

UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ
DEPARTAMENT DE QUÍMICA INORGÁNICA Y ORGÁNICA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÁNICA



**BORATOS Y FLUORUROS EN EL DISTRITO CERÁMICO DE
CASTELLÓN:
SEGUIMIENTO EN SUELOS Y EN UNA NUEVA PALETA CMYK
DE PIGMENTOS CERÁMICOS.**

TESIS DOCTORAL
NATALIA FAS ARGAMASILLA
2017

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Mi más sincero agradecimiento:

... al Dr. Guillermo Monrós Tomás, bajo cuya dirección se ha realizado esta tesis doctoral, por su dedicación e inestimable ayuda, sin la cual no hubiese sido posible la consecución de la misma...

... a todos mis compañeros que están o han estado trabajando durante todo este tiempo en el Área de Química Inorgánica, sin cuya ayuda este trabajo no sería una realidad, en especial a Roberto Galindo, Sara Cerro, Arnau Monrós y Carina Gargori por su gran apoyo y por todos esos buenos ratos que hemos pasado juntos...

... a la Universidad Jaume I por el apoyo económico recibido a través de una beca de máster, la cual me ha permitido realizar este trabajo...

... a mi familia, que siempre está pendiente de mi y con los que siempre puedo contar, esta tesis va dedicada a ellos, agradezco de todo corazón sus buenos consejos, su amor, cariño y comprensión...

ABREVIATURAS UTILIZADAS

CE: Cerámico.

CIE: Comisión Internacional de Iluminación (Comission International de l'Eclariage).

CL50: Concentración letal de una sustancia en forma gaseosa que ocasiona la muerte al 50% de la población tras una exposición de 4 horas.

DCMA: Asociación de fabricantes de colores secos (Dry Colours Manufactures Association).

DRX: Difracción de Rayos X.

EC50: Effective Concentration 50%.

EDX/EDXA: Análisis de rayos X por dispersión de energías.

EPA: Environmental Protection Agency.

LCA: Life Cycle Assessment..

rpm: Revoluciones por minuto.

SEM: Microscopía electrónica de barrido.

UTa: unidades de toxicidad aguda.

UV-Vis-NIR: Ultravioleta-visible-infrarrojo cercano.

VLA-ED: Valor límite ambiental de exposición diaria.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	Página 5
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. BORATOS Y FLUORUROS DESDE UNA PERSPECTIVA AMBIENTAL ASOCIADA A SUELOS	6
1.1.1. ANALISIS DE SUELOS Y TIPOS DE SUELOS: CARACTERÍSTICAS DEL SUELO COMO UNIDAD ECOLÓGICA	9
1.1.1.1. PARÁMETROS FÍSICOS	10
1.1.1.2. PARÁMETROS QUÍMICOS	13
1.1.2. LA INDUSTRIA CERÁMICA EN CASTELLÓN.	14
1.1.3. BORATOS Y CERÁMICA	15
1.1.4. FLUORUROS Y CERÁMICA	19
1.2. BORATOS Y FLUORUROS DESDE UNA PERSPECTIVA DE SÍNTESIS DE PIGMENTOS CERÁMICOS COMO AGENTES MINERALIZADORES.	27
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	45
CAPÍTULO 3. EXPERIMENTAL	47
3.1. SEGUIMIENTO DE BORATOS Y FLUORUROS.	49
3.1.1. TOMA DE MUESTRAS	49
3.1.2. PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS.	51
3.1.2.1. MEDIDA DE pH.	51
3.1.2.2. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD.	52
3.1.2.3. MEDIDA DE FLÚOR.	52
3.1.2.4. MEDIDA DE BORO	53
3.1.2.5. MEDIDAS DE SODIO.	54
3.1.2.6. MEDIDA DE NITRATOS.	54
3.1.2.7. MEDIDA DE LA DUREZA TOTAL (CALCIO+ MAGNESIO)	55

3.2. SEGUIMIENTO DE BORATOS Y FLUORUROS EN UNA NUEVA PALETA CMYK DE PIGMENTOS.	57
3.2.1. METODOS DE CARACTERIZACIÓN.	59
3.2.1.1. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR POR REFLECTANCIA DIFUSA.	59
3.2.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	62
3.2.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).	65
3.2.1.4. ANALISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS X (EDX)	68
3.2.1.5. MEDIDAS COLORIMÉTRICAS CIEL*a*b*.	70
3.2.1.6. BIOENSAYO DE TOXICIDAD SOBRE PHOTOBACTER PHSPHOREUM (ECOTOX).	74
3.2.3. FRITA UTILIZADA EN EL ESMALTADO.	76
CAPÍTULO 4. SEGUIMIENTO DE BORATOS Y FLUORUROS EN SUELOS DEL DISTRITO CERÁMICO DE CASTELLÓN	81
4. SEGUIMIENTO DE BORATOS Y FLUORUROS EN SUELOS DEL DISTRITO CERÁMICO DE CASTELLÓN.	83
4.1. EXPERIMENTAL	83
4.2. RESULTADOS Y DISCUSION.	85
4.2.1. PRESENCIA DE BORO.	86
4.2.1.1. BORO SOLUBLE.	86
4.2.1.2. BORO TOTAL.	87
4.2.1.3. BORO EN HOJAS DE CÍTRICOS	88
4.2.2. PRESENCIA DE FLÚOR	88
4.2.2.1. FLÚOR SOLUBLE	98
4.2.2.2. FLÚOR TOTAL	98
4.2.2.3. FLÚOR EN HOJAS DE CÍTRICOS	99
4.3. OTROS PARÁMETROS.	99

CAPÍTULO 5. BORATOS Y FLUORUROS	103
MINERALIZADORES EN UNA NUEVA PALETA CMYK DE PIGMENTOS CERÁMICOS.	
5.1. CIAN: CELSIANA DOPADA CON COBALTO	105
5.1.1 SÍNTESIS DE $(\text{Ba}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a 1000°C (3h)	106
5.1.2. CARACTERIZACIÓN	107
5.1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	108
5.1.3.1. ÁCIDO BÓRICO	108
5.1.3.2. PERBORATO SÓDICO $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	123
5.1.3.3. FLUORURO DE SODIO NaF	133
5.1.3.4. COMPLEJO 2% BaF_2 +8% MgF_2	143
5.2. MAGENTA: ARMALCOLITA DOPADA CON CROMO	155
5.2.1 SÍNTESIS DE $(\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{2,8}\text{Fe})(\text{MgFe})\text{O}_{10}$ a 1000°C (3h)	158
5.2.2. CARACTERIZACIÓN	159
5.2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	160
5.2.3.1. ÁCIDO BÓRICO	160
5.2.3.2. PERBORATO SÓDICO $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	174
5.2.3.3. FLUORURO DE SODIO NaF	184
5.2.3.4. COMPLEJO 2% BaF_2 +8% MgF_2	194
5.3. AMARILLO: GEIKIELITA DOPADA CON NÍQUEL	209
5.3.1. SÍNTESIS DE $(\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5})\text{TiO}_3$ a 1000°C (3h)	211
5.3.2. CARACTERIZACIÓN	212
5.3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	213
5.3.3.1. ÁCIDO BÓRICO	213
5.3.3.2. PERBORATO SÓDICO $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	225
5.3.3.3. FLUORURO DE SODIO NaF	238
5.3.3.4. COMPLEJO 2% BaF_2 +8% MgF_2	248
5.4. NEGRO: PEROVSKITA DE NEODIMIO MODIFICADA CON BORATOS Y FLUORUROS	261
5.4.1. SÍNTESIS DE CrNdO_3 a 1000°C (3h)	263
5.4.2. CARACTERIZACIÓN	263
5.4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	264
5.4.3.1. ÁCIDO BÓRICO	264

5.4.3.2. PERBORATO SÓDICO $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	277
5.4.3.3. FLUORURO DE SODIO NaF	291
5.4.3.4. COMPLEJO 2% BaF_2 +8% MgF_2	302
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES	319

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

*Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón:
seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de
pigmentos cerámicos.*

1. INTRODUCCIÓN.

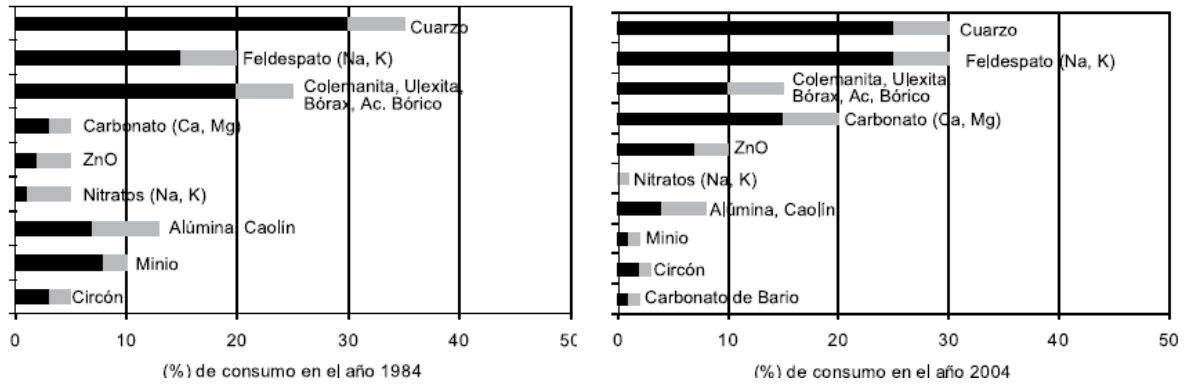
La provincia de Castellón alberga desde principios de siglo XX, uno de los mayores núcleos de producción cerámica de España, concentrándose en Castellón más del 93% del total de la industria azulejera española y estableciéndose como el principal motor económico de la provincia con la consiguiente concentración industrial. Paralelamente se desarrollan una serie de industrias complementarias de alto valor añadido muy relacionadas con el sector, como es el subsector de fritas, esmaltes y colores y de producción de polvo atomizado.

La producción cerámica de Castellón (del orden de los 490 millones de m² de baldosas vidriadas en 2016) comporta la utilización de gran cantidad de materias primas tales como arcillas, materias primas para fritas (cuarzo, wollastonita, carbonato de calcio, óxido de cinc, óxido de aluminio, carbonato de magnesio, ácido bórico, fluoruro de sodio...), y materias primas para pigmentos cerámicos en cantidades indicadas en la Tabla 1.1 (1) y como ha variado, en el caso de fritas desde 1984 a 2004 (2) en la Tabla 1.2.

Tabla 1.1. Materias primas para la cerámica española (1,2) en miles de toneladas año (2004)

Materia prima	Baldosas	Esmaltes	Vidrio	Refractarios	Ladrillos y tejas	Sanitarios	Vajilla	Total (kt)
Arenas, cuarzos	300	250	2200			50	11	2.811
Feldespatos	1.100	176	280			50	7	1.613
Areillas rojas	9.500	50			35.000			44.550
Areillas blancas	1.800	6				50	2	1.858
Caolín	130	120				50	19	319
Areilla/Chamota refractarias	280			180				460
Carbonato cálcico	140	70	50					260
Dolomita		55	500	75				630
Carbonato sódico			600					600
Circón	20	120		5				145
Carbonato potásico			60					60
Oxido de zinc		60						60
Comp. borácicos		80						80
Alúmina		9		70				79
Óxidos de plomo		17	5					22
Talco	25							25
Magnesita				80				80
Andalucita				20				20
Bauxita				80				80
Grafito				5				5
Carburo Silicio				3				3
TOTAL	13.295	1.013	3.695	518	35.000	200	39	53.760

Tabla 1.2. Variación en el consumo de materias primas de fritas desde 1984 a 2004 (2).



La utilización de estas materias primas de forma intensiva en el distrito cerámico de Castellón presenta diversas perspectivas de análisis. El interés del presente trabajo se centra en dos aspectos de este análisis: el seguimiento de la presencia de dos materias primas en los suelos del distrito cerámico como son los boratos y los fluoruros y por otro lado el interés y seguimiento de estos dos agentes químicos en la producción de una nueva paleta de pigmentos cerámicos.

1.1. BORATOS Y FLUORUROS DESDE UNA PERSPECTIVA AMBIENTAL ASOCIADA A SUELOS.

Mientras que la calidad ecológica del agua y del aire han estado reguladas y protegidas por numerosas Directivas de la Unión Europea y por Leyes y otras normas españolas de diverso rango, así como por acuerdos internacionales en el marco de distintas instituciones desde hace algunas décadas, en el caso de los suelos, a pesar de la evidente vulnerabilidad ecológica de los mismos, se ha carecido de una legislación similar a nivel estatal hasta la promulgación de la Ley 10/98, de 21 de abril, de Residuos, que estableció por primera vez con carácter básico el régimen jurídico de los suelos contaminados en España, y que ha sido derogado por la ley 22/2011 de 28 de julio en el Título V de la Ley denominado “Suelos Contaminados”, que comprende los artículos 33 y 24, y de los artículos 35 a 39 que regulan la responsabilidad administrativa y el régimen sancionador, y la aprobación, el 14 de enero de 2005, del Real Decreto 9/2005 por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos

contaminados, en el que se da cumplimiento a lo previsto en la citada ley, una vez consultadas las comunidades autónomas.

En ella se define "suelo contaminado" como *“todo aquel cuyas características físicas, químicas o biológicas han sido alteradas negativamente por la presencia de componentes de carácter peligroso de origen humano, en concentración tal que comporte un riesgo para la salud humana o el medio ambiente, de acuerdo con los criterios y estándares que se determinen por el Gobierno”*.

Los efectos de la contaminación sobre el suelo afectan a sus características y/o a sus funciones.

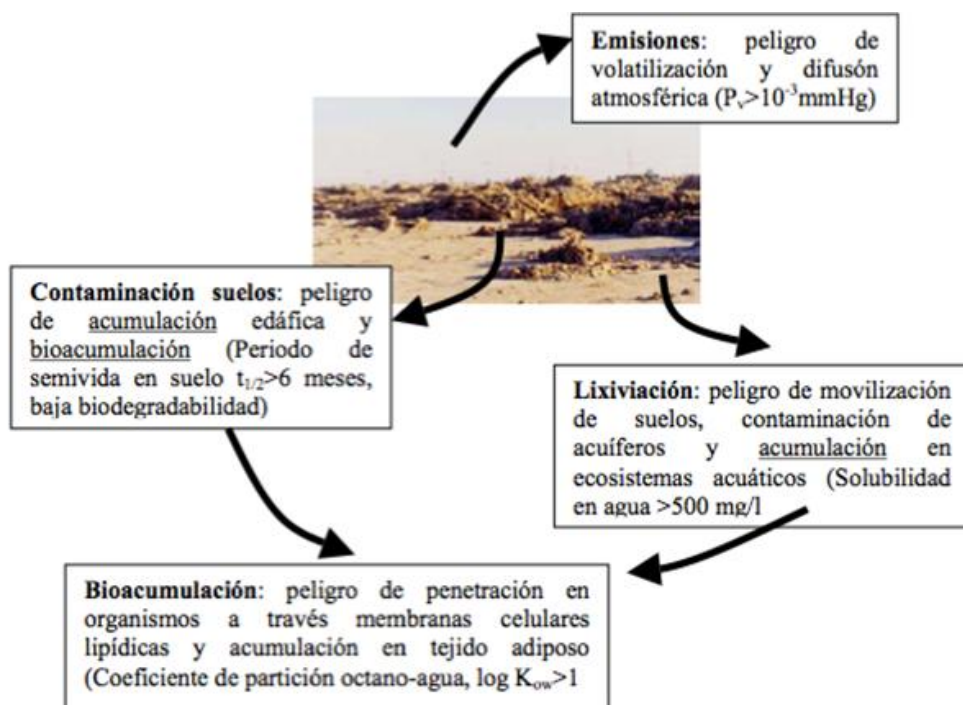
El concepto integrado de prevención y control de la contaminación que consagra la Directiva 96/61/CE (transpuesta por Ley 16/2002 de 1 de julio de Prevención y Control integrados de la Contaminación, BOE 2-7-2002) (IPPC) la cual se dicta de conformidad aprobando el R.D. 815/2013 de emisiones industriales y con el artículo 7.2 del R.D 117/2003 sobre limitación de emisiones de compuestos orgánicos volátiles obligando a un análisis completo e integrado de vertido a aguas residuales, emisiones al aire y generación de depósitos sólidos o residuos, de manera que se eviten sistemas de “transferencia de la contaminación” entre los tres medios en empresas que superan los umbrales de producción IPPC.

Desde una perspectiva integrada, en el momento en que se deposita un residuo en el suelo aparecen los siguientes mecanismos de transferencia de la contaminación desde el sólido al medio (Fig.1.1):

a) Emisiones: los residuos integrados por componentes volátiles o que degradan a gases (típicamente la fermentación de materia orgánica puede emitir entre otros: CO, CO₂, CH₄, Cl₃CH, SO₂, SH₂ en función de las condiciones de vertido tales como pH y concentración de oxígeno) provocando peligro de volatilización y de difusión atmosférica. Desde esta perspectiva resultan preocupantes aquellos sólidos con presión de vapor $P_v > 10^{-3}$ mmHg, y entre ellos los COVs (Compuestos Orgánicos Volátiles) regulados por la Directiva 1999/13/CE del Consejo de 11 de marzo de 1999 relativa a la limitación de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles debidas al uso de disolventes orgánicos.

b) Contaminación suelos: las sustancias persistentes o no biodegradables se mantienen largo tiempo en el suelo pudiendo generar peligro de acumulación edáfica y también de bioacumulación en la fauna y flora del suelo. Preocupan en este sentido los materiales de alta persistencia en el suelo, con periodo de semivida en suelo $t_{1/2} > 6$ meses, debido a su baja biodegradabilidad.

Figura 1.1: Mecanismos de transferencia desde un depósito de residuos (3).



c) Lixiviación: las sustancias solubles en aguas lixivian a través de los suelos y en el proceso de permeación pueden interaccionar con los componentes del suelo generando peligro de movilización de suelos (caso de Ca^{2+} o Al^{3+} por efecto de la lluvia ácida además de Mn y otros metales pesados), contaminación de acuíferos y acumulación en ecosistemas acuáticos. Desde esta perspectiva, un residuo puede ser problemático cuando su solubilidad en agua supera 500 mg/l. ya que su dispersión en el medio está garantizada (1)

1.1.1. ANALISIS DE SUELOS Y TIPOS DE SUELOS: CARACTERÍSTICAS DEL SUELO COMO UNIDAD ECOLÓGICA (4).

Desde el punto de vista químico el suelo es un sistema heterogéneo donde aparecen varias fases en equilibrio. Distinguimos tres niveles de actividad:

a) Nivel Mineral. Integrado por los minerales o fases cristalinas que básicamente son cuarzo, carbonatos (minerales calcáreos: calcita y dolomita), feldspatos (silicatos de aluminio e iones alcalinos y alcalinotérreos), micas, talco (silicato de magnesio) y apatita (ortofosfato de calcio).

Estos minerales son degradados por los agentes atmosféricos, organismos y el agua produciendo sustancias no cristalinas o amorfas como: sílice coloidal, arcillas, óxidos de hierro y aluminio y carbonatos de partícula muy fina (caliza activa) y fósforo orgánico.

b) Nivel del Complejo Coloidal. Se trata de las fases amorfas obtenidas por la degradación de los minerales y de las obtenidas por la degradación de la materia orgánica o humus. La arcilla mineral y el humus orgánico son los componentes fundamentales de este nivel al que también se le denomina complejo húmico-arcilloso.

Estas fases amorfas tienen capacidad de adsorción iónica, tanto en su superficie como en los estratos arcillosos (las arcillas están integradas por bandas o estratos de átomos entre los que hay espacios vacíos en los que se pueden colocar iones y moléculas que pueden interaccionar con los átomos de las arcillas modificando su naturaleza química).

Es en este sentido que podríamos decir que esta fase húmico- arcillosa es una disolución interna de materiales que pueden intercambiarse hacia la fase cristalina mineral (retrogradación) o dejarlos en disolución acuosa de la que los vegetales podrán recogerlos como alimentos (disolución).

c) Nivel disuelto. Son los materiales que quedan disueltos en el agua y que las plantas recogen a través de las raíces.

Así pues estos niveles están interrelacionados por dos equilibrios que controla la cantidad de

sales solubles (nutrientes minerales) accesibles a las plantas. Si los equilibrios son adecuados las plantas reciben un nivel de nutrientes suficiente, de lo contrario el suministro alimentario puede quedar colapsado. No es suficiente que el suelo tenga todos los nutrientes, se necesita además, que su movilización sea efectiva.

Los suelos se caracterizan mediante parámetros físicos o químicos (4):

1.1.1.1. PARÁMETROS FÍSICOS

(i) **La textura.** Evalúa el tamaño y distribución de los granos que integran el suelo. La determinación se realiza para tamaños superiores a las 40 μm con un juego de tamices por los que se hace pasar sucesivamente el rechazo en cada tamiz. Con los datos obtenidos se construye la curva granulométrica en la que se representa para cada diámetro del tamiz versus al porcentaje de suelo acumulado que no pasó el tamiz, es decir, tiene un tamaño de grano superior. Curvas verticales indican suelos muy homogéneos, en cambio curvas horizontales indican distribución de grano muy heterogénea.

Las partícula se clasifica de acuerdo con su tamaño en:

- Arcilla $\phi < 2 \mu\text{m}$.
- Limo $50 \mu\text{m} > \phi > 2 \mu\text{m}$.
- Arena $2.000 \mu\text{m} > \phi > 50 \mu\text{m}$.

Desde esta perspectiva los suelos se clasifican en:

- Tipo Arenoso, con menos de un 10 % de arcillas.
- Tipo Franco, contenidos arcillosos entre el 10 y el 30 %.
- Tipo Arcilloso, contenidos de arcilla superiores al 30 %.

Para tamaños de partícula inferiores a 40 μm la distribución granulométrica se realiza mediante métodos manuales como el de la Pipeta de Andreassen o mediante métodos automáticos basados en difracción láser.

Los suelos con elevada superficie específica (abundancia de fracción fina) son más activos químicamente, tienen más capacidad amortiguadora y también más capacidad de retención de agua. La textura influye en el movimiento de los flujos de calor, agua y aire que acontecen

tanto en el interior como en el exterior del suelo. En relación con la erosión hídrica, los suelos con alta proporción de limo tienden a ser muy erosionables.

(ii) **La estructura** del suelo se refiere al estado de agregación de las partículas individuales que componen los suelos, tanto las minerales como las orgánicas. Se analiza la disposición que adoptan los agregados que forman el suelo y que pueden estimarse con una observación con lupa binocular (50 aumentos). En los manuales clásicos de edafología se encuentra esta clasificación de los tipos de estructura:

I. ESTRUCTURA PARTICULAR

- de grandes partículas sueltas (textura arenosa)
- maciza o fundida (textura arcilloso-limosa)

II. ESTRUCTURA PRECIPITADA.

- esponjosa con agregados finos bien individualizados.
- con concreciones aisladas.
- concreciones en masa.

III. ESTRUCTURA CONSTRUIDA

- en agregados finos (inferiores a 1 mm)
- en grumos de 1 mm a 1 cm.
 - *grumosa: con grumos irregulares y porosos.
 - *granular: con grumos redondos poco porosos.
- nuciforme con elementos redondos de $\phi > 1$ cm.

IV. ESTRUCTURA POR FRAGMENTACIÓN (con elementos más o menos angulosos).

- en grumos poliédricos (1 mm a 1 cm).
- en elementos gruesos (superiores a 1 cm)
 - *poliédrica: elementos equidimensionales.
 - *prismática: elementos alargados verticalmente.
 - *en láminas o estructura horizontal: elementos aplastados

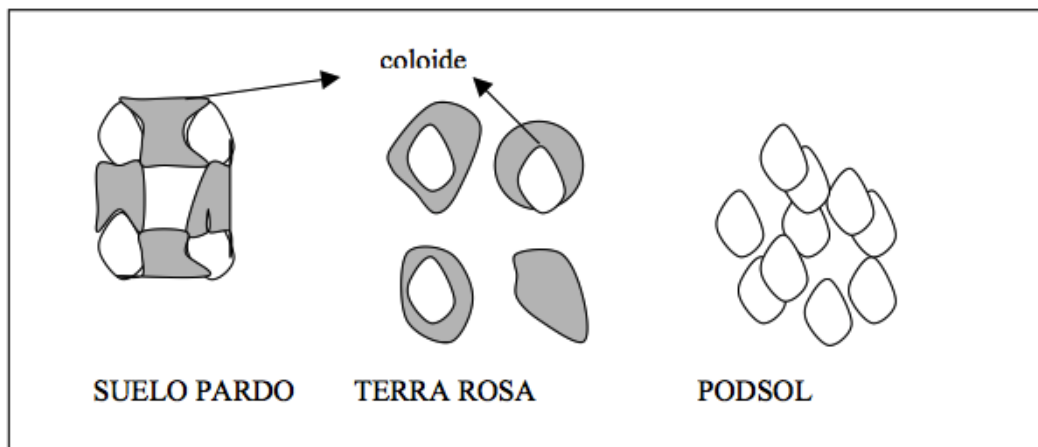
La estructura es el resultado de la integración mineral y complejo húmico- arcilloso que da lugar a los agregados, grumos o terrones del suelo. Esta unión entre partículas individualizadas y entre agregados da lugar a una “estructuración” de los componentes del suelo que permite la presencia de poros parcialmente ocupados por aire y agua.

La estructura repercute en propiedades tan importantes como la aireación, la resistencia a la penetración de las raíces, y en definitiva en la resistencia a la erosión, la permeabilidad y la facilidad de lavado. En la construcción de las unidades estructurales intervienen de manera decisiva los materiales coloidales del suelo, al actuar como cementadores cuando flocculan.

(iii) **Microestructura.** Analiza la disposición que adoptan entre si las partículas elementales de suelo conectadas por coloides. Se observa al microscopio óptico (100 o 200 aumentos) en cortes enresinados de suelo, una forma aproximada es la observación al microscopio de la fracción inferior a 40 μm de suelo previamente humectada y secada sobre un porta de vidrio.

La clasificación microestructural de Kubiena considera dos tipos básicos de microestructura: LEHM o microestructura de estado fundido con la presencia de óxidos de hierro que le confieren colores ocre-amarillos y ERDE de estado flocculado y poroso de color terroso. Estos tipos básicos se clasifican en subtipos indicados en la Figura 1.2. El subtipo de suelos pardos corresponde a suelos ricos en humus con tres subcategorías: MULL o suelo bien humificado y complejo húmico-arcilloso estable, MODER bien humificado pero sin plasma humicoarcilloso que le confiere aspecto de microagregados y MOR poco humificado pero con complejo estable.

Figura 1.2. Subtipos microestructurales de Kubiena.



La microestructura Podsol corresponde a suelos degradados que carecen de complejo coloidal y tienen colapsado el equilibrio de formación de fases solubles en cantidades aceptables.

1.1.1.2. PARÁMETROS QUÍMICOS

(i) Difracción de rayos X. Permite conocer y cuantificar las fases cristalinas que forman el suelo.

(ii) Pérdida al fuego (1000°C/1h). Mide la cantidad de masa perdida por calcinación tanto por combustión de materia orgánica como por descomposición de compuestos inorgánicos como carbonatos, fosfatos o arcillas.

(iii) Calcimetría. Mide la cantidad de carbonatos totales en el suelo. La muestra se ataca con ácido clorhídrico y la cantidad de CO₂ que se obtiene se compara con una muestra de carbonato de calcio patrón.

(iv) TOC (Total Organic Carbon). Mide la materia orgánica total presente en el suelo una vez se ha eliminado la interferencia de los carbonatos, se oxida toda la materia orgánica a CO₂ utilizando métodos como la radiación UV (154-254 nm) y midiendo el CO₂ por detectores de infrarrojo no dispersivo.

(v) pH del suelo. Mide el grado de saturación en cationes metálicos del complejo coloidal. Entre otros aspectos, el pH del suelo influye en el nivel de toxicidad de algunos elementos como, por ejemplo, el Al. Este elemento en condiciones básicas o neutras se mantiene prácticamente inactivo, pero en condiciones de acidez y mala aireación, pasa a formas asimilables tóxicas para las plantas. La reacción del suelo influye decisivamente en procesos microbiológicos de tanta trascendencia como son la mineralización y humificación de restos vegetales incorporados, así como en la dinámica y transformaciones de muchos nutrientes (p.ej. nitrógeno), ejerciendo una poderosa influencia en la fertilidad del suelo.

Indirectamente, el pH influye sobre la estructura a través de su repercusión en la materia orgánica y sobre los procesos electroquímicos de los coloides, favoreciendo su dispersión (mala estructura) o su floculación (favorece una buena estructura). La influencia del pH sobre la disponibilidad de los nutrientes para las plantas se ejerce a través de su solubilidad. La mayoría de los nutrientes son más asimilables cuanto más ácido es el pH. Sin embargo, si éste es demasiado ácido, además de la toxicidad, las pérdidas de nutrientes por lavado se incrementan.

Se mide el pH en extracto suelo:agua=1:5 que se agita durante 15 minutos y se filtra para medir el pH en el filtrado.

(vi) Conductividad. Mide la cantidad de iones de cambio (Na^+ , K^+ , Cl^- básicamente) indicando si la aportación de sales es correcta y si el suelo está salinizado o no. La salinización ligera se considera a partir de 350 μS hasta 650 μS , un suelo entre 650 y 1.150 μS se considera salinizado y muy salinizado si supera 1.150 μS .

1.1.2. LA INDUSTRIA CERÁMICA EN CASTELLÓN.

La provincia de Castellón alberga desde principios de siglo XX, uno de los mayores núcleos de producción cerámica de España, concentrándose en España más del 93 % del total de la industria azulejera española y estableciéndose como el principal motor económico de la provincia con la consiguiente concentración industrial. Paralelamente se desarrollan una serie de industrias complementarias de alto valor añadido muy relacionadas con el sector, como es el subsector de fritas, esmaltes y colores y de producción de polvo atomizado. A las emisiones de estas manufacturas hay que sumar las procedentes del tráfico y de otras fuentes puntuales de menor envergadura.

En la actualidad España es uno de los principales productores mundiales de baldosas y fritas cerámicas. Más del 90 % de las industrias que integran estos sectores se encuentran concentradas en una zona de apenas 40 km de radio en la provincia de Castellón. El área de la cerámica lo conforman los municipios Xilxes, Nules, Villarreal, Castellón, Onda, Alcora, Ribesalbes, Sant Joan de Moró, Villafamés y Cabanes. En esta área se han instalado unas 250 empresas dedicadas a la producción de baldosas cerámicas, unas 30 de fabricación de esmaltes, fritas y colorantes cerámicos y del orden de 60 de maquinaria auxiliar. De 2.000 a 2007 la producción de baldosas cerámicas se incrementó en aproximadamente un 50 % alcanzando una producción de 600 Mm^2 , posteriormente disminuyó de forma drástica en 2009 hasta los 300 Mm^2 /año repuntando hasta los 450 Mm^2 /año en 2013 aumentando los niveles de exportación hasta situarlos en valores superiores al 70 % de la producción. El sector de fabricación de fritas ha experimentado una evolución similar.

Las principales emisiones de dicha industria son los NO_x, sobre todo en las freteras y esmalteras que operan a mayores temperaturas. También emiten, CO, CO₂ además de las partículas en suspensión y deposición de condensados (5).

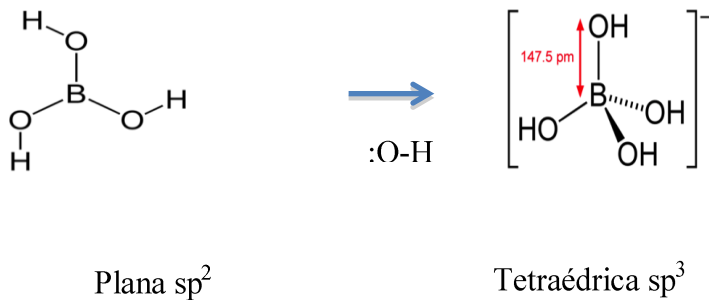
1.1.3. BORATOS Y CERÁMICA

El boro elemental fue descubierto en 1808 por Gay-Lussac y Jacques Thenard a partir de óxido bórico reducido con el potasio elemental que le proporcionó Davy y sólo nueve días antes que el prolífico descubridor de elementos Sir Humphry Davy (descubridor de Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba) lo aislara también. Sin embargo fue Davy quien lo bautizó como BORAX+CARBON = BORON ya que aunque con procedencia del bórax tenía la apariencia del carbón.

El enlace B-O es de gran estabilidad química, por lo que no cabe hablar del efecto del boro sino del efecto del ácido bórico y boratos. Los principales boratos son (5):

a) Ácido bórico

Ácido suave con propiedades antisépticas, es común su uso en abono foliares. Es un ácido monoprótico, aceptor de grupos OH de acuerdo con el esquema de la Teoría Lewis:

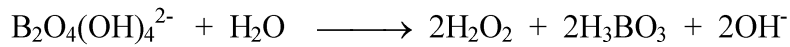


b) Perborato

Es el borato típico de los detergentes que los emplean como blanqueador gracias a la generación de peróxido de hidrógeno por hidrólisis en agua a temperaturas superiores a los 60°C. Sin embargo el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) cataliza la hidrólisis a temperatura ambiente:

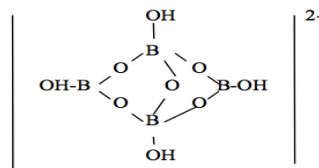
Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón: seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de pigmentos cerámicos.

T < 60°C
Activado con H₄EDTA 2%



c) Bórax

El bórax es un mineral natural del boro y que le da nombre como se ha discutido anteriormente.



d) Minerales borácidos

Además del bórax, en los yacimientos borácicos se encuentran los siguientes minerales:

- Colemanita Ca₂B₆O₁₁·5H₂O (borato de calcio).
- Kernita Na₂[B₄O₆(OH)₂]·4H₂O (bórax con sólo 4 moléculas de hidratación)
- Boracita Mg₃B₇O₁₃Cl (borato de magnesio)

El boro es un elemento ubicuo con presencia de 0.1-15 ppm en aguas superficiales y 4 en océanos, en suelos su presencia se estima en 10-300 mg/Kg de promedio.

Los boratos suelen introducirse en el medio ambiente a través del particulado y aerosol atmosférico aunque son poco persistentes, tanto por su fácil deposición seca como por su fácil fijación húmeda dada su solubilidad en agua.

La OMS da como valor aceptable de 0 ppm y permisible de 0.5 ppm. En líneas generales la intoxicación por boro puede ser causada por diversas fuentes (5):

(I) agua de riego

Los valores críticos de contenido en boro de las aguas para las plantas sensibles como los

cítricos son:

0.2 ppm en B..... umbral de toxicidad

0.5 ppm posible toxicidad

1.0 ppm toxicidad bastante probable

2.0 ppm..... toxicidad acusada.

En Castellón los vertidos incontrolados de la industria cerámica han sido responsables de la intoxicación de cítricos en algunos casos.

(II) agua marina o lacustre

Este es el caso de zonas con cierto contenido natural de boro en este tipo de aguas, como es el caso de California.

(III) utilización de fertilizantes y compost de lodos de depuradora

La presencia de boro en algunos fertilizantes es importante, asimismo la utilización de perborato en detergentes puede ser causa de presencia en compost obtenido a partir de lodos de depuradora.

(IV) introducción en los suelos de residuos de tiesto de azulejo esmaltado

Se ha observado que las hileras de naranjos paralelas a caminos en los que se depositó este tipo de residuo presentan la intoxicación por filtración por lixiviación.

(V) deposición seca de boratos emitidos a la atmósfera

Los boratos eliminados en las chimeneas de fábricas de esmalte y azulejeras así como de los aerosoles de aguas boratadas, pueden ser absorbidos directamente por las estomas foliares después de depositarse sobre las hojas. El efecto de la toxicidad del boro sobre cítricos es muy claro: comienza con clorosis foliar con un fuerte amarilleamiento de las hojas desde la periferia hacia el peciolo, si prosigue la intoxicación se produce necrosis de la zona apical de las hojas y posible aparición de manchas resinosas en el envés, el árbol produce sucesivos rebrotes sin vigor, comienzan a secarse las ramas y finalmente el árbol muere. El efecto sobre

la productividad y tamaño del fruto es severo en el caso de intoxicación grave, en estado de clorosis no avanzado no se aprecian mermas.

Los niveles de boro en suelos pueden ser elevados de forma natural, sin embargo, la intoxicación por boro puede deberse a diferentes causas, tal y como se ha comentado anteriormente, como son: la deposición seca de boratos emitidos a la atmósfera, la utilización de fertilizantes y compost de lodos de depuradora y el uso de aguas de riego con altas concentraciones de boro.

Aunque es generalmente asumido que el riego con aguas contaminadas puede provocar problemas de toxicidad, no hay un acuerdo general sobre la cantidad de contaminante necesaria para inducir esta toxicidad, ya que factores tales como el clima, la especie de árbol y las características del suelo (composición, textura, pH, contenido de materia orgánica, humedad,...) pueden variar la capacidad del suelo para absorber el contaminante. Así pues, para largos períodos de riego, la valoración de los daños producidos en la planta debidos a los contaminantes está generalmente más relacionada con la acumulación en el suelo del contaminante que con su concentración en el agua de riego.

Los daños causados en plantaciones de cítricos debidos a efectos industriales dependen del grado de dilución del agua superficial o el agua subterránea antes de regar las plantaciones. U.S.E.P.A recomienda que las concentraciones máximas en las aguas de riego de los siguientes contaminantes sean 0.75 mg/L de boro, 5 mg/L de plomo, 0.2 mg/L de níquel y 2 mg/L de zinc. De todas formas, para plantaciones de cítricos, concentraciones de boro por encima de 0.5 mg/L pueden causar daños por un exceso de boro y aguas con concentraciones de boro por encima de 2 mg/L son inaceptables para el riego de cítricos. De acuerdo con Aucejo et al. (6.a) los gradación de riesgos con la presencia de boro se indican en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Gradación de riesgos con la presencia de boro para plantas sensibles (6.a).

	Suelo	Agua	Foliar
Normal	0.8-1.29 mg/Kg	< 0.2 ppm	60 mg/Kg
Límite	1.3 mg/Kg	1 ppm	100-130 mg/Kg
Reversible	-	1-2 ppm	200-250 mg/kg
Aguda	-	2 ppm	> 250 mg/Kg

Con el fin de constatar la presencia de boratos en el medio castellonense se han realizado estudios de la presencia de boratos en la fracción lixiviada de suelos del entorno cerámico comparados con los de suelos de referencia sin constancia de estar sometidos a deposición seca de boratos. En la parte experimental se explica el método de análisis utilizado y en la parte de resultados se tratarán los valores obtenidos.

1.1.4. FLUORUROS Y CERÁMICA.

El flúor, en concentraciones elevadas, puede causar los mismos daños a las plantas que el boro. El contenido de flúor en suelos no ha sido usado generalmente como un parámetro que indique la toxicidad, ya que, al ser relativamente insoluble es absorbido con dificultad por las plantas. El flúor en suelos es atribuido a deposición atmosférica, esto supone que, variaciones espaciales de flúor en suelos estarán muy afectadas por la proximidad de emisiones industriales y la principal dirección de los vientos.

El flúor, en forma de fluoruro, se considera un elemento esencial para la vida en bajas concentraciones, se agregan cantidades de 1 ppm en el agua o superiores en la leche, para prevenir la caries dental, sin embargo, una concentración demasiado elevada resulta peligrosa para la salud y el medio ambiente. Hay una gran controversia sobre si las aguas deben ser o no fluoradas, ya que es esencial para mantener la solidez de nuestros huesos. El flúor también nos puede proteger del decaimiento dental, si es aplicado con el dentífrico dos veces al día. Sin embargo, si se absorbe flúor con demasiada frecuencia, puede provocar caries, osteoporosis y daños a los riñones, huesos, nervios y músculos (fluorosis).

Cuando los fluoruros se fijan a partículas muy pequeñas pueden permanecer en el aire durante un largo periodo de tiempo. Cuando el flúor del aire acaba en el agua se instala en los sedimentos, de ahí la presencia en rocas sedimentarias como las arcillas. Cuando acaba en los suelos, los fluoruros se integran fuertemente en las partículas del suelo.

En el medio ambiente el flúor no puede ser degradado y se bioacumula en las plantas. La cantidad de flúor que tomen las plantas depende del tipo de planta, del tipo de suelo y de la cantidad y tipo de flúor que se encuentre en el suelo. En las plantas que son sensibles a la exposición del flúor incluso bajas concentraciones de flúor pueden provocar daños en las hojas y una disminución del crecimiento.

Los animales que ingieren plantas que contienen flúor pueden acumular grandes cantidades de flúor en sus cuerpos. El flúor se acumula principalmente en los huesos. Como consecuencia, los animales expuestos a elevadas concentraciones de flúor sufren caries y degradación de los huesos. Demasiado flúor también puede provocar la disminución de la cantidad de alimento tomado por el estómago y puede alterar el desarrollo de las garras. Por último, puede provocar bajo peso al nacer.

El peligro en el ambiente es debido al que es emitido a la atmósfera en forma de fluoruro, en forma de HF(gas) o también de SiF₄(gas) y su producto de hidrólisis H₂SiF₆. Las fuentes de contaminación de flúor son:

- Producción de acero y aleación de metal
- Industrias cerámicas de ladrillos y azulejos
- Producción de aluminio
- Producción de fertilizante
- Uso de carbón industrial y doméstico
- Industrias de cemento.

Estudios realizados en las chimeneas de industrias cerámicas indican la existencia de flúor como consecuencia del proceso de cocción de los materiales. Se presenta el problema de si en la cocción todo el flúor pasa a la atmósfera o si una parte queda en el soporte. En estudios realizados en laboratorio la pérdida de flúor es total, pero en hornos industriales puede que una parte de flúor quede en el azulejo y salga durante el proceso de cocción del esmalte.

Se suelen usar en estas industrias minerales compuestos de flúor como la fluorita CaF₂, como elemento agregado a los esmaltes. Pero el flúor también se encuentra presente en las materias primas de uso más común en este tipo de industria como son las arcillas. El fluoruro se presenta en las arcillas secundarias donde puede sustituir al OH⁻ o al agua en el retículo micáceo de la illita formulable como (K,H₂O)Al₂(OH,H₂O,F)₂AlSi₃O₁₀ con la pretensión de indicar la relación reticular de F⁻, OH⁻ y H₂O de cristalización. También puede parecer asociado a otro mineral de alteración como el apatito (fosfato cálcico hidratado: Ca₃(PO₄)₃(F,Cl,OH)) aunque es menos importante. La cantidad emitida de flúor depende de tres factores: la composición de las arcillas (cantidad de flúor presente en las arcillas), la

presencia de minerales de calcio en las mismas y la cocción. La cantidad de flúor presente en las arcillas es muy variable.

Tabla 1.4. Presencia de flúor en pastas cerámicas (ppm) (5,7).

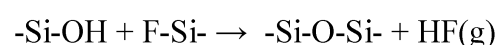
SEGÚN COMPOSICIÓN MINERALÓGICA	
Illíticas(>50% fracción <2µm)	858 – 1175
Cloríticas(>30% fracción <2µm)	583 – 991
Caoliniticas(>50% fracción <2µm)	631 – 951
Montmorilloníticas(>70% fracción <2µm)	198 – 2247
ITALIA	
Pliocénico-Cuaternarias	500 – 1250 ppm
Antognola	654 ± 154
Red Beds	711 ± 110
	688 ± 204
ALEMANIA	
	400 – 700
POLONIA	
	330 – 1300
INGLATERRA	
Paleozoico	580 (promedio)
Mesozoico	160 – 800
Terciario	440 – 2580
	-
PORTUGAL (Aveiro)	
	3000 – 6500
ESPAÑA (Bailén)	
Mioceno	500 – 1200
Triásico	800 – 1000

A partir de los datos de la Tabla 1.4 se puede observar:

- La asociación del flúor con la illita y con la montmorillonita, presente en la fracción arcillosa de tamaño medio inferior a 2 µm, aunque en esta última la variabilidad es muy amplia.
- Una gran variabilidad en la cantidad de flúor presente en las arcillas de todas las procedencias aunque destacan los altos valores medidos en las arcillas de Aveiro.

El análisis global de los datos indica que durante la cocción se emiten de 0.6 a 1.0 Kg de flúor por tonelada de pasta. La liberación de flúor no se produce a la misma temperatura para todos los minerales. En general, se puede hablar de tres mecanismos de liberación de flúor:

- pérdida de flúor como HF libre a temperaturas entre 25 – 350°C.
- eliminación de SiF₄ producto del ataque de HF constitucional (ligado al retículo arcilloso como lo está el agua de constitución o cristalización) que al liberarse ataca al retículo silíceo.
- eliminación de HF por formación de enlaces siloxano a partir de los grupos silanol – Si-OH y –Si-F durante la cocción:



A pesar de que el enlace Si-F es realmente fuerte y puede resistir tratamientos superiores a 2000°C, la experiencia indica que es imposible retener más allá del 0.6 % de flúor en un vidrio de sílice, para ello sería necesario operar en atmósfera de SiF₄.

El proceso de deshidroxilación anterior ocurre para el caso de los filosilicatos entre 450 – 750°C, aunque el porcentaje de emisión aumenta con la temperatura y en función del tipo de filosilicato (550°C para saponita, 700°C para montmorillonita y 750°C para illita). Si el emisor es fluoroapatito se produce entre los 600 – 700°C. Si hay mezclas de filosilicatos el comportamiento puede variar, la emisión de flúor no se produce antes de los 800°C. Para la cocción de cerámicas se utilizan generalmente temperaturas de 950 – 1050°C, por lo tanto, es razonable suponer que la emisión de flúor a la atmósfera es significativa.

Un empleo particular del flúor es aquel relativo a los pigmentos cerámicos, ya que permite obtener tonalidades específicas, como ejemplo se tienen los verdes brillantes tipo “verde Victoria” de granate uvarovita. Para la formación de esta coloración es necesaria una temperatura de 1300°C, a esta temperatura el color es muy sucio. El uso de fluoruros reduce la temperatura de reacción a 1000–1100°C, con el típico tono verde brillante. Otros grupos de colorantes que emplean pequeñas cantidades de flúor, son las estructuras de tipo corindón, generalmente conocidas como el rosa de manganeso alúmina. La reacción entre los óxidos de manganeso y los de aluminio hidrato, a temperaturas elevadas, no lleva a la formación de los colores rosados. Para preparar los colores rosados es necesario estabilizar el manganeso en estado trivalente en el retículo de Al₂O₃. Ya que esto es solamente un estado de transición en el ciclo de cocción, que se produce entre los 560°C y los 960°C, resulta esencial el empleo de mineralizadores para provocar la reacción entre el manganeso y la alúmina, estos mineralizadores pueden ser los fluoruros (5.b).

Las emanaciones de flúor por parte de las industrias, como los fabricantes de ácido fluorhídrico, fundiciones de aluminio, fábricas de esmalte cerámico-vidrio-acero y superfosfatos pueden provocar daños económicos notables en el ganado productivo y en las plantas. A continuación, se presentan los valores de gradación de riesgos con la presencia de boro para plantas sensibles al flúor obtenidos en la bibliografía (6.a).

Tabla 1.5. Gradación de riesgos con la presencia de flúor para plantas sensibles (6.a).

	Suelo	Agua	Foliar
Normal	2 ppm	No disponible	15 mg/kg
Límite	-	-	75 mg/kg

Los efectos que causa el flúor en la vegetación son debidos al contenido de flúor en el aire bajo forma de gas, HF principalmente. Este gas filtra a través de la abertura capilar en el interior de las hojas, donde causan molestias al metabolismo de las células y en el sistema celular interno. Bajas concentraciones de HF forman a menudo necrosis marcadas en los márgenes o en las puntas de las hojas; con dosis superiores, la influencia se manifiesta bajo la forma de pequeñas o grandes manchas necróticas y focos distribuidos sobre toda la hoja (Fig. 1.3).

Figura 1.3. Efectos causados por el flúor en la vegetación (5.b).



La concentración de flúor en las partes expuestas al aire de las plantas es un criterio importante para la observación y determinación de las consecuencias fitotóxicas de las entradas de combinaciones de flúor en la vegetación. La cantidad de flúor determinada de forma analítica en la vegetación es, de todos modos, un indicio de la acción de flúor y no un criterio de la medida del daño a las plantas. También la observación de los típicos daños visibles, debe ser considerado sólo un indicio y no una demostración de daños causados por humos. Por lo tanto, es de fundamental importancia para poder reconocer y juzgar los daños por la acción de flúor, no considerar definitivos simples daños, sino más bien examinar numerosos factores como son: tipo y tamaño de la fábrica; tipo, cantidad y cuantificación diaria de las emanaciones de flúor; altura de la chimenea, estructura topográfica; variedad (resistencia) de la vegetación; condiciones del terreno, abono; velocidad del viento, dirección y sentido del mismo; temperatura; intensidad de la luz; tiempo de luz y humedad del aire (asimilación); contenido de agua del terreno, profundidad de las raíces.

La cantidad de los daños causados por el flúor en la vegetación depende particularmente de la capacidad de intercambio del agua (anteponiendo un abono suficiente) y, por consiguiente, de la capacidad de calcio, magnesio, aluminio en solución que probablemente fijan en gran medida los iones fluoruro.

La influencia del intercambio y absorción de agua en los daños provocados en las hojas se demostró en el estudio realizado en dos plantaciones de albaricoques en Suiza, cerca de una fundición de aluminio y una fábrica de superfosfatos. En este lugar el terreno es muy calcáreo y con pH elevado, durante el verano está muy seco por las escasas lluvias y la elevada temperatura. Una de las plantaciones había sido muy cuidada y regada. Al final, se notó que los daños habían disminuido de un 70 % respecto al año anterior cuando la plantación no había recibido ningún cuidado, a un 5 % a pesar que el contenido en flúor había aumentado de 255 ppm a 450 ppm. El aumento del contenido en flúor se explica porque los capilares de las hojas habían estado abiertos más tiempo en relación con el cambio de agua, que por otra parte aumenta la capacidad de asimilación. Los contenidos en flúor de la plantación cercana no cuidada (en ambos años), se mantuvieron y los daños también, lo cual indicaba que las contaminaciones por flúor fueron similares los dos años.

La larga y continuada absorción de cantidades elevadas de flúor en los animales provoca enfermedades como la fluorosis, que se manifiesta sobre todo con disfunciones óseas y puede incluso llevar a formaciones de exostosis. Las características secundarias son: marcha penosa, parálisis de las extremidades anteriores, pérdida de la dentadura, movimientos torpes y adelgazamiento.

Los daños provocados por flúor en los animales no se deben a la absorción a través de la respiración, aunque el aire contenga grandes cantidades de compuestos fluorados. Las mayores cantidades de flúor, en las zonas de inmisión, son absorbidas vía digestiva, además, hay pequeñas cantidades de flúor que se encuentran en el pienso bajo forma de pequeñas partículas y de polvo. Por todo ello, se ha hecho necesario establecer la capacidad de absorción del flúor. Exámenes efectuados sobre nueve bueyes, tratados en grupos de tres durante 318 días con distintas formas de flúor, han llevado a la conclusión de que la absorción de flúor a través del terreno es de 0.7 veces mayor que a través del pienso; a través del polvo de las fundiciones de aluminio la absorción es de 1.4 veces en comparación al pienso.

El ganado vacuno es muy sensible al flúor, es por ello que la Ley 38/1972 de Protección del Ambiente Atmosférico rebaja el límite de emisión para fluoruro en forma gaseosa o particulada de 40 ppm a sólo 20 ppm en áreas de pastizales.

A pesar de que en los órganos de los animales exista un elevado contenido de flúor, se debe excluir un efecto dañino para las personas si aquellos se dedican a la alimentación. También la leche debe tener contenido medio de flúor muy por debajo del máximo permitido en el agua potable de 1.0 mg F/L.

En el hombre, la acción tóxica se produce por vía cutánea y respiratoria. Hay dos tipos de intoxicación:

a) *intoxicación aguda*: se observan lesiones de tipo gastroenteritis aguda hemorrágica, con formaciones necróticas en las paredes gástricas y duodenales, órganos parenquimatosos congestionados y, a veces, fenómenos degenerativos del hígado, de las glándulas paratiroides y del cerebro.

b) *intoxicación crónica*: está caracterizada por alteraciones óseas, representadas por calcificaciones de las laminillas óseas, alrededor de los canales de Havers, con disminución del diámetro de los mismos, reducción de la cavidad medular. Se encuentra cierta dificultad para aserrar los huesos, los cuales, resultan de peso superior a lo normal. Las alteraciones dentales se caracterizan por un atraso en la formación del esmalte y de la sustancia interprismática.

Hay que tener presente que el flúor es un componente normal en el cuerpo humano, aproximadamente 80 mg/kg de promedio: los cabellos poseen una cantidad entre 100–150 mg/Kg y los huesos de 100 a 500 mg/Kg.

En estudios de laboratorio, el fluoruro parece ser tóxico moderadamente para procesos microbianos en suelos contaminados; asimismo en el campo, la acumulación de materia orgánica en los alrededores de fundiciones ha sido atribuida a la inhibición severa de actividad microbiana por el fluoruro.

El fluoruro inorgánico produce fitotoxicidad (fluorosis), como la clorosis, con necrosis e

índices de crecimiento disminuidos, con mayor probabilidad de ocurrencia en el joven, amarilleando los bordes de las hojas y alargando las agujas de coníferas. La inducción de fluorosis ha sido demostrada en el laboratorio, el invernadero y experimentos de campo controlados. Una gran cantidad de los trabajos publicados sobre la toxicidad de fluoruro a plantas concierne la fumigación de invernadero con el fluoruro de hidrógeno. La necrosis foliar primero fue observado sobre vid (*Vitis vinifera*) expuesta a 0.17 y 0.27 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ después de 99 y 83 días, respectivamente. El nivel de "efecto observado más bajo" para la necrosis de hoja (el 65 % de hojas) en la princesa de nieve o gladiolo (*Gladiolo grandiflorus*) era 0.35 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. El fluoruro aerotransportado también puede afectar el desarrollo de la enfermedad en la planta, aunque el tipo y la magnitud de los efectos sean dependientes de la combinación específica patógeno-planta.

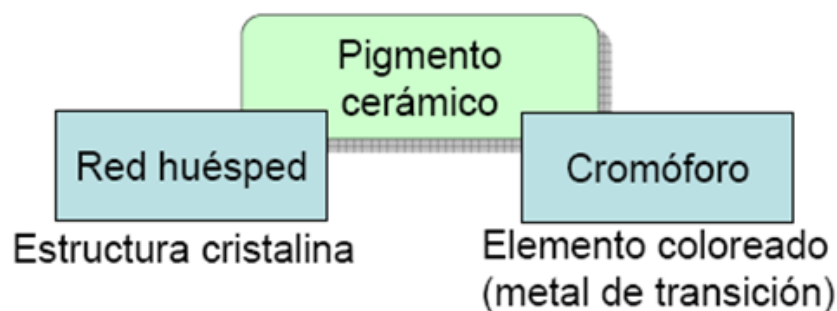
Estudios de toxicidad en cultivos a corto plazo han identificado un umbral tóxico para la actividad de ion fluoruro en los límites de aproximadamente 50 a 2000 $\mu\text{mol}/\text{L}$. La toxicidad es específica a la especie de planta y a la especie iónica de fluoruro; la presencia de complejos fluoruro de aluminio en los estudios en disolución puede ser tóxica a partir de 22-357 $\mu\text{mol}/\text{L}$, mientras que el fluoruro de hidrógeno es tóxico en las actividades de 71-137 $\mu\text{mol}/\text{L}$. Los estudios de toxicidad realizados por incorporación a suelo indican una gran dependencia del tipo de suelo.

En fundiciones de aluminio, cerámicas, plantas de fósforo y fertilizantes fosfatados y plantas de fibra de vidrio son fuentes de fluoruro correlacionadas con el daño a comunidades de plantas locales. La vegetación en los alrededores de una planta de fosfatos reveló que el grado de daño y niveles de fluoruro en el humus de suelo está en proporción inversa con la distancia de la planta. Los niveles medios de fluoruro en áreas con daños severos es de 281 mg/kg y de 44 mg/kg en áreas ligeramente dañadas; cuando en un sitio de control, la concentración de fluoruro era 7 mg/kg. Las comunidades vegetales cerca de una fundición de aluminio mostraron diferencias de la composición de comunidad y de estructura en parte en función de la tolerancia a fluoruro. Sin embargo, en estudios de campo se constata la dificultad de asociación directa con los daños con la presencia de fluoruro dado que se confunden con facilidad con los de otros agentes contaminantes atmosféricos, debiendo ser muy cuidadosos a la hora de interpretar los daños por fluoruro en este tipo de estudios (5.b).

1.2. BORATOS Y FLUORUROS DESDE UNA PERSPECTIVA DE SÍNTESIS DE PIGMENTOS CERÁMICOS COMO AGENTES MINERALIZADORES.

Como se ha indicado anteriormente un empleo particular del flúor es aquel relativo a los pigmentos cerámicos. Un pigmento cerámico es una sustancia inorgánica formada estructuralmente por una red huésped donde se integra el componente cromóforo (habitualmente un metal de transición) (Fig. 1.4) (8,9)

Figura 1.4. Pigmento cerámico.

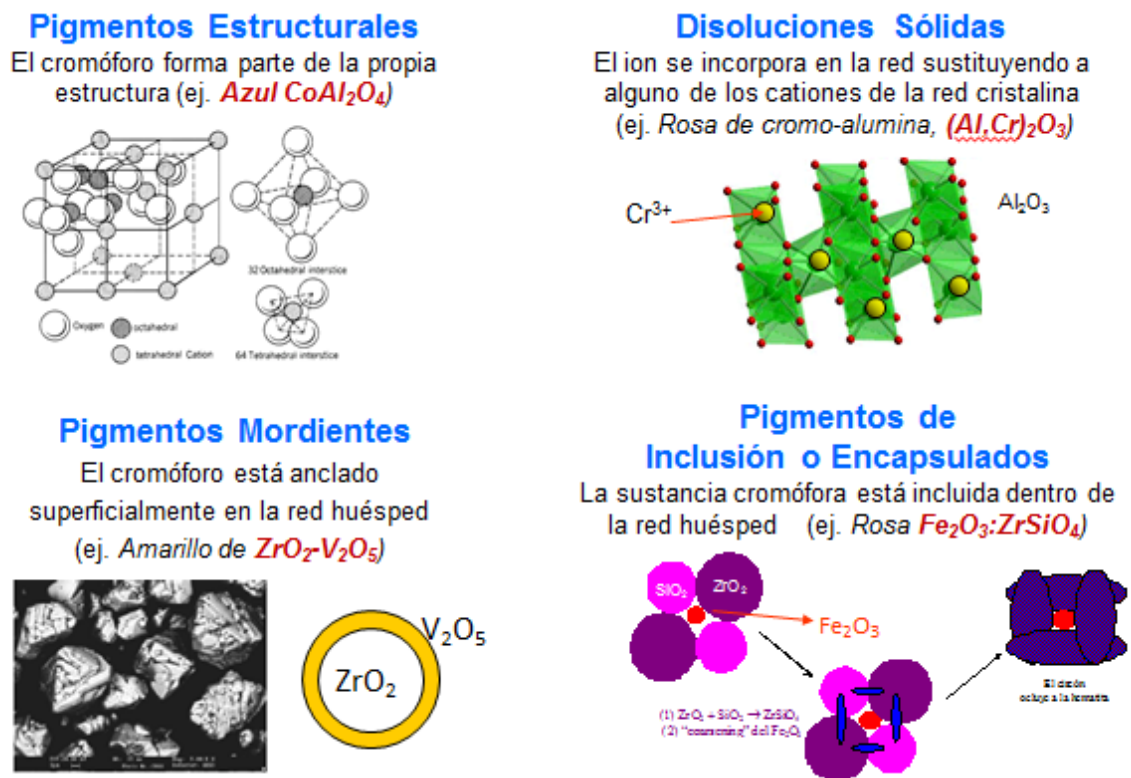


A la estructura huésped se le requieren entre otras las siguientes características esenciales (9):

- 1) Termoestable: la estructura no debe degradar-descomponer sometida a las temperaturas de cocción cerámica.
- 2) Estabilidad química. Insoluble en la matriz o medio de aplicación al que va a impartir color (pintura vinílica, acrílica, vidriados cerámicos, pastas cerámicas)
- 3) Compatibilidad con la matriz a colorear. No modificar las propiedades físico-químicas de la matriz de manera que su único efecto sea la de impartir color a la matriz y no generar cristalizaciones, desgasificaciones u otros procesos que invaliden al producto coloreado.
- 4) Sostenibles. Los pigmentos deben mantener una huella ambiental resumen de sus impactos ambientales en todo su ciclo de vida (ACV) lo más baja posible con tendencia a la neutralidad mediante sistemas de recuperación y reciclado de la economía circular.

Según la naturaleza cristalocómica de los pigmentos podemos clasificarlos en cuatro tipos (Fig.1.5) (9)

Figura 1.5. Tipos de pigmentos cerámico según su cristaloquímica.



En los pigmentos estructurales el cromóforo ocupa una condición estequiométrica en la estructura como es el caso del “verde Victoria” de granate uvarovita ($\text{Ca}_3\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) en el que, como se ha indicado, se da un empleo del flúor para obtener tonalidades específicas verdes brillantes tipo “verde Victoria” reduciendo la temperatura de reacción a 1000–1100°C, con el típico tono verde brillante. Algo similar sería el azul de espinela de aluminato de cobalto (CoAl_2O_4) donde el cobalto ocupa las posiciones tetraédricas de la espinela. Las disoluciones sólidas son sustituciones en la red de un catión estructural por un catión cromóforo, es el caso de las disoluciones sólidas de cromo o manganeso en corindón, donde el Cr(III) o el Mn(III) substituyen al Al(III) en la red de corindón generando coloraciones rosa en ambos casos (rosa de cromo-alúmina o rosa de manganeso-alúmina). Como se ha indicado, la reacción entre los óxidos de manganeso y los de aluminio hidrato, a temperaturas elevadas, no lleva a la formación de los colores rosados. Para preparar los colores rosados es necesario estabilizar el manganeso en estado trivalente en el retículo de Al_2O_3 . Ya que esto es solamente un estado de transición en el ciclo de cocción, que se produce entre los 560°C y los 960°C, resulta esencial el empleo de mineralizadores para provocar la reacción entre el manganeso y la alúmina, estos mineralizadores pueden ser los fluoruros (8,9,5.b).

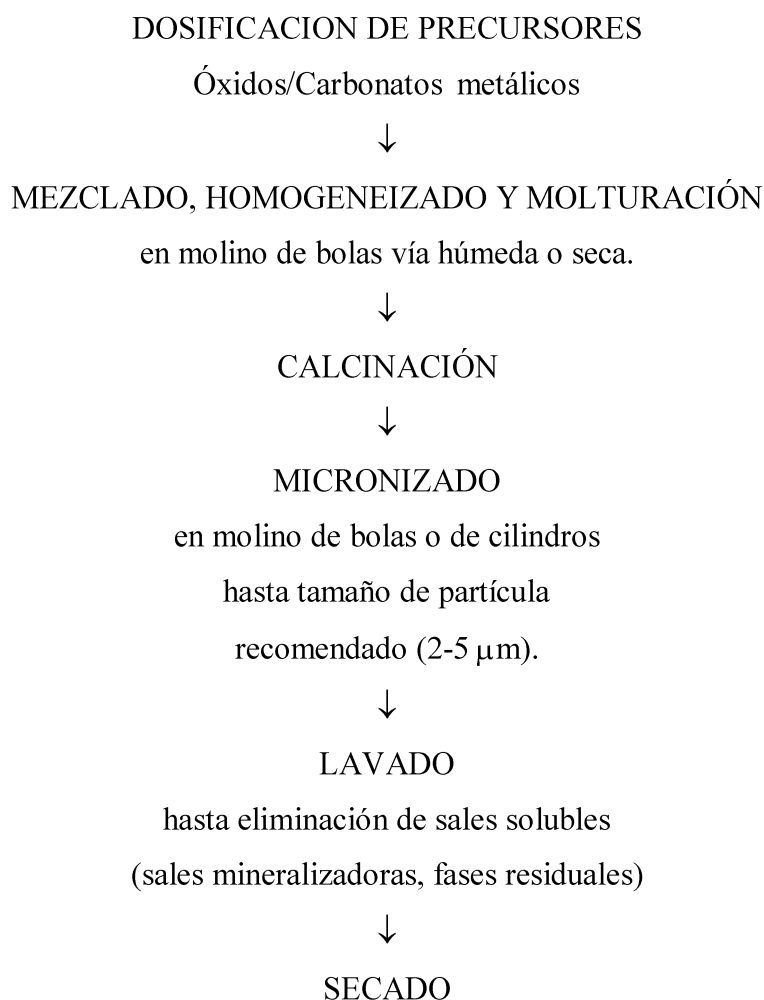
Los pigmentos mordientes son pigmentos en los que el agente cromóforo queda adsorbido en la superficie de la partícula del huésped. Es el caso de los amarillos de vanadio-circona ($V-ZrO_2$) o su homónimo vanadio-casiterita ($V-SnO_2$) en los que como se observa en la Fig. 1.5, las grietas de transición polimórfica de circonita tetragonal a monoclinica permiten agrandar y mejorar el proceso de adsorción en superficie del vanadio (10). Por último, en los pigmentos de oclusión la partícula de la fase cromófora (de hematita en la Fig. 5, pero también de olivino, rutilo dopado...) dentro de un microcristal de la fase huésped (circón $ZrSiO_4$ en la Fig. 1.5) (11). Las partículas de la fase huésped que en la homogeneización del sistema han rodeado a la de cromóforo, sinterizan y forman un rebozado o cápsula transparente que protege a la partícula ocluida del ataque de los vidriados.

El procedimiento clásico de producción de pigmentos cerámicos es método cerámico o de reacción en estado sólido a partir fundamentalmente de óxidos. En la Figura 1.6, se indica el diagrama de flujo de la preparación habitual de un pigmento cerámico por la vía tradicional cerámica.

Las etapas de adecuación del sólido como son el micronizado y el lavado, son fundamentales en muchos casos, ya que las sales solubles o las fases residuales solubles pueden afectar negativamente y producir por ejemplo defectos.

El principal problema del método cerámico es de tipo cinético. La reacción en estado sólido se encuentra regido por los procesos de difusión iónica, que son procesos extremadamente lentos e involucran tres etapas fundamentales: (a) nucleación, (b) difusión y (c) crecimiento en el límite de grano. En primer lugar, deben aparecer embriones viables de cristales de la nueva fase en la interfase entre las partículas de reactivos, es decir, microcristalitos crecidos de golpe en los que la energía de bulk que se desprenda en el proceso (energía libre de Gibbs por unidad de volumen) sea superior y compense a la energía libre de generación de superficie nueva (tensión superficial). Los núcleos viables son más factibles y en mayor cantidad cuanto mayor sea la superficie de contacto (superficie específica de los reactivos), la temperatura y la similitud estructural de los reactivos, así como mayor cantidad de defectos cristalinos presenten (centros de acumulación de energía libre de bulk que se desprende al desaparecer).

Figura 1.6. Diagrama de flujo de la preparación habitual de un sólido por la vía tradicional cerámica (11).



Al núcleo viable deben difundir los iones desde las partículas de reactivos. La difusión se facilita aumentando la superficie específica de los reactivos y la temperatura. La temperatura es un factor limitante muy importante: por debajo de una determinada temperatura (temperatura de Tamman), la difusión de iones es irrelevante en el sólido y se dispara por encima de ella. Así en los metales, esta temperatura suele ser el 30 % de su temperatura de fusión, en las sales iónicas el 50 % y en los silicatos el 80 %, lo que evidencia las dificultades de difusión iónica en los sistemas silicatados y la mejora en la difusividad del sistema que introducirán las sales iónicas.

Por último y sucesivamente, los iones difundidos reaccionan sobre el núcleo por crecimiento en el límite de grano. Este crecimiento queda favorecido cuando ambos reactivos presentan isomorfismo estructural en bulk (topotaxia), o al menos en su superficie (epitaxia). Si hay una relación topotáctica o epitáctica entre los reactivos el crecimiento tiene "una plantilla" de crecimiento. De lo contrario, se dará un crecimiento desorientado y lento.

La cinética habitual en estos procesos sigue el modelo de Schmalzried para procesos de crecimiento cristalino controlados por fenómenos de difusión, de modo que el espesor de reacción Δx puede relacionarse con el tiempo de cristalización t mediante la ecuación 1.1.

$$(\Delta x)^2 = kvt \quad (\text{ec. 1.1})$$

donde k es una constante de velocidad, Δx el espesor reaccionado y v el volumen específico del producto.

En realidad la ecuación anterior viene afectada por una ordenada en el origen debida a la reacción generada en las etapas de enfriamiento. Si consideramos que el volumen específico del producto de reacción es el mismo, independientemente de cuál sea la temperatura de calcinación y el ciclo desarrollado, lo que en principio es una buena aproximación, al obtener de las ecuaciones de ajuste de Schmalzried, y atendiendo a la ecuación de Arrhenius que rige el proceso activado con la temperatura, podemos escribir:

$$K = K_0 \exp\left[-\frac{E_0}{RT}\right] \quad (\text{ec. 1.2})$$

multiplicando ambos miembros por el volumen específico:

$$Kv = K_0 v \exp\left[-\frac{E_0}{RT}\right] \quad (\text{ec. 1.3})$$

y tomando logaritmos:

$$\ln(Kv) = \ln(K_0 v) - \frac{E_0}{RT} \quad (\text{ec. 1.4})$$

y al representar $\ln(Kv)$ frente a $1/T$ la pendiente es E_a/R lo que nos permite conocer la energía de activación asociada al proceso. Las energías de activación son muy altas y las constantes de velocidad muy bajas.

Con el fin de incrementar la velocidad de reacción se suelen utilizar dos procedimientos clásicos: (a) molturación reiterada de la mezcla, (b) la adición de mineralizadores.

(a) Molturación reiterada.

En los estudios que conducen a establecer diagramas de fases, en los casos de reacciones muy lentas en estado sólido y que se quiere que alcancen al equilibrio, es una práctica habitual para disminuir los largos periodos de tiempo de tratamiento térmico sacar la muestra, remolturarla y volver a calcinar a la temperatura de operación y repetir los ciclos de remolturación y calcinación. En la remolturación se generan superficies nuevas de reacción, ya que sobre las iniciales habrá crecido la capa de material producto que, ralentiza aún más, la difusión iónica, al tener que atravesar los iones la capa reaccionada. De hecho, con la remolturación, en la ecuación 1.2 de Schmalzried, al derivar con respecto al tiempo se tiene:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = \frac{kv}{2\Delta x} \quad (\text{ec. 1.5})$$

es decir, que la velocidad de variación del espesor reaccionado es inversamente proporcional al espesor ya reaccionado. Al remolturar el material, se elimina en gran parte el espesor reaccionado que se desconcha por la acción mecánica, Δx se hace cero y es como reiniciar el proceso con superficies nuevas.

(b) Utilización de mineralizadores.

Un mineralizador es una sal que permanece fundida a la temperatura de reacción. El líquido fundido es adsorbido por capilaridad en la interfase de las partículas reaccionantes, de forma que, en su presencia, los iones tienen un puente de difusión tendido entre las dos partículas en reacción.

El aforismo clásico “*corpora non agunt nisi fluida*” ó “los cuerpos no reaccionan si no es en estado líquido”, pone de relieve lo importante que es desarrollar fases fluidas. Sin embargo, el aforismo es una tergiversación del postulado griego atribuido a Aristóteles “*τα υγρα μικτα μαλιστα των σωματων*” ó “los líquidos son los cuerpos que reaccionan mejor”. De hecho, las teorías clásicas de uno de los padres de la química del estado sólido, Tamman, demuestran la existencia de reacciones sólido-sólido sin fluidos mineralizantes.

A menudo, el papel atribuido a estos fundentes, fluidificantes ó mineralizadores, trasciende a esta mera acción fluidificante del intercambio iónico y adquieren entidad estructural, al generar intermedios de reacción o, incluso al modificar el mecanismo de reacción y la propia entidad química de la fase resultante. Por ejemplo, los fluoruros han sido reiteradamente propuestos en reacciones en estado sólido para producir pigmentos cerámicos, tales como la triada de los colorantes del circón (amarillo de praseodimio, azul de vanadio-circón y pink coral), ya que en todos ellos es necesario añadir fluoruros si se quiere obtener colorantes de una cierta intensidad y claridad. Es cierto que sin utilizarlos es posible obtener el color, y desde luego el circón, pero no es posible desarrollar el color comercial, obtenido siempre en presencia de fluoruro.

Se suele utilizar diferentes mineralizadores:

(i) Mineralizadores o fundentes de baja temperatura. Los boratos y nitratos funden y descomponen en torno a 300-400°C, son fundentes de baja temperatura.

(ii) Mineralizadores o fundentes temperatura intermedia. El NaCl funde a 800°C y el NaF a 993°C formando un eutéctico NaF:2NaCl a 681°C y serían fundentes intermedios. Mezclando de forma adecuada ambos haluros se pueden obtener intervalos de fundencia entre 800 y 993°C, En efecto utilizando el diagrama de fases NaCl-NaF de la Figura 1.7. una mezcla cal 80 % molar de NaF genera gases líquidas a 900°C y al 60 % los fundidos aparecen a 840°C. La mezcla de intermedios con fundentes de baja pueden generar posibilidades muy diversas tal y como se observa en el diagrama de fase $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ de la Figura 1.8.

Figura 1.7. Diagrama de fases NaCl-NaF

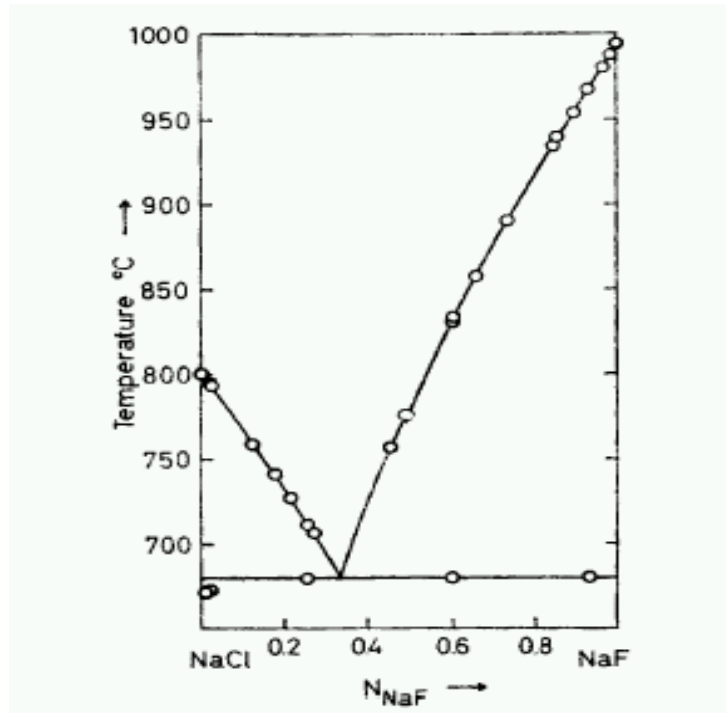
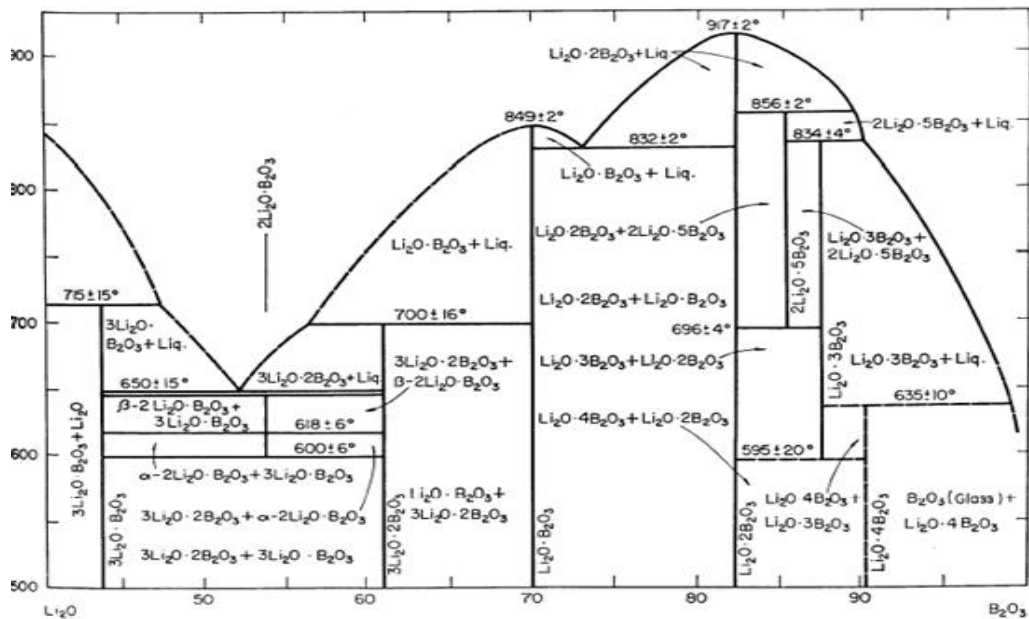
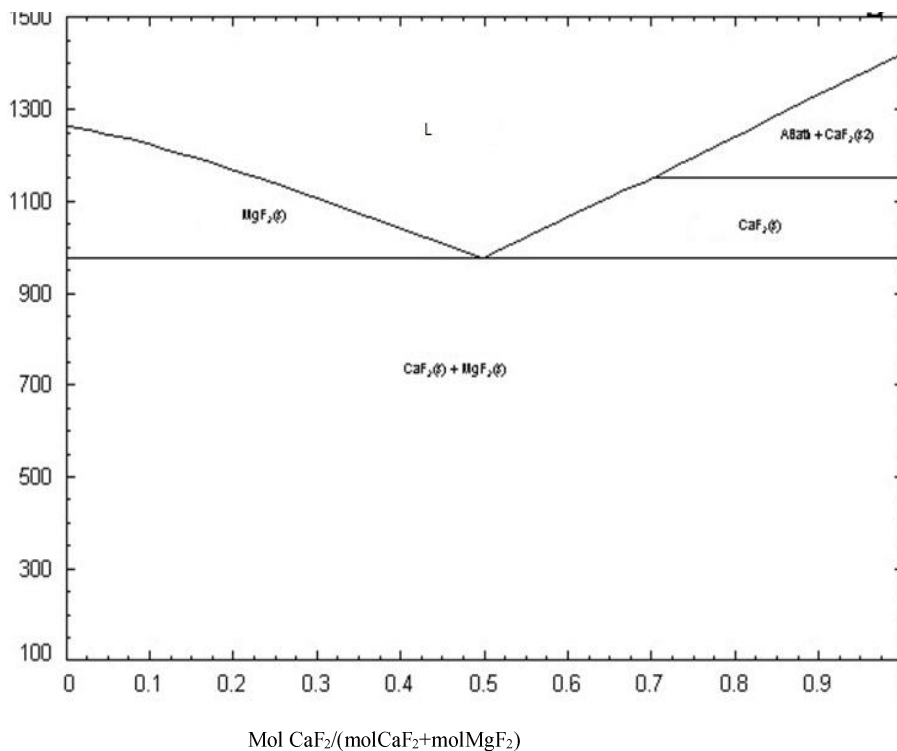


Figura 1.8. Diagrama de fases $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$



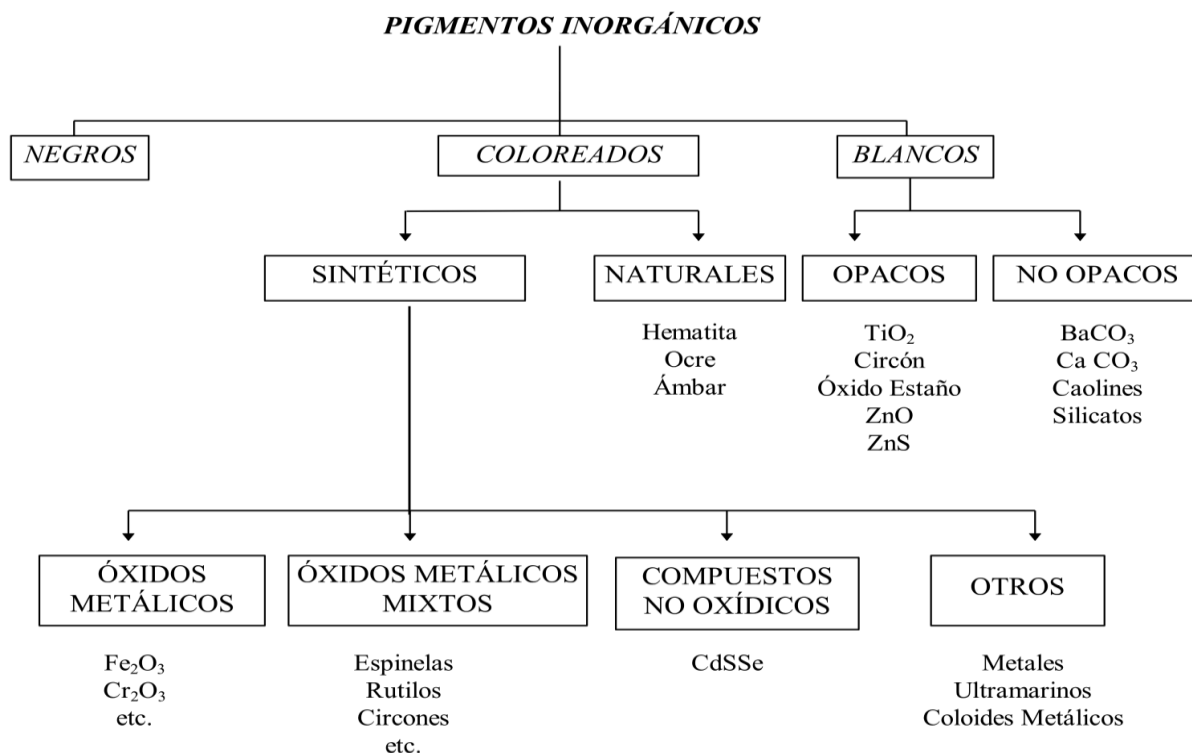
(iii) Mineralizadores de alta temperatura. Para mayores temperaturas se pueden emplear los fluoruros complejos, como la criolita Na_3AlF_6 , que funde a 1000°C , el MgF_2 que funde a 1261° y el BaF_2 a 1355° formando un eutéctico al mezclar 18.5% de BaF_2 con MgF_2 a 910°C . El Na_2SiF_6 descompone en torno a 1100°C , generando SiF_4 que volatiliza y NaF_2 . Las sales de litio como el borato, el carbonato y el fluoruro también suelen utilizarse como fundentes. Las mezclas de estos fundentes producen eutécticos y amplia capacidad de gestión de la fundencia (Fig. 1.9).

Figura 1.9. Diagrama de fases CaF_2 - MgF_2



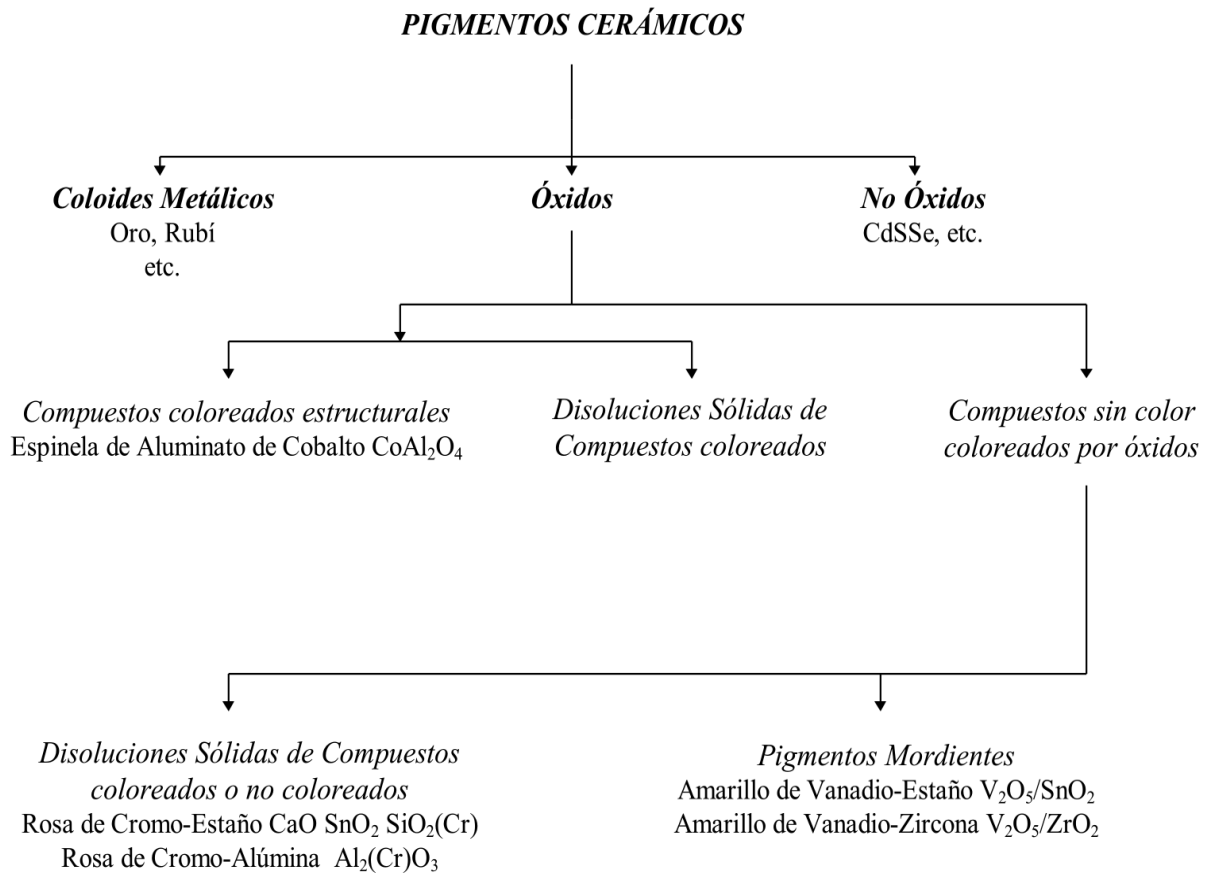
Una primera clasificación de los pigmentos cerámicos está basada en el color que estos materiales rinden, que podríamos resumir en la Figura 1.10. Estos criterios de clasificación no parecen adecuados desde el punto de vista básicamente químico o estructural de los pigmentos, a partir de los que es necesario plantear unos criterios de clasificación más adecuados.

Figura 1.10. Clasificación de pigmentos cerámicos según el color.



W.D.J. Evans en 1968, ofreció una clasificación sistemática de los pigmentos basada en la estructura cristalina, de manera similar al esquema de la Figura 1.10. Por la forma física de cómo se produce la coloración en el esmalte, podemos dividirlos en colores solubles y colores insolubles; los solubles se producen por iones de elementos de transición y dan esmaltes coloreados transparentes, en los que influye el propio color del soporte cerámico. Los insolubles se obtienen mediante compuestos que presenten una gran inercia a la disolución en el esmalte quedando en suspensión dispersada en éste. Estos colores insolubles se dividen según Evans, en colores producidos por metales, por compuestos no óxidos y por óxidos, tal y como se presenta en la Figura 1.11.

Figura 1.11. Clasificación de pigmentos cerámicos de Evans.



La coloración por metales se da por su estado coloidal en el esmalte o en el vidrio. Cuando el tamaño de partícula de estos coloides es del orden de la longitud de onda de la luz incidente, hay difusión y transmisión, y según el tamaño, dispersan unas radiaciones y dejan pasar otras. Un caso concreto lo tenemos en el cobre coloidal; si las partículas de éste son muy pequeñas, el color es amarillo; con partículas de un tamaño medio, el color es rojo y a medida que aumenta el tamaño de las partículas resulta más oscuro.

De los pigmentos no óxidos podemos decir que se utilizan más en vidrio que en cerámica. En el vidrio se utilizan los sulfuros de antimonio (rojo), de molibdeno (verdes), de hierro (marrón), de telurio (púrpura), de fósforo (rojo), de carbono (ámbar) etc. También el sulfuro de cadmio y la disolución sólida CdS-CdSe. Estos últimos también se utilizan en cerámica en esmaltes apropiados para ellos, y pueden mezclarse en todas las proporciones para dar una gama de colores desde el amarillo hasta el rojo y granate, según la proporción de selenio.

La mayor parte de los pigmentos óxidos se presentan en forma de cristales de silicatos, espinelas, granates, rutilos, etc. Una clasificación racional de estos materiales se hizo necesaria por los requerimientos de la Toxic Substances Control Act, ley americana 94-469, que incluye todas las sustancias químicas, sean tóxicas o no, que son manufacturadas, importadas o procesadas en USA.

El problema básico era como nombrar, para identificar los productos de la industria de pigmentos cerámicos, con el fin de cumplir las exigencias del inventario de la TSCA. Por eso, en septiembre de 1977, representantes de los productores americanos de pigmentos cerámicos, reunidos bajo los auspicios de la Dry Colors Manufactures Ass., un grupo de trabajo denominado Metal Oxide and Ceramic Colors Subcommittee of DMCA Ecology Committee, se reunieron para desarrollar una terminología uniforme. La clasificación resultante, conocida como la clasificación DCMA¹, se presenta en la Tabla 1.5, siendo su criterio de clasificación químico-estructural.

Los pigmentos cerámicos se clasifican en función de la estructura pigmentante base de acuerdo con la clasificación CPMA (Classification and chemical description of the complex inorganic color pigments, fourth ed. Alexandria) de la asociación americana Dry Color Manufacturers Association, (12). En esta clasificación (Figura 1.10) se utilizan códigos de 5 números XX – YY – Z, donde:

XX (01-14): se refiere a la ESTRUCTURA CRISTALINA (01: Badeleyita, 02: Borato, 03: Corindón-Hematita, 04: Granate, 05: Olivino, 06: Periclasa, 07: Fenacita, 08: Fosfato, 09: Priderita, 10: Pirocloro, 11: Rutilo-Casiterita, 12: Esfena, 13: Espinela, 14: Circón)

YY (01-51): se refiere al ORDEN DENTRO DE LA LISTA

Z (1-9): se refiere al COLOR (1: púrpura-violeta, 2: azul, 3: verde, 7: marrón, 4: amarillo, 5: rojo, rosa o carmín, 6: ante, 8: gris, 9: negro).

Tabla 1.5. Clasificación estructural de pigmentos cerámicos de la DCMA (12).

Número DCMA	Nombre y estructura cristalina
	<i>I. Badeleyita</i>
1-01-4	badeleyita amarilla de circonio-vanadio, $(Zr,V)O_2$
	<i>II. Borato</i>
2-02-1	Borato púrpura de cobalto-magnesio, $(Co,Mg)_2B_2O_5$
	<i>III. Corindón-Hematita</i>
3-03-5	corindón rosa de cromo-alúmina, $(Al,Cr)_2O_3$
3-04-5	corindón rosa de manganeso-alúmina, $(Al,Mn)_2O_3$
3-05-3	hematita verde oscura de cromo
3-06-7	hematita marrón de hierro
	<i>IV. Granate</i>
4-07-3	granate verde victoria, $Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$
	<i>V. Olivino</i>
5-08-2	olivino azul de silicato de cobalto, Co_2SiO_4
5-45-3	olivino verde de silicato de níquel, Ni_2SiO_4
	<i>VI. Periclasa</i>
6-09-8	periclasa gris de cobalto-níquel, $(Co,Ni)O$
	<i>VII. Fenacita</i>
7-10-2	fenacita azul de silicato de cobalto-cinc, $(Co,Zn)_2SiO_4$
	<i>VIII. Fosfato</i>
8-11-1	fosfato violeta de cobalto, $Co_3(PO_4)_2$
8-12-1	fosfato violeta de cobalto-litio, $LiCoPO_4$
	<i>IX. Priderita</i>
9-13-4	priderita amarillo-verdosa, $Ba_3Ni_2Ti_{17}O_{39}$
	<i>X. Pirocloro</i>
10-14-4	pirocloro amarillo de antimoniato de plomo, $Pb_2Sb_2O_7$
	<i>XI. Rutilo-Casiterita</i>
11-15-4	rutilo amarillo de níquel, titanio y antimonio, $(Ni,Ti,Sb)O_2$
11-16-4	rutilo amarillo de níquel, titanio y niobio, $(Ni,Ti,Nb)O_2$
11-17-6	rutilo ante de titanio, cromo y antimonio, $(Ti,Cr,Sb)O_2$
11-18-6	rutilo ante de titanio, cromo y niobio, $(Ti,Cr,Nb)O_2$
11-19-6	rutilo ante de titanio, cromo y wolframio, $(Ti,Cr,W)O_2$
11-20-6	rutilo ante de titanio, manganeso y antimonio, $(Ti,Mn,Sb)O_2$
11-21-8	rutilo gris de titanio, vanadio y antimonio, $(Ti,V,Sb)O_2$
11-22-4	casiterita amarilla de estaño-vanadio, $(Sn,V)O_2$
11-23-4	casiterita roja de cromo-estaño, $(Sn,Cr)O_2$
11-24-8	casiterita gris de estaño-antimonio, $(Sn,Sb)O_2$
11-46-7	rutilo marrón de Ti-Sb-Cr-Mn, $(Ti,Sb,Cr,Mn)O_2$
11-47-7	rutilo marrón de titanio, niobio y manganeso, $(Ti,Nb,Mn)O_2$
	<i>XII. Esfena</i>
12-25-5	esfena carmín de estaño-cromo $CaSnSiO_5:Cr_2O_3$
	<i>XIII. Espinela</i>
13-26-2	espinela azul de aluminato de cobalto, $CoAl_2O_4$
13-27-2	espinela gris-azul de estannato de cobalto, Co_2SnO_4
13-28-2	espinela azul de aluminato de cobalto y cinc, $(Co,Zn)Al_2O_4$

*Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón:
seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de
pigmentos cerámicos.*

13-29-2	espinela verde-azul de cromo.aluminato de cobalto, $\text{Co}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$
13-30-3	espinela verde de cromato de cobalto, CoCr_2O_4
13-31-3	espinela verde de titanato de cobalto, Co_2TiO_4
13-32-5	espinela rosa de cromo de cromo-aluminato de cinc, $\text{Zn}(\text{Al},\text{Cr})_2\text{O}_4$
13-33-7	espinela marrón de hierro-cromo, $\text{Fe}(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$
13-34-7	espinela marrón de titanato de hierro, Fe_2TiO_4
13-35-7	espinela marrón de ferrita de níquel, NiFe_2O_4
13-36-7	espinela marrón de ferrita de cinc, $(\text{Zn},\text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
13-37-7	espinela marrón de cromita de cinc-hierro, $(\text{Zn},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$
13-38-9	espinela negra de cromita de cobre, CuCr_2O_4
13-39-9	espinela negra de hierro-cobalto, $(\text{Fe},\text{Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$
13-40-9	espinela negra de cromita de cobalto-hierro, $(\text{Fe},\text{Co})(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$
13-41-9	espinela negra de ferrite de manganeso, $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_4$
13-48-7	espinela marrón de manganeso, hierro,cromo, $(\text{Fe},\text{Mn})(\text{Fe},\text{Mn},\text{Cr})_2\text{O}_4$
13-49-2	espinela azul de aluminio, estaño y cobalto, $(\text{Sn},\text{Co})(\text{Al},\text{Co})_2\text{O}_4$
13-50-9	espinela negra de níquel, hierro y cromo, $(\text{Ni},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Cr})_2\text{O}_4$
13-51-7	espinela marrón de cinc, cromo y manganeso, $(\text{Zn},\text{Mn})(\text{Mn},\text{Cr})_2\text{O}_4$

XIV. Circón

14-42-2	circón azul de circonio-vanadio, $(\text{Zr},\text{V})\text{SiO}_4$
14-43-4	circón amarillo de praseodimio-circonio $(\text{Zr},\text{Pr})\text{SiO}_4$
14-44-5	circón rosa de hierro-circonio, $(\text{Zr},\text{Fe})\text{SiO}_4$

BIBLIOGRAFÍA

1. Regueiro M., Cerámica y vidrio en España, www.ucm.es/data/cont/media/www/pag-15564/Cer%C3%A1mica%20-%20Manuel%20Regueiro.pdf. Consulta 21 abril 2017.
2. Criado E., Sánchez E., Regueiro M. (2004). La industria cerámica española, ¿ante un cambio de ciclo? Bol. Soc. Ceram. 43: 85-10.
3. Apuntes Tema Residuos Peligrosos, Máster de Medio Ambiente 10ª Edición, Universitat Jaume I, Prof. G. Monrós. No publicado
4. Apuntes Tema Suelos Contaminados, Máster de Medio Ambiente 10ª Edición, Universitat Jaume I, Prof. G. Monrós. No publicado.
5. (a) Morales F., Industrial districts and innovation: the case of the Spanish ceramic tiles industry." Entrepreneurship and Regional Development 14(4) (2002) 317-35 (b) Sorlí, S. Aspectos de Química Inorgánica Sostenible en la Cerámica Plana Vidriada: Boratos y Fluoruros, Tesis Doctoral, Universitat Jaume I 2006.
6. (a) Aucejo A., Ferrer J., Gabaldón C., Marzal P., Seco P.. Diagnosis of boron, fluorine, lead, nickel and zinc toxicity in citrus plantations in Villarreal, Spain. Water, Air and Soil Pollution. 94(1997) 349-360. (b) Keren R., and Bingham F.T. Boron in water, soils, and plants. Adv. SoilSci. 1(1985) 229-276.
7. Vickery W., Moreno A., Monfort E.. Influencia de las materias primas borácicas en las emisiones de los hornos de fusión de fritas, Qualicer 98(205-214).
8. Richard A. Eppler, in Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer ed., John Wiley & Son, 2013, DOI: 10.1002/0471238961.0315121505161612.a01.pub3,
9. Monrós G., Pigment, Ceramic, Encyclopedia of Color Science and Technology, Ronnier Luo ed. Springer 2014. ISBN 978-1-4419-8070-0. ON LINE ISBN 978-3-642-27851-8 <http://www.springerreference.com/docs/html/chapterdbid/348055.html>.
10. Sorlí S., García A., Calbo J., Mestre A., Tena M.A., Monrós G., Modificación de la banda de transferencia de carga de la circona monoclinica por inclusión de pentóxido de vanadio, en Perspectivas de la Cristalografía ante el nuevo milenio, ISBN 84-8021-450-3, Páginas, inicial: 47 final: 48 Fecha: 2004.
11. Monrós G., Badenes J., García A., Tena M.A., El color de la cerámica: Nuevos mecanismos para los nuevos procesados de la industria cerámica, Publicacions de la Universitat Jaume I ISBN: 84-8021-449-X, 2003.
12. CPMA, Classification and chemical description of the complex inorganic color pigments, Dry Color Manufacturers Association, fourth ed. Alexandria (2010).

*Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón:
seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de
pigmentos cerámicos.*

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

*Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón:
seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de
pigmentos cerámicos.*

2. OBJETIVOS.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la utilización materias primas fluoradas y borácicas de forma intensiva en el distrito cerámico de Castellón en dos perspectivas de análisis.

A) el seguimiento de la presencia de los iones borato y fluoruro procedentes de las materias primas cerámicas en los suelos del distrito cerámico.

B) el interés y seguimiento de estos dos agentes químicos en la producción como agentes mineralizadores de una nueva paleta CMYK de pigmentos cerámicos puestos a puntos en el presente trabajo:

CIAN (C): azul basado en el dopado de cobalto (II) en la red del feldespatos celsiana $BaAl_2Si_2O_8$ (monoclínico, Grupo Puntual 2/m, Grupo espacial I $2_1/c$) sustituyendo a bario.

MAGENTA (M): rojo-marrón basado en la armalcolita (ortorrómbica, Grupo Puntual 2/m2/m2/m y Grupo Espacial Bbmm) cuya estructura se detectó por primera vez en las rocas traídas en la primera exploración lunar en 1969. Su nombre proviene de las primeras letras de los astronautas de esta primera expedición lunar: ARMstrong, ALdrin y COLLins. Su estequiometría y estado de oxidación es variable entre los extremos $(Mg_{0,5}Fe_{0,5})Ti_2O_5$ (la detectada en las rocas lunares) y la ferroarmalcolita (armalcolita ferriana) $(MgFe)(FeTi_3)O_{10}$ con Fe(II) en el primer caso y Fe(III) en el segundo.

AMARILLO (Y): amarillo basado en el dopado con Ni(II) de la geikielita ($MgTiO_3$) que pertenece al grupo de la ilmenita ($FeTiO_3$) (trigonal, Grupo Puntual 3, Grupo Espacial R3) sustituyendo a magnesio.

NEGRO (K): basado en la perovskita $CrNdO_3$ (Grupo Puntual (2/m 2/m 2/m), Grupo Espacial Pnma) cuando se mineraliza con fluoruros. La relajación del campo cristalino del retículo oxigenado por la entrada de fluoruro, explicaría la evolución del color verde a tonalidades grises intensas.

Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón: seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de pigmentos cerámicos.

Con el fin de analizar la presencia de boratos y fluoruros en el medio castellonense, se han realizado estudios de la presencia de los anteriores en la fracción lixiviada de suelos del entorno cerámico. Se hace una comparativa con los de suelos de referencia sin constancia de estar sometidos a deposición seca de boratos (Sierra de Espadán).

El trabajo se enmarca en la línea de investigación sobre el seguimiento de boratos y fluoruros en el clúster cerámico de Castellón del grupo de Química Inorgánica Medioambiental y materiales Cerámicos de la Universitat Jaume I de Castellón en cuyo marco se ha desarrollado.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

*Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón:
seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de
pigmentos cerámicos.*

2. OBJETIVOS.

El objetivo del presente trabajo es el estudio de la utilización materias primas fluoradas y borácicas de forma intensiva en el distrito cerámico de Castellón en dos perspectivas de análisis.

A) el seguimiento de la presencia de los iones borato y fluoruro procedentes de las materias primas cerámicas en los suelos del distrito cerámico.

B) el interés y seguimiento de estos dos agentes químicos en la producción como agentes mineralizadores de una nueva paleta CMYK de pigmentos cerámicos puestos a puntos en el presente trabajo:

CIAN (C): azul basado en el dopado de cobalto (II) en la red del feldespatos celtsiana $BaAl_2Si_2O_8$ (monoclínico, Grupo Puntual 2/m, Grupo espacial I $2_1/c$) sustituyendo a bario.

MAGENTA (M): rojo-marrón basado en la armalcolita (ortorrómbica, Grupo Puntual $2/m2/m2/m$ y Grupo Espacial Bbmm) cuya estructura se detectó por primera vez en las rocas traídas en la primera exploración lunar en 1969. Su nombre proviene de las primeras letras de los astronautas de esta primera expedición lunar: ARMstrong, ALdrin y COLLins. Su estequiometría y estado de oxidación es variable entre los extremos $(Mg_{0,5}Fe_{0,5})Ti_2O_5$ (la detectada en las rocas lunares) y la ferroarmalcolita (armalcolita ferriana) $(MgFe)(FeTi_3)O_{10}$ con Fe(II) en el primer caso y Fe(III) en el segundo.

AMARILLO (Y): amarillo basado en el dopado con Ni(II) de la geikielita ($MgTiO_3$) que pertenece al grupo de la ilmenita ($FeTiO_3$) (trigonal, Grupo Puntual 3, Grupo Espacial R3) sustituyendo a magnesio.

NEGRO (K): basado en la perovskita $CrNdO_3$ (Grupo Puntual $(2/m 2/m 2/m)$, Grupo Espacial Pnma) cuando se mineraliza con fluoruros. La relajación del campo cristalino del retículo oxigenado por la entrada de fluoruro, explicaría la evolución del color verde a tonalidades grises intensas.

Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón: seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de pigmentos cerámicos.

Con el fin de analizar la presencia de boratos y fluoruros en el medio castellanense, se han realizado estudios de la presencia de los anteriores en la fracción lixiviada de suelos del entorno cerámico. Se hace una comparativa con los de suelos de referencia sin constancia de estar sometidos a deposición seca de boratos (Sierra de Espadán).

El trabajo se enmarca en la línea de investigación sobre el seguimiento de boratos y fluoruros en el clúster cerámico de Castellón del grupo de Química Inorgánica Medioambiental y materiales Cerámicos de la Universitat Jaume I de Castellón en cuyo marco se ha desarrollado.

CAPÍTULO 3
EXPERIMENTAL

3. EXPERIMENTAL

3.1. SEGUIMIENTO DE BORATOS Y FLUORUROS.

3.1.1. TOMA DE MUESTRAS

Las muestras de suelo fueron tomadas en zonas no cultivadas a una profundidad de 5 cm, se tamizaron con tamiz de 1 mm de luz y fueron secadas al aire durante 72 h. El lixiviado se obtuvo por agitación continua de 20 g de suelo seco al aire en 100 ml de agua destilada durante 20 min. Este método de extracción proporciona la cantidad de boro y flúor solubles en el suelo (1,2). Las concentraciones de boro se determinaron con un espectrofotómetro visible (método Azometino) (3). La cantidad total de boro se obtiene hirviendo 5 minutos a reflujo una mezcla de 40 g de suelo con 80 ml de agua destilada (4). Por otro lado, la determinación de flúor total se realizó mediante electrodo selectivo de iones después de disolver las muestras con NaOH en crisoles de níquel (5). La descripción pormenorizada de los métodos de análisis se indica en el apartado 3.1.2.

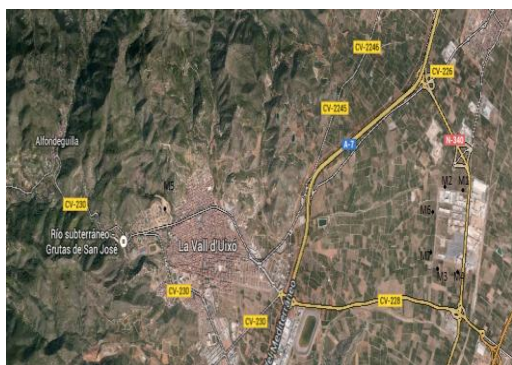
El boro es fijado por la material orgánico y también por la calcita (6,7), asimismo el flúor es fijado por el carbonato de calcio en forma de compuestos insolubles como fluorita CaF_2 o fluoroapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (8). Por lo tanto, los contenidos solubles biodisponibles para las plantas se consideran buenos indicadores de la contaminación de boro y flúor.

Los suelos recogidos fueron clasificados como T(Tile), G(Glaze) o T+G (Tile + Glaze) según la prevalencia del tipo de factorías en sus alrededores. En este trabajo se presentan los resultados de la campaña de análisis en el año pluviométrico 2013-2014, con las siguientes características: muestras de diciembre 2013 con unas precipitaciones de 0.6 l/m^2 para la zona calcárea en los tres meses anteriores al muestreo y 5.2 l/m^2 para la aluvial, de Junio 2014 con 21.8 l/m^2 y 4.6 l/m^2 respectivamente y finalmente la campaña de noviembre 2014 con 0.2 l/m^2 y 20.2 l/m^2 de lluvias respectivamente en los tres meses anteriores.

Junto al extracto de suelo con agua 1:5 se también se miden parámetros como la conductividad, pH, dureza, nitratos (espectrofotometría ultravioleta 205 nm) (8) y sodio (espectrofotometría de llama). También se midieron los carbonatos totales como % CaCO₃ utilizando el calcímetro de Bernard. Todas la mediciones se hicieron por triplicado.

En cinco de los muestreos en zona con cultivo de naranjos, se recolectó una muestra de hojas. Para la preparación de las hojas, se cortaron 5 g de hojas en pequeños trozos de unos 3x3 mm. Las muestras fueron secadas en estufa a 110°C durante dos días y se calcinaron a 550°C durante 6 h (9). La ceniza fue disuelta con HCl 0.1 M mediante 6 h en agitación continua y la solución final fue filtrada hasta obtener un volumen de 100 ml de agua que fue usado para el análisis de boro y flúor foliar mediante los métodos de azometino y electrodo selectivo anteriormente indicados. En las Figuras 3.1 y 3.2 se indican las localizaciones aproximadas de la toma de muestras. Con fines comparativos se recogió una última muestra de la Sierra de Espada alejada del área cerámica de Castellón, que fue considerada como referencia.

Figura 3.1. Localización muestras en Polígono industrial de Castellón-Alcora y su localización geográfica.



MUESTRA	Clasificación (T=Baldosas, G=Fritas)	Coordenadas geográficas	
		Long.	Lat.
1	T+G	0° 9' 46.1766"N	39° 50'28.6146"W
2	T+G	0° 9' 52.4334"N	39° 50'30.8112"W
3	T+G	0° 10' 3.615"N	39° 50'14.7732"W
4	T+G	0° 9' 54.1908"N	39° 50' 9.8484"W
5	Referencia	0° 14' 37.536"N	39° 49'45.7068"W
6	T+G	0° 9' 54.4212"N	39° 50' 28.3554"W
7	T+G	0° 10' 2.4558"N	39° 50' 12.876"W

Figura 3.2. Localización muestras en Polígono industrial de Castellón-Alcora y su localización geográfica.



Muestra	Clasificación (T=Baldosas, G=Fritas)	Coordenadas geográficas	
		Long.	Lat.
1	T	00°04'41.60"W	39°59'02.10"N
2	T	00°04'31.00"	39°59'10.70"
3	T	00°06'60.00"	40°00'70.00"
4	T+G	00°07'35.20"	40°00'53.10"
5	G	00°09'01.70"	40°02'04.00"
6	T	00°08'38.20"	40°02'23.20"
7	T+G	00°11'11.30"	40°03'54.40"
8	G	00°11'45.30"	40°03'35.30"
9	T+G	00°11'30.80"	40°03'17.20"
10	T	00°11'12.40"	40°02'48.70"

3.1.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA Y DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS.

La muestra fue secada en estufa a 110°C hasta peso constante y se añadió agua en una proporción 1:5 tierra, agua respectivamente (20 g de tierra seca a peso constante mezcladas con 100 mL de agua destilada), se somete a agitación mecánica durante 20 minutos y se filtra al aire. Una vez filtrada la muestra se enrasa a 100 mL en un matraz aforado con agua destilada y se transfiere a una botella de plástico, etiquetándola con el número de referencia, la fecha y el lugar de procedencia y se introduce en frigorífico para su conservación.

3.1.2.1. MEDIDA DE pH.

Mide el grado de saturación en cationes metálicos del complejo coloidal. Entre otros aspectos, el pH del suelo influye en el nivel de toxicidad de algunos elementos como, por ejemplo, el Al. Este elemento en condiciones básicas o neutras se mantiene prácticamente inactivo, pero en condiciones de acidez y mala aireación, pasa a formas asimilables tóxicas para las plantas. La reacción del suelo influye decisivamente en procesos microbiológicos de tanta trascendencia como son la mineralización y humificación de restos vegetales incorporados, así como en la dinámica y transformaciones de muchos nutrientes (p.ej. nitrógeno), ejerciendo una poderosa influencia en la fertilidad del suelo.

Indirectamente, el pH influye sobre la estructura a través de su repercusión en la materia

orgánica y sobre los procesos electroquímicos de los coloides, favoreciendo su dispersión (mala estructura) o su floculación (favorece una buena estructura). La influencia del pH sobre la disponibilidad de los nutrientes para las plantas se ejerce a través de su solubilidad. La mayoría de los nutrientes son más asimilables cuanto más ácido es el pH. Sin embargo, si éste es demasiado ácido, además de la toxicidad, las pérdidas de nutrientes por lavado se incrementan.

El principio básico de la determinación electrométrica del pH es la medida de la actividad de los iones hidrógeno por mediciones potenciométricas utilizando un electrodo patrón de hidrógeno y otro de referencia. El electrodo de hidrógeno consiste en un electrodo de platino por el que se pasan burbujas de hidrógeno gaseoso a una presión de 101 kPa. Debido a la dificultad de utilizarlo y al potencial de intoxicación del electrodo de hidrógeno, se utiliza comúnmente, el electrodo de vidrio. La fuerza electromotriz (fem) producida en el sistema de electrodo de vidrio varía linealmente con el pH y esta relación lineal se describe comparando la fem con el pH de diferentes tampones. El pH de la muestra se determina por extrapolación. Es importante que al realizar la medida la muestra esté perfectamente agitada.

La muestra fue secada en estufa a 110°C hasta peso constante y se añadió agua en una proporción 1:5 tierra: agua (20 g de tierra seca a peso constante mezcladas con 100 mL de agua destilada), se somete a agitación mecánica durante 20 minutos y se filtra al aire. El pH se mide en el filtrado obtenido del extracto 1:5.

3.1.2.2. MEDIDA DE LA CONDUCTIVIDAD.

Mide la cantidad de iones de cambio (Na^+ , K^+ , Cl^- básicamente) indicando si la aportación de sales es correcta y si el suelo está salinizado o no. La salinización ligera se considera a partir de 350 μS hasta 650 μS , un suelo entre 650 y 1.150 μS se considera salinizado y muy salinizado si supera 1.150 μS . La medida de la conductividad se realizó mediante un método electrométrico con sistema de calibración a una temperatura de referencia de 20°C en el extracto 1:5 preparado para la medida de pH.

3.1.2.3. MEDIDA DE FLÚOR.

El método utilizado para realizar esta determinación fue el electrodo selectivo de iones

fluoruro sobre el extracto 1:5 obtenido para las medidas de pH y oxígeno disuelto. El electrodo de flúor mide la actividad del ion fluoruro en solución, en lugar de su concentración (2). La actividad del ion fluoruro depende de la fuerza iónica total de la disolución y del pH, así como del derivado complejante de fluoruro. La adición de un tampón adecuado proporciona una fuerza iónica ambiente casi uniforme, ajusta el pH y destruye los complejos de forma que el electrodo mida realmente la concentración. En este método es muy importante que los patrones y muestras estén a la misma temperatura, que las medidas sean llevadas a cabo bajo las mismas condiciones de agitación y que el pH de las muestras y patrones esté comprendido entre 5 y 8. Para realizar la medida de flúor se genera una curva de calibrado con una serie de patrones de fluoruro. A continuación, se introducen las muestras con la cantidad de tampón adecuado, el cual ajusta la fuerza iónica total de la disolución. El tampón empleado fue el TISAB, con él se consigue el ajuste de la fuerza iónica en las muestras y patrones. Para preparar el TISAB se añaden a unos 500 mL de agua 57 mL de ácido acético glacial, 58.0 g de cloruro de sodio y 4.0 g de CDTA (ácido 1,2-ciclohexileno diaminotetraacético), se agita hasta su completa disolución, a continuación se enfría hasta temperatura ambiente. Finalmente, se debe ajustar el pH del tampón entre 5.0 y 5.5 para ello se emplea NaOH 5 M, se necesitan aproximadamente 150 mL de esta disolución para conseguir el ajuste del pH. Seguidamente, la disolución preparada se transfiere y se enrasa en un matraz aforado de 1 L. Esta disolución es el tampón TISAB. El TISAB está disponible comercialmente.

3.1.2.4. MEDIDA DE BORO.

La medida de boro se realizó mediante colorimetría con azometino-H a 410 nm en un espectrofotómetro ultravioleta-visible Lambda 2000 de Perkin-Elmer en extracto 1:5 previamente decolorado con carbón activado. Se toman 5 mL de muestra a los cuales se añaden 4 mL de tampón y, seguidamente 2 mL de la disolución de azometino-H, esta mezcla se agita y se deja un tiempo de reacción aproximado de una hora. Es muy importante que todas las muestras y patrones tengan exactamente el mismo tiempo de reacción. Finalmente se toma la medida de la absorbancia de cada una de las muestras (3,7).

La disolución tampón de boro se obtiene disolviendo 250 g de acetato amónico en 500 mL de agua, se añaden 125 mL de ácido acético glacial, 6.7 g de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético sal disódica 2-hidrato) y finalmente, 60 mL de ácido tioglicólico al 80 %. La disolución de azometino-H se obtiene disolviendo en agua destilada 0.9 g de

azometino-H, a continuación se añaden 2 g de ácido L(+) ascórbico, finalmente se enrasa a 100 mL.

3.1.2.5. MEDIDAS DE SODIO.

La determinación de sodio se realiza por fotometría de llama. El sodio es un elemento muy abundante en la naturaleza. La fotometría de llama se basa en que los compuestos de metales alcalinos y alcalinotérreos pueden ser térmicamente disociados en una llama y algunos de los átomos producidos son posteriormente excitados a un nivel de energía más alto.

Cuando estos átomos regresan al estado fundamental, emiten radiación a una longitud de onda específica de cada elemento. Si la luz emitida por el elemento a la longitud de onda característica se aísla por medio de un filtro óptico, y la intensidad de esa luz se mide mediante un fotodetector, se obtiene una señal eléctrica proporcional a la concentración de la muestra. En cierto rango de concentración la intensidad de la emisión es directamente proporcional al número de átomos que regresan al estado fundamental, es decir, la luz emitida es proporcional a la concentración de la muestra.



Por lo tanto midiendo la luz emitida de cada muestra podremos calcular la concentración de sodio presente.

Los patrones utilizados fueron de concentraciones de 100, 50, 25 y 10 ppm de cloruro a partir de cloruro de sodio. El patrón de 100 se calibra a 100 unidades de absorbancia, el patrón de agua destilada a 0 unidades de absorbancia. Y a partir de este calibre, se van obteniendo el del resto de patrones. Y a posteriori el de las muestras.

3.1.2.6. MEDIDA DE NITRATOS.

La medida de nitratos se realizó mediante un espectrofotómetro ultravioleta-visible Lambda 2000 de Perkin-Elmer en extracto 1:5 previamente decolorado con carbón activado y a una longitud de onda de 205 nm. Se preparan una serie de patrones de nitrato de 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm y 20 ppm. Se calibra el equipo con esta serie de patrones, para así obtener una curva

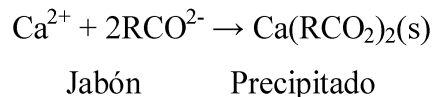
de calibrado y obtener a posterior la concentración en ppm de nitratos presentes en la muestra. Finalmente se toma la medida de la absorbancia de cada una de las muestras.

3.1.2.7. MEDIDA DE LA DUREZA TOTAL(CALCIO+ MAGNESIO)

El termino dureza se refiere al contenido total de iones alcalinotérreos que hay en el agua. Como la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} es, normalmente, mucho mayor que la del resto de iones alcalinotérreos, la dureza es prácticamente igual a la suma de las concentraciones de estos dos iones. La dureza, por lo general, se expresa como el número equivalente de miligramos de carbonato de calcio (CaCO_3) por litro. Es decir, si la concentración total de Ca^{2+} y Mg^{2+} es 1 mM, se dice que la dureza es 100 mg L^{-1} de CaCO_3 (= 1 mM de CaCO_3). Un agua de dureza inferior a 60 mg L^{-1} de CaCO_3 se considera blanda. Si la dureza es superior a 270 mg L^{-1} de CaCO_3 , el agua se considera dura. La dureza específica indica la concentración individual de cada ión alcalinotérreo.

Conocer la dureza total del agua es importante tanto en el sector privado como en el industrial por diversas razones:

1. El agua dura reacciona con el jabón formando grumos insolubles:



R: hidrocarburo de cadena larga, como $\text{C}_{17}\text{H}_{35}^-$

El Ca^{2+} y el Mg^{2+} pueden consumir una cantidad importante del jabón que se utiliza en limpieza.

2. El agua dura deja depósitos sólidos o costras en las tuberías cuando se evapora. El calor convierte los bicarbonatos solubles en carbonatos (por pérdida de CO_2) y se forma un precipitado de CaCO_3 que puede llegar a obstruir las tuberías de una caldera:



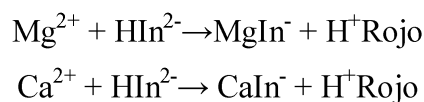
La fracción de dureza a causa del $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(\text{aq})$ se denomina dureza temporal porque este calcio se pierde al calentar por precipitación de CaCO_3 . La dureza debida a otras sales, sobre todo CaSO_4 disuelto, se denomina dureza permanente porque no se elimina por calefacción.

3. El agua dura es beneficiosa en agua de riego porque los iones alcalinotérreos tienden a flocular (formar agregados) con las partículas coloidales del suelo y, como consecuencia, aumenta la permeabilidad del suelo al agua.

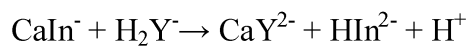
4. El agua blanda ataca al hormigón y a otros derivados del cemento.

Para medir la dureza total, en primer lugar, se lleva a cabo una valoración complexométrica con ácido etilendiaminotetraacético (AEDT), en medio amoniacal tamponado a pH 10, en presencia de una mezcla de indicadores (negro de eriocromo T y rojo de metilo):

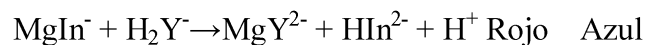
1. Al añadir el negro de eriocromo T (NET) a la muestra de agua se forman complejos de color rojo, de los cuales el más estable es el de Mg:



2. Al valorar con AEDT (H_2Y^-), el agente complejante destruye en primer lugar el complejo de Ca:



3. Una vez destruido el complejo de Ca, la adición de más AEDT destruye el complejo de Mg:



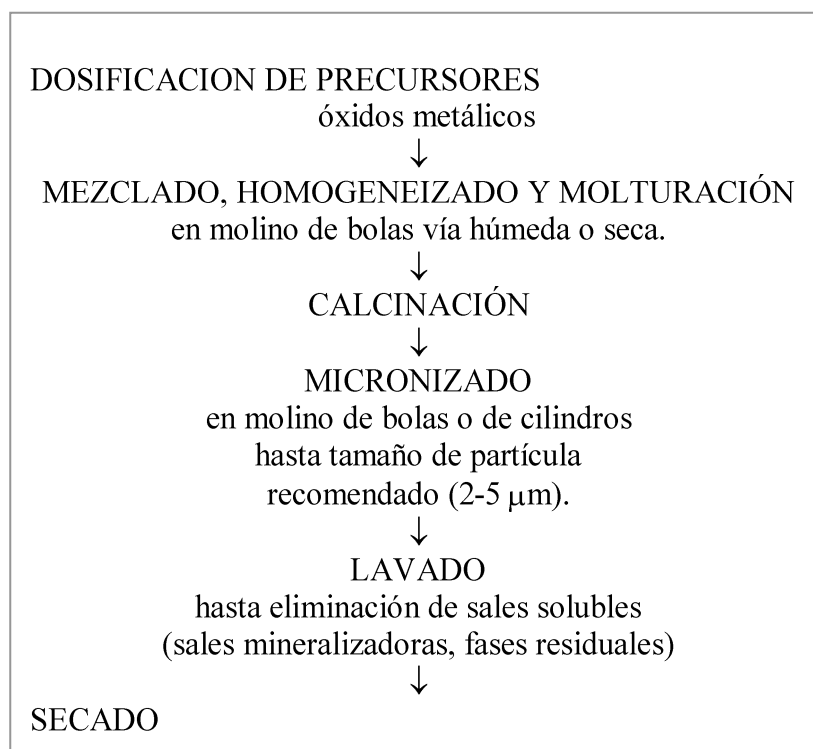
Cuando el indicador queda libre, la disolución adquiere su color característico al pH de trabajo, azul.

El cambio de color rojo-azul del indicador utilizado no es tan brusco como sería de desear. Por ello, se añade a la disolución un colorante inerte, cuyo color cambia su apariencia antes y después del punto de equivalencia. Añadiendo rojo de metilo (viraje de rojo en medio ácido a amarillo en medio básico) se produce un color rojo antes del punto final y un color verde después del mismo.

3.2. SEGUIMIENTO DE BORATOS Y FLUORUROS EN UNA NUEVA PALETA CMYK DE PIGMENTOS.

Como se describió en la introducción, el procedimiento clásico de producción de pigmentos cerámicos es el método cerámico o de reacción en estado sólido a partir fundamentalmente de óxidos y carbonatos. En la Figura 3.3, se indica el diagrama de flujo de la preparación habitual de un pigmento cerámico por la vía tradicional cerámica.

Figura 3.3. Diagrama de flujo de la preparación habitual de un pigmento cerámico por la vía tradicional cerámica.



Las etapas de adecuación del pigmento cerámico como son el micronizado y el lavado, son fundamentales en muchos colores, ya que las sales solubles o las fases residuales solubles pueden afectar negativamente al color y producir por ejemplo defectos de esmaltado al desgasificar ó, fundidos y separación de fases. Asimismo, nunca debería caracterizarse un pigmento sin haber sido lavado y adecuadamente micronizado ya que, el material resultante de la calcinación, puede presentar alteraciones superficiales de las partículas. Dichas alteraciones se eliminan o minimizan en las etapas de micronizado-lavado. Asimismo, pueden aparecer fases residuales que distorsionen las medidas y los análisis, de manera que se pudiera asociar el color obtenido con estados de oxidación o particularidades superficiales o en masa

que son meras anécdotas del material. En algunos casos, dichas sales solubles se producen en el mismo procesado, tales son los cromatos desarrollados en las calcinas de los colorantes con óxido de cromo en presencia de sales sódicas, o los sulfatos alcalinos del pink coral cuando se emplea $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ empleando NaF como mineralizador y calcinando la muestra a bajas temperaturas (aproximadamente 900°C).

Se preparan 30 g de material final de la estequiometría propuesta (sin considerar el mineralizador) por el método cerámico a partir de óxidos o carbonatos de los precursores que se mezclaron en molino de bolas en medio acetona y se calcinaron a 1000°C durante 3 horas en horno eléctrico. Se prepararon muestras sin mineralizar y muestras con adición al 2, 5 y 10 % de los mineralizadores propuestos:

- H_3BO_3
- perborato de sodio tetrahidrato ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98%)
- NaF
- Mezcla 2% BaF_2 +8% MgF_2 .

Las muestras calcinadas se caracterizaron por las técnicas que se describen en 3.2.1: DRX (Difracción de Rayos X) realizada en un difractómetro Siemens D5000, medidas colorimétricas CIE $L^*a^*b^*$ utilizando iluminante C: en este método L^* mide la claridad (100=blanco, 0=negro) y a^* y b^* miden el croma ($-a^*$ =verde, $+a^*$ =rojo, $-b^*$ =azul, $+b^*$ =amarillo), espectroscopia UV-Vis-NIR de los polvos y de las muestras esmaltadas descritas anteriormente, medidas en un equipo Jasco V670 mediante la técnica de reflectancia difusa y microscopia electrónica de barrido MEB, en un microscopio electrónico LEO-440i., dotado con un detector de energías dispersivas de rayos-X (EDX).

Se realizó un estudio de lixiviación de las muestras con dos tratamientos:

a) Lavado 1 (LAVADO INDUSTRIAL): en agitación durante 24 h en proporción pigmento:agua 1:5, se lavaron 20 g de pigmento, se filtró y guardó el agua para análisis posterior. El pigmento lavado se secó en estufa a 110°C

b) Lavado 2 (TEST DE LIXIVIACIÓN): en agitación durante 24 h en proporción pigmento:agua 1:16, se lavaron 10 g de pigmento Lavado 1, se filtró y guardó el agua para análisis posterior. El pigmento lavado se secó en estufa a 110°C . En las aguas de lavado se mide: pH, conductividad, dureza, Na, K, nitratos, B, F y estudio microtox sobre *Photobacter phosphoreum*.

El Lavado 2 permite conocer el destino del material en el caso de ser gestionado como residuo, de acuerdo con Decisión del Consejo de 19 de diciembre de 2002 por la que se establecen los criterios y procedimientos de admisión de residuos en los vertederos con arreglo al artículo 16 y al anexo II de la Directiva 1999/31/CEE. En esta decisión aparecen los máximos de lixiviación para ser aceptado en los diferentes tipos de vertedero (Tabla 3.1). Para otros para los que no consta límite, como el Boro, se puede utilizar el límite de vertido según Real Decreto 849/1986 del reglamento del Dominio público Hidráulico desarrollo de la ley de aguas.

Tabla 3.1. Máximos de lixiviación (10 L/Kg) para ser aceptado en los diferentes tipos de vertedero

Contaminante	INERTES	NO PELIGROSOS	PELIGROSOS
Cr total	0.5	10	70
Ni	0.4	10	40
F	10.0	150	500
B*	10.0		
pH*	Entre 5.5 y 9.5		

(*)Real Decreto 849/1986 del reglamento del Dominio público Hidráulico (Tabla 1).

3.2.1. METODOS DE CARACTERIZACIÓN.

3.2.1.1. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE-NIR POR REFLECTANCIA DIFUSA.

La radiación reflejada por las sustancias puede ser especular o difusa. La espectroscopia de reflectancia aborda este fenómeno para aportar información sobre las muestras. La reflectancia especular sigue las leyes de Fresnel y predomina cuando el material sobre el que se produce la reflexión tiene altos valores de los coeficientes de reflexión para la longitud de onda incidente.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas las direcciones de la superficie como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión, predominando cuando los materiales de la superficie reflectante son débilmente absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación con la longitud de onda.

Las medidas de reflectancia en condiciones normales, contienen las dos componentes de la reflexión. La componente especular contiene muy escasa información sobre la composición, por lo que su contribución a las medidas se minimiza con la posición del detector con respecto a la muestra, mientras que la componente difusa es la que aporta información útil acerca de la muestra, siendo la base de las medidas que se realizan con esta técnica. La reflectancia difusa se explica por la teoría de Kubelka-Munk (9). Esta teoría asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión s . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito, la función de Kubelka-Munk se describe mediante:

$$f(R_{\infty}) = \frac{1 - R_{\infty}}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (\text{ec. 3.1})$$

Donde R_{∞} es la reflectancia absoluta de la muestra o fracción de radiación reflejada.

En análisis cuantitativo la ecuación (3.1) puede escribirse en función de la concentración del analito absorbente (c) como:

$$f(R_{\infty}) = \frac{1 - R_{\infty}}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} = \frac{ac}{s} \quad (\text{ec. 3.13})$$

Siendo a la absorptividad molar.

En la práctica, en vez de usar la reflectancia absoluta R_{∞} se utiliza la reflectancia relativa R que es la relación entre las intensidades de luz reflejadas por la muestra y por un estándar. El estándar es un material estable, con una elevada y relativamente constante reflectancia absoluta en el UV-VISIBLE-NIR, tal como el sulfato de bario, óxido de magnesio o placas cerámicas de alúmina de alta pureza.

Rescribiendo la ecuación de Kubelka-Munck en términos de reflectancia relativa se obtiene:

$$f(R) = \frac{1 - R}{2R} = \frac{ac}{s} \quad (\text{ec. 3.2})$$

Así, para aquellas muestras que siguen esta relación, un gráfico de $f(R)$ en función de la concentración es una línea recta con pendiente a/s . Sin embargo, si la matriz presenta absorción o si el analito tiene bandas de absorción intensas, la reflectancia difusa de las

muestras no cumple la ecuación de Kubelka-Munk y el gráfico de f(R) frente a la concentración no es lineal.

Se acepta que la ecuación de Kubelka-Munk (ecuación límite al igual que la ley de Lambert-Beer) cuando se aplica a bandas absorbentes de baja intensidad, o sea, cuando el producto de la absorptividad por la concentración es bajo. Este supuesto se cumple en UV-VISIBLE-NIR pero como no puede aislarse la absorción del analito de la absorción de la matriz (que frecuentemente absorbe fuertemente a la misma longitud de onda que el analito), se producen desviaciones de la ecuación.

Desde un punto de vista práctico, una alternativa muy utilizada es la aplicación de una relación entre la concentración y la reflectancia relativa análoga a la ley de Beer:

$$\text{Log}\left(\frac{R_{\text{estándar}}}{R_{\text{muestra}}}\right) = \text{Log}\left(\frac{1}{R_{\text{muestra}}}\right) + \text{Log}\left(\overline{R_{\text{estándar}}}\right) \approx \frac{ac}{s} \quad (\text{ec. 3.3})$$

Para radiación monocromática el $\overline{R_{\text{estándar}}}$ es constante y la ecuación puede escribirse como:

$$A = \text{Log}\left(\frac{1}{R}\right) = a'c \quad (\text{ec. 3.4})$$

donde A es la absorbancia aparente. R la reflectancia relativa, c la concentración y a' una constante de proporcionalidad. Aunque esta expresión no tiene las bases teóricas de la ecuación de Kubelka-Munk, proporciona resultados muy satisfactorios en las condiciones usadas en muchas aplicaciones de la espectrofotometría por reflectancia difusa.

En el presente trabajo se ha empleado un espectrofotómetro de UV-Vis-NIR de la marca Perkin-Elmer modelo Lambda 19. En el caso de la caracterización de polvos, y vidriados depositados sobre baldosas, los espectros se realizaron entre 200 y 800 nm, con el fin de detectar las bandas más importantes de absorción en la región del visible.

3.2.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La técnica de difracción de rayos X es muy útil para la obtención de información acerca de la estructura, composición y el estado policristalino de los materiales. Por analogía con la difracción de luz por una red óptica, los cristales, con sus estructuras las cuales se repiten regularmente en el espacio son capaces de difractar la radiación de longitud de onda similar a la separación interatómica de 1 Å aproximadamente (10).

La longitud de onda empleada normalmente en rayos X es la de la radiación K_{α} característica, emitida por el cobre de $\lambda=1.5418$ Å. Cuando los cristales difractan los rayos X, los átomos o iones actúan como fuentes puntuales secundarias de emisión de rayos X. Históricamente, se han utilizado dos aproximaciones para tratar la difracción de rayos X por cristales, son las ecuaciones de Laue y la ley de Bragg (11). La aproximación de Bragg para la difracción supone los cristales como constituidos en capas o planos los cuales actúan como un espejo semitransparente. Alguno de los RX son reflejados fuera del plano con el ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, y el resto son transmitidos para ser reflejados con éxito por los sucesivos planos.

La derivación de la ley de Bragg se muestra en la Figura 3.5. Dos haces de RX, 1 y 2, son reflejados desde planos adyacentes A y B dentro del cristal, y se desea saber bajo qué condiciones los haces reflejados 1' y 2' están en fase. El haz 22' tiene que viajar una distancia extra xyz con respecto al haz 11', y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia xyz debe ser igual al total de longitudes de onda. La distancia perpendicular entre pares de planos adyacentes, el espaciado d y el ángulo de incidencia, o ángulo de Bragg θ están relacionados con la distancia xy por:

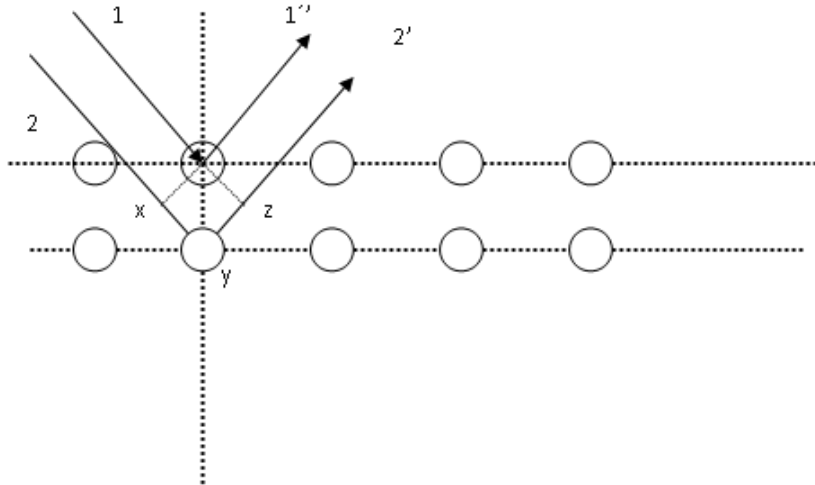
$$xy=yz=d*\text{sen}\theta$$

$$xyz=2 d*\text{sen}\theta$$

$$xyz=n\lambda$$

Por tanto,

$$2 d*\text{sen}\theta = n\lambda \quad (\text{ec. 3.5. Ley de Bragg})$$

Figura 3.5. Planos de difracción que favorecen la Ley de Bragg.

Dado que se satisface la ley de Bragg, los haces reflejados están en fase e interfieren constructivamente. En ángulos de incidencia diferentes al ángulo de Bragg, los haces reflejados se encuentran fuera de fase y tiene lugar la cancelación o interferencia destructiva. En cristales reales, los cuales contienen miles de planos, la ley de Bragg impone una ley restrictiva sobre los ángulos en los cuales puede ocurrir reflexión. Si el ángulo de incidencia no es correcto por más de unas pocas décimas de grado, la cancelación de los haces reflejados es completa. Para una familia de planos dada, son posibles normalmente varias soluciones de la ley de Bragg, para $n=1,2,3$, etc. Es habitual, sin embargo, fijar $n=1$ ya que por ejemplo para situaciones de $n=2$ el espaciado d es reducido a la mitad doblando el número de planos de la familia.

De acuerdo con el principio de la técnica, la determinación de las fases cristalinas presentes en los polvos sintetizados se ha realizado con un difractómetro Siemens modelo D5000 dotado de cátodo de cobre con $\lambda=1.5418$ Angstroms, filtro de níquel y monocromador de grafito. Las medidas se efectuaron con un voltaje de 40 KV y 20 mA, en el intervalo de 2θ de 20 a 70° con una velocidad de goniómetro de $0.05^\circ 2\theta/s$ y el tiempo de recogida de cuentas por paso de 1s. La interpretación de los resultados de los difractogramas obtenidos por difracción de rayos X se realiza basándose en las posiciones 2θ y la intensidad de los picos obtenidos. Dichos factores dependen de forma especial de la estructura cristalina y la preparación de las muestras

Es necesario para la obtención de un buen difractograma la preparación de polvos orientados al azar, es decir, que no presenten orientación preferente. Este es el caso de las partículas cristalinas que tienen un hábito laminar ó fibroso y cuyo problema es muy difícil de eliminar. En los minerales arcillosos, grafito, etc., ocurre con frecuencia este problema, ya que la preparación de las muestras por los métodos tradicionales favorece el que las partículas se orienten, depositándose en el portamuestra con sus dimensiones mayores paralelas al plano del mismo. Este hecho viola la condición principal del método de polvo (estadísticamente desordenado) y afecta gravemente a las medidas de las intensidades. Aunque la mayoría de las sustancias sólidas son cristalinas, sólo en casos muy afortunados una muestra sólida es monocristalina. Normalmente la muestra será policristalina; es decir, se compone de muchos diminutos cristales, y estos pueden tener orientaciones completamente al azar.

En la construcción de una red recíproca para una muestra policristalina, cada cristalito tiene asociado a él una red recíproca cuyo origen está en la esfera de Ewald en el punto donde el rayo incidente emerge de ella (11). Debido a que hay muchos de tales cristalitos y que éstos están orientados completamente al azar no es posible distinguir las redes de los distintos monocristales. Por el contrario, los vectores cuyo origen es la red recíproca se unen en esferas concéntricas cuyos radios son los distintos vectores posibles de la red recíproca. Cada esfera de la red recíproca intersecta con la esfera de reflexión. Como los conos de difracción son concéntricos alrededor del haz de rayos X, éstos pueden ser interceptados por medio de una cámara cilíndrica en dos arcos. La distancia entre los arcos puede ser cuantificada, por lo que pueden medirse los ángulos de difracción. Esto permite, además, el determinar las longitudes de los vectores de la red recíproca, ya que $r_{hkl}^* = 1/d_{hkl}$, pero no las disposiciones relativas de los mismos, lo que explica las dificultades que presentan las asignaciones de índices a las reflexiones hkl de un diagrama de polvo.

El difractómetro de polvo es un instrumento que posee un contador electrónico que puede formar un ángulo variable con el haz incidente de rayos X (2θ . 0-180°). La muestra es normalmente plana y es iluminada por un haz ligeramente divergente, que permite la generación de haces reflejados más intensos y fáciles de detectar, ya que el portamuestras bisecta el ángulo que forma el haz incidente y el eje del contador. Mecánicamente, el aparato funciona de modo que cuando la muestra gira un ángulo θ , el contador gira 2θ . Este movimiento θ - 2θ es el que ha hecho que se le denomine también con el nombre de difractómetro de dos círculos. Los registros de los difractómetros de polvo son gráficos. Normalmente, el ángulo de difracción varía de 2° a 160°.

Los diagramas de polvo tienen múltiples aplicaciones como método de análisis y control de los materiales sólidos cristalinos. Cada compuesto cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en las fichas y libros del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales (12).

La difracción de los rayos X se utiliza como método analítico para el estudio cualitativo de mezclas. Este estudio es fácil si los diagramas de los constituyentes de las mezclas son conocidos. El procedimiento de identificar una mezcla es el de ir eliminando las reflexiones del constituyente identificado; esto es se sustraen del diagrama experimental las líneas de la sustancia identificada en primer lugar, y que normalmente es la que se encuentra en mayor cantidad en la mezcla (es la que tendrá la reflexión más intensa); luego, las líneas de los otros constituyentes se van eliminando hasta que todas las líneas o el mayor número de ellas han sido reconocidas.

3.2.1.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Un microscopio es un sistema óptico que transforma un objeto en una imagen, pudiendo amplificar detalles característicos del mismo. Con el microscopio óptico se resuelven detalles del orden del micrómetro y emplea un haz de luz en el rango de longitudes de onda del visible. El microscopio electrónico alcanza resoluciones del orden de los angstrom, ya que un haz de electrones de muy corta longitud de onda interacciona con los átomos de la muestra. El concepto de resolución está relacionado con la capacidad de distinguir detalles finos en una imagen. En otras palabras, es la distancia mínima r_1 a la cual podemos distinguir, claramente, dos puntos como entidades separadas.

La resolución teórica del microscopio electrónico es:

$$r_1 = \frac{0.61\lambda}{\alpha} \quad (\text{ec. 3.6})$$

Para valores de $\lambda = 0.037 \text{ \AA}$ y $\alpha = 0.1$ radianes, la resolución nominal es 0.2 \AA .

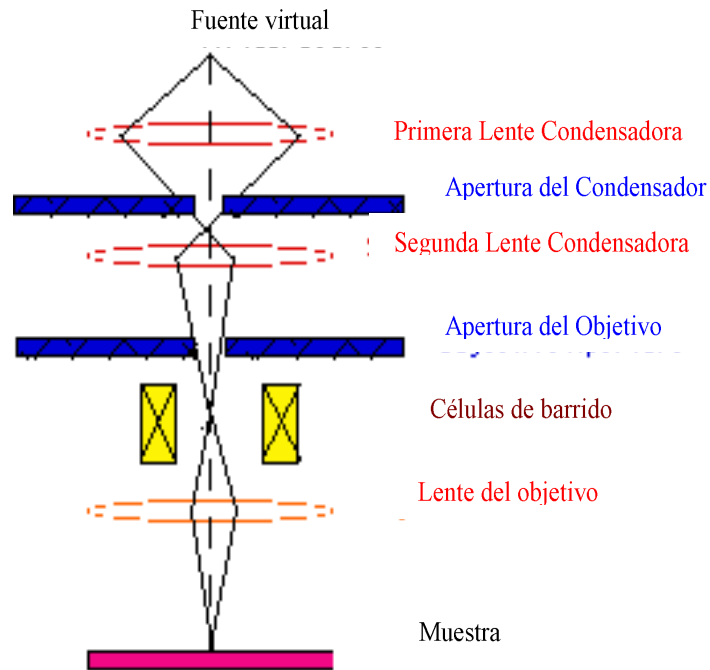
Dentro de la familia de microscopios electrónicos, se encuentran el microscopio electrónico de transmisión (*T.E.M*) y el microscopio electrónico de barrido (*S.E.M*). Cada uno de ellos,

permite el estudio de diferentes características de una muestra. El *SEM* provee información sobre morfología y características de la superficie, mientras que con el *TEM* se centra en la estructura interna y detalles ultra-estructurales.

Históricamente, la necesidad de encontrar una técnica que superara las limitaciones del microscopio óptico apareció a finales del siglo XIX. Abbe determinó que no era posible mejorar significativamente la resolución del mismo mediante la iluminación con ondas electromagnéticas. Por tanto, se planteó el reto de buscar soluciones para observar más allá de estos límites. En el siglo XX, el descubrimiento de los electrones por J.J. Thomson sumado a la teoría onda-corpúsculo de D'Broglie, sentaron las bases para que Busch presentara, en el año 1926, el diseño de una lente electromagnética, con la finalidad de enfocar un haz de electrones de la misma forma que en la óptica se enfoca la luz mediante lentes. Este aporte permitió a E. Ruska y M. Knoll en 1933, la construcción de un prototipo de *TEM*. Dos años más tarde, Knoll propuso el *SEM*. De ambos, el *TEM* sufrió una evolución mucho más rápida ya que en 1939, Siemens produjo el primer equipo comercial. Para el *SEM* hubo que esperar hasta los años 60, ya que surgieron dificultades en la obtención de un sistema de barrido con el debido sincronismo, así como de un sistema de detección con suficiente rapidez de respuesta.

El microscopio electrónico de barrido (*SEM*) es similar al microscopio electrónico de transmisión. Ambos tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, sistema de vacío. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el *TEM* permite el estudio de la ultraestructura de muestras delgadas, el *SEM* posibilita conocer la morfología superficial. En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (*CRT*). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del *CRT* y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el *CRT* (13).

Figura 3.6. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.



Como se observa en la Figura 3.6, se compone por las siguientes partes:

1. La fuente virtual que representa al cañón electrónico con un filamento que genera el haz monocromático de electrones (fuente de iluminación).
2. El haz pasa por la lente condensadora que forma el rayo y lo limita en cuanto a cantidad de corriente que lleva. Trabaja conjuntamente con la apertura del condensador para eliminar los electrones del haz con mayor ángulo.
3. En la segunda lente condensadora el rayo pasa a tener coherencia y delgadez.
4. La apertura del objetivo elimina los electrones de mayor ángulo de este haz más dirigido.
5. Un conjunto de células barren ciertos puntos por un periodo de tiempo según la velocidad de barrido formando una rejilla.
6. La lente objetivo focaliza el rayo en la zona de la muestra que queremos observar.
7. Cuando el rayo choca con la muestra, se producen interacciones que son detectadas con varios instrumentos y transformadas en señales eléctricas.
8. Antes de pasar el haz a otro punto del barrido, se cuentan las interacciones que se producen en la muestra (a mayor número de interacciones, se generan en la pantalla puntos más brillantes).
9. Este proceso se repite hasta que se concluye la rejilla del barrido.

Para que funcione correctamente todo este sistema, se necesita que se produzca el vacío mediante una bomba. Entre los detectores que transforman las interacciones que se producen en el interior de la muestra por el choque del haz de electrones con la muestra podemos tener el detector de secundarios o retrodispersados, que son los electrones que son arrancados de la misma muestra por el haz incidente (con esta señal se obtiene una imagen de la muestra muy similar a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad de foco de esta señal), y el EDX que se trata de un detector de rayos X con la que se obtiene información un análisis elemental de la muestra.

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para tener una imagen de la muestra. Es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estamos estudiando, se considera que un electrón secundario es aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV y un electrón retrodispersado el que lo hace con una energía mayor. La señal de éstos últimos está compuesta por aquellos electrones que proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material, es decir, a mayor número atómico mayor intensidad. Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen un mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados.

En el presente trabajo se ha hecho uso de la técnica de microscopía electrónica de barrido para el estudio de los polvos tanto crudos como calcinados en el microscopio de los Servicios Centrales de la Universidad Jaume I (Leica, Leo440). Las condiciones de operación para la observación de la microestructura de las muestras fueron: voltaje de aceleración = 10-20 kV, intensidad de sonda = 150-500 pA.

3.2.1.4. ANALISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS X (EDX)

La resolución espacial de los electrones secundarios es mucho mejor que la de los rayos X. Como resultado de esto, una característica de la muestra lo suficientemente grande para ser observada con la señal de secundarios puede no ser suficientemente grande como para contener todo el volumen de interacción del que emanan los rayos X. Con frecuencia, el haz de electrones al penetrar en la muestra causa la emisión de rayos X desde regiones de la

superficie o de regiones cercanas, que tienen diferente composición que las del punto de incidencia del haz.

La adquisición de un espectro de rayos X consiste en recoger durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de rayos X que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía. Un espectro de dispersión de energías se presenta usualmente como un histograma en donde el eje horizontal son unidades de energía, en kiloelectronvoltios (keV), y el eje vertical son número de cuentas o intensidad. La altura total de la escala se va autoajustando a medida que crece el número de cuentas de la energía del pico más alto.

Una vez adquirido el espectro con la ayuda de patrones o sin ellos y mediante el *software* adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos.

La preparación de muestras es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre de una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés. Para ello, se emplean metalizadores que mediante *sputtering* depositan la capa de carbono u oro. Cuando el propósito del análisis de una muestra no incluye la obtención de un espectro de rayos X, se emplea el oro, pero si se necesita el análisis elemental de una muestra no conductora el recubrimiento necesario ha de ser de carbono. Los análisis cuantitativos de las muestras se realizaron con la microsonda (Oxford) que va incorporada al microscopio (Leica, Leo440), obteniéndose el microanálisis de rayos X por dispersión de energías (AXDE) en los puntos de interés. Las condiciones de operación en microanálisis de las muestras calcinadas fueron: voltaje de aceleración=20 kV, intensidad de sonda=500-1.000 pA.

3.2.1.5. MEDIDAS COLORIMÉTRICAS CIEL*a*b*.

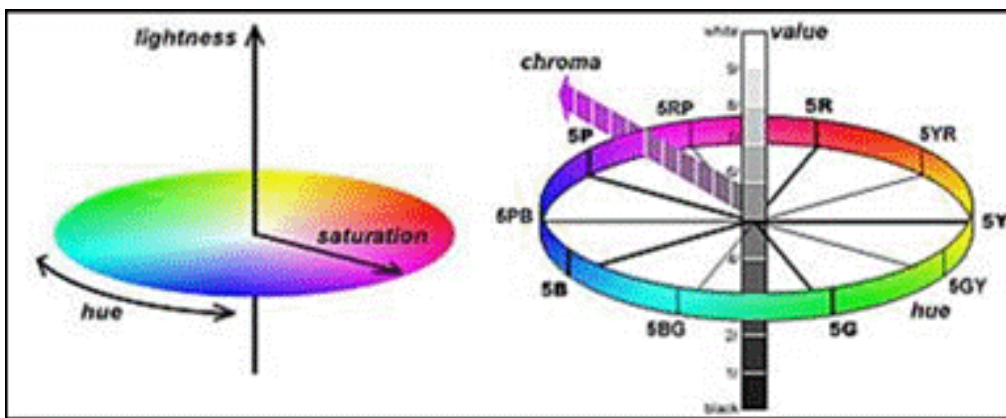
La descripción del color en la industria de los pigmentos inorgánicos se realiza a partir de los espacios uniformes de color, en definitiva, se implantan según el sistema de color de Munsell (14), con la combinación de tres parámetros del color (Fig. 3.7):

(i) la claridad (lightness): que mide el grado de claridad-oscuridad en la progresión blanco-gris-negro.

(ii) las características cromáticas (hue): que dan cuenta del tono del color rojo-verde, amarillo-azul o cualquier otro matiz de color.

(iii) la intensidad, saturación o pureza del color o chroma que mide la proporción de energía absorbida por el objeto, si la absorción es intensa el chroma es alto.

Figura 3.7. Espacio de Color de Munsell



La CIE (15,16), en un esfuerzo para cuantificar el sistema de Munsell, de acuerdo con las transformaciones de uniformidad anteriormente desarrolladas, basadas en las investigaciones de Newton y Grassman, ha generado un observador estándar mediante la medida de las intensidades de tres fuentes de primarios (azul, verde y rojo) necesarias para igualar por mezcla al color considerado observado a través de una pequeña rendija.

Siguiendo las funciones del cerebro humano, cualquier color puede ser igualado utilizando luces roja, verde y azul. Al principio, el color a igualar era observado a través de una rendija de 2° de apertura, posteriormente el ángulo de apertura se ha aumentado a 10° en los modernos colorímetros.

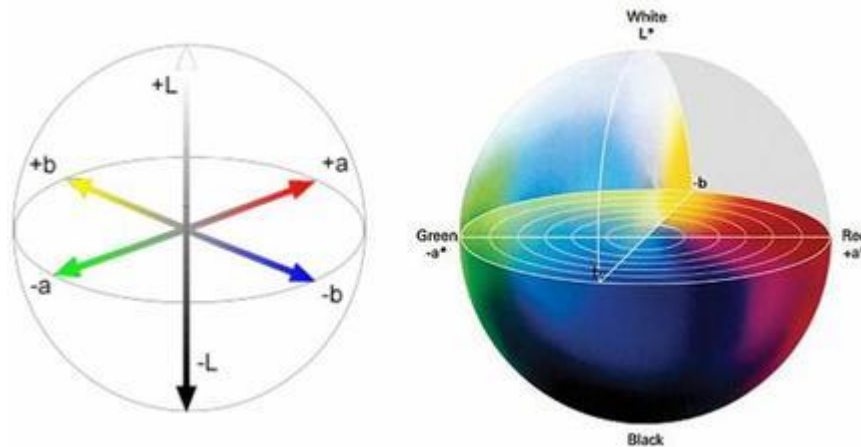
Las intensidades de los tres valores triestímulos rojo, verde y azul necesarias para producir cualquier color, se almacenan en la memoria del colorímetro y se utilizan posteriormente para identificar un determinado color.

Es decir, los colorímetros evalúan valores triestímulo, mientras que los espectrofotómetros miden la intensidad absorbida por el objeto a cada longitud de onda y convierten estos datos en valores triestímulo. Con las transformaciones no lineales anteriormente discutidas, se transforman los valores triestímulo en las coordenadas cromáticas del espacio uniforme de color CIEL*u*v* o CIEL*a*b*.

En la manufactura de pigmentos cerámicos se suele utilizar el sistema CIEL*a*b* cuyas características de diseño de transformación ya se han discutido y que en definitiva responde a la evaluación cromática de la Figura 3.7.

En general al evaluar un color mediante estos sistemas pueden surgir dos tipos de problemas:

- el metamerismo y
- la constancia del color.

Figura 3.8. Coordenadas cromáticas CIEL*a*b*.

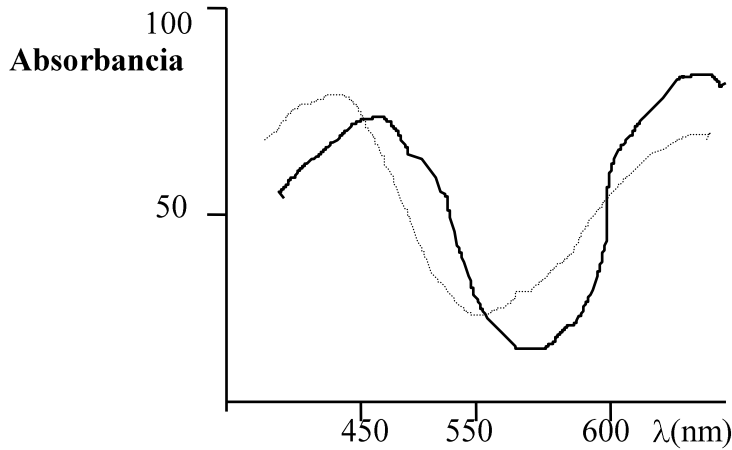
Se entiende por metamerismo el fenómeno por el que al comparar dos colores, resultan ser iguales (visualmente y también por tanto sus coordenadas CIEL*a*b*) al ser iluminados por un determinado iluminante, pero resultan aparentar diferentes cuando son iluminados por otros iluminantes.

En realidad los colores metaméricos presentan respuestas espectrales diferentes. Los colorímetros pueden detectar el metamerismo si miden los valores triestímulos mediante al menos dos iluminantes diferentes. Sin embargo, cuando sólo disponen de un iluminante y las curva espectral de los colores se cruza en regiones espectrales (Figura 3.9) para las que el ojo humano es más sensible (en torno a 450 nm en el azul, a 550 nm en el verde y a 600 nm en el rojo), el colorímetro indicará que se trata de colores iguales.

El fenómeno del metamerismo suele ocurrir cuando para desarrollar los colores se ha utilizado químicas diferentes. Dependiendo del cromóforo y de su entorno de coordinación, las curvas espectrales cambian como se discutió anteriormente.

En general al cambiar la luz excitadora, se debe cambiar también la respuesta del color: es decir, los colores cambian con el iluminante elegido. Cuando un color mantiene constantes sus constantes cromáticas y no modifica su aspecto con el iluminante, decimos que el color es constante.

Figura 3.9. Curvas espectrales de colores metaméricos.



En general, el ojo humano no es suficientemente sensible a las fluctuaciones de color tal y como discutimos al definir los conceptos de umbral diferencial de un color y tolerancia. Por tanto las medidas de parámetros cromáticos se obtienen siempre con una indeterminación absoluta por lo menos igual al umbral diferencial del color, es por ello que en medidas colorimétricas de pigmentos cerámicos se suele establecer una tolerancia de los parámetros cromáticos de $\Delta L^* = \pm 1,0$; $\Delta a^* = \pm 0,5$; $\Delta b^* = \pm 0,5$.

A la hora de evaluar la diferencia total entre dos colores Lab y L'a'b', las diferencias pueden parecer mayores o menores según cuál de los tres parámetros consideremos. Una herramienta a veces útil es la llamada Diferencia Total de color ΔE^* dada por la ecuación 3.7.

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (\text{ec. 3.7})$$

Si aplicamos las tolerancias anteriormente admitidas para los parámetros cromáticos, dos colores son diferentes a partir de diferencias totales de color $\Delta E^* = \pm 1,22$, normalmente en la manufactura de vidriados coloreados se aceptan tolerancias del orden $\Delta E^* = \pm 1,0$. A pesar de ello, es posible que aun midiendo diferencias de color inferior a esta tolerancia, visualmente dos colores se perciban diferentes: por ejemplo cuando $\Delta L^* = 0$; $\Delta a^* = 0$; $\Delta b^* = 1,0$, es evidente

que aunque $\Delta E^*=1$ visualmente uno de los colores se percibe más azul al superar Δb^* el umbral diferencial de color. Por tanto, las medidas colorimétricas son una buena guía para comparar colores pero sin embargo, las diferencias visuales siempre son al final las definitivas para juzgar las diferencias entre dos colores.

Se ha desarrollado un importante esfuerzo para lograr en el campo del control de calidad un sistema de todo-nada fiable para aceptar-rechazar un color cuando se aparta del estándar. Los científicos de la Color Measurement Committee (17,18), han desarrollado una modificación matemática en la definición de la diferencia total de color desarrollando un algoritmo ΔE^*_{CMC} dependiente de las propias coordenadas cromáticas de trabajo y de la curva espectral espectrofotométrica. Con ello mediante un sólo valor se pueden aplicar criterios drásticos de control de calidad.

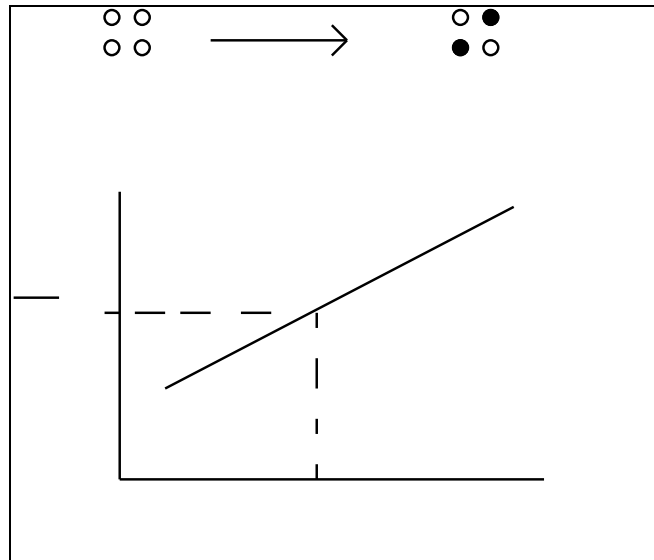
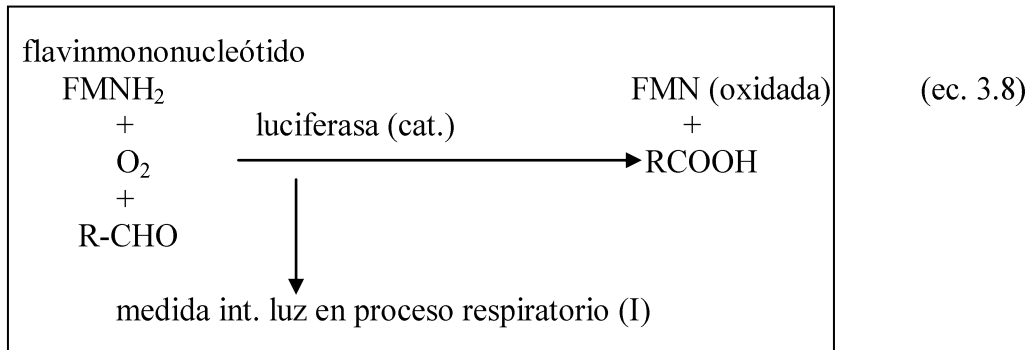
3.2.1.6. BIOENSAYO DE TOXICIDAD SOBRE PHOTOBACTER PHSPHOREUM (ECOTOX).

La ecotoxicidad se realiza con medidas de toxicidad aguda en peces (*Poecilia reticulata*), crustáceos (ensayo de movilidad en *Daphnia magna* o pulga de agua), lombriz de tierra, aves y una planta superior si se quiere tener un abanico suficiente de los efectos ecotóxicos de la sustancia. Estos estudios son necesarios de acuerdo con el RD 363/1995, cuando la sustancia se comercializa en cantidades superiores a 100 ton/año-fabricante o 500 toneladas por un fabricante.

Sin embargo, también se emplean bioensayos bacterianos entre los que destaca el test de luminiscencia en *Photobacter phosphoreum*. En este bioensayo, se mide la concentración efectiva del residuo para reducir la luminiscencia de una cepa de *Photobacter phosphoreum* sometida al tóxico durante 15 min a 15°C. En la Orden Ministerial de 13/10/89 sobre Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos que transpone la decisión D84/449/CEE, la EC50 (Effective Concentration 50%) del lixiviado obtenido con una proporción agua:residuo=16:1 mantenido en agitación durante 24 horas, debe ser inferior a 3000 ppm para considerar que el residuo no da resultado positivo al test. Para la inhibición de movilidad de *Daphnia magna*, que la orden considera alternativo, la CL50 debe ser inferior a 750 mg/L.

El proceso bioquímico de luminiscencia para esta cepa se puede esquematizar según la multiecuación 3.8.

Figura 3.10. Obtención de EC50 en un ensayo de luminiscencia de *Photobacter phosphoreum*.



Es decir, que en el proceso respiratorio de la bacteria, la oxidación de un flavinmononucleotido biocatalizado por luciferasa en presencia de un aldehído pasa a su forma oxidada, produciendo un grupo carboxilato y emitiendo luz cuya intensidad I se mide en un luminómetro.

La adición de cantidades crecientes del tóxico a una disolución que contiene la bacteria hace que disminuya la intensidad de luminiscencia por muerte o desactivación de parte de las bacterias. La EC50 es la concentración de tóxico que reduce a la mitad la luminiscencia de las bacterias tal y como se indica en la Figura 3.12. El ensayo se realizó en un equipo ECOTOX suministrado por Gomensoro S.A.

De acuerdo con la Orden Ministerial de caracterización de residuos peligrosos, el límite de toxicidad en el test con *Photobacter phosphoreum* es $EC_{50}=3000$ ppm, o lo que es lo mismo en unidades de toxicidad aguda ($UT_a=100/EC_{50}$ con EC_{50} expresada en %) de $333.3 UT_a$, sin embargo, la EPA americana para efluentes considera como límite de vertido el valor $UT_a=1$ con el fin de preservar de efectos crónicos asociados a largos periodos de exposición.

3.2.3. FRITA UTILIZADA EN EL ESMALTADO.

Como se ha indicado anteriormente, el color desarrollado por un pigmento depende mucho de la matriz a pigmentar, aunque no es una regla general, los pigmentos son más estables en medios vítreos que maduran a temperaturas más bajas. En el campo de los pigmentos cerámicos los vidriados se preparan por fusión generando lo que se denominan fritas. Para obtener una frita se diseña la composición de la misma en óxidos y se utilizan materias primas conocidas para obtener dicha composición considerando las pérdidas al fuego y de descomposición. Las materias primas se mezclan en molino y se funden en hornos rotatorios o continuos a $1500-1600^{\circ}C$. El material fundido es enfriado rápidamente (quenching) sobre agua o sobre rodillos de aire refrigerado para obtener el vidrio llamado frita en forma de granulado o de escamas respectivamente.

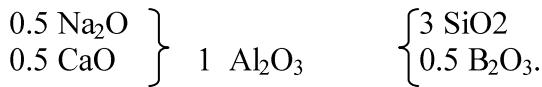
Los vidrios se formulan mediante la llamada FORMULA SEGER que es una relación molar de básicos o fundentes (que se llevan a la unidad y se indican en columna a la izquierda), óxidos anfóteros (indicados en el centro) y ácidos (formadores que se indican en columna a la derecha). A continuación se presentan las formulaciones típicas de los vidrios habituales (19,20).

i) Vidrio de ventana (sodocálcico): vidrio fusible (T_g $600^{\circ}C$ y reblandecimiento a $700^{\circ}C$), perfecto para vidrio plano.

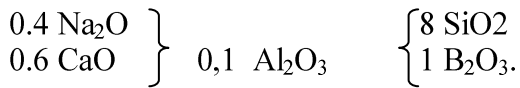


ii) Vidrios borosilicato: infusibles a la llama y resistentes al choque térmico.

Vidrio JENA



Vidrio PYREX



En el proceso de esmaltado el vidriado con los aditivos adecuados (pigmentos, adiciones al molino, cola...) se molturan en molino de bolas en medio agua para formar una barbotina o suspensión del material en el agua de viscosidad adecuada para ser depositado por inmersión, lengua (Doctor Blade) o pulverización sobre un soporte cerámico.

En esta investigación se han utilizado una frita sin plomo de bicocción. La alta volatilidad del plomo por encima de 1150°C hace poco interesante su utilización a temperaturas por encima de 1100°C por las pérdidas en la cocción y la inestabilidad de la estequiometría del vidriado. Asimismo la elevada toxicidad del plomo (el Real Decreto 374/2001, de 6 abril, sobre protección de la salud y seguridad de los trabajadores contra los riesgos relacionados con los agentes químicos durante el trabajo plantea límites vinculantes de VLA-ED, exposición en atmósfera laboral en promedio semanal de 40 horas, de 0.15 mg/m³ a 20°C y 101.3 kPa y biológico de 70 mg/dL en sangre).

En las formulaciones de esmaltes transparentes para ciclos rápidos de bicocción sin plomo, se substituye este fundente por potasa o óxido de boro y se añaden alcalinotérreos (CaO) y ZnO. Con estas formulaciones se consigue que el vidriado reblandezca a una temperatura moderada con baja viscosidad en el fundido utilizando tiempos de maduración a la máxima temperatura cortos (entre 3-5 min). En la Figura 3.11. se presenta la micrografía y la composición aproximada en óxidos de la frita transparente para bicocción sin plomo empleada, asimismo en la Figura 3.12. se muestra el ciclo de cocción para esta frita con temperatura máxima de 1050°C y 67 minutos de duración comparado con los ciclos de los otros tipos generales de frita: frita de bicocción con plomo que madura a 850°C, la frita de monoporosa con maduración a 1050°C y la de gres porcelánico a 1200°C.

Figura 3.11. Micrografía SEM y composición aproximada del porcentaje en óxidos por análisis reiterado EDX.

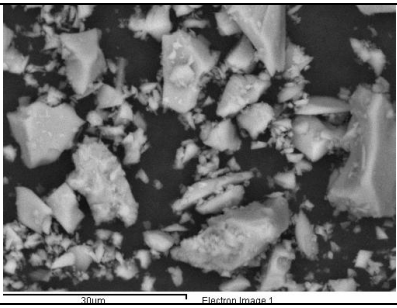
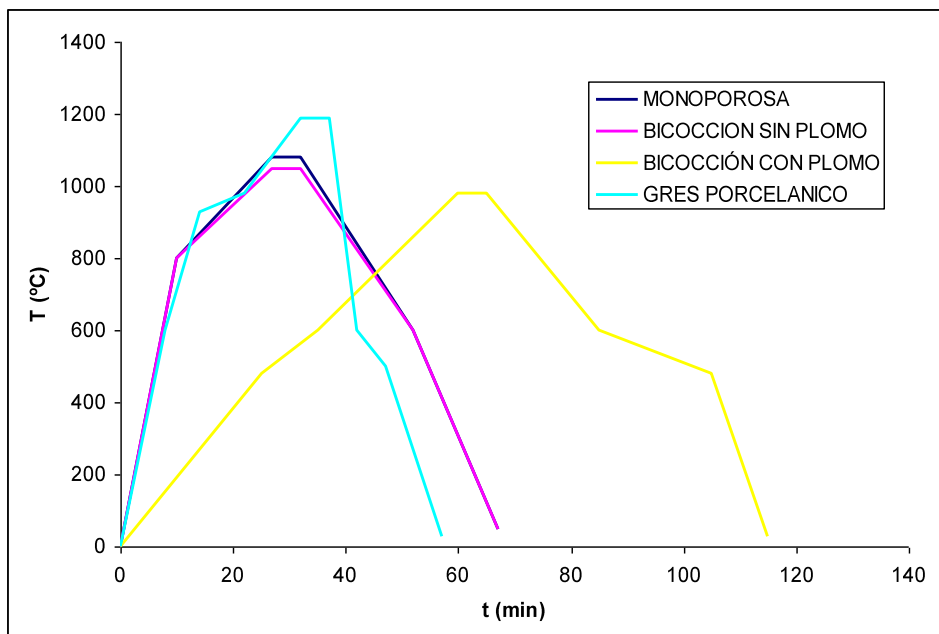
BICOCCIÓN SIN PLOMO	
Óxido	
SiO₂	59
Na₂O	4
K₂O	5
CaO	15
MgO	-
ZnO	9
Al₂O₃	8
PbO	-

Figura 3.12. Curvas de cocción de las fritas habituales de trabajo con pigmentos.



BIBLIOGRAFIA

1. Aucejo A., Ferrer J., Gabaldón C., Marzal P, Seco P. Diagnosis of boron, fluorine, lead, nickel and zinc toxicity in citrus plantations in Villarreal, Spain. *Water, Air and Soil Pollution*. 94 (1997) 349-360.
2. Blagojević S., Jakovljević M. and Radulović M., Content of fluorine in soils in the vicinity of aluminium plant in Podgorica, *Journal of Agricultural Sciences* 47, (2002) 1-8.
3. Bingham F. T., *Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties*. American Society of Agronomy, Madison, WI. (1982) Boron, pp. 431-447 in A. L. Page (ed.)
4. Gupta UC, Jame YW, Campbell CA, Leyshon AJ, Nicholaichuk W (1985) Boron toxicity and deficiency, *Can. J. of Soil Sci.* 65: 381-409.
5. McQuaker N.R., Gurney M., Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion-selective ion electrode technique. *Anal. Chem*, 49 (1977) 53-56.
6. Eriksson, R.; Merta, J.; Rosenholm, J. B. The Calcite/Water Interface: I. Surface. 27(1981)27-30.
7. Goldberg S, Forster HS (1991) Boron sorption on calcareous soils and reference calcites, *Soil Science* 152(4), 304-310.
8. Armstrong FAJ (1963) Determination of nitrate in water by ultraviolet spectrophotometry, *Annal Chem.* 35, 1292-1297.
9. Martin D., "Spectrophotometrie de réflexion difusse. Les problèmes de chimie minérale". *Rev. De Chim. Miner.* 4, (1967), 517-555.
- 10 Bish D.L. y Post J.E., "Modern Powder Diffraction", *Reviews in Mineralogy*, Vol.20, Mineralogical Society of America, (1989).
11. Rodríguez M., "La difracción de los rayos X", ed. Alhambra, (1982).
12. Amigó J.M., Caracterització textural i cristal·loquímica de materials d'interés tecnològic mitjançant la difracció de raigs X, ed. Alfons el Magnànim, (1996).
13. Aballe M., López J., Badía J.M. y Adeva P., "Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Rayos X", ed. Rueda, (1996).
14. Munsell A.H., "A Color Notation", 12º ed, Munsell Color Co., Inc., New York, (1948).
15. International Commission on Illumination, *Proceedings of the Eighth Session*, Cambridge, England, (1931).
16. CIE, *Recommendations on Uniform Color Spaces, Color Difference Equations, Psychometrics Color Terms*, Suplement nº2 of CIE, Publ. nº15 E-1.3.1 1971, Bureau Central de la CIE, Paris, (1978).
17. Grassman H., On the Theory of Compound Colors, *Mag. J. Sci.*, 7 (4) (1854) 254-256.
18. AATCC Test Method, *Textile Chemist and Colorist*, 173, (1989).
19. Zarzycki J., *Les Verres et l'état vitreux*, Mason, Paris (1982).
20. Fernández Navarro J. M., *El vidrio: constitución, fabricación, propiedades*, CSIC, 3ª. ed, Madrid (2003).
21. Mestre A., Sorlí S., Tena M. A., Llusar M., Monrós G., "Efecto de la fase principal desvitrificada sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de vidriados cerámicos". *Cerámica Información*, 322, (2005), 101-108.

CAPÍTULO 4.
SEGUIMIENTO DE BORATOS Y
FLUORUROS EN SUELOS DEL
DISTRITO CERÁMICO DE
CASTELLÓN

Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón: seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de pigmentos cerámicos.

4. SEGUIMIENTO DE BORATOS Y FLUORUROS EN SUELOS DEL DISTRITO CERÁMICO DE CASTELLÓN.

La provincia de Castellón alberga desde principios de siglo XX, uno de los mayores núcleos de producción cerámica de España, concentrándose en Castellón más del 93% del total de la industria azulejera española y estableciéndose como el principal motor económico de la provincia con la consiguiente concentración industrial. Paralelamente se desarrollan una serie de industrias complementarias de alto valor añadido muy relacionadas con el sector, como es el subsector de fritas, esmaltes y colores y de producción de polvo atomizado. Entre las emisiones de esta industria destacan, por específicos, los boratos asociados a la condensación de vapores borácicos emitidos en la fusión de fritas cerámicas y la de fluoruros asociados a la desfluorización de las arcillas en el proceso de cocción de los soportes cerámicos (1,2). De acuerdo con Aucejo et al. (3), los valores normales de boro en suelos están en torno a 1 mg.Bsoluble/Kg en suelos y 60 mg/Kg en hojas de naranjo (materia seca), los de flúor 2 mg/Kg en suelos y 15 mg.Fsoluble/Kg de materia seca en naranjo (Tablas 1.3 y 1.4 en la Introducción de esta memoria).

En el presente estudio se ha seguido la evolución de boro y flúor en el distrito cerámico de Castellón tanto en suelos aluviales como calcáreos y tanto en entornos de predominancia de industria de pavimento y revestimiento como de esmaltes y fritas durante el curso pluviométrico 2013-14.

4.1. EXPERIMENTAL.

Las muestras de suelo fueron tomadas en zonas no cultivadas a una profundidad de 5 cm, se tamizaron con tamiz de 1 mm de luz y fueron secadas al aire durante 72 h. El lixiviado se obtuvo por agitación continua de 20 g de suelo seco al aire en 100 ml de agua destilada durante 20 min. Este método de extracción proporciona la cantidad de boro y flúor solubles en el suelo (3,4). Las concentraciones de boro se determinaron con un espectrofotómetro visible (método Azometino) (5). La cantidad total de boro se obtiene hirviendo 5 minutos a reflujo una mezcla de 40 g de suelo con 80 ml de agua destilada (6). Por otro lado, la determinación de flúor total se realizó mediante electrodo selectivo de iones después de disolver las muestras con NaOH en crisoles de níquel (7).

El boro es fijado por la material orgánico y también por la calcita (8,9), asimismo el flúor es

fijado por el carbonato de calcio en forma de compuestos insolubles como fluorita CaF_2 o fluoroapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (10). Por lo tanto, los contenidos solubles biodisponibles para las plantas se consideran buenos indicadores de la contaminación de boro y flúor.

Los suelos recogidos fueron clasificados como T(Tile), G(Glaze) o T+G (Tile + Glaze) según la prevalencia del tipo de factorías en sus alrededores. En este trabajo se presentan los resultados de la campaña de análisis en el año pluviométrico 2013-2014, con las siguientes características: muestras de diciembre 2013 con unas precipitaciones de 0.6 l/m^2 para la zona calcárea en los tres meses anteriores al muestreo y 5.2 l/m^2 para la aluvial, de Junio 2014 con 21.8 l/m^2 y 4.6 l/m^2 respectivamente y finalmente la campaña de noviembre 2014 con 0.2 l/m^2 y 20.2 l/m^2 de lluvias respectivamente en los tres meses anteriores.

Junto al extracto de suelo con agua 1:5 se también se miden parámetros como la conductividad, pH, dureza, nitratos (espectrofotometría ultravioleta 205 nm) (10) y sodio (espectrofotometría de llama). También se midieron los carbonatos totales como % CaCO_3 utilizando el calcímetro de Bernard. Todas las mediciones se hicieron por triplicado.

En cinco de los muestreos en zona con cultivo de naranjos, se recolectó una muestra de hojas. Para la preparación de las hojas, se cortaron 5 g de hojas en pequeños trozos de unos 3x3 mm. Las muestras fueron secadas en estufa a 110°C durante dos días y se calcinaron a 550°C durante 6 h (11). La ceniza fue disuelta con HCl 0.1 M mediante 6 h en agitación continua y la solución final fue filtrada hasta obtener un volumen de 100 ml de agua que fue usado para el análisis de boro y flúor foliar mediante los métodos de azometino y electrodo selectivo anteriormente indicados.

El distrito cerámico de Castellón se localiza en una rica zona de arcillas del Permo-Triásico de muy bajo contenido en calcita (minas en Moró explotadas a cielo abierto) y arcillas Cretácico-Paleógenas (minas a cielo abierto de Araia y Mas Vell) (12). Los suelos del distrito industrial de Castellón estudiados se localizan todos en la provincia de Castellón. La geología de esta provincial se caracteriza por un área aluvial del cuaternario y un área prelitoral calcárea del Cretácico-Paleógeno. Las coordenadas geográficas de las muestras se indican en la Tabla 4.1 (zona precostera calcárea) y la Tabla 4.2 (zona litoral aluvial) (13). Además se estudió como referencia (BLANCO) una muestra localizada fuera del distrito cerámico en la Sierra d'Espadà cuya localización se indica también en la Tabla 4.2 como blanco. Este estudio es continuación de los estudios previos realizados por Sorlí et al.(14).

Tabla 4.1. Localización muestras de la zona precostera calcárea.

Muestra	Clasificación (T=Baldosas, G=Fritas)	Coordenadas geográficas	
		Long.	Lat.
1	T	00°04'41.60"W	39°59'02.10"N
2	T	00°04'31.00"W	39°59'10.70"N
3	T	00°06'60.00"W	40°00'70.00"N
4	T+G	00°07'35.20"W	40°00'53.10"N
5	G	00°09'01.70"W	40°02'04.00"N
6	T	00°08'38.20"W	40°02'23.20"N
7	T+G	00°11'11.30"W	40°03'54.40"N
8	G	00°11'45.30"W	40°03'35.30"N
9	T+G	00°11'30.80"W	40°03'17.20"N
10	T	00°11'12.40"W	40°02'48.70"N

Tabla 4.2. Localización muestras de la zona litoral aluvial.

Muestra	Clasificación (T=Baldosas, G=Fritas)	Coordenadas geográficas	
		Long.	Lat.
1	T+G	0° 9' 46.1766"N	39°50'28.6146"W
2	T+G	0° 9' 52.4334"N	39 50'30.8112"W
3	T+G	0° 10' 3.615"N	39°50'14.7732"W
4	T+G	0° 9' 54.1908"N	39° 50' 9.8484"W
5	BLANCO	0°14' 37.536"N	39° 49'45.7068"W
6	T+G	0° 9' 54.4212"N	39 50'28.3554"W
7	T+G	0° 10' 2.4558"N	39° 50' 12.876"W

4.2. RESULTADOS Y DISCUSION.

Los resultados obtenidos de los contenidos boro y flúor (soluble y totales en suelo así como las medidas en hojas de cítricos realizadas) se resumen en las tablas a de 4.3 a 4.8. Asimismo los estudios realizados de otros parámetros de las mismas muestras se presentan en las tablas homólogas b.

4.2.1. PRESENCIA DE BORO.

4.2.1.1. BORO SOLUBLE.

El boro es uno de los ocho micronutrientes esenciales para el crecimiento sano de las cosechas, siendo su deficiencia un problema extendido en zonas de cultivo relativamente húmedas. La importancia del exceso de boro en suelos, especialmente importante en suelos áridos, solo ha recibido interés recientemente. El umbral entre la deficiencia y la toxicidad por boro es muy estrecho. Por otro lado la deposición global natural de boro por erosión y deposición atmosférica se considera superior a la emitida por la industria del vidrio y otras como la asociada a vidriados cerámicos (15), que pueden en ciertos casos producir excesos locales del micronutriente.

Como se ha indicado anteriormente la cantidad de boro soluble es el biodisponible en el suelo para las plantas y en último término, es el relevante actual a efectos de sanidad vegetal. Los valores medidos comparados con los valores históricos de Sorlí et al. (14) se presentan en la Figura 4.1 (derecha).

En primer lugar se observa que los valores medidos en el distrito cerámico superan siempre el valor límite de 1.3 mg/Kg de Aucejo et al. y también superan siempre al valor medido en el suelo de referencia fuera del distrito, que oscila entre 3 y 0.7 mg/Kg en el periodo analizado.

Se constata a partir de los datos de la Figura 4.1 de boro soluble, que la zona aluvial (catalogada T+G) presenta valores más altos en el periodo considerado (con una media en torno a 6 mg/Kg), seguida de las muestras calcáreas T+G con una media similar en el periodo. Los valores son inferiores en las muestras calcáreas de entorno T y sorprende que en este periodo, las muestras calcáreas asociadas a entorno de producción de esmaltes y fritas G, presente valores inferiores a los entornos T+G y aluvial. El escaso número de muestras G y la dificultad de aislar este tipo de entorno en el espacio industrial analizado, pueden inducir a este resultado. En cualquier caso el entorno libre de producción de esmaltes T presenta valores siempre inferiores, lo que vendría a corroborar la asociación de la presencia de boro soluble a la producción de esmaltes y fritas.

El análisis de los valores históricos en entornos calcáreos T, G y en mayor medida en T+G, con valores muy bajos en 2002-2003, confirman en 2014 el aumento observado en 2012-13.

Los productores de fritas y esmaltes declaran un aumento de la producción progresiva desde 2011 (18) con producciones un 20 % superiores a la de los años 2000-2004. Este aumento de producción así como el aumento en la utilización de boro en las composiciones de fritas y esmaltes en sustitución del plomo, explicaría el repunte histórico en la presencia de boro detectada. En la zona aluvial (aunque con menos perspectiva temporal) se observa una disminución de los valores de boro soluble en 2014 respecto de 2013.

El periodo estudiado ha sido un periodo extremadamente seco con precipitaciones que en los 3 meses anteriores a la recogida de la muestra nunca superaron de forma acumulada los 22 l/m². La sequía mitiga la eliminación de boro soluble y por tanto debería inducir un aumento de su presencia en suelos, lo que se constata en este estudio de forma clara en la serie histórica, pero no en la serie 2014 frente a la 2012-13 más lluviosa.

4.2.1.2. BORO TOTAL.

El boro total es la suma el boro soluble y el inertizado de forma parcial en forma de compuestos de baja solubilidad en los suelos, preferentemente boratos de calcio y magnesio, extraíbles por ebullición a reflujo con agua (9). Los valores medidos comparados con los valores de estudios anteriores (16) se presentan en la Figura 4.2 (derecha).

Se observa que los valores medidos en el distrito cerámico superan de forma habitual el valor medido en el suelo de referencia, fuera del distrito, que oscila entre 9 y 1 mg/Kg en el periodo analizado.

Se constata a partir de los datos de la Figura 4.2 de boro total que en la zona aluvial se presenta valores más altos en el periodo considerado (con una media en torno a 18 mg/Kg) seguida de las muestras calcáreas T+G con una media en el periodo de 10 mg/Kg. Los valores son ligeramente inferiores en las muestras calcáreas de entorno G y los valores más bajos son los de las muestras calcáreas asociadas a entorno de producción de azulejo T. Como en el caso de boro soluble, el entorno libre de producción de esmaltes T presenta valores siempre inferiores, corroborando la asociación de la presencia de boro a la producción de esmaltes y fritas. Asimismo la mayor concentración en suelos se asocia a la mayor exposición de estos, sustentada por los valores más altos de boro soluble, así como también a una mayor capacidad de la calcita sedimentaria, más fina y reactiva (Figura 4.4), para fijar los boratos de calcio y magnesio en los suelos aluviales.

Solo se disponen de datos anteriores en el caso de la zona aluvial (16). En la Figura 4.2 para zona aluvial se observa una cierta constancia en los valores en torno a 18 mg/Kg. La extrema sequía, con precipitaciones que en los 3 meses anteriores a la recogida de la muestra nunca superaron de forma acumulada los 22 l/m² en el periodo estudiado no permite observar el “efecto lavado” de boro por las lluvias. Sin embargo en la zona calcárea se observa una disminución de boro total en este periodo, no tan clara en el caso de boro soluble anteriormente discutido.

4.2.1.3. BORO EN HOJAS DE CÍTRICOS.

En 5-6 de los puntos de muestreo con plantaciones de cítricos se ha realizado el estudio de presencia de boro en hojas de cítricos (naranja *Citrus reticulata*, variedad Clemenules).

Los valores obtenidos superan los valores normales de boro indicados en la literatura de 60 mg/Kg (3), situándose en valores límite (en torno a 150 mg/kg) y muchas veces en valores de daño reversible (en torno a 250 mg/kg) de la Tabla I. Asimismo los valores son siempre mayores en la zona aluvial que en la calcárea en concordancia con los valores más altos detectados en esta zona de boro soluble y boro total. La cantidad de muestras analizadas no permite diferenciar entre los entornos de exposición considerados en este estudio ni tampoco entre estaciones del año.

4.2.2. PRESENCIA DE FLÚOR.

El contenido normal de flúor total en suelos está en el intervalo 150 a 400 mg/kg aunque se pueden medir valores en torno a los 1000 mg/Kg en zonas de arcillas muy fluoradas. El flúor está en el suelo en forma de fluorita CaF_2 , fluoroapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ o criolita Na_3AlF_6 . Todos estos minerales son poco solubles en agua por lo que la cantidad de flúor biodisponible es bajo. La concentración y distribución de flúor en suelos alrededor de plantas de aluminio ha sido investigada en muchos trabajos (4) pero los estudios en entorno cerámico son escasos (3,14).

Tabla 4.3.a. Boro y Flúor ZONA CALCÁREA (**DICIEMBRE 2013**, 0.6 l/m² en los tres meses anteriores)

Muestra	Boro Soluble (mg/kg)	Boro Total (mg /Kg)	Boro Foliar (mg /Kg)	Flúor soluble (mg /kg)	Flúor total (mg /kg)	Flúor Foliar (mg/kg)	Calcimetría (%CaCO ₃)
1(T)	7	13		1.3	279.4		10.1
2(T)	6	13	163.6	2.5	188.1	62.3	6.3
3(T)	5	12		0.9	93.1		7.4
6(T)	5	16		1.6	92.1		22.2
10(T)	6	20	226.6	0.9	94.4	67.3	23.9
<i>T media ponderada</i>	<i>5.7</i>	<i>12.7</i>		<i>1.3</i>	<i>125.2</i>		<i>12.3</i>
4(T+G)	5	8	146.3	0.6	92.4	83.9	21.1
7(T+G)	9	18		1.3	285.0		24.5
9(T+G)	7	23		1.9	190.0		10.0
<i>T+G media ponderada</i>	<i>7.0</i>	<i>18</i>		<i>1.3</i>	<i>190.0</i>		<i>21.1</i>
5(G)	10	11		0.9	185.2		18.8
8(G)	11	17		2.9	380.0		8.7
<i>G media ponderada</i>	<i>10.0</i>	<i>14</i>		<i>1.9</i>	<i>283.0</i>		<i>8.7</i>
BLANCO	3	8		0.6	93.9		1.8

Tabla 4.3.b. Otros parámetros ZONA CALCÁREA (**DICIEMBRE 2013**, 0.6 l/m² en los tres meses anteriores)

Muestra	Conduct. (μS)	pH	Dureza Total (mgCaCO ₃ /Kg)	Na ⁺ (mg /Kg)	K ⁺ (mg /Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)
1(T)	1134	6.28	630	15	157	80
2(T)	284	6.68	270	8	31	80
3(T)	565	6.48	450	13	63	105
6(T)	278	6.72	270	10	5	95
10(T)	480	6.52	360	10	17	105
<i>T media ponderada</i>	<i>443</i>	<i>6.56</i>	<i>360</i>	<i>11</i>	<i>37</i>	<i>93</i>
4(T+G)	297	6.69	360	9	10	75
7(T+G)	362	6.64	180	11	31	100
9(T+G)	318	6.43	360	7	21	90
<i>T+G media ponderada</i>	<i>318</i>	<i>6.64</i>	<i>360</i>	<i>9</i>	<i>21</i>	<i>90</i>
5(G)	270	6.69	180	10	15	100
8(G)	523	6.32	360	11	44	95
<i>G media ponderada</i>	<i>397</i>	<i>6.50</i>	<i>270</i>	<i>10.5</i>	<i>29.5</i>	<i>97.5</i>
BLANCO	362	6.54	180	15	26	100

Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón: seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de pigmentos cerámicos.

Tabla 4.4.a. Boro y Flúor ZONA ALUVIAL (**DICIEMBRE 2013**, 5.2 l/m² en los tres meses anteriores)

Muestra	Boro (mg/kg)	Boro total (mg/Kg)	Boro Foliar (mg/kg)	Flúor (mg/Kg)	Flúor total (mg/Kg)	Flúor Foliar (mg/kg)	Calcimetría
12(T+G)	10	35	288.7	1.3	94.1	65.1	2.3
13(T+G)	8	16	213.9	1.3	93.1	40.0	5.4
14(T+G)	15	40		1.6	92.8		2.0
15(T+G)	9	25		1.3	188.9		2.0
16(T+G)	6	22		0.6	93.3		3.7
<i>media ponderada</i>	9	27.3		1.3	93.5		2.2
<i>BLANCO</i>	3	8		0.63	93.9		1.8

Tabla 4.4.b. Otros parámetros ZONA ALUVIAL (**DICIEMBRE 2013**, 5.2 l/m² en los tres meses anteriores)

Muestra	Na⁺ (mg/kg)	K⁺ (mg/Kg)	Dureza Total (mg/kg)	Nitratos (mg/Kg)	pH	Conduc. (μS)
12(T+G)	10	4.9	240	80	6.84	390
13(T+G)	9	1.8	240	60	6.87	341
14(T+G)	19	9.1	810	95	6.42	308
15(T+G)	12	5.1	240	60	6.89	277
16(T+G)	13	2.5	180	100	6.75	362
<i>media ponderada</i>	11.7	4.2	240	78.3	6.75	364
<i>BLANCO</i>	15	2.6	180	100	6.54	362

Tabla 4.5.a. Boro y Flúor ZONA CALCÁREA (Junio 2014, 21.8 l/m² en los tres meses anteriores)

Muestra	Boro (mg/kg)	Boro total (mg/Kg)	Boro Foliar (mg/kg)	Flúor (mg/Kg)	Flúor total (mg/Kg)	Flúor Foliar (mg/kg)	Calcimetría
1(T)	2.0	5.9		4.7	95.0		7
2(T)	1.7	5.2	169.3	3.8	93.9	62.3	15
3(T)	1.2	5.8		2.8	94.4		31
6(T)	1.3	5.0		2.85	94.6		38
10(T)	8.9	11.4	158.4	0.9	93.5	67.3	38
<i>T media ponderada</i>	1.7	5.6		3.2	94.3		28
4(T+G)	1.9	4.4	81.7	0.9	94.6	83.9	17
7(T+G)	6.7	9.0		11.4	189.2		23
9(T+G)	7.0	13.1		3.8	95.0		13
<i>T+G media ponderada</i>	6.7	9.0		3.8	95.0		17
5(G)	1.2	4.5		1.9	95.0		38
8(G)	2.9	12.9		2.8	94.2		19
<i>G media ponderada</i>	2.0	11.0		2.4	94.6		28
BLANCO	2.4	8.7		0	93.8		7

Tabla 4.5.b. Otros parámetros ZONA CALCÁREA (Junio 2014, 21.8 l/m² en los tres meses anteriores)

muestra	Conduct. (μS)	pH	Dureza Total (mgCaCO ₃ /Kg)	Na ⁺ (mg /Kg)	K ⁺ (mg /Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)
1(T)	569	6.54	450	44	1.7	80
2(T)	666	6.96	360	52	2.2	80
3(T)	816	6.89	540	54	2.8	105
6(T)	657	6.54	450	46	1.3	95
10(T)	673	6.57	360	51	1.2	105
<i>T+G media ponderada</i>	665	6.70	405	50	1.7	93
4(T+G)	696	6.62	450	49	0.9	75
7(T+G)	892	6.70	450	94	9.3	100
9(T+G)	876	6.49	360	41	0.8	90
<i>T+G media ponderada</i>	605	6.62	450	49	0.9	90
5(G)	560	6.67	270	49	1.5	100
8(G)	953	6.76	450	110	11.0	95
<i>G media ponderada</i>	757	6.70	360	80	6.2	97
BLANCO	362	6.31	270	50	1.6	100

Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón: seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de pigmentos cerámicos.

