la presencia de sílice cristalina en las baldosas cerámicas si no es modificando la composición base de materias primas incluso forzando la máxima reactividad con los parámetros industriales.

La investigación realizada hasta el momento ha permitido obtener no sólo un conocimiento sobre la presencia de sílice cristalina en las baldosas sino también desarrollar un protocolo de trabajo para poder abordar la minimización de sílice en los productos finales.

1. INTRODUCCIÓN

La sílice (SiO_2) representa aproximadamente la mitad de la corteza terrestre en peso y constituye el componente principal de la composición de las baldosas cerámicas. La sílice se manifiesta en diversas formas minerales, ya sea en estados amorfos (vítreos), que son biológicamente inertes, o en estado cristalino. El cuarzo es la manifestación más prevalente de sílice cristalina, con variaciones que se encuentran en polimorfos como cristobalita y tridimita [1].

El peligro potencial para la salud humana surge específicamente de la presencia de sílice cristalina libre en su fracción respirable. Esta fracción respirable de sílice cristalina libre en productos conformados se genera durante procesos tales como corte, pulido, conformado, fresado, perforación, etc. [2]. La ausencia de precauciones adecuadas en presencia de sílice cristalina respirable puede generar efectos adversos irreversibles para la salud, especialmente en casos de exposiciones elevadas o exposiciones prolongadas y repetidas durante varios años a concentraciones elevadas, pudiendo desencadenar en enfermedades como las neumoconiosis, incluida la silicosis, o empeorar afecciones respiratorias preexistentes [3].

En la actualidad, el sector cerámico español está dedicando un arduo esfuerzo por establecer un entorno de trabajo seguro para sus empleados [4], minimizando posibles riesgos asociados a la manipulación de materias primas y productos cerámicos que contienen sílice libre cristalina. Para ello, los fabricantes deben cumplir con las especificaciones técnicas que marca la ley y el mercado, evolucionando hacia el desarrollo de productos más seguros y sostenibles, siempre aplicando las mejores tecnologías disponibles al sistema productivo.

El aporte de sílice cristalina en productos cerámicos, tanto en crudo como tratados térmicamente, procede de la presencia inherente de la misma en su composición. Fundamentalmente, son las arcillas las que aportan este mineral en forma de cuarzo, mayoritariamente, debido a su alta estabilidad ante los procesos de meteorización que tienen lugar en la superficie terrestre.

En ocasiones, éste puede adicionarse incluso como arena sílicea o cuarzo para mejorar algunas prestaciones durante la cocción.

Cuando el sector cerámico se enfrenta a la determinación y disminución de la sílice libre cristalina en productos conformados ha de salvar diferentes desafíos:

1. No existe normativa específica para productos conformados
2. No existen materiales de referencia certificados de piezas conformadas (baldosas) con cantidades conocidas de sílice cristalina.
3. No se dispone de suficiente información sobre la reactividad del cuarzo y si el tamaño de partícula de partida influye en la presencia de sílice cristalina en el producto final cuando son sometidos a ciclos industriales.
4. La presencia de sílice cristalina es difícil de eliminar en los productos finales, lo que conlleva la necesidad de aplicar ciertas precauciones a la hora de manipular los materiales para evitar el posible contacto con sílice cristalina respirable.

No obstante, se pueden abordar acciones de mejora estudiando la reactividad de la sílice cristalina, eligiendo las condiciones más favorables que minimicen la presencia de sílice libre cristalina, tanto en cantidad como en cristalinidad. Este tipo de acciones supone la realización de tareas de I+D de conocimiento de los materiales, de posible sustitución de componentes nocivos y de desarrollo de nuevas metodologías de ensayo, tanto del producto como del proceso.

A pesar de los avances instrumentales, la cuantificación de fases cristalinas sigue siendo un reto. Aunque muchos métodos de cuantificación basados en la técnica difracción de rayos X se consideran muy precisos, la interpretación de los resultados requiere conocimientos específicos por parte del analista. Además, la preparación de las muestras, el tratamiento de los datos y la selección de los patrones son esenciales para la cuantificación de los minerales arcillosos [5].

En este marco surge el proyecto REACTMAC para dar respuesta a las necesidades del sector cerámico y otros sectores subsidiarios, alineando retos de innovación para las personas y para la economía circular dentro de las líneas estratégicas de la comunidad valenciana. El proyecto se centra en la generación de conocimiento asociada a la reactividad de las materias primas, desarrollo de procedimientos no existentes para la mejora del control y seguridad de los ambientes laborales.

2. OBJETIVOS

El objetivo del trabajo es determinar la presencia de sílice cristalina en las baldosas cerámicas y estudiar la variación de la concentración en diferentes tipologías de productos cerámicos tras su proceso de cocción. Se ha estudiado las variables de temperatura y granulometría en condiciones de laboratorio e industriales.

