

# **DETERMINACIÓN DE CARBONO ORGÁNICO EN MATERIAS PRIMAS CERÁMICAS, EN PRESENCIA DE SIDERITA, COMO CONTROL DE LA APARICIÓN DE CORAZÓN NEGRO**

**Gazulla, M.F.; Gómez, C.M.; Rodrigo, M.; Orduña, M.**

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC).

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE).

Universitat Jaume I. Castellón. España.

## 1. INTRODUCCIÓN

En la fabricación de pavimento y revestimiento cerámicos, se utilizan arcillas que habitualmente contienen materia orgánica como impureza. Durante el proceso de cocción puede aparecer un núcleo oscuro en el interior de la pieza denominado "corazón negro", y está relacionado con la concentración de carbono orgánico ( $C_{org}$ ) presente en las composiciones utilizadas en la preparación de las piezas. La aparición de dicho núcleo negro, que viene favorecida por la utilización de ciclos de cocción cortos, por la fabricación de piezas de gran formato donde se aumenta la compactación, y con ello disminuye el coeficiente de difusión, etc., es considerada como un defecto, ya que puede provocar: una disminución de la resistencia mecánica del material en el caso de productos vitrificados, hinchamiento de las piezas, deformaciones piropásticas, alteraciones del tono del soporte y/o esmalte, etc. Por ello, una variable muy importante a considerar es la concentración de  $C_{org}$  presente en las materias primas utilizadas en la fabricación de las pastas cerámicas.

Las materias primas cerámicas generalmente contienen  $C_{org}$  a nivel de  $mg \cdot kg^{-1}$  (procedente de la materia orgánica y que puede provocar la aparición de corazón negro) y carbono inorgánico ( $C_{inorg}$ ) a nivel de porcentaje (presente en la siderita ( $FeCO_3$ ), calcita ( $CaCO_3$ ) y dolomita ( $CaMg(CO_3)_2$ ) principalmente). La presencia de siderita puede generar una importante interferencia en la determinación de  $C_{org}$  ya que la temperatura de descomposición de ésta difiere muy poco de la temperatura a la que debe ser sometido un material para analizar el  $C_{org}$ ; no ocurre lo mismo con la calcita y la dolomita, que presentan temperaturas de descomposición superiores.

En este trabajo se ha desarrollado un método para la determinación de  $C_{org}$  en materias primas y pastas cerámicas en presencia de siderita con objeto de utilizarlo como control en la aparición de corazón negro en piezas cerámicas. Para ello, se han estudiado las siguientes variables: el tipo de analizador elemental, la temperatura de trabajo, las interferencias generadas por la presencia de  $FeCO_3$  y la relación entre la concentración de carbono orgánico y la aparición de corazón negro.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el estudio se han seleccionado una serie de arcillas y pastas cerámicas para pavimento y revestimiento y los siguientes materiales de referencia: NCS DC 14038 Siderite, GBW 07401, GBW 07402, GBW 07403, GBW 07406 y GBW 07407.

Los equipos utilizados para la determinación de carbono han sido los analizadores elementales modelo RC-412, CS-200 y TruSpec CHNS todos ellos de la firma LECO.

El *analizador elemental de carbono modelo RC-412* de LECO, posee de un horno eléctrico que permite llevar a cabo la determinación de los diferentes tipos de carbono presentes en las muestras, ya que dispone de un programador que permite realizar rampas de temperatura. En la figura 1 se muestra un esquema de dicho equipo.

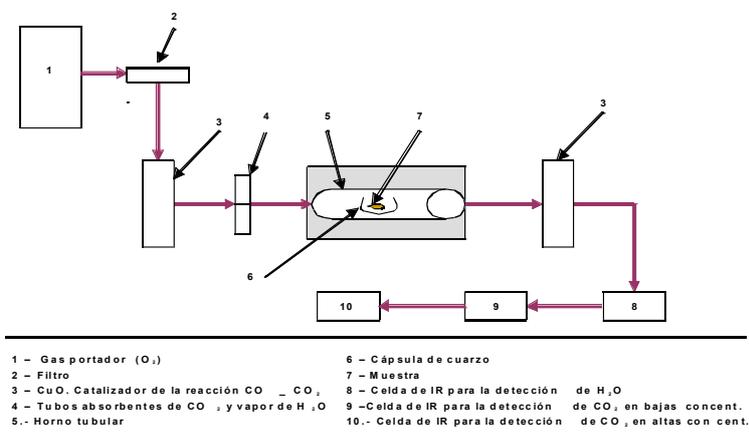


Figura 1. Esquema del analizador elemental RC-412 de LECO

El *analizador elemental de carbono modelo CS-200* de LECO, posee un horno de inducción, que alcanza temperaturas muy elevadas (alrededor de 2000°C), lo cual permite la determinación de carbono total presente en la muestra. En la figura 2 se muestra el esquema de funcionamiento de dicho equipo.