Tabla 4.6.a. Boro y Flúor ZONA ALUVIAL (JUNIO 2014, 4.6 l/m² en los tres meses anteriores)

Muestra	Boro (mg/kg)	Boro total (mg/Kg)	Boro Foliar (mg/kg)	Flúor (mg/Kg)	Flúor total (mg/Kg)	Flúor Foliar (mg/kg)	Calcimetría
12(T+G)	7.6	13.0	290.1	1.9	94	43.5	9
13(T+G)	9.6	16.9	262.5	1.9	93	78.9	5
14(T+G)	5.3	25.5		2.8	94		7
15(T+G)	3.9	7.0		1.9	184		18
16(T+G)	4.1	10.9		0.9	373		4
<i>media ponderada</i>	<i>5.7</i>	<i>13.6</i>		<i>1.9</i>	<i>124</i>		<i>7</i>
<i>BLANCO</i>	<i>2.4</i>	<i>9.1</i>		<i>0</i>	<i>93</i>		<i>7</i>

Tabla 4.6.b. Otros parámetros ZONA ALUVIAL (JUNIO 2014, 4.6 l/m² en los tres meses anteriores)

Muestra	Na ⁺ (mg/kg)	K ⁺ (mg/Kg)	Dureza Total (mgCaCO ₃ /kg)	Nitratos (mg/Kg)	Conduc. (μS)	pH
12(T+G)	52.7	2.2	180	98	451	6.52
13(T+G)	49.8	1.5	180	80	420	6.44
14(T+G)	105.0	3.4	720	111	1517	6.19
15(T+G)	56.8	2.0	270	100	421	6.09
16(T+G)	9.8	1.6	450	100	1053	6.35
<i>media ponderada</i>	<i>53.1</i>	<i>1.9</i>	<i>300</i>	<i>99</i>	<i>633</i>	<i>6.27</i>
<i>BLANCO</i>	<i>9.3</i>	<i>1.6</i>	<i>270</i>	<i>100</i>	<i>605</i>	<i>6.31</i>

Tabla 4.7.a. Boro y Flúor ZONA CALCÁREA (NOVIEMBRE 2014, 0.2 l/m² en los tres meses anteriores)

Muestra	Boro (mg/kg)	Boro total (mg/Kg)	Boro Foliar (mg/kg)	Flúor (mg/Kg)	Flúor total (mg/Kg)	Flúor Foliar (mg/kg)	Calcimetría
1(T)	3.9	4.6		4.7	559		10
2(T)	4.4	5.9	173.5	3.8	376	21.2	10.5
3(T)	3.5	6.6		2.8	279		24.7
6(T)	0.9	1.4		2.8	184		32.9
10(T)	2.7	4.4	130.6	0.9	189	101.7	31.6
<i>T media ponderada</i>	3.4	4.9		3.2	281		22.3
4(T+G)	5.1	7.3	223.6	0.9	185	40.6	53.7
7(T+G)	5.4	7.4	36.6	11.4	380	21.0	46.1
9(T+G)	4.5	6.9		3.8	285		15.7
<i>T+G media ponderada</i>	5.1	7.3		3.8	285		46.1
5(G)	1.9	5.5		1.9	278		20.9
8(G)	4.9	5.7		2.8	475		35.0
<i>G media ponderada</i>	3.4	5.6		2.4	377		28.0
BLANCO	0.7	1.1		0	94		6

Tabla 4.7.b. Otros parámetros ZONA CALCÁREA (NOVIEMBRE 2014, 0.2 l/m² en los tres meses anteriores)

muestra	Conduct. (μS)	pH	Dureza Total (mgCaCO ₃ /Kg)	Na ⁺ (mg /Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)
1(T)	375	5.72	180	52	94
2(T)	424	5.92	270	16	102
3(T)	561	6.11	450	36	99
6(T)	546	6.33	360	52	98
10(T)	495	6.77	360	44	94
<i>T media ponderada</i>	487	6.10	330	44	97
4(T+G)	363	6.39	270	43	37
7(T+G)	1015	6.45	540	45	103
9(T+G)	616	6.70	360	42	96
<i>T+G media ponderada</i>	616	6.45	360	43	96
5(G)	444	6.49	180	85	92
8(G)	714	6.66	360	64	97
<i>G media ponderada</i>	579	6.58	270	75	95
BLANCO	593	7.14	360	74	99

Tabla 4.8.a. Boro y Flúor ZONA ALUVIAL (NOVIEMBRE 2014, 20.2 l/m² en los tres meses anteriores)

muestra	Boro (mg/kg)	Boro total (mg/kg)	Boro foliar (mg /kg)	Flúor (mg/kg)	Flúor total (mg/kg)	Flúor foliar (mg /kg)	Calcimetría
12(T+G)	5.0	24.4	314.5	7.6	188	44	10.8
13(T+G)	8.8	23.7	290.7	4.75	93	60	5.0
14(T+G)	7.6	10.3		2.85	186		6.9
15(T+G)	8.3	24.3		5.7	280		22.8
16(T+G)	6.7	12.2		1.9	189		5.9
<i>media ponderada</i>	<i>7.5</i>	<i>20.1</i>		<i>4.4</i>	<i>188</i>		<i>7.9</i>
<i>BLANCO</i>	<i>0.7</i>	<i>1.1</i>		<i>0.95</i>	<i>94</i>		<i>6.0</i>

Tabla 4.8.b. Otros parámetros ZONA ALUVIAL (NOVIEMBRE 2014, 20.2 l/m² en los tres meses anteriores)

Muestra	Na ⁺ (mg/kg)	Dureza Total (mg/kg)	Nitratos (mg/Kg)	pH	Conduc. (μS)
12(T+G)	65	270	95.1	6.94	522
13(T+G)	57	360	95.2	6.92	573
14(T+G)	61	540	92.8	6.91	830
15(T+G)	47	360	94.2	7.11	471
16(T+G)	67	720	96.5	6.90	1021
<i>media ponderada</i>	<i>61</i>	<i>420</i>	<i>94.8</i>	<i>6.97</i>	<i>630</i>
<i>BLANCO</i>	<i>74</i>	<i>360</i>	<i>99</i>	<i>7.14</i>	<i>593</i>

Figura 4.1. Evolución de los valores promedio de Flúor y B SOLUBLES en los suelos de las características indicadas (este estudio enmarcadas y anteriores (14)) con las líneas de tendencia.

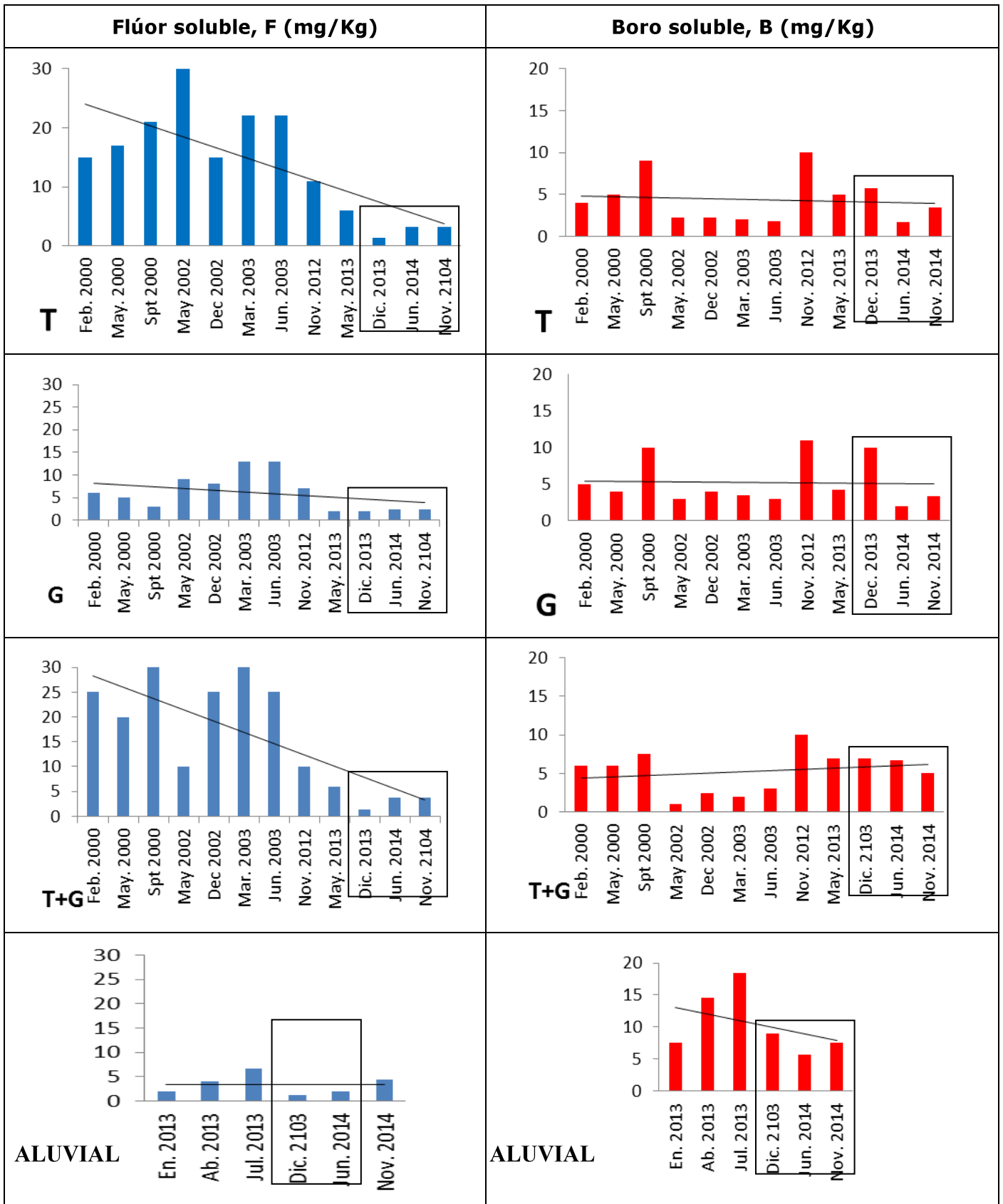


Figura 4.2. Evolución de los valores promedio de Flúor y Boro TOTALES en los suelos de las características indicadas (este estudio y referencia (14)) con las líneas de tendencia.

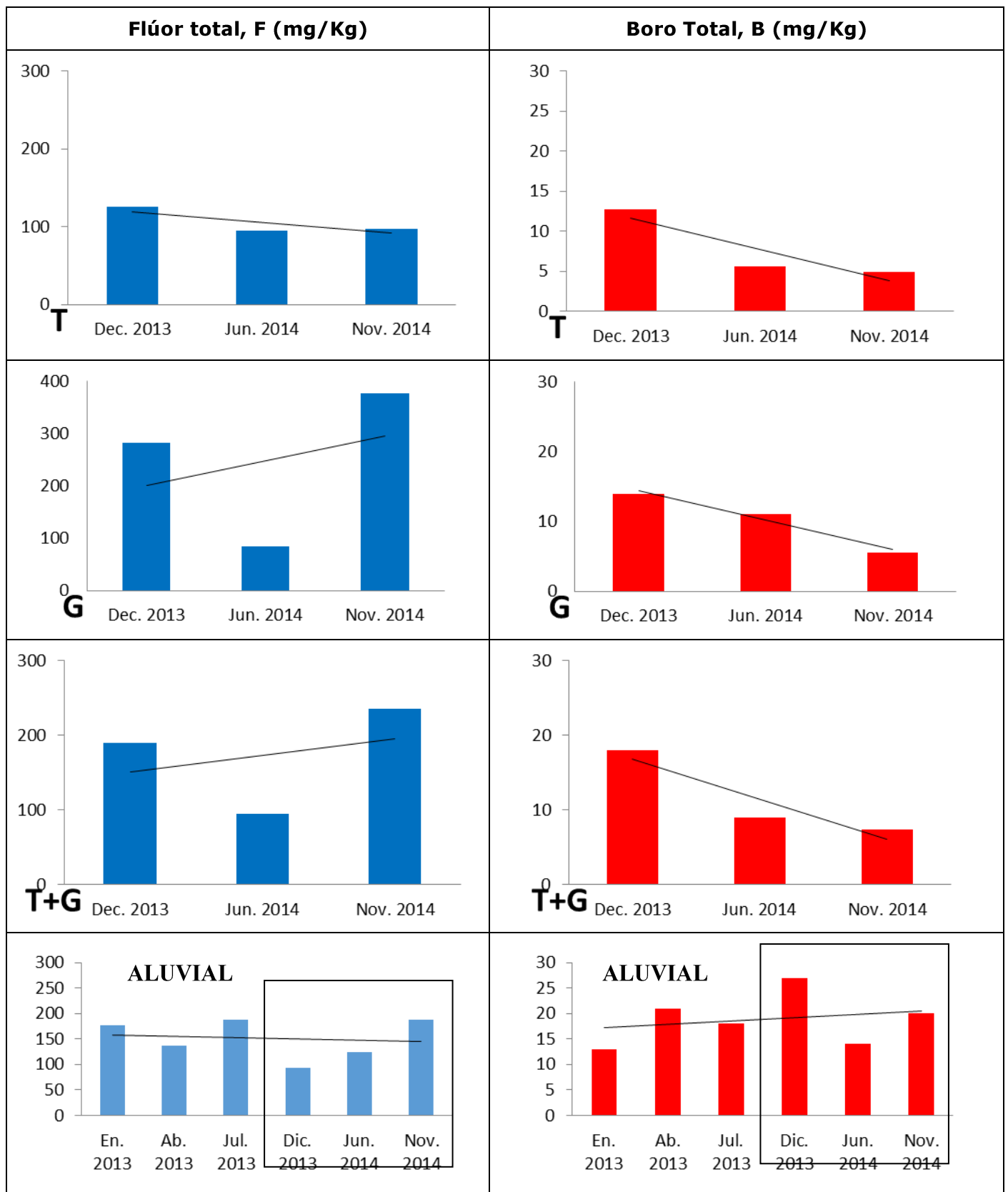


Figura 4.3. Comparación parámetros conductividad-Na y dureza total-pH, con las líneas de tendencia, en muestras representativas en zona calcárea y aluvial (**Diciembre 2013**)

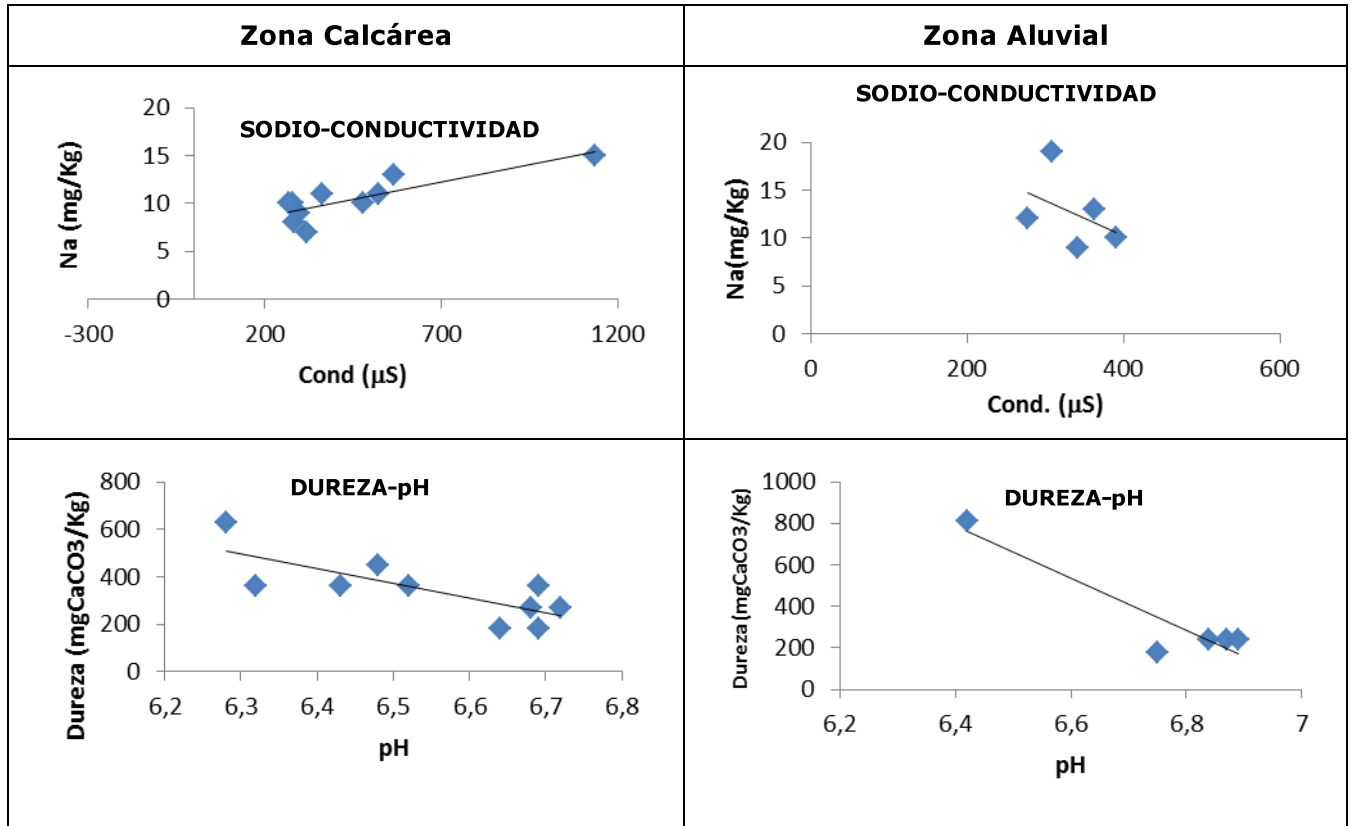
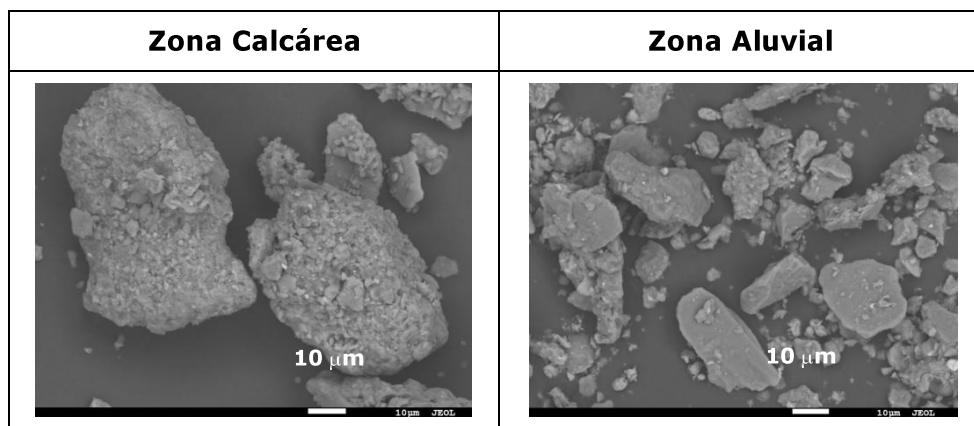


Figura 4.4. Comparación del particulado de suelo de la zona calcárea y de la zona aluvial por visionado por microscopía electrónica de barrido.



4.2.2.1. FLÚOR SOLUBLE.

Los valores medios medidos de flúor soluble biodisponible en el suelo comparados con los valores históricos de Sorlí et al. (14) se presentan en la Figura 4.1 (izquierda).

En primer lugar se observa que los valores medidos en el distrito cerámico superan siempre el valor límite de 2 mg/Kg de Aucejo et al. y también superan siempre al valor medido en el suelo de referencia fuera del distrito que oscila entre 0 y 0.6 mg/Kg en el periodo analizado.

Se constata a partir de los datos de la Figura 4.1 de flúor soluble, que los valores son bajos en los entornos Aluvial así como G calcáreo (entre 2 y 3 mg/Kg) frente al entorno calcáreo T y T+G con valores entre 4 y 5 mg/Kg indicando la asociación del flúor con la presencia de factorías dedicadas a la producción de baldosas.

El análisis de los valores históricos en todos los entornos y tipos de suelo confirman en 2014 el descenso ya observado en 2012-13 y en todo el periodo histórico analizado. La disminución de la producción de baldosas (desde 650 Mm²/año in 2000-2003 a solo 324 en 2009 y repuntando a 404 en 2012 y 420 en 2013) (19) y el aumento de producción de gres porcelánico, que utiliza arcillas de cocción blanca pobres en flúor, explicaría la disminución de flúor lábil en los suelos. Sin embargo, en el periodo analizado se observa un pequeño repunte en 2014 respecto de 2013 en todos los entornos.

4.2.2.2. FLÚOR TOTAL.

El flúor total es la suma del soluble y el inertizado en forma de fluorita CaF₂ y fluoroapatita Ca₁₀(PO₄)₆F₂ de baja solubilidad. Los valores medidos comparados con los valores de estudios anteriores (16) se presentan en la Figura 4.2 (izquierda).

Se observa que los valores medidos en el distrito cerámico se mantienen dentro de la normalidad e inferiores siempre a 400 mg/Kg (4) aunque superan de forma habitual el valor medido en el suelo de referencia fuera del distrito, que da valores estables en torno a 93 mg/Kg en el periodo analizado.

Se constata a partir de los datos de la Figura 4.2 de flúor total que en la zona aluvial y calcárea T presentan valores inferiores y más estables en el tiempo en el periodo considerado (con una

media en torno a 100 mg/Kg), seguida de las muestras calcáreas T+G con una media en el periodo de 150 mg/Kg. Los valores son mayores en las muestras calcáreas de entorno G. La concentración de flúor total parece estar muy condicionada a la génesis del suelo y de los estudios realizados no se puede asociar a las emisiones industriales.

4.2.2.3. FLÚOR EN HOJAS DE CÍTRICOS.

Los valores obtenidos y mostrados en las Tablas 4.3 a 4.8 en los 5-6 puntos de muestreo con plantaciones de cítricos (naranja *Citrus reticulata*, variedad Clemenules), superan los valores normales de flúor indicados en la literatura de 15 mg/Kg (3), situándose en valores límite (75 mg/kg) en la zona calcárea (con valores en torno a 70 mg/Kg). En la zona aluvial los valores detectados son inferiores alcanzando valores en torno a los 40-50 mg/Kg. El exceso de flúor produce en los cítricos daños similares al de exceso de boro: amarilleamiento marginal, quemado de bordes y puntas así como clorosis. La cantidad de muestras analizadas no permite diferenciar entre los entornos de exposición considerados en este estudio ni tampoco entre estaciones del año.

4.3. OTROS PARÁMETROS.

En líneas generales la evolución de las medidas en suelos de los parámetros de control realizados indican valores consistentes y con las siguientes tendencias generales:

a) los valores de calcimetría en la zona calcárea están casi siempre por encima del 20 % de CaCO_3 , evidenciando su carácter fuertemente calizo, en contraste con los suelos francos aluviales del polígono de Nules con valores de calcimetría entre 1.8 % y 8.5 % en CaCO_3

b) a pesar de lo anterior, el pH del extracto 1:5 de los suelos calcáreos es ligeramente más ácido, presentando valores en el intervalo 6.3-6.7 frente a valores entre 6.6 y 6.8 de los aluviales, probablemente asociado a la carbonatación durante la agitación y presencia de ácidos húmicos de especies forestales de coníferas, abundantes en este entorno y que acidifican el suelo (19) así como al carácter más reactivo de las finas partículas de calcita sedimentaria (ver Figura 4.4).

c) los valores de dureza son inferiores en la zona calcárea a las de la zona aluvial dado que la solubilidad del carbonato es baja y la calcita presente en los aluviones, de tamaño de partícula inferior (Figura 4.4), es más solubilizable.

d) la variación de la dureza con el pH se presenta para la serie de Diciembre 2013 en la Figura 4.3 modo de ejemplo. Se observa siempre una ligera disminución de la dureza con el pH, que siendo poco significativo (dado que los valores de pH se mueven en un estrecho margen de 6.6-6.8) indicaría que el pH está regulado por otros factores además de la dureza total.

e) los valores de conductividad del extracto 1:5 se mantienen en todos los casos entre 300 y 700 μ S. no observándose grandes diferencias entre los dos entornos.

f) los valores de sodio se mantienen en el intervalo de 9 y 60 mg/Kg con variaciones incluso para el caso del suelo de referencia. Los valores son ligeramente más altos en la zona aluvial. La línea de tendencia sodio-conductividad (en la Figura 4.3 se presenta para la serie Diciembre 2013), que no necesariamente es lineal, indica que la conductividad de los suelos aumenta, en general, con la presencia de sodio, dando consistencia a las medidas realizadas.

e) los valores de nitratos están en el entorno de 100 mg/Kg., lo que indica que se trata de suelos no cultivados donde los valores serían mucho más altos (19).

BIBLIOGRAFIA.

1. Sorlí S., Benet P., Calbo J., Tena MA., Monrós G., Minimizing borate emissions in the ceramic industry, Qualicer 2004, Pos.73-76.
(www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdf/0432150e.pdf).
2. Sorlí S., García A., Grañana MC., Calbo J., Tena MA., Monrós G., Minimisation of fluorine emissions in the ceramic industry, Qualicer 2002, Pos.19-22.
(www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdf/0232050e.pdf)
3. Aucejo A., Ferrer J., Gabaldón C., Marzal P., Seco P., Diagnosis of boron, fluorine, lead, nickel and zinc toxicity in citrus plantations in Villarreal, Spain. Water, Air and Soil Pollution. 94(1997) 349-360.
4. Blagojević S., Jakovljević M. and Radulović M., Content of fluorine in soils in the vicinity of aluminium plant in Podgorica, Journal of Agricultural Sciences 47, (2002) 1-8.
5. Bingham, F. T. (1982) Boron, pp. 431-447 in A. L. Page (ed.) Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties. American Society of Agronomy, Madison, WI.
6. Gupta UC., Jame YW., Campbell CA., Leyshon AJ., Nicholaichuk W. Boron toxicity and deficiency, Can. J. of Soil Sci. 65 (1985): 381-409.
7. McQuaker N.R, Gurney M., Determination of total fluoride in soil and vegetation using an alkali fusion-selective ion electrode technique. Anal. Chem, 49 (1977) 53-56.
8. Eriksson, R.; Merta, J.; Rosenholm, J. B. The Calcite/Water Interface: I. Surface. 27(1981)27-30
9. Goldberg S, Forster HS (1991) Boron sorption on calcareous soils and reference calcites, Soil Science 152(4), 304-310.
10. Armstrong FAJ (1963) Determination of nitrate in water by ultraviolet spectrophotometry, Annal Chem. 35, 1292-1297
11. Wikner, B., Pretreatment of plant and soil samples a problem in boron analysis, Commun. in Soil Sci. Plant Anal. 17 (1986) 125.
12. Jordan M.M., Sanfeliu T., De la Fuente C., Ballbé E., (1993) Ceramic interest Weald clays from Castellón, Third Euro-Ceramics, Faenza Editrice Iberica, 2, 947-952,
13. Sos Baynat V., Sanfeliu T., (1983), Geología de la Provincia de Castellón. Caja de Ahorros y Monte de Piedad de Castellón.
14. Sorlí S., Tesis Doctoral, Aspectos de Química Inorgánica Sostenible en la Cerámica Plana Vidriada: Boratos y Fluoruros, Universidad Jaume I, 2006.
15. Keren R., and Bingham F.T., Boron in water, soils, and plants. Adv. Soil Sci. 1(1985)229-276.
16. Fas N., Gargori C., Llusar M., Monrós G., Presencia de boratos y fluoruros en suelos del cluster cerámico de Castellón: relación entre niveles totales y solubles. Comunicación a CONAMA 2014 Congreso Nacional de Medio Ambiente, Madrid, Noviembre 2014.
17. ANFFEC, Asociación Nacional de Fabricantes de Fritas, Esmaltes y Colores cerámicos, Entrada 25 septiembre 2015 en la web <http://www.anffecc.com/es/cifras-del-sector>.
18. ASCER, Asociación Española de Fabricantes de Azulejos y Pavimentos cerámicos, Entrada 25 septiembre 2015 en la web <http://www.ascer.es/sectorDatos.aspx?lang=es-ES>.
19. Augusto L., Ranger J., Binkley D. and Rothe A.; Impact of several common tree species of European temperate forests on soil fertility. Ann. Sci. For. 59 (2002) 233-253.

*Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón:
seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de
pigmentos cerámicos.*

CAPÍTULO 5.
BORATOS Y FLUORUROS
MINERALIZADORES EN UNA
NUEVA PALETA CMYK DE
PIGMENTOS CERÁMICOS.

*Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón:
seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de
pigmentos cerámicos.*

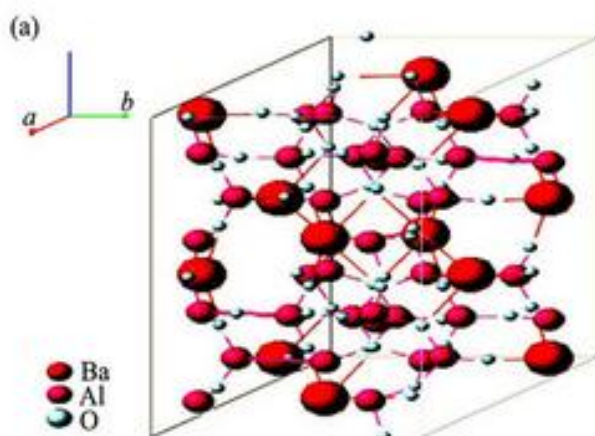
5.1. CIAN: CELSIANA DOPADA CON COBALTO.

Está documentada la entrada en disolución sólida de cobalto (II) en la red de celsiana sustituyendo a bario para producir pigmentos azules (1). La celsiana $BaAl_2Si_2O_8$ (monoclínico, Grupo Puntual 2/m, Grupo espacial I $2_1/c$), es un feldespato, aunque su simetría es algo diferente a la de otros feldespatos. Es monoclinica, con red centrada en el cuerpo similar a la de anortita. La estructura es similar a la de la ortoclasa y sanidina pero difiere en la distribución de los iones aluminio y silicio: la distribución de estos iones en las posiciones tetraédricas junto al tamaño del bario produce un importante impacto sobre la estructura silicato del su entorno.

El orden en la celsiana es simple, cada tetraedro AlO_4 está rodeado por cuatro tetraedros SiO_4 y viceversa. La configuración del bario en la celsiana es similar a la del potasio en los feldespatos: cada bario tiene un oxígeno muy cerca lo que tiene un efecto importante sobre los ángulos de enlace Si-O-Si (2). En efecto, en la celsiana, Al y Si presentan un retículo parcialmente ordenado y el Ba presenta una configuración irregular con 10 oxígenos vecinos no equidistantes del Ba. Este desorden induce una baja simetría y aumenta la barrera cinética de nucleación de los cristales (Figura 5.1.1)

Figura 5.1.1. Estructura de la celsiana.

(www.researchgate.net/figure/263667059_fig1_Fig-1-Crystal-structure-of-BaAl-2-Si-2-O-8-celsian)



De hecho la celsiana presenta un polimorfo metaestable, la hexacelsina o celsiana hexagonal integrada por una doble hoja alternada de tetraedros $(\text{AlSi})\text{O}_4$ y una capa simple de iones Ba entre las dos hojas rodeado de 12 oxígenos equidistantes. La hexacelsiana presenta una estructura de alta simetría que disminuye la barrera cinética de cristalización. Esta situación explica que la hexacelsiana, termodinámicamente estable entre 1760°C (punto de fusión) y 1590°C, permanezca metaestable por debajo de 1590°C hasta transformarse a 300°C en la forma ortorrómbica (3,4).

La celsiana tiene interés en el campo de los pigmentos cerámicos por su estabilidad química y capacidad de aceptar otros cationes en disolución sólida. Además presenta excelentes propiedades mecánicas que fortalecen las del vidriado, al que se incorpora en los procesos tradicionales de la cerámica plana vidriada. Sin embargo, las transformaciones hexagonal-monoclínica y hexagonal-ortorrómbica comportan un cambio de volumen, que de producirse en el seno del vidriado, pueden inducir el agrietamiento y fractura del material (3). En este sentido Cannillo et al. (4) han explorado con éxito la capacidad como refuerzo mecánico de la celsiana en composites con vidrios. Asimismo Gay et al. (5), ya en los años 50, observaron un refuerzo en vidriados indirecto al actuar la celsiana como fase nucleante de cristalizaciones en el seno del vidrio. La baja simetría de la red, el alto índice de coordinación y la canjeabilidad en la estructura hacen de la celsiana una red huésped para pigmentos muy interesante. La incorporación del pequeño Co^{2+} (radio iónico Shannon-Prewitt 1.04 Å en coordinación VIII) en la estructura de la celsiana, substituyendo a Ba^{2+} (1.66 Å en coordinación X), en un alto entorno de coordinación X, incrementa el campo cristalino sobre catión y desplaza las bandas de absorción hacia el azul (más energía).

5.1.1 SÍNTESIS DE $(\text{Ba}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ a 1000°C (3h).

Se prepararon 30 g de material final de estequiometría $(\text{Ba}_{0,9}\text{Co}_{0,1})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (sin contar el mineralizador) por el método cerámico a partir de los precursores:

- BaCO_3 Carbonato de bario (99 % Panreac S.A)
- Co_3O_4 Óxido de cobalto (II,III) (99 % Aldrich S.A)
- $\text{Al}(\text{OH})_3$ Hidróxido de aluminio (99 % Panreac S.A)
- SiO_2 Cuarzo (98 % Quimialmel SA)

En el método cerámico los precursores dosificados según estequiometría son homogeneizados en un molino de bolas en medio acetona durante 20 minutos a 200 rpm. Las muestras se dejan evaporar el aire a temperatura ambiente para la evaporación de la acetona y obtención de los polvos de partida homogeneizados. Estos polvos se calcinaron a 1000°C durante 3 horas en horno eléctrico.

Se prepararon muestras sin mineralizar y muestras con adición al 2, 5 y 10 % de los siguientes mineralizadores:

- H_3BO_3
- perborato de sodio tetrahidrato ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$, 98%)
- NaF
- Mezcla 2% BaF_2 +8% MgF_2 .

5.1.2. CARACTERIZACIÓN.

Las muestras calcinadas se caracterizaron con las siguientes técnicas:

a) DRX (Difracción de Rayos X) realizada en un difractómetro Siemens D5000 con radiación $Cu K_{\alpha}$ en el intervalo 20° - 70° 2θ con velocidad de barrido de $0.05^{\circ}2\theta/s$, con 10 s por etapa de detección y a 40 kV y 20 mA.

b) Plaquetas cerámicas esmaltadas y coloreadas al 5 % en peso de pigmento, mediante una fritada de bicocción libre de plomo, cuya composición queda dentro del sistema CaO-ZnO-SiO₂ que madura a 1050°C. Tanto los polvos como las muestras esmaltadas se evaluaron colorimétricamente mediante los parámetros CIE L*a*b* utilizando iluminante C. En este método L* mide la claridad (100=blanco, 0=negro) y a* y b* miden el croma (-a*=verde, +a*=rojo, -b*=azul, +b*=amarillo) (8).

c) Espectroscopia UV-Vis-NIR de los polvos y de las muestras esmaltadas descritas anteriormente, medidas en un equipo Jasco V670 mediante la técnica de reflectancia difusa.

d) Microscopia electrónica de barrido MEB, en un microscopio electrónico LEO-440i., dotado con un detector de energías dispersivas de rayos-X (EDX).

Además se realizó un estudio de lixiviación de las muestras con dos tratamientos:

a) Lavado 1: en agitación durante 24 h en proporción pigmento:agua 1:5, se lavaron 20 g de pigmento, se filtró y guardó el agua para análisis posterior. El pigmento Lavado se secó en estufa a 110°C.

b) Lavado 2: en agitación durante 24 h en proporción pigmento:agua 1:16, se lavaron 10 g de pigmento Lavado 1, se filtró y guardó el agua para análisis posterior. El pigmento Lavado se secó en estufa a 110°C.

En las aguas de Lavado se mide: pH, conductividad, dureza, Na, K, nitratos, B, F y estudio microtox.

5.1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1.3.1. ÁCIDO BÓRICO.

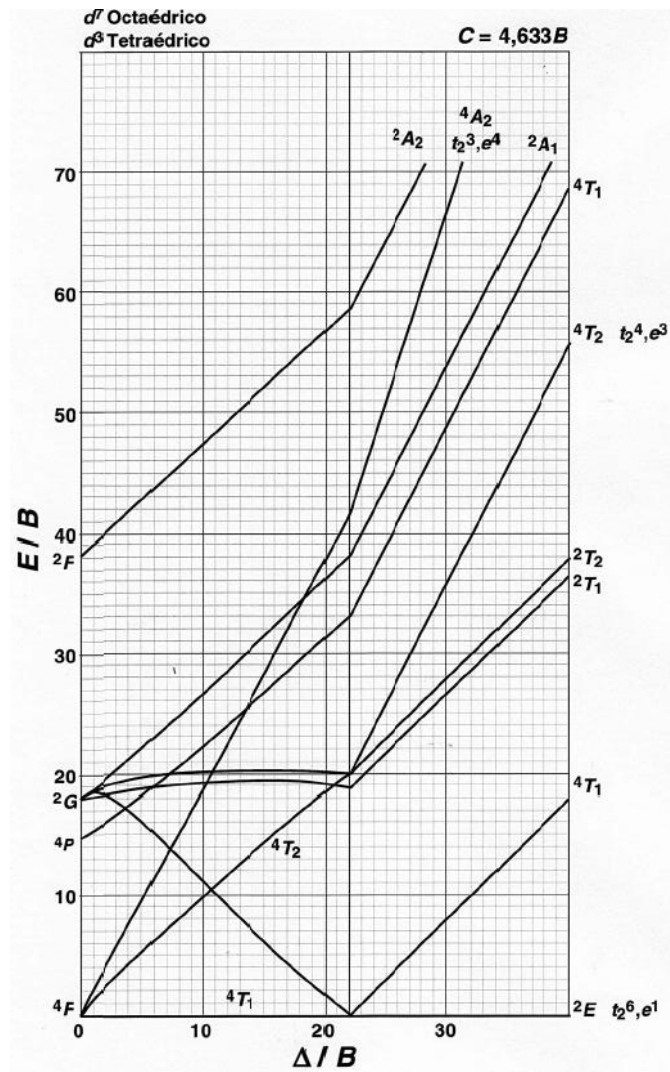
En la Figura 5.1.2 se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a 1000°C/3h. sin lavar y Lavados, en la Tabla 5.1.1. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a 1000°C/3h. sin lavar y con Lavado 1.

La celsiana monoclinica aparece como la fase mayoritaria en la muestra mineralizada al 10 %. En la muestra sin mineralizar cristaliza la celsiana hexagonal metaestable con picos muy débiles y con cuarzo residual. Con el 2 % de mineraliación la hexagonal es predomiannte con curazo libre, con el 5 % ya cristaliza la fase monoclinica junto con la hexagonal y cuarzo. El efecto del mineralizador es muy acusado en la reactividad del sistema. Las muestras con Lavado 1 presentan una evolución similar.

En la Figura 5.1.3. se presentan la magen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1, en la Figura 5.1.4. se presenta la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de ácido

bórico. Los valores de la claridad L^* disminuyen 8 puntos en la muestra 10 % frente a la no mineralizada y sobre todo el valor de b^* disminuye 7 puntos aumentando la saturación del azul un 40 % lo que está de acuerdo con el aumento de la reactividad mostrada en los difractogramas de rayos x de las muestras mineralizadas. En las muestras lavadas las diferencias de color no son tan acusadas: la claridad L^* disminuye 5 puntos, la saturación verde 2 puntos como en las no lavadas y la saturación azul aumenta 5 puntos (un 27 %)

Figura 5.1.5. Diagrama de Tanabe-Sugano para d^7 octaédrico y bandas asociadas



ν_1 : ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$ en el infrarrojo cercano (1300 nm)

ν_2 : ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4A_2(F)$ en el amarillo-naranja (700 nm)

ν_3 : ${}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ en el azul-violeta (400-600 nm)

Aparecen además otras transiciones prohibidas por el spin tales como los términos singulete ${}^2A_2(2F)$, ${}^2A_1(2G)$, ${}^2T_2(2G)$, ${}^2T_1(2G)$ (de mayor a menor energía) (6-9).

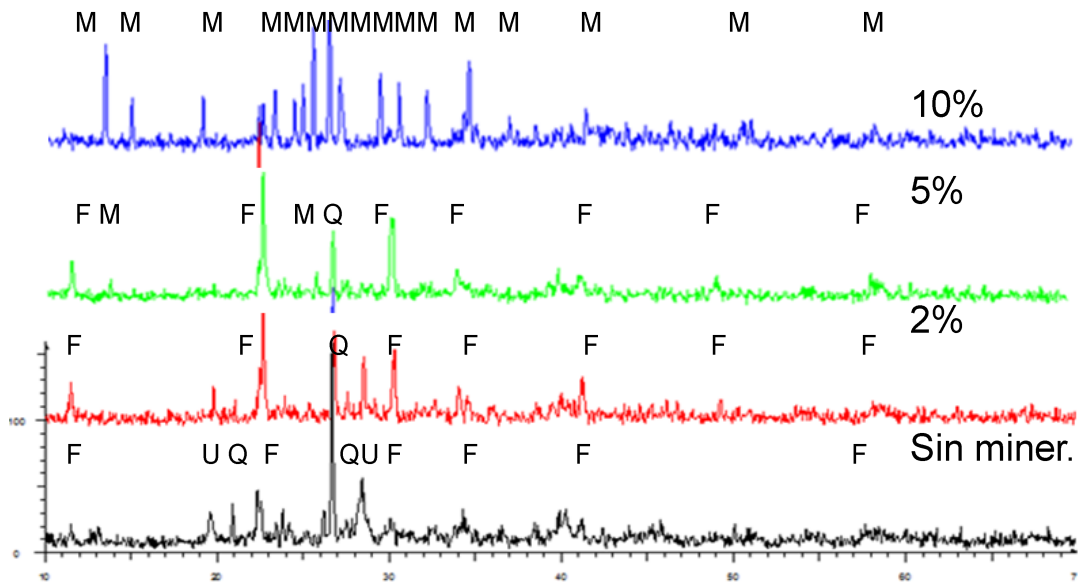
En la Figura 5.1.6. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico. El ion Co^{2+} ($3d^7$) en coordinación octaédrica presenta tres transiciones permitidas por el spin desde su nivel fundamental ${}^4\text{T}_1(\text{F})$ cuya frecuencia depende de la intensidad del campo cristalino y de la distorsión de los octaedros (7-9) (Figura 5.1.5.)

En los espectros de la Figura 5.1.6. se observan bandas de transferencia de carga en el ultravioleta de mediana intensidad (centradas en 210 y 250 nm), un hombro a 310 nm y ya en el visible una pequeña banda a 490 nm y una banda múltiple de alta intensidad centrada en 520, 580 y 620 nm. No hay coincidencia con las bandas de cobalto (II) octaédrico indicando una coordinación diferente del Co^{2+} tal y como cabe esperar en la sustitución por Ba^{2+} con índices de coordinación asimétrico de 10 en la celsiana monoclinica y de 12 en la hexacelsina metaestable.

El aumento general de la intensidad de absorción en todo el espectro con la concentración de mineralizador está de acuerdo con el aumento de la reactividad mostrada en los difractogramas de rayos x de las muestras mineralizadas. Si bien el aumento de absorbancia se observa tanto en las muestras sin lavar como en las con Lavado 1, de acuerdo con los resultados de la evaluación colorimétrica, es menor en las muestras con Lavado 1.

Figura 5.1.2. DRX de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$. sin lavar. FASES CRISTALINAS: M (Celsiana monoclinica), F (Celsiana Hexagonal),Q (Cuarzo)

a) Sin lavar



b) Lavado 1

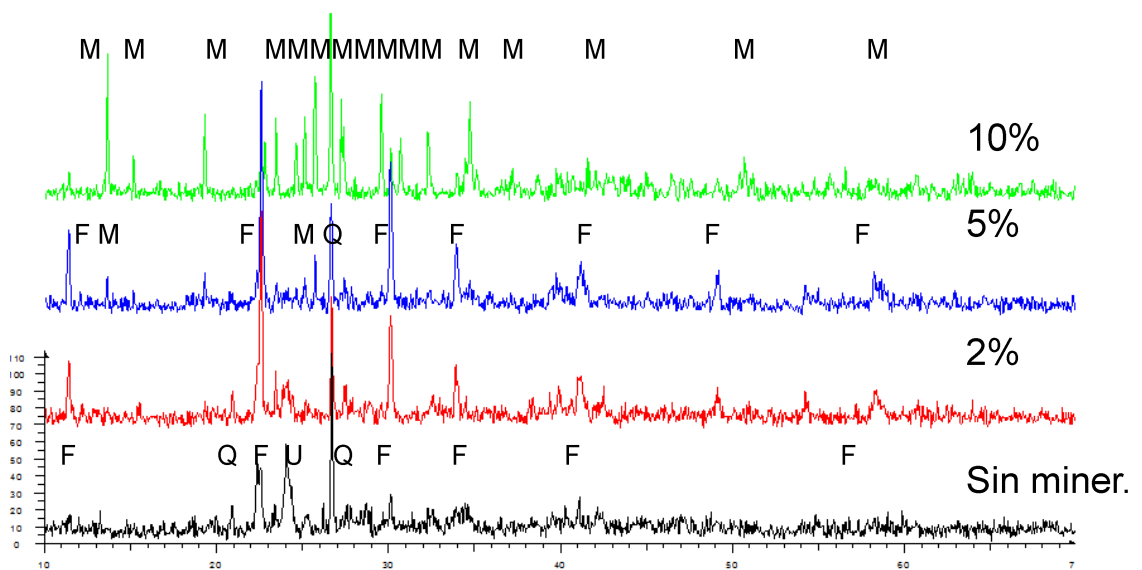


Tabla 5.1.1. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con H₃BO₃ calcinados a 1000°C/3h. sin lavar.

(a) Sin lavar.

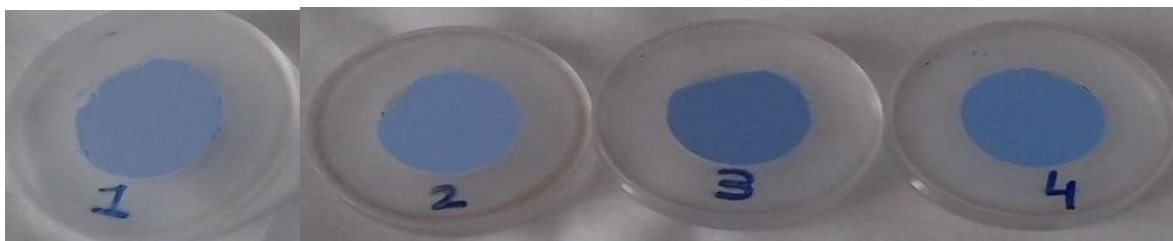
MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	Q(mf), F(f)
2% ácido bórico	Q(f), F(f)
5% ácido bórico	F(f), Q(f), M(d)
10% ácido bórico	M(f)
FASES CRISTALINAS Q(cuarzo), F(Celsiana hexagonal), M(Celsiana monoclinica), U(no identificado) INTENSIDAD DE PICOS mf (muy fuerte,>100cps), f (fuerte,50-100), m (medio,30-50), d(débil,<30)	

(b) Lavado 1.

MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	Q(mf), F(f)
2% ácido bórico	Q(f), F(f)
5% ácido bórico	F(f), Q(f), M(d)
10% ácido bórico	M(f)
FASES CRISTALINAS Q(cuarzo), F(Celsiana hexagonal), M(Celsiana monoclinica), U(no identificado) INTENSIDAD DE PICOS mf (muy fuerte,>100cps), f (fuerte,50-100), m (medio,30-50), d (débil,<30)	

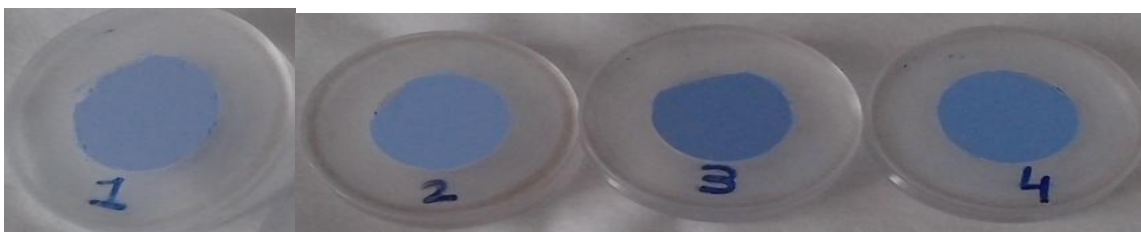
Figura 5.1.3. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$.

(a) Sin lavar.



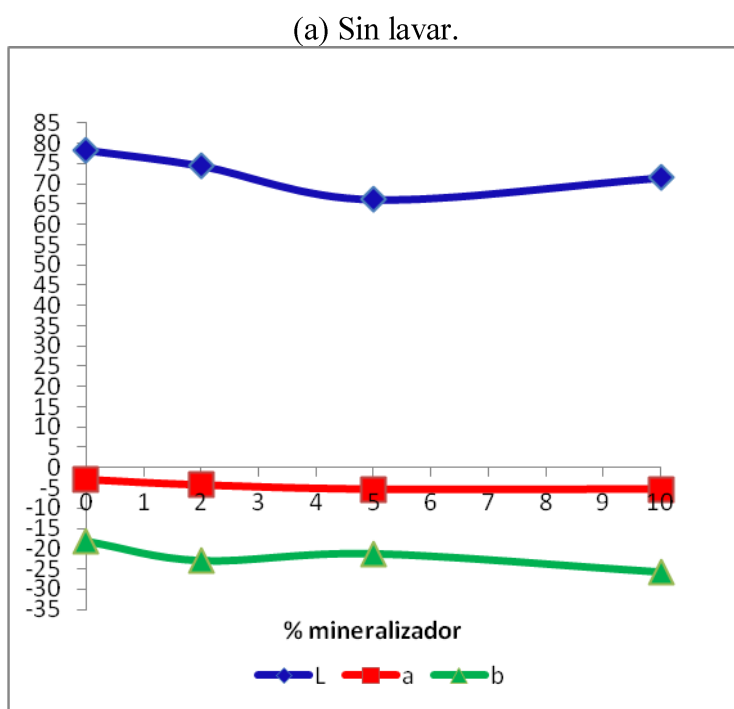
Sin mineralizar	2% H_3BO_3	5% H_3BO_3	10% H_3BO_3
78.38/-3.09/-18.32	74.46/-4.36/-23.08	66.09/-5.36/-21.3	71.50/-5.33/-25.89

(b) Lavados



Sin mineralizar	2% H_3BO_3	5% H_3BO_3	10% H_3BO_3
77.93/-3.13/-20.15	75.48/-4.66/-23.56	70.15/-5.67/-22.61	71.92/-5.56/-25.46

Figura 5.1.4. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ sin lavar con el porcentaje de ácido bórico.



(b) Lavado 1

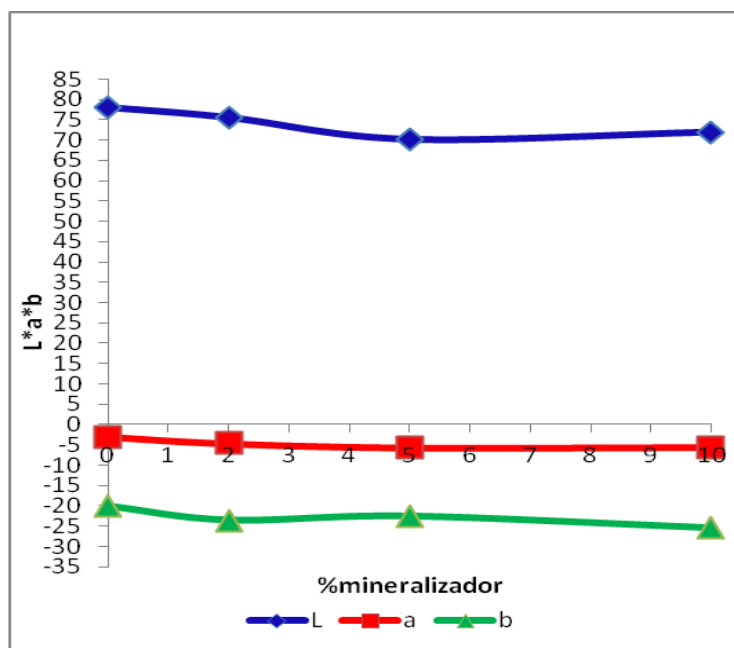
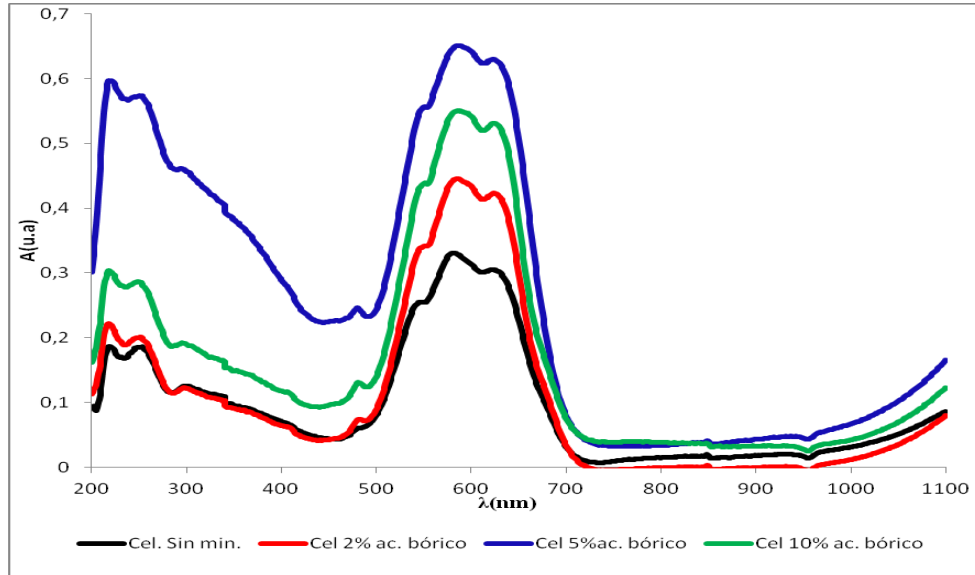
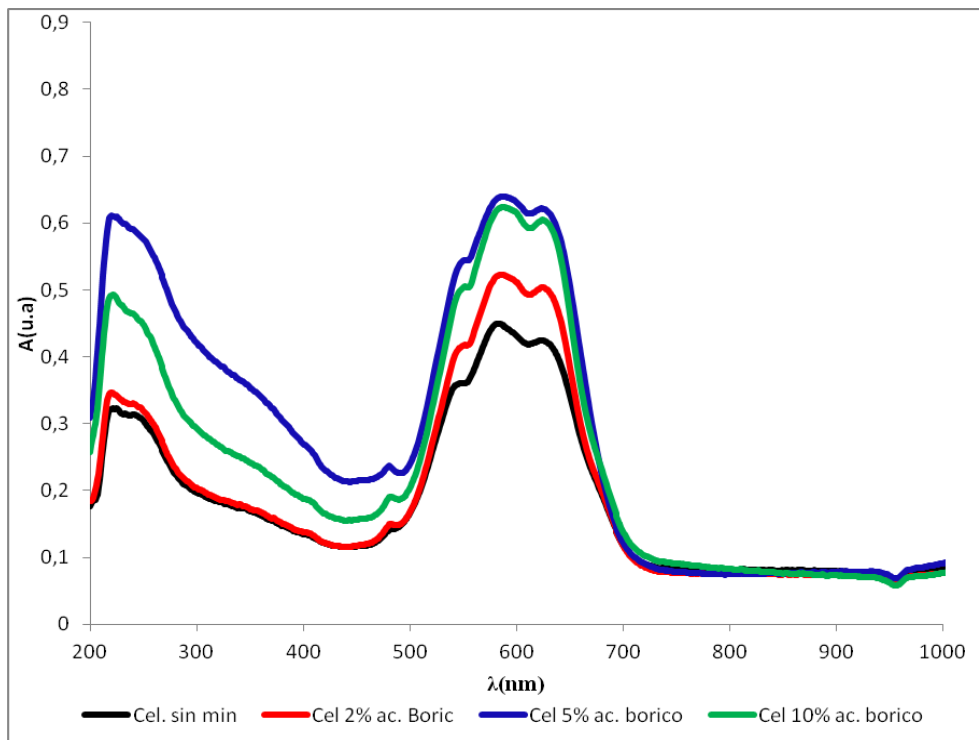


Figura 5.1.6. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ sin lavar con el porcentaje de ácido bórico.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.



En la Figura 5.1.7. se presenta la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$. Lavado 1 y en la Figura 5.1.8. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico.

Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas presentan valores muy similares a los de la muestra sin mineralizar con una ligera disminución de la claridad L^* (1 puntos en la muestra mineralizada con el 10 % de ácido bórico respecto de la no mineralizada) y valores similares del verde a^* y el azul b^* (en torno a -14) .

En la Figura 5.1.9. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico. La intensidad de absorción es similar en todas las muestras mineralizadas y ligeramente superior a la no mineralizada. Se observa una banda de transferencia de carga a 250 nm y una multibanda con picos centrados a 520, 580 y 680 nm. Este espectro se asocia con el de cobalto (II) en coordinación tetraédrica (Figura 5.1.10) (bandas centradas en 540, 590, and 640 nm de $\nu_3 : ^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ desdoblada en tres por distorsión Jahn-Teller de las vacantes tetraédricas (10) y sobre todo al acoplamiento Russel-Saunders spin-órbita L-S (11,12), $\nu_2 : ^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(F)$ en el NIR sobre 1400 nm y $\nu_1 : ^4A_2(F) \rightarrow ^4T_2(F)$ en 1600 nm), aunque no se han alcanzado las bandas del NIR, indicando que el cobalto se ha disuelto en el vidriado lo que es un proceso muy habitual dada la alta estabilidad de este catión en entorno tetraédrico en estos entornos vidriados, el fenómeno se conoce como “cobalt leaching” por Eppler (13,14). En cualquier caso las absorciones del Co^{2+} tetraédrico no centrosimétrico son más intensas, al no sufrir la relajación de intensidad de la regla de selección de Laporte de la coordinación octaédrica centrosimétrica (15).

En la Tabla 5.1.2. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 y del Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ con el porcentaje de ácido bórico.

El Lavado 1 (24 horas en proporción pigmento:agua=1:5) pretende eliminar por lixiviación los materiales solubles emulando al Lavado industrial de un pigmento comercial. Los

lixiviados 1 deberían ser tratados en EDAR adecuada a los contaminantes presentes (en este caso Co en todos los casos y boro para las mineralizadas). Por otro lado el Lavado 2 (24 horas en proporción pigmento Lavado:agua=1:16) evaluaría la lixiviación del pigmento ya puesto en el comercio libre de los componentes solubilizables. Se trataría del test de lixiviación de evaluación y clasificación de los posibles materiales a la hora de ser depositados como residuo en un vertedero controlado de acuerdo con Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. La lixiviación de boro de las muestras crece considerablemente con la presencia de mineralizador pero no con el porcentaje de éste (de 0 en las no mineralizadas a entorno a 50 mg.B/kg en las mineralizadas, superando el límite de 10 del RD 849/86 de la Tabla 3.1) indicando la posible formación de vidrios que protegen del lixiviado al boro a pesar del aumento en porcentaje. El cobalto analizado por colorimetría frente a patrones de nitrato de cobalto (II) da bajas lixivitaciones inferiores a las 10 ppm y no detectables en el Lavado 2. La conductividad de los lixivitados aumenta con la concentración de los lixivitados y en el Lavado 2 descienden a la mitad aunque se mantienen altas (500 μ S/cm). La dureza que podría asociarse a los carbonatos asociados al carbonato de bario de la mezcla inicial también baja con la concentración de mineralizador y en el Lavado 2 es la mitad (300 mgCaCO₃/Kg) indicando que el mineralizador solubiliza al carbonato en el sistema. El test Microtox indica un screening del 10 % por lo que no se ha evaluado el valor de EC50 claramente por encima de las 100.000 ppm, muy por encima del límite de toxicidad en el test con *Photobacter phosphoreum* de EC50=3000 ppm, de acuerdo con la Orden Ministerial de caracterización de residuos peligrosos (Orden Ministerial de 13/10/89 sobre Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos que transpone la decisión D84/449/CEE).

En la Figura 5.1.11. se presentan el estudio SEM-EDX de los polvos de los polvos sin mineralizar y en la 5.1.12 la mineralizada con H₃BO₃ calcinada a 1000°C/3h sin lavar con 10 % H₃BO₃. Los polvos sin mineralizar presentan agregados en argamasa muy sinterizados donde es difícil observar formas facetadas o partículas aisladas, en la muestra mineralizada se observan agregados entre 3-15 μ m integrados por partículas heterogéneas observándose prismas pequeños (0.5 μ m) formando argamasa probablemente tejida por fase vítreas bóricas que podrían explicar la resistencia al lixiviado mostrada por las muestras. Los mapas de composición presentan una distribución homogénea en todos los cationes, con presencia más clara de Al y Si que son los cationes predominantes en la estructura.

Figura 5.1.7. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$. Lavado 1.

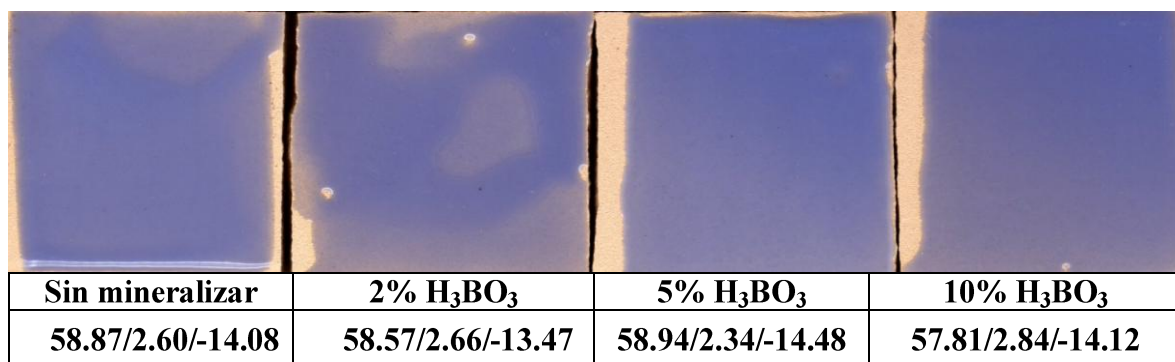


Figura 5.1.8. Evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico.

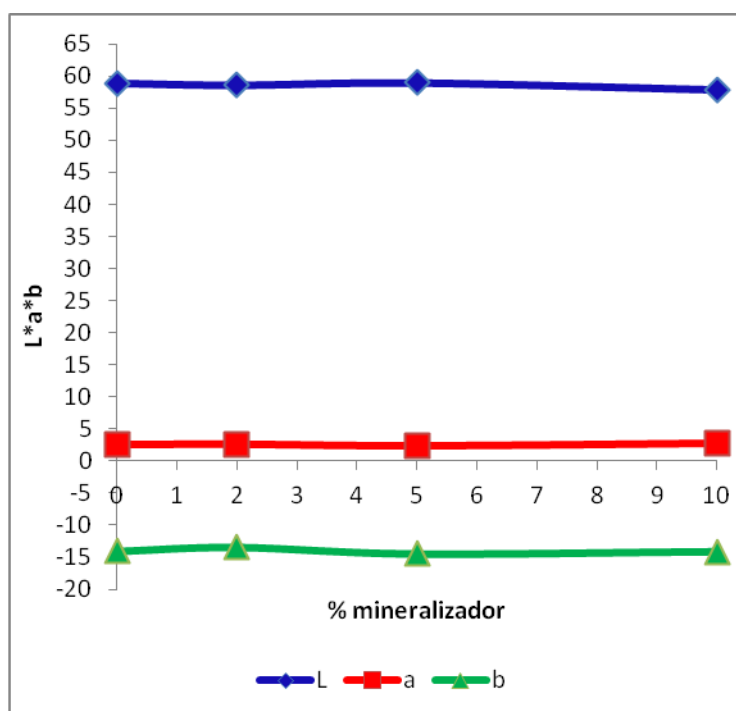


Figura 5.1.9. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico.

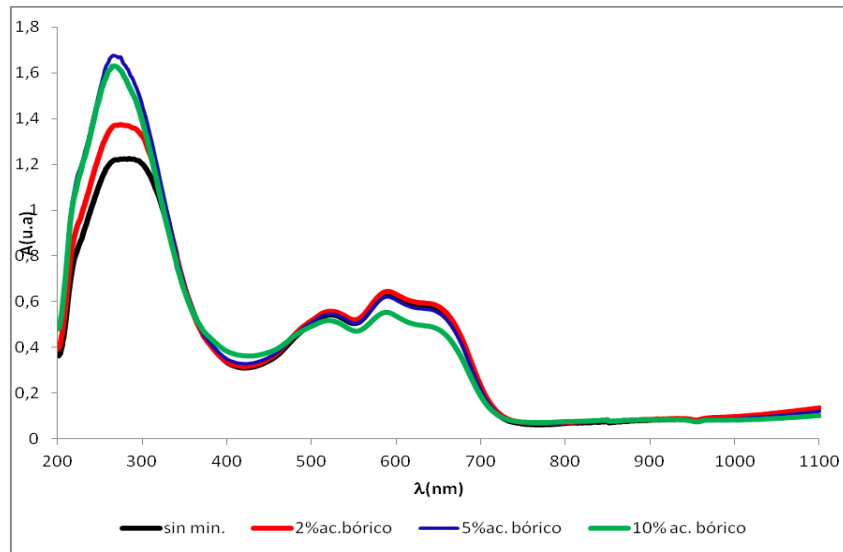
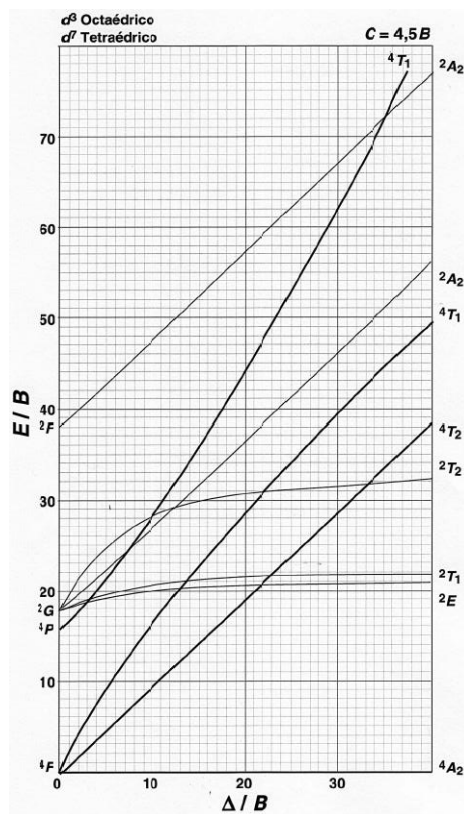


Figura 5.1.10. Diagrama de Tanabe-Sugano para d^7 tetraédrico y bandas asociadas



$\nu_1: {}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_2(F)$ en el infrarrojo cercano (1600 nm)

$\nu_2: {}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)$ en el rojo-infrarrojo (1000 nm)

$\nu_3: {}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ en el azul-violeta (400-600 nm)

Aparecen además otras transiciones prohibidas por el spin tales como los términos doblete ${}^2E(G), {}^2T_1(G), {}^2T_2(G), {}^2A_2(G)$ (de menor a mayor energía) (6-9).

Tabla 5.1.2. Resultados del test de lixiviación en las aguas de los polvos de las muestras mineralizadas con H₃BO₃ calcinados a 1000°C/3h con el porcentaje de ácido bórico.

(a) Lavado 1

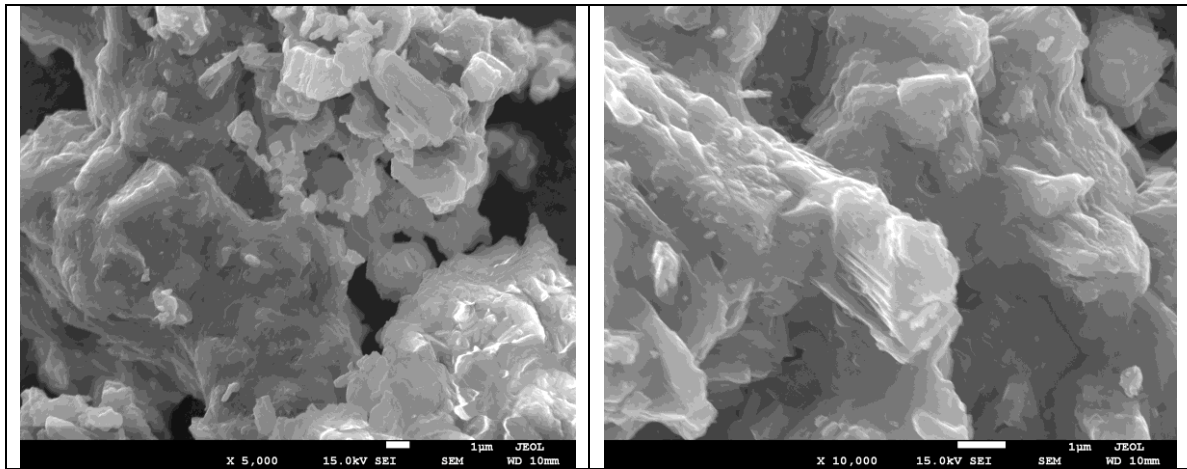
muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/KgCaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Co (mg/Kg)
sin mineralizador	12,82	990	1620	0	0	0	1	0	<10
2% ácido bórico	11,22	3300	648	0	0	0	1	48	<10
10% ácido bórico	9,95	2450	648	0	0	0	3	56	<10
5% ácido bórico	9,6	1386	486	0	0	0	2	55	<10

(b) Lavado 2.

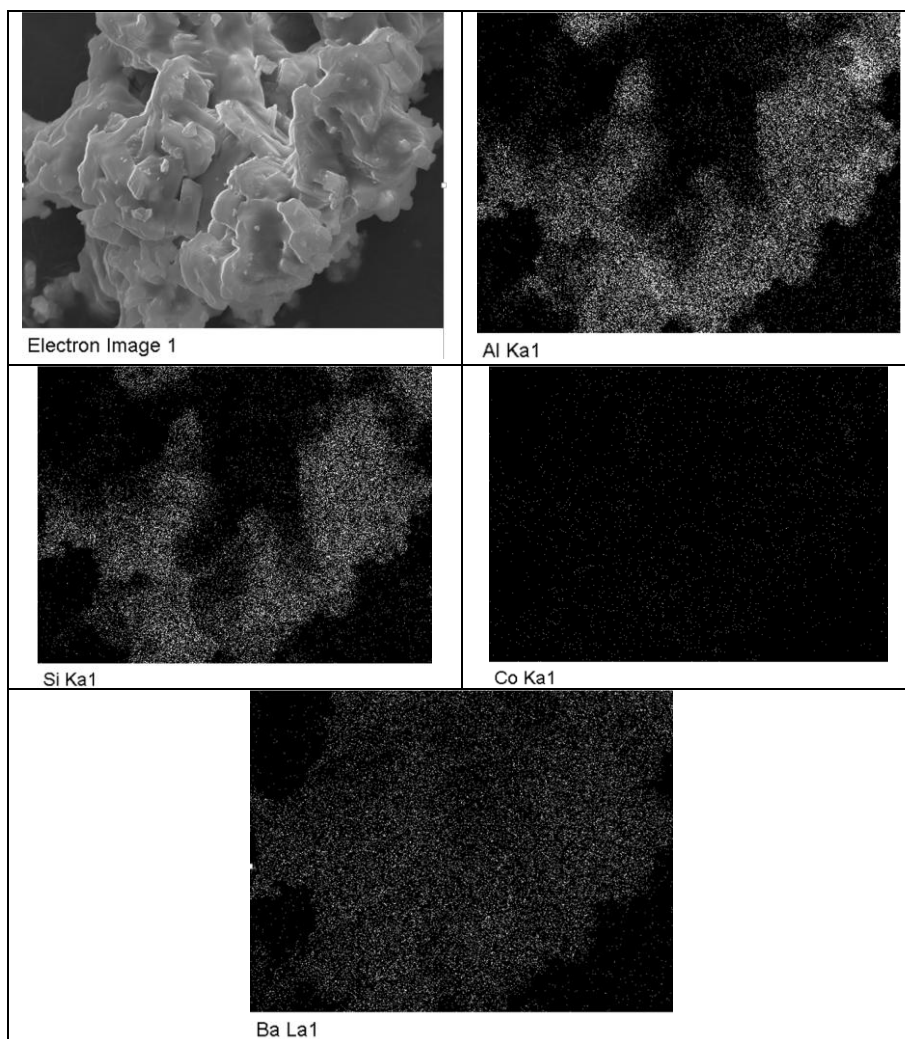
muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Microtox (screening)
sin mineralizador	8.63	316	648	0	0	0	1	0	13,26%
2% ácido bórico	8.67	432	324	0	0	0	0,8	47,9	11,76%
5% ácido bórico	9.06	642	162	0	0	0	2,2	55,4	9,84%
10% ácido bórico	8.69	1043	324	0	0	0	1,9	55,2	0%

En definitiva la utilización de ácido bórico presenta una actividad mineralizadora alta desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido, permitiendo la formación de la celsiana monoclinica como fase única mediante la adición del 10 % de ácido bórico y aumentando la saturación azul en las muestras lavadas en un 20 %. Sin embargo, la solubilización del cobalto en los vidriados en todos los casos hace que el comportamiento de todas las muestras sea similar y solo se obtiene una pequeña mejora de rendimiento bajando un punto el valor de la claridad con las muestras mineralizadas. El mantenimiento de fuertes tasas de lixiviado de boro en el Lavado 2 (50 frente al valor límite de 10 en Tabla 3.1) haría contraproducente la utilización del mineralizador desde la perspectiva ambiental a pesar de que el test microtox es claramente negativo.

Figura 5.1.11. Micrografías SEM de los polvos de la muestra sin mineralizar con H_3BO_3 calcinada a $1200^\circ C/3h$ sin lavar: a) micrografías, b) mapa composicional EDX.



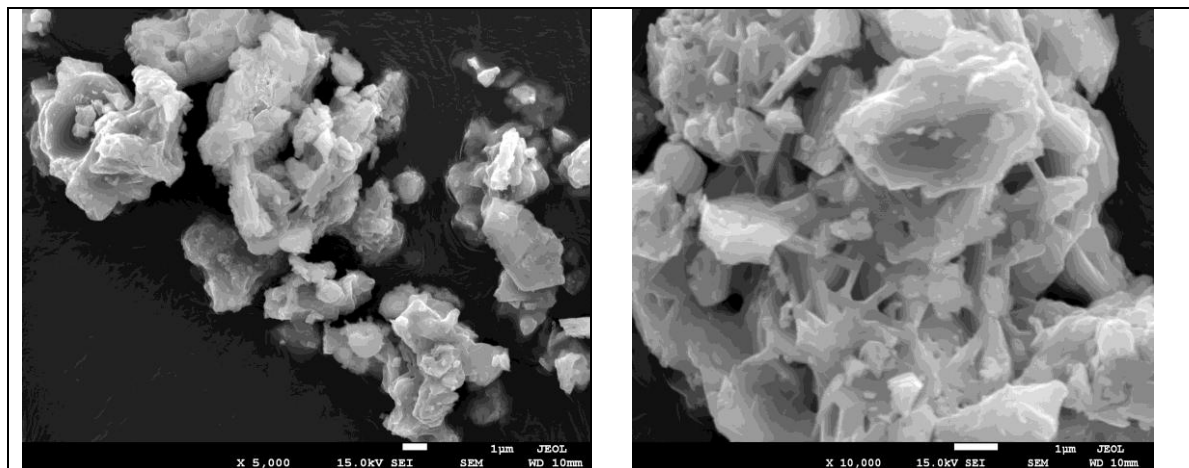
b) Mapa composicional EDX.



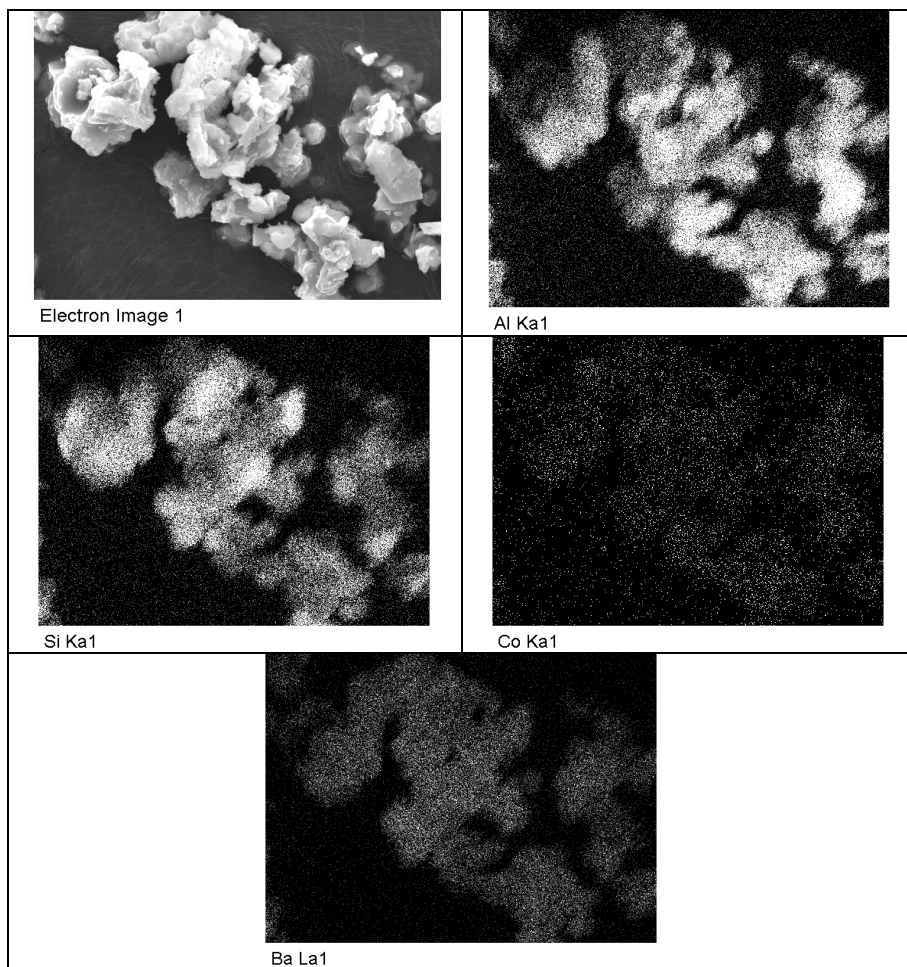
Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón: seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de pigmentos cerámicos.

Figura 5.1.12. Micrografías SEM de los polvos de la muestra mineralizada con H_3BO_3 calcinada a $1000^\circ C/3h$ sin lavar con $10\% H_3BO_3$: a) micrografías, b) mapa composicional EDX.

a) micrografías.



b) mapa composicional EDX.



5.1.3.2. PERBORATO SÓDICO $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

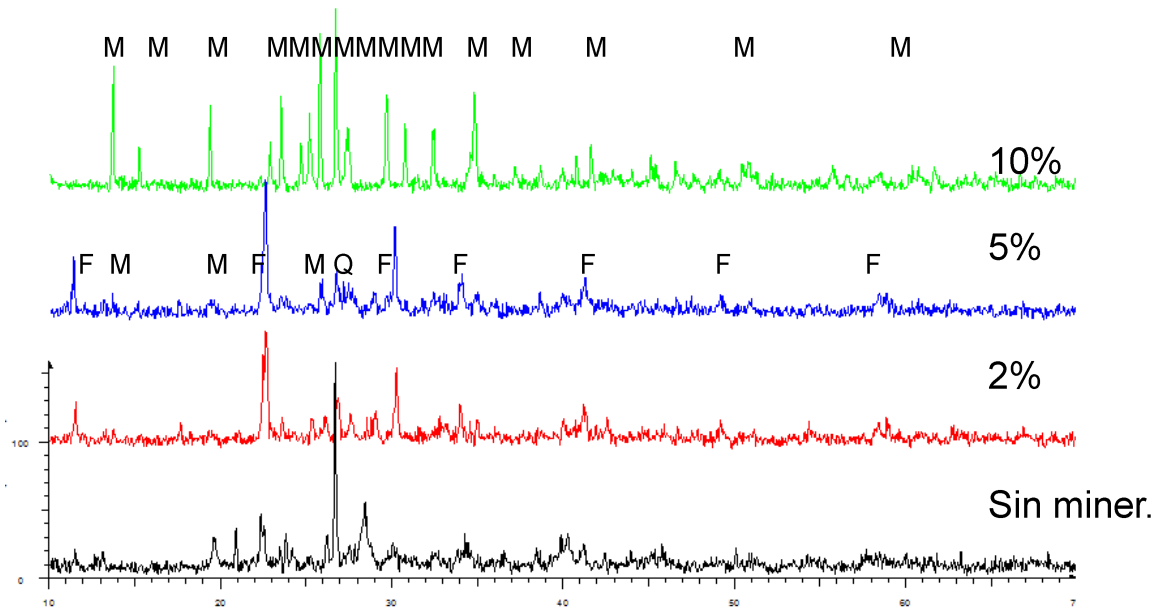
En la Figura 5.1.13 se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.y en la Tabla 5.1.3. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar y lavadas.

El comportamiento es similar al observado con el ácido bórico: la celsiana monoclinica aparece como la fase mayoritaria en la muestra mineralizada al 10 %. En la muestra sin mineralizar cristaliza la celsiana hexagonal metaestable con picos muy débiles y con cuarzo residual. Con el 2 % de mineralización la hexagonal es predominante con cuarzo libre, con el 5 % ya cristaliza la fase monoclinica junto con la hexagonal y cuarzo. El efecto del mineralizador es muy acusado en la reactividad del sistema y no hay diferencias en el comportamiento de las muestras con Lavado 1.

En la Figura 5.1.14. se presentan la magen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. sin lavar y con Lavado 1, en la Figura 5.1.15. se presenta la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje del mineralizador. Los valores de la claridad L^* disminuyen 13 puntos en la muestra 10 % frente a la no mineralizada pero el valor de b^* aumenta 4 puntos disminuyendo la saturación del azul (de -18.32 a -16.31), sin embargo las muestra con 2 y 5 % de mineralizador mejoran saturación azul (máximo $b^*=-28.35$ muestra 2 %). En las muestras lavadas las diferencias de color no son tan acusadas: la claridad L^* disminuye 10 puntos y la saturación azul disminuye 6 puntos pero en la muestra 5 % aumenta 6 puntos. Estos datos indicarían que en este caso la saturación azul no se asocia con la presencia de la celsiana monoclinica a diferencia de lo observado con el ácido bórico.

Figura 5.1.13. DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

(a) Sin lavar.



(b) Lavada 1.

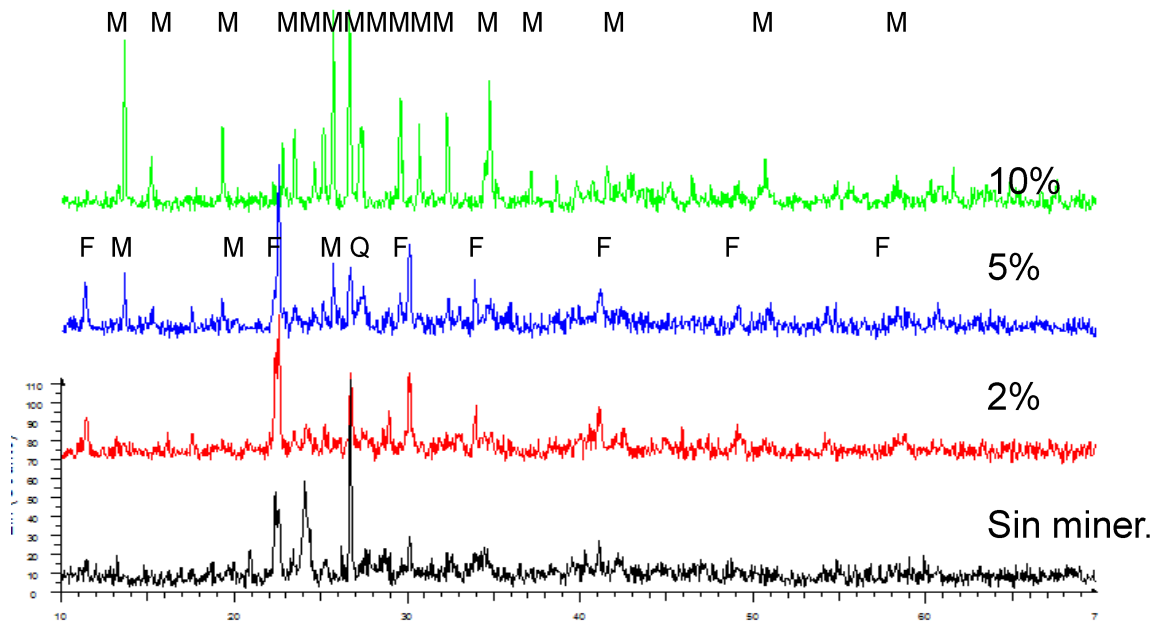


Tabla 5.1.3. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h.}$.

(a) Sin lavar.

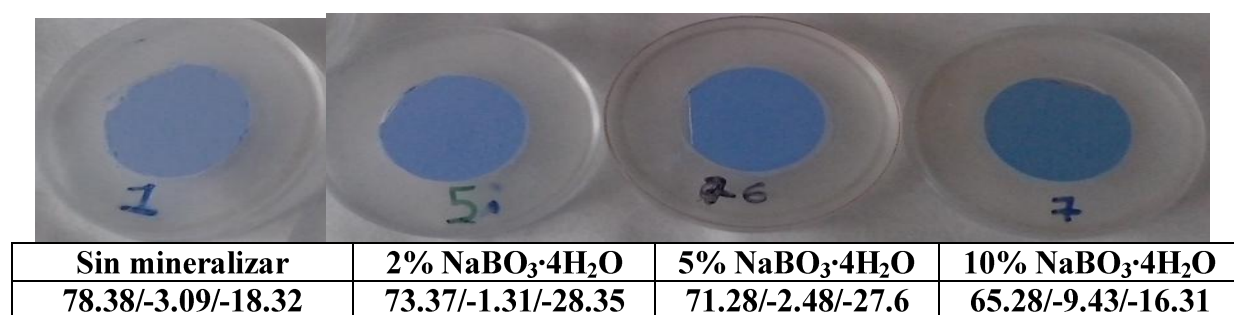
MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	Q(mf), F(f)
2% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Q(m), F(f)
5% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	F(f), Q(d), M(md)
10% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	M(f)
FASES CRISTALINAS Q(cuarzo), F(Celsiana hexagonal), M(Celsiana monoclinica) INTENSIDAD DE PICOS mf(muy fuerte,>100cps), f(fuerte,50-100), m(medio,30-50), d(débil,<30)	

(b) Lavado 1.

MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	Q(mf), F(f)
2% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Q(m), F(f)
5% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	F(f), Q(d), M(md)
10% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	M(f)
FASES CRISTALINAS Q(cuarzo), F(Celsiana hexagonal), M(Celsiana monoclinica) INTENSIDAD DE PICOS mf(muy fuerte,>100cps), f(fuerte,50-100), m(medio,30-50), d(débil,<30)	

Figura 5.1.14. Imagen y valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con NaBO₃·4H₂O calcinados a 1000°C/3h.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

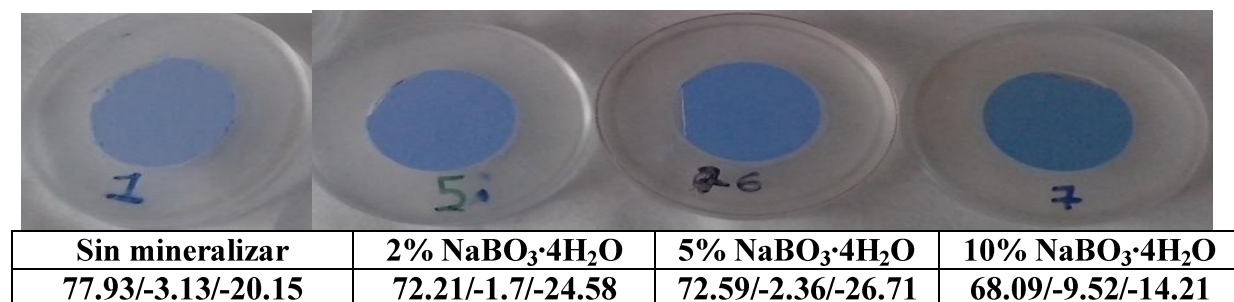
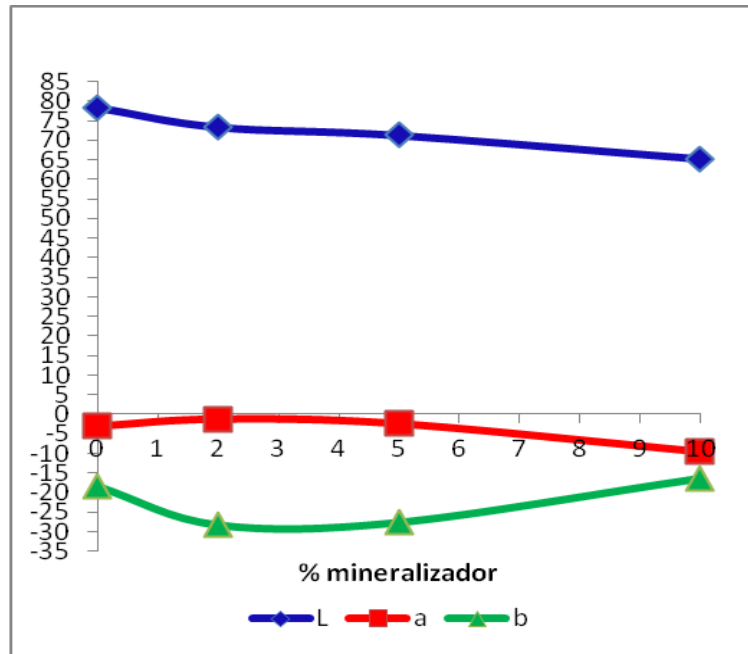


Figura 5.1.15. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar con el porcentaje de perborato.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

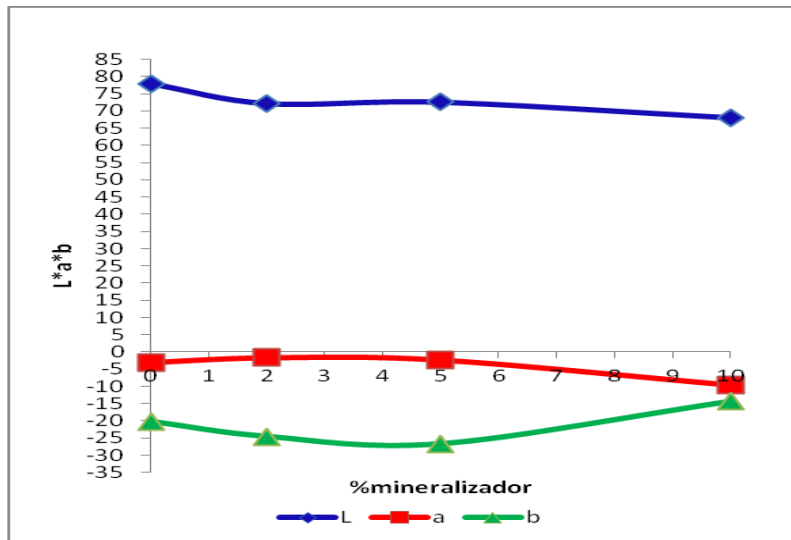
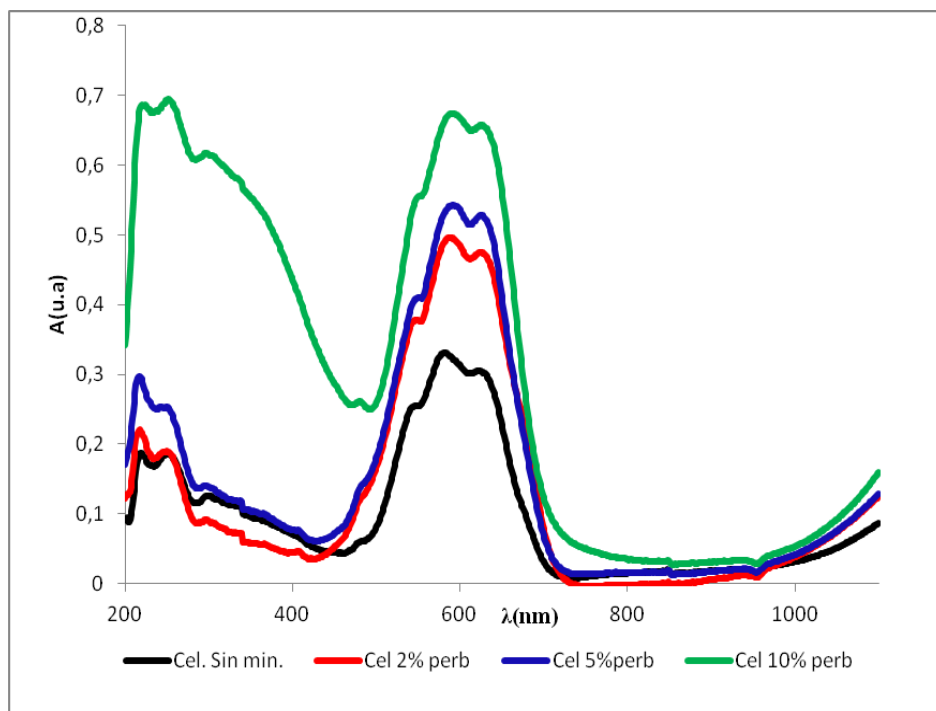
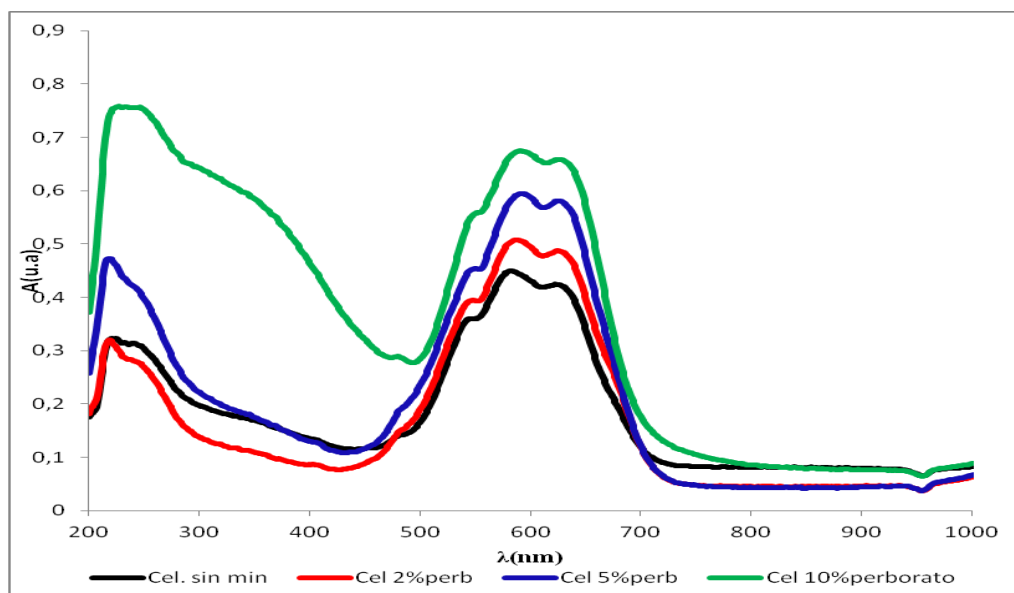


Figura 5.1.16. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar con el porcentaje de mineralizador perborato.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.



En la Figura 5.1.17. se presenta la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. Lavado 1 y en la Figura 5.1.18. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1 con el porcentaje de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas presentan valores muy similares a los de la muestra sin mineralizar con una ligero aumento de la claridad L^* (1 punto en la muestra mineralizada con el 10 % de ácido bórico respecto de la no mineralizada) y valores similares del verde a^* y ligera y progresiva disminución del azul b^* (de -14 en la no mineralizada a -11 en la muestra 10 %).

