Utilización de técnicas acopladas de análisis térmico TG-DSC-QMS-FTIR en la caracterización de arcillas y composiciones cerámicas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas. Cuantificación de compuestos de carbono

M. P. GÓMEZ, M. F. GAZULLA, E. ZUMAQUERO, M. ORDUÑA

Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas.
Universitat Jaume I, Campus Riu Sec, Castellón. España.

En el presente estudio se ha desarrollado una metodología de trabajo para el análisis de emisiones gaseosas (EGA) en materias primas arcillosas y composiciones cerámicas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas mediante técnicas acopladas de análisis térmico (TG-DSC-QMS-FTIR). Se caracterizaron los distintos tipos de emisiones (CO_2 , CO, NO_x , F, SO_x) que se emiten durante un ciclo térmico hasta una temperatura máxima de 1200°C. Asimismo, se evaluó la posibilidad de la utilización de la técnica para la cuantificación de dichas emisiones. En concreto se ha realizado la cuantificación de emisiones de CO_2 procedentes de la presencia de carbono orgánico e inorgánico en materiales arcillosos. Se han validado las medidas con distintos materiales de referencia y se han comparado los resultados con los obtenidos con otras técnicas de análisis, tales como la termogravimetría (TG), calcimetría y coulombimetría.

La técnica de análisis térmico (TG-DSC-QMS-FTIR) es de utilidad en el estudio de emisiones a escala de laboratorio, presentando baja incertidumbre para la cuantificación de compuestos de carbono. Además, la técnica es útil para la determinación del origen mineralógico de los elementos presentes en las emisiones.

Palabras clave: Emisiones gaseosas, Arcillas, Análisis térmico, Dióxido de Carbono, Carbono orgánico, Carbonatos.

Use of coupled TG-DSC-QMS-FTIR thermal analysis techniques in characterizing clays and ceramic compositions used in ceramic tile manufacture. Quantification of carbon compounds

In this study, a work methodology has been developed for evolved gas analysis (EGA) in clay raw materials and ceramic compositions used in ceramic tile manufacture using coupled thermal analysis techniques (TG-DSC-QMS-FTIR). The different types of gases (CO_2 , CO, NO_x , F, SO_x) evolving from these raw materials during a thermal cycle up to a peak temperature of 1200°C were characterised. The possibility of using this calorimeter for the quantification of the CO_2 gases evolving from the organic and inorganic carbon (carbonates) present in the studied clay materials was also evaluated. The measurements were validated with different reference materials, and the results were compared with those obtained with other analysis techniques, such as thermogravimetry (TG), calcimetry, and coulometry.

The thermal analysis technique (TG-DSC-QMS-FTIR) is a suitable technique for analysing evolved gases with low uncertainties for carbon compounds quantification. Furthermore, the methodology allows the mineralogical origin identification of the elements present in the evolved gases.

Keywords: Evolved gases, Clays, Thermal analysis, Carbon dioxide, Organic carbon, Carbonates

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Las composiciones cerámicas utilizadas para la fabricación de baldosas cerámicas (1), suelen estar compuestas mayoritariamente por arcillas de distinta composición mineralógica (2-4), dependiendo del producto final que se pretenda fabricar (poroso o gresificado) y en algunos casos, se suelen adicionar otras materias primas fundentes tales como feldespatos (5).

El consumo de arcillas por este sector es elevado. Según datos del 2004, el consumo de arcillas de cocción roja en dicho sector fue de 10 millones de toneladas y de 2 millones de toneladas de arcillas de cocción blanca (6-7).

La manipulación y tratamiento térmico de dichas materias primas provoca una serie de emisiones atmosféricas, siendo estas emisiones de gran preocupación para la empresas, debido al elevado consumo de materias primas, la creciente sensibilización por los temas relacionados con la protección del medioambiente, así como la aprobación de una normativa cada vez más exigente en dicha materia.

Las principales sustancias presentes en la emisión de humos en chimeneas, durante la etapa de cocción de baldosas son: partículas en suspensión (PS), Flúor (F), Cloro (Cl), óxidos de nitrógeno (NO_x), dióxido de azufre (SO_2), monóxido de

carbono (CO) y dióxido de carbono (CO₂) (8-9). La reducción de las emisiones se puede alcanzar interviniendo en el ciclo productivo, ya sea modificándolo o sustituyendo materias primas, o bien instalando sistemas de depuración (10).

Existen diversos trabajos que han abordado esta problemática, sobre todo en el sector de cerámicas estructurales, poniendo especial atención a las emisiones de flúor, cloro y azufre (11-14), la relación con la mineralogía de las arcillas (15-18) y sus mecanismos de emisión y control (19-22).

No obstante, los estudios de emisiones a escala de laboratorio, requieren costosos trabajos de análisis y se obtienen resultados de forma discontinua (18-19) (23-26), por lo que sería de gran utilidad el disponer de una técnica que permitiera monitorizar y cuantificar en continuo las emisiones a escala de laboratorio, pudiendo controlar variables tales como la atmósfera, la temperatura de cocción, así como la velocidad de calentamiento. En este sentido, se propone la utilización de técnicas acopladas de análisis térmico para la caracterización de estas emisiones. Además, de forma indirecta se pueden identificar los minerales de las arcillas responsables de dichas emisiones, en especial cuando estos minerales debido a su baja proporción no se detectan con facilidad por difracción de rayos X.