3. MATERIALES Y TÉCNICAS INSTRUMENTALES

3.1. MATERIALES SELECCIONADOS

BALDOSAS CERÁMICAS COMERCIALES

Se han seleccionado baldosas cerámicas de dos tipologías: baldosa del grupo B1A (comercialmente conocidas como gres porcelánico) y otras del grupo B3 (o baldosas de porosa de pasta blanca). El origen de las baldosas analizadas era mayoritariamente español, aunque también se analizaron productos de otros países como Portugal, Brasil, México o Italia entre otros.

COMPOSICIONES CERÁMICAS CRUDAS

Se partió de bizcocho crudo industrial, tanto de gres porcelánico como de porosa de pasta blanca. En la tabla 1 se presenta la caracterización de estructuras cristalinas de cada uno de los materiales crudos analizados.

Tipología	Fases cristalinas en composición (%)				
	Cuarzo	Feldespató sódico	Caolinita	Calcita	Otros*
GRES PORCELÁNICO	28	37	22	---	13
POROSA PASTA BLANCA	28	20	20	13	19

*Mica moscovita, feldespató potásico, talco, dolomita, minerales interestratificados

Tabla 1 Composición mineralógica de los dos productos crudos analizados para el estudio

MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS

Para la cuantificación de la sílice cristalina se utilizaron tres materiales de referencia certificados por el NIST [6,7,8], con los cuales se realizaron las curvas de calibrado que se presentan en posteriores apartados:

- **NIST®SRM® 676a**: Alumina powder for quantitative analysis by X-ray diffraction
- **NIST®SRM® 1878b**: Alfa Quartz quantitative X-ray powder diffraction standard
- **NIST®SRM® 1879b**: Cristobalite quantitative X-ray powder diffraction standard

3.2. TÉCNICAS INSTRUMENTALES UTILIZADAS

Los **tratamientos térmicos** de los bizcochos crudos seleccionados se realizaron en un horno eléctrico de laboratorio de la firma Pyrometrol simulando ciclos industriales.

La **cuantificación de fases cristalinas** se realizó a partir del material en polvo utilizando la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), tanto de las piezas cocidas como de las composiciones crudas, siguiendo la norma UNE-EN 13925-1:2006 [9].

Los datos de difracción se tomaron en el rango angular de 5–90° 2 θ con un paso de 0,015° 2 θ y un tiempo de conteo de 0,2 s/paso, utilizando radiación de Cu a 30 kV y 45 mA. La configuración utilizada para la medida fue tipo Bragg–Brentano θ - θ (Bruker D8 Advance A25), equipado con un detector LynxEye XE. Las muestras se midieron a 15 rpm de giro para mejorar la estadística de partículas.

El análisis cuantitativo se realizó mediante ajuste por el método de Rietveld (software TOPAS 6.0 de Bruker) y se validó con curvas de calibrado preparadas a partir de materiales de referencia certificados (NIST SRM 1878b y 1879b) y material vítreo que simulaba una composición similar a los productos analizados (Tabla 2). Las muestras cocidas se cuantificaron añadiendo un 10 % en peso de estándar interno α -Al₂O₃ (NIST SRM 676a).

Las muestras se secaron previamente a 110°C, luego fueron molturadas y homogeneizadas en un molino de anillos de carburo de wolframio asegurando no haber modificado la cristalinidad del cuarzo ni del resto de fases cristalinas.