En la Figura 5.1.19. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1 con el porcentaje de perborato. La intensidad de absorción es similar en todas las muestras mineralizadas y ligeramente superior a la no mineralizada. El espectro se asocia con el de cobalto (II) en coordinación tetraédrica tal y como se discutió en el caso del ácido bórico, indicando que el cobalto se ha disuelto en el vidriado asociado al “cobalt leaching” de Eppler (10,11). Los datos UV-Vis indicarían en este caso una mayor intensidad del color en las muestras mineralizadas aunque muy similares a la no mineralizada.

En la Tabla 5.1.4. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 y del Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ con el porcentaje de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La lixiviación de boro de las muestras crece considerablemente con la presencia de mineralizador y de forma progresiva con el porcentaje de éste (sube de 0 a 53 de forma progresiva con el % de perborato) indicando que en este caso la posible formación de vidrios no protegen del lixiviado al boro. El cobalto analizado por colorimetría frente a patrones de nitrato de cobalto (II) da bajas lixivitaciones inferiores a las 10 ppm y no detectables en el Lavado 2. La conductividad de los lixiviados aumenta con la concentración de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y en el Lavado 2 descienden a la mitad aunque se mantienen altas (624 y 316 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente en no mineralizada y 10 %). La dureza que podría asociarse a los carbonatos

asociados al carbonato de bario de la mezcla inicial, presenta valores muy altos en la no mineralizada Lavado 1 asociada a pH muy alcalino (pH=12 superior al límite en Tabla 3.1) y disminuye con la concentración de mineralizador. En el Lavado 2 es la mitad (300 a 600 mgCaCO₃/Kg) indicando que el mineralizador solubiliza al carbonato en el sistema. El test Microtox indica un screening del 13 % salvo en la muestra 2 % que alcanza el 59.3 % aunque la medida de EC50 es de 35.167 que cumple el límite de la Orden Ministerial de 13/10/89 sobre Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos que transpone la decisión D84/449/CEE.

En definitiva la utilización de NaBO₃·4H₂O presenta una actividad mineralizadora alta desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido, permitiendo la formación de la celsiana monoclinica como fase única mediante la adición del 10 % de NaBO₃·4H₂O pero no mejorando la saturación azul en las muestras lavadas de un 10 %. Sin embargo, la solubilización del cobalto en los vidriados en todos los casos hace que el comportamiento de todas las muestras sea similar y aunque L*a*b* indica una pequeña disminución de la saturación azul, los espectros UV-Vis indican un aumento ligero de la absorción en las muestras mineralizadas. El mantenimiento de fuertes tasas de lixiviado de boro en el Lavado 2 (del orden de 50 mg/Kg superior al límite 10 el RD 849/86 en Tabla 3.1 con el 10 %, la muestra 2 % cumple el límite de B pero supera el de pH en Tabla 3.1), haría contraproducente la utilización del mineralizador desde la perspectiva ambiental a pesar de que el test microtox es claramente negativo.

Figura 5.1.17. Imagen y valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. Lavado 1.

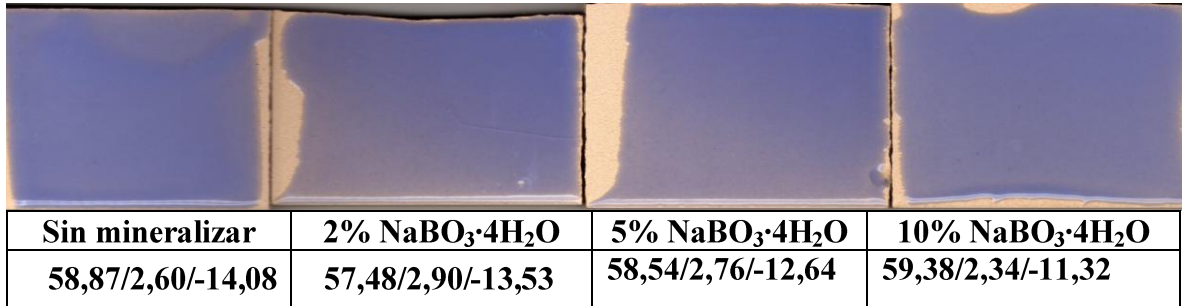


Figura 5.1.18. Evolución de los valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1 con el porcentaje de perborato.

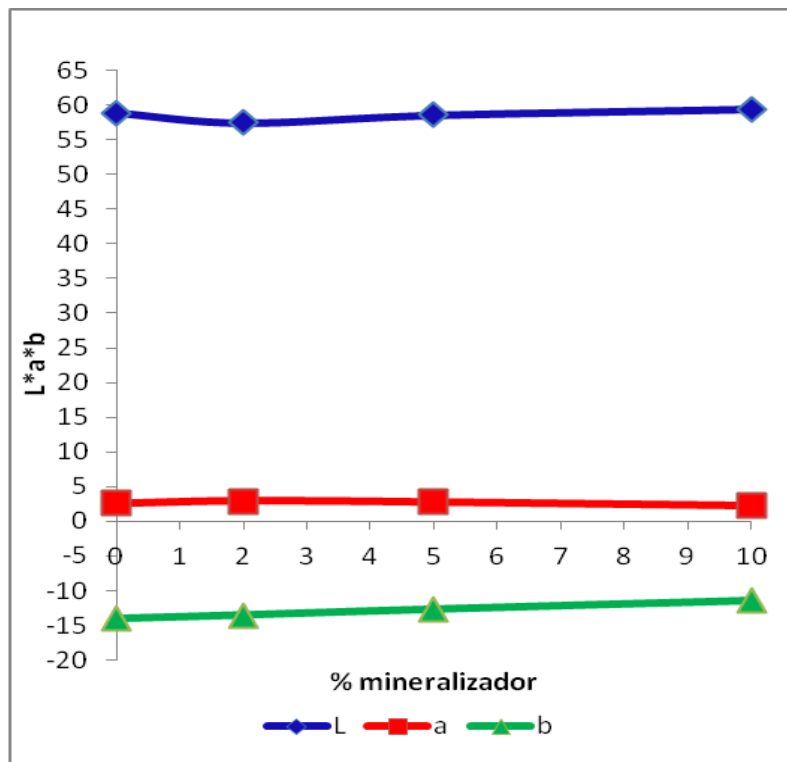


Figura 5.1.19. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1 con el porcentaje de perborato.

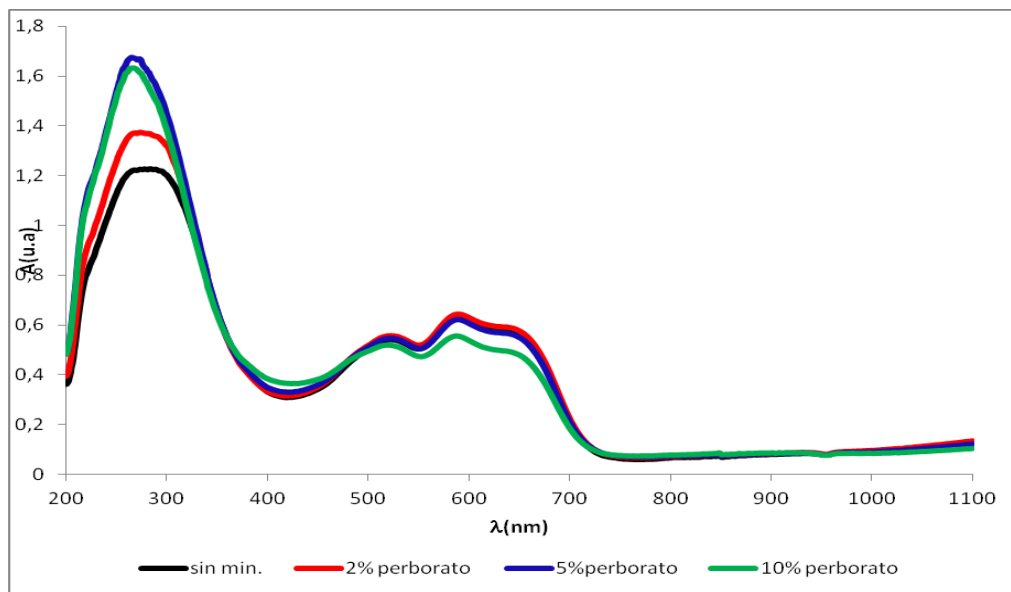


Tabla 5.1.4. Resultados del test de lixiviación en las aguas de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ con el porcentaje de perborato.

(a) Lavado 1

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO_3)	F^- (mg/Kg)	Na^+ (mg/Kg)	K^+ (mg/Kg)	NO_3^- (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Co (mg/Kg)
sin mineralizador	12,82	990	1620	0	0	0	1	0	<10
2% perborato de sodio	10,25	849	648	0	135	0	2	8	<10
5% perborato de sodio	8,66	1252	324	0	146	0	2	17	<10
10% perborato de sodio	9,28	2610	324	0	198	0	3	55	<10

(b) Lavado 2.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO_3)	F^- (mg/Kg)	Na^+ (mg/Kg)	K^+ (mg/Kg)	NO_3^- (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Microtox (screening)
sin mineralizador	8.63	316	648	0	0	0	1	0	13,26%
2% perborato de sodio	9.60	458	486	0	45	0	1,7	8,3	59.30% ($\text{EC}_{50}=35167\text{mg/L}$)
5% perborato de sodio	9.02	305	486	0	58	0	0	17	13.46%
10% perborato de sodio	9.29	624	324	0	115	0	0,6	53	0%

5.1.3.3. FLUORURO DE SODIO NaF.

En la Figura 5.1.20 se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h.y en la Tabla 5.1.6. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h. sin lavar y lavadas.

El comportamiento presenta ciertas diferencias al observado con los mineralizadores borácicos pero la celsiana monoclinica aparece como la fase mayoritaria en la muestra mineralizada al 10 %. En la muestra sin mineralizar cristaliza la celsiana hexagonal metaestable y con mucho cuarzo sin eaccionar. Con el 2 % de mineralización la hexagonal es predominante pero con monoclinica empezando a cristalizar, con el 5 % ya cristaliza la fase monoclinica junto con la hexagonal. El efecto del mineralizador es muy acusado en la reactividad del sistema y no hay diferencias en el comportamiento de las muestras muestras con Lavado 1.

En la Figura 5.1.21. se presentan la magen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h. sin lavar y con Lavado 1, en la Figura 5.1.22. se presenta la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje del mineralizador. La característica fundamental de la evolución el color con el aumento de NaF es el desarrollo de coloración verde en la muestra al 10%, los valores de la claridad L^* disminuyen de forma similar a los mineralizadores borácicos en las muestras con 2 y 5 % de NaF pero con 22 puntos en la muestra 10 % NaF y la evolución es similar en las muestras lavadas. El valor de la saturación azul b^* indica evoluciones similares a las muestras con los mineralizadores borácicos pero en el caso de la muestra 10% solo alcanza $b^*=-5.45$ y en cambio el verde a^* aumenta hasta -5.09, en los polvos Lavados la evolución es similar. La alta adición de NaF modifica sustancialmente la distribución del Co^{2+} en el retículo.

Figura 5.1.20. DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h.

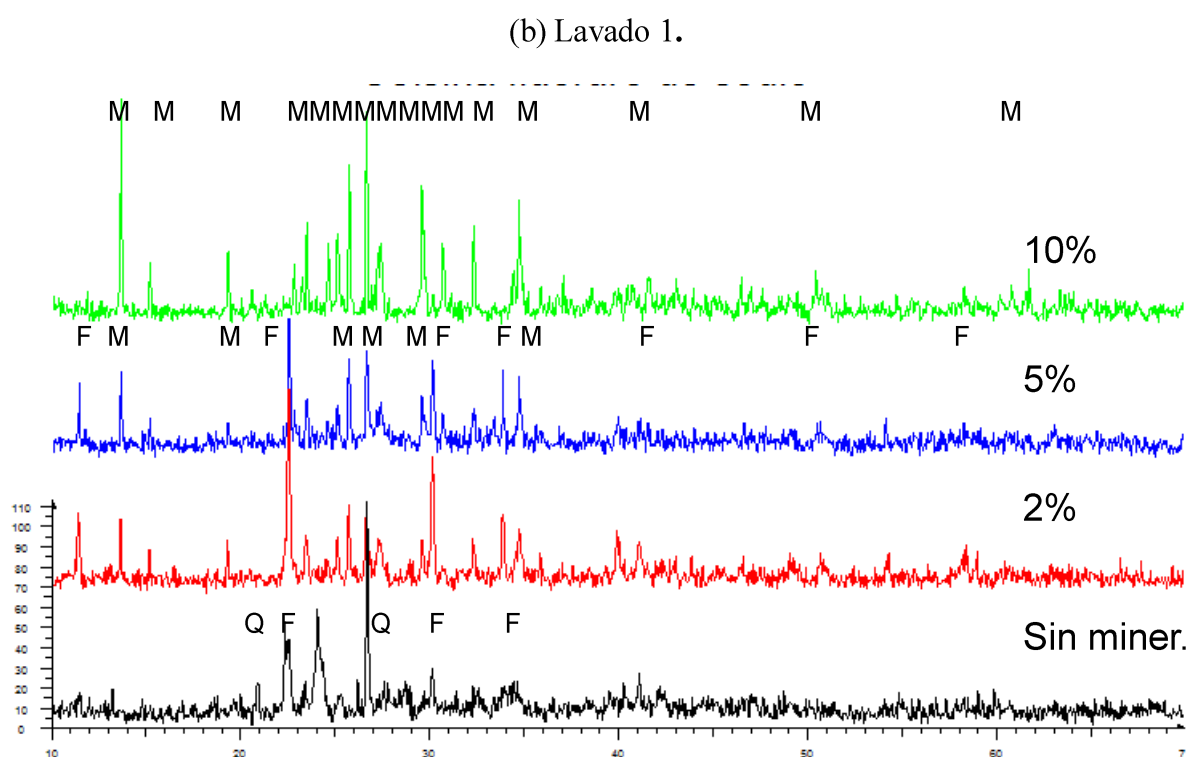
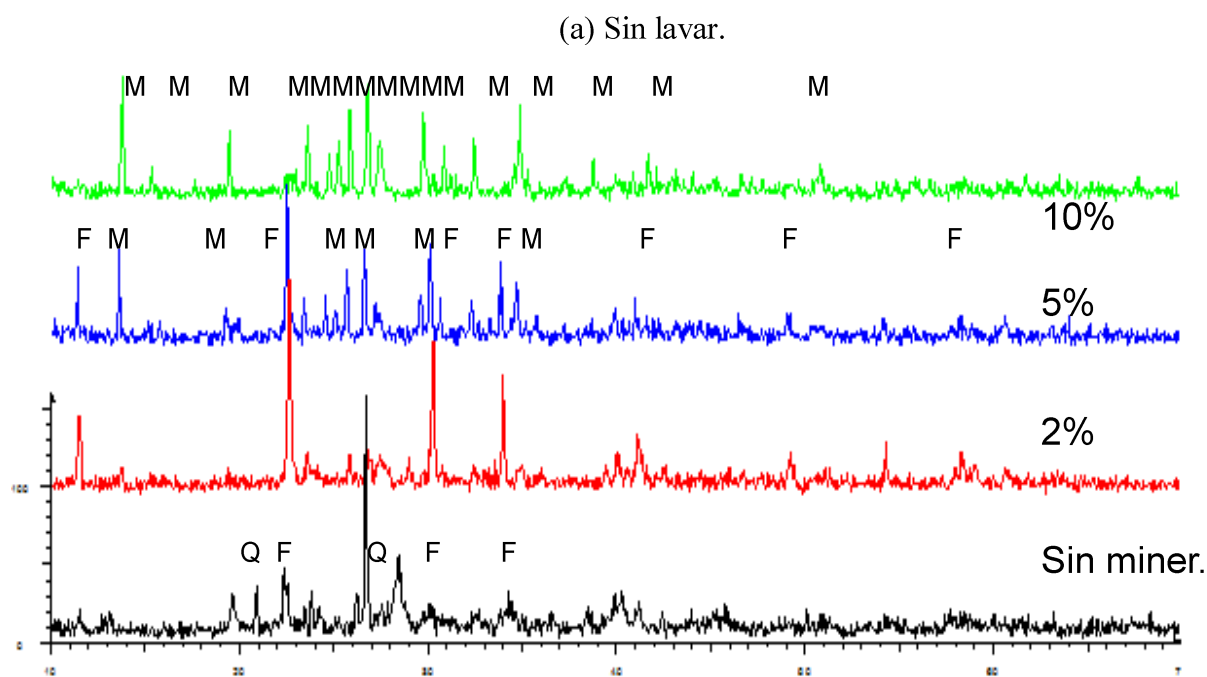


Tabla 5.1.5. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h..

(a) Sin lavar.

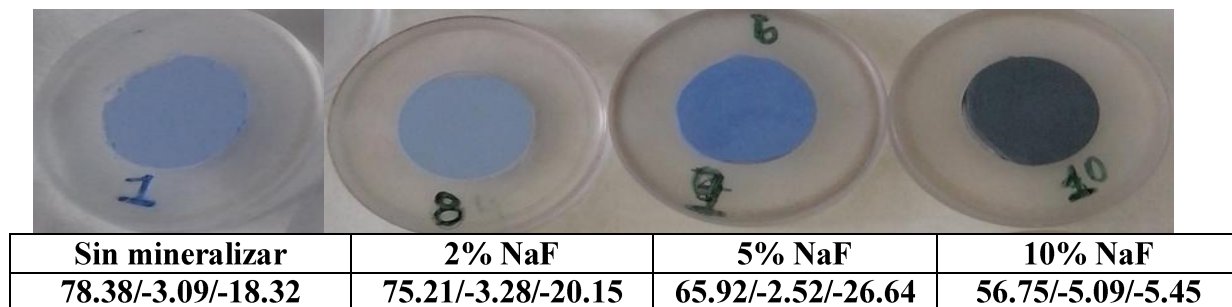
MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	Q(mf), F(f)
2% NaF	Q(d), F(f)
5% NaF	F(f), M(md)
10% NaF	M(f)
FASES CRISTALINAS Q(cuarzo), F(Celsiana hexagonal), M(Celsiana monoclinica) INTENSIDAD DE PICOS mf(muy fuerte,>100cps), f(fuerte,50-100), m(medio,30-50), d(débil,<30)	

(b) Lavado 1.

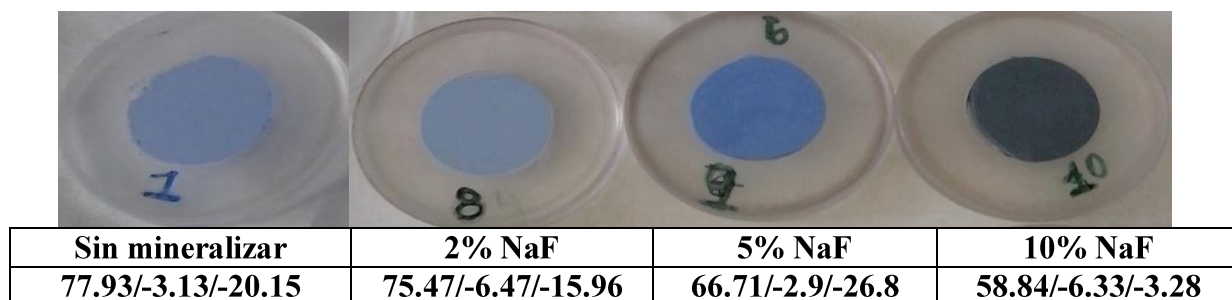
MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	Q(mf), F(f)
2% NaF	Q(d), F(f)
5% NaF	F(f), M(md)
10% NaF	M(f)
FASES CRISTALINAS Q(cuarzo), F(Celsiana hexagonal), M(Celsiana monoclinica) INTENSIDAD DE PICOS mf(muy fuerte,>100cps), f(fuerte,50-100), m(medio,30-50), d(débil,<30)	

Figura 5.1.21. Imagen y valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h.

(a) Sin lavar.



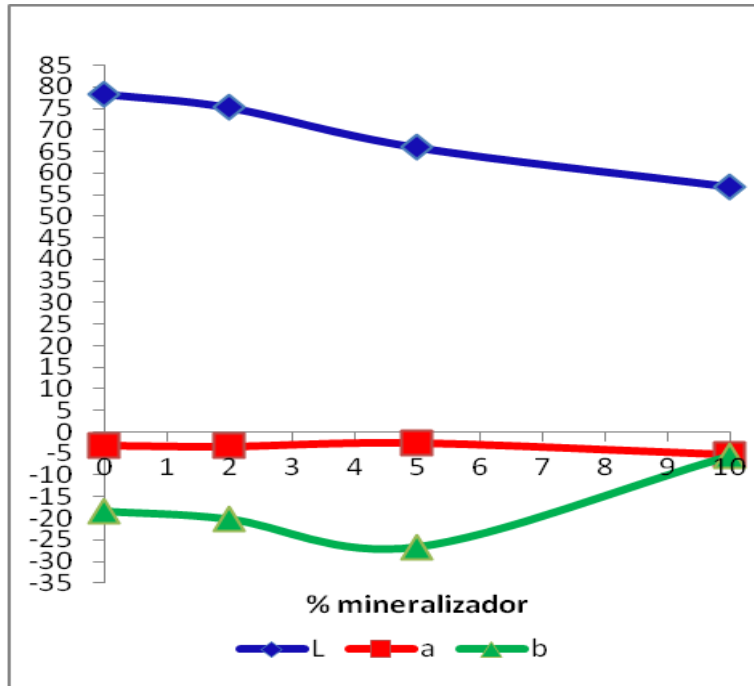
(b) Lavados



En la Figura 5.1.23. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de NaF. En las adiciones 2 y 5 % de NaF no hay coincidencia con las bandas de cobalto (II) octaédrico indicando una coordinación diferente del Co^{2+} tal y como cabe esperar en la sustitución por Ba^{2+} con índices de coordinación asimétrico de 10 en la celsiana monoclinica y de 12 en la hexacelsina metaestable. Sin embargo en la muestra con el 10 % de NaF aparece una banda intensa centrada a 370 nm que se podría asociar a a la banda $\nu_3 : {}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ en el azul-violeta (400-600 nm) para Co^{2+} en coordinación octaédrica aunque aparece a longitudes de onda más bajas, asimismo aparece un fuerte hombro a 730 nm que podría asignarse a $\nu_2 : {}^4\text{T}_1(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{A}_2(\text{F})$ en el amarillo-naranja (700 nm). Estas bandas de absorción hacen que el material refleje las longitudes de onda centradas en 500 nm y aparezca coloreado en verde. En la celsiana no hay posiciones octaédricas por lo que esta asociación no es en principio aceptable pero la entrada masiva de fluoruros en la red pueden distorsionar las vacantes poco simétricas y aparecer estas absorciones en simetría octaedro distorsionado.

Figura 5.1.22. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h sin lavar con el porcentaje de ácido bórico.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado.

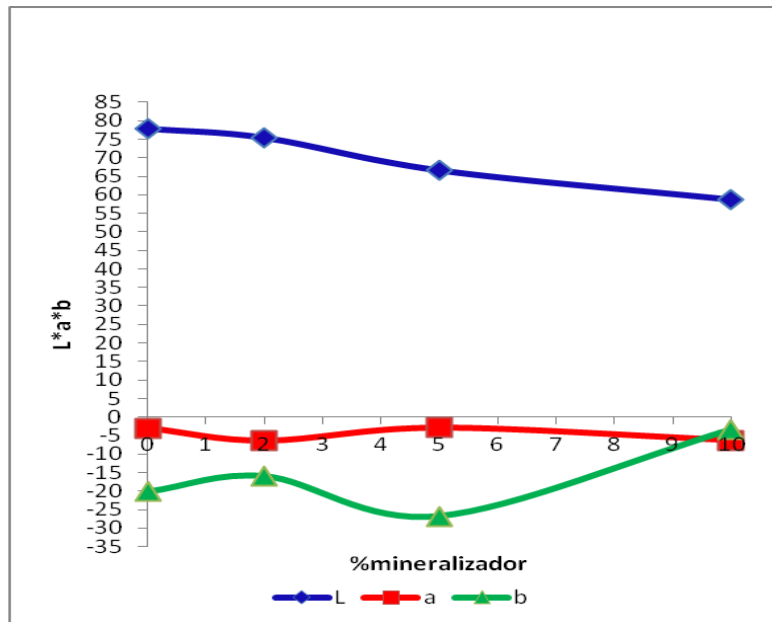
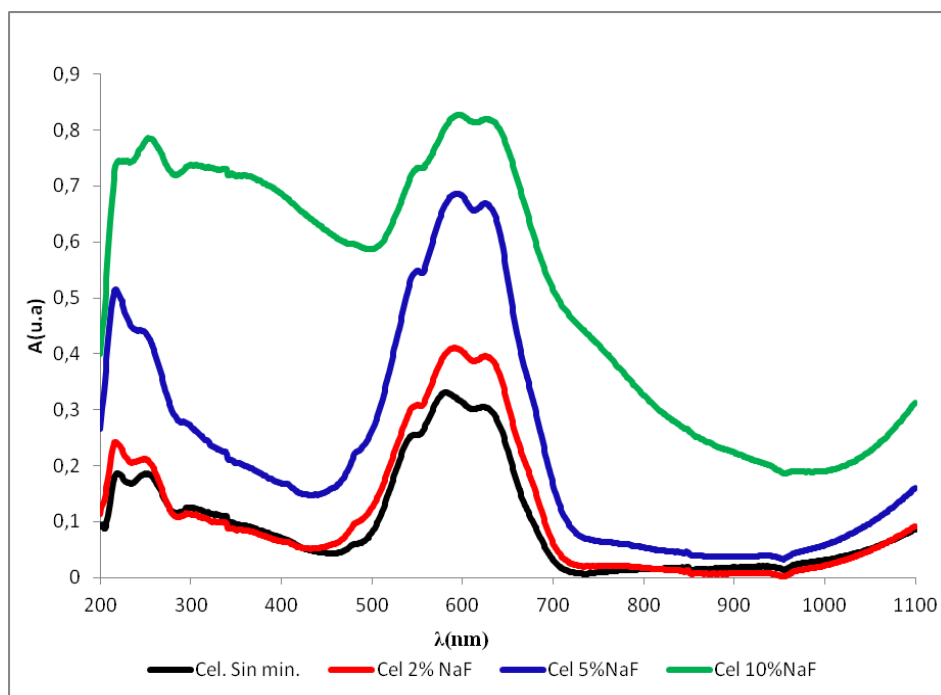
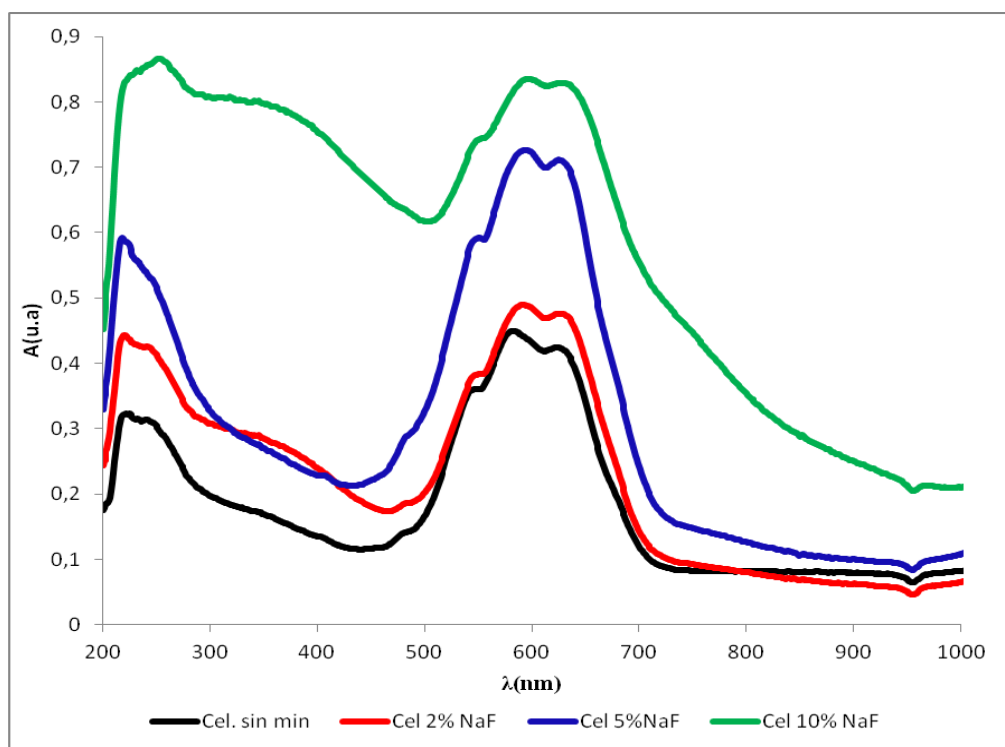


Figura 5.1.23. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h sin lavar con el porcentaje de NaF.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.



En la Figura 5.1.24. se presenta la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h Lavado 1 y en la Figura 5.1.125. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h Lavado 1 con el porcentaje del mineralizador.

Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas presentan valores muy similares a los de la muestra sin mineralizar con un aumento de la claridad L^* (6 puntos en la muestra mineralizada con el 10 % de NaF respecto de la no mineralizada) y valores similares del verde a^* y ligera disminución del azul b^* (de -14 en la no mineralizada a -11 en la muestra 10 %).

En la Figura 5.1.26. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h Lavado 1 con el porcentaje de NaF. La intensidad de absorción es similar en todas las muestras mineralizadas y ligeramente superior a la no mineralizada. El espectro se asocia con el de cobalto (II) en coordinación tetraédrica tal y como se discutió en el caso del ácido bórico, indicando que el cobalto se ha disuelto en el vidriado asociado al “cobalt leaching” de Eppler (10,11), este efecto disolvente uniformiza el comportamiento de las muestras desapareciendo la coloración verde de posible asignación a una coordinación pseudooctaédrica de Co(II) en el retículo de la celsiana.

En la Tabla 5.1.6. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 y del Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF.

La lixiviación de flúor de las muestras crece considerablemente con la presencia de mineralizador aunque lo hace de forma muy aguda en la muestra 10 % (del orden de 10 mg/Kg en las 2 y 5 % a 438.9 en Lavado 1 y todavía 137,7 en las muestras de Lavado 2 que solo sería admisible en vertedero de no peligrosos (Tabla 3.1)). La conductividad es del orden de la muestra no mineralizada en 2 y 5 % de NaF pero en la muestra 10 % aumenta hasta 10750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en Lavado 1 y se mantiene en 1256 en Lavado 2. Esta conductividad se asocia con los fluoruros ya que los valores lixiviados de sodio de 287 y 55 mg/Kg para 10 % de NaF en Lavado 1 y Lavado 2 respectivamente son moderados.

La dureza asociada a pH muy alcalino (la muestra 5 % supera el límite de 9.5 de la Tabla 3.1) solo es relevante en el caso de la muestra sin mineralizar. Por último, el test Microtox indica un screening cero en las muestras mineralizadas.

En definitiva la utilización de NaF presenta una actividad mineralizadora alta desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido, permitiendo la formación de la celsiana monoclinica como fase única mediante la adición del 10 % de NaF que desarrolla coloración verde que podría asociarse a una coordinación octaédrica distorsionada del cobalto en la red. La solubilización del cobalto en los vidriados en todos los casos hace que el comportamiento de todas las muestras sea similar y se produzcan coloraciones azules asociadas a Co(II) en entorno tetraédrico. El mantenimiento de fuertes tasas de lixiviado de flúor en el Lavado 2 para la muestra 10 % NaF haría inadmisibile el material gestionado como residuo en vertedero de inertes desde la perspectiva ambiental a pesar de que el test microtox es claramente negativo.

Figura 5.1.24. Imagen y valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h. Lavado 1.

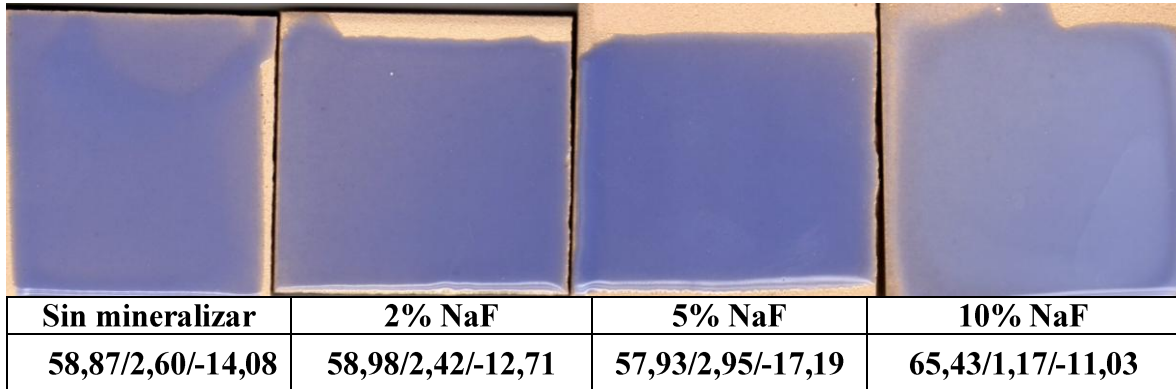


Figura 5.1.25. Evolución de los valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico.

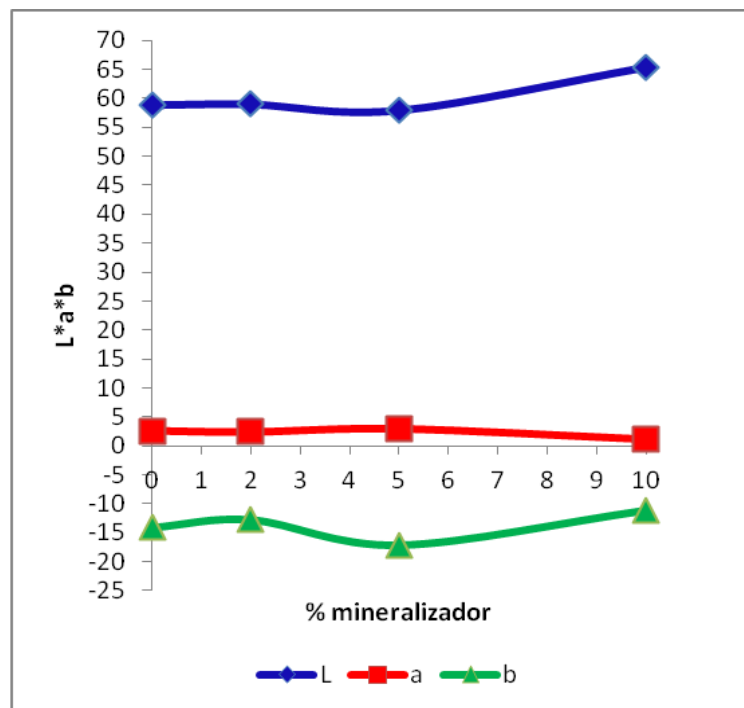


Figura 5.1.26. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h Lavado 1 con el porcentaje de NaF.

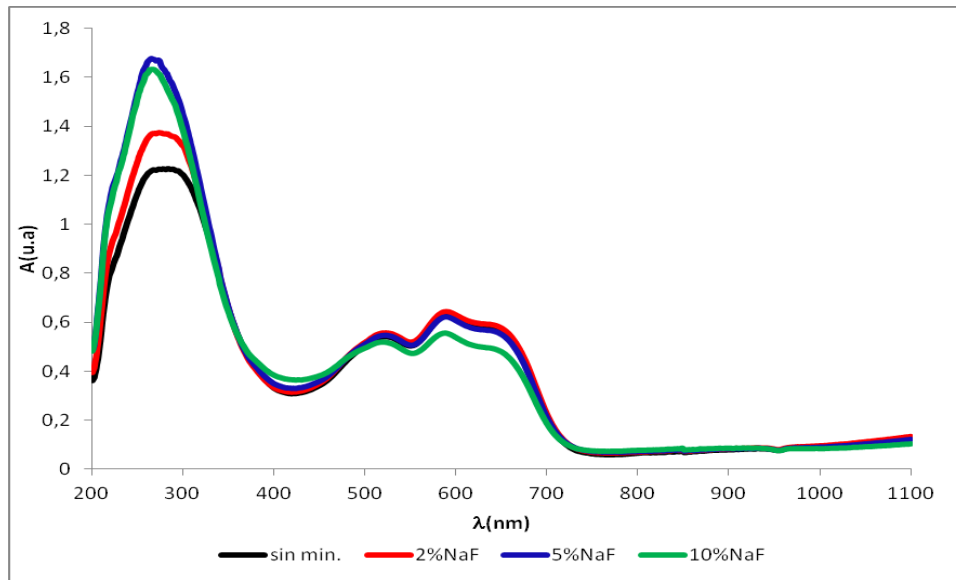


Tabla 5.1.6. Resultados del test de lixiviación en las aguas de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF.

(a) Lavado 1

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Co (mg/kg)
sin mineralizador	12.82	990	1620	0	0	0	1	<10
2% NaF	9.77	720	324	8.55	224	0	4	<10
5% NaF	9.87	1218	324	15.2	24	0	2	~10
10% NaF	9.59	10750	324	438.9	287	0	3	~10

(b) Lavado 2.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Microtox (screening)
sin mineralizador	8.63	316	648	0	0	0	1	13.26%
2% NaF	8.54	318	324	5.3	38	0	1.5	0%
5% NaF	9.96	3510	324	9.8	40	0	0.4	0%
10% NaF	8.78	1256	324	137.7	55	0	0.05	0%

5.1.3.4. COMPLEJO 2%BaF₂+8%MgF₂

En la Figura 5.1.27 se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con el Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ (en adelante Complejo) calcinados a 1000°C/3h. y en la Tabla 5.1.7. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con Complejo calcinados a 1000°C/3h sin lavar y lavadas.

El comportamiento presenta importantes diferencias al observado con los mineralizadores borácicos y NaF: en este caso la celsiana monoclinica no aparece como la fase mayoritaria en la muestra mineralizada al 10 % sino que coexiste con la hexacelsiana. En la muestra sin mineralizar cristaliza la celsiana hexagonal metaestable y con mucho cuarzo sin reaccionar. Con el 2 % de mineralización la hexagonal es predominante con cuarzo sin reaccionar y con el 5% la situación es similar aunque los picos de cuarzo son débiles. El efecto del mineralizador es acusado en la reactividad del sistema aunque es inferior a los demás mineralizadores analizados y no hay diferencias en el comportamiento de las muestras con Lavado 1.

En la Figura 5.1.28. se presentan la magen y valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1, en la Figura 5.1.29. se presenta la evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje del mineralizador. Se observa que la claridad de los polvos mineralizados L* disminuye hasta 10 puntos en los polvos sin lavar y 6 en los Lavados, verdeen (el valor de a* cae 2-3 puntos) y la saturación azul presenta valores muy similares en todos los casos pero con tendencia a bajar en contra de los resultados obtenidos en todos los casos anteriores.

Figura 5.1.27. DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h.

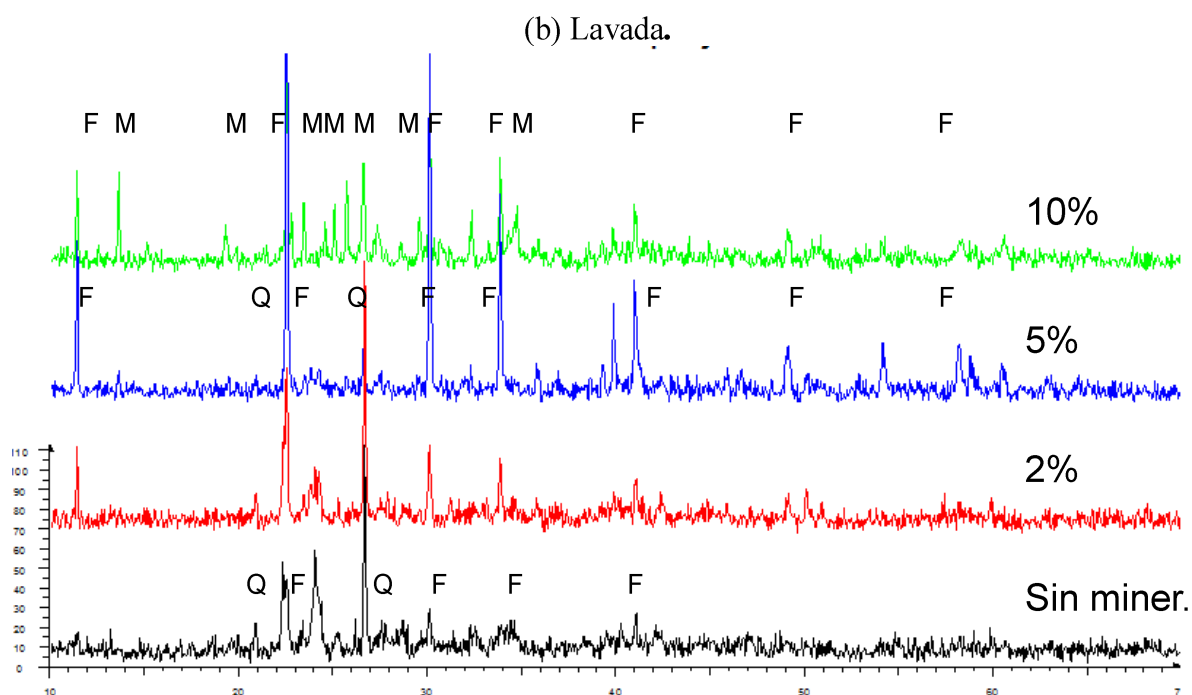
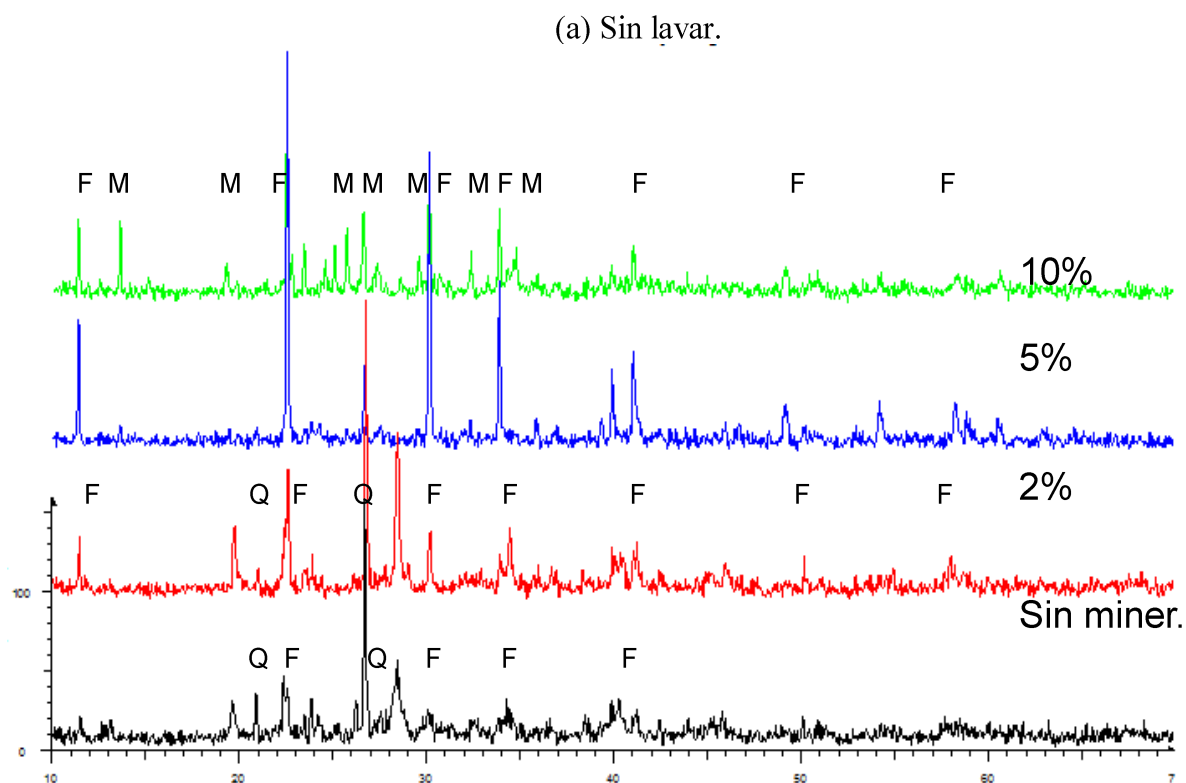


Tabla 5.1.7. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h.

(a) Sin lavar.

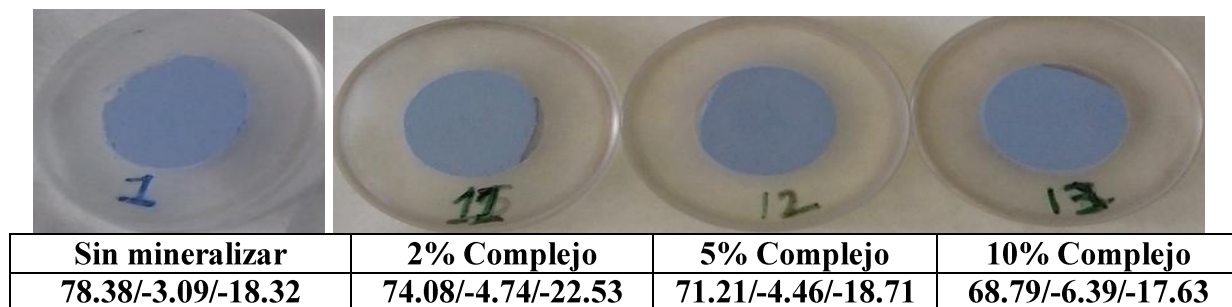
MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	Q(mf), F(f)
2% Complejo 2%BaF ₂ +8%	Q(f), F(f)
5% Complejo 2%BaF ₂ +8%	F(f), Q(md)
10% Complejo 2%BaF ₂ +8%	M,F(m)
FASES CRISTALINAS Q(cuarzo), F(Celsiana hexagonal), M(Celsiana monoclinica), U (No identificado) INTENSIDAD DE PICOS mf(muy fuerte,>100cps),f(fuerte,50-100),m(medio,30-50),d(débil,<30)	

(b) Lavado 1.

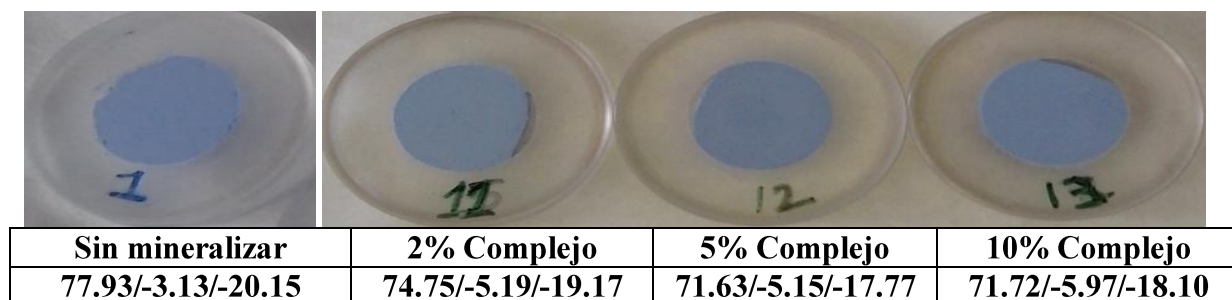
MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	Q(mf), F(f)
2% Complejo 2%BaF ₂ +8%	Q(f), F(f)
5% Complejo 2%BaF ₂ +8%	F(f), Q(md)
10% Complejo 2%BaF ₂ +8%	M,F(m)
FASES CRISTALINAS Q(cuarzo), F(Celsiana hexagonal), M(Celsiana monoclinica) INTENSIDAD DE PICOS mf(muy fuerte,>100cps), f(fuerte,50-100), m(medio,30-50),d(débil,<30)	

Figura 5.1.28. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h.

(a) Sin lavar.



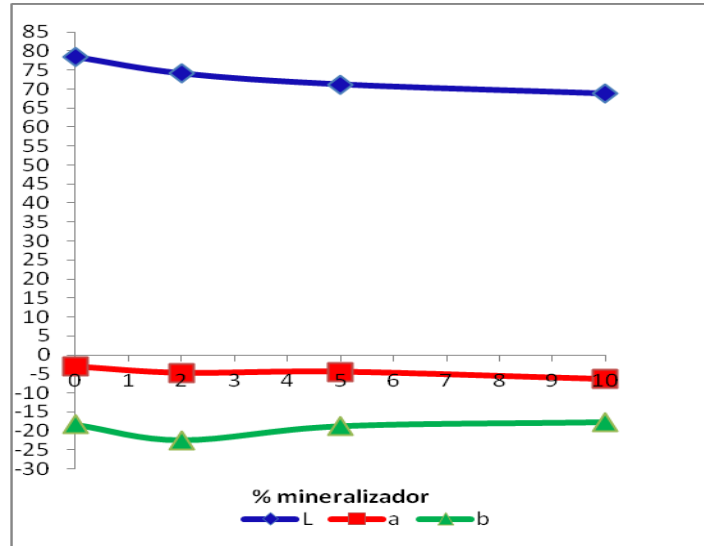
(b) Lavado 1



En la Figura 5.1.30. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8% calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje del mineralizador. Los espectros son muy similares a los obtenidos anteriormente con otros mineralizadores y no hay coincidencia con las bandas de cobalto (II) octaédrico, indicando una coordinación diferente del Co²⁺ de acuerdo con la sustitución por Ba²⁺ con índices de coordinación asimétrico de 10 en la celsiana monoclinica y de 12 en la hexacelsina metaestable. Sin embargo, en la muestras con el 5 y 10 % de Complejo aparece una absorción en torno a 370 nm que se podría asociara a la banda $\nu_3 : ^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ en el azul-violeta (400-600 nm) para Co²⁺ en coordinación octaédrica como se ha indicado para las muestras mineralizadas con NaF, sin embargo no hay otro cambio a considerar y esta absorción se modera con el Lavado. Sin embargo esta absorción hace que la tonalidad azul del material disminuya al absorber parte del violeta-azul.

Figura 5.1.29. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h sin lavar con el porcentaje de Complejo

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

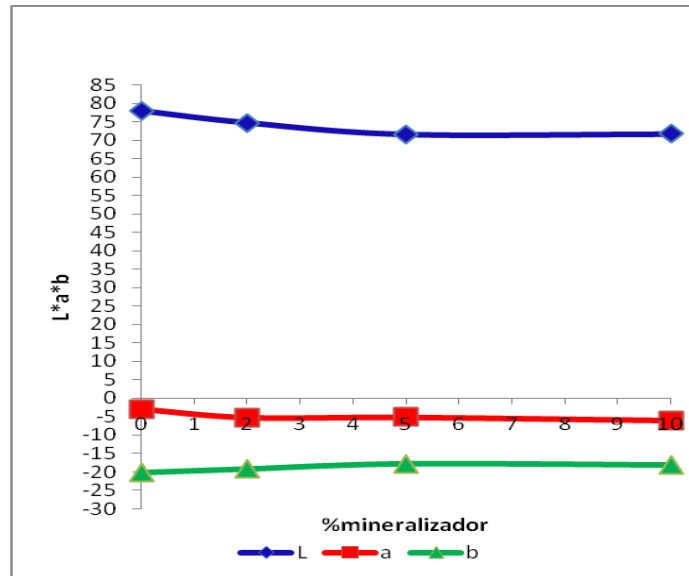
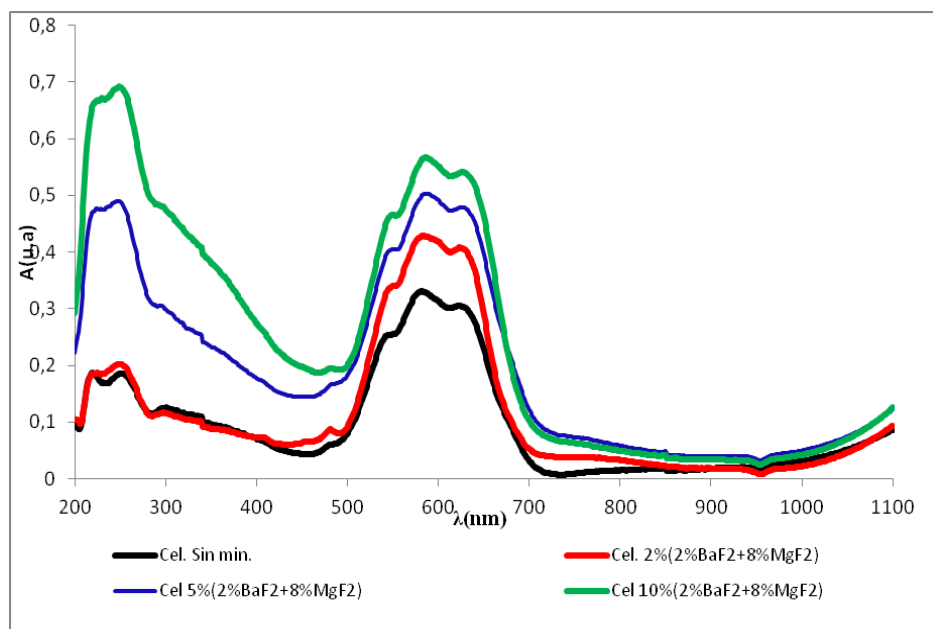
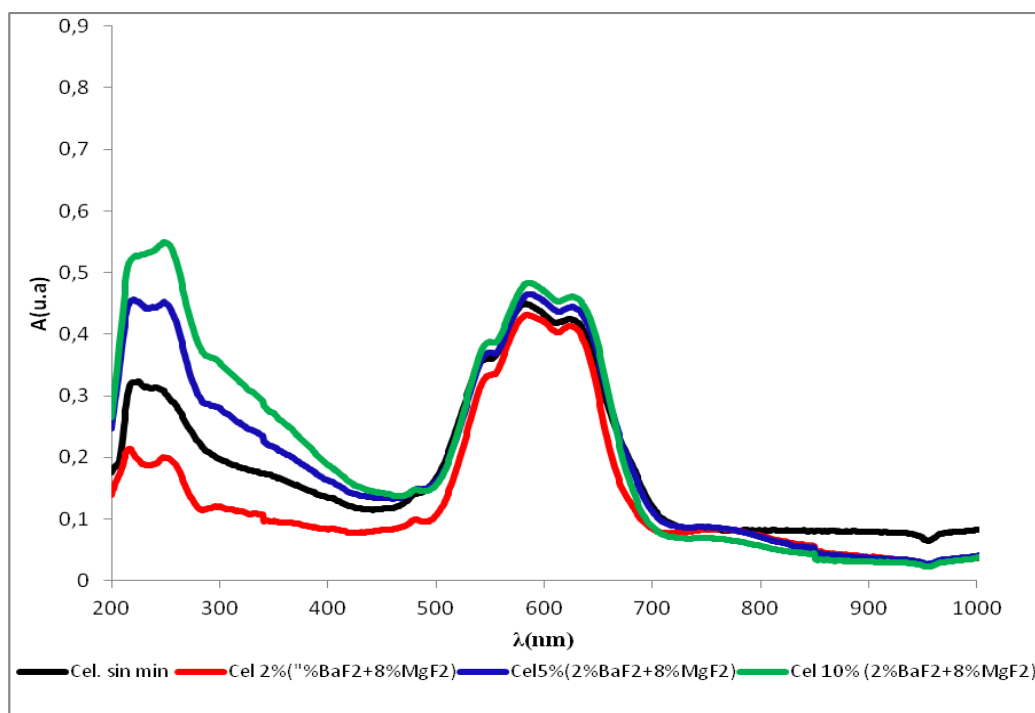


Figura 5.1.30. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h sin lavar con el porcentaje de Complejo.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.



En la Figura 5.1.31. se presenta la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinados a $1000^\circ C/3h$. Lavado 1 y en la Figura 5.1.32. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinadas a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje del mineralizador.

Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas presentan valores muy similares a los de la muestra sin mineralizar con un aumento de la claridad L^* (3 puntos en la muestra mineralizada con el 10 % de Complejo $2\%BaF_2+8\%$ respecto de la no mineralizada) y valores similares del verde a^* y ligera disminución del azul b^* (de -14 en la no mineralizada a -8 en la muestra 10 %).

En la Figura 5.1.33. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%$ calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ La intensidad de absorción es similar en todas las muestras mineralizadas y ligeramente superior a la no mineralizada. El espectro se asocia con el de cobalto (II) en coordinación tetraédrica tal y como se discutió anteriormente, indicando que el cobalto se ha disuelto en el vidriado asociado al “cobalt leaching” de Eppler (10,11).

En la Tabla 5.1.8. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 y del Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinados a $1000^\circ C/3h$ con el porcentaje de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$.

Como en el caso de la mineralización con NaF, la lixiviación de flúor de las muestras crece considerablemente con la presencia de mineralizador, aunque lo hace de forma muy aguda en la muestra 10 % (103.55 en Lavado 1 y todavía 98.7 en las muestras de Lavado 2 superando el límite de 10 para su admisión en vertedero de inertes, solo la muestra mineralizada con 2 % supera este límite pero superaría el límite de pH de Tabla 3.1). La conductividad aumenta mucho en 2 y 5 % de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ pero en la muestra 10 % se modera con $1096 \mu S/cm$ en Lavado 1 y se mantiene en 930 en Lavado 2. Esta conductividad no puede explicarse con los fluoruros ya que los valores son moderados, la solubilidad del Mg^{2+} detectada en las muestras Lavado 2 a través de la medida de la dureza en la que el Mg^{2+} se suma a calcio puede explicar estos valores de conductividad. El test Microtox presenta valores

bajos o cero de screening salvo en la muestra 2 % (que es la que produce una lata tasa de conductividad en los lixiviados del Lavado 1). En esta muestra el screening es del 78.5 %, sin embargo el valor de la concentración efectiva EC50% es de 78.862 ppm por lo que cumple el límite de la Orden Ministerial de 13/10/89 sobre Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos que transpone la decisión D84/449/CEE.

En la Figura 5.1.34. se presentan las micrografías SEM de los polvos de la muestra mineralizada con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinada a 1000°C/3h sin lavar con 10% de mineralizador. Se observan aglomerados de hasta 50 μm integrados por partículas en forma de plaquetas de 2-5 μm de diámetro medio. En la Figura 5.1.35. el mapa composicional EDX de los polvos de la misma muestra mineralizada con un 10% de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ sin lavar, indica una distribución uniforme de los cationes estudiados, salvo una cierta segregación de Mg y Co en las mismas localizaciones en los aglomerados. Esta segregación no se detecta en la difracción de rayos X.

En definitiva la utilización de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ presenta una actividad mineralizadora moderada desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido, no formándose celsiana monoclinica como fase única mediante la adición del 10 % de Complejo. La solubilización del cobalto en los vidriados hace que el comportamiento de todas las muestras sea similar y se produzcan coloraciones azules asociadas a Co(II) en entorno tetraédrico. El mantenimiento de fuertes tasas de lixiviado de flúor en el Lavado 2 para la muestra 10% NaF (98.7 mg/Kg) haría inadmisibile el material gestionado como residuo en vertedero de inertes desde la perspectiva ambiental, a pesar de que el test microtox es claramente negativo

Figura 5.1.31. Imagen y valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h Lavado 1.

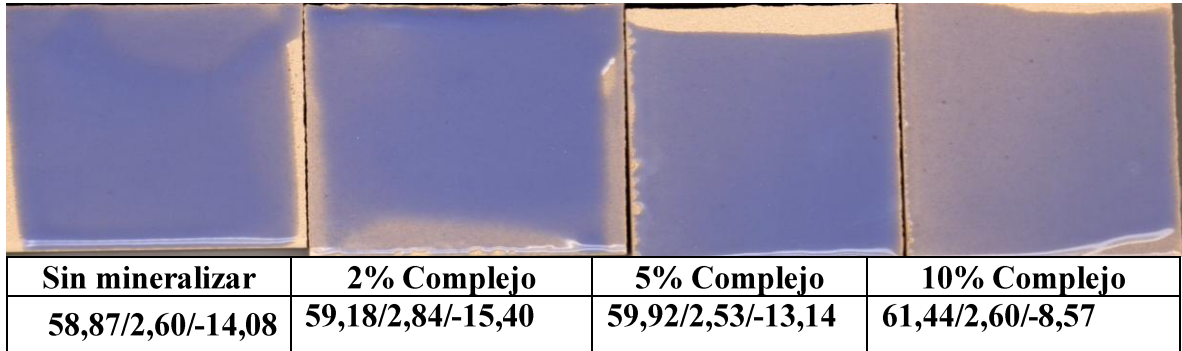


Figura 5.1.32. Evolución de los valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h Lavado 1 con el porcentaje de Complejo.

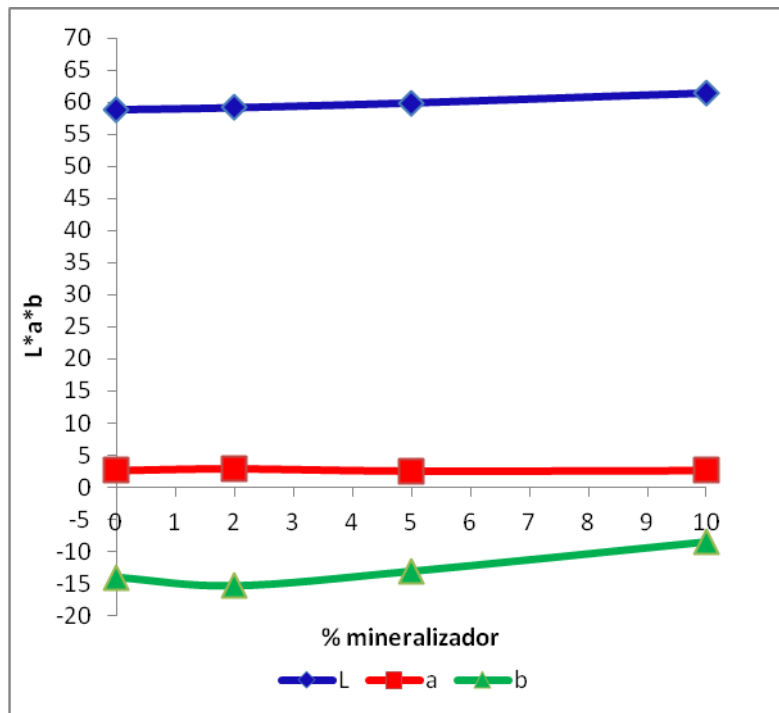


Figura 5.1.33. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h Lavado 1 con el porcentaje de Complejo.

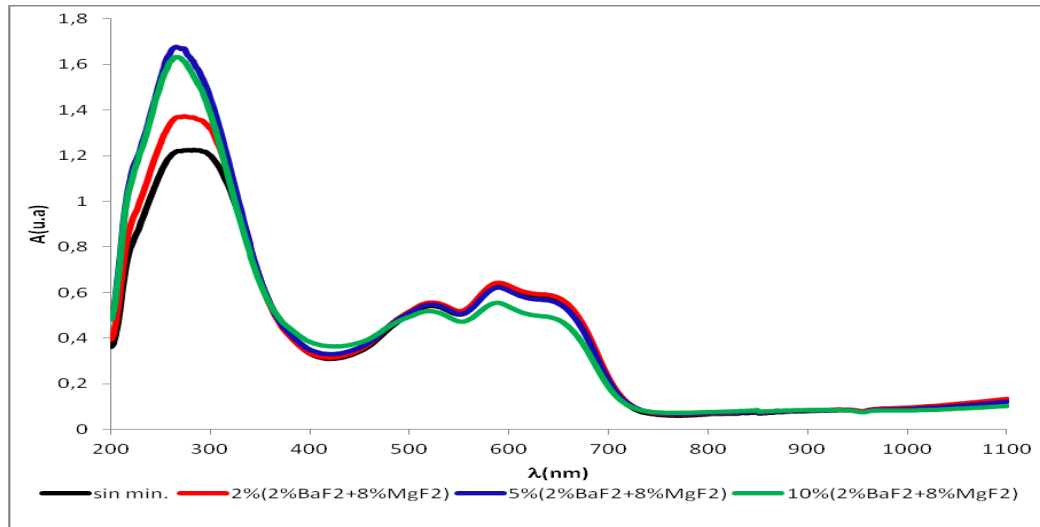


Tabla 5.1.8. Resultados del test de lixiviación en las aguas de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h con el porcentaje de Complejo.

(a) Lavado 1

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Co (mg/Kg)
sin mineralizador	12,82	990	1620	0	0	0	1	<10
2% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	13,52	34000		11,4	0	0	21	<10
5% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	13,04	9560		57	0	0	7	<10
10% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	10,52	1096		103,55	0	0	2	<10

(b) Lavado 2.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Microtox (screening)
sin mineralizador	8.63	316	648	0	0	0	1	13,26%
2% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	11.30	886	324	5	0	0	4,9	78.52% (EC50%=78867)
5% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	9.47	481	486	37	0	0	1	0%
10% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	9.07	930	486	98.7	0	0	0,6	0%

Figura 5.1.34. Micrografías SEM de los polvos de la muestra mineralizada con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinada a $1000^\circ C/3h$ sin lavar con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$.

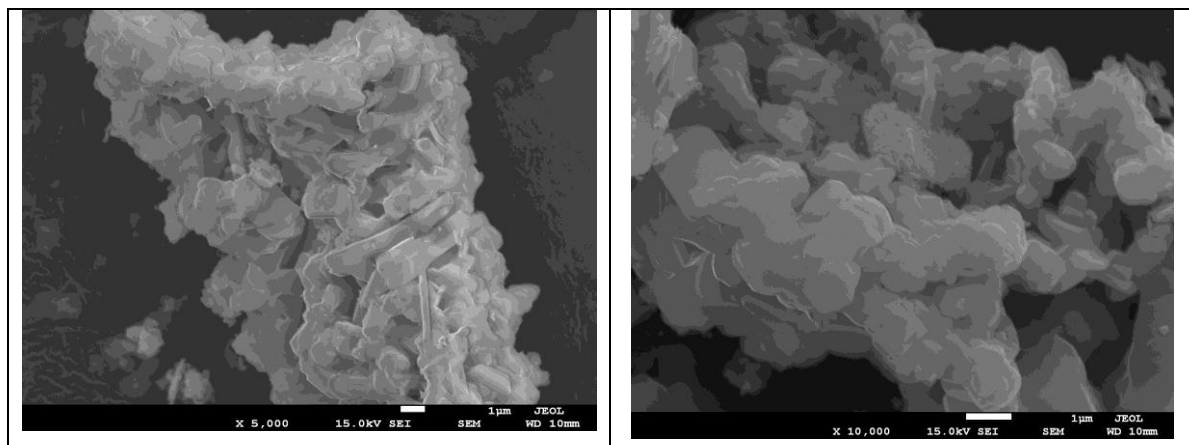
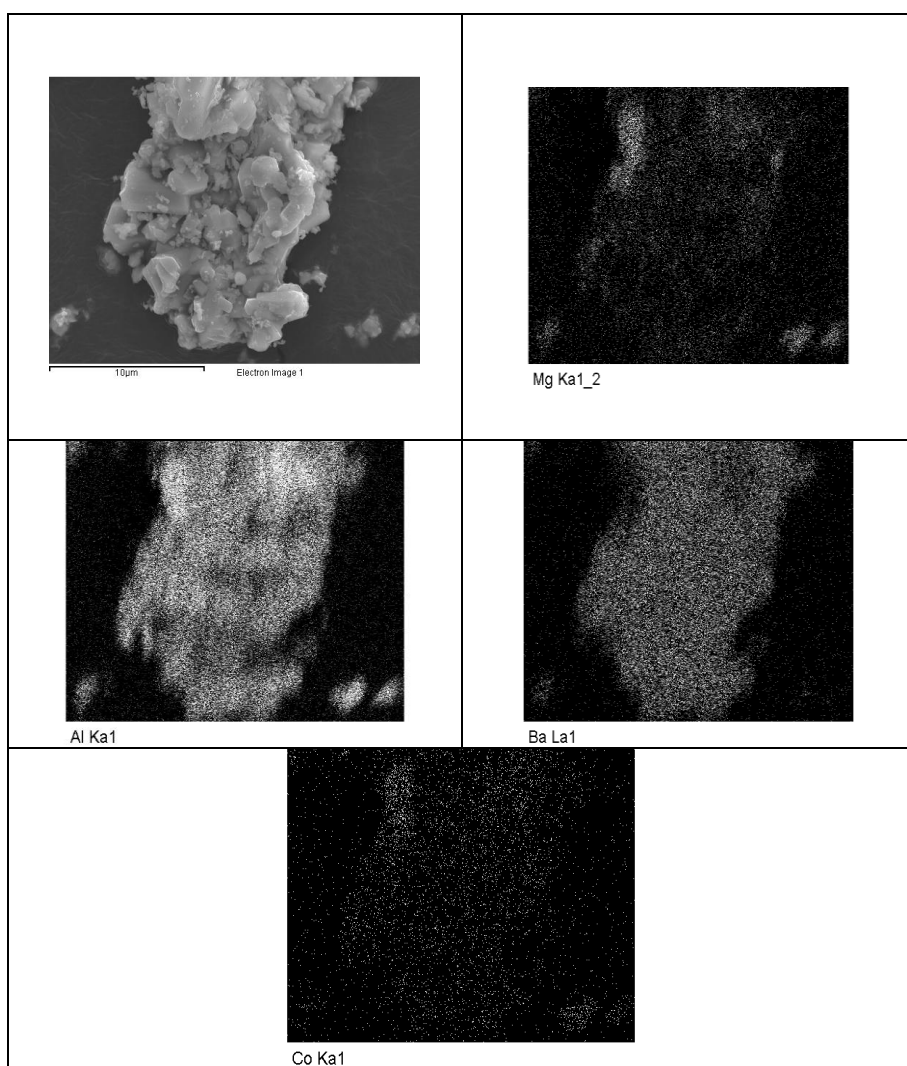


Figura 5.1.35. Mapa composicional EDX de los polvos de la muestra mineralizada con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinada a $1000^\circ C/3h$ sin lavar con 10 % Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$.



Bibliografía.

1. Guillem M.C., Navarro A., Synthesis and study of cobalt-celsian pigments *Br.Ceram.Trans. J.*, 85 (1986) 23-26.
2. Newham R.W and Megaw H.D. The crystal structure of celsian (barium feldspar). *Acta Cryst.*, 1960, vol 13, pp 303–312.
3. Griffen D.T, Ribbe P.H., Refinement of the crystal structure of celsian, *Amer. Mineral.* 61(1976)414-418.
4. Bandyopadhyaya A., Aswath P. B., A phase transformation study in the $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (BAS)- Si_3N_4 system, *J. Mater. Res.*, 10,12 (1995)3143-3148.
5. Cannillo V., Carlier E., Manfredini T., Montorsi M., Siligardi C., Design and optimisation of glass-celsian composites Composites part a, *Applied Science and Manufacturing*, 37(2006)23–30.
6. Corma F. and Lambies V. U. V., Investigation of some inorganic pigments of Co(II). *Rev. Chim. Miner.*6, 17(1980)110–117.
7. Llusar M, Forés A, Badenes JA, Calbo J, Tena MA, Monrós G. Colour analysis of some cobalt-based pigments. *J Eur Ceram Soc* 2001;21:1121–30.
8. Fores A, Llusar M, Badenes, JA, Calbo J, Tena MA, Monros G. Cobalt minimisation in willemite ($\text{CoZn}_2\text{-xSiO}_4$) ceramic pigments. *Green Chemistry* 2000;2:93–100.
9. El Hadri M, Ahamdane H, El Idrissi Raghni MA. Sol gel synthesis of forsterite, M-doped forsterite (M=Ni, Co) solid solutions and their use as ceramic pigments. *J Eur Ceram Soc* 2015;35:765–77. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.024.
10. Bamford C.R., The application of the ligand field theory to coloured glasses, *Phys. Chem. Glas.* 3 (1962) 189–202.
11. Möncke D., Papageorgiou M., Winterstein-Beckmann A., Zacharias N., Roman glasses coloured by dissolved transition metal ions: Redox-reactions, optical spectroscopy and ligand field theory, 46 (2014) 23–36. doi:10.1016/j.jas.2014.03.007.
12. Bates T., Ligand field theory and absorption spectra of transition-metal ions in glasses, Vol. 2, in: J.D. Mackenzie (Ed.), *Mod. Asp. Vit. State*, Butterworths, London, 1961: pp.195–254.
13. Eppler RA, Eppler DR. *Glazes and glass coatings*. Ohio: Am Ceram Soc; 2000.
14. Eppler DR, Eppler RA. The relative stability of ceramic pigments. *Ceram Eng Sci Proc.* 1997;18:139–49.
15. Laporte O., Meggers W.F., Some rules of spectral structure (abstract). *Journal of the Optical Society of America* 11 (5) (1925) 459. Doi: 10.1364/JOSA.11.000459.

5.2. MAGENTA: ARMALCOLITA DOPADA CON CROMO.

La Armalcolite es la estructura de un mineral detectado por primera vez en las rocas traídas de la primera exploración lunar en 1969. Su nombre derivó de las primeras letras de los tres astronautas de esta primera expedición de la luna (1): Neil A. Armstrong, Edwin E Aldrin y Michael Collins, responsables de la recolección y devolución del material Apollo 11. El material tipo se deposita en el Lunar Science Institute, Houston, Texas. La estructura cristalográfica exhibida por la armalcolita es una bipirámida ortorrómbica, por lo tanto cae en la categoría ortorrómbica y tiene un grupo puntual $2/m 2/m 2/m$ y un grupo espacial Bbmm. Composicionalmente, el mineral es intermedio entre dos miembros finales: $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$ y MgTi_2O_5 . Ninguno de estos miembros finales se sabe que ocurre naturalmente. Se propuso el nombre Armalcolita ideal para la composición $\text{Fe}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_2\text{O}_5$; o se han propuesto nuevos nombres minerales para los miembros finales (el llamado ferro-armalcolite (F) rico en $\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{O}_5$, y el magnesiano-armalcolite (M) rico en MgTi_2O_5).

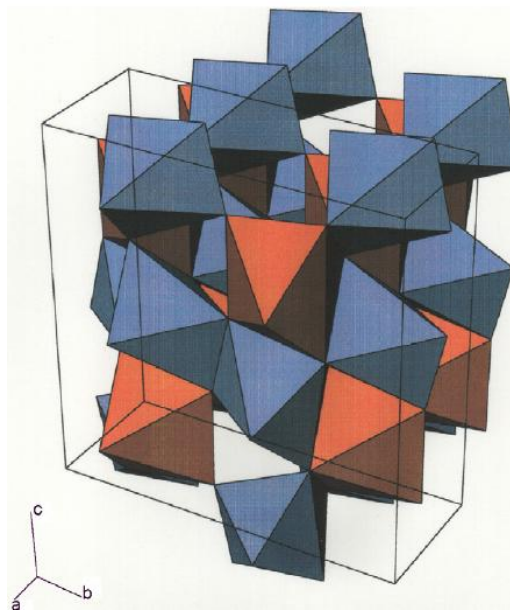
Las armalcolitas sintéticas con las composiciones F40M60, F50M50, F60M40, así como los miembros finales F y M, se han sintetizado satisfactoriamente a 1300°C y los miembros intermedios representan el intervalo de análisis para la armalcolita lunar. Los experimentos se llevaron a cabo en tubos de vidrio de sílice sellados y evacuados que se hicieron reaccionar durante 2 horas y se les enfrió rápidamente (quenching). Los reactivos químicamente puros y secos fueron Fe, Fe_2O_3 , TiO_2 y MgO. Las composiciones se mezclaron a fondo y se molieron en medio alcohol durante 2-4 h antes de la cocción [1]. El enfriamiento (quenching) es necesario tanto para la síntesis de laboratorio como natural para evitar la conversión de armalcolita en una mezcla de ilmenita rica en magnesio (Mg-FeTiO_3) y rutilo (TiO_2) a temperaturas por debajo de 1000°C . Los productos experimentales tienen un lustre negro metálico y proporcionan un brillo excelente [2]. Forma masas opacas que parecen de grises a marrones en la reflexión, siendo las variedades grises las más comunes, especialmente en muestras sintéticas. La estructura cristalina es la misma, pero hay una diferencia en el contenido de MgO y Cr_2O_3 a la que se atribuye la coloración.

La Armalcolite pertenece al grupo pseudobrookita (Figura 5.2.1) que consiste en minerales de la fórmula general X_2YO_5 . X e Y son usualmente Fe ($2+$ y $3+$), Mg, Al y Ti. Los miembros

finales son armalcolita ((Mg,Fe)Ti₂O₅), pseudobrookita (Fe₂TiO₅), ferropseudobrookita (FeTi₂O₅) y karrooita (MgTi₂O₅). Son isoestructurales y todos tienen estructura cristalina ortorrómbica y ocurren en rocas lunares y terrestres. Su estequiometría y estado de oxidación varía entre los extremos (Mg_{0,5}Fe_{0,5})Ti₂O₅ (detectado en las rocas lunares) y armalcolita férrica (MgFe)(FeTi₃)O₁₀ con Fe (II) en el primer caso y Fe (III) en este último. Sintéticamente, la armalcolita se obtiene por calcinación a alta temperatura seguida de un enfriamiento drástico (quenching). Si no se metastabiliza por extinción, se descompone en ilmenita rica en magnesio (Mg-FeTiO₃) y rutilo, pero no es el caso de la armalcolita férrica isoestructural [3].

Figura 5.2.1. Estructura de la pseudobrookita mostrando los octaedros distorsionados compartiendo vértices en Tialita TiAl₂O₅.

(https://www.researchgate.net/publication/222765677_Diffraction_Structure_and_Phase_Stability_Studies_on_Aluminium_Titanate [accessed Mar 17, 2017])



La estructura cristalina de la armalcolita es cercana a la de la brookita distorsionada. Se basa en octaedros deformados, con un átomo de titanio en el centro y seis átomos de oxígeno en las esquinas. Los iones de magnesio o de hierro están situados en los sitios intersticiales y no contribuyen significativamente a la estructura de la red, que está sostenida por enlaces Ti-O a través de las esquinas de los octaedros. Sin embargo, estos iones afectan las propiedades ópticas, haciendo que el mineral sea opaco en contraste con el dióxido de titanio transparente TiO₂ [3]. En este sentido, así como rutilo el es la base estructural de una gran familia de

pigmentos cerámicos por dopado con diferentes cationes de transición (Cr, V, W ...), nuestros estudios recientes están demostrando que la armalcolita se está convirtiendo en una estructura de gran potencial como base para pigmentos estables frente a los esmaltes cerámicos más agresivos.

Dado que la fórmula de armalcolita es $(\text{Mg,Fe}^{2+})\text{Ti}_2\text{O}_5$, sigue la fórmula general de XY_2O_5 donde $\text{X}=(\text{Mg y Fe}^{2+})$, $\text{Y}=\text{Ti}$ y O es oxígeno. Ambos sitios X e Y están coordinados octaédricamente y la relación de radio entre los cationes y los aniones en armalcolita es igual a 0,6 resultando estructura octaédrica [4]. Debido a la presencia de ambientes de coordinación octaédricos, la armalcolita muestra solubilidad sólida (sustitución catiónica) con múltiples elementos Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Al y Ti, lo que es posible debido a sus similitudes en radios y carga iónica. Los cationes se alojan en dos sitios octaédricos simétricamente distintos. El sitio M1 (notación Wyckoff 4c) es más grande y más distorsionado que M2. Los dos sitios octaédricos están unidos por bordes compartidos para formar bandas que se extienden en la dirección b. Estudios anteriores han indicado que el Ti predomina en el sitio M2, mientras que Fe y Mg son predominantes en el M1. Sin embargo, Wechsler et al. [5] sugieren que puede existir desorden significativo en muestras rápidamente enfriadas desde alta temperatura. Los sitios M1 de armalcolita son el lugar preferido para el hierro, debido a su mayor tamaño y M2 para el magnesio, mientras que el titanio tiene una distribución entre ambos sitios [6-7]. La proporción magnesio:hierro en armalcolite disminuye con la disminución de la temperatura de 0,81 a 1200°C a 0.59 a 1150°C. Una vez que la armalcolita alcanza los 1125°C, es reemplazada por ilmenita, FeTiO_3 , que carece tanto de magnesio como de hierro [6-7].

En un trabajo previo se ha estudiado la utilización de armalcolita estabilizada por dopado con vanadio $(\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})(\text{V}_x\text{Ti}_{2-x})_2\text{O}_5$ (la estequiometría formal de la armalcolita lunar) para su utilización como pigmento cerámico [8]. Operando mediante la ruta cerámica, los polvos calcinados a 1000°C/3h cristalizan ferroarmalcolita como fase mayoritaria junto con rutilo. Estos polvos desarrollan coloraciones azules ($L^*a^*b^*=66.0/-0.5/-2.3$) con vidriados de bicocción (1050°C) asociados a V(IV) que verdean ($L^*a^*b^*=71.5/-0.2/13.9$) en vidriados de monoporosa (1080°C). A partir de $x=0.1$ la difracción de rayos x indica la generación de vanadatos de magnesio tales como $\text{Mg}_3(\text{VO}_4)_2$. La utilización de vías de coprecipitación amoniacal y MOD (Metal Organic Decomposition) [8], mediante quelación con ácidos oxálico o cítrico en diferentes relaciones molares, producen la cristalización de la

ferroarmalcolita con tratamientos de solo 500°C/1h. A 1000°C junto a la ferroarmalcolita se detecta rutilo. Las coloraciones obtenidas se intensifican en las muestras MOD aunque no se consigue estabilizar las coloraciones azules en los vidriados de monoporosa.

Otros estudios han permitido identificar al cromo (IV) como un agente cromóforo óptimo para esta estructura, produciendo coloraciones naranja-marrón (base para el magenta primario) estable en esmaltes cerámicos convencionales y también en esmaltes de gres porcelánico. La incorporación de Cr⁴⁺ (Shannon-Prewitt radio iónico 0.69 Å en coordinación VI) en la estructura de la armalcolite, sustituyendo Ti⁴⁺ (0.745 Å en coordinación VI) [9], relaja ligeramente el campo cristalino sobre el catión moviendo las bandas de absorción hacia el rojo (menor energía). Recientemente, se han reportado dos nuevos pigmentos cerámicos basados en perovskita de titanio-calcio dopada con cromo (rosa) y vanadio (naranja) [10-13]. El primero se basa en la solución sólida de Cr⁴⁺ in CaTiO₃ reemplazando Ti⁴⁺ [7]. Cuando se analizaron sus propiedades de pigmentación añadiendo 5 % en peso a un esmalte convencional del sistema CaO-ZnO-SiO₂, se obtuvo la mejor coloración con 0.015 mol de Cr por mol en la composición a una temperatura de cocción de 1100 °C (CIEL*a*b* 59.3/12.5/9.5).

5.2.1 SÍNTESIS DE (Cr_{0,2}Ti_{2,8}Fe)(MgFe)O₁₀ a 1000°C (3h).

Se prepararon 30 g de material final de estequiometría (Cr_{0,2}Ti_{2,8}Fe)(MgFe)O₁₀ (sin contar el mineralizador) por el método cerámico a partir de los precursores:

- Cr₂O₃ eskolaita (99 % Panreac S.A)
- MgCO₃ carbonato de magnesio (99 % Aldrich S.A)
- TiO₂ anatasa (99 % Panreac S.A)
- Fe₂O₃ hematita (98 % Quimialmel SA)

En el método cerámico los precursores dosificados según estequiometría son homogeneizados en un molino de bolas en medio acetona durante 20 minutos a 200 rpm. Las muestras se dejan evaporar el aire a temperatura ambiente para la evaporación de la acetona y obtención de los polvos de partida homogeneizados. Estos polvos se calcinaron a 1000°C durante 3 horas en horno eléctrico.

Se prepararon muestras sin mineralizar y muestras con adición al 2, 5 y 10 % de los siguientes mineralizadores:

- H_3BO_3
- perborato de sodio tetrahidrato ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98 %)
- NaF
- Mezcla 2% BaF_2 +8% MgF_2 .

5.2.2. CARACTERIZACIÓN.

Las muestras calcinadas se caracterizaron con las siguientes técnicas:

a) DRX (Difracción de Rayos X) realizada en un difractómetro Siemens D5000 con radiación Cu K_α en el intervalo 20° - 70° 2θ con velocidad de barrido de $0.05^\circ 2\theta/\text{s}$, con 10 s por etapa de detección y a 40 kV y 20 mA.

b) Plaquetas cerámicas esmaltadas y coloreadas al 5% en peso de pigmento, mediante una fritada de bicocción libre de plomo, cuya composición queda dentro del sistema CaO-ZnO-SiO_2 que madura a 1.050°C . Tanto los polvos como las muestras esmaltadas se evaluaron colorimétricamente mediante los parámetros CIE $L^*a^*b^*$ utilizando iluminante C. En este método L^* mide la claridad (100=blanco, 0=negro) y a^* y b^* miden el croma ($-a^*$ =verde, $+a^*$ =rojo, $-b^*$ =azul, $+b^*$ =amarillo).

c) Espectroscopia UV-Vis-NIR de los polvos y de las muestras esmaltadas descritas anteriormente, medidas en un equipo Jasco V670 mediante la técnica de reflectancia difusa.

d) Microscopia electrónica de barrido MEB, en un microscopio electrónico LEO-440i., dotado con un detector de energías dispersivas de rayos-X (EDX).

Además se realizó un estudio de lixiviación de las muestras con dos tratamientos:

a) Lavado 1: en agitación durante 24 h en proporción pigmento:agua 1:5, se lavaron 20 g de pigmento, se filtró y guardó el agua para análisis posterior. El pigmento Lavado se secó en estufa a 110°C .

b) Lavado 2: en agitación durante 24 h en proporción pigmento:agua 1:16, se lavaron 10 g de pigmento Lavado 1, se filtró y guardó el agua para análisis posterior. El pigmento Lavado se secó en estufa a 110°C.

En las aguas de Lavado se mide: pH, conductividad, dureza, Na, K, nitratos, B, F y estudio microtox.

5.2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.2.3.1. ÁCIDO BÓRICO.

En la Figura 5.2.2 se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a 1000°C/3h sin lavar y Lavados, en la Tabla 5.2.1. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1.

La armalcolita cristaliza con picos de intensidad media en la muestra no mineralizada junto a picos intensos de rutilo y de hematita sin reaccionar, la mineralización aumenta de modo moderado la intensidad de los picos de armalcolita con presencia importante de los picos de rutilo y hematita residuales. En ese sentido el efecto del mineralizador es moderado en la reactividad del sistema. Las muestras con Lavado 1 presentan una evolución similar.

En la Figura 5.2.3. se presentan la magen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico. Los valores de la claridad L^* de todas las muestras es muy similar tanto antes de lavar como después de lavar: en las lavadas se podría considerar una ligera disminución de los tres parámetros. La mineralización no mejora la coloración rojo-marrón de las muestras.

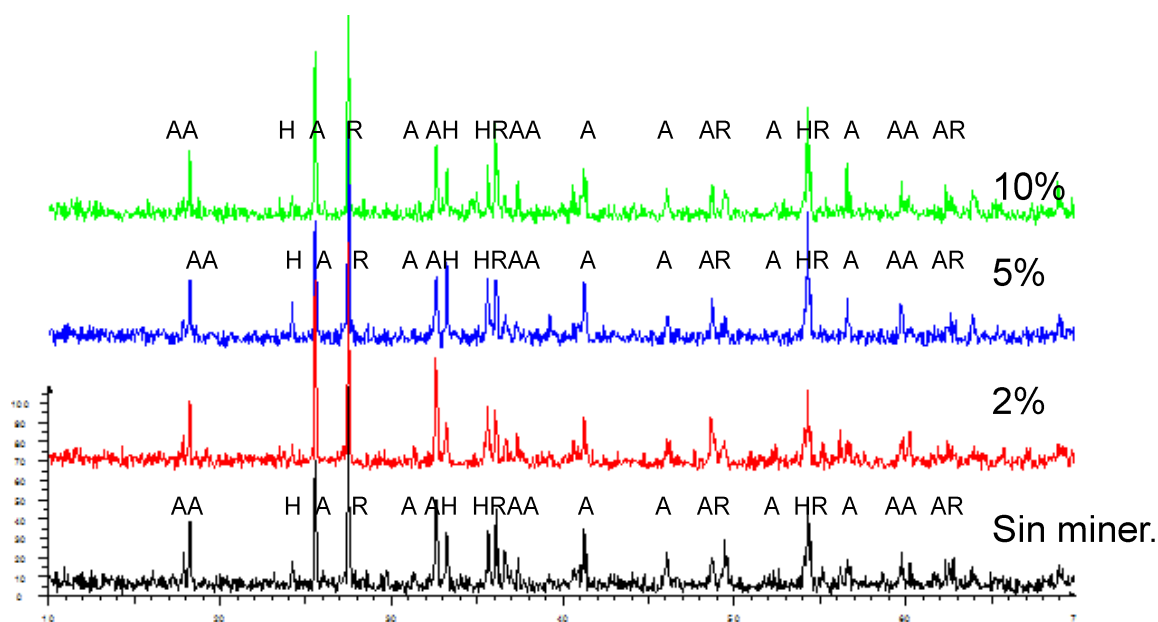
En la Figura 5.1.6. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico. Las asignaciones de las bandas UV-Vis-NIR de Fe^{3+} , Cr^{3+} y Cr^{4+} en coordinación octaédrica y las detectadas tanto en los polvos y en las muestras esmaltadas se presentan en la Tabla 5.2.2.

Los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de la armalcolita férrica $(\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{2,8}\text{Fe})(\text{MgFe})\text{O}_{10}$ de la Figura 5.1.6. presentan las siguientes bandas también resumidas en la Tabla 5.2.2.: (a) banda intensa a 200-300 nm, (b) banda intensa centrada en 400 nm que solapa con (a), (c) hombro fuerte a 510 nm, (d) hombro débil a 600 nm, (e) banda débil a 700 nm, y (f) una banda muy débil a 900 nm. La comparación de los espectros es complicada dada la posible presencia simultánea de Cr^{3+} , Cr^{4+} o Fe^{3+} en coordinación octaédrica ya que las bandas solapan. Sin embargo, en la Fig. 5.1.6 la fuerte absorción del ion Fe^{3+} en entorno octaédrico asociada con las transiciones ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}(\text{G})$ a 450 nm y ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$ a 400 nm dominan el espectro de los polvos obtenidos a 1000°C o los de la hematita (Tabla 5.2.1) (19,20).

Los espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas correspondientes a la composición estudiada $(\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{2,8}\text{Fe})(\text{MgFe})\text{O}_{10}$ se presentan en la Fig. 5.2.8. presentan las siguientes bandas también resumidas en la Tabla 5.2.2.: (a) banda intensa 280 nm, (b) banda intensa centrada en 520 nm, (c) hombro débil a 600 nm, (d) doble banda muy débil a 700 nm, (e) hombro muy débil a 850 nm, and (f) banda muy débil a 900 nm. Sorprendentemente, la intensa banda asociada a Fe^{3+} en el intervalo 400-450 nm ha desaparecido, y una banda intensa centrada a 520 nm domina ahora el espectro. De acuerdo con los datos de la revisión de la Tabla 5.2.1 los espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas solo pueden asociarse a la presencia de Cr^{4+} en coordinación octaédrica con su banda característica de absorción a 520 nm [17-19]. Por otro lado, la absorción de los espectros de las piezas esmaltadas presenta un ligero aumento general con la adición del mineralizador, evidenciando un ligero efecto potenciador del color por parte de la incorporación del ácido bórico que no se traduce en un incremento notable, ni visual ni por medida de los parámetros $L^*a^*b^*$.

Figura 5.2.2. DRX de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$. sin lavar. FASES CRISTALINAS: A (Armalcolita $(MgFe)(Ti_3Fe)O_{10}$), R (Rutilo (TiO_2)), H (Hematita $(\alpha-Fe_2O_3)$)).

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

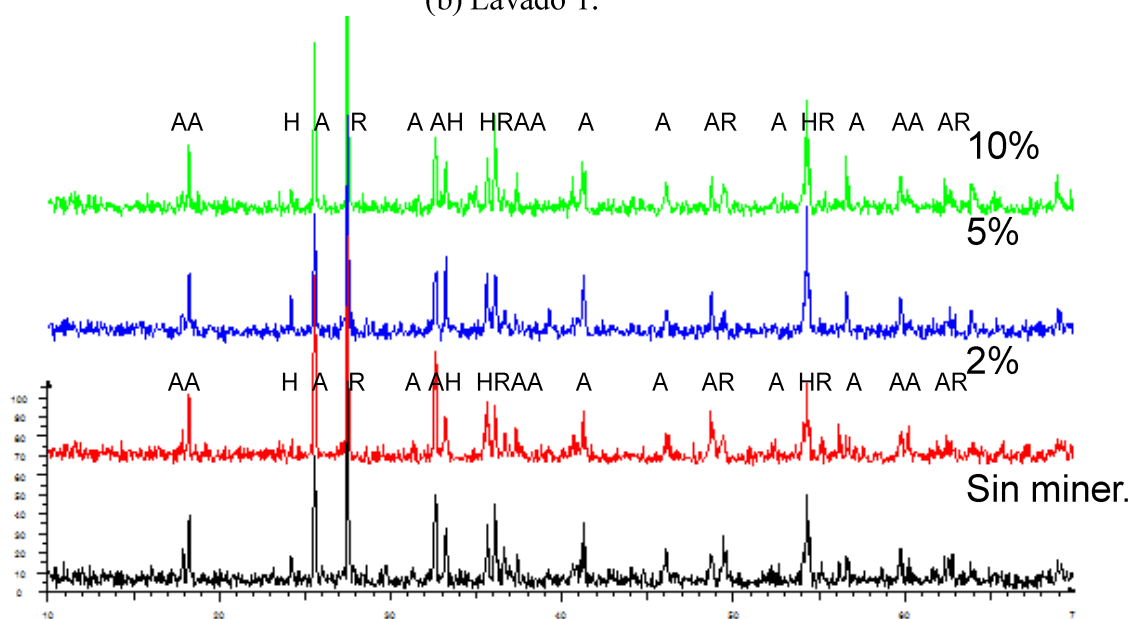


Tabla 5.2.1. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con H₃BO₃ calcinados a 1000°C/3h. sin lavar.

(a) Sin lavar.

MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	R(f), A(m), H(m)
2% ácido bórico	R(f), A(m), H(d)
5% ácido bórico	R(f), A(m), H(m)
10% ácido bórico	R(m), A(m), H(d)
FASES CRISTALINAS: A-Armalcolita (MgFe)(Ti ₃ Fe)O ₁₀ R-Rutilo(TiO ₂), H-Hematita(αFe ₂ O ₃) INTENSIDAD DE PICOS: mf(>80) f(fuerte,50-80),m(medio,20-50),d(débil,10-20),md(<10)	

(b) Lavado 1.

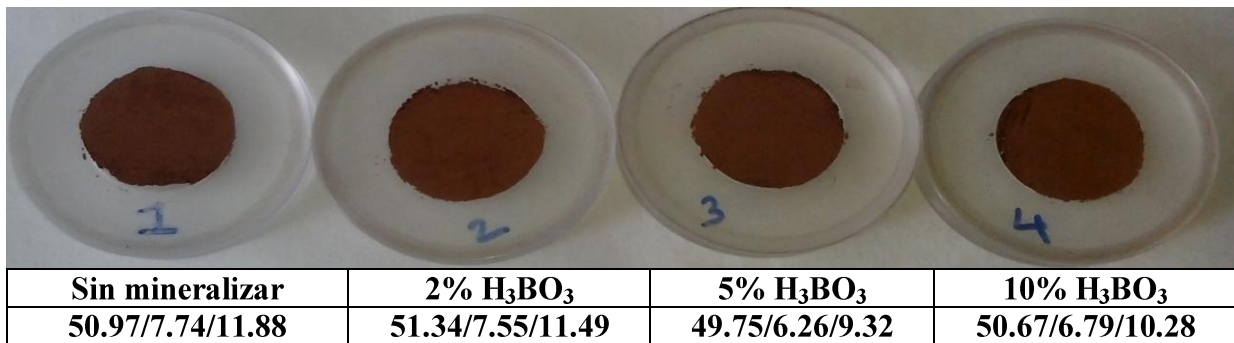
MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	R(f), A(m), H(m)
2% ácido bórico	R(f), A(m), H(d)
5% ácido bórico	R(f), A(m), H(m)
10% ácido bórico	R(m), A(m), H(d)
FASES CRISTALINAS: A-Armalcolita (MgFe)(Ti ₃ Fe)O ₁₀ R-Rutilo(TiO ₂), H-Hematita(αFe ₂ O ₃) INTENSIDAD DE PICOS: mf(>80) f(fuerte,50-80), m(medio,20-50), d(débil,10-20),md(<10)	

Tabla 5.2.2. Bandas UV-Vis –NIR detectadas en los polvos y en las muestras esmaltadas y la asignación en la literatura para los iones cromóforos involucrados en coordinación octaédrica (20).

