

DISEÑO DE COMPOSICIONES HIPOCARBÓNICAS PARA AZULEJOS BASADAS EN TALCO

E. Sánchez¹, V. Sanz¹, J. Castellano¹, A. Sima¹, S. Caillet², C. Poilly³ y M. Azar²

**¹Instituto Universitario de Tecnología Cerámica (IUTC), Universitat Jaume I (UJI),
Castelló, España**

²IMERYS Talc Europe, Toulouse, Francia

³IMERYS Ceramics France, Aix sur Vienne, Francia

RESUMEN

La industria de baldosas cerámicas tiene ante sí un importante desafío relacionado con su completa descarbonización. Aunque la principal contribución a la generación de CO₂ proviene de la combustión del gas natural, existe una importante contribución del propio proceso, ya que la mayoría de las composiciones para la fabricación de revestimientos porosos se formulan con carbonato cálcico como aportador de óxido de calcio, dando lugar a una fuente adicional de CO₂ en el proceso de cocción. En consecuencia, el diseño de composiciones que reduzcan, o eventualmente, eliminen esta contribución es una cuestión estratégica para el futuro de la industria. Aunque han habido muchos intentos de sustituir el carbonato cálcico por otras materias primas, no resulta sencillo sustituirlo por razones técnicas y económicas.

En este trabajo se propone el diseño de composiciones porosas vidriadas que incorporen talco como materia prima aportadora de óxido de magnesio para sustituir gran parte del carbonato cálcico utilizado actualmente. Al mismo tiempo, para la eliminación total de esta materia prima, también se plantea el empleo de una pequeña cantidad de materia prima secundaria aportadora de óxido de calcio, como polvo de mármol o estériles de la explotación de diatomita. Las materias primas seleccionadas se caracterizaron en términos de composición química y mineralógica.

A partir de estas caracterizaciones, se diseñaron una serie de composiciones, utilizando las citadas materias primas, tratando de reproducir el comportamiento en el proceso y las propiedades finales de las piezas cerámicas obtenidas con una composición de referencia que contiene carbonato cálcico natural. Para evaluar este comportamiento, se reprodujeron, a nivel de laboratorio, las etapas de molienda, prensado y cocción, siguiendo procedimientos similares a los utilizados en la práctica industrial. Finalmente, con una composición seleccionada, se realizó una prueba piloto con el objetivo de acortar el ciclo de cocción, para lo cual se produjeron piezas vidriadas.

Los resultados obtenidos han demostrado que es posible la sustitución total del carbonato cálcico mediante la combinación de materias primas que aportan óxido de magnesio (talco) y la materia prima secundaria (polvo de mármol o estériles de diatomita). También se ha comprobado que la composición propuesta permite acelerar el proceso de cocción reduciendo considerablemente la etapa de descomposición del carbonato cálcico del ciclo de cocción, con la consiguiente disminución de los costes energéticos y de las emisiones de CO₂ asociadas al proceso de cocción.

1. INTRODUCCIÓN

La Unión Europea tiene como objetivo reducir sus emisiones de CO₂ en un 40% en 2030 con respecto a las de 1990, como meta temporal en el camino hacia la plena descarbonización de la economía europea en 2050. El objetivo de reducción de emisiones para la industria a la que pertenece el sector cerámico se sitúa en el 34-40% para 2030 y el 83-87% para 2050. En el sector cerámico, alcanzar el objetivo de reducción de emisiones de casi el 90% en 2050 requerirá combinar tecnologías endógenas y exógenas, lo que exigirá cambios radicales en el diseño de los productos, modificaciones de los procesos y las tecnologías, y cambios en las fuentes de energía disponibles.

Entre las medidas endógenas destaca la eliminación del carbonato cálcico en las composiciones de baldosas de pasta blanca, ya que esta materia prima, la cual aporta el calcio necesario para la fabricación del producto, es responsable de hasta el 30% de las emisiones totales de CO₂ de este tipo de baldosas. Por otro lado, la descomposición del carbonato cálcico, una reacción fuertemente endotérmica, requiere un importante aporte de energía térmica que, debido a la combustión de gas natural, supone un incremento de los costes energéticos y mayores emisiones de CO₂.

La alternativa al carbonato cálcico como proveedor de óxido de calcio no es sencilla, ni técnica ni económicamente, debido a su bajo precio. La descomposición del carbonato cálcico, a temperaturas entre 800-900 °C, proporciona una fuente de óxido de calcio que reacciona con la sílice y la alúmina procedentes de la deshidroxilación de los minerales arcillosos, dando lugar a las fases cristalinas deseadas de silicato cálcico y silicoaluminato, wollastonita y anortita, respectivamente, lo que conduce a piezas cerámicas con baja contracción durante la cocción y estables frente a la acción de la humedad una vez cocidas [1].

La alternativa directa al carbonato cálcico es la wollastonita natural, que proporciona la fase cristalina deseada sin emisiones. Numerosos estudios se han realizado sobre la sustitución del carbonato cálcico por wollastonita, demostrando, con los ajustes necesarios en la composición, que la sustitución es técnicamente viable [2,3]. Sin embargo, su excesivo precio lo convierte en una propuesta inviable en la actualidad.