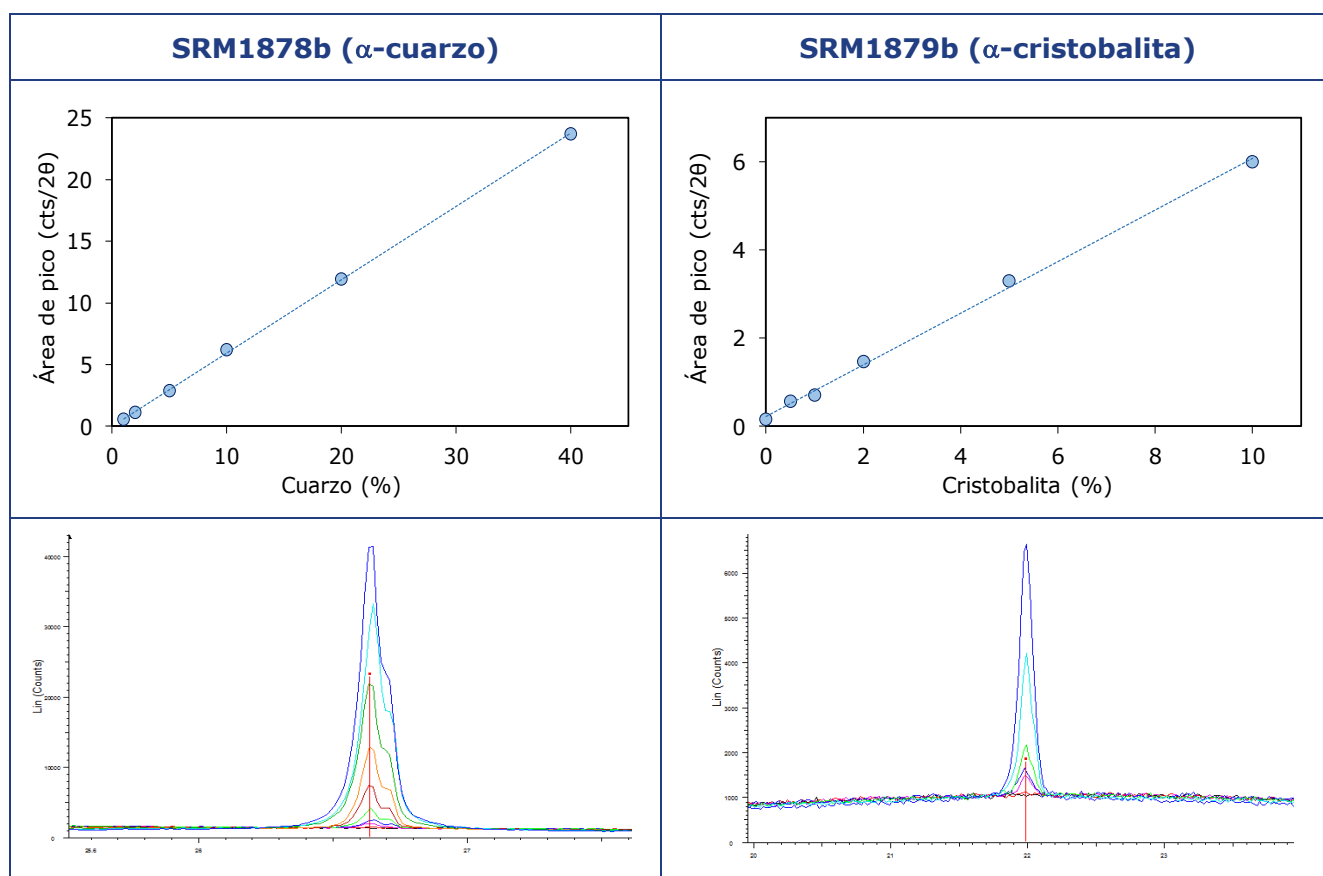


Tabla 2 Curvas de calibrado para la técnica de DRX obtenidas mediante patrones de referencia

La **microestructura** de las piezas se estudió utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FEG-SEM) modelo QUANTA 200F, FEI Co, USA y un equipo de microanálisis de energías dispersivas EDS modelo Genesis 7000 SUTW, EDAX, USA. Se observaron y fotografiaron empleando la señal de electrones retrodispersados y secundarios de un microscopio.

La señal de electrones retrodispersados proporciona información sobre la topografía y composición mientras que la señal de electrones secundarios es más superficial y permite conocer mejor la morfología de la muestra, resaltando las irregularidades de la superficie, como grietas, poros, bordes de grano o de cristales.

La **distribución de tamaños de partícula** se determinó utilizando un equipo de difracción de láser vía húmeda MASTERSIZER 3000 de la firma MALVERN. En este equipo, las partículas atraviesan un haz de luz láser y la luz que dispersan es recogida por varios detectores. Los cálculos se realizaron con el software que incorpora el equipo, utilizando la teoría de Mie para interpretar la señal de dispersión de luz recogida por los detectores.

4. RESULTADOS

4.1. PRESENCIA DE SÍLICE CRISTALINA EN DIFERENTES TIPOLOGÍAS DE BALDOSA CERÁMICA

En el siguiente apartado, se ha realizado un estudio de productos comerciales, tanto nacionales como internacionales, con el propósito de determinar los intervalos de porcentaje de sílice cristalina que exhiben los productos actualmente disponibles en el mercado.

En la Fig. 1 se muestra un diagrama de barras tanto para el producto de gres porcelánico como de porosa de pasta blanca, respectivamente. Al analizar las muestras en la gran mayoría de ellas la presencia de sílice cristalina se encontró en el polimorfo de cuarzo. Como única excepción, se ha de indicar que se identificó cristobalita tan sólo en ciertos productos de gres porcelánico procedentes de ciertos mercados internacionales.