Polvo $\lambda(\text{nm})$	(a) 200-300 intensa	(b) 400 intensa	(c) 510 hombro intenso	(d) 600 hombro débil	(e) 700 débil	(f) 900 Muy débil	Ref.
Esmalte $\lambda(\text{nm})$	(a) 280 intensa		(b) 520 intensa	(c) 600 Hombro débil	(d) 700 Doble banda débiles	(e) 850 Hombro débil	
Fe^{3+}	$\text{O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ Transf. carga 230-280 intensa	${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow$ ${}^4\text{A}_{2g}, {}^4\text{E}(\text{G})$ 450 Hombro fuerte y ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow$ ${}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$ 400 Hombro débil	${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow$ ${}^4\text{T}_{2g}(\text{G})$ 520 débil	${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow$ ${}^4\text{T}_{1g}(\text{G})$ 630 débil			[14-15] Fig. 4.a
Cr^{3+}	${}^4\text{A}_2({}^4\text{F})$ $\rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{P})$ y $\text{O}^{2-}\text{-Cr}^{3+}$ Transf. carga 280-380	${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow$ ${}^4\text{T}_1({}^4\text{F})$ 450		${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow$ ${}^4\text{T}_2({}^4\text{F})$ 600	${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{T}_1({}^2\text{G})$ y ${}^4\text{A}_2({}^4\text{F}) \rightarrow {}^2\text{E}({}^2\text{G})$ 737-740 Débil prohib.spin		[16] Fig. 4.b
Cr^{4+}	Cr^{4+}	$\text{O}^{2-}\text{-Cr}^{4+}$ transfer. carga 250-280 intenso	${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow$ ${}^3\text{A}_{2g}(\text{F})$ 400 weak	${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow$ ${}^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ 520 intenso		${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow$ ${}^3\text{T}_{2g}(\text{F})$ 700 weak	[17-18]

Figura 5.2.3. Imagen y valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con H₃BO₃ calcinados a 1000°C/3h.

(a) Sin lavar.



(b) Lavados.

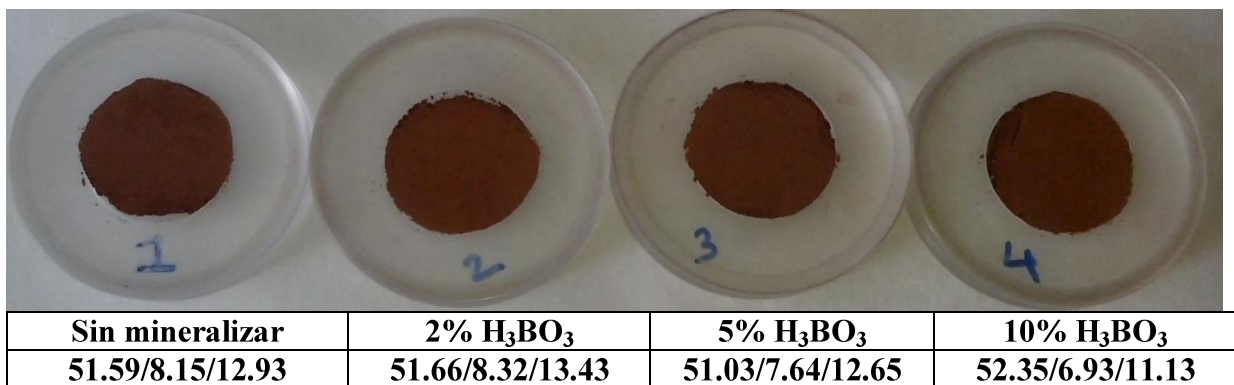


Figura 5.2.4. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con H₃BO₃ calcinados a 1000°C/3h sin lavar con el porcentaje de ácido bórico.

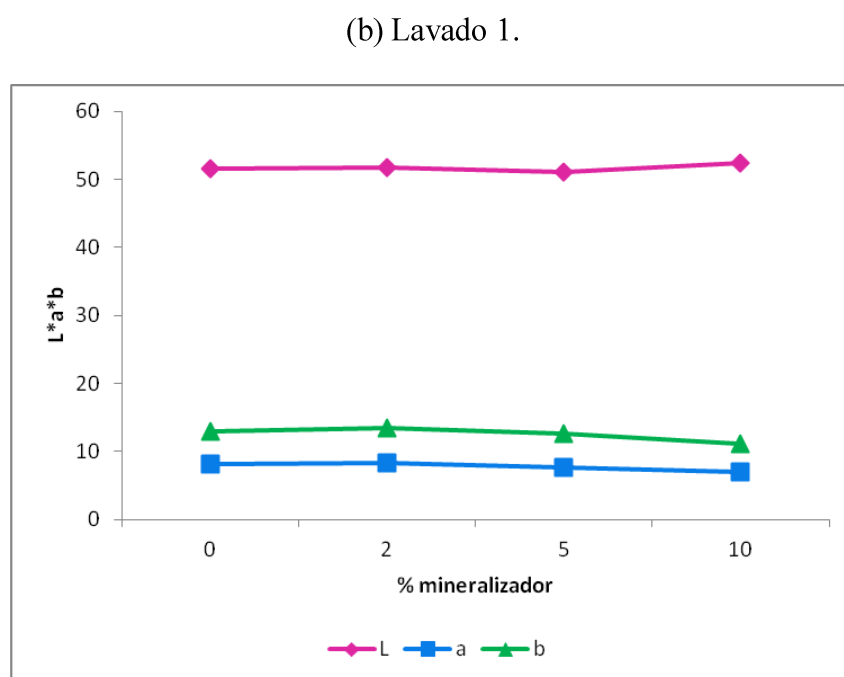
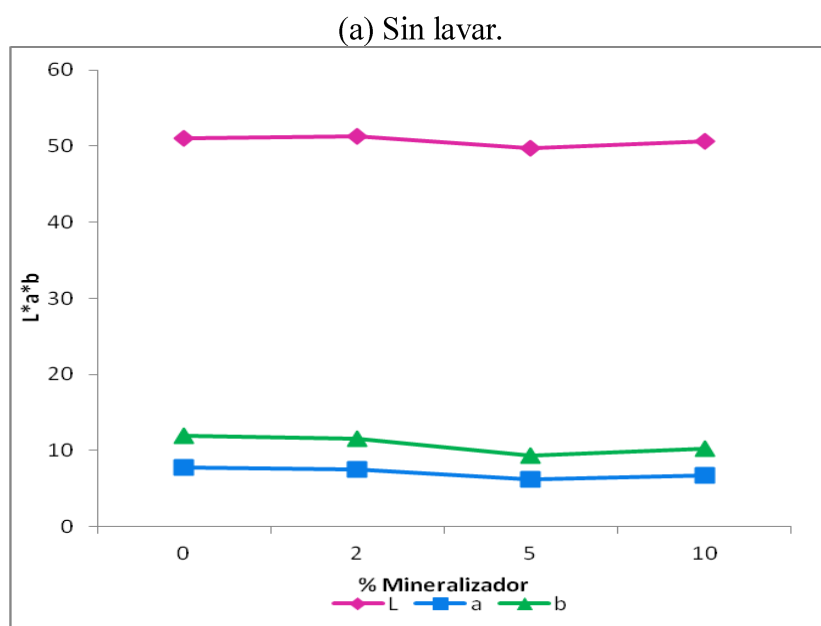
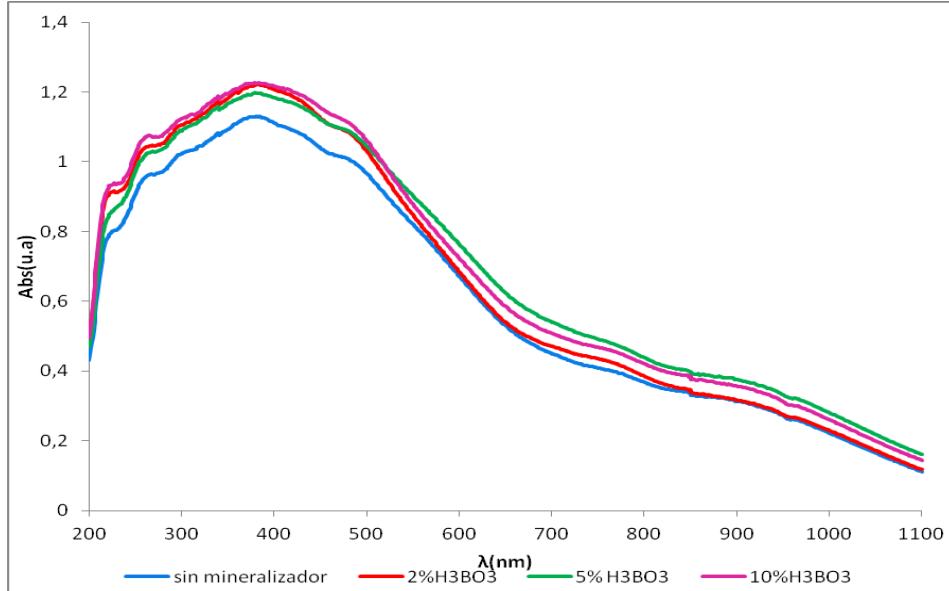
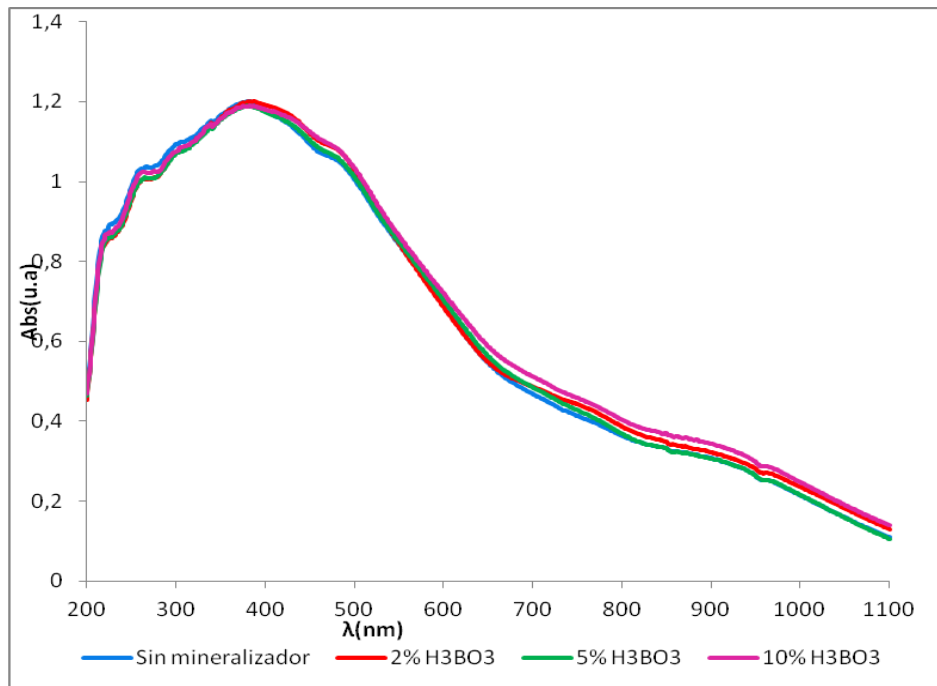


Figura 5.2.5. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ sin lavar con el porcentaje de ácido bórico.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.



En efecto, esto se observa en la Figura 5.2.6. que presenta la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$. Lavado 1 y en la Figura 5.2.7. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico.

Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas presentan valores similares a los de la muestra sin mineralizar con una ligera disminución de la claridad L^* (3,5 puntos en la muestra mineralizada con el 5 % de ácido bórico respecto de la no mineralizada) y valores también ligeramente superiores del rojo (3 puntos en la muestra 5 % y solo 1 en la del 10 %) y del amarillo b^* (en torno a 2,5 puntos en la muestra más intensa del 5 %). Esta ligera mejoría de intensidad y tonalidad del color es poco significativa y presenta los mejores datos tanto en la absorción en el visible como en los datos $L^*a^*b^*$ en la muestra con el 5 % de adición de ácido bórico.


En la Tabla 5.2.3. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 y del Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ con el porcentaje de ácido bórico.

Como ya se ha indicado, el Lavado 1 (24 horas en proporción pigmento:agua=1:5) pretende eliminar por lixiviación los materiales solubles emulando al Lavado industrial de un pigmento comercial. Los lixiviados 1 deberían ser tratados en EDAR adecuada a los contaminantes presentes (en este caso Cr en todos los casos y boro para las mineralizadas). Por otro lado el Lavado 2 (24 horas en proporción pigmento Lavado:agua=1:16) evaluaría la lixiviación del pigmento ya puesto en el comercio, libre de los componentes solubilizables. Se trataría del test de lixiviación de evaluación y clasificación de los posibles materiales a la hora de ser depositados como residuo en un vertedero controlado de acuerdo con Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

La lixiviación de boro de las muestras crece progresivamente con la presencia de mineralizador pero no con el porcentaje de éste (de 0 las no mineralizadas a 31, 44 y 45 mg.B/kg en las mineralizadas con el 2, 5 y 10 % respectivamente, superando siempre el límite del RD 849/86 de la Tab. 3.1). El cromo total se ha analizado por colorimetría como dicromato en el lixiviado acidificado (añadiendo 10 ml de HNO₃ 0.3 M) a 350 nm frente a patrones de dicromato de potasio. Los valores de ion dicromato indican una fuerte y progresiva disminución de la lixiviación desde 192 mg/Kg en la muestra no mineralizada a solo 18 en la muestra 10 %: lixivitaciones inferiores a las 10 ppm y no detectables en el Lavado 2 (lo que indicaría que al ser gestionado como residuos sería admisible en vertedero de inertes y con seguridad en de no peligrosos según Tab. 3.1). La conductividad de los lixiviados disminuye de forma ligera con la concentración de mineralizador de los lixiviados y en el Lavado 2 descienden aunque se mantienen altas (800-450 μ S/cm). La dureza que se asociaría con el Mg²⁺ lixiviable se mantiene en torno a 100 mgCaCO₃/Kg en los lixiviados Lavado 1 y baja un 30-40 % en el Lavado 2 pero el descenso no se puede asociar con la presencia del mineralizador. El pH cumple el límite de la Tab. 3.1. al mantenerse siempre en torno a 8,2. El test Microtox indica un screening alto en las muestras no mineralizada y la del 2 % en las que se evaluó un valor de EC50 que resulta claramente por encima de las 75.000 ppm, muy por encima del límite de toxicidad en el test con *Photobacter phosphoreum* de EC50=3000 ppm, de acuerdo con la Orden Ministerial de caracterización de residuos peligrosos (Orden Ministerial de 13/10/89 sobre Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos que transpone la decisión D84/449/CEE).

En la Figura 5.2.9. se presentan las micrografías SEM de los polvos de la muestras sin mineralizar y en la Figura 5.2.10 las micrografías SEM de los polvos de la muestra mineralizada con H₃BO₃ calcinada a 1000°C/3h sin lavar con 10 % H₃BO₃ y el mapa composicional EDX de los mismos polvos. Los polvos sin mineralizar presentan micropartículas esféricas entre 0,2-1 μ m aisladas con incipientes cuellos de sinterización, en los polvos mineralizados (Fig. 5.2.10) se observan micropartículas más grandes redondeadas entre 0,5-1,5 μ m, formando agregados abiertos heterogéneos. El mapa de composición presenta una distribución heterogénea de los cationes con segregaciones de titanio y magnesio, también se advierte alguna concentración de intensidad EDX para cromo: esta distribución es coherente con la presencia de fases cristalinas residuales junto a la armalcolita férrica observada por DRX.

Figura 5.2.6. Imagen y valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H₃BO₃ calcinados a 1000°C/3h. Lavado 1.



Sin mineralizar	2% H ₃ BO ₃	5% H ₃ BO ₃	10% H ₃ BO ₃
59.52/11.79/18.46	58.37/11.85/15.89	55.85/15.26/20.76	59.15/12.68/17.98

Figura 5.2.7. Evolución de los valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H₃BO₃ calcinados a 1000°C/3h Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico.

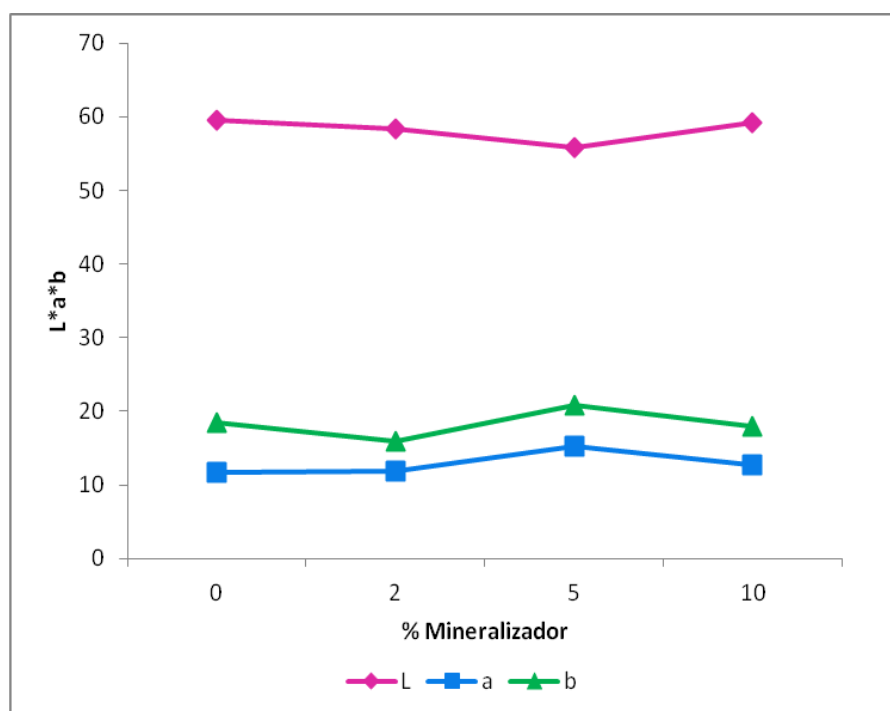


Figura 5.2.8. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico.

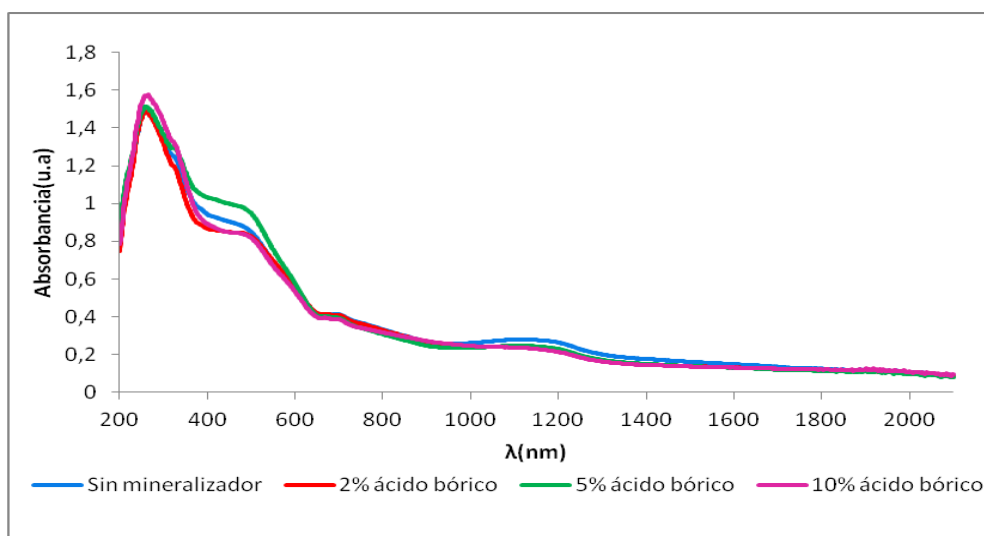


Tabla 5.2.3. Resultados del test de lixiviación en las aguas de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ con el porcentaje de ácido bórico.

(a) Lavado 1

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/KgCaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)
sin mineralizador	7.37	906	108	0	0	0	0	0	192
2% ácido bórico	8.63	890	126	0	0	0	0	31,5	135
5% ácido bórico	8.60	751	90	0	0	0	0	44	95
10% ácido bórico	8.50	786	144	0	0	0	0	45	18

(b) Lavado 2.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/KgCaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Microtox (screening)
sin mineralizador	7.24	878	72	0	0	0	0	0	93.94% inh EC ₅₀ :92221
2% ácido bórico	8.34	697	126	0	0	0	0	15	68.74% inh EC ₅₀ :79121
5% ácido bórico	8.24	472	54	0	0	0	0	37	0
10% ácido bórico	8.15	467	90	0	0	0	0	44	0

En definitiva, la utilización de ácido bórico presenta una actividad mineralizadora moderada desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido: los picos de armalcolita férrica aumentan con la adición de mineralizador pero no se alcanza la formación de fase única mediante la adición del 10 % de ácido bórico, asimismo la coloración rojo-marrón aumenta pero de forma poco significativa y desigual: la muestra mineralizada con el 5 % de ácido bórico es la que presenta valores $L^*a^*b^*$ más intensos respecto de la no mineralizada con disminución de la claridad L^* (3,5 puntos) y valores también ligeramente superiores del rojo a^* (3 puntos). La coloración rojo-marrón se asocia con la presencia de Cr^{4+} que en las muestras esmaltadas se detecta mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR con una potente banda centrada en 520 nm. El mantenimiento de tasas de lixiviado de boro superiores a 10 mg/Kg en el Lavado 2, cuestionaría la utilización del mineralizador desde la perspectiva ambiental a pesar de que el test microtox es claramente negativo y las tasas de cromo lixiviadas disminuyen de forma drástica con la mineralización permitiendo el vertido en vertedero de inertes para cromo total.

Figura 5.2.9. Micrografías SEM de los polvos de la muestra sin mineralizar calcinada a 1000°C/3h sin lavar.

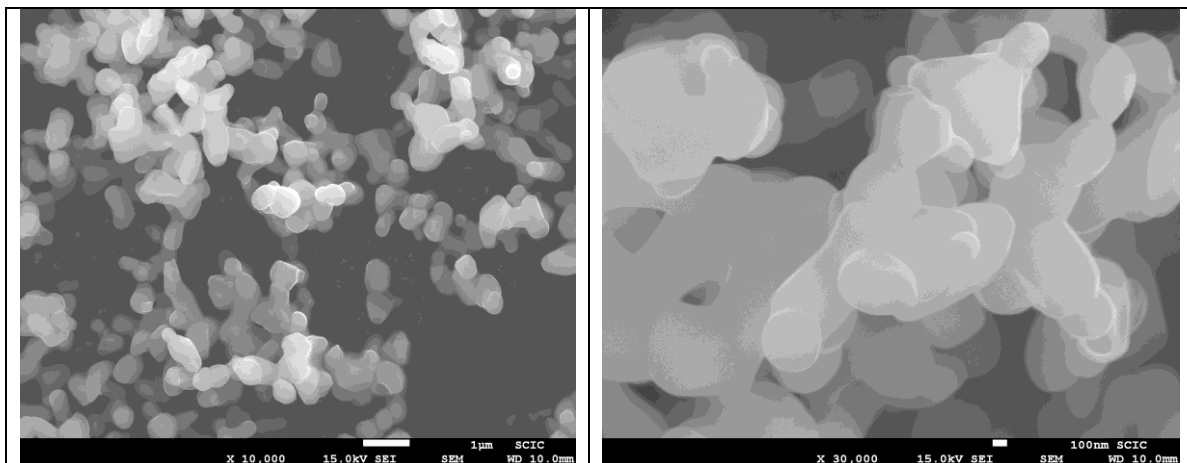
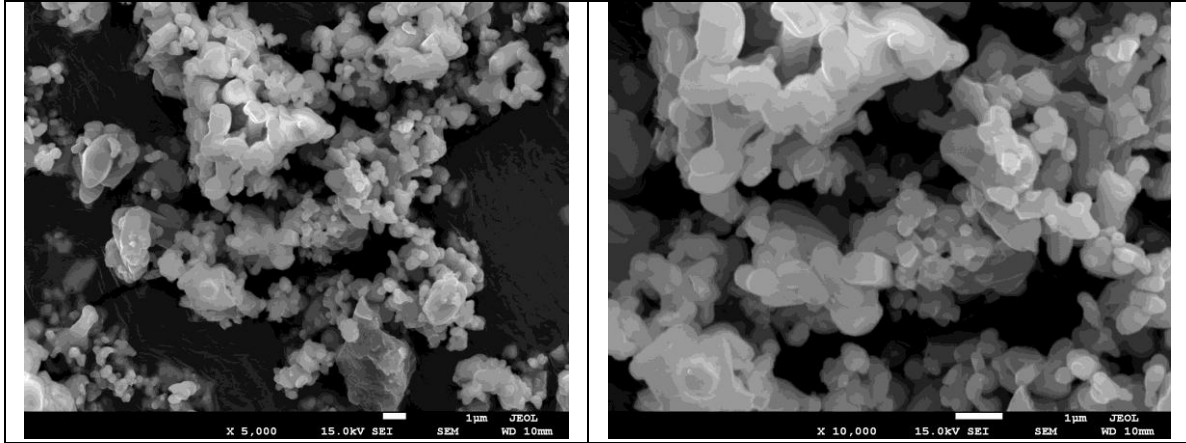
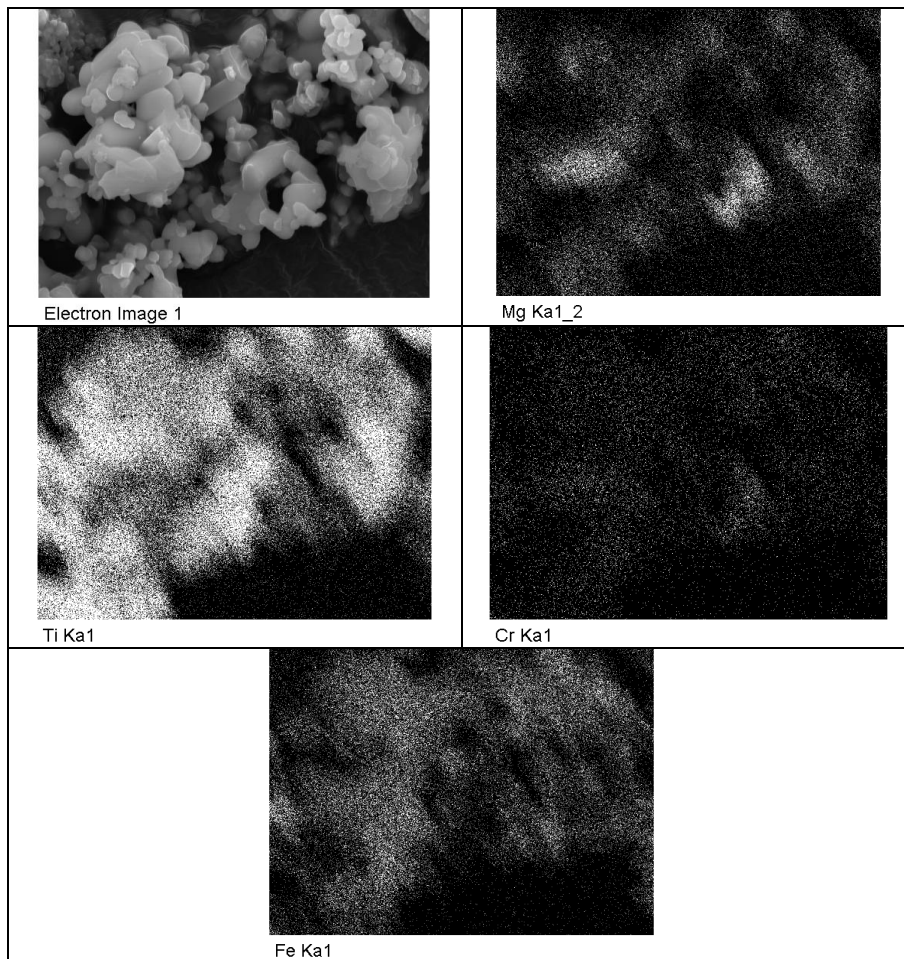


Figura 5.2.10. Micrografías SEM de los polvos de la muestra mineralizada con H_3BO_3 calcinada a $1000^\circ C/3h$ sin lavar con 10 % H_3BO_3 . a) micrografías, b) Mapa composicional EDX .

a) micrografías



b) Mapa composicional EDX.



5.2.3.2. PERBORATO SÓDICO $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En la Figura 5.2.12 se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar y Lavados, en la Tabla 5.2.4. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinadas a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar y con Lavado 1.

La armalcolita cristaliza con picos de intensidad media en la muestra no mineralizada junto a picos intensos de rutilo y de hematita sin reaccionar, la mineralización aumenta de modo moderado la intensidad de los picos de armalcolita con presencia picos de intensidad débil de rutilo y hematita residuales. En ese sentido, el efecto del mineralizador es moderado en la reactividad del sistema. Las muestras con Lavado 1 presentan una evolución similar.

En la Figura 5.2.13. se presentan la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y en la Fig. 5.2.14 se representa la evolución de estos valores con el porcentaje de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los valores de la claridad L^* de todas las muestras es muy similar tanto antes de lavar como después de lavar, baja un punto en las sin lavar (de 51 a 50 en muestra 10 %) y tienen valores muy similares las lavadas (en torno a 51.5). La saturación del rojo es muy similar en las muestras sin lavar (7,5-7,8) y baja medio punto en las lavadas (de 8.15 a 7.73 en la muestra 10 %), algo similar se observa con la evolución de la saturación del amarillo muy similar en las muestras sin lavar (11-12) y de dos puntos en las muestras lavadas (de 12,93 a 11,22 en la muestra 10 %). En este sentido, la mineralización con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ no mejora la coloración rojo-marrón de las muestras.

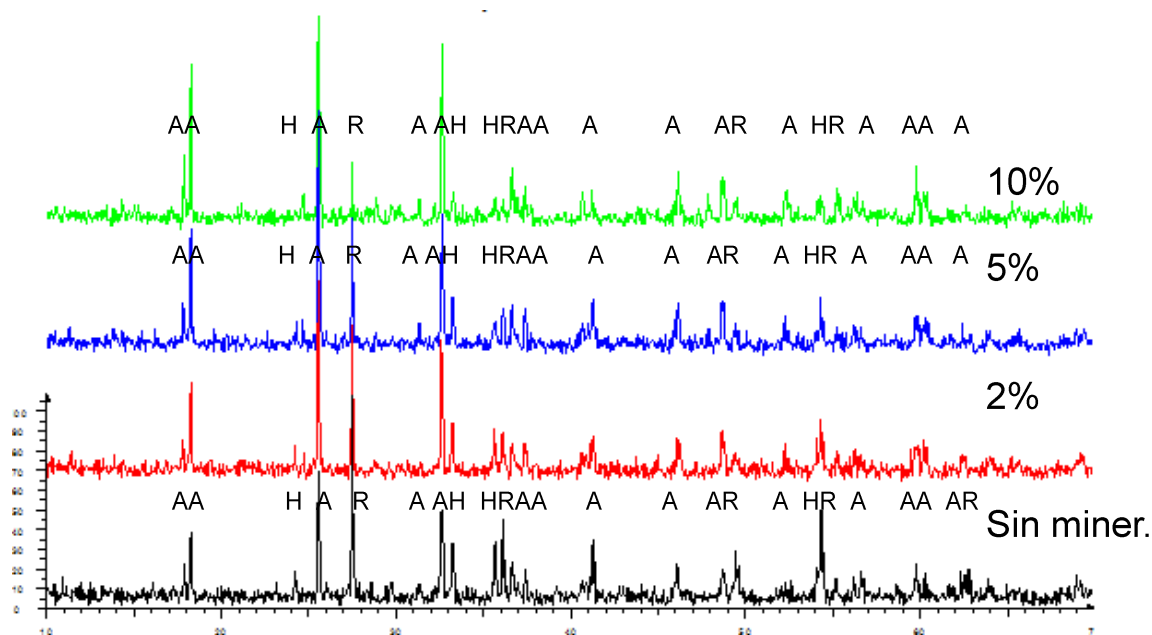
En la Figura 5.2.15 se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Las asignaciones de las bandas UV-Vis-NIR de Fe^{3+} , Cr^{3+} y Cr^{4+} en coordinación octaédrica y las detectadas tanto en los polvos y en las muestras esmaltadas se presentan en la Tabla 5.2.2.

Los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de la armalcolita férrica $(\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{2,8}\text{Fe})(\text{MgFe})\text{O}_{10}$ de la Figura 5.2.15. presentan las mismas bandas observadas con ácido bórico (Tabla 5.2.2): la fuerte absorción del ion Fe^{3+} en entorno octaédrico asociada con las transiciones ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}(\text{G})$ a 450 nm y ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$ a 400 nm dominan el espectro de los polvos obtenidos a 1000 °C como los de la hematita (Tab. 5.2.2) [19,20].

Los espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas correspondientes a la composición estudiada $(\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{2,8}\text{Fe})(\text{MgFe})\text{O}_{10}$ se presentan en la Fig. 5.2.15. y presentan las mismas bandas que en la mineralización con ácido bórico resumidas en la Tabla 5.2.2.: el espectro se asocia a la presencia de Cr^{4+} en coordinación octaédrica con su banda característica de absorción a 520 nm [17-19]. Por otro lado, la absorción de los espectros de las piezas esmaltadas presenta un aumento general con la adición del mineralizador, evidenciando un efecto potenciador del color por parte de la incorporación de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. En efecto, en la Figura 5.2.16. se presenta la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a 1000°C/3h. Lavado 1 y en la Figura 5.2.17. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a 1000°C/3h Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico. El aumento de la absorción detectado en los espectros se traduce en un incremento notable de la intensidad visual hacia tonos más oscuros de acuerdo con la medida de los parámetros $L^*a^*b^*$: los tres valores $L^*a^*b^*$ disminuyen con la mineralización, la claridad más de 6 puntos (de 59.52 a 53.17 en muestra 10 %) y la saturación del rojo 2.5 puntos (de 11.79 a 9.14 en muestra 10 %) (Figura 5.2.16)

Figura 5.2.12. DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar. Las fases cristalinas son: A (Armalcolita $(\text{MgFe})(\text{Ti}_3\text{Fe})\text{O}_{10}$), R (Rutilo (TiO_2)), H (Hematita $(\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3)$).

(a) Sin lavar



(b) Lavado 1

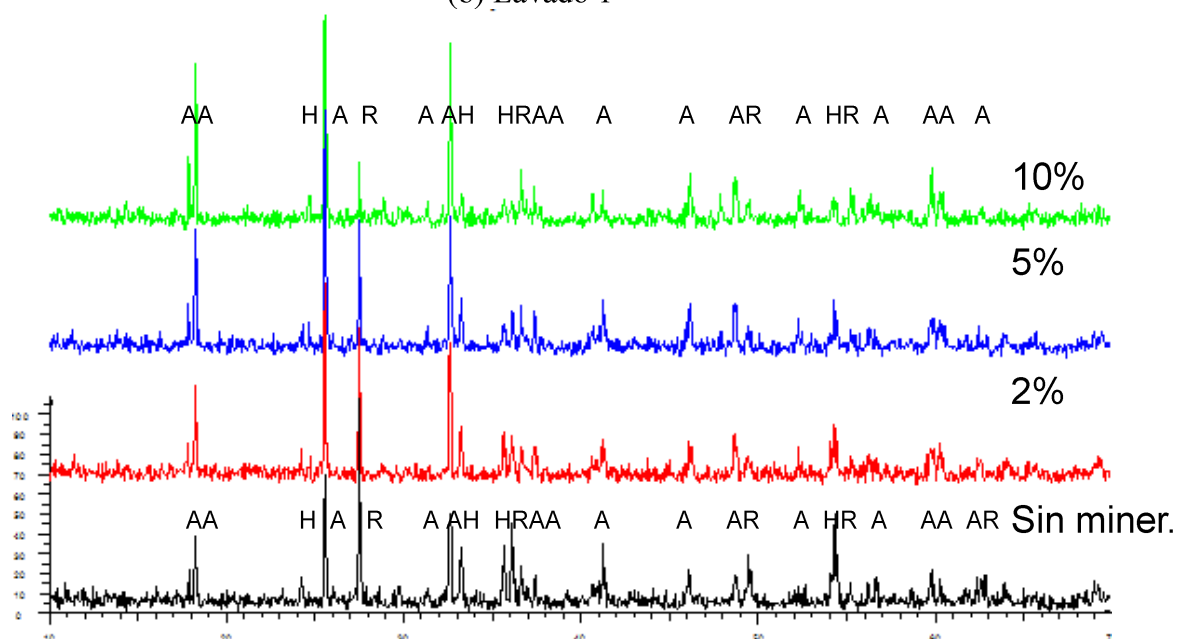


Tabla 5.2.4. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

(a) Sin lavar.

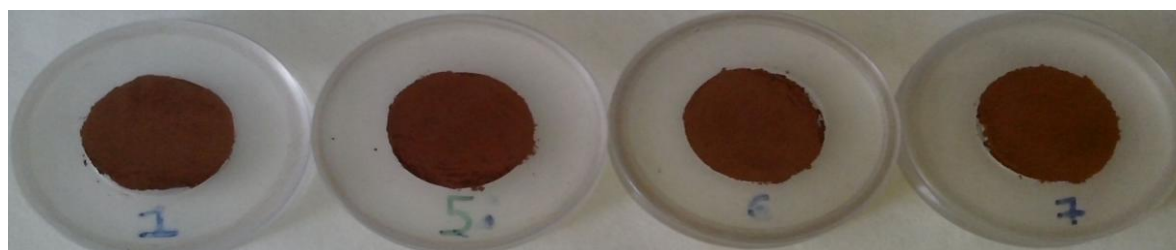
MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	R(f), A(m), H(m)
2% perborato de sodio	A(f), R(f), H(m)
5% perborato de sodio	A(f), R(m), H(d)
10% perborato de sodio	A(f), R(d), H(d)
FASES CRISTALINAS: A-Armalcolita ($\text{MgFe})(\text{Ti}_3\text{Fe})\text{O}_{10}$ R -Rutilo(TiO_2), H -Hematita($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) INTENSIDAD DE PICOS: mf(>80) f(fuerte,50-80),m(medio,20-50),d(débil,10-20), md(<10)	

(b) Lavado 1.

MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	R(f), A(m), H(m)
2% perborato de sodio	A(f), R(f), H(m)
5% perborato de sodio	A(f), R(m), H(d)
10% perborato de sodio	A(f), R(d), H(d)
FASES CRISTALINAS: A-Armalcolita ($\text{MgFe})(\text{Ti}_3\text{Fe})\text{O}_{10}$ R -Rutilo(TiO_2), H -Hematita($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) INTENSIDAD DE PICOS: mf(>80) f(fuerte,50-80),m(medio,20-50),d(débil,10-20), md(<10)	

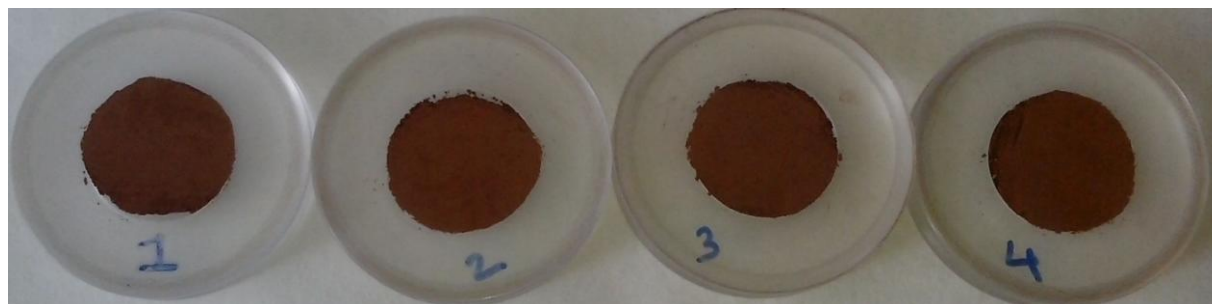
Figura 5.2.13. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

(a) Sin lavar.



Sin mineralizar	2% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
50.97/7.74/11.88	49.64/7.69/11.02	48.65/7.41/12.00	48.89/7.83/11.79

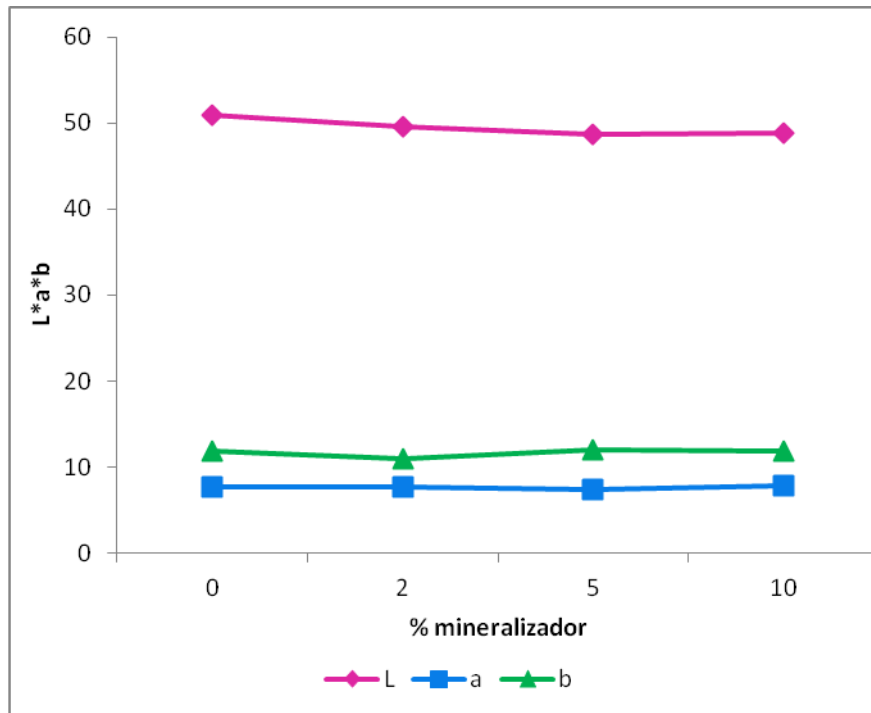
(b) Lavados.



Sin mineralizar	2% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
51.59/8.15/12.93	51.39/7.43/10.06	50.54/7.40/11.79	51.52/7.73/11.22

Figura 5.2.14. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar con el porcentaje de mineralizador.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

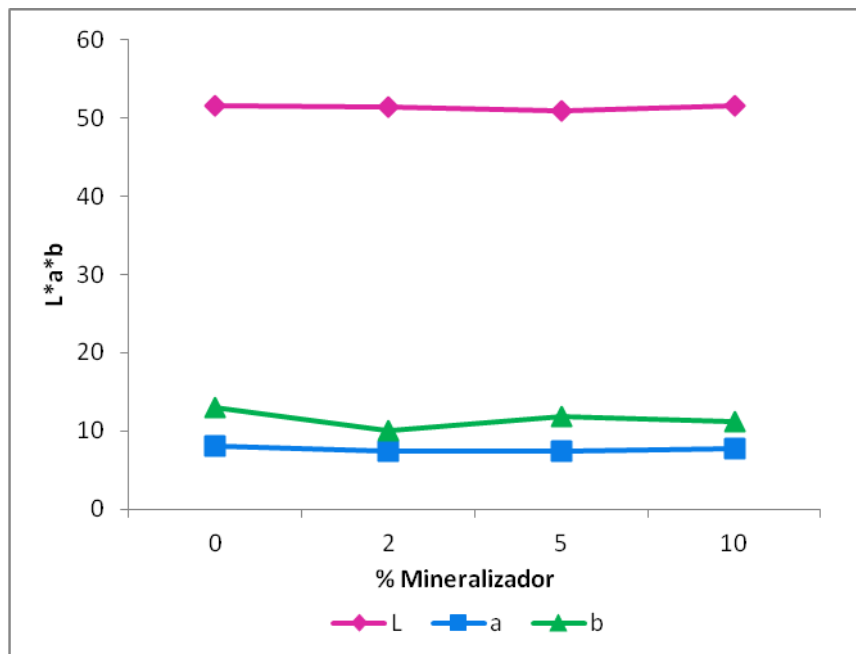
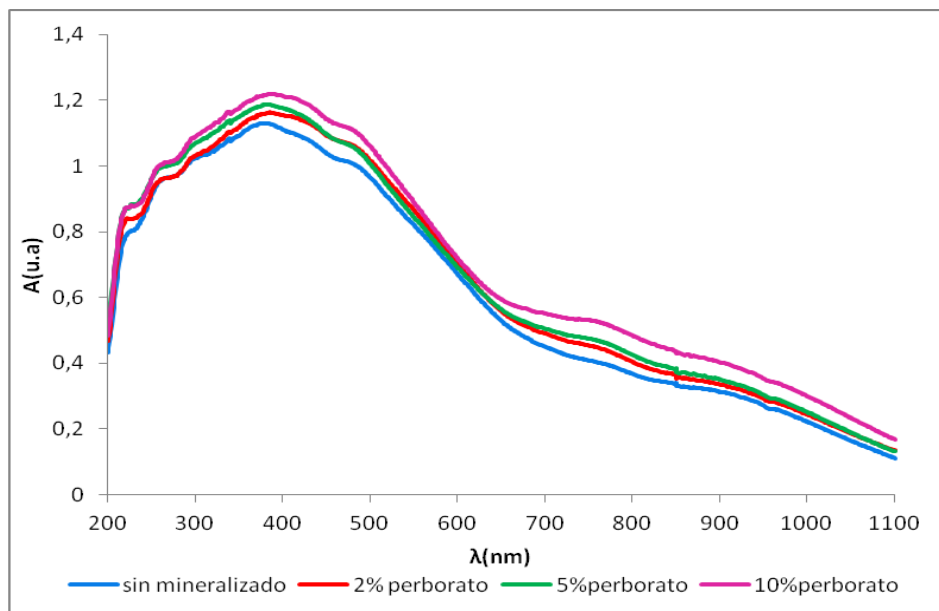


Figura 5.2.15. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar con el porcentaje de mineralizador.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

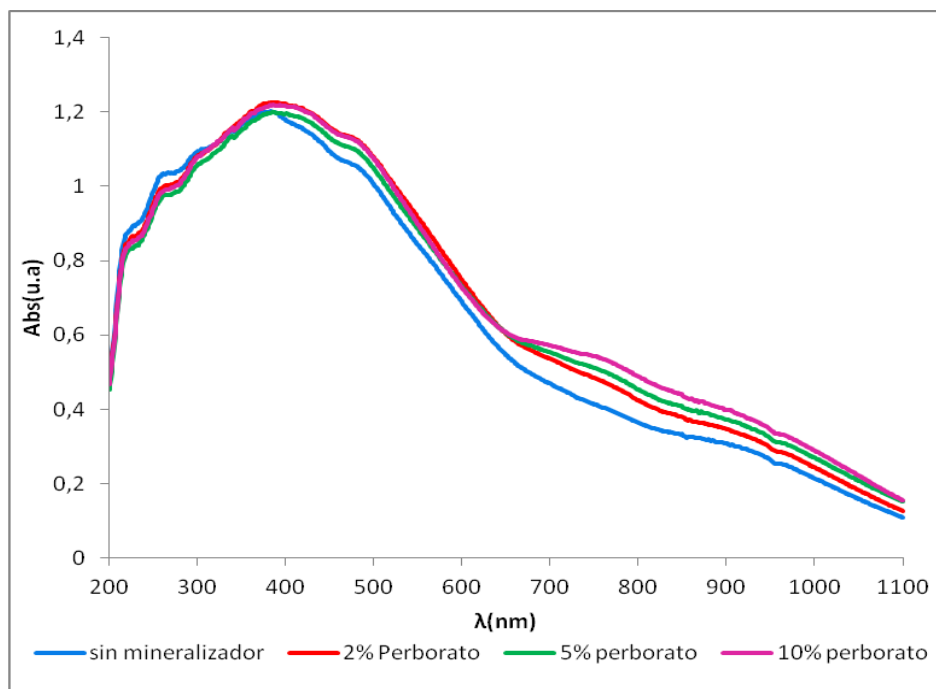


Figura 5.2.16. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. Lavado 1.

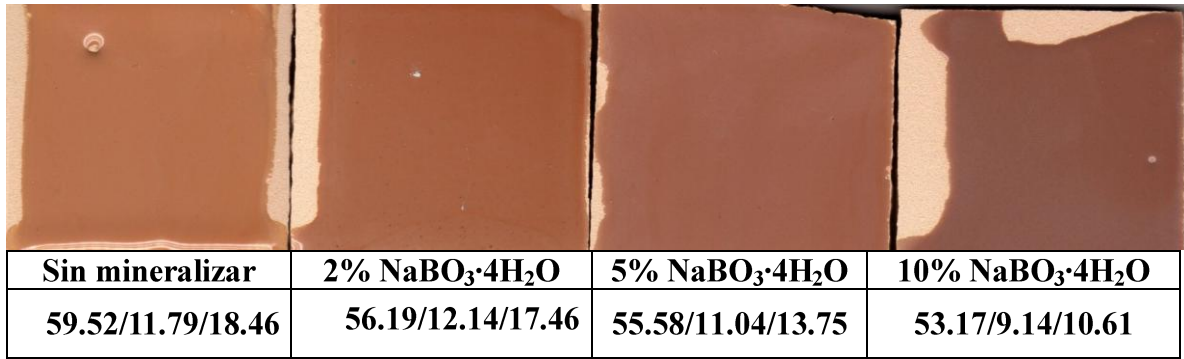
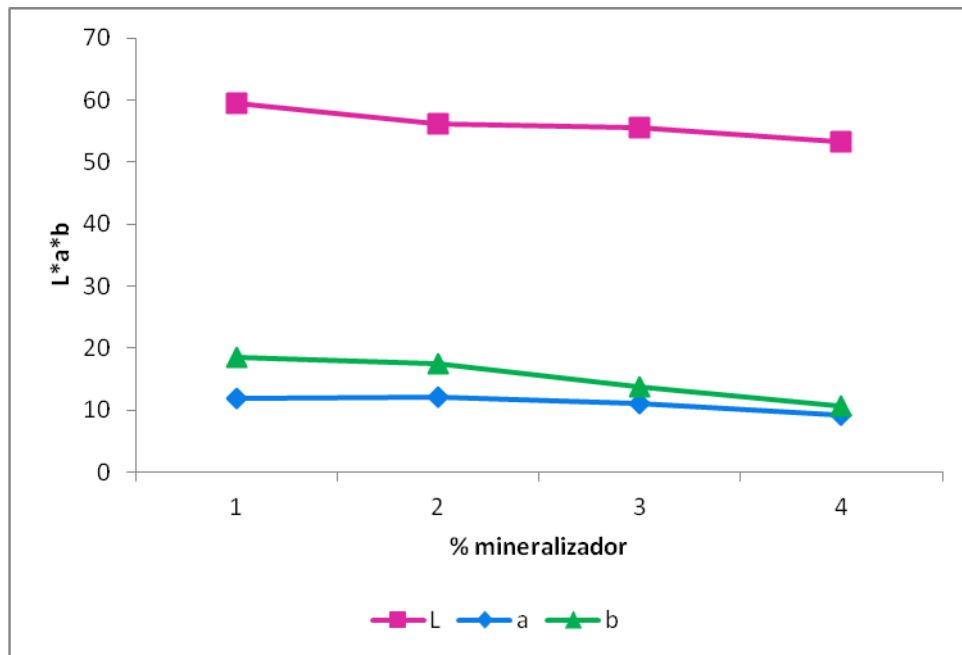


Figura 5.2.17. Evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1 con el porcentaje de mineralizador.



En la Tabla 5.2.5. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 y del Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ con el porcentaje de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Como ya se ha indicado, el Lavado 1 (24 horas en proporción pigmento:agua=1:5) pretende eliminar por lixiviación los materiales solubles emulando al Lavado industrial de un pigmento comercial. Los lixiviados 1 deberían ser tratados en EDAR adecuada a los contaminantes presentes (en este caso Cr en todos los casos y boro para las mineralizadas). Por otro lado el Lavado 2 (24 horas en proporción pigmento Lavado:agua=1:16) evaluaría la lixiviación del pigmento ya puesto en el comercio, libre de los componentes solubilizables. Se trataría del test de lixiviación de evaluación y clasificación de los posibles materiales a la hora de ser depositados como residuo en un vertedero controlado de acuerdo con Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

La lixiviación de boratos de las muestras crece progresivamente con la presencia de mineralizador pero no con el porcentaje de éste (de 0 las no mineralizadas a valores en torno a 44 mg.B/kg en las mineralizadas). El cromo total analizado por colorimetría como dicromato en el lixiviado acidificado, presenta valores similares y por encima de 100 mg/Kg en todos los casos, indicando la poca capacidad de fijación desarrollada por el perborato de sodio a diferencia de lo que se observe con el ácido bórico. La conductividad de los lixiviados aumenta con la concentración de mineralizador de los lixiviados (de 900 a 4200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la muestra 10 %) y en el Lavado 2 descienden en el caso de las muestras mineralizadas (513 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la muestra 10 %), este comportamiento se asocia con las elevadas tasas de lixiviación de sodio en las muestras mineralizadas (450 mg/Kg) en las muestras sin lavar y que descienden con el Lavado 2 de forma drástica (88 mg/Kg). La dureza que se asociaría con el Mg^{2+} lixiviable se mantiene en torno a 100 mg CaCO_3/Kg en los lixiviados Lavado 1 y baja un 25-80 % en el Lavado 2, sobretodo en las muestras con mineralizador.

Figura 5.2.18. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1 con el porcentaje de mineralizador.

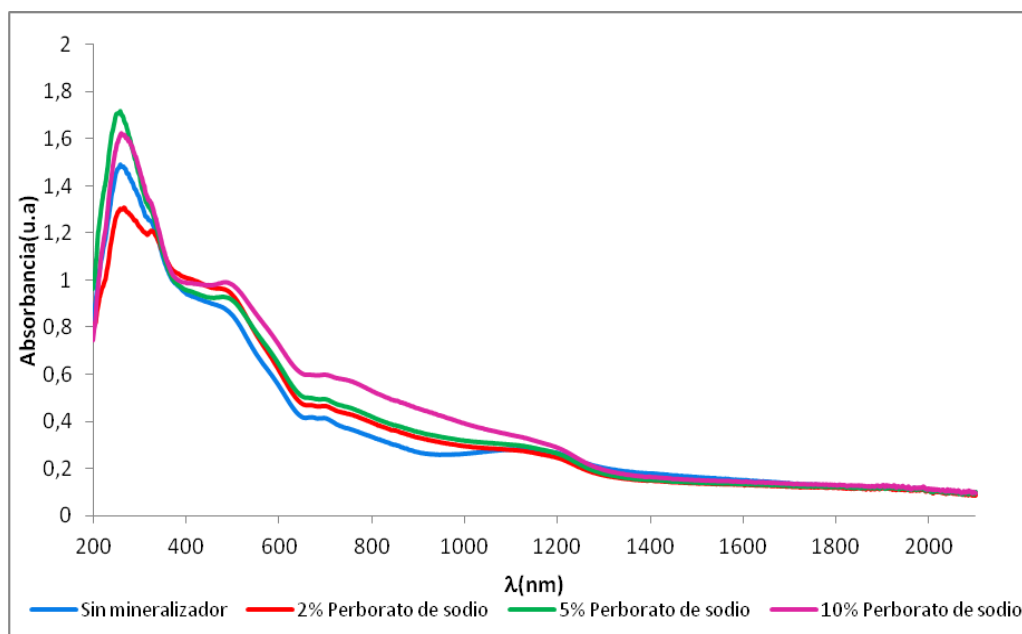


Tabla 5.2.5. Resultados del test de lixiviación en las aguas de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ con el porcentaje de mineralizador.

(a) Lavado 1

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/KgCaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)
sin mineralizador	7.37	906	108	0	0	0	0	0	192
2% perborato de sodio	8.48	1378	90	0	141	0	0	42	134
5% perborato de sodio	8.82	2600	90	0	340	0	0	44	144
10% perborato de sodio	9.02	4200	180	0	450	0	0	44	216

(b) Lavado 2.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/KgCaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Microtox (screening)
sin mineralizador	7.24	878	72	0	0	0	0	0	93.9% inh EC ₅₀ :92221
2% perborato de sodio	7.33	308	36	0	36	0	0	24	8.1% inh
5% perborato de sodio	7.72	159.5	18	0	73	0	0	33	0
10% perborato de sodio	7.31	513	36	0	88	0	0	45	6.7% inh

El test Microtox indica un screening bajo en las muestras mineralizadas, con ninguna muestra superando el 10 %, en oposición con la muestra sin mineralizar, que en todo caso, con EC50 superando 92.000 ppm está muy por encima del límite de toxicidad en el test con *Photobacter phosphoreum* de EC50=3000 ppm, de acuerdo con la Orden Ministerial de caracterización de residuos peligrosos (Orden Ministerial de 13/10/89 sobre Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos que transpone la decisión D84/449/CEE).

En definitiva la utilización de perborato de sodio presenta una actividad mineralizadora moderada con los picos de armalcolita férrica aumentando con la adición de mineralizador pero no alcanzando la formación de fase única mediante la adición del 10 % de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La coloración de las muestras se vuelve más oscura con la introducción del mineralizador (la claridad L^* baja más de seis puntos en los esmaltados del 10 %) y pierde saturación del rojo (a^*) y del amarillo (b^*). La coloración rojo-marrón se asocia con la presencia de Cr^{4+} que en las muestras esmaltadas se detecta mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR con una potente banda centrada en 520 nm. El mantenimiento de tasas significativas de lixiviado de boro en el Lavado 2, así como la poca eficiencia en la fijación del cromo en el Lavado 1 cuestionaría la utilización del mineralizador desde la perspectiva ambiental a pesar de que el test microtox es claramente negativo.

5.2.3.3. FLUORURO DE SODIO NaF.

En la Figura 5.2.19 se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h. sin lavar y Lavados, en la Tabla 5.2.6. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1.

La armalcolita cristaliza con picos de intensidad media en la muestra no mineralizada junto a picos intensos de rutilo y de hematita sin reaccionar, la mineralización aumenta la reactividad del sistema de forma acusada y con el 5 % de adición de NaF la armalcolita aparece como fase única. En ese sentido el efecto del mineralizador muy alta en la reactividad del sistema. Las muestras con Lavado 1 presentan una evolución similar.

En la Figura 5.2.20. se presentan la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de NaF y en la Fig. 5.2.21 se representa la evolución de estos valores con el porcentaje de NaF.

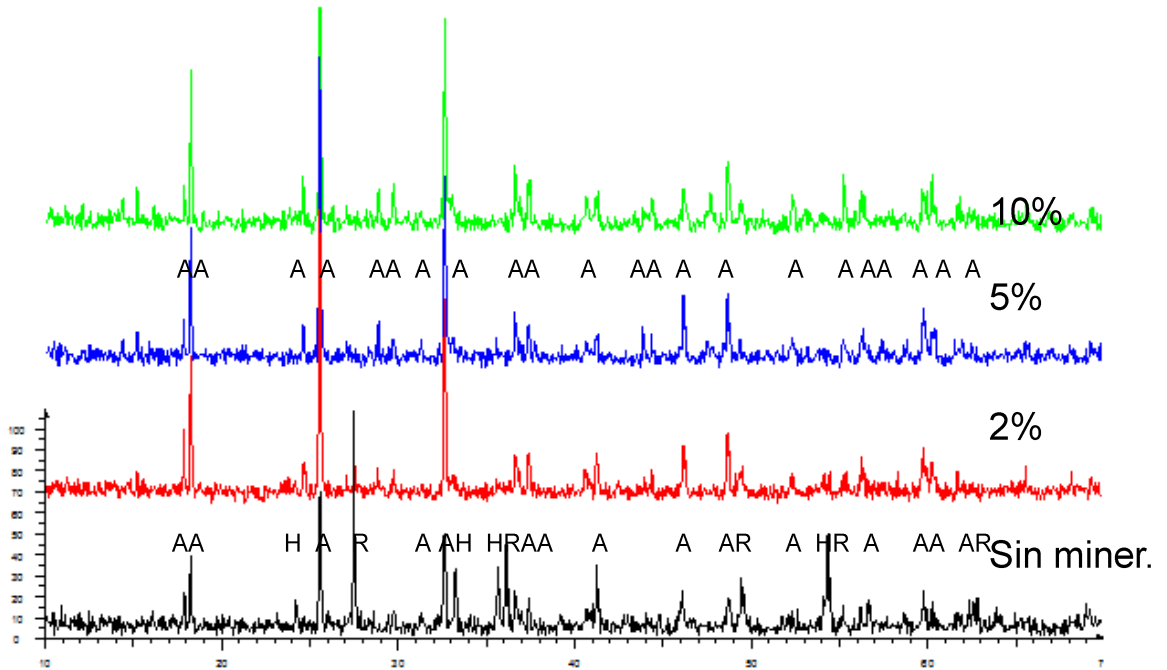
La claridad L^* de las muestras sin lavar disminuye 2 puntos en la muestra 10 % NaF con el consiguiente oscurecimiento de los polvos, perceptible visualmente, con la mineralización, en las muestras Lavado 1 este oscurecimiento también supone una disminución de poco más de 2 puntos en L^* . La saturación del rojo aumenta en las muestras no lavadas con la mineralización (de 7,74 a 9,29 en la muestra 10%) aunque no aumenta tanto en las Lavado 1 (de 8,15 a 9,10 en muestra 10 %). La saturación del amarillo b^* presenta un comportamiento similar aumentando un punto tanto en las muestras sin lavas como en las Lavado . En este sentido, la mineralización con con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mejora ligeramente coloración rojo-marrón de las muestras así como la intensidad del color (muestras más oscuras con L^* inferior).

En la Figura 5.2.21 se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de NaF. Las asignaciones de las bandas UV-Vis-NIR de Fe^{3+} , Cr^{3+} y Cr^{4+} en coordinación octaédrica y las detectadas tanto en los polvos y en las muestras esmaltadas se presentaban en la Tabla 5.2.2. Los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de la armalcolita férrica $(\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{2,8}\text{Fe})(\text{MgFe})\text{O}_{10}$ presentan las mismas bandas observadas con ácido bórico y perborato de sodio (Tabla 5.2.2): la fuerte absorción del ion Fe^{3+} en entorno octaédrico asociada con las transiciones ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}, {}^4\text{E}(\text{G})$ a 450 nm y ${}^6\text{A}_{1g}(\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}(\text{D})$ a 400 nm dominan el espectro de los polvos obtenidos a 1000°C como los de la hematita (Tab. 5.2.2) (19,20).

Los espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas correspondientes a la composición estudiada $(\text{Cr}_{0,2}\text{Ti}_{2,8}\text{Fe})(\text{MgFe})\text{O}_{10}$ se presentan en la Fig. 5.2.25. presentan las mismas bandas que en la mineralización con ácido bórico resumidas en la Tabla 5.2.2.: el espectro se asocia a la presencia de Cr^{4+} en coordinación octaédrica con su banda característica de absorción a 520 nm [17-19].

Figura 5.2.19. DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h. sin lavar. FASES CRISTALINAS: A (Armalcolita (MgFe)(Ti₃Fe)O₁₀), R (Rutilo(TiO₂)), H (Hematita(α-Fe₂O₃)).

(a) Sin lavar



(b) Lavado 1

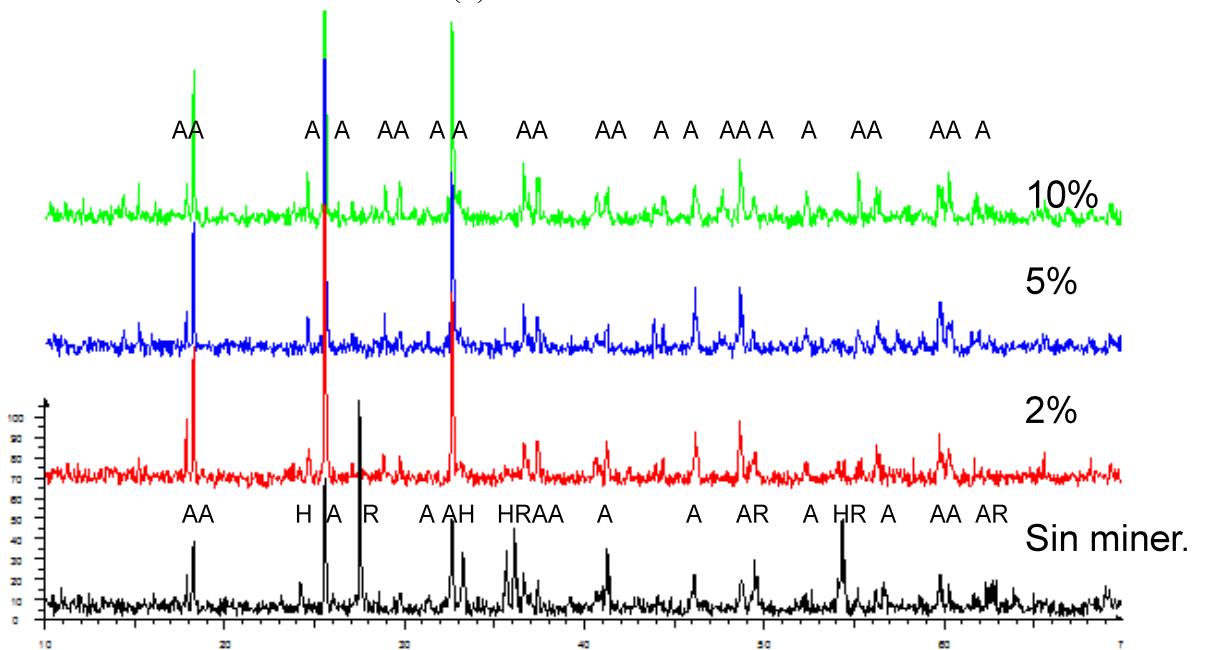


Tabla 5.2.6. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h.

(a) Sin lavar.

MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	R(f), A(m), H(m)
2% NaF	A(f), R(d)
5% NaF	A(f)
10% NaF	A(f)

FASES CRISTALINAS: A-Armalcolita (MgFe)(Ti₃Fe)O₁₀ R-Rutilo(TiO₂), H-Hematita(α-Fe₂O₃)
INTENSIDAD DE PICOS: f(fuerte,50-80), m(medio,20-50), d(débil,10-20), md(<10)

(b) Lavado 1.

MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin mineralizador	R(f), A(m), H(m)
2% NaF	A(f), R(d)
5% NaF	A(f)
10% NaF	A(f)

FASES CRISTALINAS: A-Armalcolita (MgFe)(Ti₃Fe)O₁₀ R-Rutilo(TiO₂), H-Hematita(α-Fe₂O₃)
INTENSIDAD DE PICOS: mf(>80) f(fuerte,50-80), m(medio,20-50), d(débil,10-20), md(<10)

Figura 5.2.20. Imagen y valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h.

(a) Sin lavar.



Sin mineralizar	2% NaF	5% NaF	10% NaF
50.97/7.74/11.88	51.03/8.41/11.08	47.77/9.36/11.79	48.67/9.29/12.57

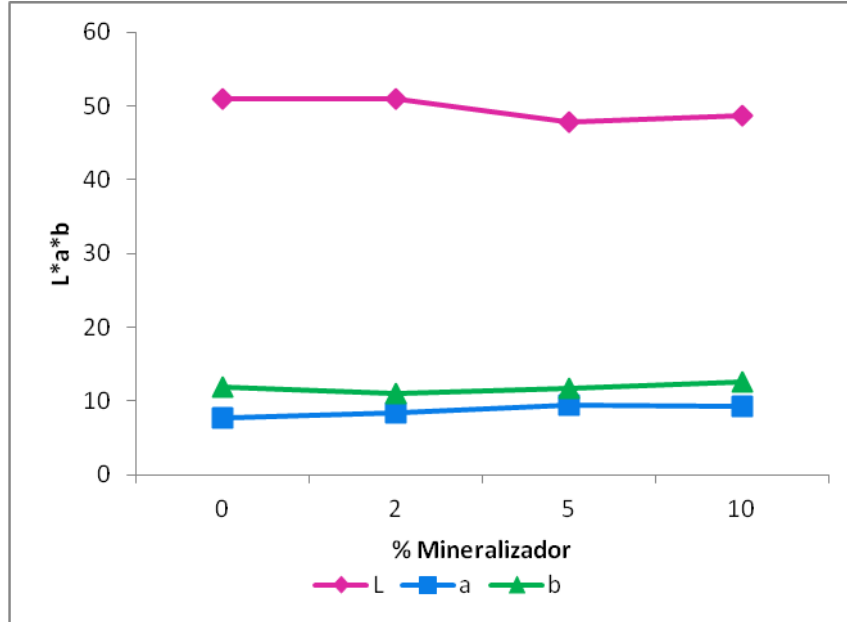
(b) Lavados



Sin mineralizar	2% NaF	5% NaF	10% NaF
51.59/8.15/12.93	52.26/8.69/11.73	51.36/9.53/12.04	50.28/9.10/11.81

Figura 5.2.21. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h sin lavar con el porcentaje de mineralizador.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

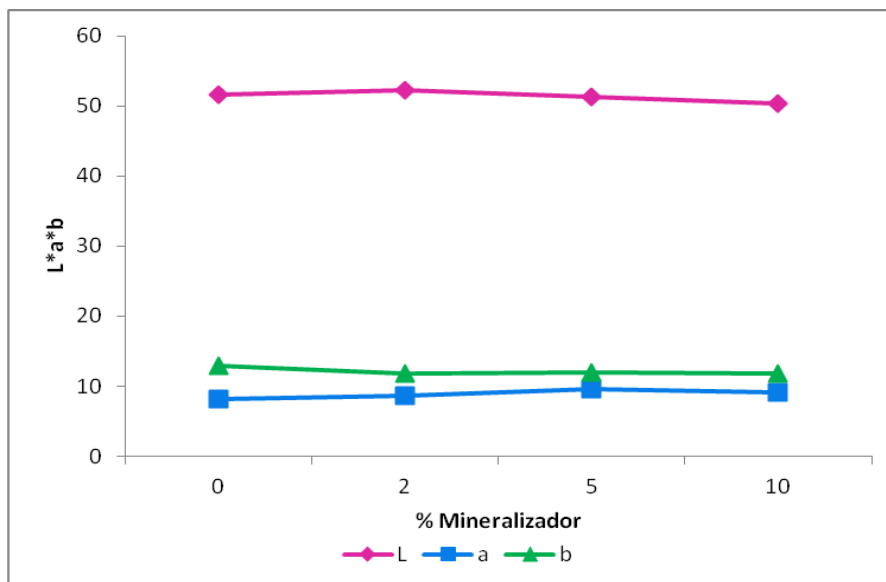
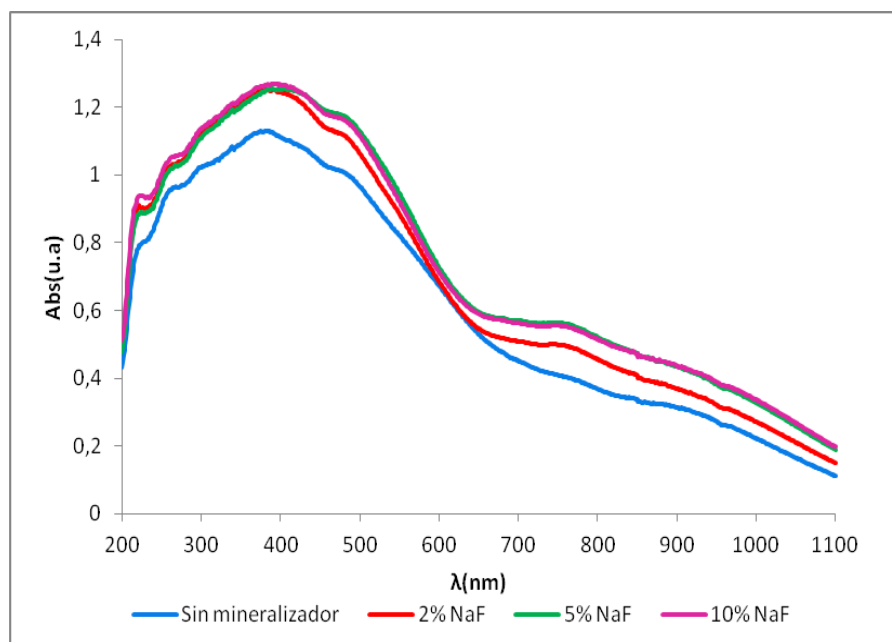


Figura 5.2.22. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h sin lavar con el porcentaje de mineralizador.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

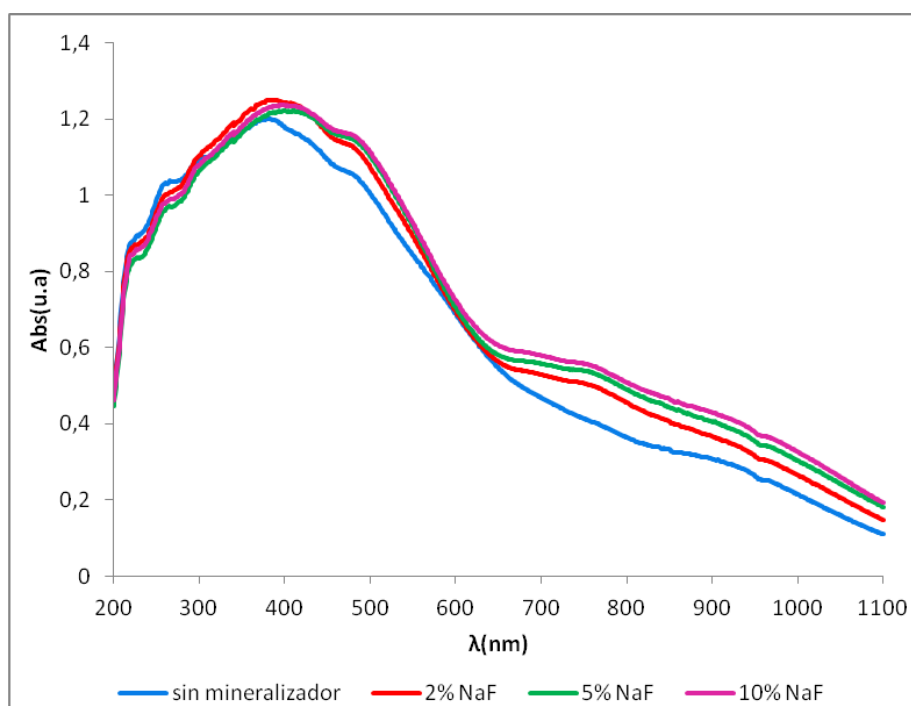


Figura 5.2.23. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a $1000^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1.

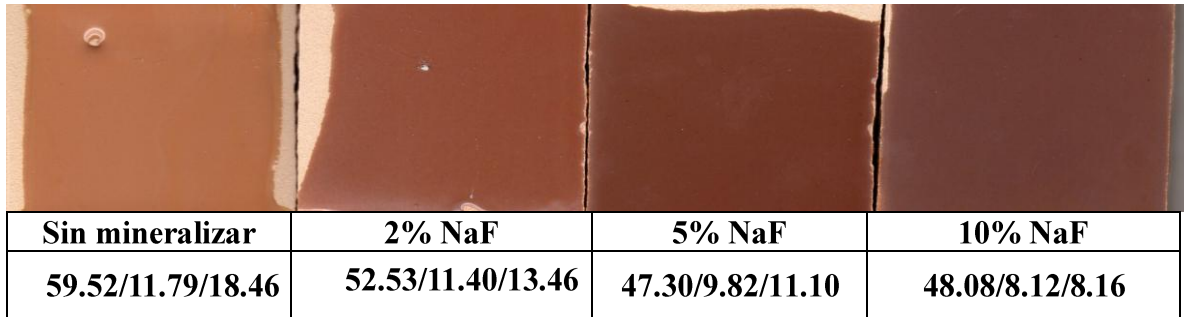
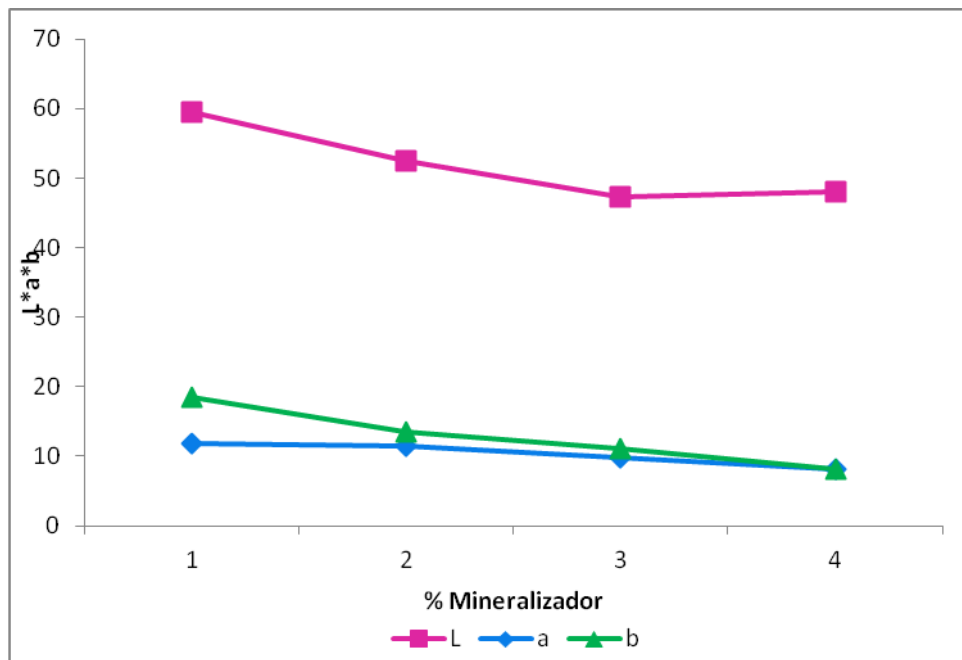


Figura 5.2.24. Evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a $1000^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1 con el porcentaje de mineralizador.



Por otro lado, la absorción de los espectros de las piezas esmaltadas presenta un aumento de intensidad con la adición del mineralizador, evidenciando un efecto potenciador del color por parte de la incorporación de NaF. En efecto, en la Figura 5.2.23. se presenta la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h. Lavado 1 y en la Figura 5.2.24. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H₃BO₃ calcinados a 1000°C/3h Lavado 1 con el porcentaje de NaF. El aumento de la absorción detectado en los espectros se traduce en un incremento notable de la intensidad visual hacia tonos más oscuros de acuerdo con la medida de los parámetros $L^*a^*b^*$: los tres valores $L^*a^*b^*$ disminuyen con la mineralización, la claridad más de 11 puntos (de 59,52 a 48,08 en muestra 10 %) y la saturación del rojo 3 puntos (de 11,79 a 8,12 en muestra 10 %) (Figura 5.2.25)

En la Tabla 5.2.7. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 y del Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF.

Como ya se ha indicado, el Lavado 1 (24 horas en proporción pigmento:agua=1:5) pretende eliminar por lixiviación los materiales solubles emulando al Lavado industrial de un pigmento comercial y el Lavado 2 (24 horas en proporción pigmento Lavado:agua=1:16) evaluaría la lixiviación del pigmento ya puesto en el comercio, libre de los componentes solubilizables. Se trataría del test de lixiviación de evaluación y clasificación de los posibles materiales a la hora de ser depositados como residuo en un vertedero controlado de acuerdo con Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero. La lixiviación de fluoruros de las muestras crece progresivamente con la presencia de mineralizador (de 0 las no mineralizadas a valores en torno a 122,55 mg.F/kg en la muestra 10 % superando con creces el límite para ser admitido en vertedero de no peligrosos de 150 aunque cumple el de peligrosos de 500 mg/Kg de la Tab. 3.1). El cromo analizado por colorimetría como dicromato en el lixiviado acidificado crece progresivamente de forma muy notable con la presencia de mineralizador (de 192 a 6668 mg/Kg en la muestra 10 %) indicando la poca capacidad de fijación desarrollada por el NaF que exagera la lixiviación de cromo, probablemente por acomplejación de Cr³⁺ por fluoruros en presencia de sodio (CrF²⁺, CrF₂⁺ CrF₃ y también Na₃CrF₆ o Na₂CrF₅.H₂O) (21).

Figura 5.2.25. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1 con el porcentaje de mineralizador.

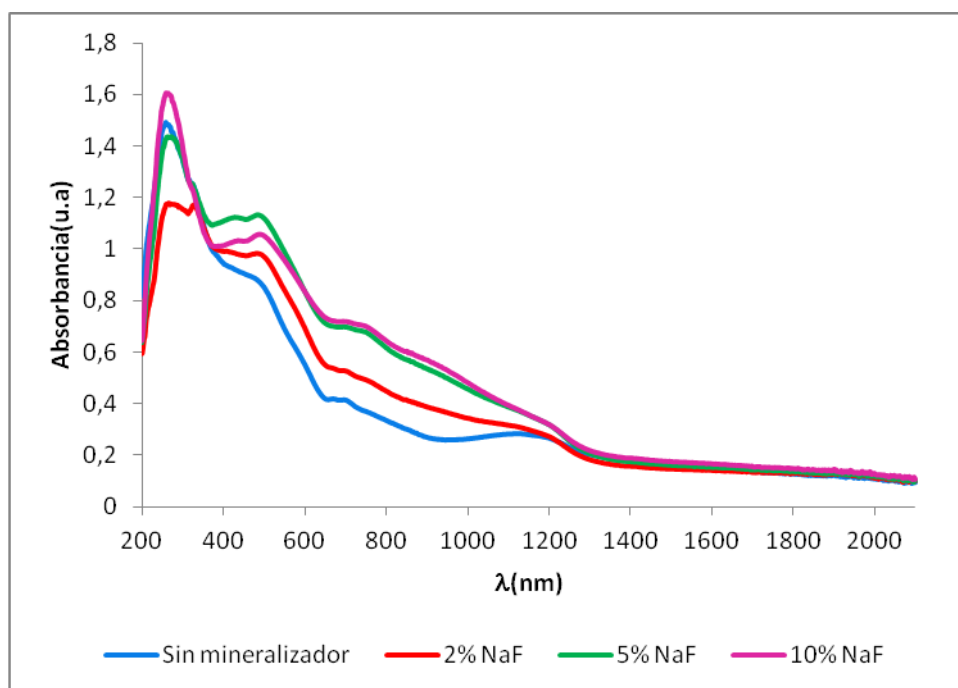


Tabla 5.2.7. Resultados del test de lixiviación en las aguas de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ con el porcentaje de ácido bórico.

(a) Lavado 1

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/KgCaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)
sin mineralizador	7.37	906	108	0	0	0	0	0	192
2% NaF	8.27	766	36	29.45	156	0	0	0	141
5% NaF	8.40	2420	54	92.15	391	0	0	0	5491
10% NaF	9.05	9460	54	122.55	497	0	0	0	6668

(b) Lavado 2.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/KgCaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Microtox (screening)
sin mineralizador	7.24	878	72	0	0	0	0	0	inh 93.94% EC ₅₀ :92221
2% NaF	7.81	88.8	36	8.55	52	0	0	0	18.70% inh
5% NaF	7.61	130.6	18	11.4	88	0	0	0	0
10% NaF	7.72	825	54	31.35	109	0	0	0	31.79% inh EC ₅₀ :61327

La conductividad de los lixiviados aumenta con la concentración de mineralizador (de 900 a 9460 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la muestra 10 %) y en el Lavado 2 descienden en el caso de las muestras mineralizadas (825 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la muestra 10 %), este comportamiento se asocia con las elevadas tasas de lixiviación de sodio en las muestras mineralizadas (497 mg/Kg en muestra 10 %) en las muestras sin lavar y que descienden con el Lavado 2 de forma drástica (109 mg/Kg en muestra 10 %). La dureza que se asociaría con el Mg^{2+} lixiviable se mantiene en torno a 100 mg CaCO_3/Kg en los lixiviados Lavado 1 y baja a la mitad en el Lavado 2 en las muestras con mineralizador. El pH cumple el límite del RD 849/86 en Tab. 3.1.

El test Microtox indica un screening bajo en las muestras mineralizadas, con solo la muestra mineralizada con 10 % de NaF superando el 10 % junto con la muestra sin mineralizar. Sin embargo, los valores EC_{50} medidos superan 61.000 ppm que están muy por encima del límite de toxicidad en el test con *Photobacter phosphoreum* de $\text{EC}_{50}=3000$ ppm, de acuerdo con la Orden Ministerial de caracterización de residuos peligrosos (Orden Ministerial de 13/10/89 sobre Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos que transpone la decisión D84/449/CEE).

En definitiva la utilización de NaF presenta una alta actividad mineralizadora alcanzando la formación de fase única mediante la adición del 5 % de NaF. La coloración de las muestras se vuelve más oscura con la introducción del mineralizador (la claridad L^* baja más de once puntos en los esmaltados del 10 %) y pierde saturación del rojo (a^*) y del amarillo (b^*). La coloración rojo-marrón se asocia con la presencia de Cr^{4+} que en las muestras esmaltadas se detecta mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR con una potente banda centrada en 520 nm. El mantenimiento de tasas significativas de lixiviado de fluoruros en el Lavado 2, así como la movilización del cromo en el Lavado 1 por formación de complejos solubles, no permitiría la utilización del mineralizador desde la perspectiva ambiental a pesar de que el test microtox es claramente negativo.

5.2.3.4. COMPLEJO 2%BaF₂+8%MgF₂

En la Figura 5.2.26 se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h. sin lavar y lavadas, en la Tabla 5.2.8. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1.

La armalcolita cristaliza con picos de intensidad media en la muestra no mineralizada junto a picos intensos de rutilo y de hematita sin reaccionar, la mineralización aumenta la reactividad del sistema de forma moderada y con el 10 % de adición de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ la armalcolita no aparece como fase única, identificándose picos asociados a rutilo residual débiles. En ese sentido el efecto del mineralizador es moderado en la reactividad del sistema. Las muestras con Lavado 1 presentan una evolución similar.

En la Figura 5.2.27. se presentan la imagen y valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de NaF y en la Fig. 5.2.28 se representa la evolución de estos valores con el porcentaje de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂.

La claridad L* de las muestras sin lavar es similar en todas las muestras, pero con el Lavado 1 disminuye 3,5 puntos en la muestra 10 % Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ con el consiguiente oscurecimiento de los polvos. La saturación del rojo aumenta en las muestras no lavadas con la mineralización (de 7,74 a 11,10 en la muestra 10 %) aunque no aumenta en las Lavado 1 (de 8,15 a 8,32 en muestra 10 %). La saturación del amarillo b* presenta un comportamiento similar aumentando u en las muestras sin lavar pero no cen las Lavado . En este sentido, la mineralización con con NaBO₃·4H₂O no mejora la coloración rojo-marrón ni la intensidad del color.

En la Figura 5.2.29 se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂. Las asignaciones de las bandas UV-Vis-NIR de Fe³⁺, Cr³⁺ y Cr⁴⁺ en coordinación octaédrica y las detectadas tanto en los polvos y en las muestras esmaltadas se presentaban en la Tabla 5.2.2. Los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de la armalcolita férrica (Cr_{0,2}Ti_{2,8}Fe)(MgFe)O₁₀ presentan las mismas bandas observadas con NaF y los minealizadores borácicos (Tabla 5.2.2): la fuerte absorción del ion Fe³⁺ en entorno octaédrico asociada con las transiciones ⁶A_{1g}(S) → ⁴A_{1g}, ⁴E(G) a 450 nm y ⁶A_{1g}(S) → ⁴T_{2g}(D) a 400 nm dominan el espectro de los polvos obtenidos a 1000°C como los de la hematita (Tab. 5.2.2) (19,20).

Figura 5.2.26. DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h. FASES CRISTALINAS: A (Armalcolita (MgFe)(Ti₃Fe)O₁₀), R (Rutilo(TiO₂)), H (Hematita(αFe₂O₃)).

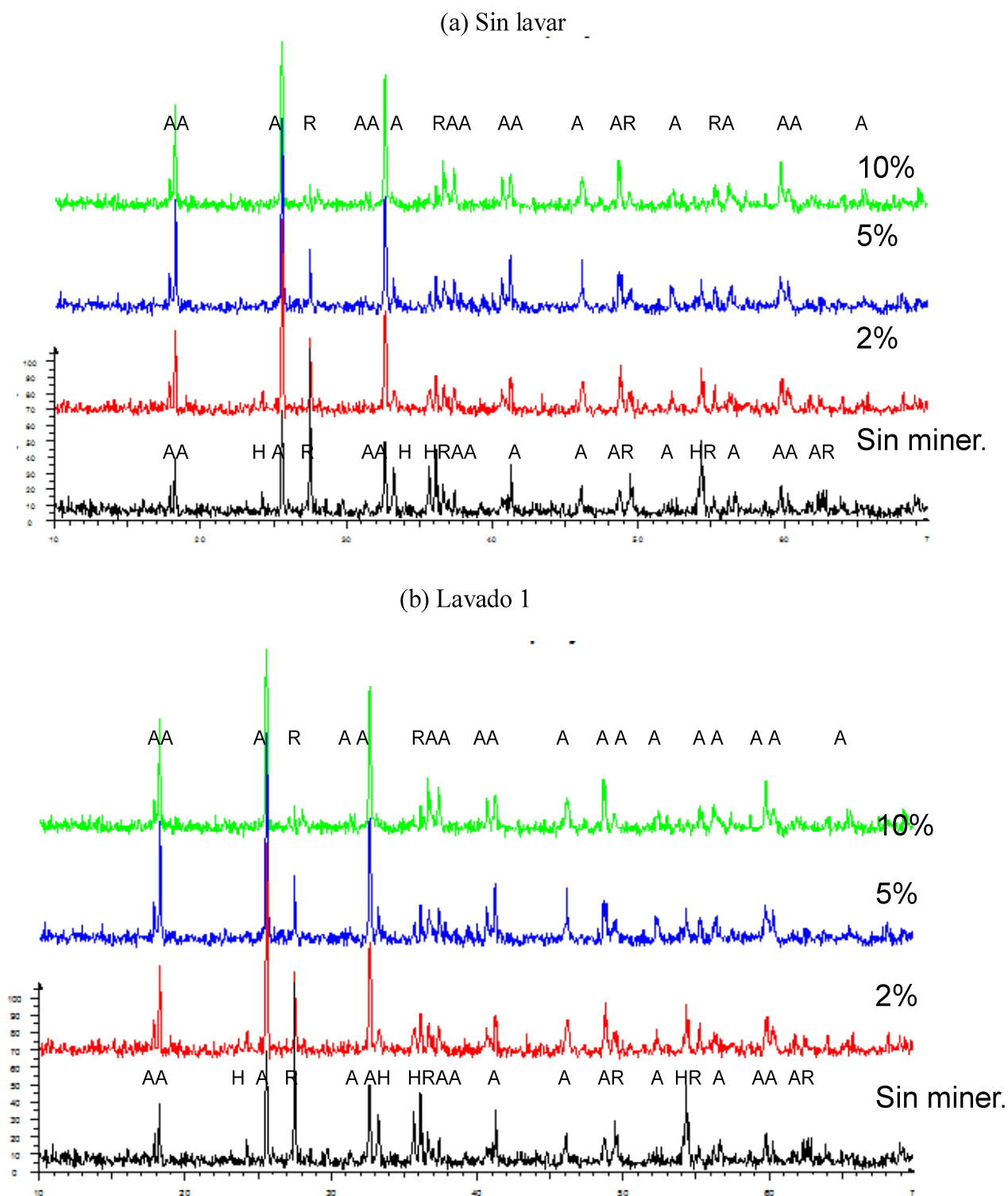


Tabla 5.2.8. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h.

(a) Sin lavar.

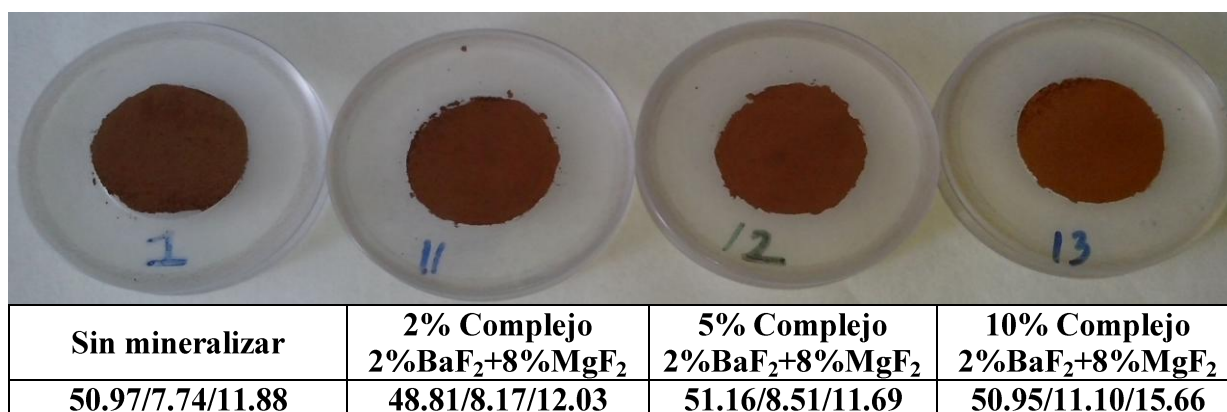
MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin miner.	R(f), A(m), H(m)
2% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	A(f), R(m), H(d)
5% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	A(f), R(m), H(d)
10% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	A(f) R(md), H(md)
FASES CRISTALINAS: A-Armalcolita (MgFe)(Ti ₃ Fe)O ₁₀ R-Rutilo(TiO ₂), H-Hematita(α-Fe ₂ O ₃) INTENSIDAD DE PICOS: mf(>80) f(fuerte,50-80),m(medio,20-50),d(débil,10-20), md(<10)	

(b) Lavado.