Dada la muy limitada disponibilidad de alternativas al carbonato cálcico, otra línea de investigación de interés está relacionada con materias primas que aporten otro alcalinotérreo, como es el óxido de magnesio, con el mismo objetivo de desarrollar fases cristalinas durante la cocción sin emisiones de CO₂. Si se descarta la dolomita, por ser un carbonato doble de calcio y magnesio, una materia prima cerámica común que podría utilizarse es el talco.

Aunque el talco puede proporcionar óxido de magnesio tras la deshidroxilación en torno a los 1000 °C, la termodinámica indica que las fases cristalinas se desarrollan completamente a temperaturas que pueden incluso superar las temperaturas de cocción habituales de los azulejos [4]. Por este motivo, el uso más extendido del talco en la industria cerámica está relacionado con su incorporación, en baja proporción, en composiciones de gres porcelánico para disminuir la temperatura de cocción debido al efecto fundente del magnesio en la fase vítrea.

Por último, una línea de investigación que se está desarrollando enormemente en los últimos años, en el marco de la economía circular, está relacionada con el aprovechamiento de residuos de otras industrias, conocidos hoy como materias primas secundarias. En una reciente revisión, Zanelli et al. recopilan los principales residuos que se han investigado para uso en composiciones de baldosas cerámicas [5]. En el caso de la sustitución de carbonato cálcico, el documento describe algunos residuos ensayados, como los procedentes de la industria cementera o de las escorias de alto horno.

Un residuo utilizado como sustituto del carbonato cálcico es el polvo de mármol [6]. Durante la extracción, corte y tratamiento del mármol se produce una importante cantidad de polvo que, aunque también se utiliza como árido en construcción, es de gran interés para la industria cerámica por su composición (prácticamente constituida por carbonato cálcico). España es uno de los principales productores europeos de mármol, concentrándose la mayor parte de la producción en el sureste del país (Alicante, Murcia y Almería), de modo que existe una alta disponibilidad de este residuo.

Otro residuo que puede resultar interesante para uso como sustituto del carbonato cálcico procede de la extracción de tierra de diatomeas o diatomita. La diatomita es básicamente una mezcla de sílice amorfa y carbonato cálcico (creta) con múltiples aplicaciones como material de relleno o filtrante en numerosas industrias. En zonas de Albacete y Murcia existen grandes yacimientos que generan importantes cantidades de residuos que podrían ser utilizados en la industria cerámica, concretamente, para la sustitución total o parcial del carbonato cálcico. Se han realizado algunas investigaciones previas para transformar muestras minerales de diatomita en una materia prima rica en wollastonita para composiciones de azulejos [7], pero no se conoce ningún estudio en el que se haya abordado el posible uso directo de este estéril de diatomita en composiciones de azulejos.

Como consecuencia de lo anterior, este trabajo pretende utilizar el talco junto con residuos procedentes del mármol y de la minería de diatomita como posibles alternativas al carbonato cálcico en una composición estándar de azulejo. Se analizará el comportamiento de las alternativas propuestas en las diferentes etapas del proceso de fabricación y se caracterizarán de forma comparativa los productos obtenidos. Todo ello con el fin último de proponer alternativas para reducir las emisiones de CO₂ y el consumo energético de las actuales composiciones de azulejo.

2. EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES

A efectos comparativos, se formuló una composición de azulejo estándar de referencia. Esta composición estaba compuesta por una arcilla blanca plástica española tipo "ball clay" (BC), una arena feldespática (S) y una calcita comercial (CaC). Todos estos materiales se utilizan habitualmente en España para la fabricación de azulejos. Para las composiciones alternativas, por un lado, dos tipos de talco (T1) y (T2) con diferente pureza se seleccionaron como fuentes de magnesio. Por otro lado, se utilizaron polvo de mármol (M) y estériles de diatomita (D) como residuos con carbonato cálcico. El polvo de mármol está compuesto casi en su totalidad por carbonato cálcico con trazas de dolomita, mientras que los estériles de diatomita están formados por una mezcla de carbonato cálcico y sílice amorfa. Los materiales fueron suministrados por IMERYS, a excepción del polvo de mármol que se obtuvo del Centro Tecnológico del Mármol (CTM). En la tabla 1 se detallan sus análisis químicos.

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Otros	PPC
T1	46,8	8,0	1,6	31,5	1,6	0,3	0,2	0,5	9,5
T2	39,3	12,5	2,1	32,1	1,7	0,4	0,5	0,4	11,0
M	1,2	0,2	52,2	2,5	0,1	-	0,1	0,3	43,4
D	65,4	1,3	15,6	0,4	0,5	0,1	0,1	0,2	16,4

Tabla 1. Análisis químicos de las materias primas empleadas en las composiciones alternativas

2.2 DISEÑO, PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS COMPOSICIONES PROPUESTAS

La tabla 2 muestra las composiciones ensayadas junto con la composición estándar. Como puede observarse, se diseñaron dos series de composiciones a partir de la composición estándar (STD), con el objetivo de reducir o incluso eliminar el carbonato cálcico en su totalidad.