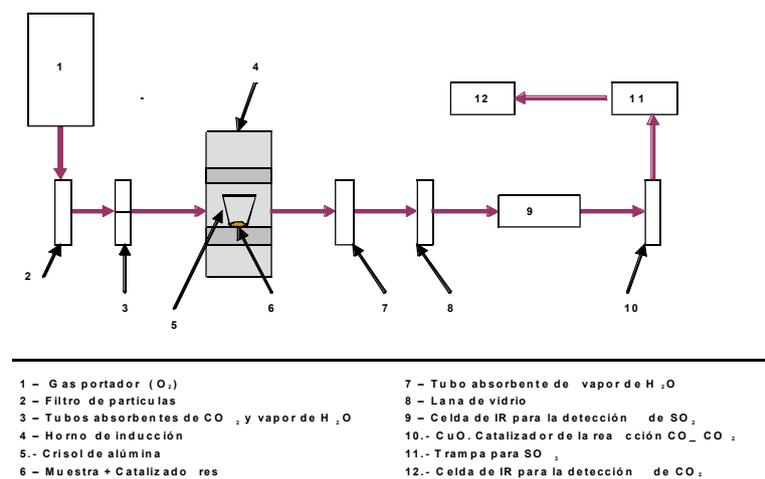


Figura 2. Esquema del analizador elemental CS-200 de LECO

El *analizador elemental modelo TruSpec CHNS* de LECO, posee un horno que dispone de un programador que permite trabajar a temperatura variable y, por lo tanto, al igual que el analizador RC-412, permite determinar tanto el C<sub>org</sub>, como el C<sub>inorg</sub>. En la figura 3 se muestra el esquema de dicho equipo.

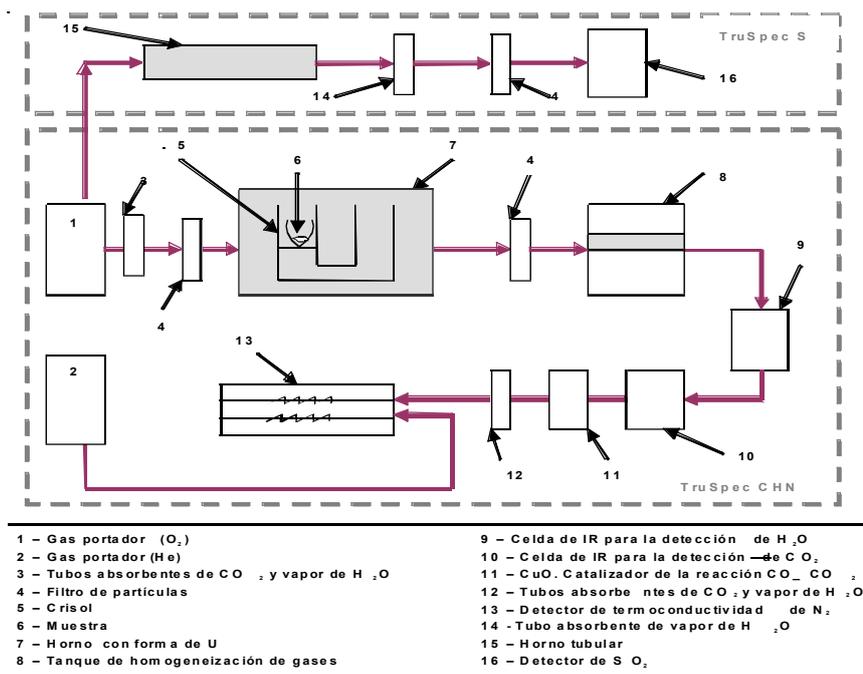


Figura 3. Esquema del analizador elemental TruSpec CHN de LECO

Con objeto de determinar el equipo más adecuado para llevar a cabo la determinación de C<sub>org</sub> se analizaron los materiales de referencia con el analizador RC-412 y con el TruSpec CHN a una temperatura de 500°C.