MUESTRA	FASE CRISTALINA
sin miner.	R(f), A(m), H(m)
2% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	A(f), R(m), H(d)
5% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	A(f), R(m), H(d)
10% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	A(f) R(md), H(md)
FASES CRISTALINAS: A-Armalcolita (MgFe)(Ti ₃ Fe)O ₁₀ R-Rutilo(TiO ₂), H-Hematita(α-Fe ₂ O ₃) INTENSIDAD DE PICOS: mf(>80) f(fuerte,50-80),m(medio,20-50),d(débil,10-20), md(<10)	

Figura 5.2.27. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinados a $1000^\circ C/3h$.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1

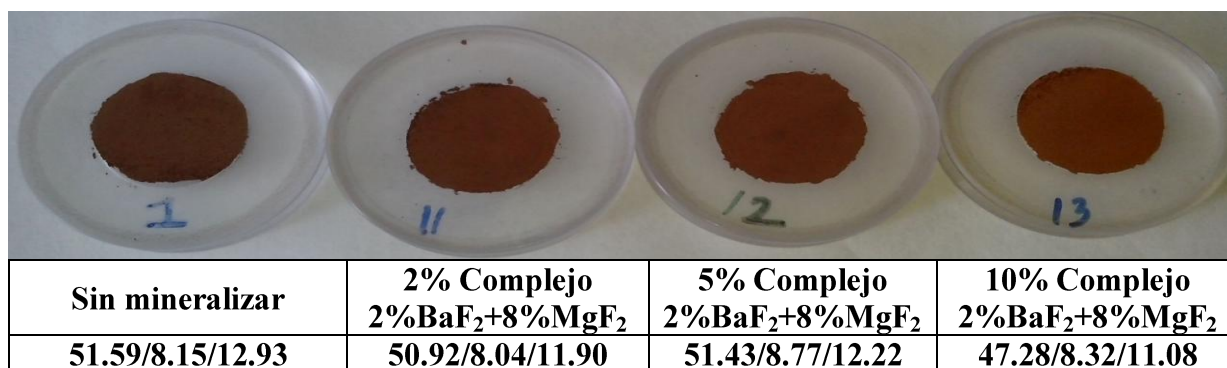
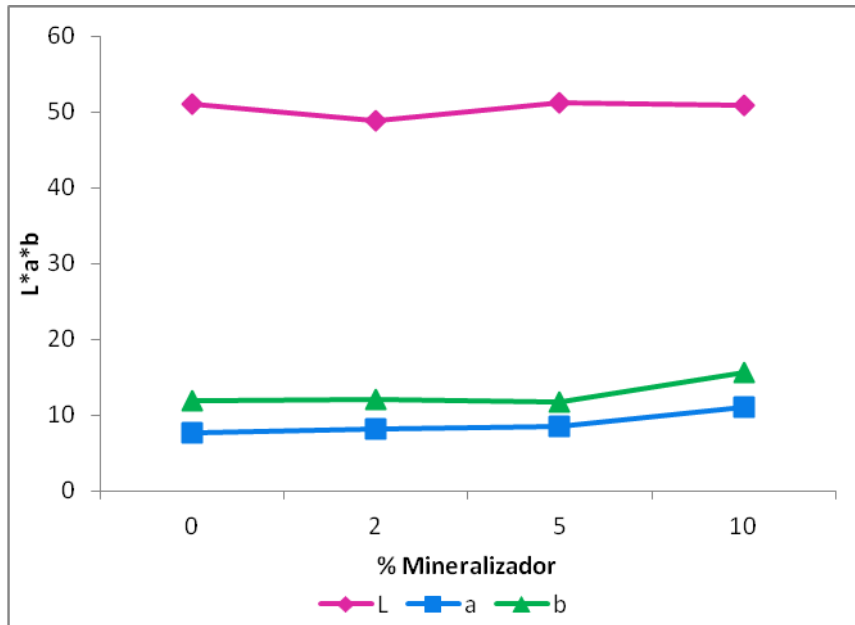


Figura 5.2.28. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h sin lavar con el porcentaje de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

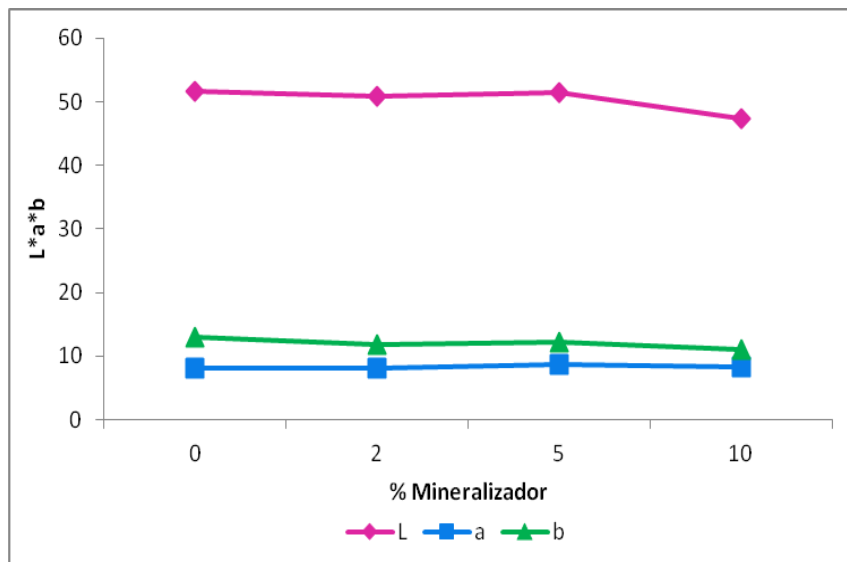
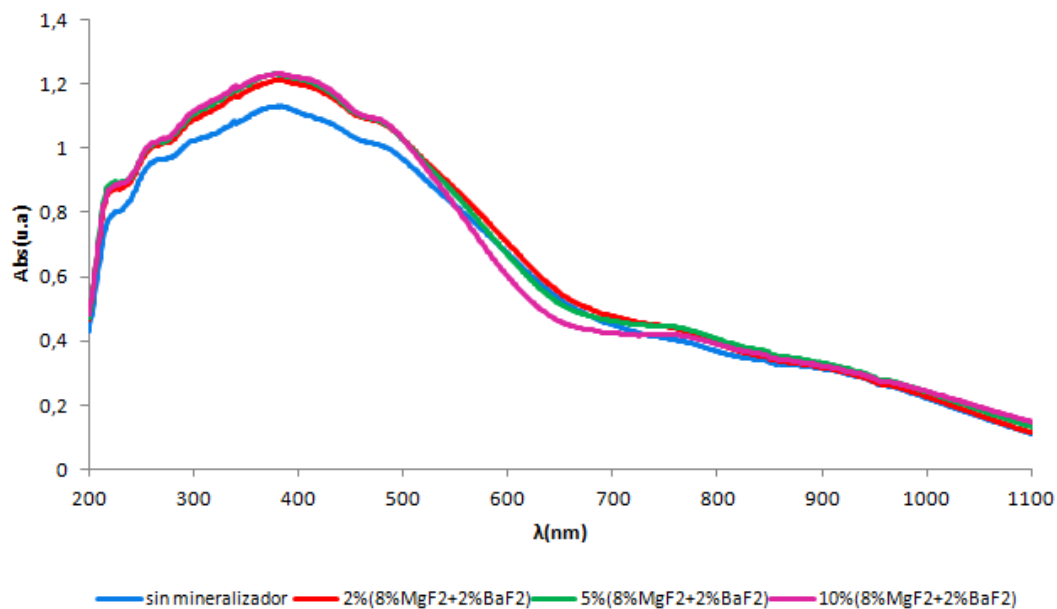


Figura 5.2.29. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinados a $1000^\circ C/3h$ sin lavar con el porcentaje de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

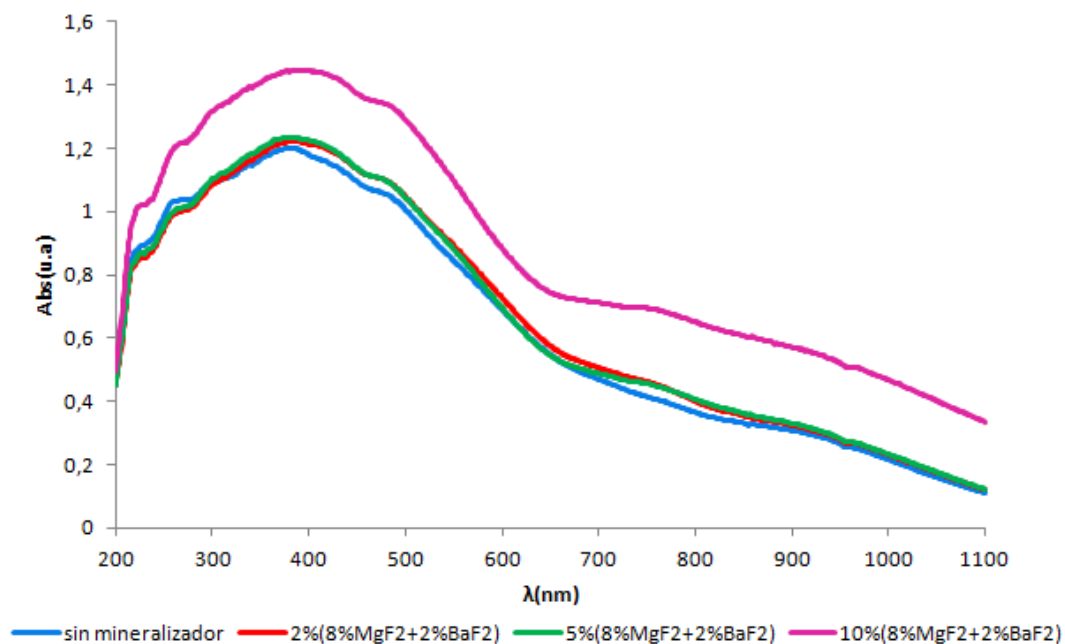

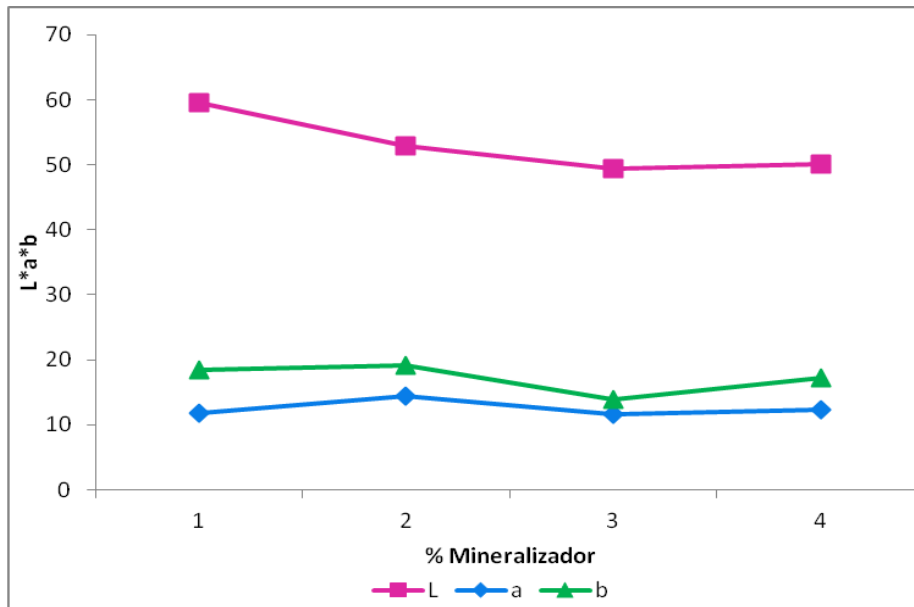


Figura 5.2.30. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinados a $1000^\circ C/3h$. Lavado 1.



Sin mineralizar	2% Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$	5% Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$	10% Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$
59.52/11.79/18.46	52.97/14.48/19.11	49.42/11.64/13.96	50.06/12.38/17.16

Figura 5.2.31. Evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$.



Los espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas correspondientes a la composición estudiada $(Cr_{0,2}Ti_{2,8}Fe)(MgFe)O_{10}$ se presentan en la Fig. 5.2.32. presentan las mismas bandas que en la mineralización con ácido bórico resumidas en la Tabla 5.2.2.: el espectro se asocia a la presencia de Cr^{4+} en coordinación octaédrica con su banda característica de absorción a 520 nm [17-19].

Por otro lado, la absorción de los espectros de las piezas esmaltadas presenta un aumento con la adición del mineralizador, evidenciando un efecto potenciador del color por parte de la incorporación de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂. En efecto, en la Figura 5.2.30. se presenta la imagen y valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h. Lavado 1 y en la Figura 5.2.31. la evolución de los valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h Lavado 1 con el porcentaje de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂. El aumento de la absorción detectado en los espectros se traduce en un incremento notable de la intensidad visual hacia tonos más oscuros de acuerdo con la medida de los parámetros L*a*b*: los tres valores L*a*b* cambian con la mineralización, la claridad más de 9 puntos (de 59,52 a 50,06 en muestra 10 %) y la saturación del rojo aumenta algo más de un punto (de 11,79 a 12,38 en muestra 10 %), la saturación del amarillo baja un punto (de 18,46 a 17,16 en la muestra 10 %) (Figura 5.2.31)

En la Tabla 5.2.9. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 y del Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h con el porcentaje de mineralizador.

Como ya se ha indicado, el Lavado 1 (24 horas en proporción pigmento:agua=1:5) pretende eliminar por lixiviación los materiales solubles emulando al Lavado industrial de un pigmento comercial y el Lavado 2 (24 horas en proporción pigmento Lavado:agua=1:16) evaluaría la lixiviación del pigmento ya puesto en el comercio, libre de los componentes solubilizables. Se trataría del test de lixiviación de evaluación y clasificación de los posibles materiales a la hora de ser depositados como residuo en un vertedero controlado de acuerdo con Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

Figura 5.2.32. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h Lavado 1 con el porcentaje de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ .

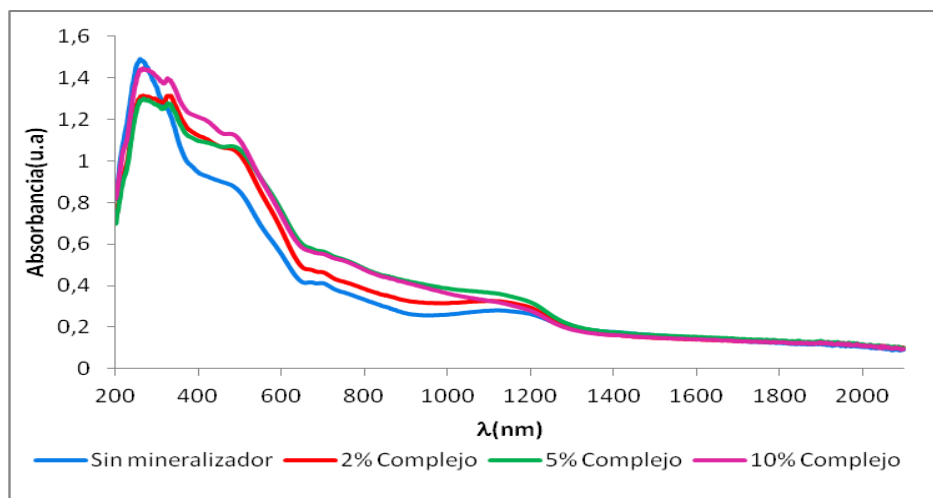


Tabla 5.2.7. Resultados del test de lixiviación en las aguas de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h con el porcentaje de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ .

(a) Lavado 1

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/KgCaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)
Sin mineralizador	7.37	906		0	0	0	0	0	192
2% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	8.88	753		20.9	0	0	0	0	103
5% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	8.69	575		73.15	0	0	0	0	48
10% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	8.42	577		113.05	0	0	0	0	17

(b) Lavado 2.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/KgCaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Microtox (screening)
sin mineralizador	7.24	878	72	0	0	0	0	0	93.94% inh EC ₅₀ :92221
2% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	7.65	82	36	4.75	0	0	0	0	0
5% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	7.47	111.8	36	18.05	0	0	0	0	0
10% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	7.78	221	36	21.85	0	0	0	0	11.02% inh

La lixiviación de fluoruros de las muestras crece progresivamente con la presencia de mineralizador (de 0 las no mineralizadas a valores en torno a 113.05 mg.F/kg en la muestra 10 %). El cromo analizado por colorimetría como dicromato en el lixiviado acidificado disminuye progresivamente de forma muy notable con la presencia de mineralizador (de 192 a 17 mg/Kg en la muestra 10 %) indicando una buena capacidad de fijación del Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ que a diferencia de NaF inhibe la lixiviación de cromo, probablemente por la baja solubilidad de las sales utilizadas (K_{ps} 1.84 10⁻⁶ y 5.16 10⁻¹¹ para BaF₂ y MgF₂ respectivamente) (22). El pH cumple el límite del RD 849/86 en Tab. 3.1.

La conductividad de los lixiviados disminuye con la concentración de mineralizador (de 906 a 577 μS/cm en la muestra 10 %) y en el Lavado 2 descienden en el caso de las muestras mineralizadas (221 μS/cm en la muestra 10 %), este comportamiento se asocia con la baja solubilidad de las sales utilizadas. De hecho, la dureza que se asociaría con el Mg²⁺ lixiviable se mantiene en torno a 36 mgCaCO₃/Kg en los lixiviados Lavado 2 en las muestras con mineralizador frente a valores 72 en la muestra no mineralizada.

El test Microtox indica un screening bajo en las muestras mineralizadas, cumpliendo con límite de toxicidad en el test con *Photobacter phosphoreum* de EC50=3000 ppm, de acuerdo con la Orden Ministerial de caracterización de residuos peligrosos (Orden Ministerial de 13/10/89 sobre Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos que transpone la decisión D84/449/CEE).

En la Figura 5.2.33. se presentan las micrografías SEM de los polvos de la muestras mineralizada con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinada a 1000°C/3h sin lavar con 10 % Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ y en la Figura 5.2.34. el mapa composicional EDX de los polvos de la muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h sin lavar con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂. Los polvos presentan micropartículas elipsoidales de entre 0,5-5 μm, mayores en tamaño a las observadas con mineralizador borácico discutido en 5.2.3.1 y formando agregados abiertos heterogéneos. El mapa de composición presenta una distribución homogénea de los cationes incluidos el Ba y Mg del mineralizador ya que las fases residuales están en baja concentración, a diferencia con lo que se observó con la mineralización con ácido bórico.

Figura 5.2.33. Micrograffias SEM de los polvos de la muestra mineralizada con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinada a $1000^\circ C/3h$ sin lavar con 10 % Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$.

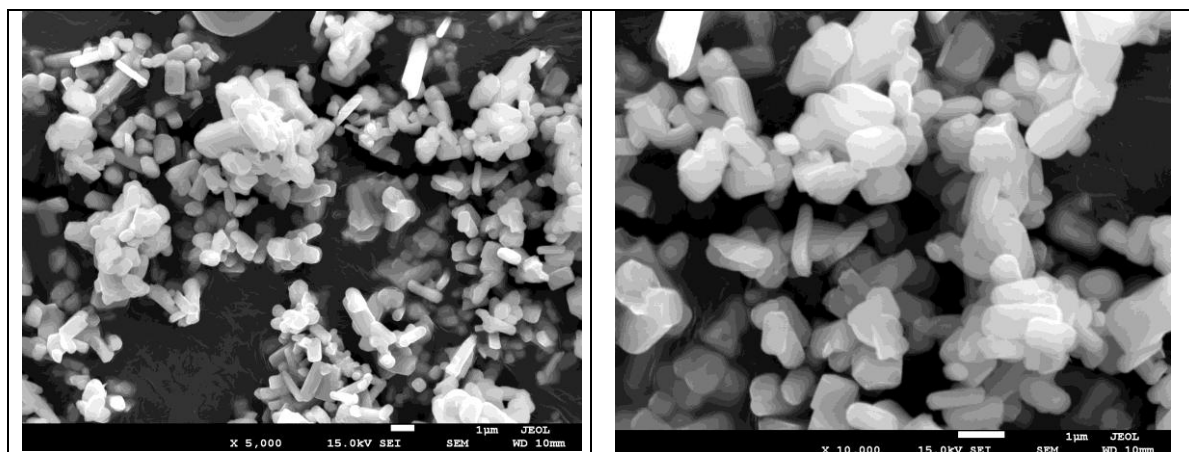
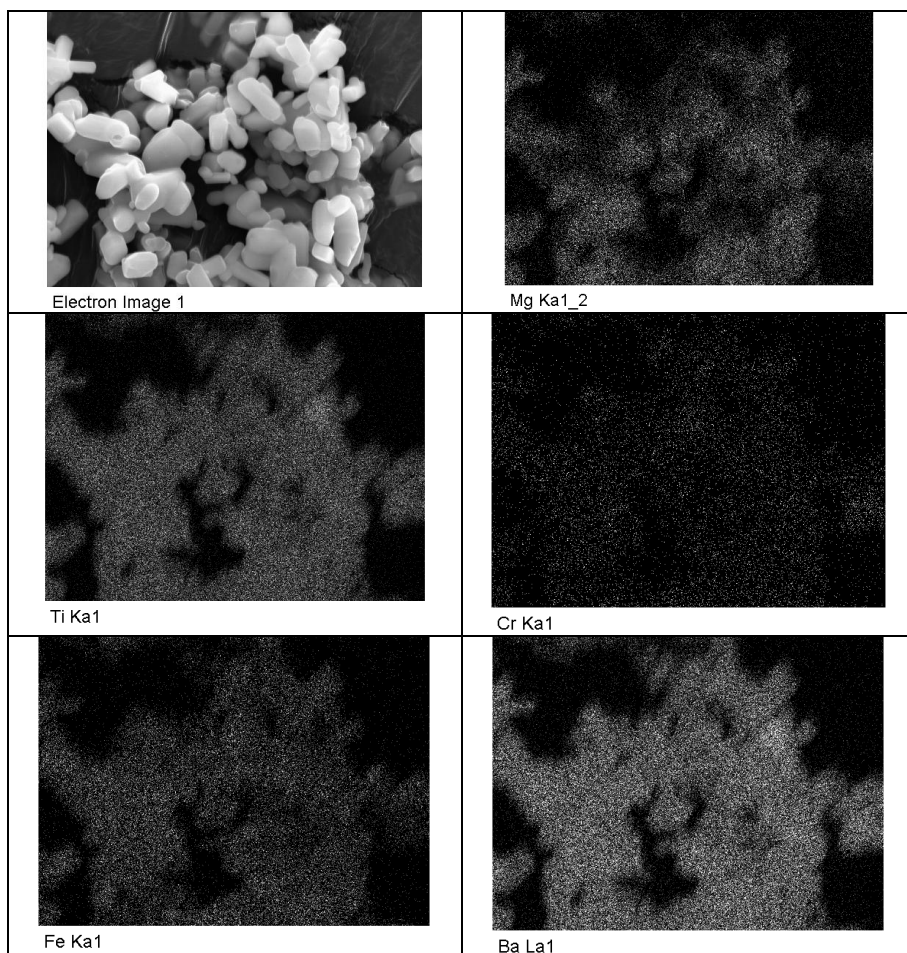


Figura 5.2.11. Mapa composicional EDX de los polvos de la muestra mineralizada con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinada a $1000^\circ C/3h$ sin lavar con 10 % Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$.



En definitiva la utilización de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ presenta una actividad mineralizadora moderada, no observándose la formación de fase única mediante la adición del 10 % de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$. La coloración de las muestras esmaltadas se vuelve más oscura con la introducción del mineralizador (la claridad L^* baja más de 9 puntos en los esmaltados del 10 %) aunque gana saturación del rojo (a^*) y disminuye un punto la del amarillo (b^*). La coloración rojo-marrón se asocia con la presencia de Cr^{4+} que en las muestras esmaltadas se detecta mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR con una potente banda centrada en 520 nm. El mantenimiento de tasas significativas de lixiviado de fluoruros en el Lavado 2 inferiores a 150 mg/Kg, aun siendo menos de la mitad de los medidos con NaF, obligaría a gestionar los residuos como residuo no peligroso desde la perspectiva ambiental, inhibe la lixiviación del cromo en el Lavado 1 con 17 mg/Kg en la muestra 10 % inferiores en Lavado 2 al límite de vertido en vertedero de no peligrosos, por último el test microtox es claramente negativo.

Bibliografía.

1. Ardenson A. T. et al., Armalcolite: A new mineral from the Apollo 11 samples, Proceedings of the Apollo 11 Lunar Science Conference, Vol. 1, pp. 55-63.
2. Lind M.D., Housley R.M., Crystallization studies of lunar igneous rocks: crystal structure of synthetic armalcolite, *Science*, 1972,**175**,4021,521–5233.
3. Smyth J., The crystal chemistry of armalcolites from Apollo 17, Earth and Planetary Science Letters 1974,**24**,262-270, [doi:10.1016/0012-821X\(74\)90104-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(74)90104-6).
4. Pauling L., The principles determining the structure of complex ionic crystals". J. Am. Chem. Soc. 1929,**51**,4, 1010–1026. [doi:10.1021/ja01379a006](https://doi.org/10.1021/ja01379a006).
5. Wechsler B.A., Prewitt C.T. and Papike J. J., Chemistry and structure of lunar and synthetic armalcolite. Earth Planet. Sci. Lett., 1976,**29**,91-103.
6. Yang H., Crystal Chemistry of Cation Order–Disorder in Pseudobrookite-Type $MgTi_2O_5$, Journal of Solid State Chemistry, 1998,**138**,238-242. [doi:10.1006/jssc.1998.7775](https://doi.org/10.1006/jssc.1998.7775)
7. Wechsler B.A., Cation distribution and high-temperature crystalchemistry of armalcolite, American Mineralogist, 1977,**6**, 2,913-920.
8. (a) Gargori C., Cerro S., Llusar M., Monrós G., Ceramic pigments based on armalcolite doped with vanadium by MOD methods, Qualicer 2014, Castellón, 17-18, February 2014. (b) A. Domenech, J. Alarcón, Vanadium-doped zircon and zirconia materials prepared from gel precursors as site-selective electrochemical sensors" Instrumentation Science & Technology, 2003,**31**,121-140
9. Shannon R.D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Cryst., 1976,**A32**,751-767.
10. Gargori C., Galindo R., Llusar M., Cerro S., García A., Monrós G., Chromium-calcium titanate red ceramic pigment, Advances in Science and Technology 2010,**68**, 208-212.
11. Gargori C., Cerro S., Galindo R., García A., Llusar M., Badenes J., Monrós G., New vanadium doped calcium titanate ceramic pigment, Ceramics International 2011,**37**, 3665-70.
12. Gargori C., Cerro S., Galindo R., García A., Llusar M., Badenes J., Monrós G., Ceramic pigments based on chromium and vanadium doped $CaTiO_3$ perovskite obtained by Metal Organic Decomposition (MOD), Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 212,**51**,313-320.
13. (Gargori C., Cerro S., Galindo R., García A., Llusar M., Monrós G., Iron and chromium doped perovskite ($CaMO_3$ M=Ti, Zr) ceramic pigments, effect of mineralizer, Ceramics International. 2012,**38**,4453-460.
14. Karickhoff S. W. and Bailey G. W., Optical absorption spectra of clay minerals, Clays and Clay Minerals, 1973,**21**,59-70.
15. Dondi M., Matteucci F., Cruciani G., Gasparoto G., Tobaldi D.M., Pseudobrookite ceramic pigments: Crystal structural, optical and technological properties, Solid state sciences, 2007, **9**, 362-369.
16. Prim S. R., García A., Galindo R., Cerro S., Llusar M., Folgueras M.V., Monrós G.. Pink ceramic pigment based on chromium doped $M(Al_{2-x}Cr_x)O_4$, M=Mg, Zn, normal spinel, Ceramics International, 2013,**39**,6981-6989.
17. García A., Llusar M., Badenes J., Tena M.A., Monrós G., Encapsulation of hematite in zircon by microemulsion and Sol-Gel methods, J. of Sol-Gel and Tech., 2003,**27**,3,267-276.
18. Matteucci F., Neto C. L., Dondi M., Cruciani G., Baldi G., Boschi A.O., Colour development of red perovskite pigment $Y(Al,Cr)O_3$ in various ceramic applications, Advances in Applied Ceramics, 2006,**105**(2),99-106.
19. Monrós G., Pinto H., Badenes J., Llusar M., Tena M.A., Chromium (IV) stabilisation in new ceramic matrices by coprecipitation method: application as ceramic pigments, Z. Anorg. Allg. Chem. 2005,**631**,2131-2135.

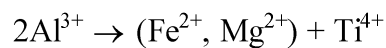
Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón: seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de pigmentos cerámicos.

20. Gargori C., Cerro S., Fas N., Llusar M., Monrós G., Red-brown ceramic pigments based on chromium doped ferrian armalcolite, effect of mineralizers, *Ceramics International*, 43, 7(2017) 5490–5497
21. Kauffman G. B., Anion Exchange studies of fluoride complexes, Ph. Thesis, University of Florida 1956, p.7 (<http://ufdcimages.uflib.ufl.edu/UF/00/09/16/30/00001/Binder1.pdf>).
22. Hagenmuller P. ed., *Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics*, Academic Press, Orlando, 1985.

5.3. AMARILLO: GEIKIELITA DOPADA CON NÍQUEL.

La geikielita (MgTiO_3) pertenece al grupo de la ilmenita (FeTiO_3) (trigonal, Grupo Puntual 3, Grupo Espacial R3). En la literatura se conoce bien la estabilidad y cristalización de la fase Co-ilmenita (CoTiO_3) como pigmento cerámico (1). La geikielita forma disoluciones sólidas con la ilmenita (FeTiO_3) y con la pirofanita (MnTiO_3) que son los miembros finales de las disoluciones sólidas por sustitución de hierro (II) y manganeso (II) por magnesio. Relacionados con este sistema, los compuestos Mg_2TiO_4 con estructura espinela y MgTi_2O_5 con estructura pseudobrookita se consideran en la literatura como estructuras estabilizadas por entropía: su relativamente alta entropía se asocia con la mezcla en posiciones cristalográficas específicas de diferentes cationes (2).

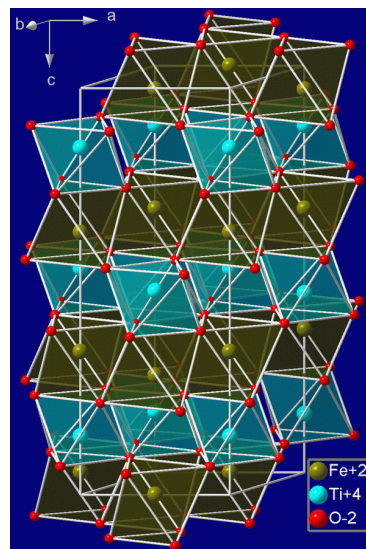
La ilmenita es isoestructural con el corindón cuyos cationes son substituidos de acuerdo con el mecanismo:



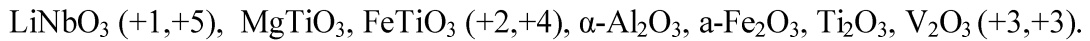
Estos cationes se disponen de forma ordenada de modo que los octaedros de una capa están ocupados por los divalentes Mg o Fe según el caso y la capa sucesiva por Ti. De esta manera que dos octaedros contiguos pertenecientes a dos capas adyacentes están ocupados uno por un divalente y el otro por Ti^{4+} resultando una valencia media de +3 similar a la del corindón (Figura 5.3.1).

Figura 5.3.1. Estructura ilmenita (FeTiO_4)

<https://en.wikipedia.org/wiki/Ilmenite>



La especialización de los sitios octaédricos, mitad ocupados por divalente y mitad por Ti^{4+} , determina la pérdida del plano de deslizamiento c y el grupo espacial R-3c del corindón se queda en R-3. Hay varios compuestos isoestructurales con la ilmenita de valencia diversa (en parentesis) tales como:



En estos compuestos el tamaño de los iones A y B es similar, de manera que ambos ocupan los huecos octaédricos de un empaquetamiento HCP. Pero si A es demasiado grande para acomodarse en el entorno octaédrico, se forma otra estructura, la perovskita de igual estequiometría ABO_3 .

A.S. Bhalla et al. estudian la formación y estabilidad de ilmenitas ABO_3 observando que depende de la diferencia de electronegatividad, de un factor de tolerancia de tamaños y del factor octaedro (3). En 1920 Goldschmidt (4) propuso el factor de tolerancia para perovskitas ABO_3 $t=(R_A+R_O)/2^{1/2}(R_B+R_O)$ siendo R_A , R_B y R_O los radios iónicos de A, B y O. Este factor describe la discordancia de tamaño entre los iones en las posiciones A y B de la perovskita. De la misma manera se ha propuesto un factor de tolerancia para ilmenitas:

$$t = (t_1 + t_2 + t_3)/3 \\ = \frac{1}{3} \left(\frac{(\sqrt{2} + 1)R_{O^{2-}} + R_B}{R_{O^{2-}} + R_A} + \frac{\sqrt{2}R_{O^{2-}}}{R_{O^{2-}} + R_B} \right) > 0.8$$

Este factor es condición necesaria pero no suficiente para la estabilidad de las ilmenitas, además es necesario que la diferencia de electronegatividad sea superior a 1,465 y que el factor octaedro (que en general en el límite para que un catión C quepa en un octaedro de aniones A es $R_C/R_A=0,414$) es para la ilmenita de 0,48.

Jian-Lei Wang et al. prepararon un nanopigmento amarillo de Ni-ilmenita ($NiTiO_3$) por pirolisis de un precursor polimérico a partir de la polimerización in situ de sales metálicas y y ácido acrílico. Se obtienen nanopartículas esféricas de $NiTiO_3$ a partir de 600°C, con tamaños medios de 30 nm a 600°C y de 60 nm a 800°C. Los espectros UV-Vis-NIR indican una banda

de alta reflectividad a 580 nm que se asocia con el color amarillo brillante del pigmento. Asimismo la reflexión promedio del pigmento en el intervalo NIR obtenido a 600°C es del 62,1 % y a 800°C del 58,8 % por lo que pueden ser interesantes “pigmentos refrigerantes” para recubrimientos de edificios (5).

El dopado de la ilmenita geikielita $MgTiO_3$ con níquel se propone, de acuerdo con los estudios previos, para el desarrollo del pigmento base amarillo tal y como se desprende de recientes trabajos (6,7). La incorporación de Ni^{2+} (de radio iónico 0.83 Å en coordinación VI) en la estructura de la geikielita, substituyendo a Mg^{2+} (0.86 Å en coordinación VI), no cambia de forma significativa ni en tamaño, ni en diferencia de electronegatividad con el ion oxígeno ni tampoco el factor octaedro pero relaja el campo cristalino sobre catión desplazando las bandas de absorción hacia el rojo (menos energía) y refleja en el amarillo en lugar del verde habitual para Ni^{2+} en coordinación octaédrica.

5.2.1. SÍNTESIS DE $(Mg_{0,5}Ni_{0,5})TiO_3$ a 1000°C (3h).

Se prepararon 30 g de material final de estequiometría $(Mg_{0,5}Ni_{0,5})TiO_3$ (sin contar el mineralizador) por el método cerámico a partir de los precursores:

- NiO Óxido de Ni (99% Panreac S.A)
- $MgCO_3$ Carbonato de Magnesio (99% Panreac S.A)
- Anatasa TiO_2 (99% Panreac S.A)

En el método cerámico los precursores dosificados según estequiometría son homogeneizados en un molino de bolas en medio acetona durante 20 minutos a 200 rpm. Las muestras se dejan evaporar el aire a temperatura ambiente para la evaporación de la acetona y obtención de los polvos de partida homogeneizados. Estos polvos se calcinaron a 1000°C durante 3 horas en horno eléctrico.

Se prepararon muestras sin mineralizar y muestras con adición al 2, 5 y 10 % de los siguientes mineralizadores:

- H_3BO_3
- perborato de sodio tetrahidrato ($NaBO_3 \cdot 4H_2O$, 98%)

- NaF
- Mezcla 2%BaF₂+8%MgF₂,

5.3.2. CARACTERIZACIÓN.

Las muestras calcinadas se caracterizaron con las siguientes técnicas:

a) DRX (Difracción de Rayos X) realizada en un difractómetro Siemens D5000 con radiación Cu K_α en el intervalo 20°-70° 2θ con velocidad de barrido de 0.05 °2θ/s, con 10 s por etapa de detección y a 40 kV y 20 mA.

b) Plaquetas cerámicas esmaltadas y coloreadas al 5% en peso de pigmento, mediante una fritada de bicocción libre de plomo, cuya composición queda dentro del sistema CaO-ZnO-SiO₂ que madura a 1.050°C. Tanto los polvos como las muestras esmaltadas se evaluaron colorimétricamente mediante los parámetros CIE L*a*b* utilizando iluminante C. En este método L* mide la claridad (100=blanco, 0=negro) y a* y b* miden el croma (-a*=verde, +a*=rojo, -b*=azul, +b*=amarillo) (8).

c) Espectroscopia UV-Vis-NIR de los polvos y de las muestras esmaltadas descritas anteriormente, medidas en un equipo Jasco V670 mediante la técnica de reflectancia difusa.

d) Microscopia electrónica de barrido SEM, en un microscopio electrónico LEO-440i., dotado con un detector de energías dispersivas de rayos-X (EDX).

Además se realizó un estudio de lixiviación de las muestras con dos tratamientos:

a) Lavado 1: en agitación durante 24 h en proporción pigmento:agua 1:5, se lavaron 20 g de pigmento, se filtró y guardó el agua para análisis posterior. El pigmento lavado se secó en estufa a 110°C.

b) Lavado 2: en agitación durante 24 h en proporción pigmento:agua 1:16, se lavaron 10 g de pigmento Lavado 1, se filtró y guardó el agua para análisis posterior. El pigmento lavado se secó en estufa a 110°C.

En las aguas de lavado se mide: pH, conductividad, dureza, Na, K, nitratos, B, F y estudio microtox.

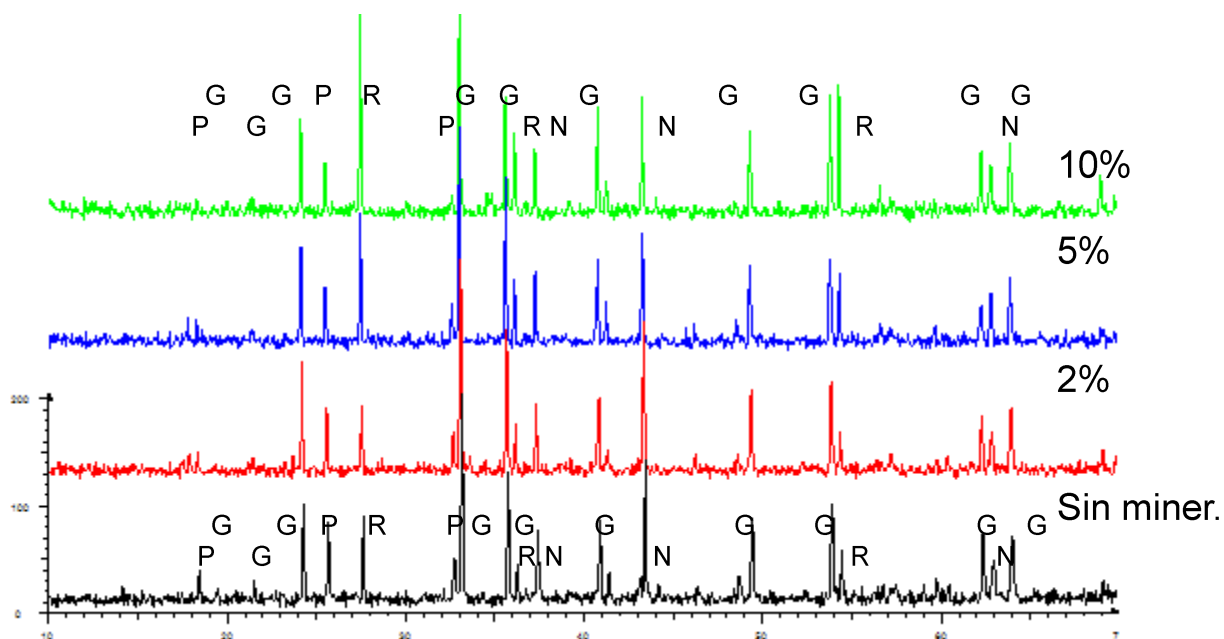
5.3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.2.3.1. ÁCIDO BÓRICO.

En la Figura 5.3.2. se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$. sin lavar y Lavado 1, en la Tabla 5.3.1. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$. sin lavar y Lavado 1. La ilemenita geikielita aparece como la fase mayoritaria en todas las muestras que presentan siempre fases residuales de N(NiO), R (Rutilo, TiO_2) y P(Pseudobrookita, $MgTi_2O_5$) que moderan la intensidad de los picos de difracción con el aumento de la concentración del mineralizador indicando que la eficacia sobre la reactividad del ácido bórico debe ser calificada de baja. Como en las muestras sin lavar la ilemenita geikielita aparece como la fase mayoritaria pero con fases residuales de N(NiO), R (Rutilo, TiO_2) y P(Pseudobrookita, $MgTi_2O_5$) que mantienen la intensidad de los picos de difracción con el aumento de la concentración del mineralizador, incluso la intensidad de rutilo aumenta en la muestra mineralizada con el 10% de ácido bórico. El efecto positivo sobre la reactividad del sistema del ácido bórico es menos claro en estas muestras lavadas.

En la Figura 5.3.3. se presentan la magen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$. sin lavar y Lavado 1, en la Figura 5.3.4. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ sin lavar y Lavado 1, con el porcentaje de ácido bórico. Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas presentan valores muy similares a los de la muestra sin mineralizar con un ligero aumento del rendimiento colorimétrico (2 puntos de L^*), ligeros aumentos del tono amarillo b^* y disminuciones del verde a^* lo que está de acuerdo con el ligero aumento de la reactividad mostrada en los difractogramas de rayos x de las muestras mineralizadas. Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas presentan un comportamiento similar en las muestras Lavado 1 con un ligero aumento del rendimiento colorimétrico en la muestra mineralizada con el 10 % de ácido bórico (1 puntos de L^*), ligeros aumentos del tono amarillo b^* y valores muy similares del verde a^* .

Figura 5.3.2. DRX de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$. (a) Sin lavar.



(b) Lavado 1

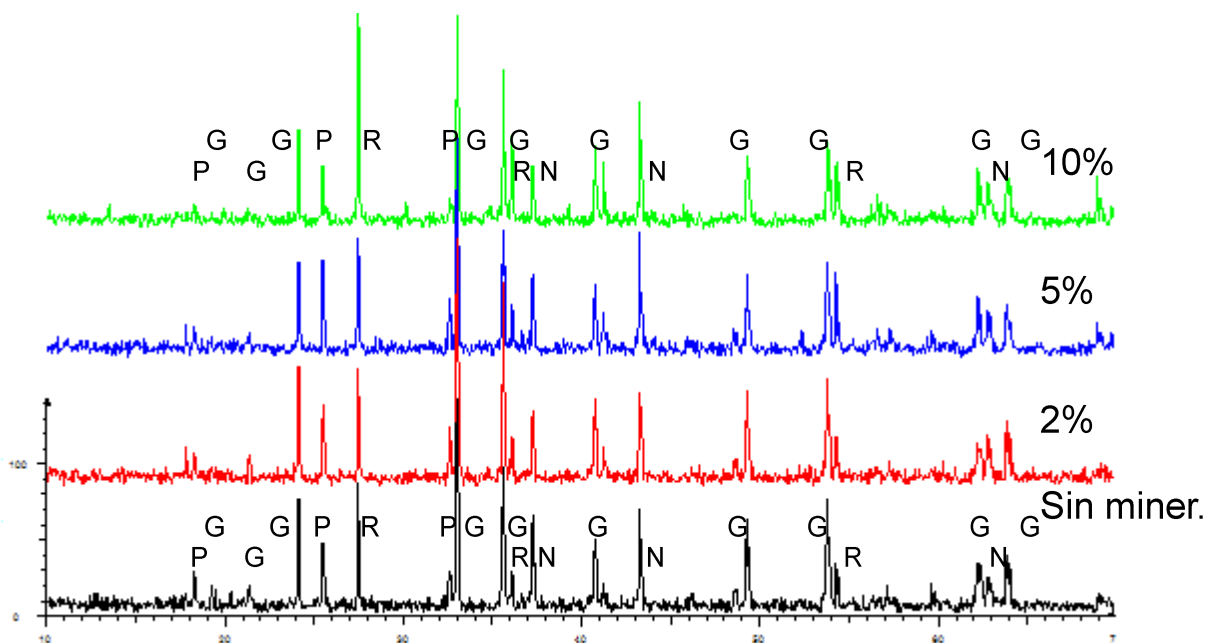


Tabla 5.3.1. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con H₃BO₃ calcinados a 1000°C/3h.

(a) sin lavar.

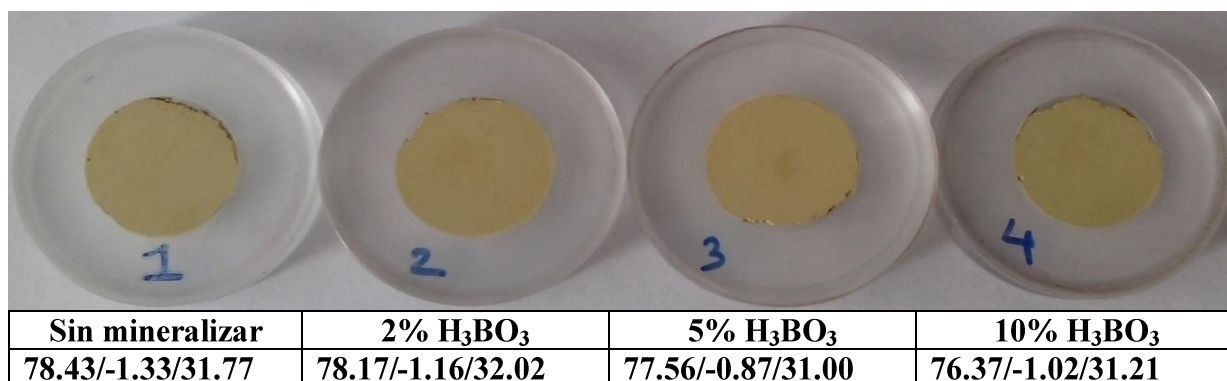
MUESTRA	FASE CRISTALINAS
sin mineralizador	G(mf), N(f), R(m), P(m)
2% ácido bórico	G(mf), N(f), R(m), P(m)
5% ácido bórico	G(mf), N(m), R(m), P(m)
10% ácido bórico	G(mf), N(m), R(m), P(m)
FASES CRISTALINAS: G(Geikielita, MgTiO ₃) N(NiO), R (Rutilo, TiO ₂), P(Pseudobrookita, MgTi ₂ O ₅). INTENSIDAD DE PICOS: mf(>100 cps), f(fuerte 50-100), m(medio 30-50), d(débil 10-30),), md(débil <10)	

(b) Lavado 1.

MUESTRA	FASE CRISTALINAS
sin mineralizador	G(mf), N(f), R(m), P(m)
2% ácido bórico	G(mf), N(m), R(m), P(m)
5% ácido bórico	G(mf), N(m), R(m), P(m)
10% ácido bórico	G(mf), N(m), R(f), P(m)
FASES CRISTALINAS: G(Geikielita, MgTiO ₃) N(NiO), R (Rutilo, TiO ₂), P(Pseudobrookita, MgTi ₂ O ₅). INTENSIDAD DE PICOS: mf(>100 cps), f(fuerte 50-100), m(medio 30-50), d(débil 10-30),), md(débil <10)	

Figura 5.3.3. Imagen y valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con H₃BO₃ calcinados a 1000°C/3h.

(a) sin lavar.



(b) Lavado 1.

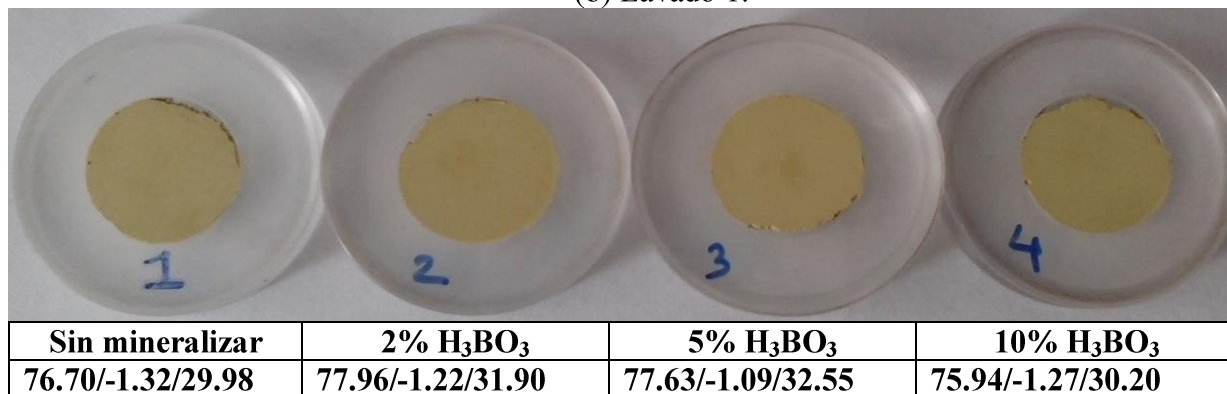
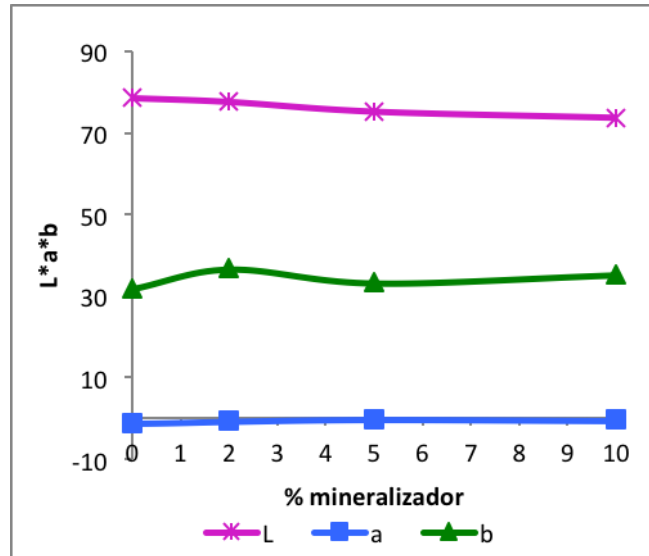


Figura 5.3.4. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con H₃BO₃ calcinados a 1000°C/3h con el porcentaje de ácido bórico.

(a) sin lavar



(b) Lavado 1.

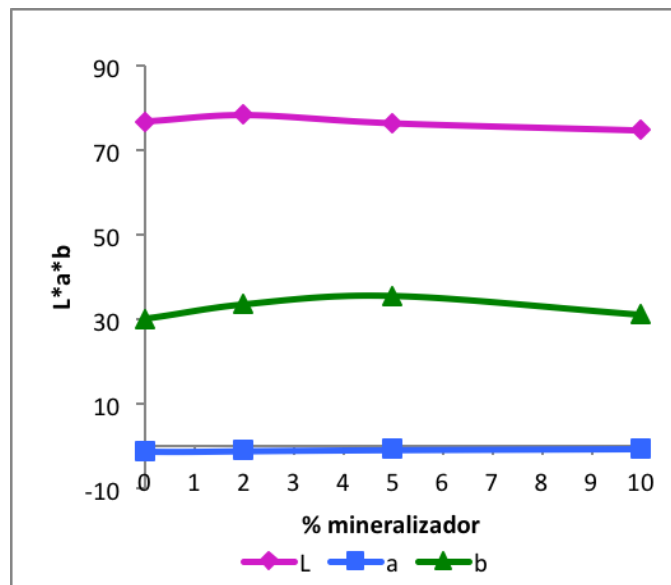
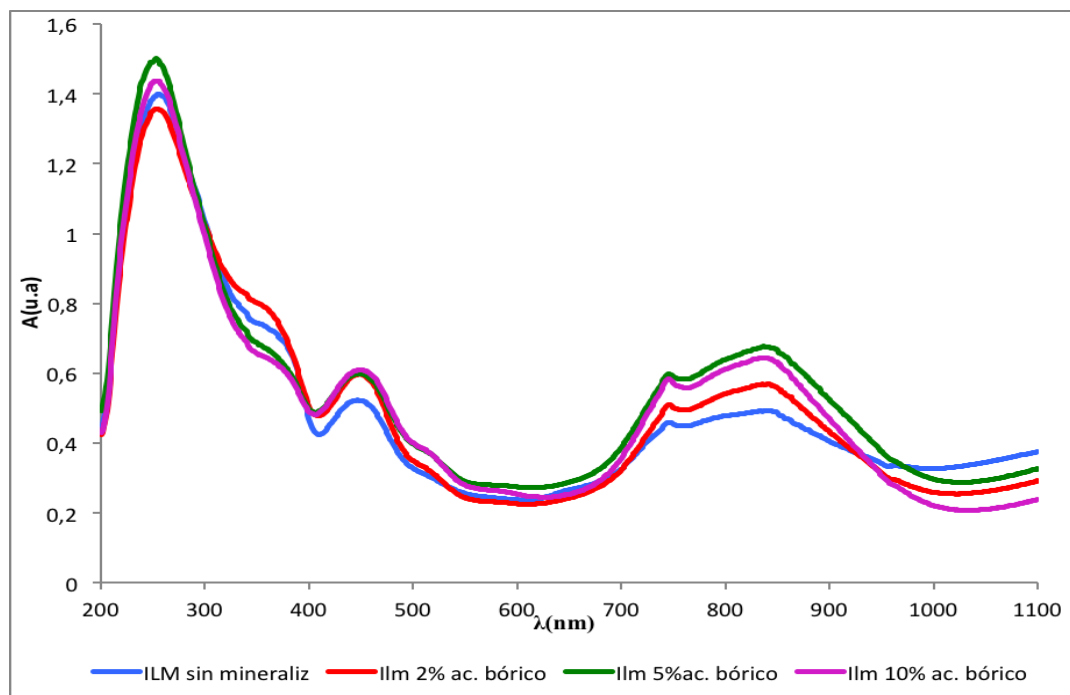
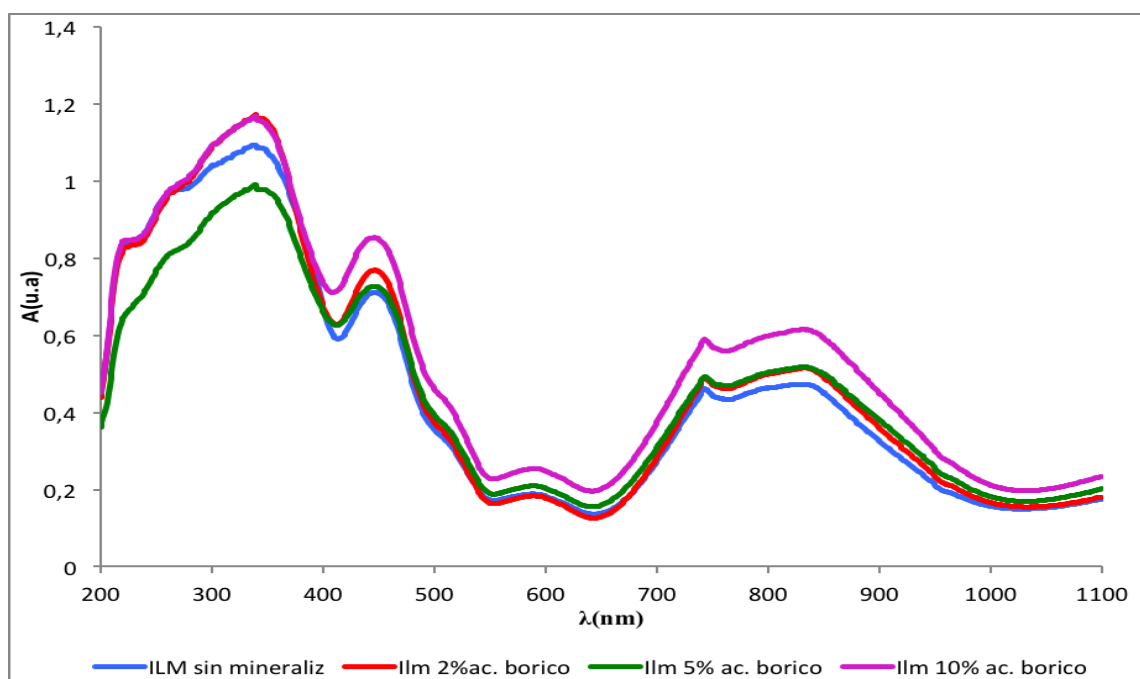


Figura 5.3.5. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ con el porcentaje de ácido bórico.

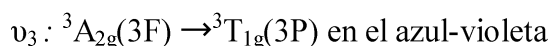
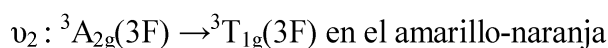
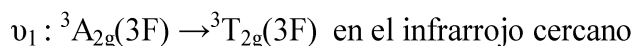
(a) sin lavar



(b) Lavado 1.



En la Figura 5.3.5. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar y Lavado 1, con el porcentaje de ácido bórico. El ion Ni^{2+} ($3d^8$) en coordinación octaédrica presenta tres transiciones permitidas por el spin desde su nivel fundamental ${}^3\text{A}_{2g}(\text{3F})$ cuya frecuencia depende de la intensidad del campo cristalino y de la distorsión de los octaedros (9-12):



Aparecen además otras transiciones prohibidas por el spin tales como los términos singlete ${}^1\text{E}_g(\text{1D})$, ${}^1\text{T}_{2g}(\text{1D})$, ${}^1\text{A}_{1g}(\text{1G})$, ${}^1\text{T}_{1g}(\text{1G})$, ${}^1\text{T}_{2g}(\text{1G})$ and ${}^1\text{E}_g(\text{1G})$ (de mayor a menor energía) (9-12). El aumento general de la intensidad de absorción en todo el espectro con la concentración de mineralizador está de acuerdo con el ligero aumento de la reactividad mostrada en los difractogramas de rayos x de las muestras mineralizadas.

En la Figura 5.3.5. se observa una concordancia con el espectro de Ni^{2+} ($3d^8$) en coordinación octaédrica con la transición en el azul-violeta posicionada en 450 nm y la ancha ${}^3\text{A}_{2g}(\text{3F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}(\text{3F})$ en el amarillo-naranja centrada en 840 nm, la transición ${}^3\text{A}_{2g}(\text{3F}) \rightarrow {}^3\text{T}_{2g}(\text{3F})$ en el infrarrojo cercano escapa al intervalo de medida de la Figura 4.3.5 pero su detección es general. El hombro de absorción observado en torno a 510 nm se asocia a las transiciones prohibidas a ${}^1\text{T}_{2g}(\text{1D})$ y ${}^1\text{A}_{1g}(\text{1G})$. Por último, la banda aguda y de baja intensidad que solapa con ν_2 en el amarillo-naranja (750 nm) corresponde a la transición prohibida a ${}^1\text{E}_g(\text{1D})$. Las transferencias de carga $\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}$ (con un hombro a 375 nm) y $\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{4+}$ (que solapa con ν_3) se detectan en los intervalos 250–300 nm y 340–370 nm respectivamente. Las transiciones prohibidas a ${}^1\text{T}_{1g}(\text{1G})$, ${}^1\text{T}_{2g}(\text{1G})$ and ${}^1\text{E}_g(\text{1G})$ contribuyen también a la absorción en esta región (350-400 nm). La banda poco intensa a 600 nm se puede asociar con las transiciones prohibidas por el spin ${}^1\text{T}_{2g}(\text{1D})$ y/o ${}^1\text{A}_{1g}(\text{1G})$ (11).

Aplicando el modelo de Tanabe-Sugano (13) a los espectros de la Figura 4.3.5 utilizando las bandas:



$\nu_3 : {}^3A_{2g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3P)$ en el azul-violeta a 450 nm.

se estima el parámetro de repulsión interelectrónica B en la geikielita de $814,5 \text{ cm}^{-1}$ frente al valor B_0 del ion libre Ni^{2+} en entorno octaédrico de 1041 cm^{-1} . Como resultado el valor del campo cristalino Δ_0 es de $6.923,4 \text{ cm}^{-1}$ y el factor nefelauxético $\beta=B/B_0$ de 0,78 indicando un cierto carácter covalente en el enlace Ni-O del orden del 22 %. En las muestras Lavado 1 no se observan diferencias con los espectros de las muestras sin lavar: se observa un ligero aumento general de la intensidad de absorción con la concentración de mineralizador y las posiciones de las bandas permitidas son las mismas.

En la Figura 5.3.6. se presenta la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. Lavado 1 y en la Figura 5.3.7. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico. Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas presentan valores muy similares a los de la muestra sin mineralizar con ligeros aumentos del tono amarillo b^* (2 puntos en la muestra mineralizada con el 5 % de ácido bórico que presenta el valor máximo) y valores bajos y similares del verde a^* .

En la Figura 5.3.8. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico. No hay diferencias importantes con los espectros de las muestras en polvo: se observa un ligero aumento general de la intensidad de absorción con la concentración de mineralizador (aunque en este caso la muestra con el 5 % de adición supera muy ligeramente a la del 10 %, asociada a la evolución de b^* en el polvo), desaparece la banda a 600 nm asociada a transiciones prohibidas por el spin ${}^1T_{2g}(1D)$ y/o ${}^1A_{1g}(1G)$ y las posiciones de las bandas permitidas son las mismas:

$\nu_2 : {}^3A_{2g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3F)$ en el amarillo-naranja centrada en 840 nm

$\nu_3 : {}^3A_{2g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3P)$ en el azul-violeta a 450 nm.

En la Tabla 5.3.2. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ con el porcentaje

de ácido bórico. Lo primero que se observa es el fuerte descenso del níquel lixiviado con la adición del mineralizador (de 0,8 mg/kg en la muestra sin mineralizar a 0,01-0,06 en las mineralizadas cumpliendo el límite de admisibilidad en vertederos de inertes de la Tab. 3.1), que ejerce un efecto significativo de inmovilización del níquel incluso con la más baja adición de ácido bórico. De la misma manera, la lixiviación de boro de las muestras crece considerablemente con el aumento de la concentración de mineralizador (de 15 a 30 mg.B/kg). La lixiviación de Mg^{2+} medido a través de la dureza total del agua es similar en todas las muestras analizadas. Por último, los lixiviados de las muestras mineralizadas presentan un pH ligeramente menos alcalino y una menor conductividad, lo que estaría de acuerdo con el efecto inmovilizador del ácido bórico sobre el sistema.

La formación a baja temperatura de vidrios de borato de magnesio (14), en el que eventualmente podría incorporarse Ni, podría explicar el comportamiento del sistema. Estos vidrios con predominancia de la coordinación triangular del Mg frente a la tetraédrica y de baja solubilidad permitiría inmovilizar a Ni y Mg y desarrollar puentes de difusión a través de películas de vidrio fundido sobre las partículas de los reactivos (anatasa y MgO producto de la descomposición del carbonato de magnesio).

En la Tabla 5.3.2.b se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^{\circ}C/3h$ con el porcentaje de ácido bórico. La lixiviación de boro de las muestras crece considerablemente con el aumento de la concentración de mineralizador (de 2 a 7 mg.B/kg aunque se mantiene por debajo del límite de la Tab. 3.1 de 10 mg/Kg). La lixiviación de Mg^{2+} medido a través de la dureza total del agua es ahora mayor en las muestras con adiciones del 2 y 5 % de ácido bórico. Por último, los lixiviados de las muestras mineralizadas presentan un pH que supera el límite de Tabla. 3.1 en la muestra sin mineralizar, pero se mantiene por debajo de 9,5 en las mineralizadas que también presentan una menor conductividad.

El Lavado 1 (24 horas en proporción pigmento:agua=1:5) pretende eliminar por lixiviación los materiales solubles emulando al lavado industrial de un pigmento comercial. Los lixiviados 1 deberían ser tratados en EDAR adecuada a los contaminantes presentes (en este caso Ni para la muestra no mineralizada y boro para las mineralizadas. Por otro lado el Lavado 2 (24 horas en proporción pigmento lavado:agua=1:16) evaluaría la lixiviación del pigmento ya puesto en el comercio libre de los componentes solubilizables. Se trataría del test

de lixiviación de evaluación y clasificación de los posibles materiales a la hora de ser depositados como residuo en un vertedero controlado de acuerdo con Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

De acuerdo con la Orden Ministerial de caracterización de residuos peligrosos (Orden Ministerial de 13/10/89 sobre Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos que transpone la decisión D84/449/CEE), el límite de toxicidad en el test con *Photobacter phosphoreum* es $EC_{50}=3000$ ppm, o lo que es lo mismo en unidades de toxicidad aguda ($UT_a=100/EC_{50}$ con EC_{50} expresada en %) de 333.3 UT_a , sin embargo, la EPA americana para efluentes considera como límite de vertido el valor $UT_a=1$ con el fin de preservar de efectos crónicos asociados a largos periodos de exposición.

En la Tabla 4.3.4. se presentan los resultados del test microtox con *Photobacter phosphoreum*. Los estudios de screening preliminares descartan como positivos de peligrosidad a las muestras aditivadas con ácido bórico, presentado screening muy bajos los lixiviados con el 5 y 10 % de adición. La muestra no mineralizada que supera el 25 % de inhibición en el screening, presenta un EC_{50} de 131400 ppm (7.6 UT_a) que indicaría un resultado negativo en el test según la Orden Ministerial española de 13/10/89 pero positivo en ecotoxicidad según la EPA americana.

En definitiva la utilización de ácido bórico presenta una actividad mineralizadora baja desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido. Sin embargo, la utilización de adiciones bajas de mineralizador (2 %) ejerce un significativo efecto inmovilizador sobre la lixiviación de níquel y magnesio con resultados negativos del test de ecotoxicidad microtox con *Photobacter phosphoreum*. La utilización de mayores adiciones de ácido bórico, que incrementan ligeramente el tono amarillo del esmaltado, no compensaría el aumento de lixiviación de boro aunque esta se mantiene inferior a 10 mg/kg y el coste de la adición de mineralizador. En cualquier caso utilizar concentraciones superiores al 5 % de ácido bórico resultaría contraproducente, tanto desde la perspectiva de rendimiento colorimétrico, ambiental y económica.

Figura 5.3.6. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$. Lavado 1.

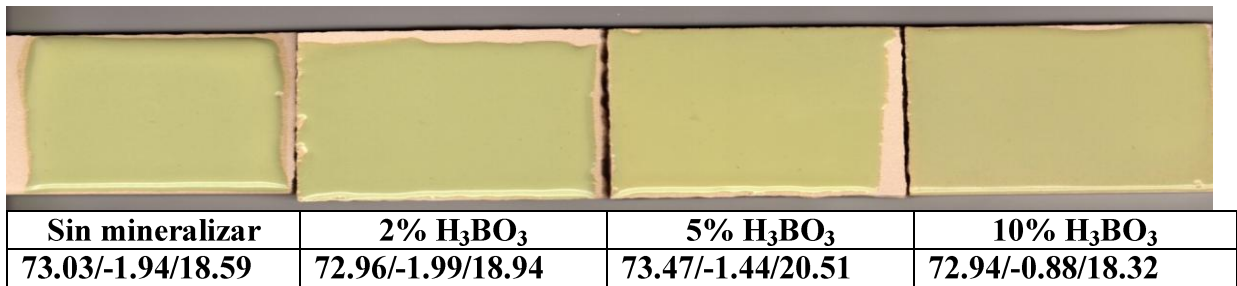


Figura 5.3.7. Evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico.

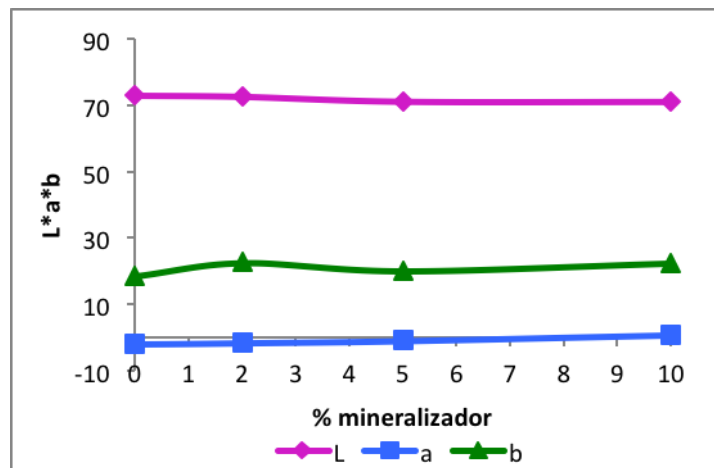


Figura 5.3.8. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico.

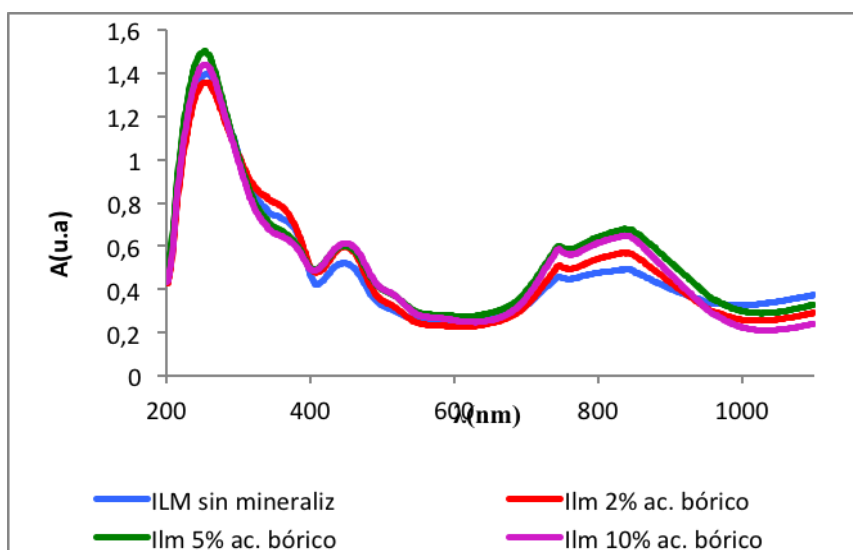


Tabla 5.3.2. Resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ con el porcentaje de ácido bórico.
(a) Lavado 1

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg $CaCO_3$)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Ni (mg/kg)
sin mineralizador	10,27	868	486	0	0	0	0	7	0.80
2% ácido bórico	9	387	324	0	0	0	0,8	16	0.01
5% ácido bórico	8,95	716	486	0	0	0	1,5	27	0.06
10% ácido bórico	9,19	545	324	0	0	0	0,8	30	0.01

(b) Lavado 2

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg $CaCO_3$)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Microtox (SCREENING)
sin mineralizador	10.11	353	162	0	0	0	0	2	44.87% EC50%: 131400
2% ácido bórico	9.2	106.6	324	0	0	0	0	2	14.1%
5% ácido bórico	9.12	149.5	324	0	0	0	0	5	0.9%
10% ácido bórico	9.23	265	162	0	0	0	0	7	0%

5.3.3.2. PERBORATO SÓDICO $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En la Figura 5.3.9. se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. y en la Tabla 5.3.3. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. sin lavar y Lavado 1. La ilemenita geikielita aparece como la fase mayoritaria en todas las muestras que presentan siempre fases residuales de N(NiO), y P(Pseudobrookita, MgTi_2O_5) pero no de R (Rutilo, TiO_2), además N y P moderan mucho la intensidad de los picos de difracción con el aumento de la concentración del mineralizador, indicando que la eficacia sobre la reactividad del perborato de sodio que puede ser calificada de moderada. La evolución es similar a la de las muestras sin lavar, la ilemenita geikielita aparece como la fase mayoritaria en todas las muestras que presentan siempre fases residuales de N(NiO), y P(Pseudobrookita, MgTi_2O_5) pero no de R (Rutilo, TiO_2), además N y P moderan mucho la intensidad de los picos de difracción con el aumento de la concentración del mineralizador, indicando una eficacia moderada sobre la reactividad del sistema por el perborato de sodio.

En la Figura 5.3.10. se presentan la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. y en la Figura 5.3.11. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar y Lavado 1 con el porcentaje de perborato. Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas mejoran de forma significativa a los de la muestra sin mineralizar con un aumento del rendimiento colorimétrico (9 puntos de L^*), aumentos del tono amarillo b^* (6 puntos) y disminuciones del verde a^* a valores positivos (rojo) lo que está de acuerdo con el aumento de la reactividad mostrada en los difractogramas de rayos x de las muestras mineralizadas. Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras Lavado 1 con mineralizador mejoran de forma significativa a los de la muestra sin mineralizar, aunque con variaciones con el lavado, con un aumento del rendimiento colorimétrico (de 1 a 3 puntos de L^*), aumentos del tono amarillo b^* (7 puntos para la muestra con adición del 2 %) y eliminación del tono verde con valores de a^* siempre positivos (rojo) lo que está de acuerdo con el aumento de la reactividad mostrada en los difractogramas de rayos x de las muestras mineralizadas.

En la Figura 5.3.12. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar con el porcentaje de

perborato. No hay diferencias importantes con los espectros de las muestras con ácido bórico: se observa un ligero aumento general de la intensidad de absorción con la concentración de mineralizador (aunque en este caso la muestra con el 5 % de adición supera muy ligeramente a la del 10 %), desaparece la banda a 600 nm transiciones prohibidas por el spin ${}^1T_{2g}(1D)$ y/o ${}^1A_{1g}(1G)$ y las posiciones de las bandas permitidas son las mismas:

$v_2 : {}^3A_{2g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3F)$ en el amarillo-naranja centrada en 840 nm

$v_3 : {}^3A_{2g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3P)$ en el azul-violeta a 450 nm

No hay diferencias importantes con los espectros de las muestras sin lavar: se observa un ligero aumento general de la intensidad de absorción con la concentración de mineralizador y las posiciones de las bandas permitidas son las mismas.

En la Figura 5.3.13 se presenta la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ calcinados a $1000^\circ C/3h$. con el porcentaje de perborato, Lavado 1 y en la Figura 5.3.14. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de los polvos Lavado 1 de las muestras mineralizadas con $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ calcinados a $1000^\circ C/3h$ con el porcentaje de perborato. Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas, muy similares, mejoran los valores, de la muestra sin mineralizar con aumentos del rendimiento colorimétrico (entre 2 y 3 puntos de disminución de L^*), aumentos del tono amarillo b^* (3.5 puntos en las muestras mineralizadas con el 2 % y 5% de perborato que presentan los valores máximos de b^*) y disminución del tono verdoso a^* .

En la Figura 5.3.15. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ calcinados a $1000^\circ C/3h$. con el porcentaje de perborato, Lavado 1. No hay diferencias importantes con los espectros de las muestras en polvo: se observa un ligero aumento general de la intensidad de absorción con la concentración de mineralizador (aunque también en este caso, como con el ácido bórico, la muestra con el 2 y 5 % de adición superan muy ligeramente a la del 10 %, de acuerdo con la evolución de b^* en los polvos), desaparece la banda a 600 nm asociada a transiciones prohibidas por el spin ${}^1T_{2g}(1D)$ y/o ${}^1A_{1g}(1G)$ y las posiciones de las bandas permitidas son las mismas:

$v_2 : {}^3A_{2g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3F)$ en el amarillo-naranja centrada en 840 nm

$v_3 : {}^3A_{2g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3P)$ en el azul-violeta a 450 nm

Figura 5.3.9. DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

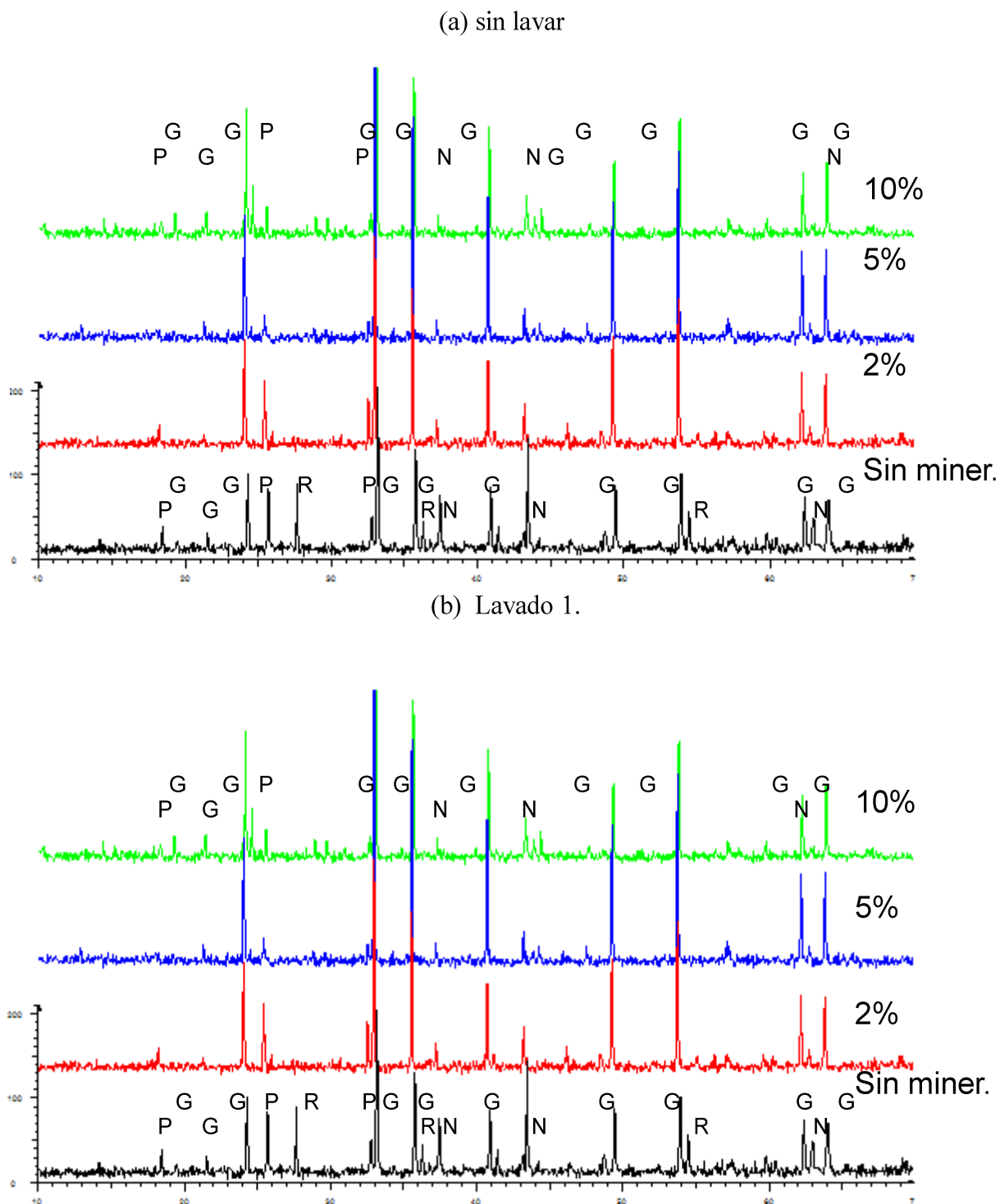


Tabla 5.3.3. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

(a) sin lavar.

MUESTRA	FASE CRISTALINAS
sin mineralizador	G(mf), N(f), R(m), P(m)
2% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	G(mf), N(d), P(m)
5% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	G(mf), N(md), P(md)
10% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	G(mf), N(md), P(md)

FASES CRISTALINAS: G(Geikielita, MgTiO_3), N(NiO), R (Rutilo, TiO_2), P(Pseudobrookita, MgTi_2O_5).
INTENSIDAD DE PICOS: mf(>100 cps), f(fuerte 50-100), m(medio 30-50), d(débil 10-30),), md(débil <10)

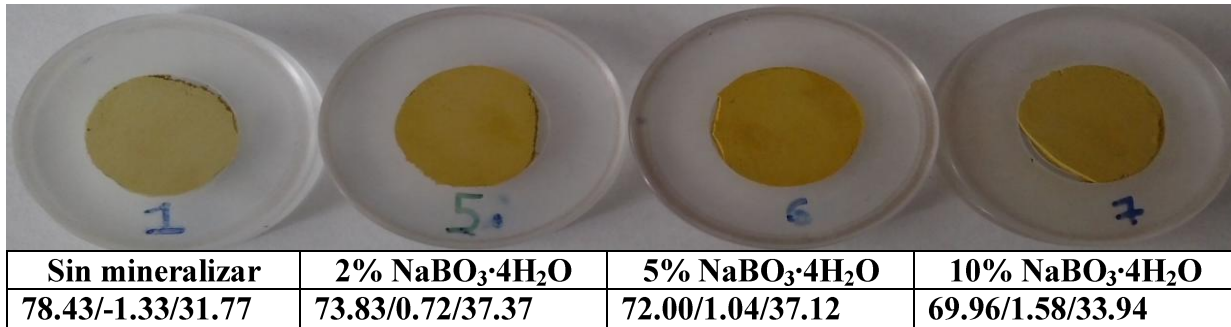
(b) Lavado 1.

MUESTRA	FASE CRISTALINAS
sin mineralizador	G(mf), N(f), R(m), P(m)
2% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	G(mf), N(d), P(m)
5% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	G(mf), N(md), P(md)
10% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	G(mf), N(md), P(md)

FASES CRISTALINAS: G(Geikielita, MgTiO_3) N(NiO), R(Rutilo, TiO_2), P(Pseudobrookita, MgTi_2O_5).
INTENSIDAD DE PICOS: mf(>100 cps), f(fuerte 50-100), m(medio 30-50), d(débil 10-30),), md(débil <10)

Figura 5.3.10. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

(a) sin lavar.



(b) Lavados.

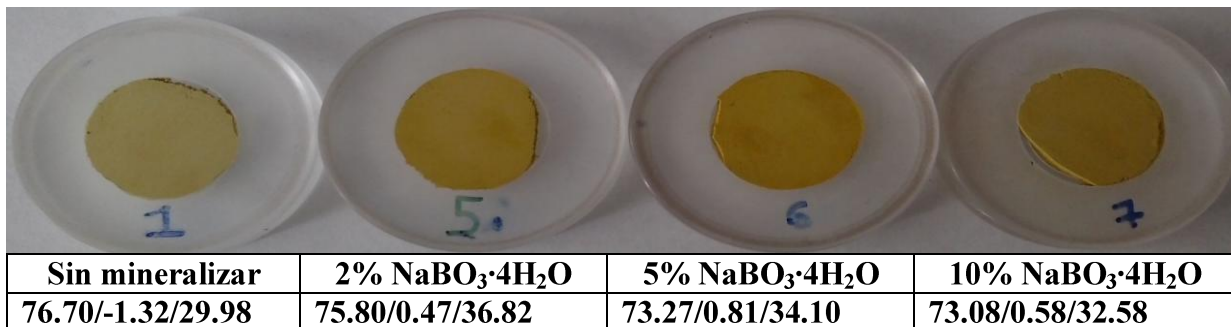
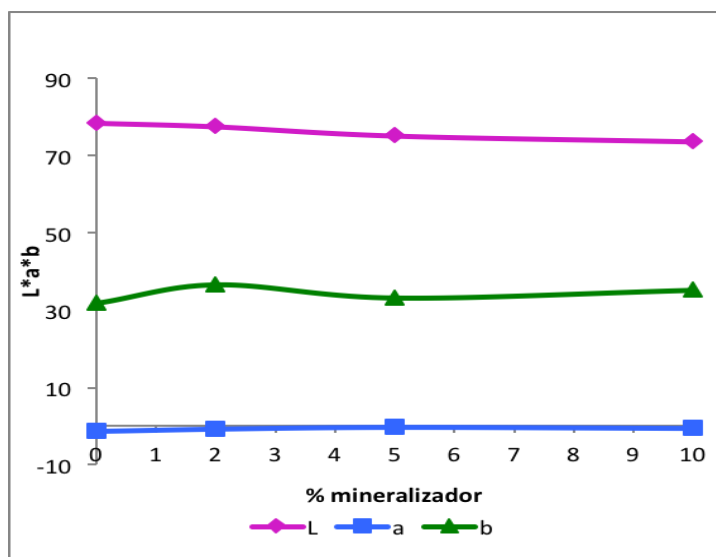


Figura 5.3.11. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ con el porcentaje de perborato.

(a) sin lavar



(b) Lavado 1.

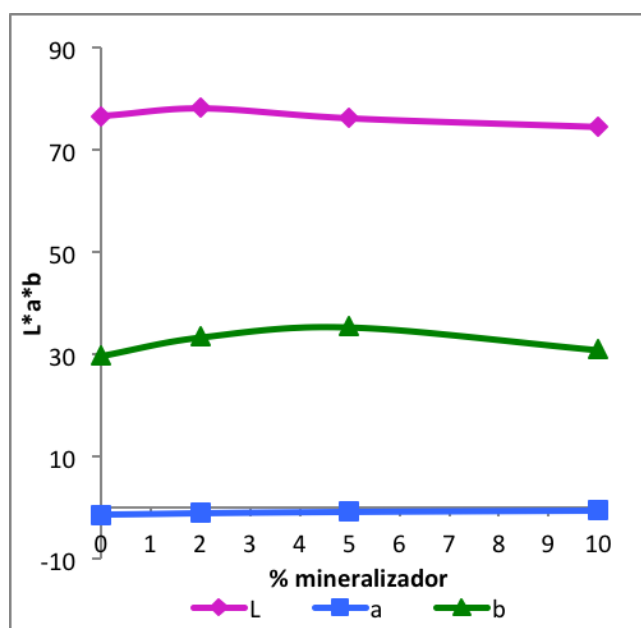
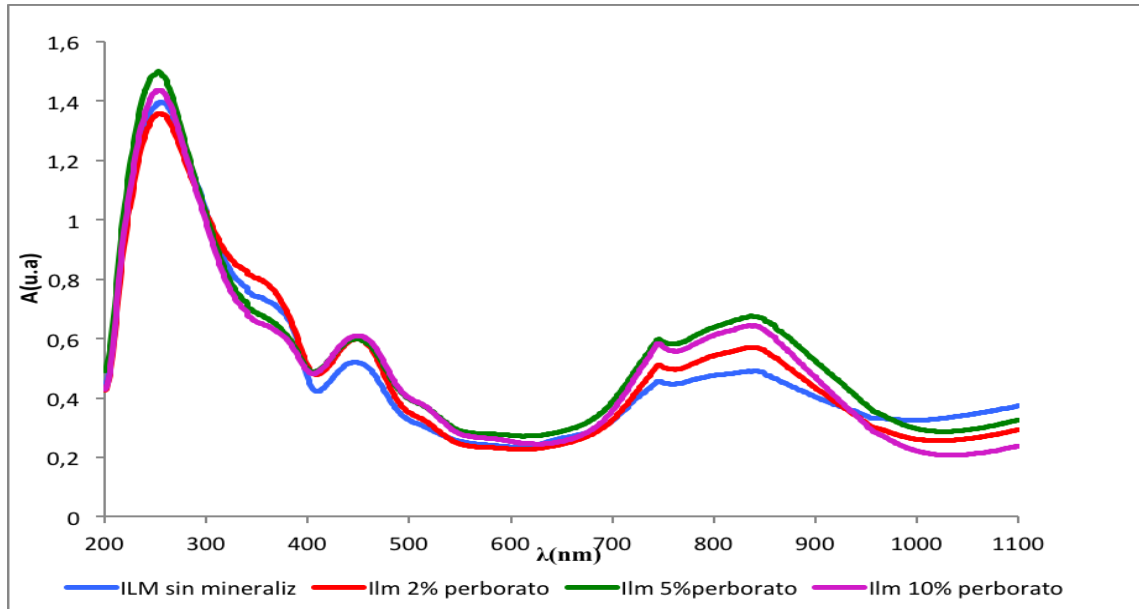


Figura 5.3.12. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ con el porcentaje de perborato.

(a) sin lavar



(b) Lavado 1.

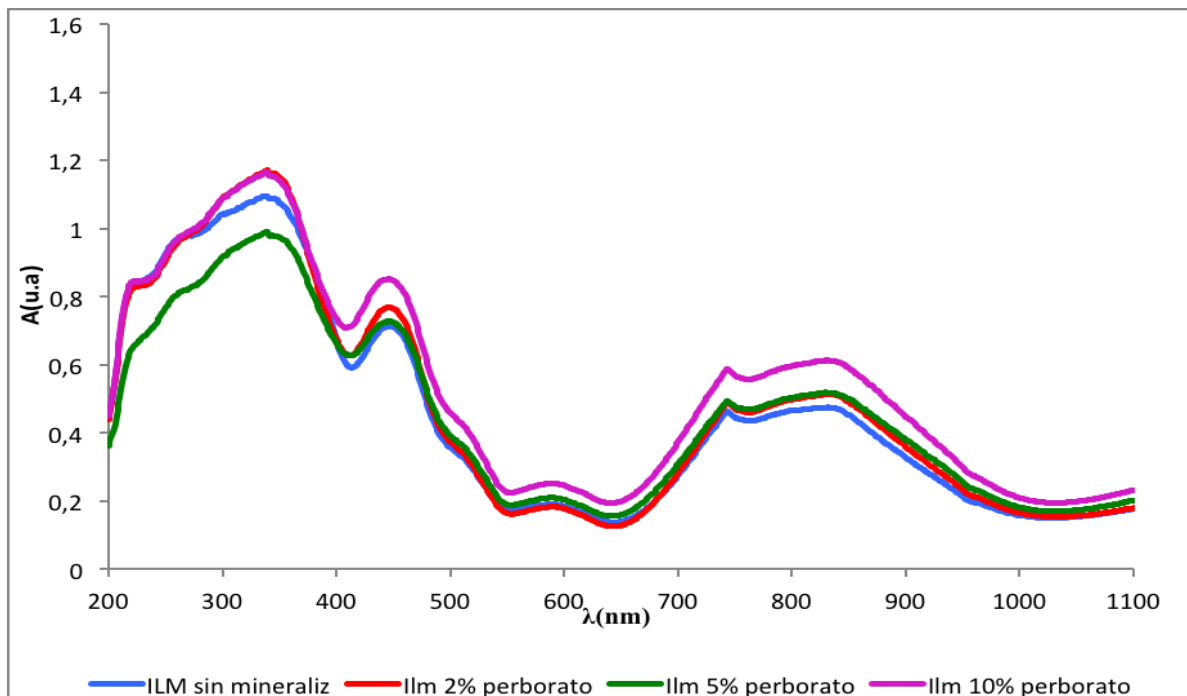


Figura 5.3.13. Imagen y valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. con el porcentaje de perborato, Lavado 1.

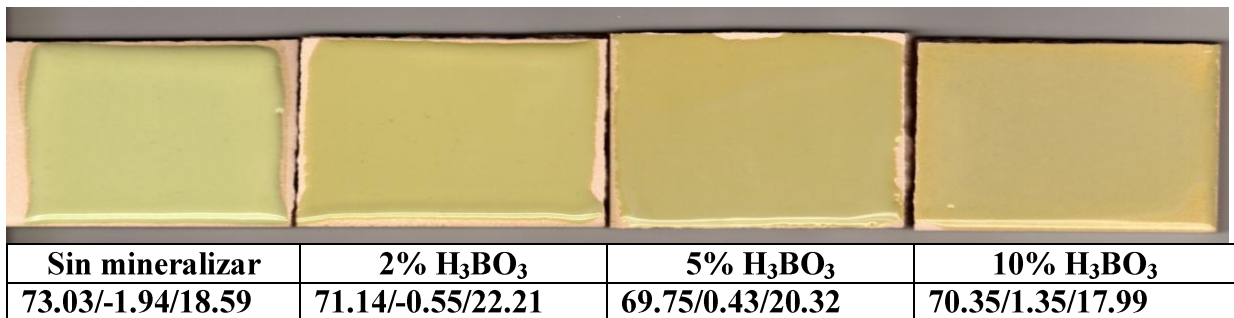


Figura 5.3.14. Evolución de los valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. con el porcentaje de perborato, Lavado 1.

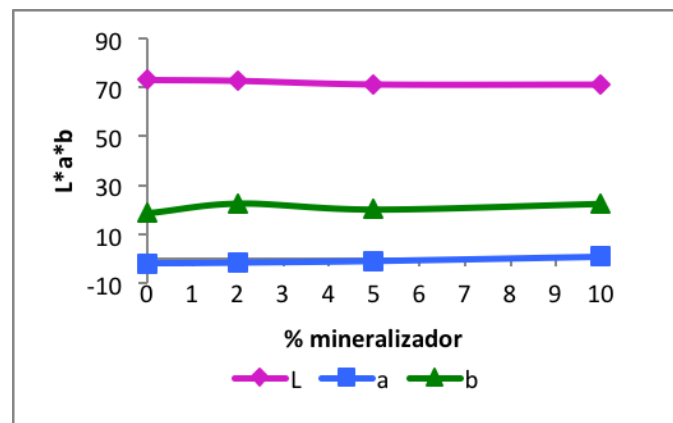


Figura 5.3.15. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. con el porcentaje de perborato, Lavado 1.

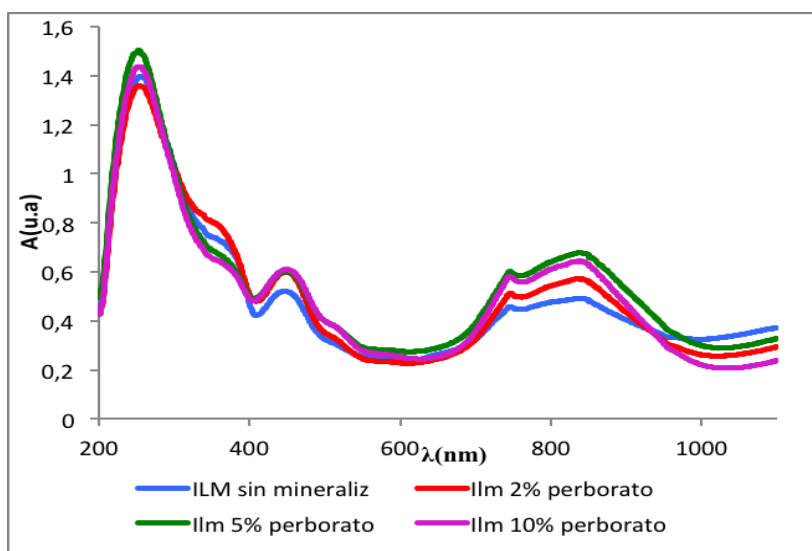


Tabla 5.3.4. Resultados del test de lixiviación en las aguas de los polvos.

(a) Lavado 1

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO_3)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)
sin mineralizador	10,27	868	486	0	0	0	0	6,5	0.80
2% perborato de sodio	9,04	897	648	0	129	0	1,3	39,1	0.01
5% perborato de sodio	9,92	2090	324	0	177	0	2,6	50,4	0.30
10% perborato de sodio	9,97	2560	324	0	219	0	1,9	57,8	0.07

(b) Lavado 2

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO_3)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Microtox (Screening)
sin mineralizador	10.11	353	162	0	0	0	0	2,2	44.87% EC50%: 131400
2% perborato de sodio	8.8	400	162	0	103	0	1,5	3,0	49.04% EC50%: 460510
5% perborato de sodio	9.28	796	162	0	118	0	1,8	10,0	10.62%
10% perborato de sodio	9.54	1142	162	0	166	0	1,8	53,8	40.26% EC50%: 77178

En la Tabla 5.3.4. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. con el porcentaje de perborato. Como en las muestras con ácido bórico se observa un fuerte descenso del níquel lixiviado con la adición del mineralizador (de 0,8 mg/kg en la muestra sin mineralizar a 0,01 en las mineralizadas aunque alcanza 0,3 en la muestra con el 5 % de adición), que confirma el efecto de inmovilización del níquel por los boratos incluso con la más baja adición. De la misma manera la lixiviación de boro de las muestras crece considerablemente con el aumento de la concentración de mineralizador (con valores superiores a los medidos en las muestras con ácido bórico, de 39 a 57 mg.B/kg). La lixiviación de Mg^{2+} medido a través de la dureza total del agua disminuye en las muestras con adición de perborato salvo para la del 2 %. Por último, los lixiviados de las muestras mineralizadas presentan un pH ligeramente menos alcalino y ahora la conductividad aumenta con la adición del mineralizador por efecto del sodio. Como ya se discutió anteriormente, la formación a baja temperatura de vidrios de borato de magnesio (asociándose ahora también el sodio), en el que eventualmente podría incorporarse Ni, podría explicar el comportamiento del sistema.

En la Tabla 5.3.4.b se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. con el porcentaje de perborato. La lixiviación de boro de las muestras crece considerablemente con el aumento de la concentración de mineralizador (de 3 a 53 mg.B/kg). La lixiviación de Mg^{2+} medido a través de la dureza total del agua es la misma para todas las muestras (162 ppm CaCO_3/Kg). Por último, los lixiviados de las muestras mineralizadas presentan un pH ligeramente menos alcalino y una mayor conductividad asociada a la presencia de sodio todavía en el sistema. Los resultados del test microtox con *Photobacter phosphoreum* en los estudios de screening preliminares, descartan como positivos de peligrosidad a la muestra aditivadas con perborato de sodio al 5 %: frente a un valor EC_{50} de 131400 ppm (7.6 UTa) para la muestra sin mineralizar las muestras con el 2 % de perborato presentan 460510 ppm (2.17 UTa) y para la muestra del 10 % 77178 ppm (12.9 UTa) que indicaría un resultado negativo en el test según la Orden Ministerial española de 13/10/89 pero positivo en ecotoxicidad según la EPA americana para todas ellas.

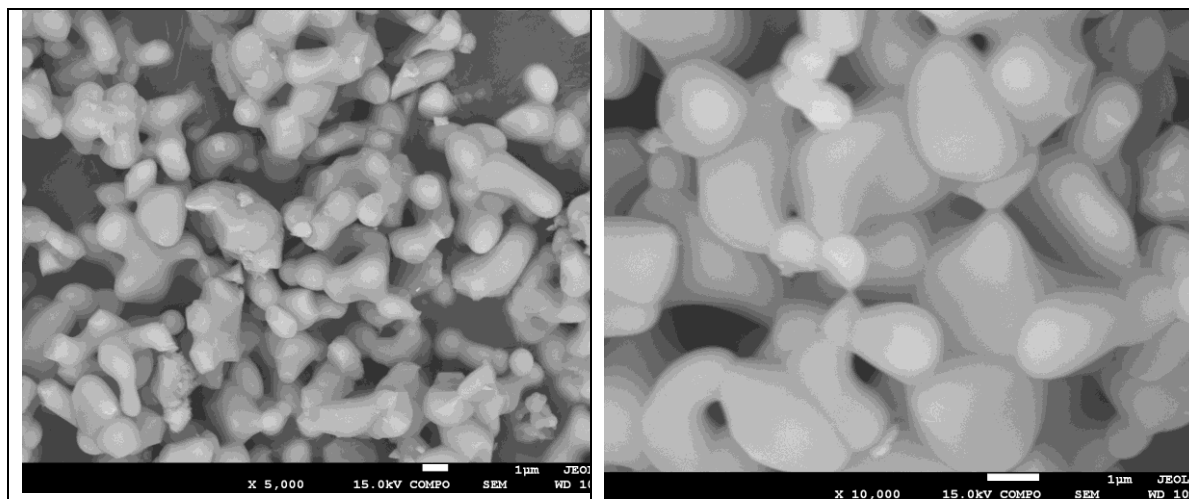
En la Figura 5.3.16. se presentan las micrografías SEM de los polvos de la muestra sin mineralizar calcinada a 1200°C/3h sin lavar y el mapa composicional EDX de los polvos de la muestra sin mineralizar calcinada a 1200°C/3h con 0.5 mol Ni por fórmula. Se observa en estas muestras sin mineralizar partículas esféricas muy finas de entre 0,2 y 0,5 µm de radio medio con cuellos de sinterización muy avanzados y formando agregados muy abiertos. El mapa de composición indica una distribución homogénea de los cationes salvo algun contorno de segregación de Mg²⁺ que se asociarían con partículas de vidrio de borato de magnesio que no es detectable a los rayos x, así como zonas con presencia de Ti o Ni únicamente asociadas a NiO o TiO₂ residuales no reaccionados detectados en DRX.