En los últimos años, para el estudio de la emisión de volátiles procedentes del tratamiento térmico de materiales (EGA), se está implantando el uso de técnicas espectroscópicas tanto de detección de masas cuadrupolo (QMS), como de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) acopladas a equipos termogravimétricos con señales de ATD o DSC (27-33). Los volátiles emitidos en el tratamiento térmico de las muestras, son mediante el flujo de un gas inerte, llevados hacia un equipo de FTIR o QMS donde se detectan las señales de los distintos volátiles. En la figura 1 se muestra el esquema de funcionamiento del equipo TG-DSC-QMS-FTIR utilizado para la realización del trabajo.

Fig. 1- Esquema del equipo TG-DSC-QMS- FTIR.

1.2 Objetivo y desarrollo del trabajo

En el presente trabajo, se ha estudiado la utilidad de la técnica analítica (TG-DSC-QMS-FTIR) en el estudio de emisiones procedentes del tratamiento térmico de composiciones cerámicas y su posibilidad de correlación con los minerales presentes en las arcillas. Asimismo se ha evaluado la posibilidad de cuantificar dichas emisiones.

El trabajo de cuantificación se ha realizado sobre la emisión de CO₂, ya que los resultados obtenidos en la cuantificación de este gas pueden ser trazables al contenido de dicho elemento en el sólido. Es decir, con las condiciones térmicas adecuadas, el carbono presente en sus diferentes formas en las arcillas, se emite por completo a la temperatura máxima de 1200°C, cosa que no ocurre con otros volátiles.

El dióxido de carbono emitido durante la cocción de baldosas cerámicas, procedente del tratamiento térmico de composiciones de arcillas, tiene dos orígenes, por una parte, la presencia de materia orgánica (ácidos húmicos, así como el uso de aditivos orgánicos en el caso de composiciones cerámicas), origen de un defecto conocido como "corazón negro" (34,35) y, por otra parte, la presencia de carbonatos, responsables mayoritariamente de la porosidad del producto final.

La cuantificación de dióxido de carbono se ha realizado mediante la inyección al equipo de medida de volúmenes conocidos de CO₂ de elevada pureza. Se ha realizado la validación de las medidas mediante la utilización de materiales de referencia y comparando los resultados obtenidos con esta técnica con otros métodos. Estas técnicas han sido técnicas termogravimétricas (TG) en las que se cuantifican diferencias de peso durante un ciclo térmico, calcimetrías, en las que se cuantifica el gas desprendido cuando se adiciona un ácido fuerte sobre una muestra y culombimetrías, en las que se analiza el CO₂ producido en la combustión de una muestra por valoración en una celda culombimétrica (35).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Los materiales de referencia utilizados para la realización de las medidas fueron: GBW07402, GBW07403, GBW07404 y GBW03118 (Graphite Ore) de CMSI (China Metallurgical Standardization Research Institute (Beijing)), DOM-GYP-C de DOMTAR (Canadian Certified Reference Materials), Carbonato cálcico 99.995% de ALDRICH, el BCR-CRM 512 del IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements), el STSD-4 de CANMET (Canadian Certified Reference Materials

TABLA I. MATERIALES DE REFERENCIA UTILIZADOS PARA LLEVAR A CABO LA VALIDACIÓN DE LAS MEDIDAS

REFERENCIA	C orgánico (%C)	Carbono inorgánico (Carbonatos) (%CO ₂)	C total (%C)
GBW07402	0.49±0.07	(0.97) ¹	0.75±0.10
GBW07403	0.51±0.03	(0.13) ¹	0.55±0.05
GBW07404	0.62±0.08	(0.12) ¹	0.65±0.10
GBW03118	-----	3.60±0.11	2.91±0.12
DOM-GYP-C	-----	11.2±0.2	-----
Carbonato cálcico (ALDRICH) 99.995%	-----	44.0	(12.0) ¹
BCR-CRM -Nº 512	-----	46.8	(12.8) ¹
STSD-4	-----	-----	4.1

(¹) Los valores que aparecen entre paréntesis son valores no certificados

Project (CCRMP)). En la tabla I se detalla la composición de los materiales de referencia utilizados para llevar a cabo la validación de las medidas.

Además de los materiales de referencia certificados anteriormente detallados, se analizaron una serie de arcillas de cocción blanca (M1, M4), arcillas de cocción roja (M5-M7) y composiciones cerámicas de cocción blanca (M2, M3, M8) utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas. La composición mineralógica (36-37) de dichas muestras se incluye en la tabla II. La caracterización mineralógica se realizó con un didactómetro Theta-Theta modelo D8-Advance (30kV, 40 mA, CuK α y filtro de Ni), mediante la técnica de polvo al azar. Previamente al análisis las muestras fueron molturadas en un molino neumático de carburo de wolframio obteniendo como resultado un tamaño de partícula inferior a 20 micras. El porcentaje de flúor en todas las muestras objeto de estudio se encontraba entre 500 y 700ppm, el contenido en cloro entre 50 y 125ppm y el contenido en azufre entre 90 y 410ppm.

Para la realización de la calibración se utilizó dióxido de carbono de elevada pureza (99.995%) suministrado por la firma Carburos Metálicos (RT Dióxido de Carbono Ultrapuro X5S, 62727.