Para encontrar la temperatura óptima se ha trabajado a tres temperaturas: 490°C, 500°C y 540°C, analizando materiales de referencia, arcillas y mezclas de arcillas con siderita. Con ello, se ha determinado la temperatura a la que se obtiene una recuperación del analito del 100% y una interferencia mínima.

Para llevar a cabo el análisis de C<sub>org</sub>, cuando no se dispone de un equipo capaz de trabajar a temperaturas variables (horno eléctrico), sino de uno con horno de inducción, es necesario realizar un tratamiento previo de la muestra, con objeto de eliminar las interferencias que pudiera provocar el C<sub>inorg</sub> procedente de la siderita, calcita, dolomita, etc. en la medida del C<sub>org</sub>. Para ello, las muestras a analizar se sometieron a un tratamiento con HCl en diferentes condiciones y se determinó el carbono en un horno de inducción.

Para el estudio de la relación entre la concentración de C<sub>org</sub> y la formación de corazón negro en el proceso de cocción, se determinó el C<sub>org</sub> en tres arcillas y tres atomizados, y se hizo un estudio de la tendencia a la formación de corazón negro.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Equipo más adecuado para la determinación de $C_{org}$

En la tabla 1 se detallan los resultados obtenidos en la determinación de  $C_{org}$  en los materiales de referencia utilizando los dos analizadores elementales: RC-412 y TruSpec a una temperatura de 500°C. Los resultados obtenidos se han comparado con los valores recomendados mediante el test de Sutarno-Steger, calculando el parámetro  $z$ , de forma que si  $z < 2$ , el método es trazable.

Material de referencia	Valor conocido (% $C_{org}$ )	RC-412 (500°C)				TruSpec (500°C)			
		$X_{obtenido}$ (% $C_{org}$ )	$u$ (%)	$n$	$z$	$X_{obtenido}$ (% $C_{org}$ )	$u$ (%)	$n$	$z$
GBW 07401	1,80±0,16	1,81	0,03	10	0,06	1,82	0,02	10	0,13
GBW 07402	0,49 ± 0,07	0,51	0,02	27	0,29	0,49	0,01	10	0,00
GBW 07403	0,51 ± 0,03	0,52	0,02	10	0,33	0,51	0,01	10	0,00
GBW 07406	0,81±0,09	0,80	0,03	10	0,11	0,83	0,01	10	0,22
GBW 07407	0,64±0,07	0,65	0,03	10	0,14	0,67	0,01	10	0,43

Tabla 1. Resultados de la determinación de  $C_{org}$  en una serie de materiales de referencia de suelos mediante el analizador RC-412 y el analizador TruSpec

En los resultados obtenidos se observa que se han obtenido valores de  $z$  inferiores a 2 para todos los materiales analizados mediante los dos equipos, por lo que los valores obtenidos son aceptables. Pero cabe destacar que se han obtenido incertidumbres más bajas mediante la medida con el analizador TruSpec, por lo que este equipo es el óptimo.

#### 3.2. Optimización de la temperatura de trabajo

La temperatura de trabajo óptima obtenida fue de 490°C, pues trabajando a 490°C, 500°C y 540°C no se observaron diferencias apreciables y se evitaba la posible descomposición de la siderita.

#### 3.3. Efecto de la presencia de siderita en la determinación de $C_{org}$

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos en la determinación de  $C_{org}$  en tres muestras de arcilla a las que se ha añadido una concentración determinada de siderita. Además se detallan los resultados obtenidos en la determinación de carbono en las muestras, antes y después del tratamiento con HCl al 50%.

Muestra	% C <sub>org</sub> (490°C) (Horno eléctrico)		% C total (Horno de inducción)		
	Valor conocido	Valor obtenido	Valor conocido	Tratada con HCl	Valor obtenido
ARCILLA 1	0,35	0,35	2,15	No	2,18
ARCILLA 1 + 5% NCS Siderite	0,35	0,34	2,67	No	2,63
				Sí	0,36
ARCILLA 2	0,08	0,09	1,72	No	1,75
ARCILLA 2 + 5% NCS Siderite	0,08	0,08	2,24	No	2,26
				Sí	0,09
ARCILLA 3	0,12	0,11	0,92	No	0,90
ARCILLA 3 + 5% NCS Siderite	0,12	0,12	1,44	No	1,45
				Sí	0,12

Tabla 2: Resultados obtenidos en el estudio del efecto de la concentración de siderita en la determinación de C<sub>org</sub>