Materia prima	STD	Composiciones con Mg			Comp. con Ca/Mg	
		T1-15	T1-30	T1T2	MT	DT
Arcilla (BC)	50	50	41	41	36	30
Arena (S)	35	35	29	29	29	25
Calcita (CaC)	15	-	-	-	-	-
Talco 1 (T1)	-	15	30	15	30	15
Talco 2 (T2)	-	-	-	15	-	15
Polvo de mármol (M)	-	-	-	-	5	-
Diatomita (D)	-	-	-	-	-	15

Tabla 2. Serie de composiciones formuladas a partir de talco

En la primera serie, el carbonato de calcio se sustituyó completamente por materias primas que incorporaban únicamente magnesio como elemento alcalinotérreo (T1 y T2). Dado que la contribución molar en óxido de magnesio del talco es inferior a la del carbonato cálcico en calcio (0,12 moles de Mg frente a 0,15 moles de Ca por 100 g de producto), se propusieron dos composiciones, una con la misma proporción de materia prima con talco que la estándar en carbonato de calcio (15%) y otra con el doble (30%), a fin de comprobar más claramente el efecto de esta materia prima en el conjunto de la composición. También se preparó una última composición con una mezcla de dos tipos de talco (15% T1 y 15% T2). Las composiciones con talco se denominaron T1-15 y T1-30 en relación con el porcentaje que contenían. La composición con la mezcla se denominó T1T2.

En la segunda serie, se utilizaron materias primas conteniendo calcio y magnesio para reducir la cantidad de carbonato cálcico natural. Como se indica en la bibliografía relacionada con los productos ricos en calcio [8,9], una aportación del 5% de carbonato cálcico puede ser muy eficaz para reducir la expansión debida a la humedad y proporcionar estabilidad durante un largo tiempo de uso. El talco se utilizó de nuevo como materia prima aportadora de magnesio, mientras que el polvo de mármol y los estériles de diatomita se emplearon como materias primas secundarias aportadoras de calcio. En el caso de los estériles de diatomita (D), se introdujo un 15% para incorporar, aproximadamente, el equivalente al 5% de carbonato cálcico (véase la tabla 1). Las composiciones, denominadas MT y DT, se detallan en la tabla 2.

Las diferentes composiciones se prepararon a escala de laboratorio siguiendo la ruta de procesamiento habitual para materiales cerámicos con molienda vía húmeda, secado, prensado y cocción en horno eléctrico. La molienda se realizó en molinos planetarios con carga de bolas durante 25 min para obtener un residuo en tamiz de 63 μm inferior a 1 %. La suspensión se secó bajo lámparas de infrarrojos y se molturó en seco para obtener un polvo fino. Este polvo se humectó hasta obtener un contenido de agua del 5,5% en peso y se prensó a una presión de 250 kg/cm^2 . Las probetas cilíndricas, con un diámetro de 40 mm y un espesor en torno a 5 mm, se cocieron siguiendo un ciclo con una rampa de calentamiento rápido hasta 500 $^{\circ}\text{C}$, una rampa a 25 $^{\circ}\text{C/min}$ desde 500 $^{\circ}\text{C}$ hasta temperatura máxima y un tiempo de permanencia a temperatura máxima de 6 min. Las temperaturas de cocción fueron 1100 $^{\circ}\text{C}$ y 1150 $^{\circ}\text{C}$, tratando de cubrir el rango de trabajo habitual en la práctica industrial.

Las piezas cocidas en laboratorio se caracterizaron determinando la contracción lineal y la absorción de agua. La contracción lineal se calculó a partir de la diferencia entre los diámetros secos y cocidos de las probetas medidas con un pie de rey, definiendo este parámetro en base seca. La absorción de agua se determinó por el método del vacío según la norma ISO 10545-3:2018 a partir del peso ganado por las probetas después del ensayo.

En cuanto a la expansión por humedad, que es una característica que debe minimizarse en las piezas de azulejo cocido [10], ésta suele calcularse por medición directa de las dimensiones. Sin embargo, como el valor absoluto de la expansión es demasiado bajo, es preferible la determinación a partir del peso en aras de una mayor precisión. Así, la adsorción de humedad (MA_d) se obtuvo a partir de la ganancia de peso ($m_f - m_i$) de las probetas tras ser expuestas a un ciclo de autoclave con una presión de 10 kg/cm^2 durante 5 horas, siguiendo la ecuación (1). Las piezas se secaron en una estufa a 110 $^{\circ}\text{C}$ durante 20 minutos antes de determinar el peso al final del ensayo (m_f).

$$MA_d(\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 1000 \quad \text{Ec. (1)}$$

2.3 DESARROLLO DE UNA PRUEBA PILOTO

Una vez finalizada la fase de laboratorio, se llevó a cabo una prueba piloto con el objetivo de optimizar la etapa de cocción y comprobar la reducción del tiempo de ciclo que se podía conseguir a partir de composiciones con contenido reducido en carbonatos. Según la bibliografía [11], la sustitución de los carbonatos en las composiciones de azulejo poroso por otras materias primas que no presentan descomposición ni transformaciones endotérmicas, así como la reducción del tiempo de ciclo que ello supone, conlleva una reducción significativa del consumo específico de energía y de las emisiones de CO₂ de la fase de cocción. Para la prueba piloto, se prepararon baldosas cerámicas esmaltadas de pequeño tamaño a partir de una de las composiciones analizadas. Las piezas se prepararon mediante molienda en húmedo, secado por atomización, prensado, esmaltado y cocción en un horno de gas.