50ml/min, utilizando como gas de protección Helio, con un caudal de 25ml/min. La cantidad de muestra ensayada fue de aproximadamente de 1g, pesada con una precisión de 0.1 mg.

2.2.1.1 Medidas cualitativas de emisiones

Para la medida cualitativa, se registró en un espectrómetro de masas la señal de relación masa/carga (m/z) de 18, 20, 28, 30, 36, 44 y 64, las cuales corresponden a la relación masa/carga de los iones mayoritarios formados por los compuestos: agua, flúor, monóxido de carbono, compuestos de nitrógeno, cloro, dióxido de carbono y dióxido de azufre respectivamente. A su vez se realizó el estudio del tipo de emisiones mediante la técnica de espectrometría de infrarrojo. Este tipo de estudio es necesario para investigar la presencia de emisiones de ácido fluorhídrico, ya que en el espectrómetro de masas existe un solapamiento de la señal de ácido fluorhídrico con la del agua. En la ionización del agua se forma un 0.3% de la especie con m/z igual a 20, que coincide con la m/z del ácido fluorhídrico provocando una interferencia no despreciable debido a la baja emisión de flúor en comparación con la emisión de agua (38).

TABLA II. CUANTIFICACIÓN MEDIANTE MÉTODO DE RIETVELD DE LAS FASES CRISTALINAS IDENTIFICADAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS MUESTRAS.

Muestra	Cuarzo	Feldespatos	Illita/Micas	Clorita	Caolinita	Calcita	Dolomita	PPC (*) (1025±25°C)
M1	40±2	7±1	16±2	<1	37±2	<1	<1	6.0
M2	9±1	6±1	20±2	<1	36±2	<1	<1	10.9
M3	38±2	6±1	20±2	<1	36±2	<1	<1	6.2
M4	40±3	7±1	21±2	<1	32±2	<1	<1	9.1
M5	25±2	15±2	25±3	<1	25±2	2±1	<1	13.2
M6	32±3	7±1	14±2	<1	31±3	17±1	<1	14.0
M7	45±3	7±1	23±2	1±1	20±2	4±1	<1	6.8
M8	27±2	36±2	11±1	3±1	22±2	<1	<1	4.3

(*) Pérdida por calcinación

2.2 Técnicas experimentales, equipos y metodología.

A continuación se describen las técnicas, los equipos utilizados para cada una de las determinaciones realizadas, así como las condiciones de medida y la metodología seguida.

2.2.1 EGA (Análisis de gases emitidos en un TG-DSC-QMS-FTIR-Pulse TA)

Los ensayos realizados se llevaron a cabo utilizando un equipo TG-DSC de la firma Netzsch modelo STA 449 C JUPITER. El equipo dispone de un sistema de inyección de gas (Pulse TA® Netzsch) que permite llevar a cabo la inyección de una determinada cantidad de gas inerte para poder realizar cuantificaciones de gas emitido. Este equipo, que permite alcanzar temperaturas de trabajo de hasta 1400°C, está acoplado a un espectrómetro de masas cuadrupolo modelo QMS 403 Aëolos® y a un espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier modelo TGA-IR (BRUKER). En la figura 1 se muestra un esquema del equipo utilizado.

Mediante este equipo se ha llevado a cabo la determinación cualitativa de las emisiones de los distintos materiales objeto de estudio así como la cuantificación de CO₂ emitido.

Las condiciones de ensayo fueron: temperatura máxima 1200°C, velocidad de calentamiento 10°C/min, crisol de alúmina y atmósfera dinámica de aire con un caudal de

2.2.1.2 Cuantificación de CO₂

Se registró en el equipo de masas la intensidad de corriente $m/z = 44$ correspondiente a la señal de máxima intensidad para el CO₂. Para la determinación del carbono orgánico se integró el área por debajo de la temperatura de 500°C, para la de carbono inorgánico se integró el área entre 500 y 950°C y para el carbono total, se integró el área para todo el intervalo de temperaturas (25- 1200°C).

La calibración del equipo de detección de masas se llevó a cabo introduciendo una cantidad conocida de CO₂ y determinando la relación entre la cantidad inyectada de gas con el área total del pulso

Los volúmenes inyectados para la realización de las curvas de calibrado fueron 250 μ l, 500 μ l y 1 ml. Además, se analizó un patrón de carbonato cálcico realizando la inyección de un pulso de volumen perfectamente determinado antes y después de la emisión de CO₂. Esto permitió la obtención de una mayor precisión en la cuantificación de las medidas ya que se eliminaban variables de operación. En la figura 2 se muestra un ejemplo gráfico de esta metodología seguida, indicándose de color gris continuo, el área correspondiente al CO₂ emitido por el patrón, siendo las áreas punteadas, las correspondientes a distintos volúmenes de CO₂ inyectados.

Fig. 2- Inyección de pulsos antes y después de la emisión de CO_2 de una muestra.

2.2.2 Termogravimetría (TG)

El equipo utilizado para realizar las medidas de la pérdida de peso fue una termobalanza modelo TGA/SDTA 851E/160 de la firma METTLER TOLEDO. Las condiciones de ensayo fueron: 50 mg de cantidad de muestra pesada con una precisión de 0.1 mg, temperatura máxima 1200°C, velocidad de calentamiento 10°C/min, crisol de platino y atmósfera dinámica de aire o nitrógeno con un caudal de 50ml/min.