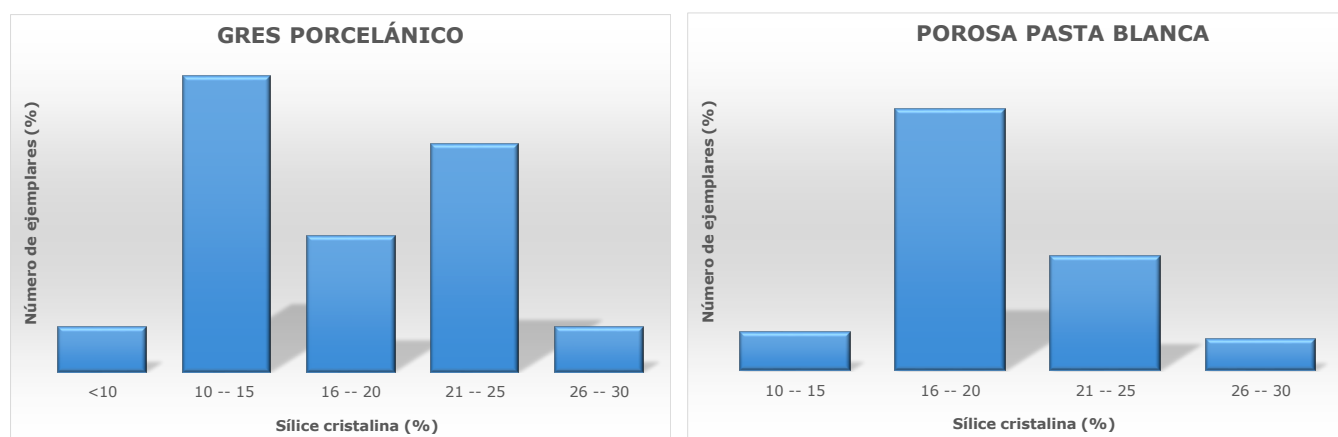


Figura 1 Gráficos de distribución por tipología de producto

Tras analizar los resultados obtenidos para las baldosas de gres porcelánico se observa la presencia de dos poblaciones diferentes. En este caso las poblaciones parecen reflejar dos tendencias diferentes de tipología de producto producido. La primera población presenta concentraciones de sílice cristalina que oscilan en un intervalo más bajo (10-15%), mientras que la segunda población se mueve en un intervalo superior de sílice cristalina (21-25%). Las tipologías con concentraciones de sílice cristalina más bajas pertenecen mayoritariamente a países como España e Italia.

Este comportamiento observado podría justificarse con la tendencia de venta observada en el mercado la cual se centra en productos de bajo espesor y/o grandes formatos que requieren reducir las contracciones y cambios dimensionales durante el ciclo de cocción de las cuales el cuarzo es responsable. Y, por otro lado, reducir en la medida de lo posible la cantidad de sílice cristalina en los productos terminados para reducir riesgos asociados con la manipulación de los productos.

Respecto al estudio realizado para el producto de porosa de pasta blanca, la tendencia observada es más similar entre las baldosas estudiadas, presentando mayoritariamente valores de sílice cristalina en torno al 16-20%.

En la tabla 3 se presentan datos estadísticos por tipología de muestras en la que se presentan los valores medios, mínimo y máximo de la concentración de sílice cristalina en los diferentes productos estudiados.

Tipología	Número de muestras analizadas	Sílice cristalina (%)		
		Promedio	Mínimo	Máximo
GRES PORCELÁNICO	31	19	6	29
POROSA PASTA BLANCA	25	19	14	27

Tabla 3 Estadísticas por tipología de muestra del porcentaje de sílice cristalina cuantificado mediante DRX

4.2. REACTIVIDAD DE LA SÍLICE CRISTALINA DURANTE EL PROCESO INDUSTRIAL

En el presente apartado se ha estudiado la reactividad de la sílice cristalina respecto a las dos variables de procesamiento más influyentes sobre la microestructura final del producto cocido: granulometría de las materias primas y temperatura máxima del ciclo de cocción.

MICROESTRUCTURA DE LOS PRODUCTOS ANALIZADOS

PORCELÁNICO

El gres porcelánico es un producto cerámico que básicamente consiste en una matriz vítrea, la cual es mayoritariamente cuarzo, mullita y feldespatos no fundidos, y tiene una porosidad cerrada del 3-7%.

En la Fig. 2 se puede apreciar la microestructura de un porcelánico tipo en la que se pueden ver los granos de cuarzo embebidos en la matriz vítrea.