El dispositivo utilizado para la molienda en húmedo fue un molino de bolas de 50 cm de diámetro y 53 cm de longitud. La carga de material fue de 40 kg con 122 kg de bolas de alúmina a una velocidad de rotación de 47 rpm. El secado por atomización se realizó con un atomizador de Newtech. Éste tiene una potencia máxima de evaporación de 30 kg de agua/hora (mediante un quemador de gas) y permite obtener polvos atomizados con características muy similares a los obtenidos industrialmente. La tabla 3 muestra las principales variables utilizadas en las etapas de molienda y secado por atomización.

El prensado de las piezas se realizó con una prensa semi-industrial de Maer, obteniéndose un formato de 15x15 cm y un espesor de aproximadamente 7 mm. Las condiciones de prensado fueron una humedad del polvo de 5,5% en peso y una presión de 250 kg/cm². Las operaciones de engobado y esmaltado se realizaron en una línea de esmaltado industrial a partir de piezas secas mediante aplicaciones en cascada. Se utilizaron suspensiones industriales para las capas aplicadas con un gramaje de engobe de 400 g/m² y un gramaje de esmalte de 1250 g/m². Se utilizó un esmalte de acabado transparente y brillante. Por último, las cocciones se realizaron en condiciones industriales, siguiendo un ciclo para azulejo, y utilizando un horno piloto de Proying. Diferentes ciclos de cocción se realizaron a partir de un perfil estándar de una composición de azulejo que contiene carbonato a fin de acortar este ciclo estándar.

Condición	Valor
Contenido en sólidos de la barbotina (%)	68
Densidad de la barbotina (g/cm ³)	1,76
Viscosidad de la barbotina en copa Ford (s)	44
Residuo sobre tamiz de 63 µm (%)	2,0
Temperatura de entrada del gas en el atomizador (°C)	300
Temperatura de salida del gas en el atomizador (°C)	130
Velocidad de la bomba peristáltica (%)	40
Presión del aire en la boquilla de pulverización (bar)	2

Tabla 3. Resumen de las condiciones de molienda y secado por atomización utilizadas en la prueba piloto

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ANÁLISIS COMPARATIVO CON LA COMPOSICIÓN ESTÁNDAR DE LA SERIE DE COMPOSICIONES PROPUESTAS

La figura 1 representa en forma de histogramas la absorción de agua, la contracción de cocción y la adsorción de humedad a las dos temperaturas de ensayo para las composiciones alternativas ensayadas junto con la STD. Como puede observarse, todas las composiciones presentan, a cualquier temperatura, valores de porosidad muy superiores a 10%, lo que se corresponde con el grupo de azulejos porosos según la norma ISO 13006:2018.

En cuanto a la contracción lineal y su variación con la temperatura, se observa que, en todos los casos, los valores de contracción lineal superan a los presentados por la composición estándar. En general, este resultado es consecuencia de las fases cristalinas que cabría esperar que se desarrollaran en el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ en comparación con el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ [12]. Aunque estos diagramas de fases representan situaciones de equilibrio termodinámico, las cuales están bastante alejadas de las que tienen lugar en la práctica industrial, su información puede ser igualmente útil. Así, para una composición con 15% de carbonato cálcico, se esperaría un equilibrio de fases de 30% de mullita y 70% de anortita (silicoaluminato cálcico) a una temperatura de aproximadamente 1170 °C. Por otro lado, para una composición con 15% de talco, el equilibrio esperado daría lugar a 16% de mullita y 84% de cordierita (silicoaluminato de magnesio), aunque en teoría, esto ocurriría a temperaturas superiores a 1300 °C. En consecuencia, la formación de fases cristalinas que estabilizan las piezas con la temperatura (silicatos alcalinotérreos y silicoaluminatos) es mucho menos efectiva en el caso de composiciones que incorporan óxido de magnesio en lugar de óxido de calcio. Sin embargo, las contracciones para cualquiera de las composiciones propuestas son aceptables para azulejos, especialmente a temperaturas cercanas a los 1100 °C.

Analizando la adsorción de humedad, es bastante evidente que las composiciones con únicamente magnesio como elemento alcalinotérreo muestran valores demasiado elevados, aunque existe una pequeña diferencia en función del talco utilizado debido a la diferente refractariedad entre ellos. De hecho, las composiciones industriales para azulejos muestran valores que oscilan entre el 1‰ y el 3,5‰. Sin embargo, las adsorciones de humedad se reducen al introducir una pequeña cantidad de calcio. Esto se asocia a la formación de anortita en estas composiciones durante el proceso de cocción, cuya existencia ha sido confirmada por análisis de DRX. La presencia de anortita en la pieza, incluso en baja proporción, estabiliza/mineraliza los minerales metaestables para evitar su rehidratación y la creación de expansión por humedad [13]. Además, los resultados de la figura 1 también confirman la viabilidad técnica de utilizar residuos como fuentes de carbonato cálcico, polvo de mármol en el caso de la composición MT y estériles de diatomita en el caso de la composición DT. Así, las composiciones propuestas promueven la revalorización de residuos, siguiendo los principios de la economía circular, en particular la composición DT que incorpora un 30% de residuo.