De esta forma se pretendía conocer la pérdida de peso debida a la combustión de materia orgánica y cuantificar las pérdidas de peso debidas a la posible descomposición de hidróxidos presentes en las muestras. Para ello, se registraron las pérdidas de peso correspondientes a los intervalos de temperatura entre 300 y 500°C con ambas atmósferas de reacción.

Para la cuantificación de carbono inorgánico se realizaron ensayos en atmósfera oxidante y se calcularon las pérdidas correspondientes a los intervalos de temperaturas entre 600 y 950°C.

2.2.3 Culombimetría

La determinación de carbono orgánico y el carbono total de las muestras, se llevó a cabo mediante culombimetría, con un analizador de carbono modelo CM-150 de la firma U.I.C. COULOMETRICS en atmósfera de oxígeno.

Para la realización del ensayo se tomó una porción de muestra, aproximadamente 0.2 g, pesada con una precisión de 0.1 mg. Posteriormente, se sometió dicha muestra a una temperatura de 500 °C para la determinación de carbono orgánico, y de 1050°C para la determinación de carbono total, en un horno con atmósfera de oxígeno (3L min^{-1}) y se midió el desprendimiento de CO_2 por culombimetría.

2.2.4 Calcimetría

La realización de las calcimetrías, para la determinación de carbono inorgánico, se llevó a cabo mediante un calcímetro Bernard.

Para llevar a cabo la cuantificación mediante calcimetría se introdujo una cantidad de muestra de aproximadamente 1 g, pesada con una precisión de 0.1g, en un calcímetro y se midió el volumen de CO_2 desprendido tras adicionar una disolución de ácido clorhídrico 1:1 en volumen. Para el

análisis de muestras con elevado contenido en carbonatos se realizaron diluciones de la muestra con cuarzo para aumentar la sensibilidad el método.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio cualitativo de las emisiones producidas durante el tratamiento térmico

En el análisis mediante TG-DSC-QMS-FTIR se observaba que las principales emisiones que presentaban las muestras eran: agua (procedente de la deshidratación y deshidroxilación de los minerales arcillosos), dióxido de carbono (procedente de la combustión de materia orgánica y descomposición de carbonatos), dióxido de azufre (procedente de la descomposición de sulfatos y sulfuros) y otros componentes minoritarios tales como cloro y flúor. Apenas se detectó la presencia de emisiones de monóxido de carbono ni de óxidos de nitrógeno, por lo que la presencia de estos compuestos en las emisiones durante la etapa de cocción de baldosas no debe tener su origen en las materias primas, sino en el combustible y en el proceso de combustión.

En la tabla III se muestran los resultados obtenidos para todas las muestras, donde se ha representado la intensidad de señal para cada una de las masas (m/z) seleccionadas mostrando además las temperaturas de los máximos de emisión.

Respecto a las emisiones de grupos hidroxilo, éstas tienen distintos orígenes, sin ser exhaustivos: proceden de la pérdida de humedad (25-125°C), agua ligada a minerales arcillosos tales como esmectitas (130-200°C), vermiculitas, (130, 175 y 540°C) y illitas (90°C), la descomposición de hidróxidos (300-400°C), la pérdida de agua de constitución de minerales arcillosos: la caolinita (560°C), dickita (700°C), vermiculita (810°C), esmectitas (600-700°C), los minerales tipo clorita (600°C y 800°C), illitas y micas (500-600°C y 800-900°C) (39-42).

Todas las muestras analizadas presentan minerales tipo caolíníficos confirmando los valores de la tabla II, siendo los de las muestras M1 y M8 (composiciones de cocción blanca) los que presentan temperaturas más altas de deshidroxilación. Las muestras con mayor porcentaje de hidróxidos, corresponden a arcillas de cocción roja (M6), probablemente debido a la presencia de hidróxido de hierro. La muestra M8 es aquella que presenta minerales tipo clorita que se deshidroxilan en dos etapas, el primer paso en torno a 600°C y el segundo paso a 830°C. Estos procesos de deshidroxilación se confirman con el análisis mineralógico de la muestra que presenta minerales tipo mica y clorita. La muestra M7 a pesar de que también presenta minerales tipo clorita, el porcentaje es tan bajo, que no se detecta la emisión a 800°C.

Con respecto a las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) tienen como origen la combustión de materia orgánica (300-500°C) y la descomposición de carbonatos (siderita (600°C), magnesita (650°C), dolomita (650 y 900°C) y calcita (900°C)). Las muestras M4 y M5 son aquellas que presentan una mayor concentración de carbono orgánico, siendo las M6 y M7 aquellas que presentan un mayor contenido en carbonatos. Cabe señalar que la descomposición de carbonatos se produce a temperaturas inferiores a las teóricas, probablemente debido a la presencia de elementos fundentes en las composiciones de cocción roja, tales como el hierro.

TABLA III. CARACTERIZACIÓN DE LAS EMISIONES MÁS IMPORTANTES ANALIZADAS EN LAS MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO (M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7 Y M8).