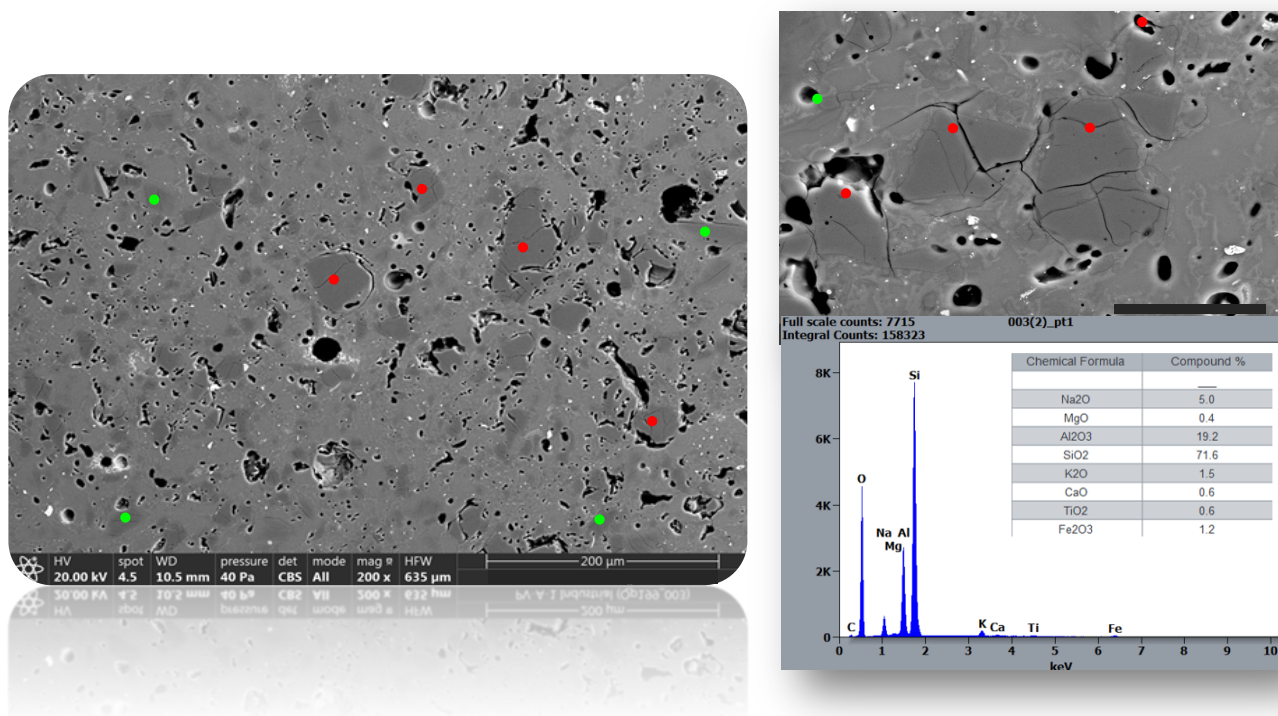


Figura 2 Microestructura y análisis EDX de una muestra de gres porcelánico cocida en horno de laboratorio. Verde: Feldespato sódico; Rojo: Cuarzo

El proceso de cocción o sinterización es uno de los pasos claves en la fabricación del gres porcelánico. Durante este proceso, los componentes se funden y reaccionan, creando una estructura densa y vitrificada. La mayor parte de la matriz vítrea proviene de la fusión de los feldespatos, mientras que otra parte proviene de las fases de arcilla que cristalizan en estructura tipo mullita durante la cocción. A temperaturas altas, se producen reacciones en estado sólido y el cuarzo puede transformarse en sílice amorfa, o recrystalizarse en nuevas formas cristalinas dependiendo de las condiciones del proceso y la presencia de diferentes cationes.

POROSA DE PASTA BLANCA

La porosa de pasta blanca es un producto cerámico de revestimiento que presenta menor cantidad de fase vítrea que el gres porcelánico, pero también presenta cuarzo y mullita. La diferencia principal respecto del gres porcelánico es la presencia de una fase cristalina característica de estos productos debido a la reactividad del carbonato de calcio con el feldespato cuando sinterizan a alta temperatura como es la anortita. Esta fase dota al producto final de sus propiedades específicas junto con su porosidad del 10-15%. La mayor parte de la matriz vítrea proviene de la fusión de los feldespatos.

En la Fig. 3 se puede apreciar la microestructura de una muestra de baldosa cerámica porosa de pasta blanca tipo en la que se pueden ver los granos de cuarzo y anortita embebidos en la matriz vítrea. Se aprecia a su vez los gránulos del atomizado debido a la baja sinterización del material.