En la Figura 5.3.17. se presentan las micrografías SEM de los polvos de la muestras mineralizada con NaBO₃·4H₂O calcinada a 1000°C/3h sin lavar con 10 % NaBO₃·4H₂O y el mapa composicional EDX de los polvos de la muestras mineralizadas con NaBO₃·4H₂O calcinadas a 1000°C/3h sin lavar con 10% NaBO₃·4H₂O. Los polvos presentan agregados entre 20-30 µm integrados por partículas facetadas romboédricas de arista entre 1-4 µm. El efecto del mineralizador en la sinterización y aumento de tamaño de las partículas es muy relevante. El mapa de composición presenta una distribución homogénea en todos los cationes salvo pequeñas inclusiones ricas en Mg que se asociarían con partículas de vidrio de borato de magnesio que no es detectable a los rayos x. También aparecen zonas con ausencia de Ti o Ni asociadas a NiO o TiO₂ residuales no reaccionados detectados en DRX.

En definitiva la utilización de perborato de sodio presenta una actividad mineralizadora moderada desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido. Sin embargo, la utilización de adiciones bajas de mineralizador (2 %) ejerce un significativo efecto inmovilizador sobre la lixiviación de níquel (bajando desde 0,8 mg/Kg a valores inferiores al límite del vertido en vertederos de inertes de 0,4 mg/Kg) y magnesio con resultados negativos en el test de ecotoxicidad microtox con *Photobacter phosphoreum*. La utilización de mayores adiciones de ácido bórico, que disminuyen ligeramente el tono amarillo del esmaltado, no compensaría el aumento de lixiviación de boro (que se mantiene por debajo el límite de vertido a dominio público hidráulico del RD 849/86 de 10 mg/Kg hasta la adición del 5 %) y el coste de la adición de mineralizador y de la misma forma que se argumentó en el caso de la adición de ácido bórico, utilizar concentraciones superiores al 2 % de ácido bórico resultaría contraproducente tanto desde la perspectiva de rendimiento colorimétrico, ambiental y económica.

Figura 5.3.16. Estudio SEM de los polvos de la muestra sin mineralizar calcinada a 1200°C/3h sin lavar: a) micrografías, b) mapa composicional EDX de los polvos de la muestra sin mineralizar calcinada a 1200°C/3h con 0.5 mol Ni por fórmula.

a) micrografías



b) mapa composicional

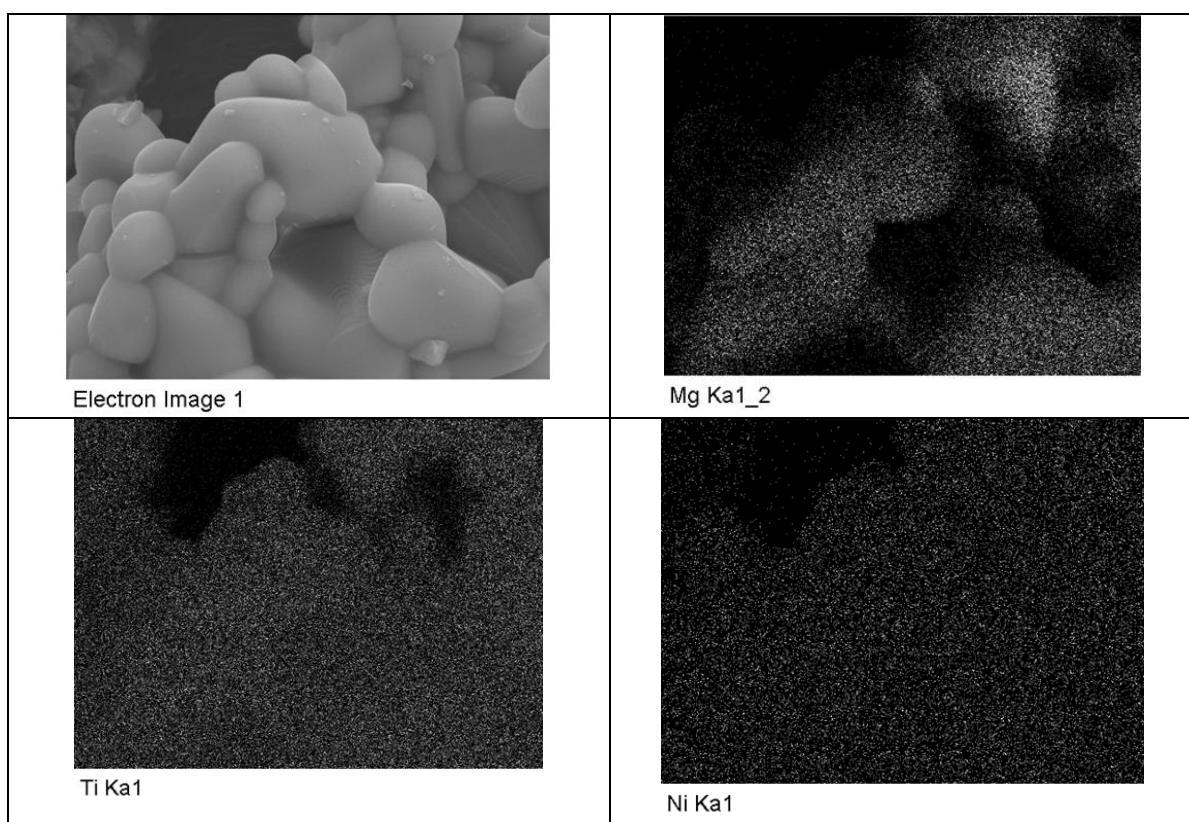
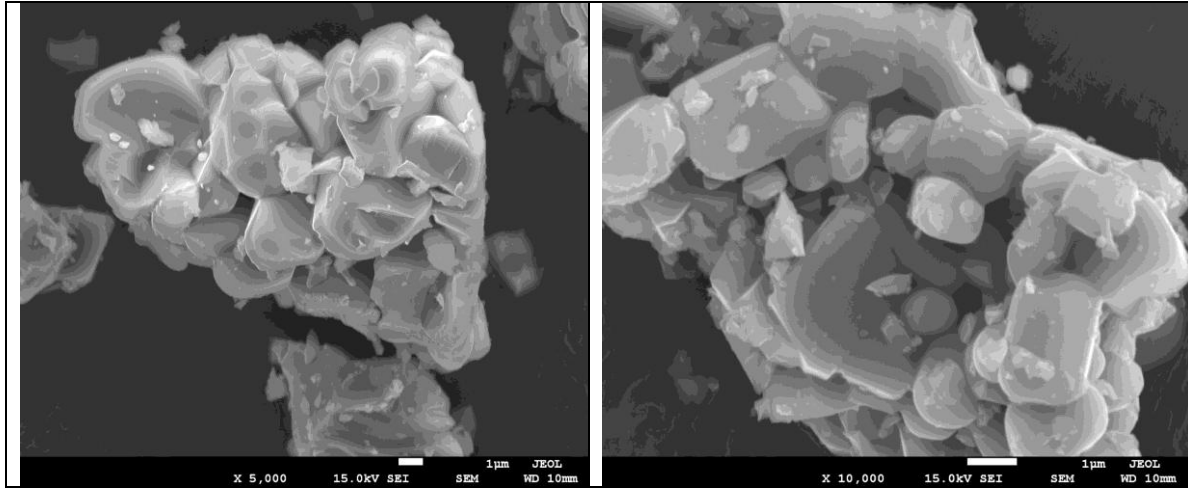
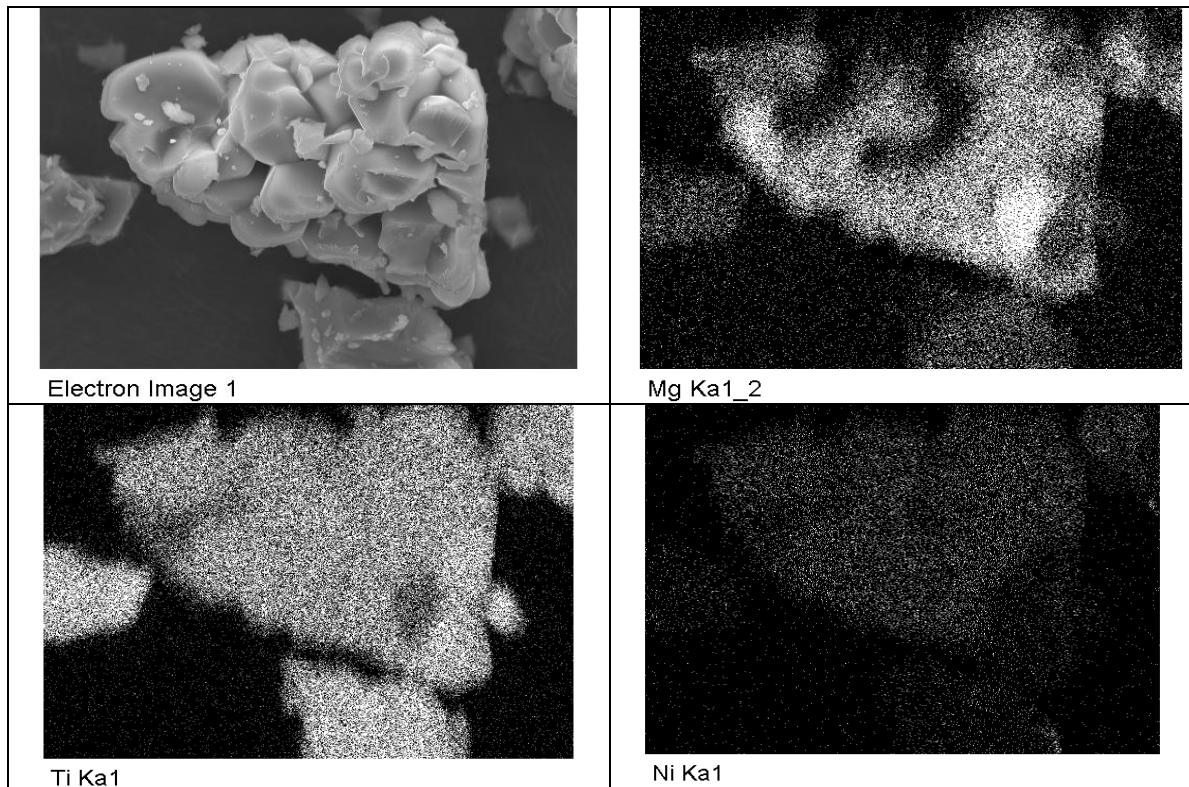


Figura 5.3.17. Estudio SEM de los polvos de la muestra mineralizada con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinada a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar con 10 % $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$: a) Micrografías, b) Mapa composicional.

(a) Micrografías.



(b) Mapa composicional.



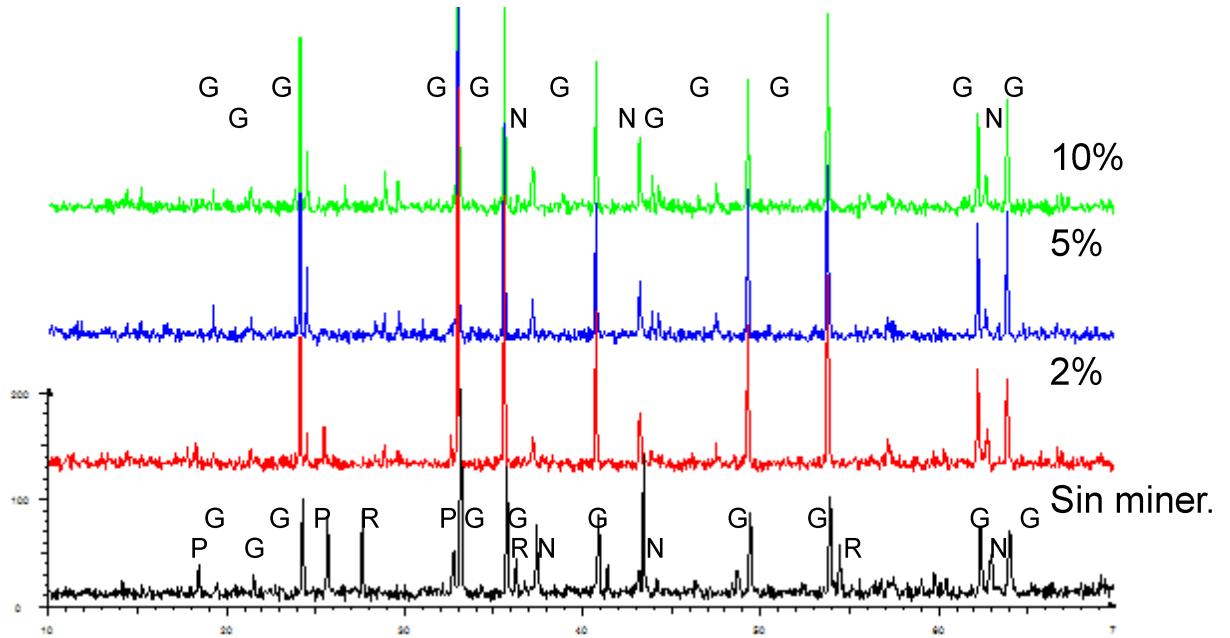
5.3.3.3. FLUORURO DE SODIO NaF.

En la Figura 5.3.18. se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y en la Tabla 5.3.5. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y Lavado 1. La ilemenita geikielita es la fase mayoritaria en todas las muestras que presentan siempre fases residuales de N(NiO), y P(Pseudobrookita, MgTi₂O₅) pero no de R (Rutilo, TiO₂) ni de P a partir de adiciones del 5%, indicando que la eficacia sobre la reactividad del perborato de sodio puede ser calificada de alta. En las muestras Lavado 1 la evolución es similar a la de las muestras sin lavar, la geikielita es la fase mayoritaria en todas las muestras que presentan siempre fases residuales de N(NiO), y P(Pseudobrookita, MgTi₂O₅) pero no de R (Rutilo, TiO₂) ni de P a partir de adiciones del 5 %, corroborando el efecto mineralizador del NaF.

En la Figura 5.3.19. se presentan la imagen y valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y Lavado 1. En la Figura 5.3.20. se representa la evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y Lavado 1 con el porcentaje de NaF. Los valores L*a*b* de las muestras mineralizadas mejoran de forma significativa a los de la muestra sin mineralizar, se observa un aumento del rendimiento colorimétrico (4 puntos de disminución de L* en la muestra al 2 % aunque aumenta después), aumentos del tono amarillo b* (3,5 puntos en la muestra al 2 % aunque aumenta después) y disminuciones del verde a* a valores positivos (rojo) lo que está de acuerdo con el aumento de la reactividad mostrada en los difractogramas de rayos x de las muestras mineralizadas. Como en las muestras sin lavar, en las muestras Lavado 1 los valores L*a*b* de las muestras mineralizadas mejoran de forma significativa a los de la muestra sin mineralizar con un aumento del rendimiento colorimétrico (2,5 puntos de disminución de L* en la muestra al 2 % y de hasta 8 puntos en las otras), aumentos del tono amarillo b* (6 puntos en la muestra al 2 % aunque baja después) y disminuciones del tono verdoso a* a valores positivos (rojo) lo que está de acuerdo con el aumento de la reactividad mostrada en los difractogramas de rayos x de las muestras mineralizadas.

Figura 5.3.18. DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h.

(a) sin lavar.



(b) Lavado 1.

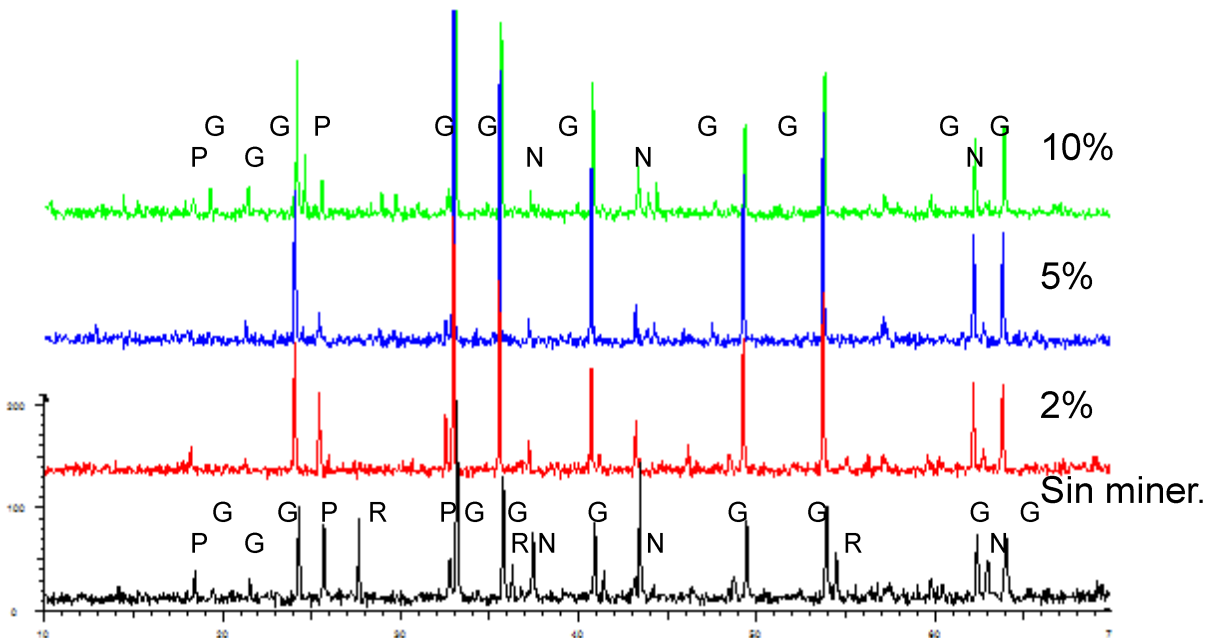


Tabla 5.3.5. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h.

(a) sin lavar.

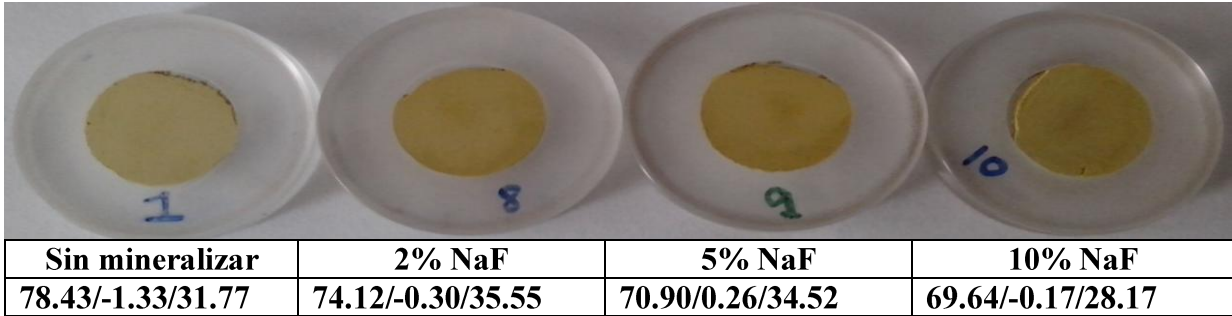
MUESTRA	FASE CRISTALINAS
sin mineralizador	G(mf), N(f), R(m), P(m)
2% NaF	G(mf), N(md), P(mm)
5% NaF	G(mf), N(md)
10% NaF	G(mf), N(md)
FASES CRISTALINAS: G(Geikielita, MgTiO ₃), N(NiO), R (Rutilo, TiO ₂), P(Pseudobrookita, MgTi ₂ O ₅). INTENSIDAD DE PICOS: mf(>100 cps), f(fuerte 50-100), m(medio 30-50), d(débil 10-30),), md(débil <10)	

(b) Lavado 1.

MUESTRA	FASE CRISTALINAS
sin mineralizador	G(mf), N(f), R(m), P(m)
2% NaBO ₃ ·4H ₂ O	G(mf), N(md), P(m)
5% NaBO ₃ ·4H ₂ O	G(mf), N(md)
10% NaBO ₃ ·4H ₂ O	G(mf), N(md)
FASES CRISTALINAS: G(Geikielita, MgTiO ₃) N(NiO), R (Rutilo, TiO ₂), P(Pseudobrookita, MgTi ₂ O ₅). INTENSIDAD DE PICOS: mf(>100 cps), f(fuerte 50-100), m(medio 30-50), d(débil 10-30),), md(débil <10)	

Figura 5.3.19. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h.

(a) sin lavar.



(b) Lavado 1.

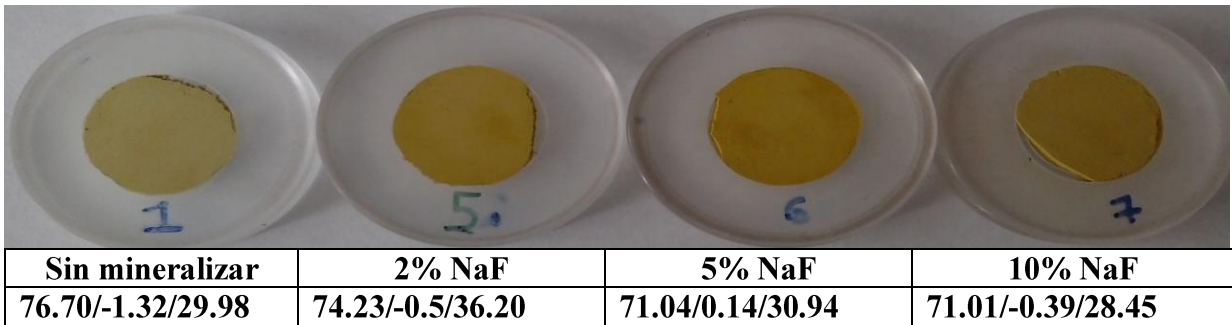
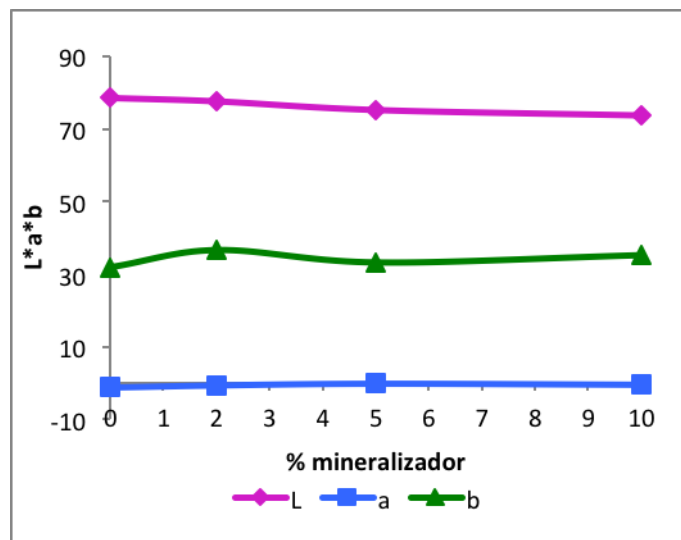


Figura 5.3.20. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF.

(a) sin lavar



(b) Lavado 1.

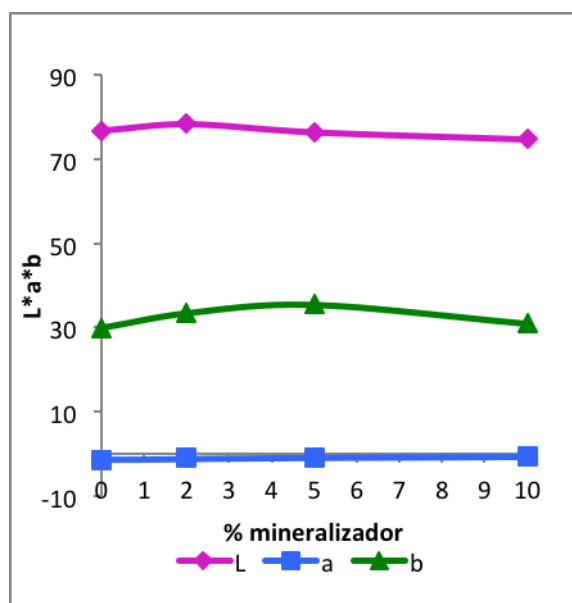
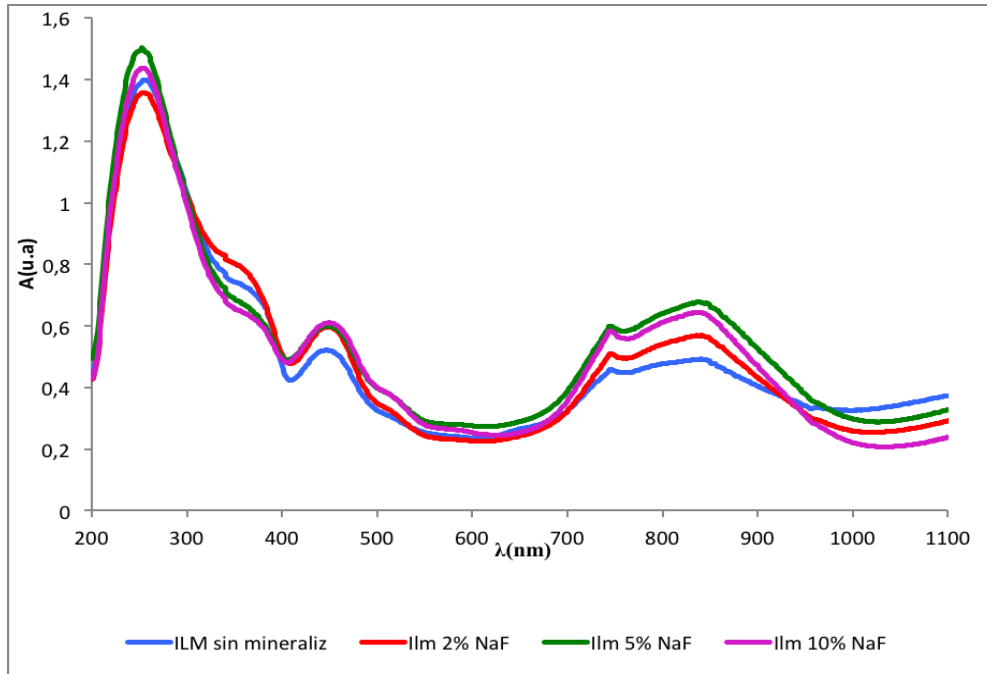


Figura 5.3.21. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF.

(a) sin lavar



(b) Lavado 1.

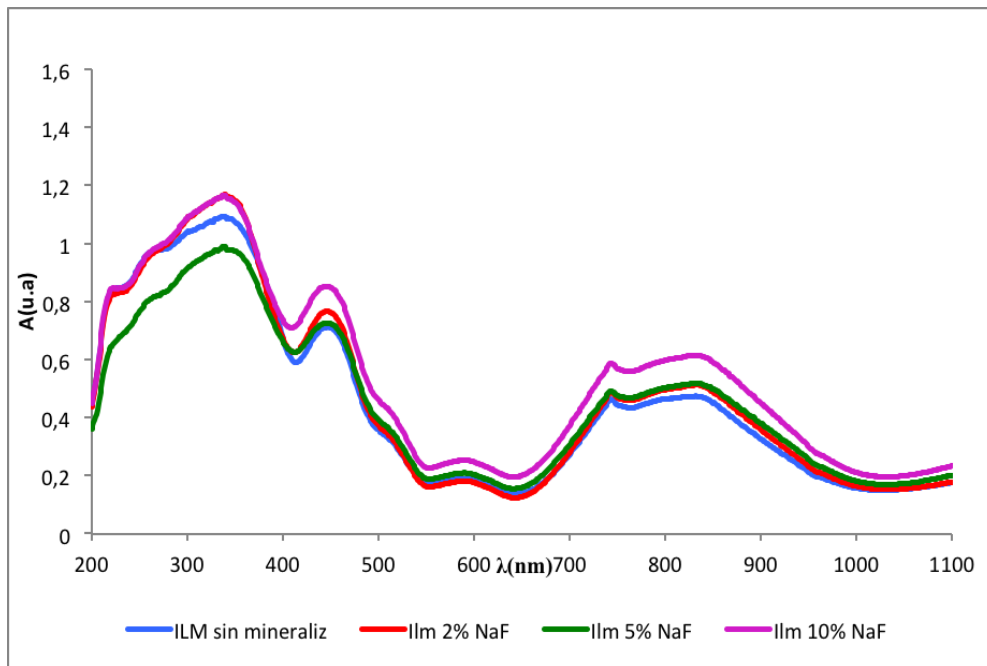


Figura 5.3.22. Imagen y valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF, Lavado 1.

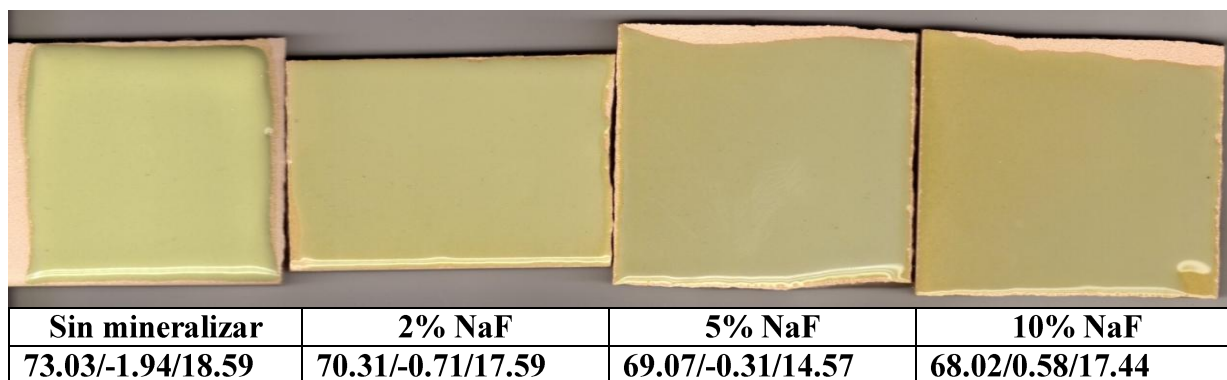


Figura 5.3.23. Evolución de los valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF, Lavado 1.

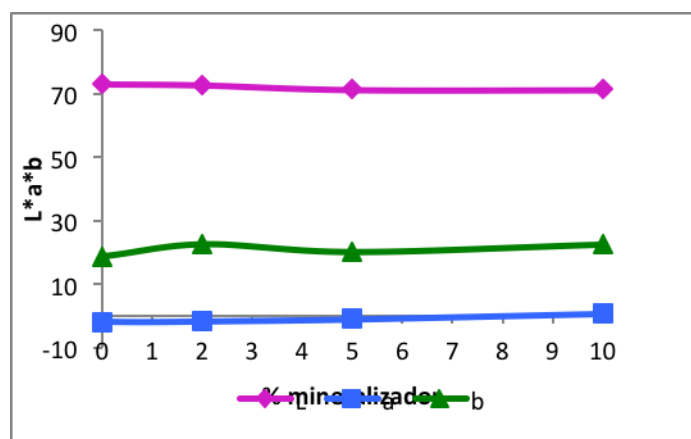


Figura 5.3.24. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esamaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF, Lavado 1.

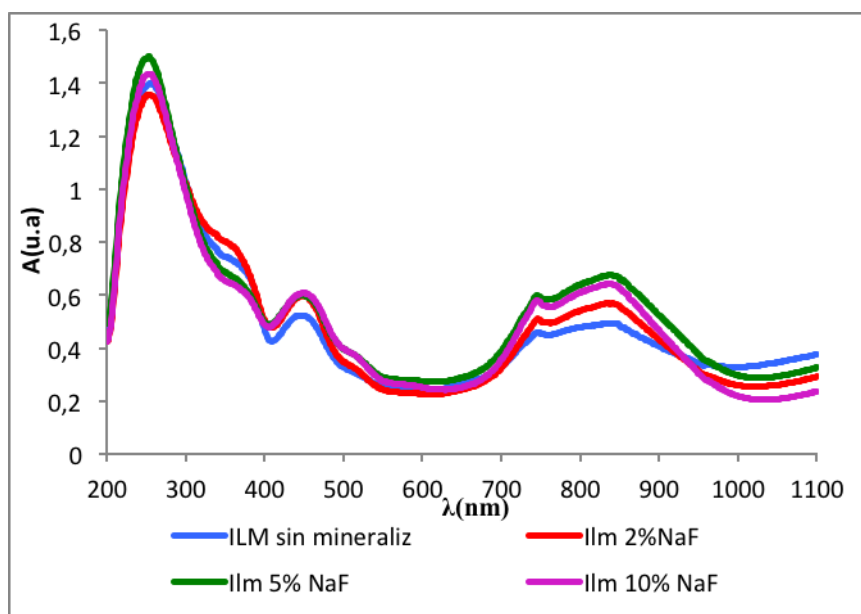


Tabla 5.3.6. Resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF.

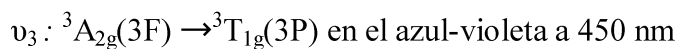
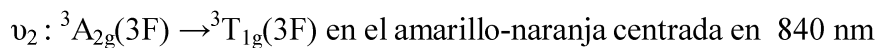
(a) Lavado 1.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)
sin mineralizador	10,27	868	486	0	0	0	0	0.80
2% NaF	9,19	425	162	333,45	156	0	3,3	0.07
5% NaF	9,75	3540	324	909,15	251	0	2	0
10% NaF	9,93	17680	324	962,35	346	0	0	0

(b) Lavado 2.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Microtox (Screening)
sin mineralizador	10.11	353	162	0	0	0	0	44.87% EC50%: 131400
2% NaF	9.00	98.5	324	30,4	44	0	0	19.67%
5% NaF	8.83	626	324	46,55	56	0	1,6	37.37% EC50%: 6334
10% NaF	8.65	758	162	146,3	145	0	0,4	36.46% EC50%: 210020

En la Figura 5.3.21. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y Lavado 1 con el porcentaje de NaF. No hay diferencias importantes con los espectros de las muestras con ácido bórico: se observa un ligero aumento general de la intensidad de absorción con la concentración de mineralizador (también en este caso la muestra con el 5 % de adición supera muy ligeramente a la del 10 %), desaparece la banda a 600 nm transiciones prohibidas por el spin $^1T_{2g}(1D)$ y/o $^1A_{1g}(1G)$ y las posiciones de las bandas permitidas son las mismas:



En las muestras Lavado 1 no hay diferencias importantes con los espectros de las muestras sin lavar y se observa un ligero aumento general de la intensidad de absorción con la concentración de mineralizador y se detectan las absorciones a 600 nm, las posiciones de las bandas permitidas son las mismas a 840 y 450 nm respectivamente.

En la Figura 5.3.22. se presenta la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF, Lavado 1 y en la Figura 5.3.23. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las mismas piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF, Lavado 1. Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas mejoran los valores de la muestra sin mineralizar con aumentos del rendimiento colorimétrico (entre 3 y 5 puntos de disminución de L^* en las muestras 2% y 10% de mineralizador respectivamente), aunque hay una disminución de 1 punto del tono amarillo b^* y disminución del tono verdoso a^* .

En la Figura 5.3.24. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF, Lavado 1. No hay diferencias importantes con los espectros de las muestras en polvo: se observa un ligero aumento general de la intensidad de absorción con la concentración de mineralizador (aunque en este caso dependiendo de la zona considerada del espectro las tres muestras mineralizadas presentan pequeñas variaciones), desaparece la banda a 600 nm asociada a transiciones prohibidas por el spin $^1T_{2g}(1D)$ y/o $^1A_{1g}(1G)$ y las posiciones de las bandas permitidas son las mismas:

$\nu_2 : {}^3A_{2g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3F)$ en el amarillo-naranja centrada en 840 nm

$\nu_3 : {}^3A_{2g}(3F) \rightarrow {}^3T_{1g}(3P)$ en el azul-violeta a 450 nm

En la Tabla 5.3.6.a se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF. Como en las muestras con ácido bórico se observa un fuerte descenso del níquel lixiviado con la adición del mineralizador (de 0,8 mg/kg en la muestra sin mineralizar a 0) que indica un efecto de inmovilización del níquel por los fluoruros incluso con la más baja adición. De la misma manera la lixiviación de flúor de las muestras crece considerablemente con el aumento de la concentración de mineralizador (de 333 a 962 mg.F/kg). La lixiviación de Mg^{2+} medido a través de la dureza total del agua disminuye en las muestras con adición de NaF más en la del 2 %. Por último, los lixiviados de las muestras mineralizadas presentan un pH ligeramente menos alcalino y la conductividad aumenta con la adición del mineralizador por efecto del sodio y del fluoruro.

En la Tabla 5.3.6.b se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinadas a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF. La lixiviación de fluoruro de las muestras crece considerablemente con el aumento de la concentración de mineralizador (de 30 a 146 mg.F/kg). La lixiviación de Mg^{2+} medido a través de la dureza total del agua es la misma o aumenta respecto de la muestra sin mineralizar (162 ppmCaCO₃/Kg). Por último, los lixiviados de las muestras mineralizadas presentan un pH ligeramente menos alcalino (la muestra no mineralizada supera el límite de la Tab. 3.1) y una mayor conductividad asociada a la presencia de sodio y fluoruro todavía en el sistema, salvo en la muestra con baja mineralización que presenta menor conductividad. En los resultados del test microtox con *Photobacter phosphoreum*, los estudios de screening preliminares descartan como positivos de peligrosidad a la muestra aditivadas con NaF al 2 %. Frente a un valor EC50 de 131400 ppm (7.6 UTa) para la muestra sin mineralizar las muestras con el 5 % de NaF presentan 6334 ppm (158 UTa) y para la muestra del 10 % 210020 ppm (4.8 UTa) que indicaría un resultado negativo en el test según la Orden Ministerial española de 13/10/89 pero positivo en ecotoxicidad según la EPA americana para todas ellas.

En definitiva la utilización de NaF presenta una actividad mineralizadora alta desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido. Además la utilización de adiciones bajas de mineralizador (2 %) ejercen un significativo efecto inmovilizador sobre la lixiviación de níquel y magnesio con resultados negativos en el test de ecotoxicidad microtox con *Photobacter phosphoreum*. La utilización de mayores adiciones de NaF disminuyen ligeramente el tono amarillo del esmaltado, no compensaría el aumento de lixiviación de fluoruro y el coste de la adición de mineralizador por lo que utilizar concentraciones superiores al 2 % de NaF resultaría contraproducente, como en los casos anteriores con mineralizadores borácicos, tanto desde la perspectiva de rendimiento colorimétrico, ambiental y económico.

5.3.3.4. COMPLEJO 2%BaF₂+8%MgF₂

En la Figura 5.3.25. se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y Lavado 1. En la Tabla 5.3.7. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y Lavado 1.

La ilemenita geikielita es la fase mayoritaria en todas las muestras que presentan siempre fases residuales de N(NiO), y P(Pseudobrookita, MgTi₂O₅) pero no de R (Rutilo, TiO₂) indicando que la eficacia del Complejo sobre la reactividad del sistema puede ser calificada de moderada. En las muestras Lavado 1, la evolución es similar a la de las muestras sin lavar, la geikielita es la fase mayoritaria en todas las muestras que presentan siempre fases residuales de óxido de níquel y pseudobrookita, MgTi₂O₅ pero no de rutilo, corroborando la acción moderada sobre la reactividad del mineralizador.

En la Figura 5.3.26. se presentan la imagen y valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y Lavado 1. En la Figura 5.3.27. se muestra la evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h sin lavar.

Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas mejoran de forma significativa a los de la muestra sin mineralizar, se observa un aumento del rendimiento colorimétrico (4-9 puntos de disminución de L^*), aumentos del tono amarillo b^* (3,5 puntos en la muestra al 2 % aunque aumenta después) y disminuciones del verde a^* a valores positivos (rojo) lo que está de acuerdo con el aumento de la reactividad mostrada en los difractogramas de rayos X de las muestras mineralizadas.

En las muestras Lavado 1, Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas mejoran a los de la muestra sin mineralizar aunque con una disminución del rendimiento colorimétrico en la baja adición (1.5 puntos de aumento de L^* en la muestra al 2 % y de disminuciones en las otras), aumentos del tono amarillo b^* (3 puntos en la muestra al 2 % aunque baja después) y disminuciones del tono verdoso a^* .

En la Figura 5.3.28. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinadas a $1000^\circ C/3h$ sin lavar y Lavado 1. No hay diferencias importantes con los espectros de las muestras con ácido bórico: se observa un ligero aumento general de la intensidad de absorción con la concentración de mineralizador (aunque en este caso la muestra con el 5 % de adición supera muy ligeramente a la del 10 %), desaparece la banda a 600 nm transiciones prohibidas por el spin $^1T_{2g}(1D)$ y/o $^1A_{1g}(1G)$ y las posiciones de las bandas permitidas son las mismas:

$\nu_2 : ^3A_{2g}(3F) \rightarrow ^3T_{1g}(3F)$ en el amarillo-naranja centrada en 840 nm

$\nu_3 : ^3A_{2g}(3F) \rightarrow ^3T_{1g}(3P)$ en el azul-violeta a 450 nm.

En las muestras Lavado 1, no hay diferencias importantes con los espectros de las muestras sin lavar pero en este caso se observa un ligero aumento general de la intensidad de absorción con la concentración de mineralizador y se detectan las absorciones a 600 nm, las posiciones de las bandas permitidas son las mismas a 840 y 450 nm respectivamente.

Figura 5.3.25. DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h.

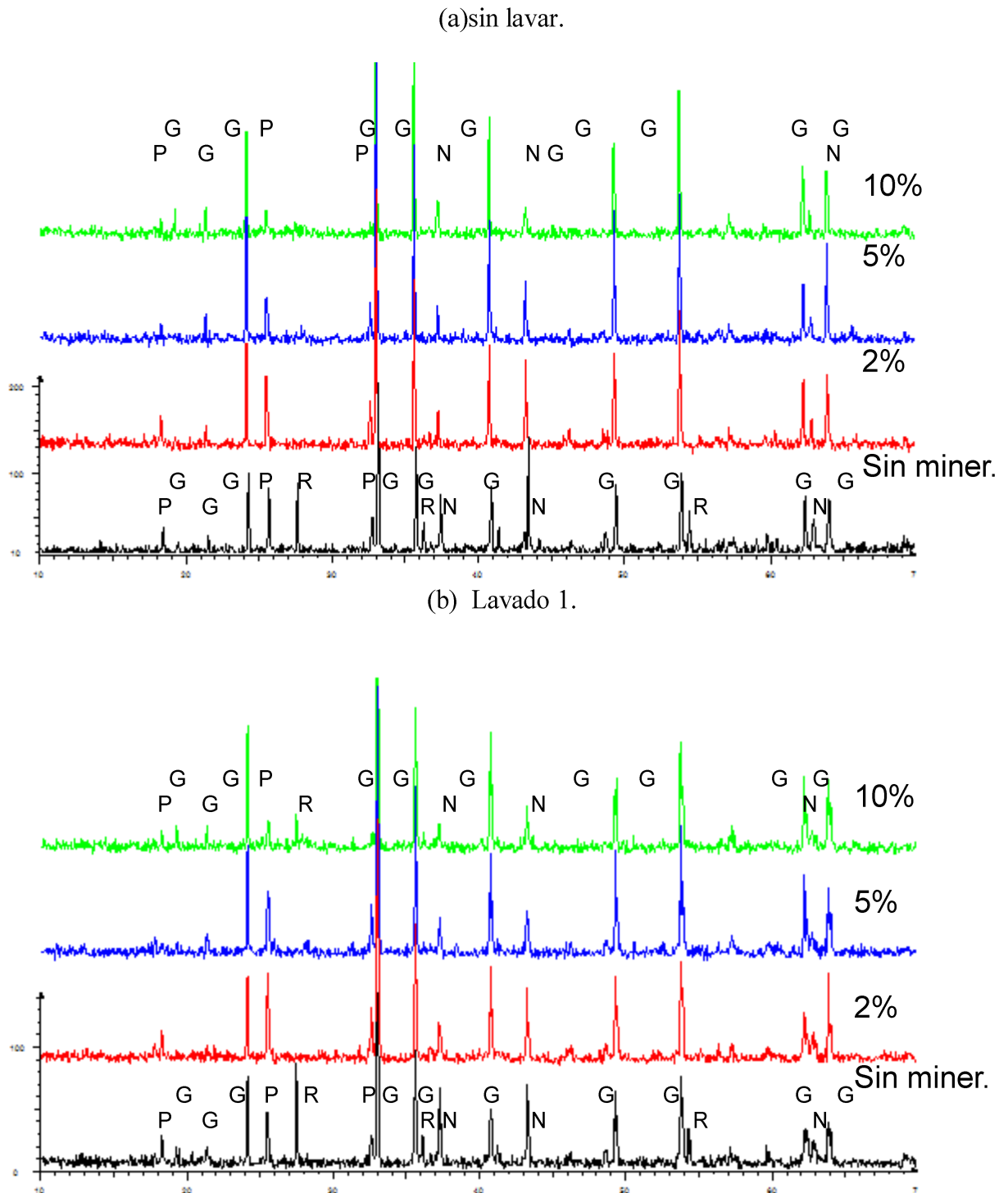


Tabla 5.3.7. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h.

(a) sin lavar.


MUESTRA	FASE CRISTALINAS
sin mineralizador	G(mf), N(f), R(m), P(m)
2% Complejo 2%BaF ₂ +8%MgF ₂	G(mf), N(m), P(m)
5% Complejo 2%BaF ₂ +8%MgF ₂	G(mf), N(m), P(d)
10% Complejo 2%BaF ₂ +8%MgF ₂	G(mf), N(md), P(md)
FASES CRISTALINAS: G(Geikielita, MgTiO ₃), N(NiO), R (Rutilo, TiO ₂), P(Pseudobrookita, MgTi ₂ O ₅). INTENSIDAD DE PICOS: mf(>100 cps), f(fuerte 50-100), m(medio 30-50), d(débil 10-30),), md(débil <10)	

(b) Lavado 1.

MUESTRA	FASE CRISTALINAS
sin mineralizador	G(mf), N(f), R(m), P(m)
2% Complejo 2%BaF ₂ +8%MgF ₂	G(mf), N(m), P(m)
5% Complejo 2%BaF ₂ +8%MgF ₂	G(mf), N(md), P(m)
10% Complejo 2%BaF ₂ +8%MgF ₂	G(mf), N(md), P(d)
FASES CRISTALINAS: G(Geikielita, MgTiO ₃) N(NiO), R (Rutilo, TiO ₂), P(Pseudobrookita, MgTi ₂ O ₅). INTENSIDAD DE PICOS: mf(>100 cps), f(fuerte 50-100), m(medio 30-50), d(débil 10-30),), md(débil <10)	

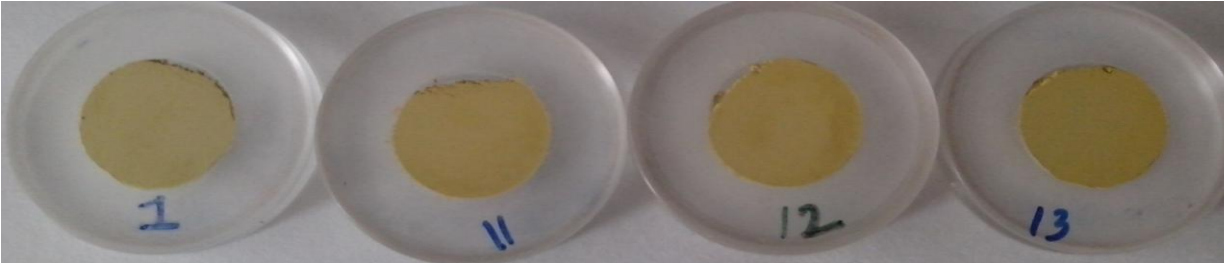
Figura 5.3.26. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinadas a $1000^\circ C/3h$.

(a) sin lavar.



Sin mineralizar	2% Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$	5% Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$	10% Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$
78.43/-1.33/31.77	74.12/-0.30/35.55	70.90/0.26/34.52	69.64/-0.17/28.17

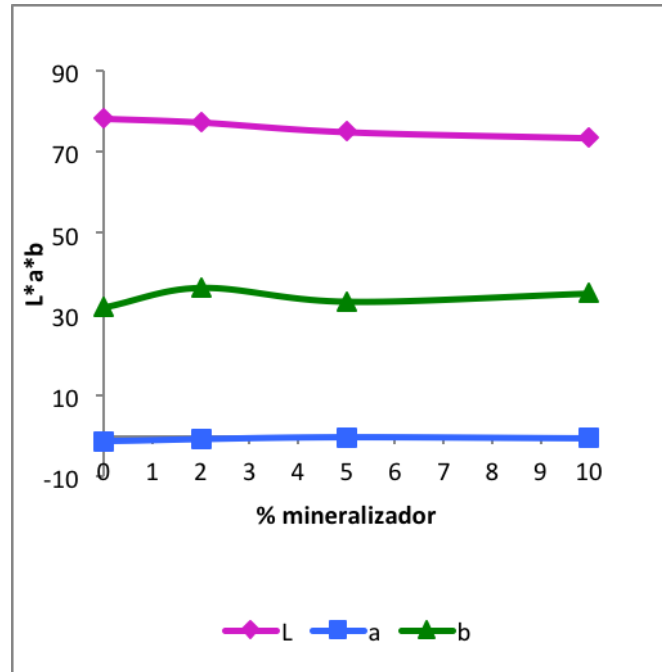
(b) Lavado 1.



Sin mineralizar	2% Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$	5% Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$	10% Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$
76.70/-1.32/29.98	78.39/-0.98/33.61	76.44/-0.72/35.57	74.74/-0.48/31.10

Figura 5.3.27. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h.

(a) sin lavar.



(b) Lavado 1.

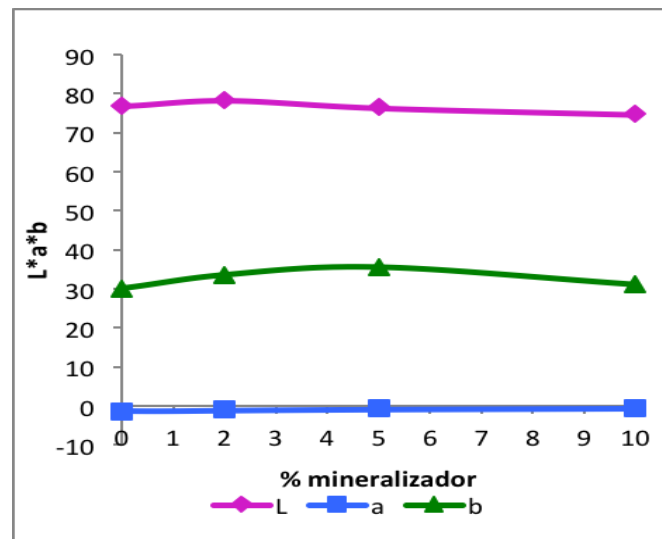
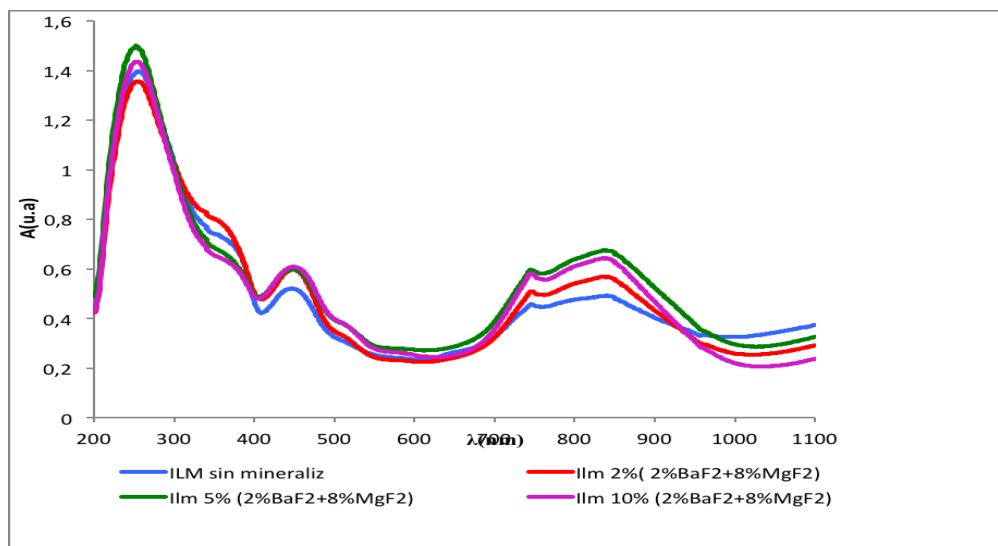


Figura 5.3.28. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h.

(a) sin lavar.



(b) Lavado 1.

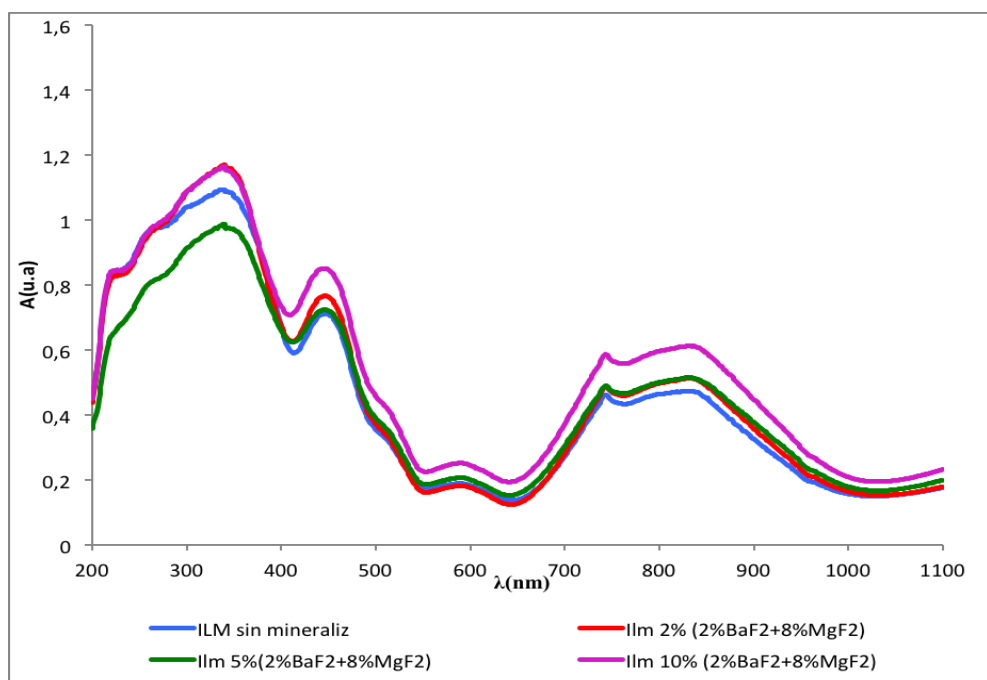


Figura 5.3.29. Imagen y valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h Lavado 1.

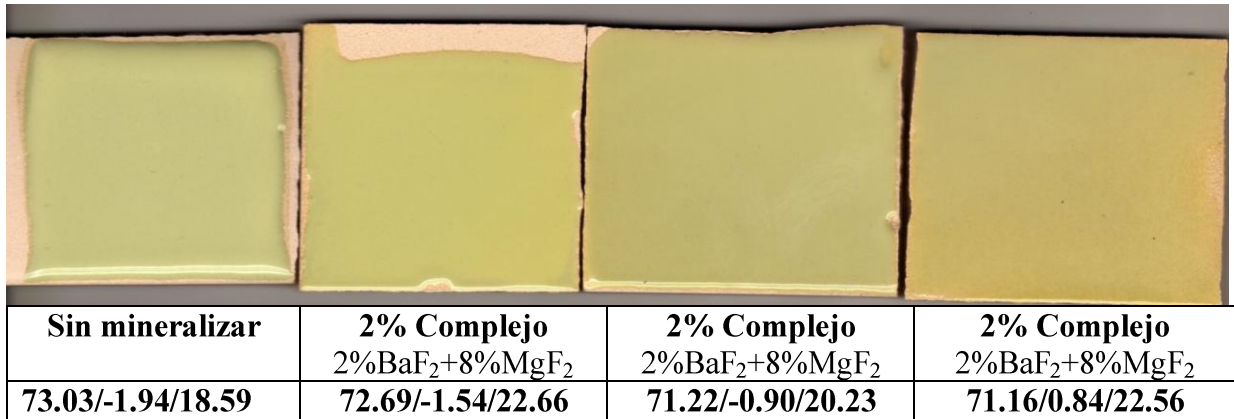


Figura 5.3.30. Evolución de los valores L*a*b* de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h Lavado 1.

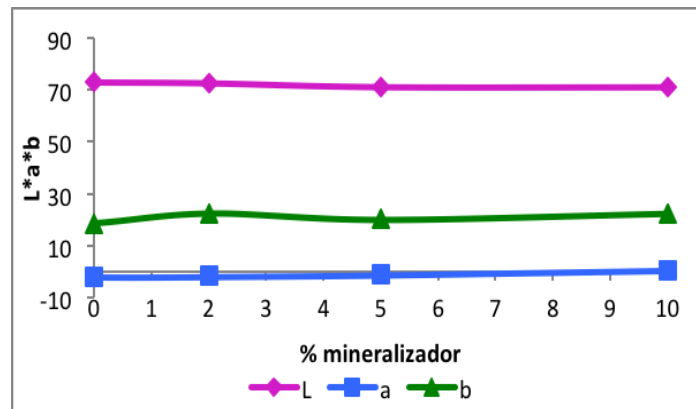


Figura 5.3.31. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h Lavado 1.

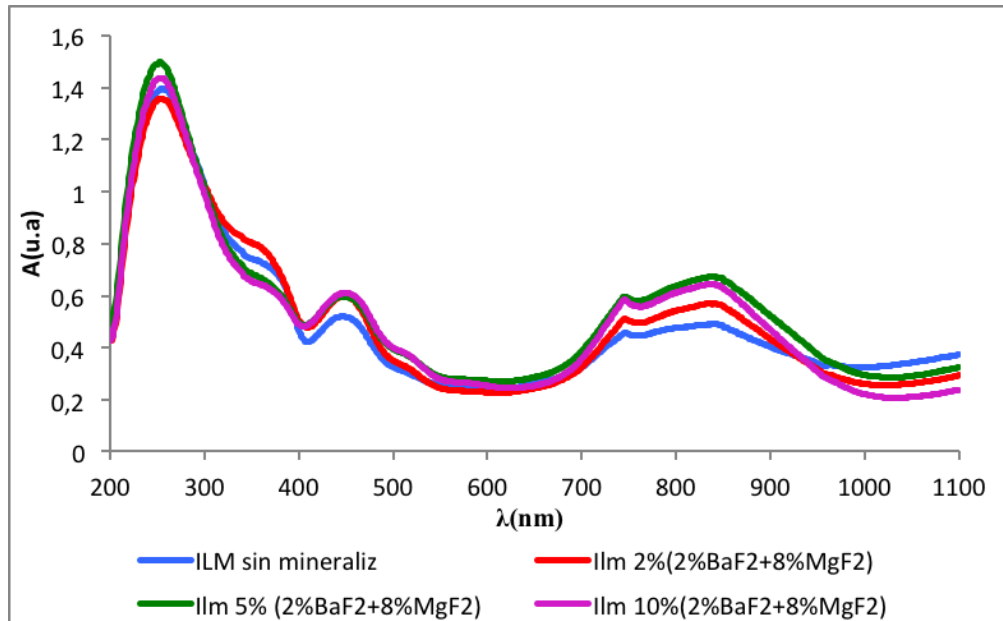


Tabla 5.3.8. Resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h.

(a) Lavado 1.

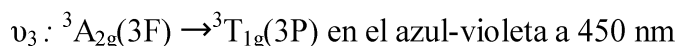
muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Ni (mg/Kg)
sin mineralizador	10,27	868	486	0	0	0	0	0.80
2%(2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	8,88	328		16,15	0	0	0,4	0
5% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	8,66	268	*	40,85	0	0	0,4	0
10% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	8,4	479		59,85	0	0	0,3	0

(a) Lavado 2.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	K ⁺ (mg/Kg)	NO ₃ ⁻ (mg/Kg)	Microtox (Screening)
sin mineralizador	10.11	353	162	0	0	0	0	44.87% EC50%: 131400
2% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	8.75	61.3	162	1,9	0	0	0	0%
5% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	8.58	88.4	324	12,35	0	0	0	36.92% EC50%: 216450
10% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	8.42	115.8	324	22,8	0	0	0	0%

En la Figura 5.3.29. se presenta la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinadas a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 y en la Figura 5.3.30. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinadas a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1. Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas mejoran los valores de la muestra sin mineralizar con aumentos del rendimiento colorimétrico (entre 1 y 2 puntos de disminución de L^*), aumentos de 4 puntos del tono amarillo b^* (muestras 2 y 10%) y disminución del tono verdoso a^* .

En la Figura 5.3.31. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinadas a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1. No hay diferencias importantes con los espectros de las muestras en polvo: se observa un ligero aumento general de la intensidad de absorción con la concentración de mineralizador (con ligeras variaciones dependiendo de la zona del espectro entre las tres muestras mineralizadas), desaparece la banda a 600 nm asociada a transiciones prohibidas por el spin $^1T_{2g}(1D)$ y/o $^1A_{1g}(1G)$ y las posiciones de las bandas permitidas son las mismas:



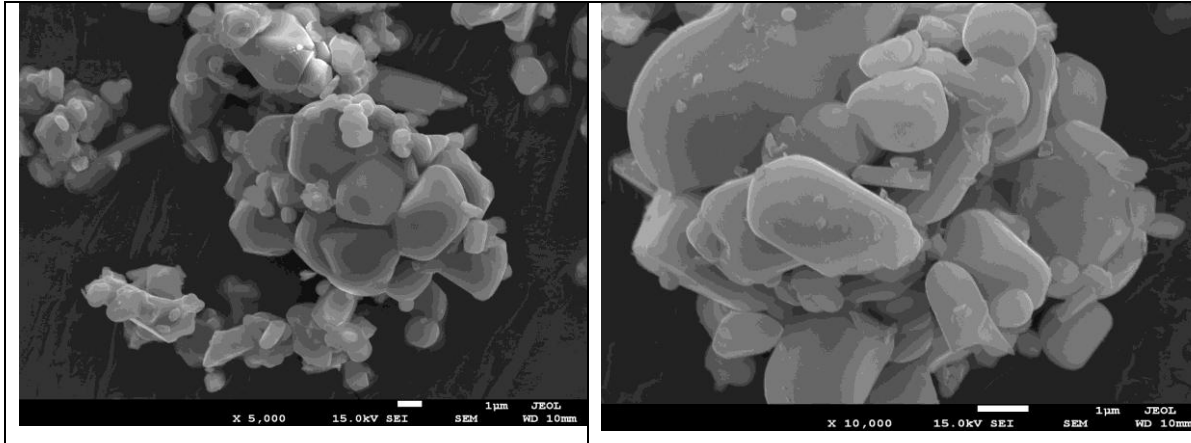
En la Tabla 5.3.8.a se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinadas a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1. Como en las muestras con NaF se observa un fuerte descenso del níquel lixiviado con la adición del mineralizador (de 0,8 mg/kg en la muestra sin mineralizar a 0) que indica un efecto de inmovilización del níquel por los fluoruros incluso con la más baja adición. De la misma manera la lixiviación de flúor de las muestras crece con el aumento de la concentración de mineralizador pero los valores son muy inferiores a los medidos con NaF (de 16 a 60 mg.F/kg). La lixiviación de Mg^{2+} medido a través de la dureza total del agua se mantiene. Por último, los lixiviados de las muestras mineralizadas presentan un pH ligeramente menos alcalino y la conductividad disminuye a valores entre 300 y 500 μS .

En la Tabla 5.3.8.b se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h. La lixiviación de fluoruro de las muestras crece ligeramente con el aumento de la concentración de mineralizador pero con valores mucho más moderados que en el caso del NaF (de 2 a 23 mg.F/kg). La lixiviación de Mg²⁺ medido a través de la dureza total del agua es la misma o aumenta respecto de la muestra sin mineralizar (162 ppmCaCO₃/Kg). Por último, los lixiviados de las muestras mineralizadas presentan un pH ligeramente menos alcalino y una conductividad muy baja por debajo de los 100 μS. En los resultados del test microtox con *Photobacter phosphoreum*, los estudios de screening preliminares descartan como positivos de peligrosidad a la muestra aditivadas con NaF al 2 % y 10 %. Frente a un valor EC50 de 131400 ppm (7.6 UTa) para la muestra sin mineralizar las muestras con el 5 % de perborato presentan 216450 ppm (4,6 UTa) que indicaría un resultado negativo en el test según la Orden Ministerial española de 13/10/89 pero positivo en ecotoxicidad según la EPA americana.

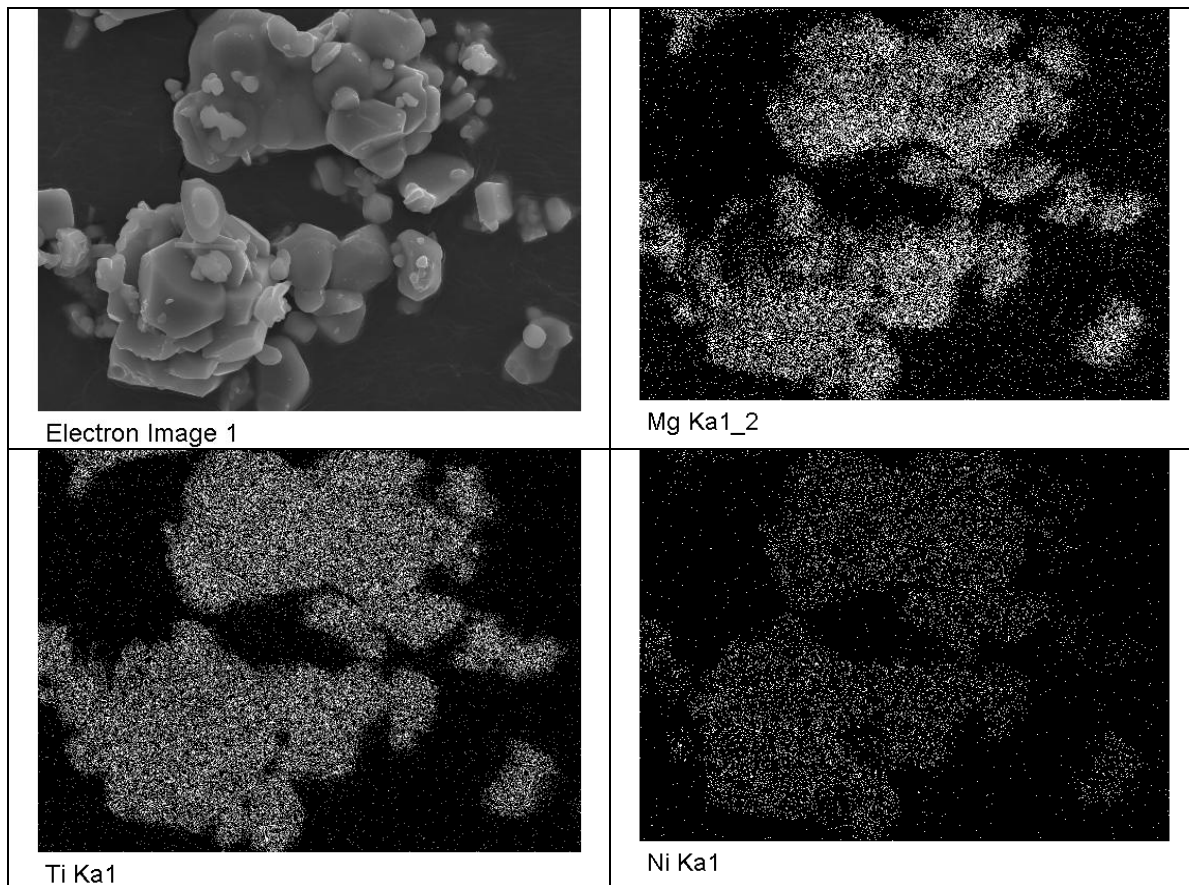
En la Figura 5.3.32.a se presentan las micrografías SEM de los polvos de la muestras mineralizada con 10% Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y en la Figura5.3.32.b. el mapa composicional EDX de los polvos de la muestras mineralizada con 10% Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h sin lavar. Los polvos presentan agregados entre 4-15 μm integrados por partículas esféricas de diámetro entre 0,5-4 μm. El mapa de composición presenta una distribución homogénea en todos los cationes en las partículas del pigmento. Se observa un crecimiento de partícula similar al de las muestras mineralizadas con el perborato de sodio respecto de la no mineralizada. En definitiva, la utilización de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ presenta una actividad mineralizadora moderada desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido. Además la utilización de adiciones bajas de mineralizador (2 %) ejercen un significativo efecto inmovilizador sobre la lixiviación de níquel y magnesio con resultados negativos en el test de ecotoxicidad microtox con *Photobacter phosphoreum*. La utilización de mayores adiciones de Complejo disminuyen ligeramente el tono amarillo del esmaltado, no compensaría el aumento de lixiviación de fluoruro (solo la 2 % presenta tasas admisibles en vertedero de inertes en Tab, 3.1 de 10 mg/Kg) y el coste de la adición de mineralizador, por lo que utilizar concentraciones superiores al 2 % de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ resultaría contraproducente también en este caso.

Figura 5.3.32. Micrografías SEM de los polvos de la muestras mineralizada con 10% Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinadas a 1000°C/3h sin lavar: a) micrografías, b) mapa de composición.

(a) micrografías.



(b) mapa de composición.



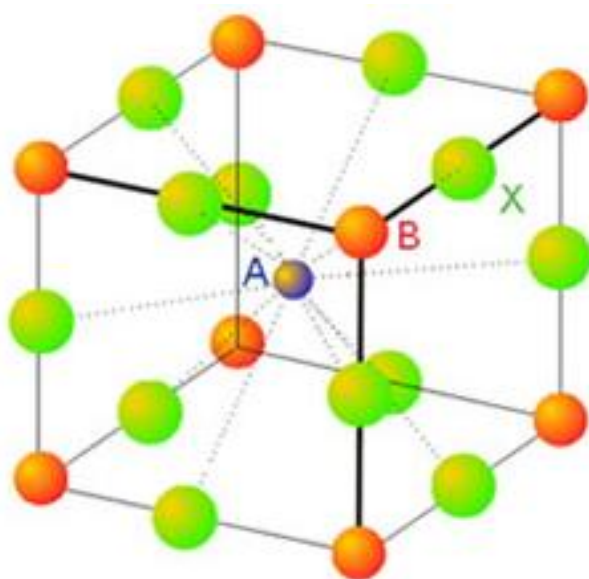
BIBLIOGRAFÍA.

1. Bucher W., Schliebs R., Winter G., Buchelin K.H., in *Industrial Inorganic Chemistry*, VCH Berlin, 1989, p.523.
2. Jacob K.T, Rajitha G., Role of entropy in the stability of cobalt titanates, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2010, 42(7), 879–885.
3. Xiang Chun Liu, Rongzi Hong, Changsheng Tian, Tolerance factor and the stability discussion of ABO₃-type ilmenite, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 20(2009)323-327.
4. Bhalla A.S., Guo R., Roy R., The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology, *Mat. Res. Innovat.* 4, 3–26 (2000).
5. Jian-Lei Wang Yuan-Qing Li Young-Ji Byon Shi-Gang Mei Guang-Lei Zhang, Synthesis and characterization of NiTiO₃ yellow nano pigment with high solar radiation reflection efficiency, *Powder Technology*, 2013, 235, 303-306.
6. Garcia A., Galindo R., Gargori C, Cerro S., Llusar M., Monrós G., Ceramic pigments based on chromium doped alkaline earth titanates, *Ceramics International* 39,4(2013) 4125–4132, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.267>
7. Llusar M., García E., García M.T., Gargori C., JBadenes.A., Monrós G., Synthesis, stability and coloring properties of yellow–orange pigments based on Ni-doped karrooite (Ni,Mg)Ti₂O₅, *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 357–376. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.010>.
8. Burns RG. *Mineralogical applications of crystal field theory*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press; 1993.
9. Hu X, Langer K, Boström D. Polarized electronic absorption spectra and Ni–Mg partitioning in olivines (Mg_{1-x}Ni_x)₂[SiO₄]. *Eur J Mineral* 1990;2:29–42.60.
10. Lever ABP. *Inorganic electronic spectroscopy*. 2nd ed. New York, NY:Elsevier; 1986.
11. Rossman GR. Optical spectroscopy. In: Hawthorne FC, editor. *Spectroscopic methods in mineralogy and geology*, Reviews in mineralogy, vol.18. Washington DC, USA: The Mineralogical Society of America; 1988. p.207–54.
12. Rossman GR, Shannon RD, Waring RK. Origin of the yellow color of complex nickel oxides. *Solid State Chem* 1981;39:277–87.65.
13. Tanabe Y., Sugano S.. On the absorption spectra of complex ions III, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1956, 11 (8), 864–877.
14. Yiannopoulos, Y. D.; Chryssikos, G. D.; Kamitsos, E. I., Structure and properties of alkaline earth borate glasses, *Physics and Chemistry of Glasses*, 42, 3 (2001) . 164-172(9).

5.4. NEGRO: PEROVSKITA DE NEODIMIO MODIFICADA CON BORATOS Y FLUORUROS.

La perovskita ABO_3 (tipo $CaTiO_3$) es idealmente una red cúbica, el catión A (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) ocupa idealmente los vértices de un cubo y el catión B (Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+}) el centro, los oxígenos ocupan los centros de las caras (Figura 5.4.1). Sin embargo, en realidad la perovskita suele presentar distorsiones que inducen redes tetragonales u ortorrómbicas (Grupo Puntual $(2/m\ 2/m\ 2/m)$, Grupo Espacial $Pnma$). En efecto, los requerimientos de tamaños relativos para la estabilidad de la estructura cúbica son muy exigentes, por tanto debe combarse y distorsionarse con los cationes habituales, produciendo versiones distorsionadas de más baja simetría en las que los índices de coordinación de los cationes A y B se reducen a la vez. La inclinación del grupo octaédrico BO_6 reduce la coordinación de un catión A relativamente pequeño desde 12 hasta valores tan bajos como 8. Por el contrario, la pérdida del centro de la red por la presencia de un catión B relativamente pequeño dentro del octaedro, permite alcanzar una situación de enlace estable en la red que resulta ortorrómbica con generación de un dipolo eléctrico en la celda elemental (1).

Figura 5.4.1. Estructura de la perovskita ideal (cúbica): negro Nd^{3+} , rojo Cr^{3+} , verde O^{2-} . (<https://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-ionico/solidos-ionicos>)



El neodimio se ha utilizado en diferentes aplicaciones cerámicas desde la segunda década del siglo XX junto con el praseodimio. El óxido de neodimio o su oxalato se utilizan desde entonces para producir delicados tonos violeta en vidriados cerámicos que producen tonos azulados en donde el vidriado tiene poco espesor y rojo donde la capa de vidriado es más profunda produciendo un efecto único (2).

Y. Marinova et al. (3) utilizan el el neodimio en la síntesis del pigmento rojo Cr-YAlO₃ de estructura perovskita con el fin de modificar el campo cristalino para intensificar el color rojo dopandolo con Nd (Nd_{1-x}Y_xAl_{1-y}Cr_yO₃), sin conseguir un incremento de la capacidad pigmentante del material.

El óxido de neodimio Nd₂O₃ presenta un polimorfismo basado en una estructura tipo A (IC=7) y una forma metaestable a baja temperatura tipo C (IC=6). Sin embargo, el radio cristalino del ion Nd³⁺(4f²) en entorno octaédrico es crítico, y una ligera disminución del radio estabilizaría la estructura tipo B en lugar de la A. A. García et al. (4) desarrollan un pigmento azul de Nd₂O₃ dopado con europio. El radio efectivo de Shannon and Prewitt para coordinación octaédrica de Nd³⁺ es 1,123 Å, y el del Eu³⁺ es 1,087 Å: si el ion Eu³⁺ sustituye a Nd³⁺ en la red de Nd₂O₃, el radio promedio catiónico disminuye y puede estabilizarse la forma B de Nd₂O₃. Los autores prepararon disoluciones sólidas Eu_xNd_{2-x}O₃ por reacción en estado sólido y por vía coprecipitación de haluros y utilizando mineralizadores. En las muestras cerámicas se estabiliza la forma C y resultan incoloras, en cambio las coprecipitadas cristalizan en la forma B monoclinica que presentan color azul. La adición del pigmento a vidriados de monoporosa al 5 % produce coloraciones L*a*b*=75/1/-11 en la convención CIEL*a*b*.

C. Gargori (5) ha estudiado en la síntesis y caracterización de nuevos pigmentos basados en perovskitas MNdO₃ con M=Fe,Cr de coloración variable pero con interés prioritario en coloraciones marrón-rojo en el caso de la perovskita de hierro-neodimio y de coloración negra en el caso de la perovskita de cromo neodimio cuando se mineraliza con fluoruros. La relajación del campo cristalino del retículo oxigenado por la entrada de fluoruro, explicaría la evolución del color verde a tonalidades grises intensas en este caso.

5.4.1 SÍNTESIS DE CrNdO₄ a 1000°C (3h).

Se prepararon 30 g de material final de estequiometría (Cr_{0,2}Ti_{2,8}Fe)(MgFe)O₁₀ (sin contar el mineralizador) por el método cerámico a partir de los precursores:

- Cr₂O₃ eskolaita (99% Panreac S.A)
- Nd₂O₃ (99.9% Aldrich S.A)

En el método cerámico los precursores dosificados según estequiometría, son homogeneizados en un molino de bolas en medio acetona durante 20 minutos a 200 rpm. Las muestras se dejan evaporar el aire a temperatura ambiente para la evaporación de la acetona y obtención de los polvos de partida homogeneizados. Estos polvos se calcinaron a 1000°C durante 3 horas en horno eléctrico. Se prepararon muestras sin mineralizar y muestras con adición al 2, 5 y 10 % de los los siguientes mineralizadores:

- H₃BO₃
- perborato de sodio tetrahidrato (NaBO₃·4H₂O, 98%)
- NaF
- Mezcla 2%BaF₂+8%MgF₂,

5.4.2. CARACTERIZACIÓN.

Las muestras calcinadas se caracterizaron con las siguientes técnicas:

a) DRX (Difracción de Rayos X) realizada en un difractómetro Siemens D5000 con radiación Cu K_α en el intervalo 20°-70° 2θ con velocidad de barrido de 0.05 °2θ/s, con 10 s por etapa de detección y a 40 kV y 20 mA.

b) Plaquetas cerámicas esmaltadas y coloreadas al 5% en peso de pigmento, mediante una fritada de bicocción libre de plomo, cuya composición queda dentro del sistema CaO-ZnO-SiO₂ que madura a 1.050°C. Tanto los polvos como las muestras esmaltadas se evaluaron colorimétricamente mediante los parámetros CIE L*a*b* utilizando iluminante C. En este método L* mide la claridad (100=blanco, 0=negro) y a* y b* miden el croma (-a*=verde, +a*=rojo, -b*=azul, +b*=amarillo).

c) Espectroscopia UV-Vis-NIR de los polvos y de las muestras esmaltadas descritas anteriormente, medidas en un equipo Jasco V670 mediante la técnica de reflectancia difusa.

d) Microscopia electrónica de barrido MEB, en un microscopio electrónico LEO-440i., dotado con un detector de energías dispersivas de rayos-X (EDX).

Además se realizó un estudio de lixiviación de las muestras con dos tratamientos:

a) Lavado 1: en agitación durante 24 h en proporción pigmento:agua 1:5, se lavaron 20 g de pigmento, se filtró y guardó el agua para análisis posterior. El pigmento Lavado se secó en estufa a 110°C.

b) Lavado 2: en agitación durante 24 h en proporción pigmento:agua 1:16, se lavaron 10 g de pigmento Lavado 1, se filtró y guardó el agua para análisis posterior. El pigmento Lavado se secó en estufa a 110°C.

En las aguas de Lavado se mide: pH, conductividad, dureza, B, F y estudio microtox.

5.4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.4.3.1. ÁCIDO BÓRICO.

En la Figura 5.4.2 se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a 1000°C/3h sin lavar y Lavados, en la Tabla 5.4.1. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1.

La perovskita $CrNdO_3$ cristaliza como fase única en la muestra sin mineralizar y con 2 % de H_3BO_3 , las adiciones posteriores de H_3BO_3 cristalizan con picos asociados de intensidad débil eskolaita Cr_2O_3 residual y un borato de neodimio $NdBO_3$. En ese sentido el efecto del mineralizador es contraproducente, al inhibir la formación de la perovskita por estabilización del perborato de neodimio $NdBO_3$. Las muestras con Lavado 1 presentan una evolución similar.

En la Figura 5.4.3. se presentan la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$. sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico.

Los valores de la claridad L^* aumentan del orden de 2 puntos con la introducción del mineralizador (de 64,9 a 66,7 en la muestra 10 %), la saturación verde no varía con la mineralización (entre -6 y -6,5) y la saturación del amarillo baja 4 puntos (de 13,8 a 9,5 en la muestra 10%), la variación es muy similar en las muestras lavadas 1. La mineralización no mejora la coloración verde de las muestras.

En la Figura 5.4.4. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico. Las asignaciones de las bandas UV-Vis-NIR de Cr^{3+} en coordinación octaédrica detectadas tanto en los polvos como en las muestras esmaltadas se presentan en la Tabla 5.4.2.

Los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de la perovskita $CrNdO_3$ de la Figura 5.4.4. presentan las siguientes bandas también resumidas en la Tabla 5.4.2.:

(I) Bandas asociadas a Cr^{3+} : (a) dos bandas a 250-280 y 350-380 nm en el UV, (b) dos bandas anchas a 420-465 y 570-600 nm y (c) una doble joroba a 660-710 nm. Todas estas bandas se pueden asociar a transiciones de Cr^{3+} en coordinación octaédrica [6-8]: (a) tres transiciones prohibidas ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ a $570(\pm 10)$ nm. y ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ a $445(\pm 10)$ nm., que solapan, y ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4P)$ a $235(\pm 10)$ nm. que solapa con la transferencia de carga $Cr^{3+} \leftrightarrow O^{2-}$ (b) dos bandas débiles prohibidas por el spin de Cr^{3+} (${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_1({}^2G)$ y ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$) que solapan en el intervalo $735-740(\pm 10)$ nm.

(II) Bandas asociadas a Nd^{3+} : las bandas agudas, casi picos, del Nd^{3+} asociadas a su configuración $4f^n$ se observan en los espectros de la Figura 5.4.4. son bandas de intensidad pequeña comparada con las asociadas a transiciones d-d de los iones de transición ya que el octeto $5s^25p^6$ pantalla de forma muy eficaz a la configuración $4f^n$ de las fuertes interacciones del campo cristalino: su intensidad se debe simplemente a transiciones electrónicas internas involucradas dentro de la configuración $4f^n$. Estas bandas son: (a) pico a 380 nm de intensidad media, (b) pico muy débil a 425 nm, (c) doble pico muy débil a 525 nm, (d) multipico intenso a 600 nm, (f) pico débil a 700 nm, (g) pico intenso a 780 nm, (h) pico intenso a 820 nm, (i) banda a 900 nm de intensidad media (4).

La banda ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ de Cr^{3+} solapa con el pico d de Nd^{3+} , la asignación de estas bandas UV-Vis-NIR se muestran en la Tabla 5.4.2. Aplicando el modelo Tanabe-Sugano, se han estimado el parámetro de Racah (B) y el parámetro nefelauxético ($\beta=B/B'$ donde $B'=918 \text{ cm}^{-1}$ es el parámetro de Racah para el ion libre) para el polvo de la muestra sin mineralizar (sin lavar y Lavado 1 ya que las bandas son las mismas) y la misma muestra esmaltada Lavado 1 (común a todas las muestras esmaltadas en la Figura 5.4.7): se obtienen los valores indicados en la Tabla 5.4.2 (9-12). Para la aplicación del modelo Tanabe-Sugano se han utilizado las bandas ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ y ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ de Cr^{3+} indicadas sobre los espectros de las Figuras 5.4.4. y 5.4.7. Se observa que el polvo presenta un valor del parámetro nefelauxético β inferior al del esmalte y la energía del campo cristalino Δ_0 también es inferior en el polvo. Este resultado indicaría un cambio en el enlace del catión (más covalente en el polvo), debido a una parcial solubilización de la estructura en el vidriado.

Por otro lado, la absorción de los espectros tanto de los polvos como de las piezas esmaltadas (mostrados en la Figura 5.4.7) presentan una disminución general de la absorción con la adición del mineralizador, evidenciando el aumento de claridad y la disminución de la saturación amarilla del color con la incorporación del ácido bórico, ya puesta de manifiesto en la discusión de la evolución de los parámetros $L^*a^*b^*$ con la mineralización.

Figura 5.4.2. DRX de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$. sin lavar. FASES CRISTALINAS: Perovskita $CrNdO_3$ (P), B ($NdBO_3$), C (Cr_2O_3)

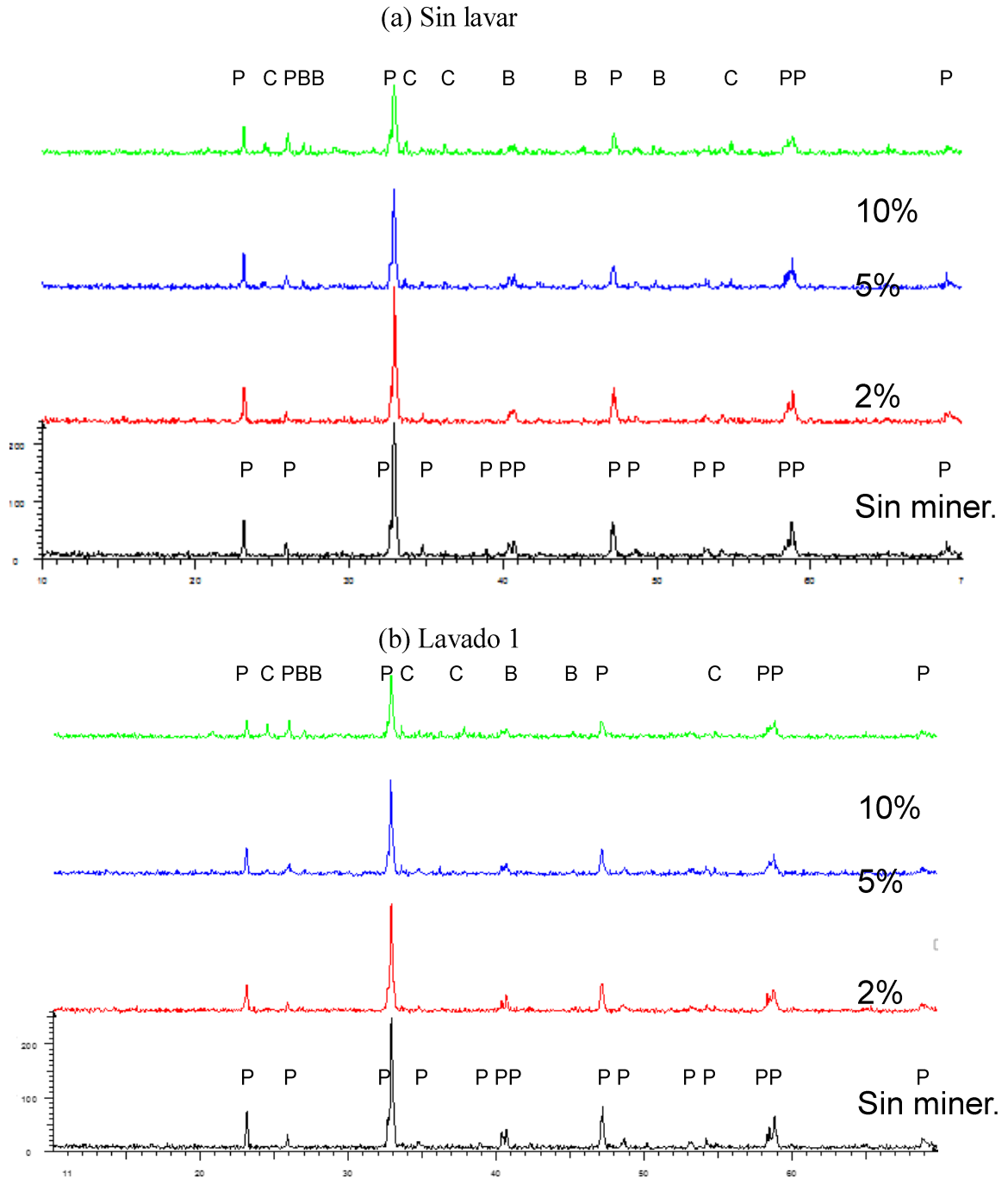


Tabla 5.4.1. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$.

(a) Sin lavar.

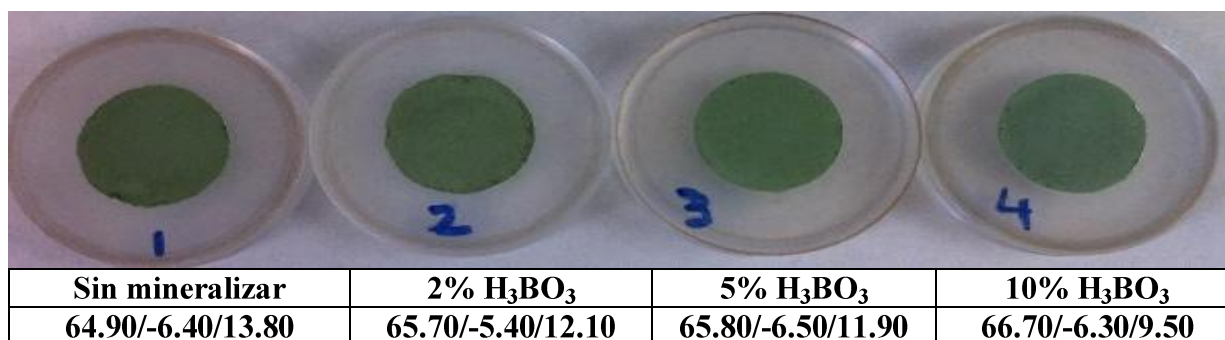
Muestra	Fase Cristalina
sin miner.	P(f)
2% ácido bórico	P(f)
5% ácido bórico	C(md), B(d), P(f)
10% ácido bórico	C(d), B(d), P(f)
FASES CRISTALINAS : Perovskita (P), B ($NdBO_3$), C(Cr_2O_3) INTENSIDAD DE PICOS f (fuerte,50-100), m (medio,30-50), d (débil,<30)	

(b) Lavado 1.

Muestra	Fase Cristalina
sin miner.	P(f)
2% ácido bórico	P(f)
5% ácido bórico	C(md), B(md), P(f)
10% ácido bórico	C(md), B(md), P(f)
FASES CRISTALINAS : Perovskita (P), B ($NdBO_3$), C(Cr_2O_3) INTENSIDAD DE PICOS f (fuerte, 50-100), m (medio,30-50), d (débil,<30)	

Figura 5.4.2. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1

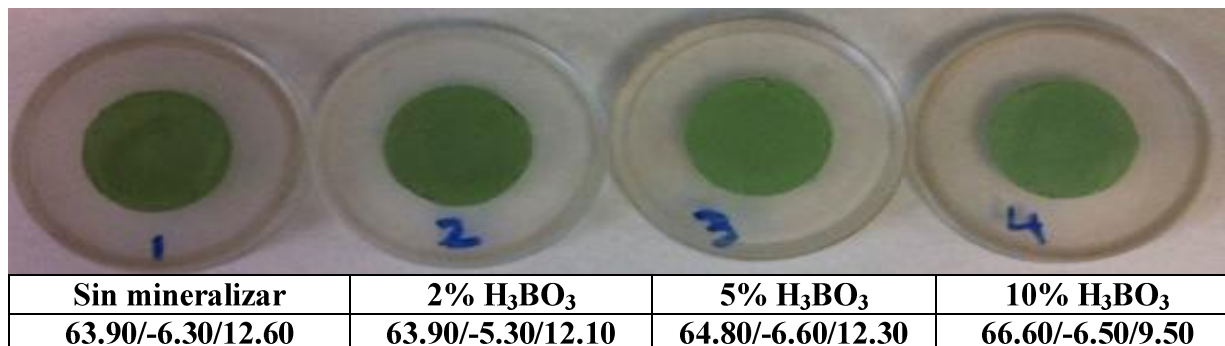
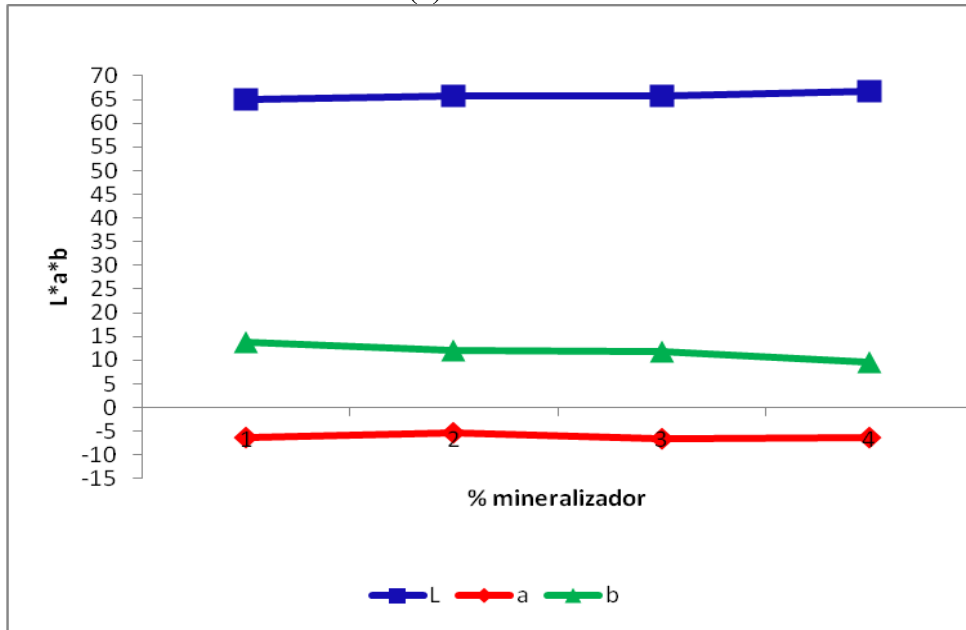


Tabla 5.4.2. Asignación de bandas UV-Vis-NIR, parámetro de Racah (B) y parámetro nefelauxético (β) obtenidos mediante los diagramas de Tanabe-Sugano.