Los resultados obtenidos muestran que no se observan diferencias significativas entre los valores de C<sub>org</sub> de las muestras sin adición de siderita y con adición de siderita, lo cual confirma que a dicha temperatura, y con el equipo utilizado, no se produce interferencia en el análisis de C<sub>org</sub> por parte de la siderita. Además, el tratamiento con HCl es efectivo para eliminar los carbonatos presentes en las muestras analizadas, ya que los valores de carbono hallados coinciden con los valores de C<sub>org</sub> en las muestras tratadas con HCl. Por lo tanto, se puede decir que es posible determinar el carbono orgánico en un equipo con horno de inducción tratando la muestra con HCl al 50% para eliminar los carbonatos, aunque el límite de detección sería superior al de un equipo capaz de trabajar a temperatura programable a 490°C.

### 3.4. Relación entre la concentración de C<sub>org</sub> y la formación de corazón negro

En la tabla 3 y en la figura 4 se muestran los resultados de la determinación de C<sub>org</sub> en arcillas y atomizados, así como la tendencia a la formación de corazón negro.

Muestra	% C orgánico (490°C)
Arcilla A	0,32
Arcilla B	0,15
Arcilla C	0,03
Atomizado A	0,01
Atomizado B	0,05
Atomizado C	0,08

Tabla 3: Resultados obtenidos en la determinación de C<sub>org</sub> en arcillas y atomizados

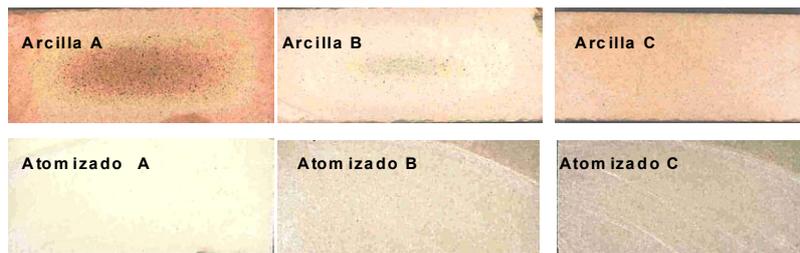


Figura 4. Tendencia a la formación de corazón negro de las arcillas A, B y C y de los atomizados A, B y C

De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede decir que las muestras en las que se aprecia claramente la formación de corazón negro son las arcillas A y B, que son las que presentan una concentración mayor de  $C_{org}$ . Además, existe una buena correlación entre los valores de  $C_{org}$  y la tendencia a la formación de corazón negro en las condiciones en las que se ha llevado a cabo el ensayo, aunque sólo se observa la presencia de corazón negro para valores de  $C_{org}$  superiores a 0,08%. Por lo que, el método de determinación de  $C_{org}$  es más sensible a la presencia de materia orgánica que el ensayo de formación de corazón negro, sin embargo, dicho ensayo reproduce las condiciones industriales, y por ello, proporciona valiosa información sobre el problema que puede generar la materia orgánica en un material, ya que las condiciones de procesado del material influyen de forma muy importante en la formación de corazón negro.

#### 4. CONCLUSIONES

Del estudio realizado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. El equipo óptimo para llevar a cabo el análisis de  $C_{org}$  sin necesidad de un tratamiento previo de la muestras es el analizador elemental TruSpec CHN.
2. La temperatura de descomposición adecuada para llevar a cabo la determinación de  $C_{org}$ , sin que se observe una interferencia de la siderita presente en las muestras, es de 490°C.
3. La determinación de  $C_{org}$  se puede llevar a cabo con un equipo que disponga de un horno de inducción, si se realiza un tratamiento previo de la muestra con HCl, y se eliminan completamente los carbonatos presentes en ésta.
4. Existe una correlación entre la concentración de carbono orgánico y la aparición de corazón negro, y se ha observado que el método de determinación de  $C_{org}$  es más sensible a la presencia de materia orgánica que el ensayo de formación de corazón negro. Sin embargo, únicamente el valor de  $C_{org}$ , no sería suficiente para predecir el comportamiento del material, ya que las condiciones de procesado del material influyen de forma muy importante sobre la tendencia a la formación de corazón negro.

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo ha sido financiado por el Instituto de la Mediana y Pequeña Industria Valenciana dentro del programa de Investigación, Desarrollo e Innovación, a través del proyecto IMIDIC 2009/2 y IMIDIC 2010/75 dentro del Plan de centros de servicios a empresas, Institutos Tecnológicos de REDIT, a través del Fondo Europeo de Desarrollo Regional de la Unión Europea.