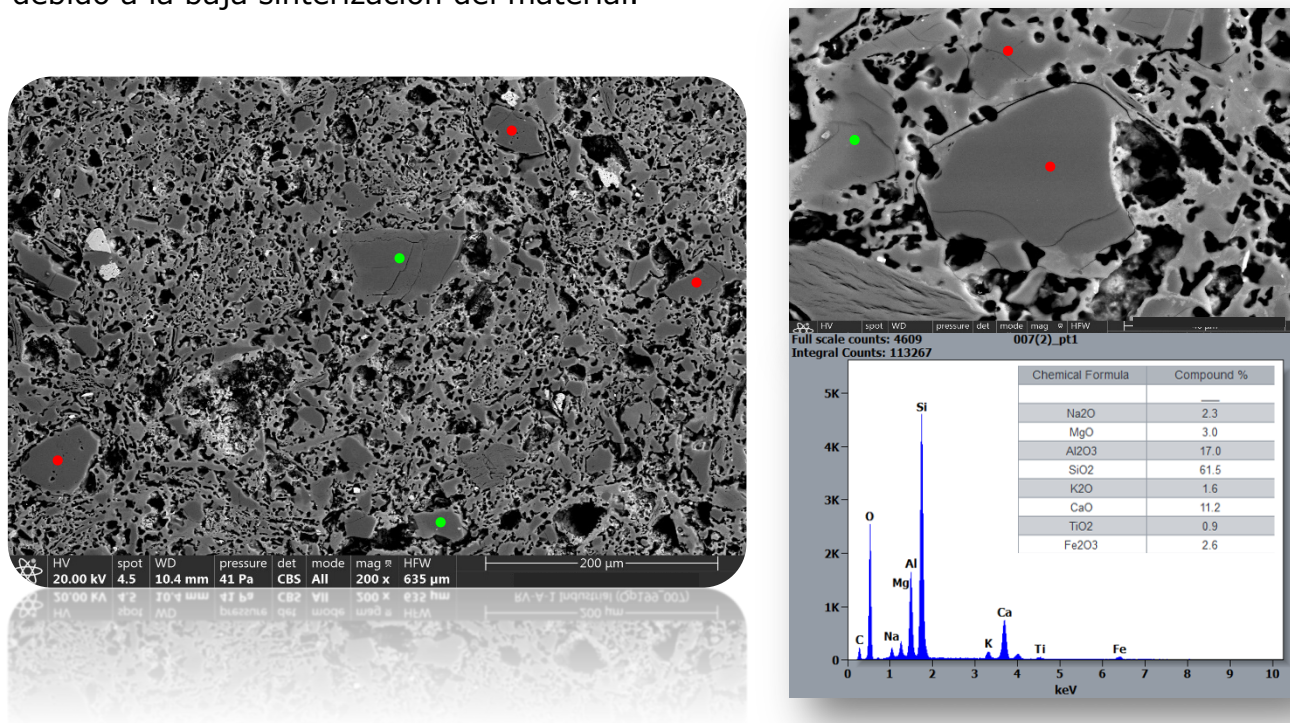


Figura 3 Microestructura y análisis EDX de una muestra de porosa de pasta blanca cocida en laboratorio. Verde: Feldespato sódico; Rojo: Cuarzo

EFFECTO DE LA GRANULOMETRÍA DEL CUARZO

Con el objetivo de estudiar el efecto de la reactividad del cuarzo en función de la granulometría del material, se determinó la distribución de tamaños de partícula de diferentes cuarzos comerciales comparándola con una distribución de tamaños de partícula de una composición cerámica de gres porcelánico industrial.

Tras observar los resultados obtenidos, se decidió realizar composiciones cerámicas con los tres cuarzos seleccionados ($d_{50} = 5 \mu\text{m}$, $d_{50} = 10 \mu\text{m}$ y $d_{50} = 20 \mu\text{m}$), por ser los que se enmarcan dentro de la distribución de tamaños del producto industrial. Se mezclaron y prensaron las materias primas necesarias para realizar una composición estándar de gres porcelánico y las probetas obtenidas se sometieron a diferentes ciclos de cocción para comprobar efecto de granulometría y temperatura máxima de cocción.

En la Tabla 4 se muestran los resultados de la cuantificación de sílice cristalina en función de la granulometría seleccionada en la composición y la temperatura máxima del ciclo de cocción.

Tipología	Temperatura (°C)	d ₅₀ (μm)	Sílice cristalina (%)
GRES PORCELÁNICO	1180	5	20,8 ± 0,5
	1190	5	20,3 ± 0,4
	1180	10	24,0 ± 0,7
	1190	10	23,8 ± 0,3
	1200	10	23,1 ± 0,5
	1190	20	23,3 ± 0,7
	1200	20	23,0 ± 0,4

Tabla 4 Cuantificación de sílice cristalina (cuarzo) en función de temperaturas máximas y granulometría del cuarzo utilizado

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa que el parámetro que influye de modo más importante sobre el porcentaje de cuarzo en el producto final es el tamaño de partícula seleccionado, ya que el contenido de cuarzo evoluciona de 21 a prácticamente 24% simplemente modificando la granulometría. Respecto a la temperatura, parece que independientemente de la granulometría del cuarzo, su influencia en la modificación de 10°C no sea demasiado importante en las pruebas de laboratorio.

El fenómeno que sí ha de destacarse de acuerdo con los resultados obtenidos es que el proceso productivo no ejerce un efecto tan acusado como para poder disminuir suficientemente la cantidad de cuarzo presente en el producto final hasta valores por debajo del 10% de cuarzo si la presencia en el producto crudo es elevada. Los porcentajes de disminución han variado del 14 al 28% de reducción para concentraciones de la composición de origen entorno al 25%. El único modo de reducir el cuarzo por debajo de dicho límite es modificando la composición base del producto y partir de contenidos de cuarzo muy inferiores a los que está utilizando actualmente el mercado, de acuerdo con el estudio realizado en el apartado 4.1, lo cual tiene una viabilidad limitada industrialmente.

CONTROL DE TEMPERATURA

Con la intención de realizar un estudio más en profundidad del efecto de la temperatura máxima de cocción sobre el contenido final de cuarzo del producto, se realizaron ciclos de cocción diferentes tanto sobre gres porcelánico como de porosa de pasta blanca. A continuación, se cuantificaron las fases cristalinas de cada una de las muestras analizadas y se presentó la evolución de las mismas con la temperatura máxima de cocción. Los valores experimentales, se compararon a su vez, con los valores obtenidos en las baldosas cocidas en ciclo industrial (línea amarilla).

Respecto al comportamiento del gres porcelánico (Fig.4), se observó una progresión decreciente del feldespato de sodio, observándose su completa fusión a partir de los 1190°C.

Con respecto a la mullita, se observa un incremento de la fase formada con la temperatura que empieza a desaparecer en el momento en que el feldespato funde completamente y se incrementa la fase vítrea del sistema.