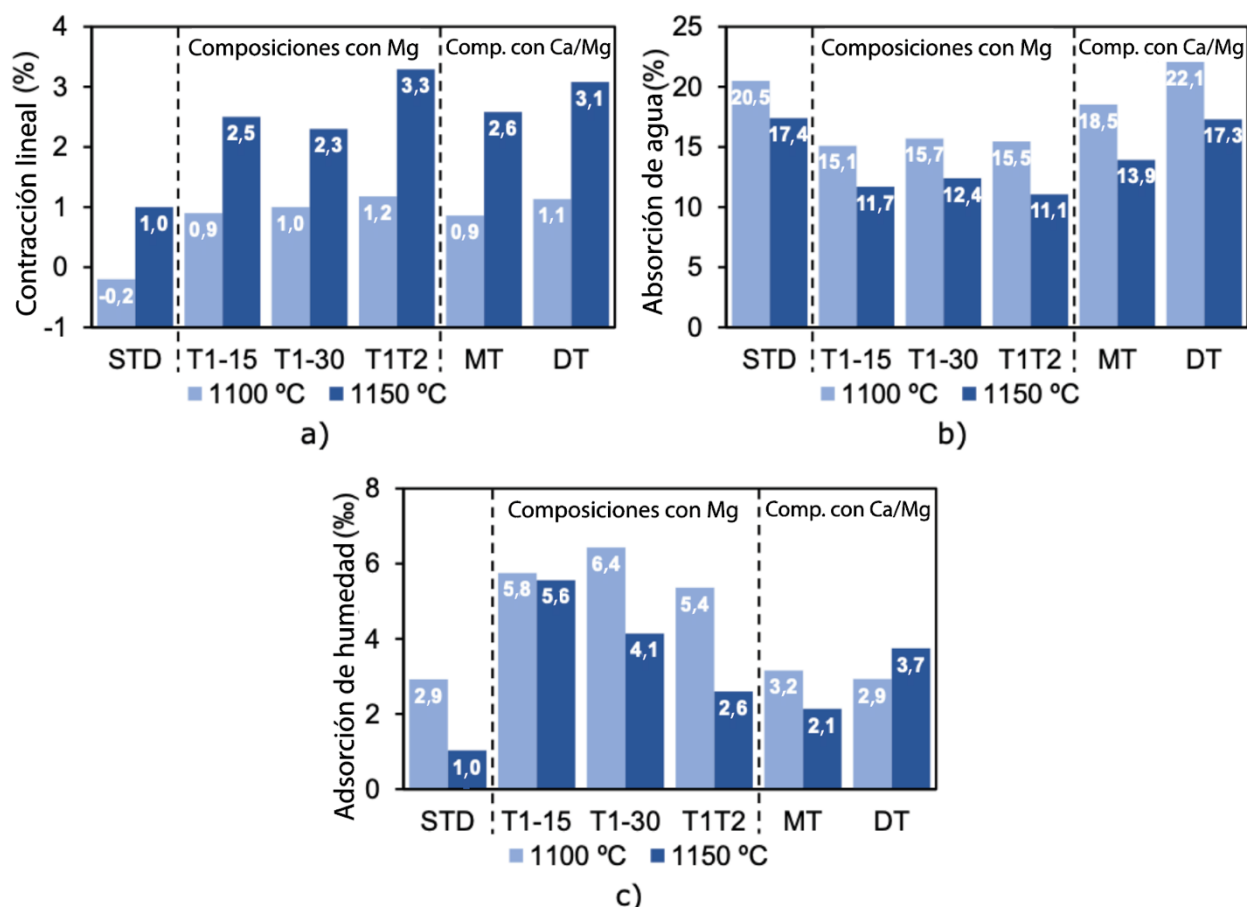


Figura 1. a) Contracción lineal, b) Absorción de agua y c) Adsorción de humedad a las temperaturas ensayadas para las dos series de composiciones junto con la STD

La figura 2 muestra una serie de gráficos para aclarar el efecto de la composición de las fases y de la absorción de agua (porosidad) sobre la adsorción de humedad. Para ello, se aumenta el rango de variación de la temperatura máxima de cocción y se modifica la composición en función del porcentaje de MgO.

La figura 2a presenta la adsorción de humedad en función de la porosidad para la composición STD (con CaCO_3), la composición T1T2 (con Mg) y la composición MT (con Ca y Mg). Como puede observarse, la adsorción de humedad disminuye a medida que se reduce la porosidad de la muestra y se forma una mayor cantidad de fases cristalinas, enstatita en el caso de las composiciones que contienen talco (como confirma el análisis por DRX) y anortita para las composiciones con carbonato cálcico. Además, la adsorción aumenta para la composición sin Ca y se demuestra el efecto del carbonato cálcico, incluso cuando la adición es pequeña (5%).