Tipo de emisión	Máximos de emisión(°C)	Gráfica comparativa
Agua (H₂O)	M8(119; 574; 639; 884) M7(244; 369; 544) M6(189; 460;544) M5(239; 359;465;539) M4(240; 365;464;540) M3(285; 414; 540) M2(189; 460;544) M1(164; 579)	
Dióxido de carbono (CO₂)	M8(329;574;674) M7(349;474;529; 704) M6(284;344;449; 789) M5(305;389;514;604; 870 (°)) M4(304;384;514; 864 (°)) M3(319;449;550; 844 (°)) M2(389;469) M1(334; 489; 709 (°))	
Dióxido de azufre (SO₂)	M8(1059) M7(1084 (°)) M6(1119 (°)) M5(484; 584; 769; 1089) M4(-----) M3(854; 1064) M2(489; 554; 754; 1059) M1(449; 584; 764; 1094)	
Flúor (ácido fluorhídrico HF)	M8(1150) M7(1050 (°)) M6(-----) M5(1050 (°)) M4(1109) M3(1104) M2(-----) M1(850 (°))	

Las emisiones de dióxido de azufre (SO₂) poseen dos orígenes, la descomposición de sulfuros (piritas FeS₂ (498°C), calcopirita CuFeS₂ (464 y 580°C), alabandita MnS (586 y 704 °C) entre otros) y la descomposición de sulfatos (férricos (700-760°C), de aluminio (870°C), potásico-cálcicos (882°C), magnésicos (950-1050°C) y cálcicos (1150-1200°C)). Son las muestras de arcilla M1, M2 y M5 aquellas que presentan sulfuros en su composición, siendo las arcillas y composiciones de cocción blanca (M1 y M2), las que presentan un mayor porcentaje de sulfuros. Las arcillas y composiciones M1, M2, M5 y M8 presentan máximos de emisión en torno a 1000°C , lo que puede ser indicativo de la presencia de sulfato magnésico, mientras que las arcillas de cocción roja M6 y M7, que son las que empiezan a emitir más tarde y en menor proporción, probablemente posean en su composición sulfato cálcico. Es importante tener en cuenta este tipo de descomposiciones, ya que pueden provocar defectos de fabricación. De estos resultados se puede extraer la utilidad de esta técnica en

el estudio de minerales de azufre ya que en este tipo de muestras, dada la baja proporción de estos minerales (<0.2%) no son detectadas con la técnica de difracción de rayos X de polvo al azar y se hace necesaria la realización de procesos de concentración de estas especies.

Por otra parte la emisión de flúor en las muestras es debida a la presencia de este anión en filosilicatos por la sustitución del anión flúor por grupos OH- siendo los minerales que presentan una mayor proporción de este anión los talcos y las micas (16), (22), (25), (26). En el caso de las arcillas y composiciones objeto de estudio la concentración de este anión se encuentra ente 500 y 700 ppm. Son las muestras M2 y M6 aquellas que presentan una menor emisión de flúor, en forma de ácido fluorhídrico y en el resto de muestras la emisión es continua a partir de los 1050°C. Son las arcillas y composiciones de cocción blanca (M1, M3, M4 y M8) aquellas que presentan máximos de emisión, es decir parecen emitir más pronto. Cabe señalar que este proceso está favorecido

por no presentar carbonatos en su composición. En algunos trabajos se ha demostrado la utilidad de la presencia de calcio en las composiciones para la reducción de emisiones de flúor a temperaturas de cocción inferiores a 1000°C (19-20).

3.2 Estudio cuantitativo del CO₂ emitido

3.2.1 Determinación de carbono orgánico

En las tablas IV y V se presentan los resultados obtenidos de la determinación de carbono orgánico en los materiales de referencia y en las muestras objeto de análisis mediante las distintas metodologías utilizadas. Como puede apreciarse, existe una buena concordancia entre los resultados obtenidos mediante culombimetría, TG-DSC-QMS-FTIR y los valores de referencia, mientras que las técnicas de pérdidas de peso son de escasa utilidad cuando se requiere elevada precisión (<15% de error) para la determinación de carbono orgánico en porcentajes inferiores a un 1%. Cabe destacar que la nueva técnica en estudio, TG-DSC-QMS-FTIR, proporciona buenos resultados analíticos.

3.2.2 Determinación de carbonatos

Para la determinación de carbonatos (expresados como % CO₂, tal y como se indica en los certificados de análisis de los materiales de referencia) se compararon las técnicas analíticas de TG, TG-DSC-QMS-FTIR y calcimetría. En la

TABLA VII. RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE CARBONATOS EN LAS MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO MEDIANTE LAS DISTINTAS METODOLOGÍAS UTILIZADAS

Referencia Muestra	% CO ₂ (Calcimetría)	% CO ₂ (TG)	%CO ₂ (TG-DSC-QMS-FTIR)
M1	<0.5	0.8±0.1	0.137±0.005
M2	<0.5	0.9±0.1	0.33±0.02
M3	<0.5	0.7±0.1	0.37±0.03
M4	<0.5	1.0±0.1	0.55±0.03
M5	1.1±0.5	1.6±0.1	0.71±0.03
M6	7.3±0.5	7.5±0.2	6.9±0.1
M7	1.7±0.5	1.8±0.1	1.31±0.04
M8	<0.5	0.32±0.05	0.28±0.02

TABLA VIII. RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE CARBONO TOTAL EN LOS MATERIALES DE REFERENCIA MEDIANTE LAS DISTINTAS METODOLOGÍAS UTILIZADAS

