

# Origen Geoquímico de las Impurezas en la Fracción PM<sub>10</sub> en las Emisiones de la Industria Cerámica

/ CELADES I. (1,\*), MONFORT E. (1), QUEROL X. (2), SANFELIX V. (1), ESCRIG A. (1), GOMEZ P. (1)

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

(2) Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua. CSIC. Barcelona (España)

## INTRODUCCIÓN.

La elevada concentración industrial del sector de baldosas cerámicas en la provincia de Castellón conlleva un impacto ambiental significativo sobre la calidad del aire de dicha zona. Como consecuencia de esta situación se ha redactado y aprobado un Plan de Mejora de la Calidad de Aire en la zona cerámica. Para su elaboración se han llevado a cabo numerosos estudios sobre la calidad de aire, observándose que los niveles de la fracción PM<sub>10</sub> es uno de los parámetros más críticos.

Por otro lado, también se ha observado que las concentraciones de determinados metales (Li, Sc, Co, Zn, As, Se, Rb, Zr, Cd, Cs, Ce, Tl y Pb) en la fracción PM<sub>10</sub> son más elevadas en la zona cerámica estudiada que en zonas urbanas de España, y que los niveles de algunos de estos metales son incluso más elevados en la zona de estudio que en otras zonas industriales.

Con el fin de completar la información obtenida en los estudios de calidad de aire citados anteriormente, se ha elaborado el presente trabajo que evalúa la contribución por parte de los focos canalizados de la industria de fabricación de baldosas cerámicas sobre la calidad del aire de la zona cerámica. Para ello se han caracterizado química y mineralógicamente las principales materias primas y la fracción PM<sub>10</sub> en las emisiones de los focos emisores significativos, con especial hincapié en siete elementos traza (Cd, Ni, As, Pb, Zr, Zn y Tl) considerados de interés ambiental, porque están regulados en la normativa o establecidos como valores meta u objetivo en el Plan de Mejora de la Calidad del Aire de la zona. El estudio de focos emisores incluye los dos procesos industriales con mayor implantación: fabricación de baldosas cerámicas y fabricación de fritas

cerámicas (vidrio especial que se utiliza para obtener los vidriados).

El conocimiento en detalle de estos aspectos es fundamental para poder identificar el origen de las partículas emitidas y su proceso de formación, detección de la necesidad de implantar sistemas de depuración, evaluación de rendimientos de las MTD's, interpretación de estudios epidemiológicos, elaboración de inventario de emisiones, etc.

## MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

El estudio se ha realizado sobre las principales materias primas utilizadas en la fabricación de baldosas, fritas y esmaltes cerámicos en la zona de Castellón. En total se han estudiado 63 materias primas individuales diferentes que corresponden a las siguientes materias primas genéricas: arcillas de coloración roja y blanca en cocido; caolines y talcos; feldespatos (sódicos, potásicos y mixtos), arenas feldespáticas, cuarzos y feldespatoideas (nefelina y espodumeno), carbonatos (calcio, magnesio, mixto, bario, litio), óxidos (aluminio, cinc, plomo, titanio, cerio y estaño), materias primas borácicas (colemanitas, ulexita, ácido bórico y bórax), zircones, nitratos (sódico y potásico), wollastonita y difosfato cálcico.

Para la caracterización química, las concentraciones de los elementos de interés en las soluciones resultantes de la digestión ácida de las muestras sólidas se analizan mediante Espectrometría Atómica de Emisión con Fuente de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-AES) para el análisis de elementos mayoritarios y mediante Espectrometría de Masas con Fuente de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) para el análisis

de elementos traza. Algunos elementos se analizaron por los dos métodos con el fin de validar los resultados obtenidos.

## RESULTADOS.

### Materias primas de origen natural.

En las arcillas, que son las materias primas de mayor consumo en el sector de fabricación de baldosas cerámicas, se observan cantidades variables de numerosos elementos como impurezas. Así, la relación de elementos que superan los 100 mg/kg en todas las arcillas incluye: hierro, titanio, zirconio, plomo, bario, litio, fósforo, azufre, vanadio, cromo, manganeso, rubidio, estroncio y cerio. Por otra parte de los siete elementos seleccionados como de interés ambiental, excepto el cadmio que no aparece en ninguna arcilla, y el talio que se detecta en muy bajas concentraciones (<5 mg/kg) en algunas arcillas, los restantes elementos están presentes en todas ellas en cantidades más o menos importantes.

En los feldespatos, la segunda materia prima por consumo, cuatro elementos superan el umbral de 100 mg/kg, concretamente el calcio, magnesio, hierro y titanio. Por otra parte, de los elementos contemplados en normativas, en todos ellos aparecen trazas de plomo, arsénico, cinc y circonio, y sólo en los feldespatos potásicos y en algunos mixtos se han llegado a detectar impurezas de talio.

De las restantes materias primas naturales en cuanto a las impurezas cabe destacar las importantes cantidades de arsénico que pueden contener algunos tipos de boratos, especialmente algunas colemanitas que pueden alcanzar cantidades del orden de 5000 mg/kg, y las ulexitas con concentraciones de arsénico en el rango de 100-500 mg/kg.