Para comprender la influencia de la composición, en la figura 2b se representa la adsorción de humedad en función de la cantidad de MgO (talco) cuando la muestra presenta una porosidad típica de los azulejos ($17 \pm 2\%$). Esta figura revela el efecto de los elementos alcalinotérreos sobre la adsorción. Así, un aumento de la cantidad de Mg disminuye la adsorción de humedad, aunque la variación es más pronunciada si la muestra contiene Ca, en forma de carbonato cálcico o polvo de mármol. Esto es consecuencia de la interacción entre Ca y Mg, que favorece una menor adsorción. De este modo, como se ha informado recientemente, el MgO desarrolla un efecto de mineralización en la cristalización de la anortita [12]. No obstante, esta hipótesis debe ser validada con más investigaciones.

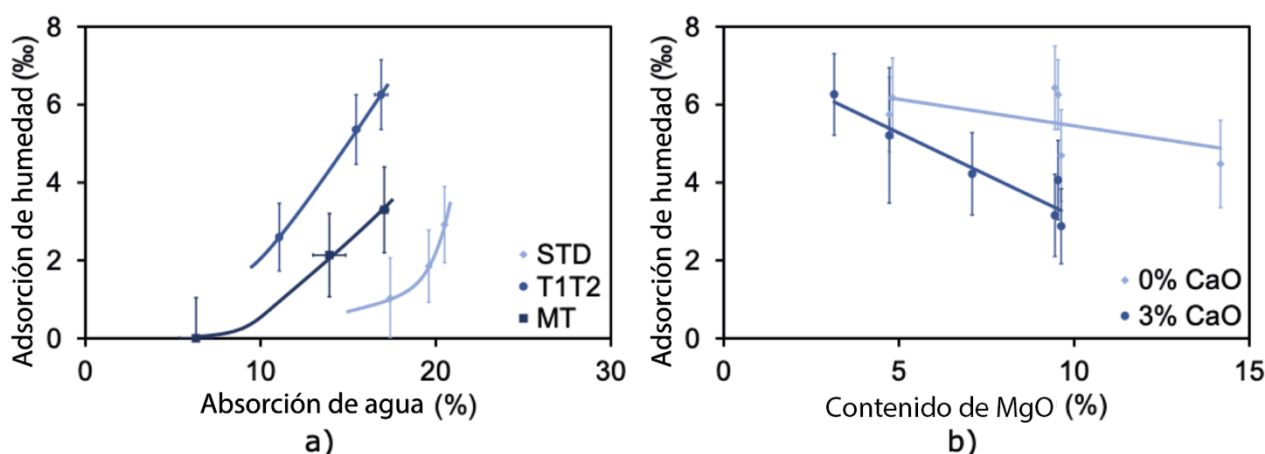


Figura 2. a) Adsorción de humedad frente a absorción de agua (porosidad) para composiciones con diferentes contenidos de Ca y Mg y b) Adsorción de humedad frente a contenido de MgO para composiciones con porosidad similar

3.2 DESARROLLO DE UNA PRUEBA PILOTO PARA LA OPTIMIZACIÓN DE LA COCCIÓN

A partir de los resultados obtenidos en el laboratorio, se seleccionó la composición MT para la prueba piloto de acuerdo con las condiciones descritas en el apartado 2.3. Esta composición presenta unas propiedades en cocido adecuadas, especialmente en lo que se refiere a adsorción de humedad.

El punto de partida fue el ciclo 1 de la figura 3, correspondiente a una curva de cocción estándar para azulejo, en la que, como puede observarse, existe un tramo importante, entre 800 °C y 900 °C, con una velocidad de calentamiento menor, destinada a la descomposición del carbonato cálcico (en algunos hornos industriales este tramo puede alcanzar hasta el 30% del ciclo total de cocción).

Otro ciclo, denominado ciclo 2, se diseñó eliminando el tramo de descomposición del carbonato cálcico mencionado anteriormente. En esta curva, además, se suavizó la velocidad de calentamiento en el tramo comprendido entre 900 °C y 1000 °C, dada la reacción de deshidroxilación que presenta el talco en ese intervalo de temperaturas [4]. Este perfil conduce a una reducción del tiempo de cocción de más de 10 minutos.

En cuanto al aspecto de los azulejos, fue aún mejor en las piezas cocidas según la curva 2 que en las piezas cocidas según la curva 1. A pesar de la reducción del tiempo de cocción, no se encontraron defectos apreciables en la superficie vidriada debidos a la descomposición de los carbonatos, lo que valida la propuesta presentada.