Material de referencia	% C certificado	% C (culombimetría)	%C (TG-DSC-QMS-FTIR)
GBW07402	0.75±0.10	0.75±0.11	0.76±0.12
GBW07403	0.55±0.05	0.57±0.06	0.52±0.07
GBW07404	0.65±0.10	0.71±0.12	0.62±0.13
GBW03118	3.89±0.12	3.92±0.18	3.86±0.15
STSD-4	4.1	4.0±0.2	4.0±0.1

TABLA IV. RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO EN MATERIALES DE REFERENCIA MEDIANTE LAS DISTINTAS METODOLOGÍAS UTILIZADAS

Material de referencia	% C de referencia	% C (Culombimetría)	% C (TG)	%C (TG-DSC-QMS-FTIR)
GBW 07402	0.49±0.07	0.59 ± 0.09 ⁽¹⁾	0.2±0.2	0.52±0.09 ⁽²⁾
GBW 07403	0.51±0.03	0.54 ± 0.04	0.7±0.2	0.49±0.05
GBW 07404	0.62±0.08	0.69±0.09 ⁽¹⁾	0.3±0.2	0.56±0.09 ⁽²⁾

(1) la desviación de las medidas fue de 0.01, la incertidumbre, calculada como suma de varianzas, viene determinada mayoritariamente por el error del patrón.

(2) la desviación de las medidas fue de 0.015, la incertidumbre viene determinada mayoritariamente por el error del patrón.

TABLA V. RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO (VALOR MEDIO Y DESVIACIÓN ESTÁNDAR) EN LAS MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO MEDIANTE LAS DIFERENTES METODOLOGÍAS UTILIZADAS

Referencia muestra	% C (Culombimetría)	% C (TG)	%C (TG-DSC-QMS-FTIR)
M1	0.055±0.004	0.04±0.03	0.061±0.007
M2	0.52±0.03	0.2±0.1	0.45±0.07
M3	0.24±0.02	0.08±0.04	0.26±0.07
M4	1.00±0.05	0.70±0.07	1.07±0.07
M5	2.17±0.08	1.0±0.1	2.02±0.07
M6	0.12±0.01	0.1±0.1	0.098±0.003
M7	0.068±0.005	0.1±0.1	0.077±0.004
M8	0.034±0.006	0.1±0.1	0.045±0.007

tabla VI se presentan los resultados obtenidos en el análisis de materiales de referencia, obteniéndose buenos resultados en todos los métodos y para todos los patrones, a excepción del patrón GBW03118 (Graphite Ore). Esto es debido a que, con el método TG y TG-DSC-QMS-FTIR se solapan las pérdidas y las emisiones de CO₂ producidas por el grafito y los carbonatos, por lo que no son métodos adecuados para la cuantificación de carbonatos en presencia de carbono grafito. En la tabla VII se presentan los resultados obtenidos para las muestras objeto de análisis. Se indican los valores medios y las incertidumbres de las medidas (43). Si el porcentaje de carbonatos en las muestras M5, M6 y M7 obtenida con la técnica TG-DSC-QMS-FTIR se expresan en forma de porcentaje de CaCO₃ se obtienen los valores de 1.6±0.1, 15.7±0.2 y 3.0±0.1 respectivamente.

TABLA VI. RESULTADOS OBTENIDOS EN LA VALIDACIÓN DE LA DETERMINACIÓN DE CARBONATOS MEDIANTE LAS DISTINTAS METODOLOGÍAS UTILIZADAS

Material de referencia	% CO ₂ referencia	% CO ₂ (TG)	% CO ₂ (calcimetría)	%CO ₂ (TG-DSC-QMS-FTIR)
GBW03118	3.60±0.11	6.2±0.5	3.0 ± 0.5	13.9±0.2
DOM-GYP-C	11.2±0.2	11.4±0.5	11 ± 1	11.2±0.3
Carbonato cálcico (ALDRICH) 99.995%	44.0	43.9±0.5	43±1	43.9±0.2
BCR-CRM -Nº 512	46.8	46.7±0.5	47±1	46.6±0.2

TABLA IX. RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE CARBONATOS EN LAS MUESTRAS OBJETO DE ESTUDIO MEDIANTE LAS DISTINTAS METODOLOGÍAS UTILIZADAS.

Referencia Muestra	% C (Culombimetría)	%C (TG-DSC-QMS-FTIR)
M1	0.087 ±0.005	0.085 ±0.005
M2	0.48±0.02	0.54±0.02
M3	0.37±0.04	0.36±0.03
M4	1.06±0.05	1.21±0.04
M5	2.13±0.09	2.21±0.07
M6	1.73±0.07	1.86±0.06
M7	0.44±0.02	0.43±0.03
M8	0.116±0.004	0.12±0.01

Estos valores tienen una buena correlación con los resultados mineralógicos previos y con los valores de calcimetría, que son 2.5 ± 0.9 , 17 ± 1 y 4 ± 1 , aunque los valores obtenidos con ésta última técnica proporciona valores ligeramente superiores.