Respecto al cuarzo, se observa un comportamiento anómalo, ya que aparece un punto de inflexión en su comportamiento. Dicha progresión se justifica por el efecto que la temperatura genera sobre la estructura del cuarzo. El hecho de haber utilizado materias primas naturales, generalmente algo degradadas, en la generación de la composición del producto hace que la temperatura aplicada sobre las mismas genere recristalización del sistema y, por tanto, la intensidad de la difracción se incrementa debido a un ordenamiento del sistema. No hay mayor cantidad de cuarzo con la temperatura, sino un cuarzo más cristalino. Sin embargo, a partir de 1190°C la fase vítrea sí empieza a fundir los bordes de los cristales de cuarzo y se observa una degradación de éste.

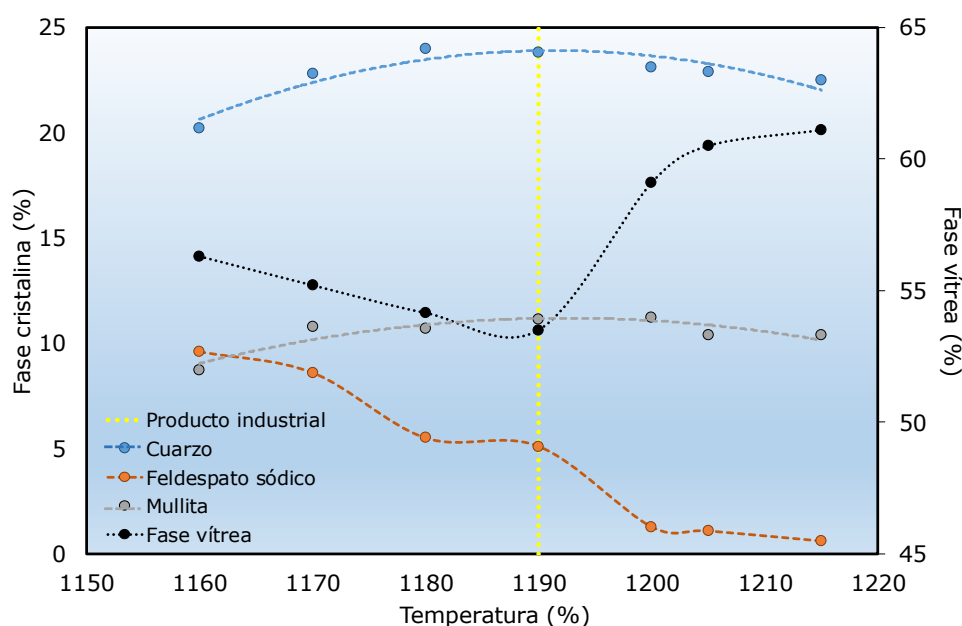


Figura 4 Evolución de las fases cristalinas y amorfa del gres porcelánico en función de la temperatura máxima de cocción

Respecto a la evolución de las fases cristalinas de composición de porosa de pasta blanca (Fig. 5) se ha de comentar que se observa una reducción progresiva del porcentaje de cuarzo a medida que se incrementa la temperatura máxima de cocción la cual progresa paralelamente con el incremento de anortita que se va formando con la temperatura. La fase vítrea se mantiene sin muchas variaciones debido a la cristalización de la anortita. La formación de anortita, característica de este tipo de composiciones, genera un efecto global sobre la microestructura paralizando la evolución de las fases cristalinas circundantes en el sistema y evitando la formación de fase vítrea del conjunto para mantener la porosidad.

En este caso, no se observó el efecto de recristalización del cuarzo, posiblemente debido a la fuerte influencia del crecimiento de anortita y reactividad del calcio en este tipo de composiciones.

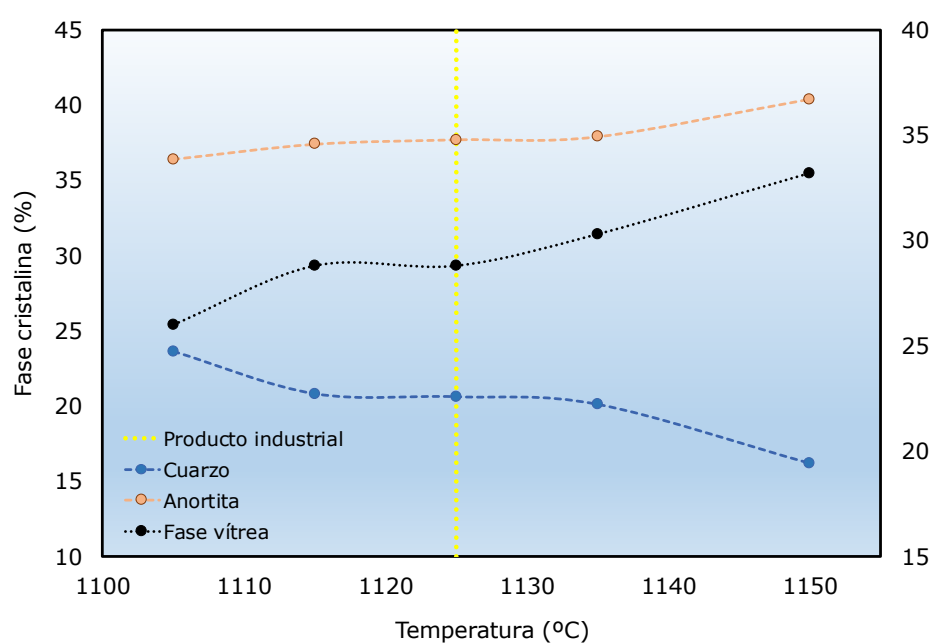


Figura 5 Evolución de las fases cristalinas y amorfa de la porosa de pasta blanca en función de la temperatura máxima de cocción