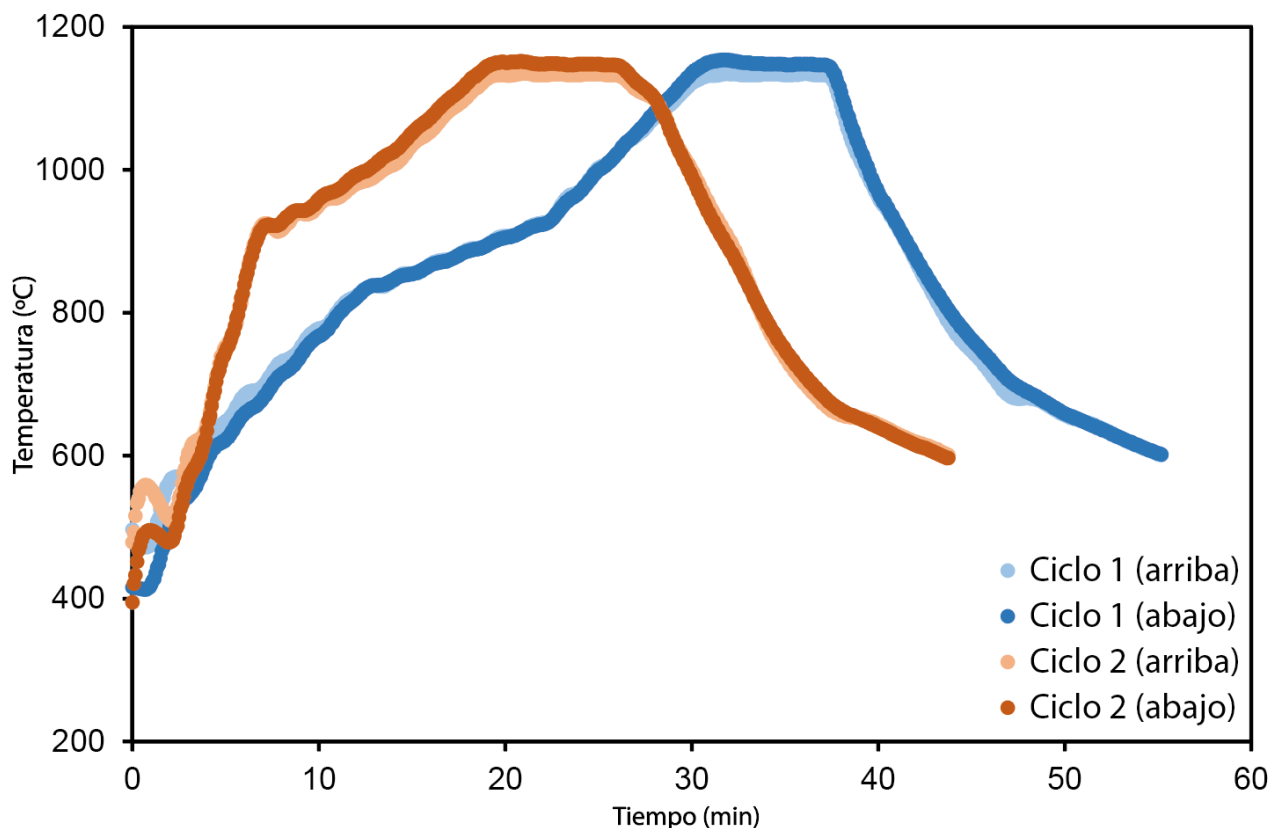


Figura 3. Ciclos de cocción realizados en la prueba piloto con la composición MT, diferenciando la temperatura en la zona superior e inferior

Siguiendo las soluciones propuestas, en la tabla 4 se resumen las reducciones de emisiones de CO₂ que se podrían conseguir, diferenciando la contribución debida al cambio de composición respecto a la composición STD de la conseguida a partir del ahorro de consumo energético al acortar el ciclo de cocción. Para ello, se debe considerar que la reducción del contenido en carbonato cálcico supone una reducción de CO₂ de 0,44 kg de CO₂ por kg de CaCO₃ y el acortamiento del ciclo de cocción conlleva un menor consumo de gas y una reducción de emisiones de CO₂ a razón de 0,2 kg CO₂ por kWh. Además, se considera un consumo específico de gas en el ciclo de cocción de azulejos de color blanco igual a 885 kWh por tonelada de producto y un peso específico de 20 kg/m², de acuerdo con la bibliografía [14].

La tabla contempla varias posibilidades en función del contenido en carbonatos de la composición final y la reducción en el ciclo de cocción. El caso más favorable corresponde a una composición en la que el carbonato cálcico se elimina completamente y una reducción del ciclo similar a la de la prueba piloto se consigue (ahorro energético en torno a 17%). En el caso más desfavorable, la composición todavía contiene una pequeña cantidad de carbonato cálcico (5%) y la modificación del ciclo de cocción es más limitada (ahorro energético del 8%).

Como puede deducirse de los valores de la tabla 4, la reducción de las emisiones de CO₂ se consigue mediante la combinación de ambas medidas, la reducción del contenido en carbonatos y la reducción del tiempo de cocción, ninguna de las cuales es despreciable. Esto se debe al elevado consumo de energía durante la cocción de los azulejos, por lo que cualquier variación en el ciclo produce ahorros considerables de emisiones. La reducción total de emisiones estimada se sitúa entre 1 y 2 kg de CO₂ por m² de producto, dependiendo de la composición y de la curva de cocción.