3.2.3 Determinación de carbono total (carbono orgánico y carbono inorgánico (carbonatos y grafito))

Para la determinación de carbono total se compararon las técnicas analíticas de TG-DSC-QMS-FTIR y de culombimetría. En la tabla VIII se presentan los resultados obtenidos de la validación de las técnicas mediante el análisis de materiales de referencia, y como puede observarse se obtienen buenos resultados con ambos métodos, tanto para valores bajos como para valores altos de carbono total.

En la tabla IX se presentan los resultados obtenidos para las muestras objeto de estudio con las diferentes técnicas de análisis. Se indican los valores medios y las incertidumbres de las medidas, existiendo una buena correlación de los resultados obtenidos por ambas técnicas, tanto en la medida de las muestras con bajas concentraciones de carbono como en las que poseen valores más elevados. En la precisión de estos resultados no influye la forma en la que encuentra el carbono.

Los errores en las medidas se encuentran entre un 5 y 10%, incluso en valores inferiores al 0.5% de carbono total.

4. CONCLUSIONES

Se demuestra la utilidad de las técnicas acopladas de TG-DSC-QMS-FTIR como herramienta de estudio de emisiones gaseosas en arcillas y composiciones cerámicas para la fabricación de baldosas cerámicas y se comprueba que las emisiones mayoritarias en el tratamiento térmico de materiales arcillosos son las correspondientes a vapor de agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2) como mayoritarias, le sigue en cuantía la emisión de dióxido de azufre (SO_2), y por último, las emisiones de flúor (HF) y cloro (HCl) son minoritarias. Por tanto la presencia de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno que se detectan en los humos de chimeneas en fabricas, no parecen proceden de la descomposición de las materias primas, sino de los combustibles utilizados.

Además de la utilidad de la técnica para el estudio cualitativo de emisiones, se ha desarrollado una metodología para la cuantificación de éstas. En concreto se ha estudiado la cuantificación de CO_2 y se han validado las medidas con

materiales de referencia.

Respecto a la cuantificación de carbono orgánico, la técnica objeto de estudio presenta una precisión adecuada al igual que las técnicas culombimétricas (errores entre 5 y 10%), mientras que las técnicas gravimétricas no presentan la precisión requerida (inferior a un 15% de error), por lo que se desestima la utilización de estas últimas para la cuantificación del carbono orgánico en determinaciones que se requiera una baja incertidumbre.

La presencia de carbono grafito, que no es muy común en las arcillas utilizadas como materia prima en la industria cerámica, puede interferir en la determinación de carbonatos mediante esta técnica, ya que ambas especies de carbono emiten CO_2 en el mismo intervalo de temperaturas.

En la determinación de carbono total (carbono orgánico e inorgánico) mediante culombimetría y TG-DSC-QMS-FTIR se han obtenido buenos resultados con errores inferiores al 10% en todo el intervalo de concentraciones estudiado (0.1-2%) e independientemente de la forma en que éste se encuentre, por lo que ambos métodos se pueden utilizar para la determinación del carbono total.

Los buenos resultados obtenidos en la cuantificación de CO_2 mediante esta técnica, abre la posibilidad de extender este estudio a otro tipo de emisiones gaseosas tales como el SO_2 o el HF.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Barba et al. «Materias primas para la fabricación de baldosas cerámicas». Instituto de Tecnología Cerámica-AICE, Castellón (España) 1997.
2. G.W. Brindley, G. Brown. «Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification». Mineralogical Society, London (Reino Unido) 1984.
3. M.D. Ruiz Cruz. «Mineralogía y aplicaciones de las arcillas». Universidad de Málaga, Málaga (España) 2001.
4. J.D. Martín-Martín et al. «Caracterización litológica y mineralógica de los materiales permo-triásicos de Castellón utilizados como materia prima cerámica: la arcilla de Moró». Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 45 [4] 239-244 (2006).
5. J. García-Ten et al. «Nuevas composiciones de baldosas cerámicas con elevadas prestaciones». Cerám. Inf. 323, 59-69 (2005).
6. M. Regueiro. «Cerámica y vidrio en España». http://www.ucm.es/info/crismine/Ceramica_vidrio.pdf [Consulta: 2006-10-18].
7. E. Sánchez, J. García-Ten, M. Regueiro. «Materias para la industria cerámica española. Situación actual y perspectivas». Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 45 [1] 1-12 (2006).
8. E. Monfort, I. Celades, G. Mallol «Cuestiones sobre medio ambiente para un técnico del sector cerámico». Instituto de Tecnología Cerámica-AICE, Castellón (España) 1999.
9. «Manual de prevención de impactos ambientales en la industria de baldosas cerámicas». Generalitat Valenciana. Conselleria de Medi Ambient, Valencia (España) 2002.
10. G. Mallol et al. «Depuración de los gases de combustión en la Industria Cerámica». Instituto de Tecnología Cerámica, Castellón (España) 2001.
11. I. González, E. Galán, B. Fabbri. «Problemática de las emisiones de flúor, cloro y azufre durante la cocción de materiales de la industria ladrillera». Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., 37 [4] 307-313 (1998).
12. A. Reymer, J. de Jong. «Fluoride emission of ceramic products», pp. 1071-1076 en Third Euro-Ceramics. Vol 2, Properties of ceramics. Faenza Editrice Iberica, Castellón (España) 1993.
13. C. Palmonari, G. Timellini «Air pollution from the ceramic industry: control experiences in the Italian ceramic tile industry». Am. Ceram. Soc. Bull., 68 [8] 1464-1469 (1989).
14. D. A Brosnan, «HF Emissions in manufacturing traditional ceramics». Am. Ceram. Soc. Bull., 76 [2] 42-47 (1995).
15. J.L Robert et al. «Fluorine Micas: crystal-chemical control of the OH-F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites». Eur. J. Mineral, 5 [1] 7-18 (1993).
16. A. Newman, G. Brown. (Eds.) «Chemistry of clays and clay minerals». Longman Mineralogical Society, London (Reino Unido) 1987.
17. C. Weber, L. Pollard «The chemistry of clay minerals». Elsevier, Amsterdam (Holanda) 1973.