5. CONCLUSIONES

En esta investigación se ha llevado a cabo un **estudio del contenido de sílice cristalina en baldosas cerámicas** de diferentes procedencias, tanto nacional como internacional. Los resultados obtenidos muestran las tendencias del mercado respecto al porcentaje de sílice cristalina analizado, tanto en el gres porcelánico como en la porosa de pasta blanca. De acuerdo con las estadísticas, se observa que el producto de porosa de pasta blanca presenta un contenido de sílice mayoritariamente entorno al 16-20% mientras que en el gres porcelánico se observaron dos poblaciones principales: la primera entre 10-15% y la segunda entre 21-25%. Éstos valores parecen corresponderse con las diferentes presentaciones de producto que existen en el mercado, las cuales se están dirigiendo cada vez más hacia la producción de grandes formatos y productos de bajo espesor favoreciendo, a su vez, la reducción en el contenido de sílice cristalina.

Respecto a la influencia de las **variables de proceso**, se ha observado que la **granulometría** de las materias primas seleccionadas es el parámetro que más afecta a la modificación del contenido de sílice cristalina, observándose variaciones de hasta un 4%. Respecto a la temperatura máxima, se determinaron pequeñas variaciones, pero en un rango de oscilación mucho más reducido del 2%, siempre teniendo en cuenta que se ha estudiado el rango de trabajo habitual.

La **temperatura de cocción** influye tanto en el porcentaje total de sílice cristalina remanente en la matriz, como en su cristalinidad, pudiendo incluso observarse un incremento del valor por efecto de recristalización con la temperatura.

Por otra parte, no hay posibilidad de minimizar o eliminar por completo la presencia de cuarzo en la matriz vítrea modificando las variables de proceso cuando la concentración de sílice cristalina es superior al 20%, a no ser que se reformule la composición base del producto.

La investigación realizada hasta el momento ha permitido obtener no sólo un conocimiento sobre la presencia de sílice cristalina en las baldosas cerámicas sino también un **protocolo de trabajo** para poder abordar la minimización de este componente en los productos finales.

6. AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido cofinanciado por el **IVACE** y por los Fondos **FEDER**, dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2021-2027 en la convocatoria de ayudas dirigidas a Centros Tecnológicos de la Comunidad Valenciana para proyectos de I+D en cooperación con empresas 2023-2024 (**IMDEEA/2023/81**).

Agradecer a la empresa **PORCELANOSA S.A.** por su participación en las pruebas industriales.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Carretero León, M.I., Pozo Rodríguez, M. Mineralogía aplicada, salud y medio ambiente. Madrid: Paraninfo, 2007. ISBN:978849732487
- [2] Exposición a la sílice cristalina respirable en materiales de construcción. INSST <https://www.insst.es/el-instituto-al-dia/exposicion-a-la-silice-cristalina-respirable-en-materiales-de-construccion-video>
- [3] Madera J., Menéndez P., Carballo M., Freijo J., Fernández E.M. Guía para el control de riesgo por exposición a sílice cristalina respirable. Instituto Nacional de Silicosis (2017) 183-203
- [4] ASCER. <https://portal.ascer.es/formacion-y-asesoramiento-en-prevencion-de-riesgos-laborales/#>
- [5] Zhou X. et al. XRD-based quantitative analysis of clay minerals using reference intensity ratios, mineral intensity factors, Rietveld, and full pattern summation methods: a critical review. *Solid Earth Sciences* (2018) 3, 16-29
- [6] Cline, J.P., Von Dreele, R.B., Winburn, R., Stephens, P.W., Filliben, J.J. Addressing the amorphous content issue in quantitative phase analysis: the certification of NIST standard reference material 676a. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* (2011) 67, 357–367. DOI: 10.2138/rmg.2012.74.5
- [7] Black, D.R., Mendenhall, M.H., Windover, D., Henins, A., Filliben, J.J., Cline, J.P. Certification of standard reference material 1878b respirable α -quartz, *Powder Diffraction* (2016) 3, 1-5. DOI: 10.1017/S0885715616000336
- [8] Black, D.R., Mendenhall, M.H., Whitfield, Cline, J.P. et al. Certification of standard reference material 1879b respirable cristobalite, *Powder Diffraction* (2018) 33, 1-7. DOI: 10.1017/S0885715618000465
- [9] UNE-EN 13925-1:2006 Ensayos no destructivos. Difracción de rayos X aplicada a materiales policristalinos y amorfos Parte 1: Principios generales