**palabras clave:** Emisiones canalizadas, Material particulado, PM<sub>10</sub>, Caracterización química.

**key words:** Channeled emissions, Particulate matter, PM<sub>10</sub>, Chemical characterization.

### Materias primas sintéticas

En el caso de las materias primas sintéticas, como alúminas, algunos carbonatos (como el de magnesio), los óxidos considerados en el presente trabajo, las materias primas borácicas sintéticas (bórax y ácido bórico) y los nitratos, presentan como impurezas elementos muy variables, cuya presencia y concentración va a depender del proceso de obtención y de las materias primas originales que se utilicen. De forma resumida se observa la presencia de impurezas de elementos alcalinos, alcalinotérreos y hierro, y desde el punto de vista ambiental destaca la presencia en la mayoría de arsénico, plomo, cinc y zirconio.

A continuación se comentan los resultados obtenidos para los siete elementos contemplados en las diferentes normativas:

**El plomo** se ha detectado como impureza en prácticamente todas las arcillas, feldespatos, caolines, así como en la wollastonita, en las materias primas borácicas (colemanita y ulexita), en los carbonatos de magnesio y sobre todo en el óxido de cinc a nivel de traza (< 50mg/kg), mientras que en el caso de un caolín de Francia y el óxido de cinc, las concentraciones son más elevadas, (100-500 mg/kg). Además de encontrarse el plomo como impureza en algunas de las materias primas, se utilizan óxidos de plomo (minio y litargirio) en algunas composiciones de fritas.

Se han encontrado impurezas de **níquel** fundamentalmente en materias primas de origen natural, concretamente en todas las arcillas, caolines, en algunos minerales borácicos (colemanita y ulexita), en la wollastonita y en los carbonatos cálcicos, potásicos y magnésico. En todos los materiales el contenido en este elemento es inferior a 100mg/kg a excepción de la magnesita donde la concentración es ligeramente superior (153mg/kg).

No se han detectado impurezas de **cadmio** en concentraciones significativas en ninguno de los materiales estudiados.

Se ha observado la presencia de trazas de **arsénico** (<100mg/kg), en un gran número de materias primas, entre las que se incluyen, arcillas, feldespatos, feldespatoïdes, wollastonita, algunos óxidos, en algunos carbonatos y caolines. Por otro lado, aparecen

cantidades significativas en la ulexita (aproximadamente 200 mg/kg) y sobre todo en algunos tipos de colemanitas, (hasta 5000 mg/kg.)

**El zirconio** se encuentra como impureza en una gran mayoría de las materias primas: arcillas, caolines, feldespatos, feldespatoïdes, arenas feldespáticas, cuarzos, carbonatos de calcio y magnesio, en algunos óxidos como el de cinc, cerio, titanio y plomo, así como en algunas materias primas borácicas (colemanita y ulexita) y en la wollastonita. Además el zirconio puede adicionarse como silicato para conferir blancura al producto (soportes y esmaltes).

**El cinc** se encuentra como impureza en todas las arcillas caolines, feldespatos, arenas feldespáticas, carbonato de magnesio sintético, óxidos de plomo (minio), en algún tipo de colemanitas, nitrato potásico, wollastonitas y fosfato dicálcico. En prácticamente todas ellas las concentraciones oscilan entre 10 y 250 mg/kg. En el caso de su uso como materia prima merece la pena mencionar que casi todas las fritas llevan en composición óxido de cinc, en porcentajes variables entre el 8 y el 12%.

Se detectan trazas de **talio** en algunas arcillas, en todas ellas con contenidos muy reducidos (<5 mg/kg), así como en los feldespatos potásicos y algunos mixtos. A pesar de tener unas concentraciones tan pequeñas, la elevada volatilidad de los compuestos de talio y el gran consumo de estas materias primas, puede convertir este elemento en significativo del sector o trazador, tal y como se ha visto en los estudios de calidad de aire desarrollados en distintas zonas cerámicas. En las materias primas de fritas se han observado trazas de talio únicamente en los dos óxidos de plomo sintéticos utilizados en el sector (minio y litargirio), de consumo minoritario.

### AGRADECIMIENTOS.

Este trabajo está financiado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología en el marco del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica con referencia REN2003-08916-C02-01.

### BIBLIOGRAFÍA.

Barba, A., Feliu, C., Garcia-Ten, F.J., Sanchez, E.J., Sanz, V., Beltrán, V. (2002): *Materias primas para la fabricación de soportes*

*baldosas cerámicas*. Castellón: Instituto de Tecnología Cerámica. (2ª ed). ISBN: 84-923176-6-3.

Fernandez Navarro, J.M. (1991): *El vidrio: constitución, fabricación y propiedades*. 2ª ed. Madrid: CSIC.

Minguillón, M.C., Monfort, E., Querol, X., Alastuey, A., Celades, I., Miró, J.V. (2009): *Effect of ceramic industrial particulate emission control on key components of ambient PM10*. *Journal of Environmental Management*, **90**, 2558–2567.

Querol, X., Minguillón, M.C., Alastuey, A., Monfort, E., Mantilla, E., Roig, A., Renau, A., Felis, C., Miró, J.V., Artinano, B. (2007): *Impact of the implementation of PM abatement technology on the ambient air levels of metals in a highly industrialised area*. *Atmospheric Environment*, **41**, 1026–1040

Santacatalina, M., Reche, C., Minguillón, M.C., Escrig, A., Sanfelix, V., Carratalà, A., Nicolas, J.F., Yubero, E.; Crespo, J., Alastuey, A., Monfort, E., Miró, J.V.; Querol, X. (2010): *Impact of fugitive emissions in ambient PM levels and composition: A case study in Southeast Spain*. *Science of the total environment*, **408**(21), 4999–5009.