18. G. Dehne «Relationship between fluorine emission during firing of ceramic products and the firing temperature and composition of raw material». *App. Clay Sci.* 2, 1-9 (1987).
19. I. González, et al. «A proposal for reducing F and Cl emission in the brick industry using new formulations». *App. Clay Sci.* 22, 1-7 (2002).
20. J. García-Ten, et al. «Influence of calcite content on fluorine compound emissions during ceramic tile firing». *J. Ceram. Proc. Res.*, 7 [1] 75-82 (2006).
21. D.A Brosnan «Effect of firing schedule and process variables on hydrogen fluorine emissions from structural clay products» *J. Can. Ceram. Soc.* 66 [2] 152-154 (1997).
22. T. Dogeroglu, S. Dara. «Ceramic floor-tile fluoride emission factors». *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 81 [6] 50-52 (2002).
23. L. Heller-Kallai, et al. «Chemical and mass Spectrometry of volatiles derived from clays» *Am. Miner.* 73, 376-382 (1988).
24. B. Fabbri. «Flúor en las arcillas: contenidos y mecanismos de emisión». *Cerám. Inf.*, Especial Tecnargilla, 33-36 (1992).
25. M.F. Gazulla, et al. «Determinación de flúor en las arcillas utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas». *Téc. Cerám.* 243, 298-302 (1996).
26. EPA Method 13B «Determination of total fluorine emissions from stationary sources (Specific Ion Electrode)». 1991.
27. E. Kapsch, M. Hollering «Hyphenated techniques in thermal analysis». NETZSCH, Selb (Alemania) 2000.
28. E. Kaisesberger, et al. «A coupling of thermal analysis and gas analysis. Techniques and application ». NETZSCH, Selb (Alemania) 2001.
29. M. Maciejewski, et al. «Novel pulse thermal analysis method and its potential for investigating gas-solid reactions». *Thermochim. Acta*, 295 [1] 167-182 (1997).
30. P.K. Gallagher, M.E. Brown. «Handbook of thermal analysis and calorimetry. Volume 2. Applications to inorganic and miscellaneous materials», pp 174-176, 200-203. Elsevier, Amsterdam (Holanda) 2003.
31. D. J. Morgan. «Simultaneous DTA-EGA of minerals and natural mineral mixtures». *J. Therm. Anal. Calorim.* 12 [2] 245-263 (1977).
32. W. Xie, W.-P. Pan. «Thermal characterization of materials using evolved gas analysis». *J. Therm. Anal. Calorim.* 65 [3] 669-685 (2001).
33. M. Maciejewski, et al. «Monitoring of the gas phase composition: A prerequisite for unravelling the mechanism of decomposition of solids. Thermal decomposition of cobalt oxalate dehydrate». *J. Therm. Anal. Calorim.* 60 [3] 735-758 (2000).
34. A. Barba «Oxidación del "corazón negro" durante la cocción de piezas cerámicas. Influencia de la estructura del sólido y de su contenido en materia orgánica y óxidos de hierro sobre la cinética del proceso». Universidad de Valencia, Facultad de Químicas, Valencia (España) 1989. [Tesis doctoral]
35. M.F. Gazulla et al. «Determinación del contenido en materia orgánica en arcillas por coulombimetría», pp.229-232 en *La investigación de arcillas en geología, agricultura, medio ambiente y ciencia de materiales*. Ed. T. Sanfeliu, M.M. Jordán, Universidad Miguel Hernández, Elche (España) 2002.
36. R.A. Young «The Rietveld method». Oxford University Press, Oxford (Reino Unido) 1996.
37. L.S. Zevin, G. Kimmel, I. Mureinik. «Quantitative x-ray diffractometry». Springer, New York (1995).
38. Base de datos de una Especie por Peso Molecular [en línea]. NIST, [s.l.] (2005) <http://webbook.nist.gov/chemistry/mw-ser.html> [Consulta: 2006-10-25]
39. R.C. Mackenzie «The differential thermal investigation of clays». Mineralogical Society, London (Reino Unido) 1957.
40. D.N. Todor «Thermal analysis of minerals». Abacus Press, Tunbridge Wells (Reino Unido) 1976.
41. T. Hatakeyama, L. Zhenhai «Handbook of thermal analysis». John Wiley & sons, Chichester (Estados Unidos) 2000.
42. A. Klute «Methods of soil analysis. Part 1. Physical and mineralogical methods», pp151-183. 2nd ed. American society of Agronomy; Soil science society of America, Madison (Estados Unidos) 1986.
43. ISO/TAG 4-WG 3 1995. Guide to the expression of uncertainty in measurement

Recibido: 02.01.07

Aceptado: 28.08.07