Contenido en carbonatos (%)	Ahorro energético (%)	Reducción de las emisiones de CO ₂ (kg/m ²)		
		Material	Cocción	Total
0	8	1,32	0,28	1,60
0	17	1,32	0,60	1,92
5	8	0,88	0,28	1,16
5	17	0,88	0,60	1,48

Tabla 4. Ahorro de emisiones de CO₂ estimado en función del contenido de carbonato cálcico en la composición final y la reducción del ciclo de cocción aplicada

4. CONCLUSIONES

El objetivo de este trabajo fue eliminar el carbonato cálcico de una composición típica de azulejo. Para ello, se consideró la introducción de materias primas aportadoras de óxido de magnesio como el talco. La caracterización se basó en los aspectos clave de las composiciones de azulejo: su estabilidad con la temperatura de cocción durante el procesado (baja contracción de cocción y pequeña variación de este parámetro con la temperatura de cocción) y su estabilidad frente a la acción de la humedad una vez terminadas las piezas (baja adsorción por humedad).

Se ha comprobado que ninguna de las composiciones propuestas alcanza la elevada estabilidad dimensional asociada a la composición estándar con carbonato cálcico, como consecuencia de la mayor capacidad de formación de fases cristalinas del sistema SiO₂-Al₂O₃-CaO comparado con el sistema SiO₂-Al₂O₃-MgO. Además, los valores de adsorción de humedad obtenidos son superiores a los conseguidos con las composiciones con calcio. Para reducir la adsorción de humedad, se ha comprobado que la introducción de polvo de mármol o estériles de diatomita, las cuales son materias primas secundarias, resulta muy eficaz y añade ventajas adicionales a la composición.

Por este motivo, una prueba piloto se ha realizado con una de estas composiciones en piezas esmaltadas. Se ha comprobado que, con pequeños ajustes en el ciclo de cocción, es posible cocer piezas en ciclos considerablemente más cortos que los habitualmente utilizados en la industria con composiciones que incorporan carbonato cálcico, fundamentalmente debido a la eliminación del tramo de la curva de cocción con menor velocidad de calentamiento para la descomposición del carbonato cálcico. Esta importante reducción del ciclo de cocción se traduce en una significativa reducción del consumo de gas natural y de las emisiones de CO₂ asociadas a este combustible.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Yekta, B.E.; Alizadeh, P. "Effect of carbonates on wall tile bodies". American Ceramic Society Bulletin, 75 (1996) 84-86.
- [2] Dana, K.; Das, S.K. "Some studies on ceramic body compositions for wall and floor tiles". Transactions of the Indian Ceramic Society, 61 (2002) 83-86.
- [3] Barges, V.; Calomarde, F.; Orenga, A.; García-Ten, J.; Quereda, M.F.; Mezquita A. "Use of wollastonite in earthenware wall tile manufacture". XI Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y Pavimento Cerámico, QUALICER 2010, Castelló (España).
- [4] Liu, X.; Liu, X.; Hu, Y. "Investigation of the thermal decomposition of talc". Clays and Clay Minerals, 62 (2014) 137-144.
- [5] Zanelli, C.; Conte, S.; Molinari, C.; Soldati, R.; Dondi, M. "Waste recycling in ceramic tiles: a technological outlook". Resources, Conservation and Recycling, 168 (2021) 105289.
- [6] Castellano, J.; Sanz, V.; Cañas, E.; Sánchez, E. "Industry-scalable wall tile composition based on circular economy". Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 61 (2022) 374-382.
- [7] Regueiro, M.; García-Ten, J.; Alonso-Jiménez, A. "Synthesis of wollastonite from diatomite-rich marls and its potential ceramic uses", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 61 (2022) 585-594.
- [8] Lira, C.; Fredel, M.C.; da Silveira, M.D.M.; Alarcon, O.E. "Effect of carbonates on firing shrinkage and moisture expansion of porous ceramic tiles". V Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y Pavimento Cerámico, QUALICER 1998, Castelló (España).
- [9] P Dvořáková, P.; Kloužková, A.; Kohoutková, M.; Kolářová, M. "Moisture expansion of Ca-rich ceramic body". IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1050 (2021) 012004.
- [10] Sánchez, E.; García, J.; Sanz, V.; Ochandio, E. "Raw material selection criteria for the manufacturing of ceramic paving and tiling". I Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y Pavimento Cerámico, QUALICER 1990, Castelló (España).
- [11] Escrig, A.; García-Ten, J.; Mezquita, A.; Ferrer, S.; Cantavella, V.; Monfort, E. "Estimation of the influence of the ceramic composition on thermal energy consumption". XIV Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y Pavimento Cerámico, QUALICER 2016, Castelló (España).
- [12] Hosseiny, A.H.M.; Najafi, A.; Khalaj, G. "Investigation of CaO/MgO on the formation of Anorthite, Diopside, Wollastonite and Gehlenite phases in the fabrication of fast firing ceramic tiles". Construction and Building Materials, 394 (2023) 132022.
- [13] Segadães, A.M.; Carvalho, M.A.; Ferreira, H.C. "Using phase diagrams to deal with moisture expansion". Ceramics International, 29 (2003) 947-954.
- [14] Monfort, E.; Mezquita, A.; Granel, R.; Vaquer, E.; Escrig, A.; Miralles, A.; Zaera, V. "Análisis de consumos energéticos y emisiones de dióxido de carbono en la fabricación de baldosas cerámicas". Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 49 (2010) 303-310.