	H₃BO₃	
	polvo	esmalte
⁴ A ₂ (⁴ F)→ ⁴ T ₂ (⁴ F) at 570(±10) nm.	605	588
⁴ A ₂ (⁴ F)→ ⁴ T ₁ (⁴ F) at 445 nm	460	420
⁴ A ₂ (⁴ F)→ ⁴ T ₂ (⁴ P) at 235 nm	250/350	265
(⁴ A ₂ (⁴ F)→ ² T ₁ (² G) 735-740 nm	-	-
⁴ A ₂ (⁴ F)→ ² E(² G) 735-740 nm	-	-
B'(cm ⁻¹)	481.4	608.9
β	0.52	0.66
Δ_0 (cm ⁻¹)	17330	18269

Figura 5.4.3. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con H₃BO₃ calcinados a 1000°C/3h sin lavar con el porcentaje de ácido bórico.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

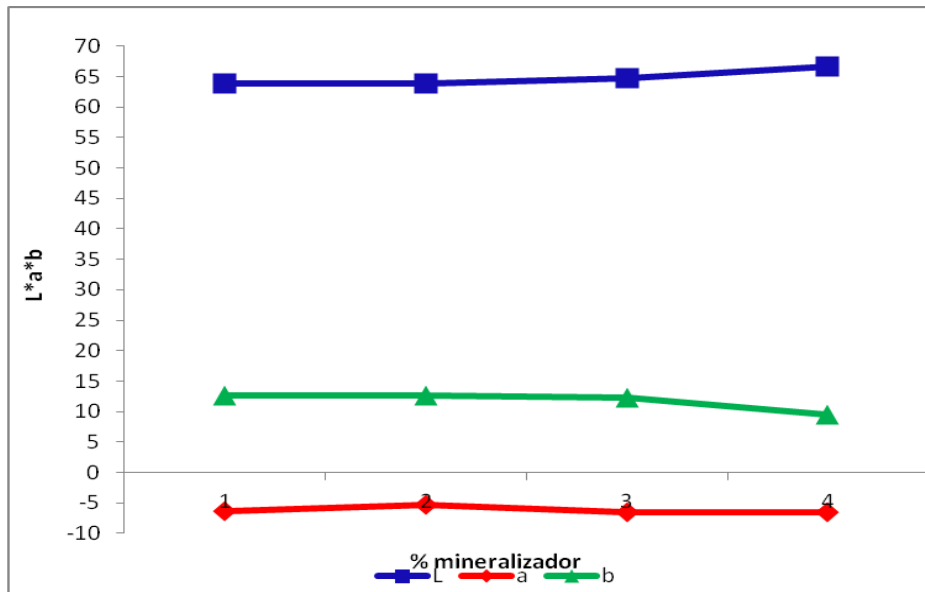
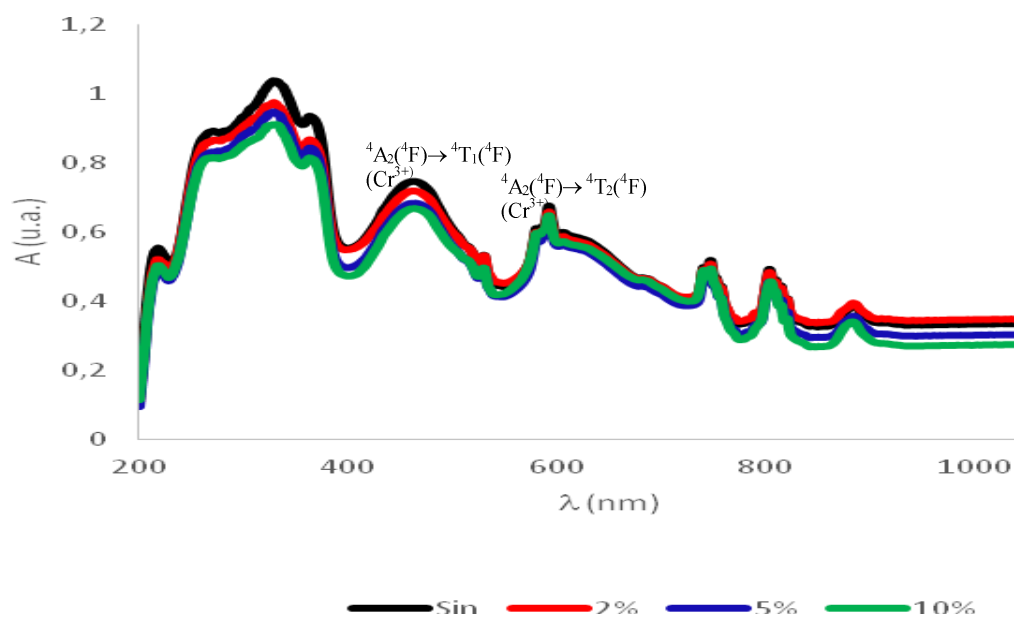
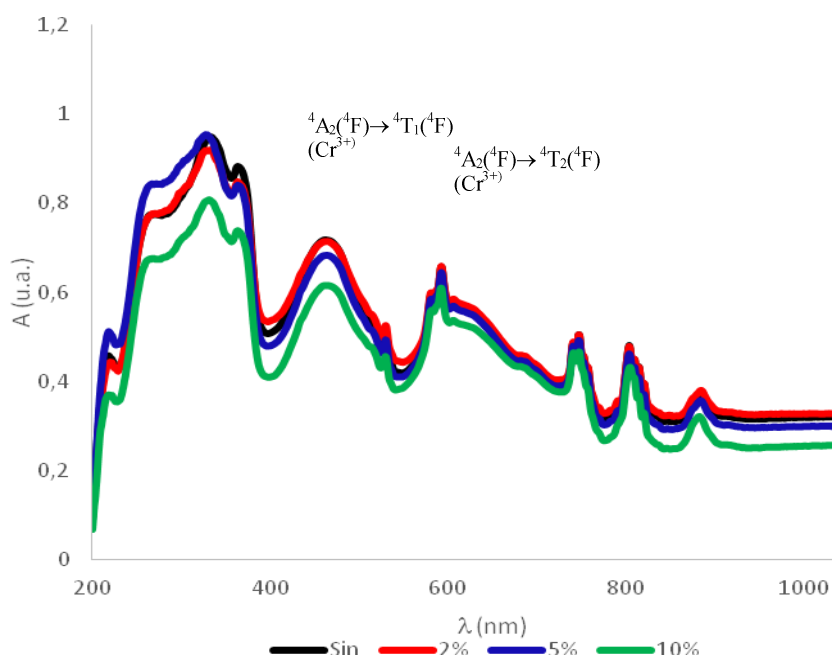


Figura 5.4.4. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ sin lavar con el porcentaje de ácido bórico.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.



En la Figura 5.4.5. se presenta la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 y en la Figura 5.2.6. la evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico.

Los valores $L^*a^*b^*$ de las muestras mineralizadas esmaltadas presentan valores similares a los de la muestra sin mineralizar con una muy ligera disminución de la claridad L^* (no alcanza 0,5 puntos en la muestra mineralizada con el 5 % de ácido bórico respecto de la no mineralizada) y valores crecientes del verde (b^* decreciente en Figura 5.4.6, con una disminución de poco más de 2 puntos en la muestra del 10 %) y decrecientes del amarillo b^* (en torno a 4 puntos en la muestra del 10 %). Esta disminución de la saturación verde y aumento de la claridad se constata en la disminución general de la absorción con la mineralización en los espectros UV-Vis-NIR de la Figura 5.4.7. ya discutida anteriormente.

En la Tabla 5.4.3. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 y del Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ con el porcentaje de ácido bórico.

Como ya se ha indicado, el Lavado 1 (24 horas en proporción pigmento:agua=1:5) pretende eliminar por lixiviación los materiales solubles emulando al Lavado industrial de un pigmento comercial. Los lixiviados 1 deberían ser tratados en EDAR adecuada a los contaminantes presentes (en este caso Cr en todos los casos y boro para las mineralizadas). Por otro lado el Lavado 2 (24 horas en proporción pigmento Lavado:agua=1:16) evaluaría la lixiviación del pigmento ya puesto en el comercio, libre de los componentes solubilizables. Se trataría del test de lixiviación de evaluación y clasificación de los posibles materiales a la hora de ser depositados como residuo en un vertedero controlado de acuerdo con Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

La lixiviación de boro de las muestras crece progresivamente con el porcentaje de mineralizador añadido en el Lavado 1 y solo disminuye un 20 % en el Lavado 2, siempre superan el límite de la Tab. 3.1. El cromo se ha analizado por colorimetría como dicromato en

el lixiviado acidificado (añadiendo 10 ml de HNO_3 0.3M) a 350 nm frente a patrones de dicromato de potasio. Los valores de ion dicromato indican disminución de la lixiviación desde 78 mg/Kg en la muestra no mineralizada a solo 38 en la muestra 10 % en el Lavado 1, la fijación de cromo es suficiente para gestionar el material como residuo en vertedero de peligrosos al no superar los 70 mg/Kg (Tab. 3.1). La conductividad de los lixiviados se mantiene en valores similares con la concentración de mineralizador y en el Lavado 2 descienden aunque se mantienen en torno a los 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La dureza es insignificante al no haber presencia de Ca-Mg y el pH cumple los límites de la Tab. 3.1.

El test Microtox indica un screening alto en las muestras no mineralizada y las del 5 y 10 % que superan el 25 % pero los valores de EC50 medidos resultan claramente por encima de las 40.000 ppm, muy por encima del límite de toxicidad en el test con *Photobacter phosphoreum* de EC50=3000 ppm, de acuerdo con la Orden Ministerial de caracterización de residuos peligrosos (Orden Ministerial de 13/10/89 sobre Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos que transpone la decisión D84/449/CEE).

En definitiva, la utilización de ácido bórico no presenta una actividad mineralizadora desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido: los picos de la perovskita CrNdO_3 disminuyen en intensidad con la adición de mineralizador, asimismo la coloración verde disminuye aunque de forma poco significativa. La coloración verde se asocia con la presencia de Cr^{3+} en coordinación octaédrica mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR. El mantenimiento de fuertes tasas de lixiviado de boro en el Lavado 2 superando el límite de 10 mg/Kg de la Tab. 3.1. obligaría a depurar los efluentes desde la perspectiva ambiental, a pesar de que el test microtox es claramente negativo y las tasas de cromo lixiviadas disminuyen aproximadamente en torno al 30 % con la adición del 2 % de mineralizador (para crecer en adiciones superiores) pero manteniéndose inferiores a 70 mg/Kg que permite su gestión en vertedero de residuos peligrosos (Tab. 3.1).

Figura 5.4.5. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$. Lavado 1.

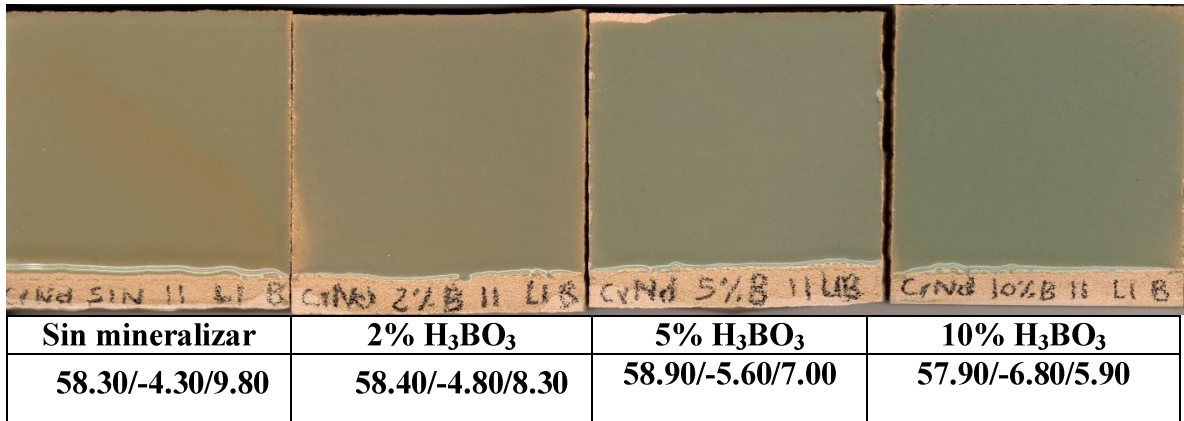


Figura 5.4.6. Evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico.

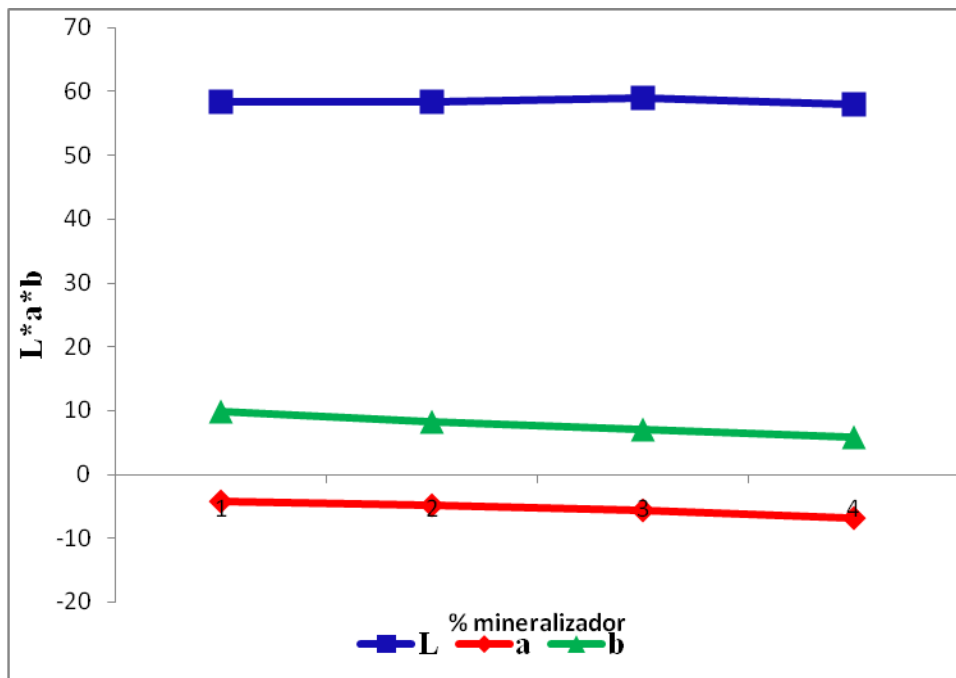


Figura 5.4.7. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje de ácido bórico.

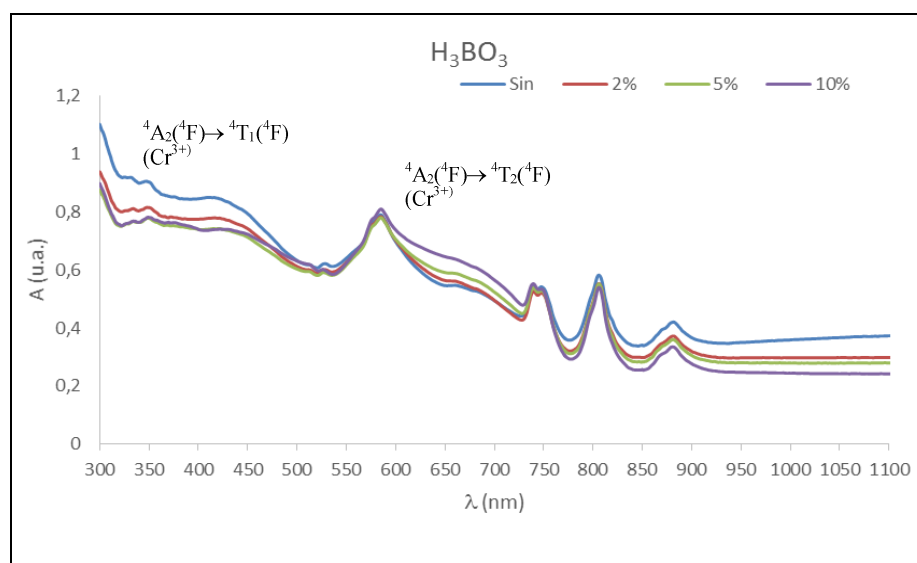


Tabla 5.4.3. Resultados del test de lixiviación en las aguas de los polvos de las muestras mineralizadas con H_3BO_3 calcinados a $1000^\circ C/3h$ con el porcentaje de ácido bórico.

(a) Lavado 1.

Muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg $CaCO_3$)	F ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Cromo (mg/Kg)
sin miner.	6,87	287	1	0	0	78
2% ácido bórico	8,87	149,40	1	0	58	48
5% ácido bórico	7,22	124,90	1	0	114	85
10% ácido bórico	6,92	264	1	0	144	38

(b) Lavado 2.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg $CaCO_3$)	F ⁻ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Microtox (screening)
sin miner.	6,93	100,30	1	0	0	0% inh
2% ácido bórico	6,83	98,0	1	0	47	0% inh
5% ácido bórico	7,27	108,3	1	0	90	45.42% inh EC50:64106
10% ácido bórico	7,19	119,80	1	0	85	50.07% inh EC50: 43725

5.4.3.2. PERBORATO SÓDICO $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

En la Figura 5.4.8 se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar y Lavados, en la Tabla 5.4.4. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar y con Lavado 1.

La perovskita CrNdO_3 cristaliza como fase única en la muestra sin mineralizar, en las muestras con adición de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ también es la única fase detectada. No se detecta efecto del mineralizador al presentar difractogramas iguales todas la muestras con la misma intensidad de los picos de perovskita. Las muestras con Lavado 1 presentan una evolución similar aunque en la muestra 10 % se detectan picos muy débiles de metaborato de neodimio NdBO_3 .

En la Figura 5.4.9. se presentan la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Los valores de la claridad L^* disminuyen progresivamente con la adición del mineralizador hasta 16 puntos (de 64.9 a 48.4 en la muestra 10 %), la saturación verde también disminuye de forma progresiva con la mineralización (de -6,4 a -3,3 en la muestra 10 %), y la saturación del amarillo baja 5 puntos (de 13,8 a 8,8 en la muestra 10 %), la variación es muy similar en las muestras lavadas 1. El resultado es un oscurecimiento del material hacia tonos grises tal y como se observa visulamente y la evolución de los parámetros en la Fig. 5.4.10.

En la Figura 5.4.11. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Las asignaciones de las bandas UV-Vis-NIR de Cr^{3+} en coordinación octaédrica detectadas tanto en los polvos como en las muestras esmaltadas se presentan en la Tabla 5.4.2.

Los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de la perovskita CrNdO_3 de la Figura 5.4.4. presentan las bandas ya discutidas y resumidas en la Tabla 5.4.2. además de las bandas de Nd^{3+} asociadas a su configuración $4f^n$ discutidas también en la anterior sección.

Ya se discutió que la banda ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ de Cr^{3+} solapa con el pico de Nd^{3+} a 600 nm., la asignación de estas bandas UV-Vis-NIR se muestran en la Tabla 5.4.5. Aplicando el modelo Tanabe-Sugano, el parámetro de Racah (B) y el parámetro nefelauxético ($\beta=B/B'$ donde $B'=918\text{ cm}^{-1}$ es el parámetro de Racah para el ion libre) para cualquier polvo (ya que las bandas no cambian de posición con la mineralización, Fig. 5.14.11.) sin lavar y Lavado 1 ya que las bandas son las mismas y las muestras Lavado 1 esmaltada (donde la banda ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ aumenta progresivamente desde 415 nm en la muestra sin mineralizar a 452 nm en la muestra con el 10 % de mineralizador), se obtienen los valores indicados en la Tabla 5.4.5 (9-12). Para la aplicación del modelo Tanabe-Sugano se han utilizado las bandas ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ y ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ de Cr^{3+} indicadas sobre los espectros de las Figuras 5.4.11. y 5.4.14.

Se observa que los polvos sin lavar o Lavado 1 presentan un valor del parámetro nefelauxético β inferior al del esmalte de la muestra sin mineralizar y la energía del campo cristalino Δ_0 también es inferior en el polvo, de forma similar a lo discutido para el caso del ácido bórico. En la muestra con adición del 10 % de mineralizador el parámetro nefelauxético β es muy similar a la de los polvos aunque la energía de campo cristalino queda en un valor intermedio entre la de los polvos y el esmalte sin mineralizar. Este resultado indicaría un cambio en el enlace del catión (más covalente en el polvo), debido a una parcial solubilización de la estructura en el vidriado tal y como ya se indicó para el caso de la mineralización con ácido bórico, pero en este caso este efecto se modera bastante con la adición del mineralizador $NaBO_3 \cdot 4H_2O$.

Por otro lado, la absorción de los espectros tanto de los polvos como de las piezas esmaltadas (mostrados en la Figura 5.4.12) presentan en este caso un aumento general de la absorción con la adición del mineralizador, evidenciado también por la disminución de la claridad L^* (de 58.3 a 56.1 en la muestra al 10 %) y la disminución tanto de la saturación verde (de -4,3 a -4 al añadir el 10 %) y la amarilla (de 9,8 a 2,3 en la muestra 10 %) del color con la incorporación del $NaBO_3 \cdot 4H_2O$, oscureciéndose la muestra (Figura 5.4.12 y 5.4.13), corroborando el comportamiento observado en la discusión de la evolución de los parámetros $L^*a^*b^*$ con la mineralización de los polvos.

Figura 5.4.8. DRX de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. sin lavar. FASES CRISTALINAS: Perovskita $\text{Nd}(\text{CrO}_3)$ (P), Borato de neodimio NdBO_3 (B)

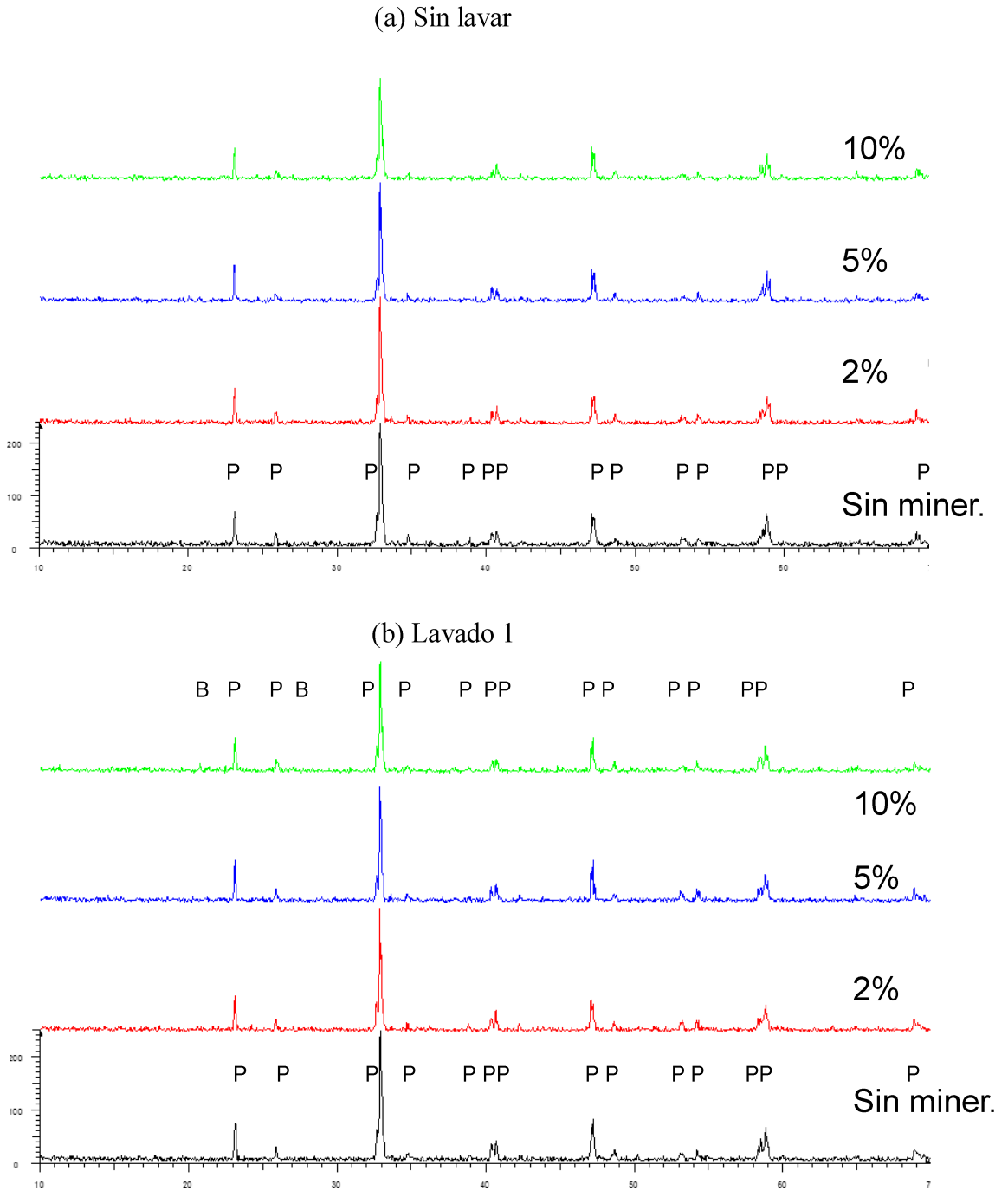


Tabla 5.4.4. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h.

(a) Sin lavar.

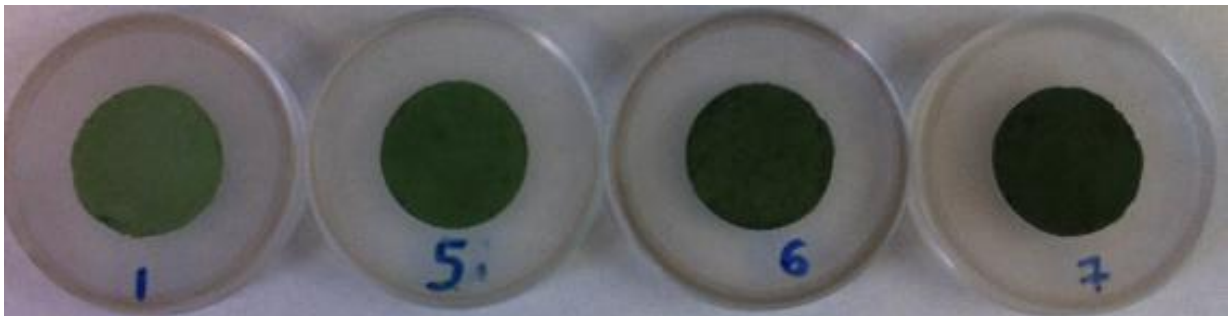
Muestra	Fase Cristalina
sin miner.	P(f)
2% perborato de sodio	P(f)
5% perborato de sodio	P(f)
10% perborato de sodio	P(f)
FASES CRISTALINAS :Pervskita Nd(CrO₃)	
INTENSIDAD DE PICOS f(fuerte,50-100),m(medio,30-50),d(muy débil,<10)	

(b) Lavado 1.

Muestra Lavada	Fase Cristalina
sin miner.	P(f)
2% perborato de sodio	P(f)
5% perborato de sodio	P(f)
10% perborato de sodio	B(md), P(f)
FASES CRISTALINAS : P(Nd(CrO₃)), B(NdBO₃)	
INTENSIDAD DE PICOS f(fuerte,50-100),m(medio,30-50),md(muy débil,<10)	

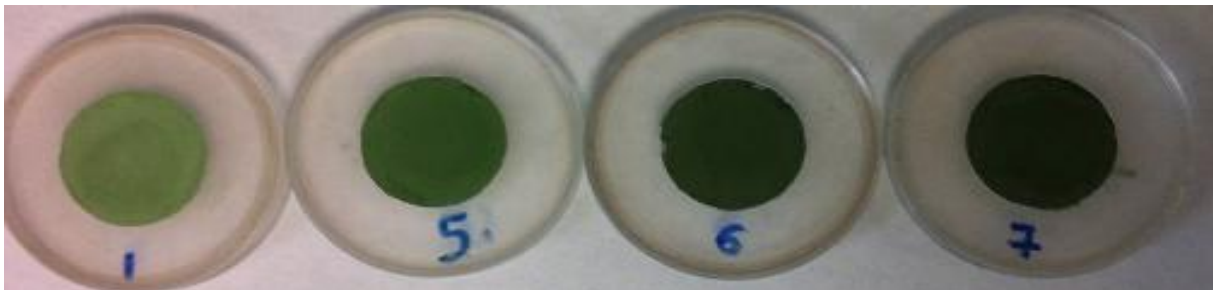
Figura 5.4.9. Imagen y valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$.

(a) Sin lavar.



Sin mineralizar	2% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
64.90/-6.40/13.80	57.00/-5.80/12.70	52.90/-4.40/10.40	48.40/-3.30/8.80

(b) Lavado 1



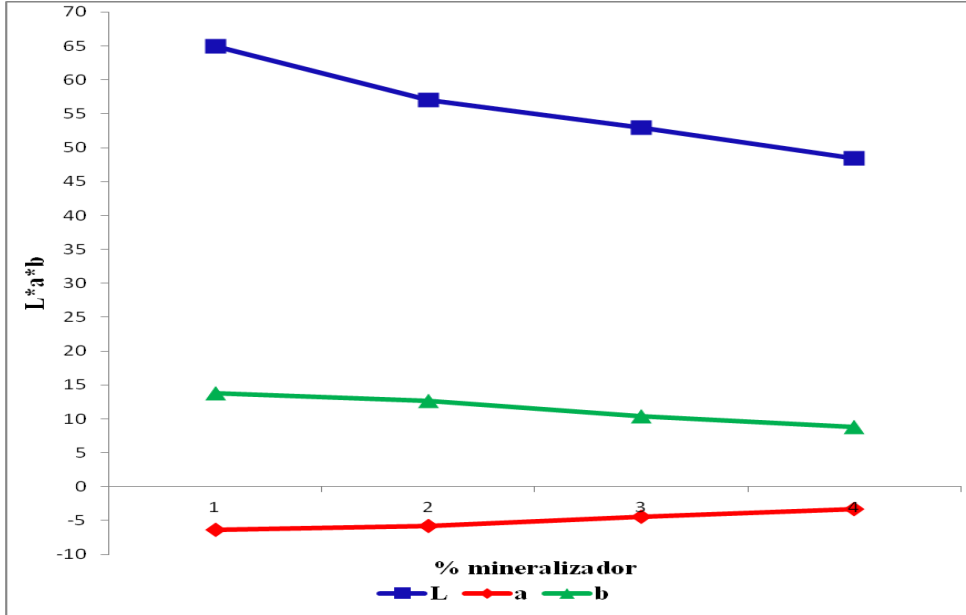
Sin mineralizar	2% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	5% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
63.90/-6.30/12.60	56.40/-5.40/11.70	50.90/-3.80/9.30	49.40/-3.10/8.00

Tabla 5.4.5. Asignación de bandas UV-Vis-NIR, parámetro de Racah (B) y parámetro nefelauxético (β) obtenidos mediante los diagramas de Tanabe-Sugano.

	NaBO₃·4H₂O		
	polvos	Esmalte Sin min.	Esmalte 10%
⁴ A ₂ (⁴ F)→ ⁴ T ₂ (⁴ F) at 570(±10) nm.	600	588	580
⁴ A ₂ (⁴ F)→ ⁴ T ₁ (⁴ F) at 445 nm	463	420	452
⁴ A ₂ (⁴ F)→ ⁴ T ₂ (⁴ P) at 235 nm	250/350	265	265
(⁴ A ₂ (⁴ F)→ ² T ₁ (² G) 735-740 nm	-	-	-
⁴ A ₂ (⁴ F)→ ² E(² G) 735-740 nm	-	-	-
B'(cm ⁻¹)	450.7	608.9	452.6
β	0.49	0.66	0.49
Δ_0 (cm ⁻¹)	17575	18269	18104

Figura 5.4.10. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar con el porcentaje de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

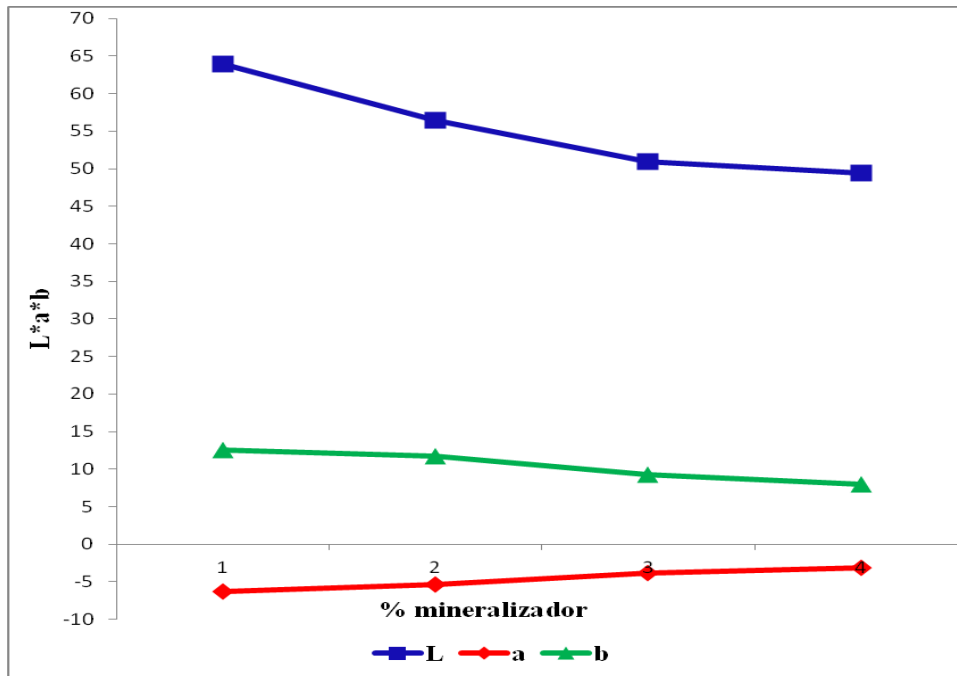
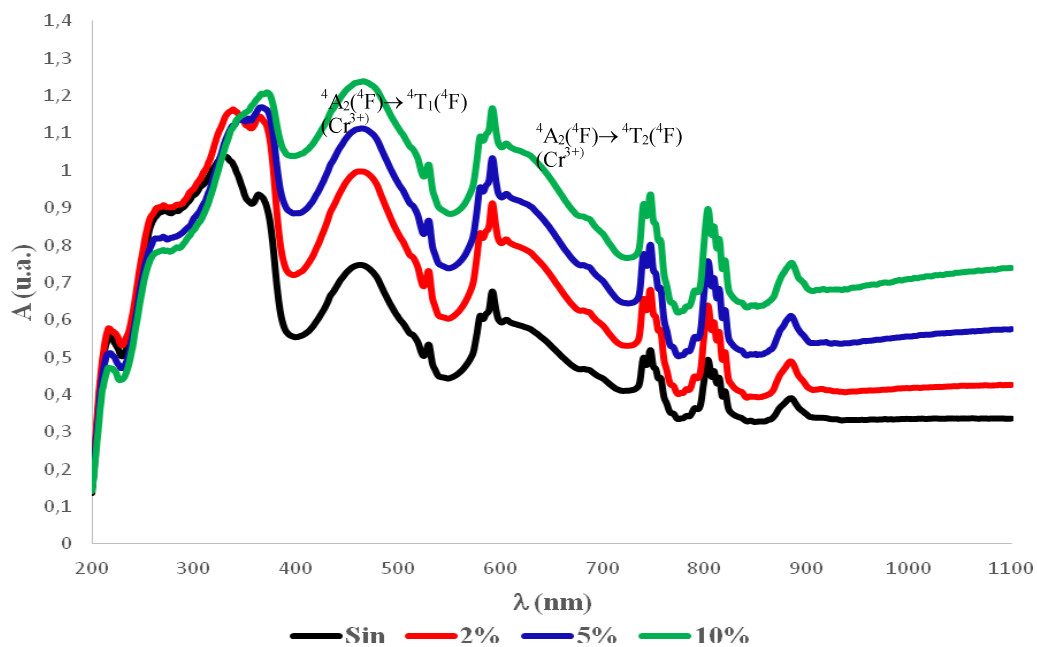
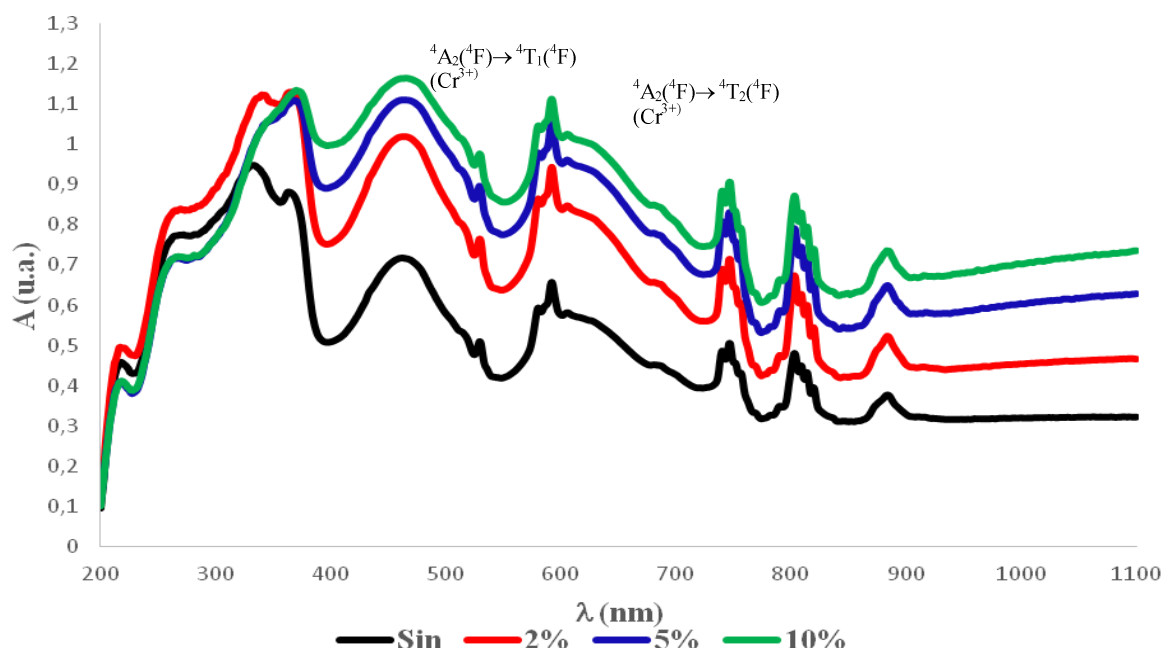


Figura 5.4.11. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ sin lavar con el porcentaje de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.



En la Tabla 5.4.6. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 y del Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ con el porcentaje de ácido bórico.

Como ya se ha indicado, el Lavado 1 (24 horas en proporción pigmento:agua=1:5) pretende eliminar por lixiviación los materiales solubles emulando al Lavado industrial de un pigmento comercial. Los lixiviados 1 deberían ser tratados en EDAR adecuada a los contaminantes presentes (en este caso Cr en todos los casos y boro para las mineralizadas). Por otro lado el Lavado 2 (24 horas en proporción pigmento Lavado:agua=1:16) evaluaría la lixiviación del pigmento ya puesto en el comercio, libre de los componentes solubilizables. Se trataría del test de lixiviación de evaluación y clasificación de los posibles materiales a la hora de ser depositados como residuo en un vertedero controlado de acuerdo con Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

La lixiviación de boro de las muestras crece progresivamente con el porcentaje de mineralizador añadido en el Lavado 1 (de 88 ppm hasta 215 ppm en la muestra 10 %) y disminuye hasta valores del orden de 65 ppm en todas las muestras mineralizadas en el Lavado 2. El cromo se ha analizado por colorimetría como dicromato en el lixiviado acidificado (añadiendo 10 ml de HNO_3 0.3M) a 350 nm frente a patrones de dicromato de potasio. Los valores de ion dicromato indican disminución de la lixiviación desde 78 mg/Kg en la muestra no mineralizada a solo 18 en la muestra 2 % en el Lavado 1, sin embargo, las posteriores adiciones de mineralizador disparan los lixiviados a valores muy altos. La conductividad de los lixiviados aumenta de forma notable con la concentración de mineralizador y en el Lavado 2 descienden aunque se mantienen por encima de los $100 \mu\text{S}/\text{cm}$. El test Microtox indica un screening cero en todas las muestras, resultando negativo el test con *Photobacter phosphoreum* de $\text{EC}_{50}=3000$ ppm, de acuerdo con la Orden Ministerial de caracterización de residuos peligrosos (Orden Ministerial de 13/10/89 sobre Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos que transpone la decisión D84/449/CEE).

En definitiva, la utilización de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ no afecta a la reactividad del sistema en estado sólido: los picos de la perovskita CrNdO_3 se mantienen en intensidad con la adición de mineralizador. Sin embargo su adición afecta a la coloración verde que evoluciona a coloraciones oscuras con la adición del mineralizador. La coloración verde se asocia con la presencia de Cr^{3+} en coordinación octaédrica mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR., a diferencia de lo observado con el ácido bórico, el $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ parece mantener mejor su identidad en el vidriado utilizado en el esmalte al presentar valores del parámetro de Racah similares a los polvos en el caso de la adición del 10% y valores del campo cristalino más altos pero con aumentos más moderados que en el caso del esmalte de la muestra sin mineralizador. El mantenimiento de fuertes tasas de lixiviado de boro en el Lavado 2 cuestiona la utilización del mineralizador desde la perspectiva ambiental a pesar de que el test microtox es negativo, asimismo el comportamiento de las tasas de cromo lixiviadas disminuyen mucho con la adición del 2 % de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que sería la única muestra aceptable en vertedero de residuos peligrosos al no superar los 70 mg/Kg, pero se disparan con adiciones mayores.

En la Figura 5.4.15. se presentan las micrografías SEM de los polvos de la muestra 1000°C sin mineralizar y sin lavar y en la Figura 5.4.17. las micrografías SEM de los polvos de la muestra 1000°C con 10% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ también sin lavar. Es destacable el proceso de sinterización y crecimiento de partícula observado con la adición del mineralizador: en la muestra sin mineralizar el tamaño medio de las partículas es inferior a los 0,5 μm , con muchas partículas sueltas y con agregados muy porosos entre 8 y 10 μm . Contrasta este particulado con el observado en la muestra mineralizada con partículas muy facetadas con formas prismáticas y tamaños de partícula entre 1 y 20 μm .

Los estudios de distribución catiónica sobre las partículas de la Figura 5.4.16. donde se muestra el mapa composicional EDX de los polvos de la muestra calcinada a 1000°C sin mineralizar y sin lavar y de la Figura 5.4.18 de los polvos de la muestra calcinada a 1000°C mineralizada con adición el 10 % de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y sin lavar, presentan una distribución muy homogénea de los iones Cr^{3+} y Nd^{3+} en ambos casos.

Figura 5.4.12. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. Lavado 1.

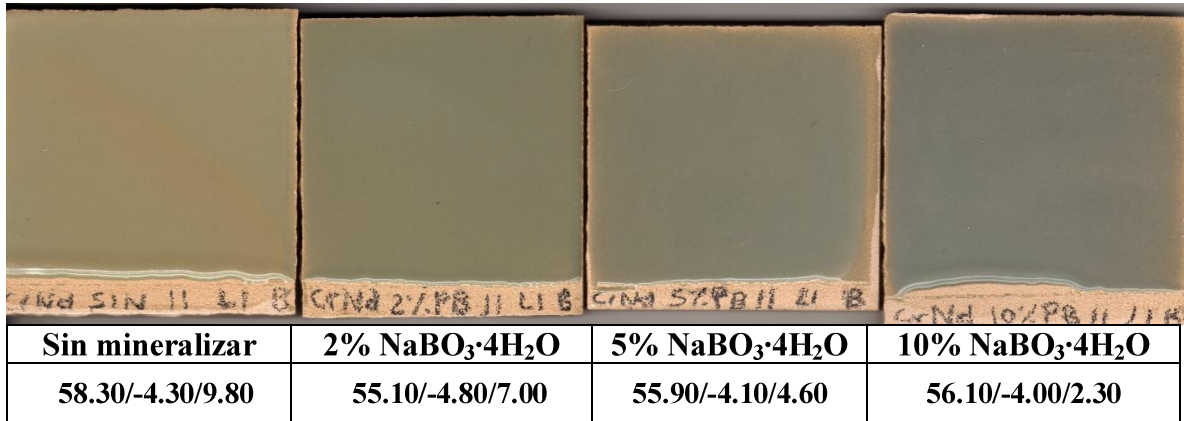


Figura 5.4.13. Evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1 con el porcentaje de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

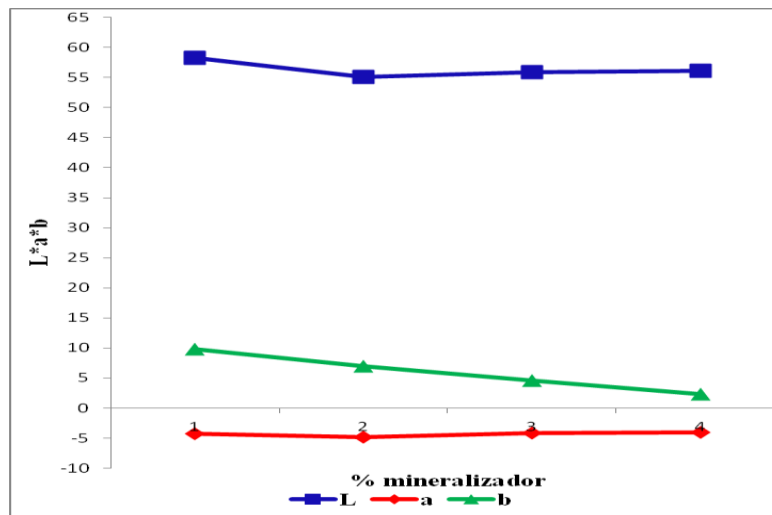


Figura 5.4.14. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1 con el porcentaje de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

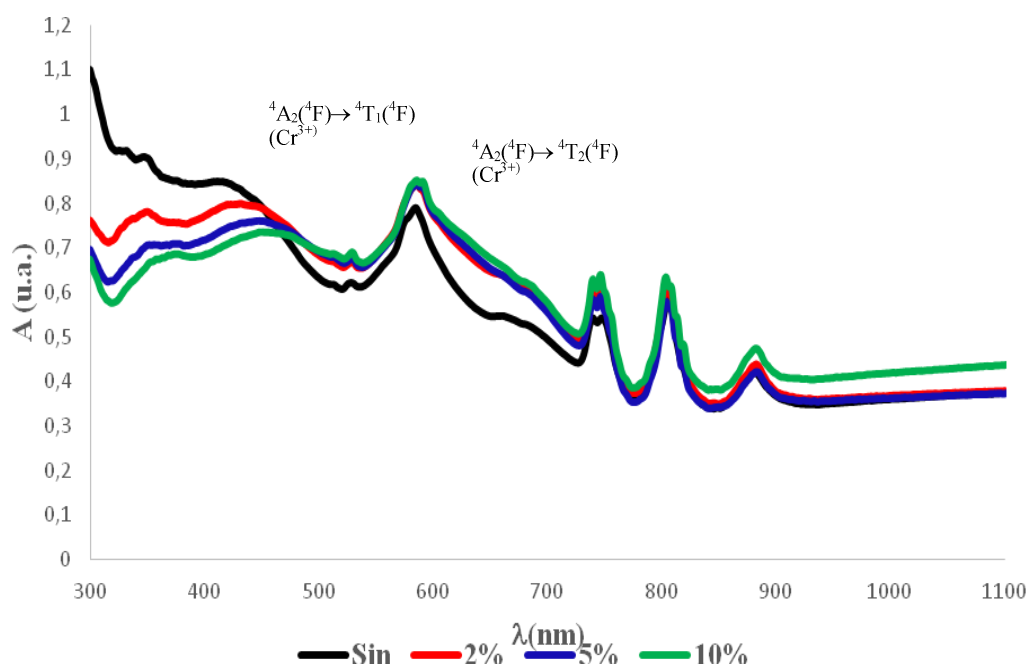


Tabla 5.4.6. Resultados del test de lixiviación en las aguas de los polvos de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ con el porcentaje de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

(a) Lavado 1.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO_3)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Cr (mg/Kg)
sin miner.	6,87	287	1	0		0	78
2% perborato de sodio	6,8	262	1	0		88	18
5% perborato de sodio	6,77	1129	1	0		171	240
10% perborato de sodio	6,85	6710	2	0		215	2458

(b) Lavado 2.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO_3)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Microtox (screening)
sin miner.	6,93	100,30	1	0		0	0% inh
2% perborato de sodio	7,29	86,10	1	0		65	0% inh
5% perborato de sodio	7,78	93,2	1	0		68	0% inh
10% perborato de sodio	7,27	188,40	1	0		63	0% inh

Figura 5.4.15. Micrografías SEM de los polvos de la muestra 1000°C sin mineralizar y sin lavar.

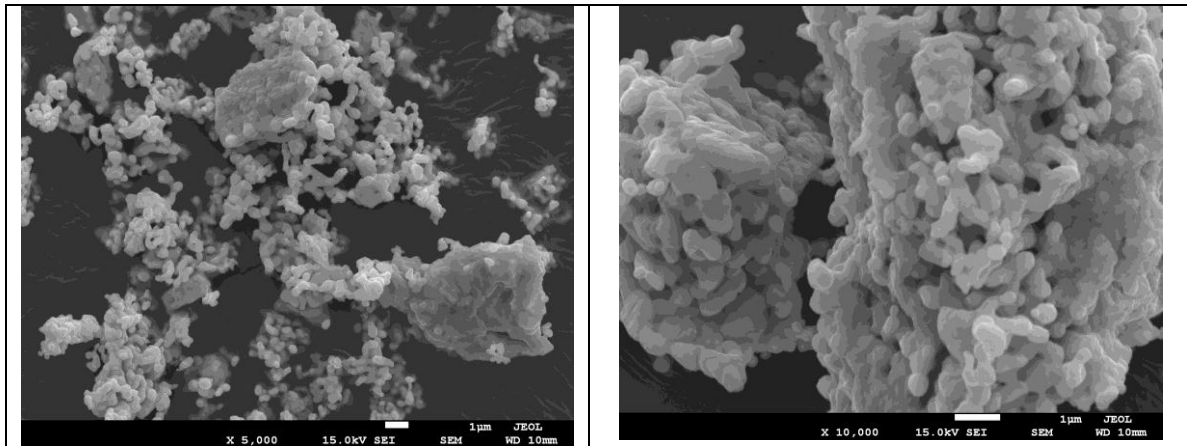
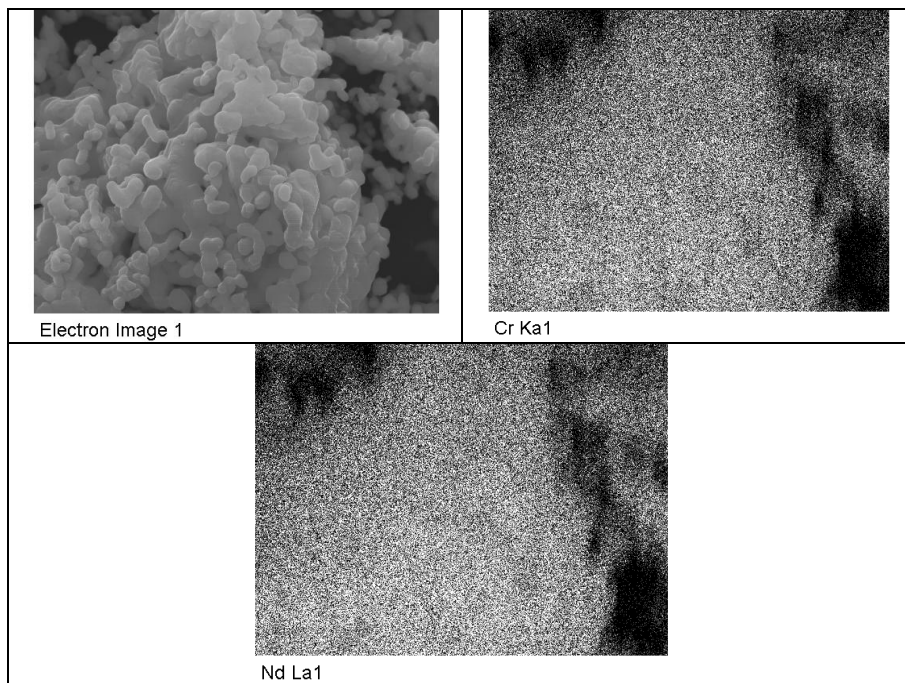


Figura 5.4.16. Mapa composicional EDX de los polvos de la muestra 1000°C sin mineralizar y sin lavar.



Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón: seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de pigmentos cerámicos.

Figura 5.4.17. Micrografías SEM de los polvos de la muestra 1000°C con 10% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sin lavar.

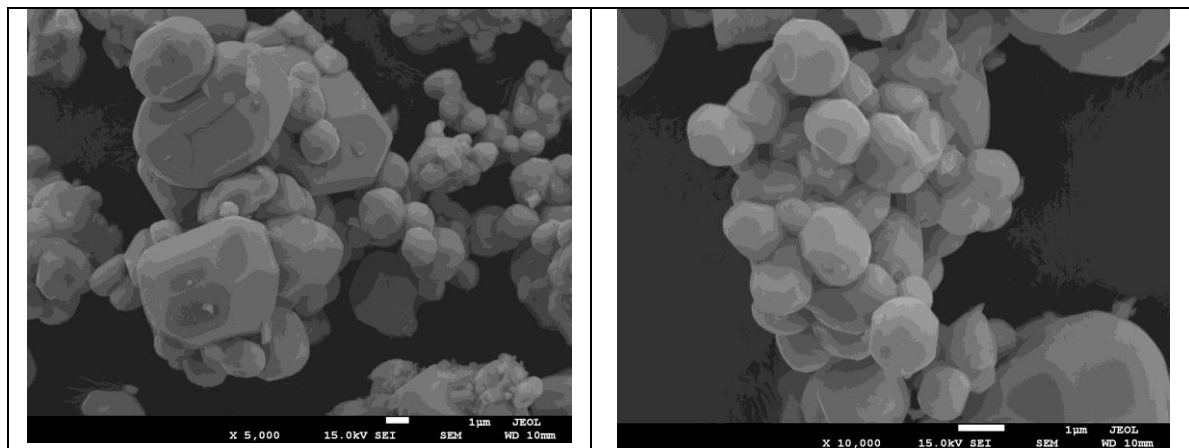
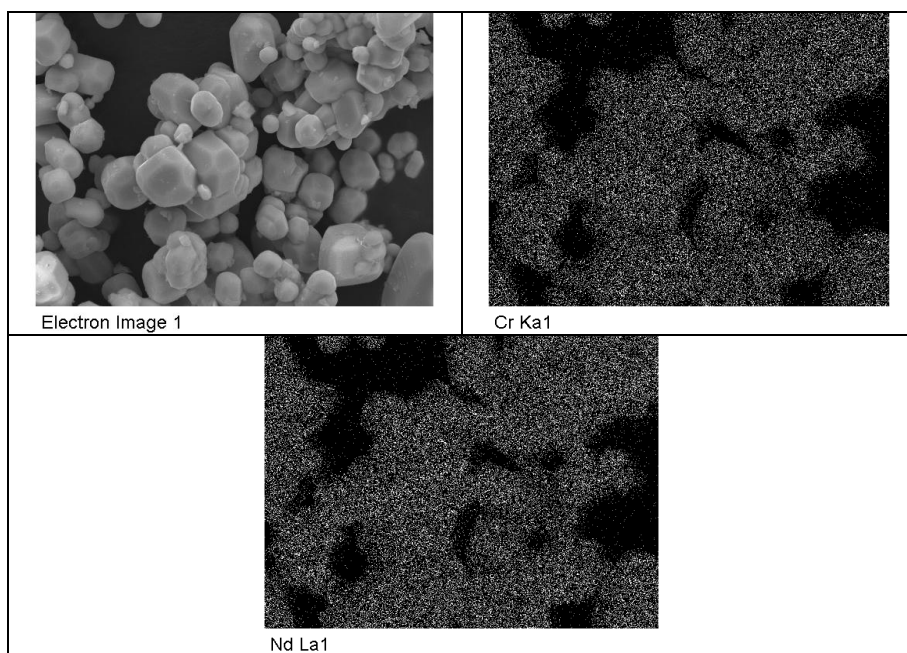


Figura 5.4.18. Mapa composicional EDX de los polvos de la muestra 1000°C con 10% $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sin lavar.



5.4.3.3. FLUORURO DE SODIO NaF.

En la Figura 5.4.19. se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h sin lavar y Lavados, en la Tabla 5.4.7. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1.

La perovskita CrNdO_3 cristaliza como fase única en la muestra sin mineralizar, en las muestras con adición de NaF también es la única fase detectada. No se detecta ningún efecto del mineralizador al presentar difractogramas iguales todas la muestras, con la misma intensidad de los picos de perovskita. Las muestras con Lavado 1 presentan una evolución similar aunque en la muestra 10 % se detectan picos muy débiles de metaborato de neodimio NdBO_3 .

En la Figura 5.4.20. se presentan la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de NaF. Al igual que con el perborato discutido anteriormente se observa un oscurecimiento progresivo de la coloración verde con la adición del mineralizador, los valores de la claridad L^* disminuyen progresivamente con la adición del mineralizador hasta 18 puntos (de 64,9 a 47,0 en la muestra 10 %), la saturación verde también disminuye con la mineralización pero en la muestra con 10 % de NaF es muy similar a la sin mineralizar, y la saturación del amarillo baja 5 puntos (de 13,8 a 8,9 en la muestra 10 %), la variación es muy similar en las muestras Lavado 1. El resultado es un oscurecimiento del material hacia tonos verde oscuro de acuerdo con la evolución de los parámetros en la Fig. 5.4.21.

En la Figura 5.4.22. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de NaF. Las asignaciones de las bandas UV-Vis-NIR de Cr^{3+} en coordinación octaédrica detectadas tanto en los polvos como en las muestras esmaltadas se presentan en la Tabla 5.4.8.

Los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de la perovskita CrNdO_3 de la Figura 5.4.22. presentan las bandas ya discutidas y resumidas en la Tabla 5.4.8. además de las bandas de Nd^{3+} asociadas a su configuración $4f^n$ discutidas también en la sección 5.4.3.1.

Ya se discutió que la banda ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ de Cr^{3+} solapa con el pico de Nd^{3+} a 600 nm., la asignación de estas bandas UV-Vis-NIR se muestran en la Tabla 5.4.8. Aplicando el modelo Tanabe-Sugano, el parámetro de Racah (B) y el parámetro nefelauxético ($\beta=B/B'$ donde $B'=918\text{ cm}^{-1}$ es el parámetro de Racah para el ion libre) para cualquier polvo sin lavar y Lavado 1 (ya que las bandas no cambian de posición con la mineralización, Fig. 5.14.22.) y las muestras Lavado 1 esmaltadas (donde la banda ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ aumenta progresivamente desde 420 nm en la muestra sin mineralizar a 452 nm en la muestra con el 10% de mineralizador), se obtienen los valores indicados en la Tabla 5.4.5 (9-12). Para la aplicación del modelo Tanabe-Sugano se han utilizado las bandas ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ y ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ de Cr^{3+} indicadas sobre los espectros de las Figuras 5.4.22. y 5.4.25.

Se observa que los polvos sin lavar o Lavado 1 presentan un valor del parámetro nefelauxético β inferior al del esmalte de la muestra sin mineralizar y la energía del campo cristalino Δ_0 también es inferior en el polvo, de forma similar a lo discutido para los casos del ácido bórico y perborato sódico. Como se observó también en la mineralización con perborato, en la muestra con adición del 10 % de mineralizador el parámetro nefelauxético β es muy similar a la de los polvos, aunque la energía de campo cristalino queda en un valor intermedio entre la de los polvos y el esmalte sin mineralizar. Este resultado indicaría un cambio en el enlace del catión (más covalente en el polvo), debido a una parcial solubilización de la estructura en el vidriado tal y como ya se indicó para el caso de la mineralización con ácido bórico, pero en este caso este efecto se modera (de forma similar a la mineralización con perborato) con la adición del mineralizador NaF.

Por otro lado, la absorción de los espectros de los polvos y en menor medida en este caso, de las piezas esmaltadas (mostrados en la Figura 5.4.25) presentan un aumento de la absorción con la adición del mineralizador, evidenciado también por la ligera disminución de la claridad L^* en las muestras mineralizadas al 2 y 5 % (aunque la muestra 10 % presenta valores de L^* incluso superiores a la muestra sin mineralizar) y la disminución de la saturación verde y la amarilla (de 9.8 a 4.6 en la muestra 10 %) del color con la incorporación del NaF la muestra con un ligero oscurecimiento de la muestra (Figura 5.4.23 y 5.4.24), muy inferior al observado en la discusión de la evolución de los polvos.

Figura 5.4.19. DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h. sin lavar. FASES CRISTALINAS: Perovskita Nd(CrO₃) (P), Borato de neodimio NdBO₃ (B)

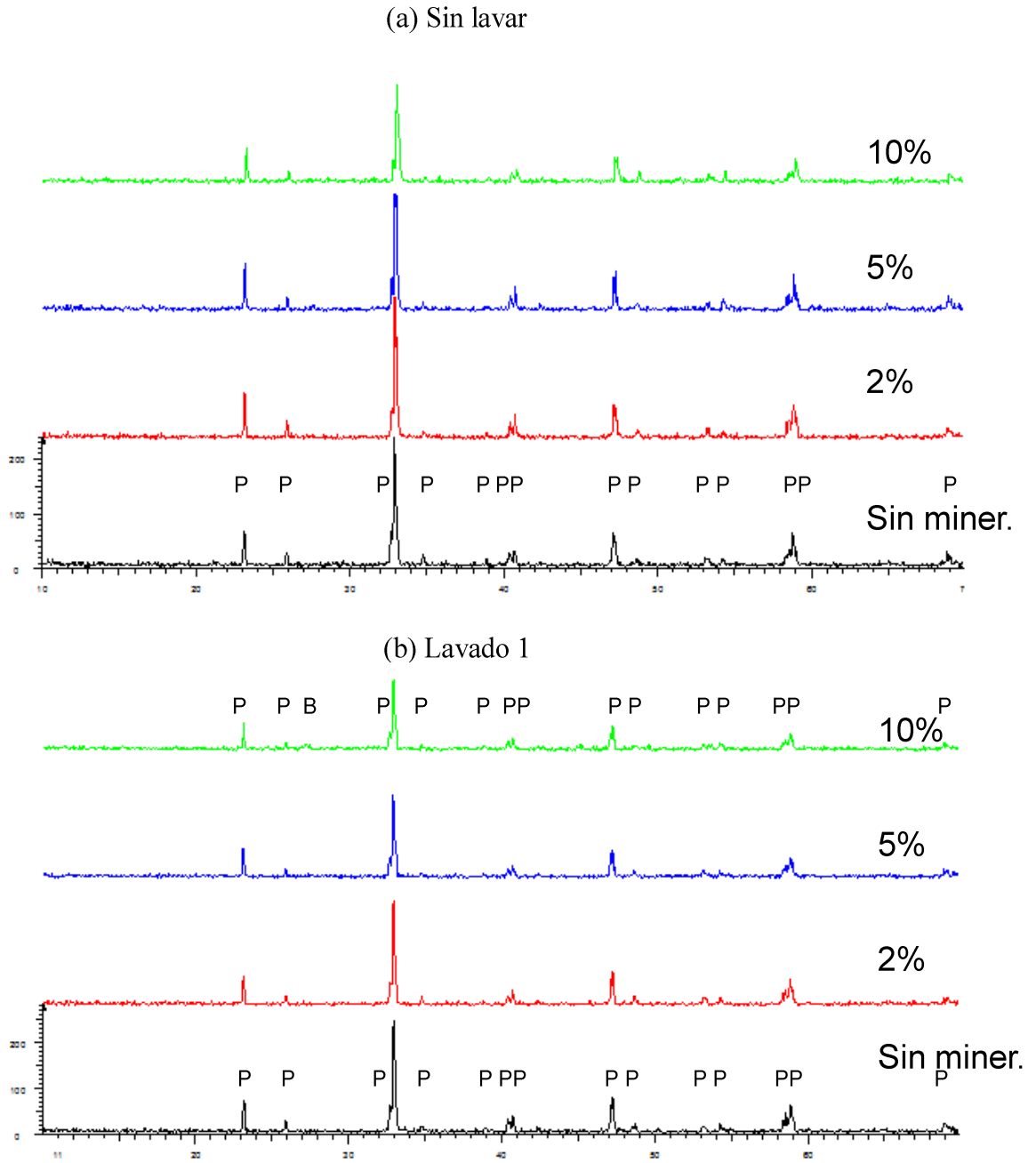


Tabla 5.4.7. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h.

(a) Sin lavar.

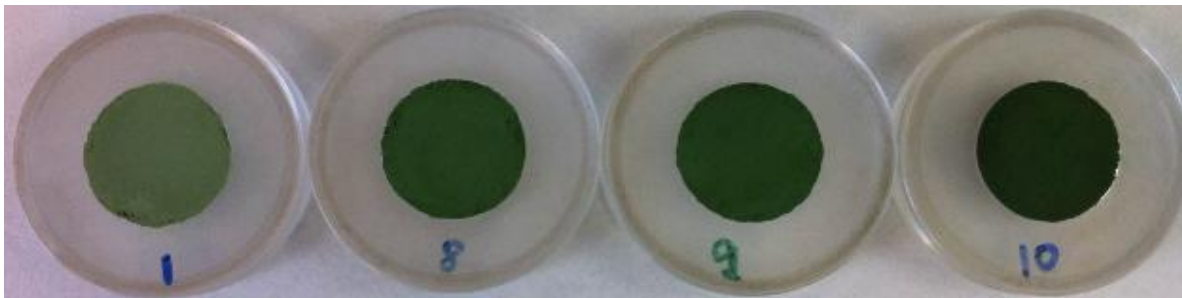
Muestra	Fase Cristalina
sin miner.	P(f)
2% perborato de sodio	P(f)
5% perborato de sodio	P(f)
10% perborato de sodio	P(f)
FASES CRISTALINAS :Pervskita Nd(CrO₃)	
INTENSIDAD DE PICOS: f (fuerte,50-100), m (medio,30-50), md (muy débil,<10)	

(b) Lavado 1.

Muestra Lavada	Fase Cristalina
sin miner.	P(f)
2% perborato de sodio	P(f)
5% perborato de sodio	P(f)
10% perborato de sodio	B(md), P(f)
FASES CRISTALINAS : P(Nd(CrO₃)), B(NdBO₃)	
INTENSIDAD DE PICOS f(fuerte,50-100), m (medio,30-50), md (muy débil,<10)	

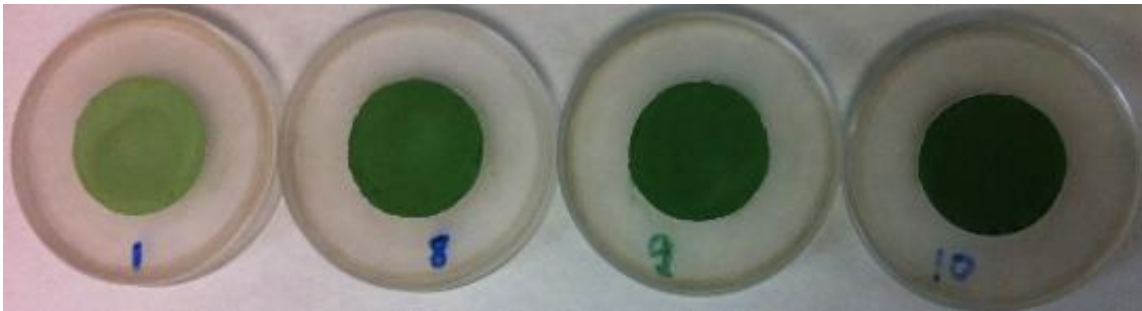
Figura 5.4.20. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h.

(a) Sin lavar.



Sin mineralizar	2% NaF	5% NaF	10% NaF
64.90/-6.40/13.80	55.10/-8.00/14.20	53.10/-8.10/12.60	47.00/-5.90/8.90

(b) Lavado 1



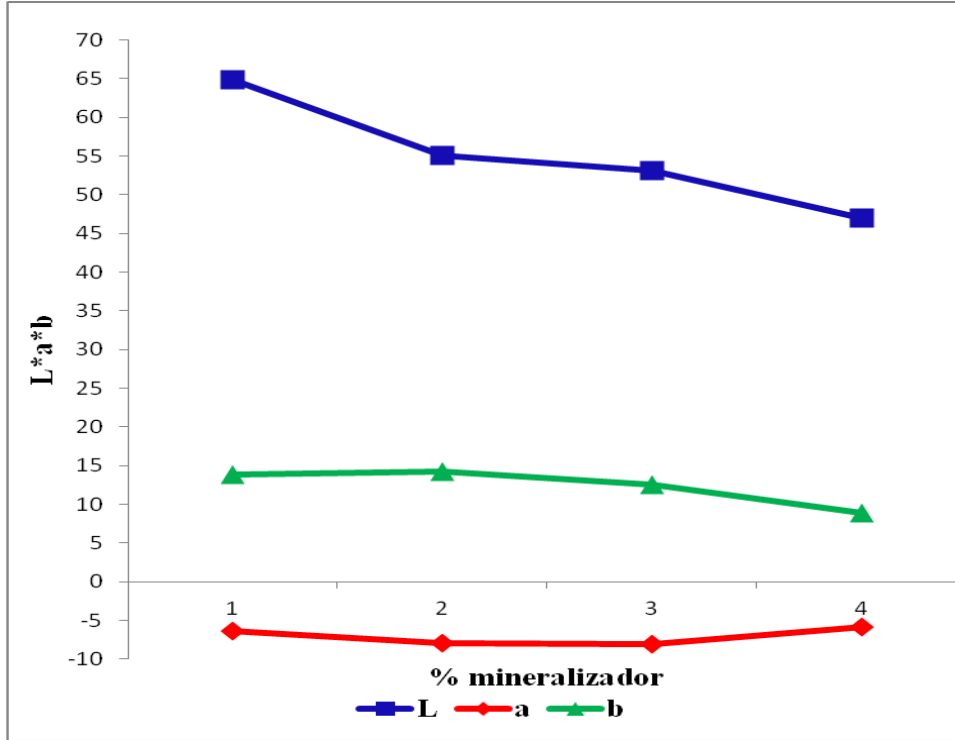
Sin mineralizar	2% NaF	5% NaF	10% NaF
63.90/-6.30/12.60	56.40/-7.40/12.10	51.50/-8.00/11.50	48.30/-6.10/8.40

Tabla 5.4.8. Asignación de bandas UV-Vis-NIR, parámetro de Racah (B) y parámetro nefelauxético (β) obtenidos mediante los diagramas de Tanabe-Sugano.

	NaF		
	polvos	Esmalte sin min.	Esmalte 10% min.
${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ at 570(± 10) nm.	600	588	588
${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ at 445 nm	463	420	452
${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4P)$ at 235 nm	250/350	265	265
$({}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2T_1({}^2G))$ 735-740 nm	-	-	-
${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^2E({}^2G)$ 735-740 nm	-	-	-
$B^2(\text{cm}^{-1})$	450.7	608.9	471.6
β	0.49	0.66	0.51
$\Delta_0(\text{cm}^{-1})$	17575	18269	17919

Figura 5.4.21. Evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a $1000^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ sin lavar con el porcentaje de NaF.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

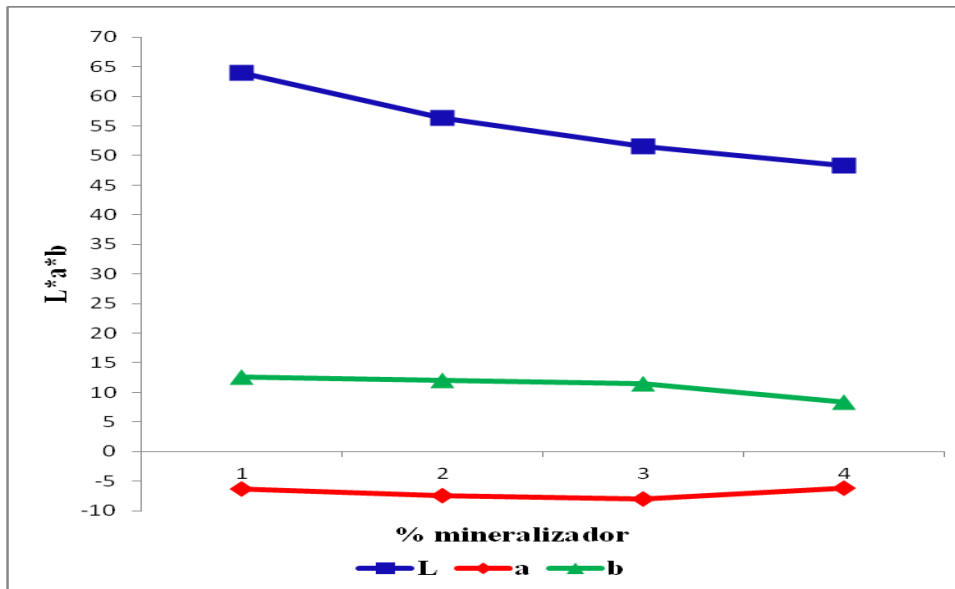
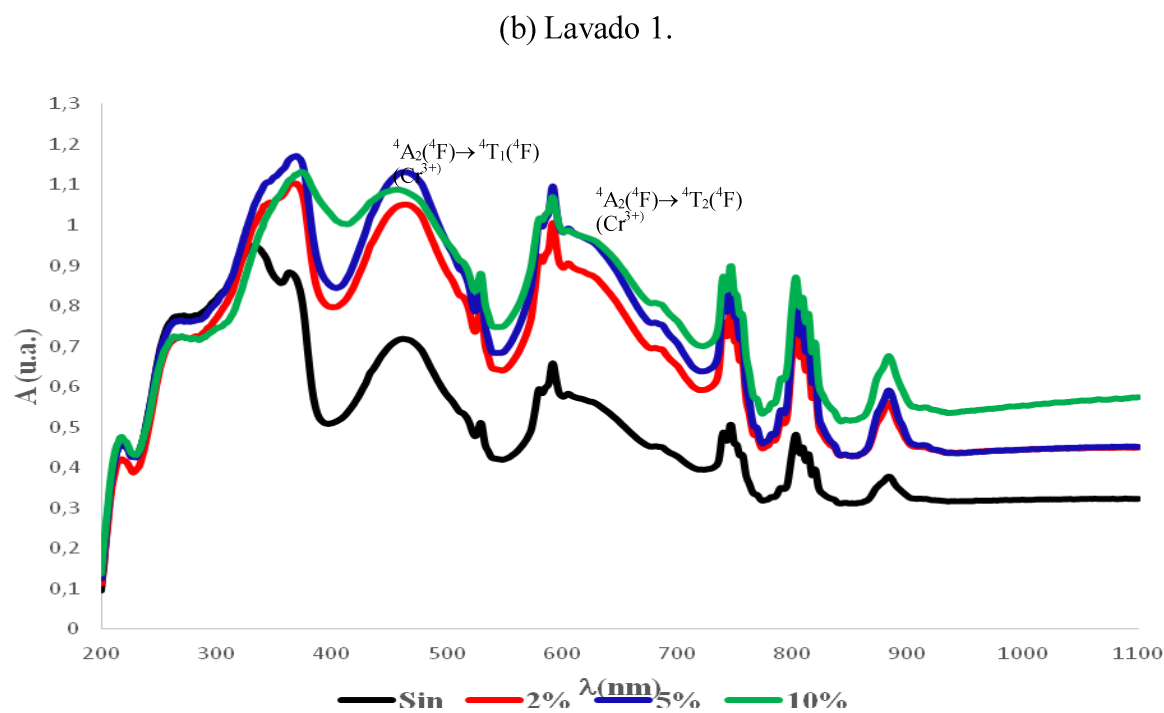
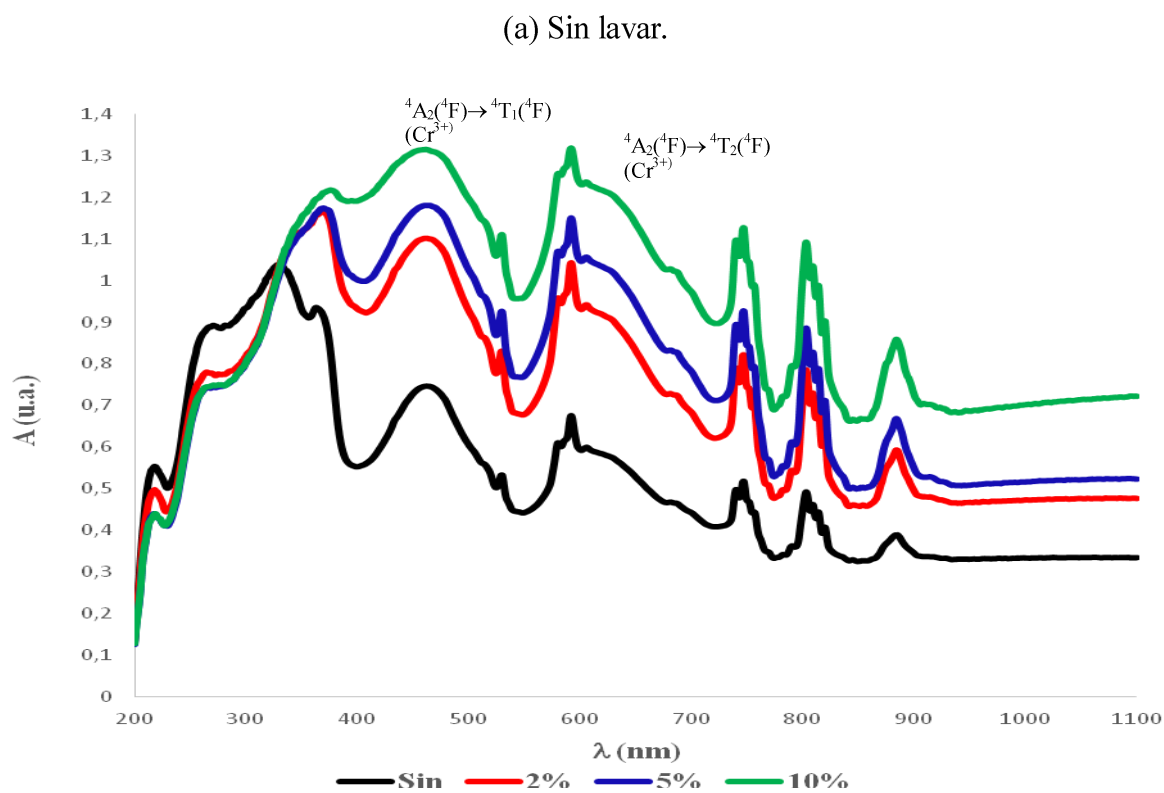


Figura 5.4.22. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h sin lavar con el porcentaje de NaF.



En la Tabla 5.4.9. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 y del Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h con el porcentaje de ácido bórico. Como ya se ha indicado, el Lavado 1 (24 horas en proporción pigmento:agua=1:5) pretende eliminar por lixiviación los materiales solubles emulando al Lavado industrial de un pigmento comercial. Los lixiviados 1 deberían ser tratados en EDAR adecuada a los contaminantes presentes (en este caso Cr en todos los casos y flúor para las mineralizadas). Por otro lado el Lavado 2 (24 horas en proporción pigmento Lavado:agua=1:16) evaluaría la lixiviación del pigmento ya puesto en el comercio, libre de los componentes solubilizables. Se trataría del test de lixiviación de evaluación y clasificación de los posibles materiales a la hora de ser depositados como residuo en un vertedero controlado de acuerdo con Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

La lixiviación de flúor de las muestras crece progresivamente con el porcentaje de mineralizador añadido en el Lavado 1 (de 0 mg/kg hasta 9.5 mg/Kg en la muestra 10 %) y es negativo en todas las muestras mineralizadas en el Lavado 2 salvo la del 10 % que presenta 0.95 mg/Kg, desde esta perspectiva el residuo del material, de acuerdo con los límites de la Tab. 3.1 sería admisible en vertedero de inertes. El cromo se ha analizado por colorimetría como dicromato en el lixiviado acidificado (añadiendo 10 ml de HNO₃ 0.3M) a 350 nm frente a patrones de dicromato de potasio. Los valores de ion dicromato indican un progresivo aumento de la lixiviación desde 78 mg/Kg en la muestra no mineralizada a 2404 en la muestra 10 % en el Lavado 1 que, de acuerdo con la Tab. 3.1., hace no vertible el material como residuo, que debería ser tratado previamente, La conductividad de los lixiviados aumenta de forma notable con la concentración de mineralizador (de 287 µS/cm a 2404 en la muestra 10 %) y en el Lavado 2 descienden, aunque se mantienen por encima de los 100 µS/cm. El test Microtox indica un screening cero en todas las muestras salvo en la 10 % que presenta un valor de EC₅₀=54801 negativo en el test con *Photobacter phosphoreum* de EC₅₀=3000 ppm, de acuerdo con la Orden Ministerial de caracterización de residuos peligrosos (Orden Ministerial de 13/10/89 sobre Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos que transpone la decisión D84/449/CEE).

Figura 5.4.23. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$. Lavado 1.

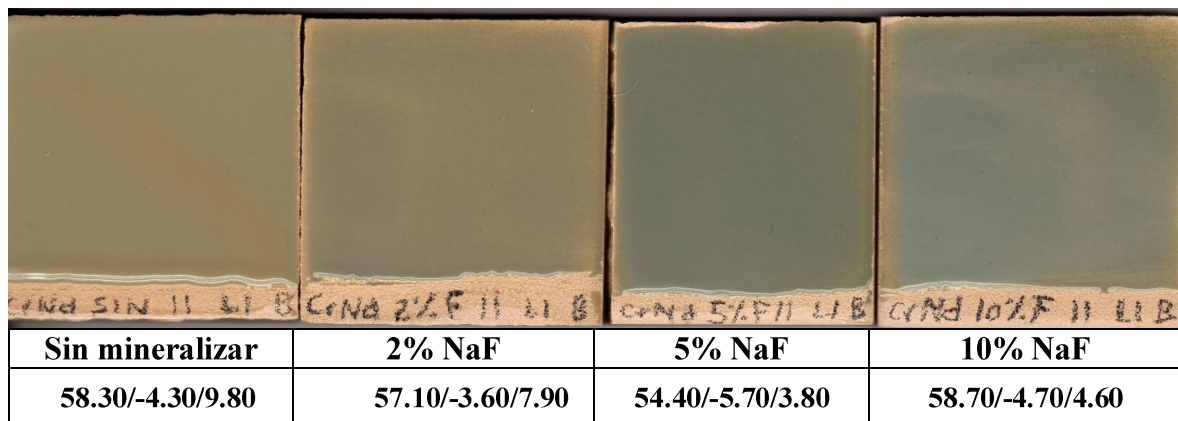


Figura 5.4.24. Evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a $1000^\circ\text{C}/3\text{h}$ Lavado 1 con el porcentaje de NaF.

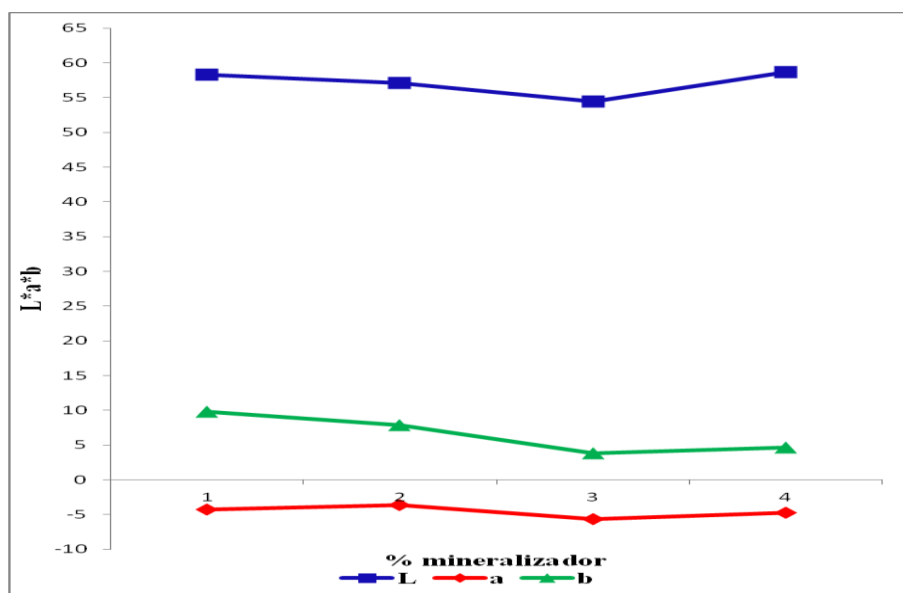


Figura 5.4.25. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h Lavado 1 con el porcentaje de NaF.

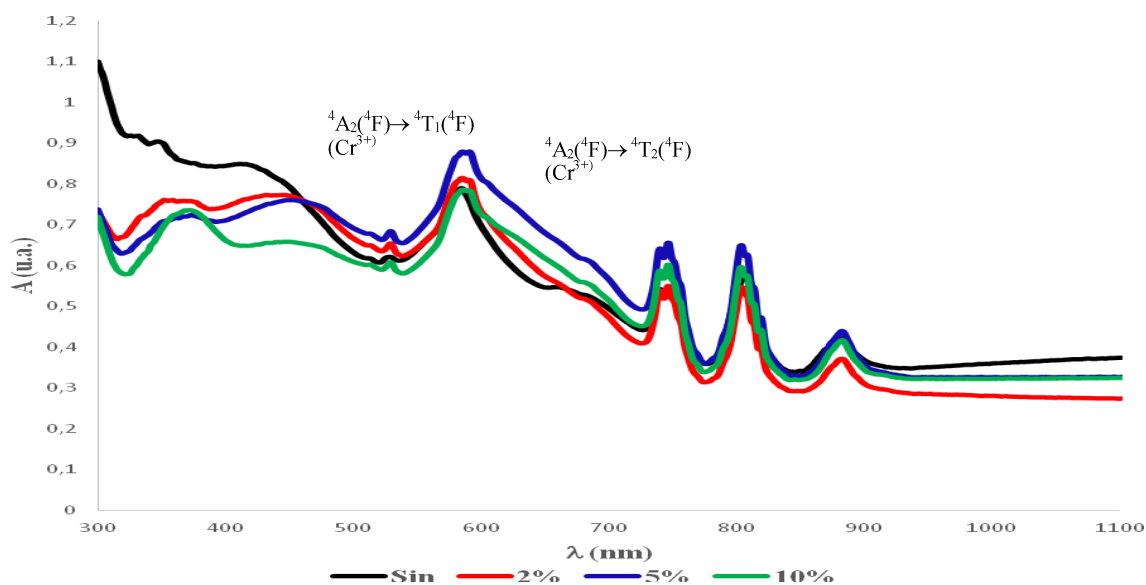


Tabla 5.4.9. Resultados del test de lixiviación en las aguas de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF.

(a) Lavado 1.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Cromo (mg/Kg)
sin miner.	6,87	287	1	0		0	78
2% NaF	7,52	12850	2	0.95		0	1868
5% NaF	7,03	16320	2	5.7		0	2268
10% NaF	6,82	33500	3	9.5		0	2404

(b) Lavado 2.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Microtox (screening)
sin miner.	6,93	100,30	1	0		0	0% inh
2%NaF	7,35	197,40	1	0		0	0% inh
5%NaF	7,13	233	1	0		0	0.4272% inh
10%NaF	6,99	450	2	0,95		0	50.29% inh EC ₅₀ :54801

En definitiva, la utilización de NaF no afecta a la reactividad del sistema en estado sólido: los picos de la perovskita CrNdO_3 se mantienen en intensidad con la adición de mineralizador. Sin embargo su adición afecta a la coloración verde que evoluciona a coloraciones oscuras con la adición del mineralizador. La coloración verde se asocia con la presencia de Cr^{3+} en coordinación octaédrica mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR., como en el caso de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ el pigmento parece mantener mejor su identidad en el vidriado utilizado en el esmalte, al presentar valores del parámetro de Racah similares a los polvos en el caso de la adición del 10 % y valores del campo cristalino más altos pero con aumentos más moderados que en el caso del esmalte de la muestra sin mineralizador. No se detecta lixiviado significativo de flúor en el Lavado 2 y el test microtox es negativo, sin embargo el comportamiento de las tasas de cromo lixiviadas aumentan mucho con la adición de NaF en el Lavado 1 y hace no vertible el residuo del material sin tratamiento previo.

5.4.3.4. COMPLEJO 2% BaF_2 +8% MgF_2 .

En la Figura 5.4.26. se presenta la DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2% BaF_2 +8% MgF_2 calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y Lavado 1, en la Tabla 5.4.11. la evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2% BaF_2 +8% MgF_2 calcinadas a 1000°C/3h sin lavar y con Lavado 1.

La perovskita CrNdO_3 cristaliza como fase única en la muestra sin mineralizar, en las muestras con adición de Complejo 2% BaF_2 +8% MgF_2 también es la única fase detectada salvo en la muestra con el 2 % de adición que se observan débiles picos que se han asociado con oxofluoruro de neodimio NdOF. No se detecta ningún efecto del mineralizador al presentar difractogramas iguales todas la muestras, con la misma intensidad de los picos de perovskita. Las muestras con Lavado 1 presentan una evolución similar aunque en la muestra 2 % se detectan los picos muy débiles de oxofluoruro de neodimio NdOF.

En la Figura 5.4.27. se presentan la imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2% BaF_2 +8% MgF_2 calcinados a 1000°C/3h. sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de Complejo 2% BaF_2 +8% MgF_2 . Al igual que con el perborato y el NaF discutidos anteriormente, se observa un oscurecimiento progresivo de la coloración con la adición del mineralizador produciendo prácticamente polvos negros en las adiciones del 5 y

10% de mineralizador (5). Los valores de la claridad L^* disminuyen progresivamente con la adición del mineralizador hasta 20 puntos (de 64.9 a 44.5 en la muestra 10 %), la saturación verde (a^*) pasa a valores positivos con la adición de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ y la saturación del amarillo (b^*) baja casi 10 puntos (de 13.8 a 4.3 en la muestra 10 %), la variación es muy similar en las muestras Lavado 1. El resultado es un oscurecimiento del material hacia tonos negros de acuerdo con la evolución visual y de los parámetros en la Fig. 5.4.27 donde se evidencia la disminución de todos los valores con la mineralización.

En la Figura 5.4.28. se presentan los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinados a $1000^\circ C/3h$ sin lavar y con Lavado 1 con el porcentaje de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$. Las asignaciones de las bandas UV-Vis-NIR de Cr^{3+} en coordinación octaédrica detectadas tanto en los polvos como en las muestras esmaltadas se presentan en la Tabla 5.4.11.

Los espectros UV-Vis-NIR de los polvos de la perovskita $CrNdO_3$ de la Figura 5.4.28. presentan las bandas ya discutidas y resumidas en la Tabla 5.4.11. además de las bandas de Nd^{3+} asociadas a su configuración $4f^n$ discutidas también en la sección 5.4.3.1.

Ya se discutió que la banda ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ de Cr^{3+} solapa con el pico de Nd^{3+} a 600 nm., la asignación de estas bandas UV-Vis-NIR se muestran en la Tabla 5.4.11. Aplicando el modelo Tanabe-Sugano, el parámetro de Racah (B) y el parámetro nefelauxético ($\beta=B/B'$ donde $B'=918\text{ cm}^{-1}$ es el parámetro de Racah para el ion libre) para cualquier polvo tanto sin lavar como Lavado 1 (ya que las bandas no cambian de posición con la mineralización, Fig. 5.14.28.) y las muestras esmaltadas Lavado 1 (donde la banda ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ aumenta progresivamente desde 420 nm en la muestra sin mineralizar a 440 nm en la muestra con el 10% de mineralizador), se obtienen los valores indicados en la Tabla 5.4.11 (9-13). Para la aplicación del modelo Tanabe-Sugano se han utilizado las bandas ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_2({}^4F)$ y ${}^4A_2({}^4F) \rightarrow {}^4T_1({}^4F)$ de Cr^{3+} indicadas sobre los espectros de las Figuras 5.4.22. y 5.4.25.

Se observa que los polvos sin lavar o Lavado 1 presentan un valor del parámetro nefelauxético β inferior al del esmalte de la muestra sin mineralizar y la energía del campo cristalino Δ_0 también es inferior en el polvo, de forma similar a lo discutido para los casos del ácido bórico, perborato sódico y NaF.

Como se observó también en la mineralización con perborato y NaF, la muestra con adición del 10 % de mineralizador el parámetro nefelauxético β es inferior a la de la muestra sin mineralizar esmaltada aunque superior a la de los polvos (en los casos anteriores era más reducida la diferencia), y la energía de campo cristalino queda en un valor intermedio entre la de los polvos y el esmalte sin mineralizar, aunque muy similar en este caso a la de los polvos. Este resultado confirma un cambio en el enlace del catión (más covalente en el polvo), debido a una parcial solubilización de la estructura en el vidriado tal y como ya se indicó para los anteriores mineralizadores discutidos, pero en este caso este efecto se modera respecto de la mineralización con ácido bórico y de forma similar a los casos del perborato de sodio y NaF.

Por otro lado, la absorción de los espectros de los polvos y en menor medida en este caso, de las piezas esmaltadas (mostrados en la Figura 5.4.31) presentan un ostensible aumento de la absorción con la adición del mineralizador, evidenciado también por la evolución de los parámetros $L^*a^*b^*$ (Figura. 5.4.30) con una disminución de la claridad L^* de 3 puntos (de 58,3 a 55 en la muestra 10 %) y la disminución de la saturación verde (de -4,3 a -1,8 en la muestra 10 %) y la amarilla (de 9,8 a 3,3 en la muestra 10 %) con la incorporación del Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ que se asocia con un oscurecimiento de la muestra (Figura 5.4.29 y 5.4.30), aunque muy inferior al observado en la discusión de la evolución de los polvos, de apariencia claramente negra.

Figura 5.4.26. DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h. sin lavar. FASES CRISTALINAS: Perovskita Nd(CrO₃) (P), Oxofluoruro de neodimio NdOF (N)

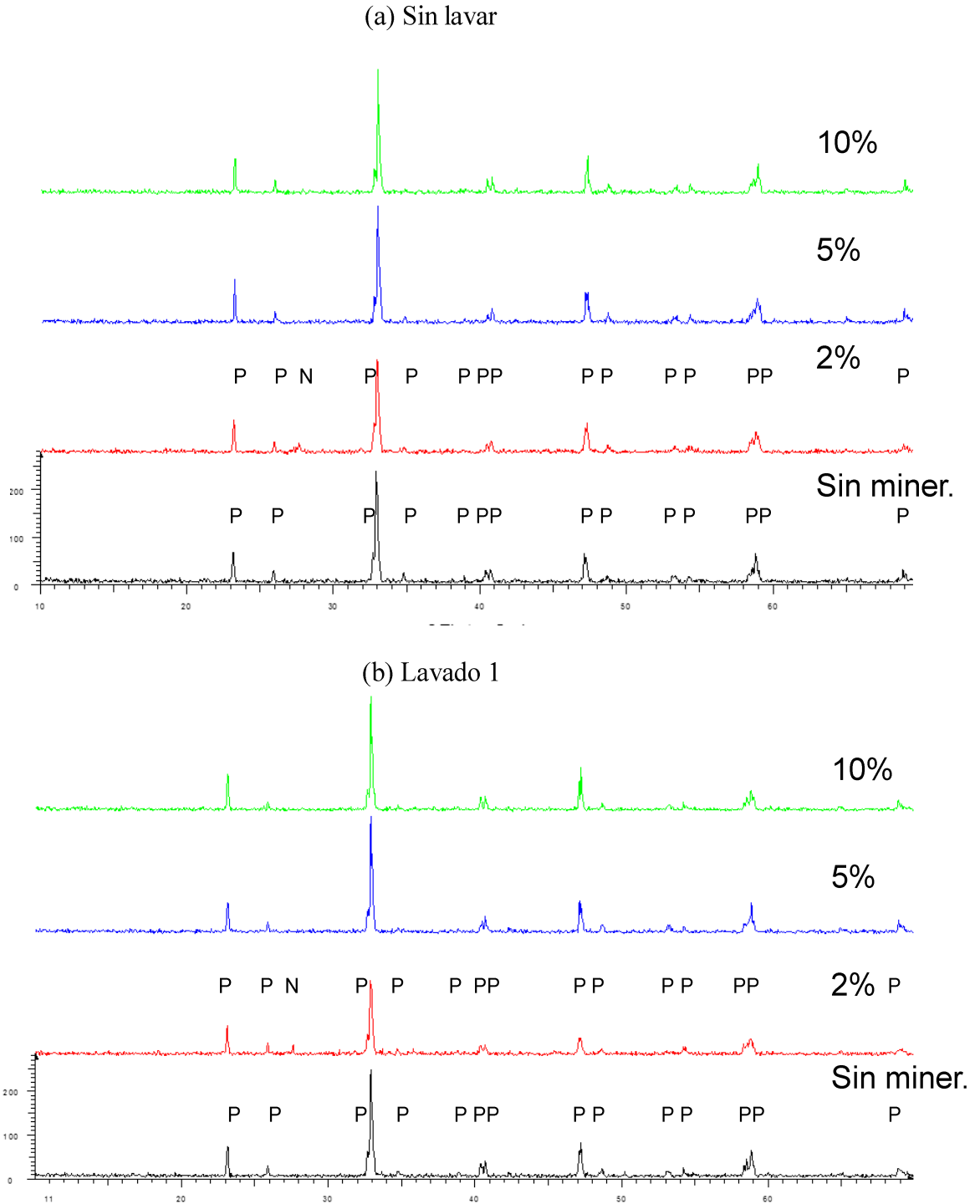


Tabla 5.4.7. Evolución de las fases cristalinas a partir de la DRX de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h.

(a) Sin lavar.

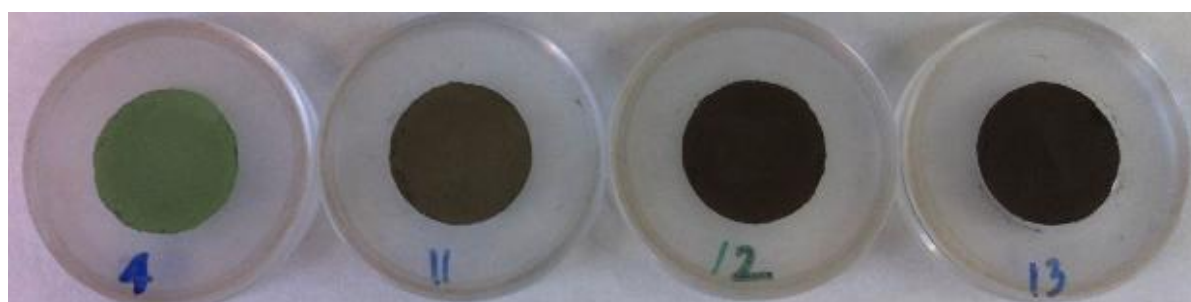
Muestra	Fase Cristalina
Sin miner.	P(f)
2% Complejo	N(md), P(f)
5% Complejo	P(f)
10% Complejo	P(f)
FASES CRISTALINAS: P(NdCrO ₃), N (NdOF) INTENSIDAD DE PICOS f (fuerte,50-100), m (medio,30-50), md (muy débil,<10)	

(b) Lavado 1.

Muestra	Fase Cristalina
Sin miner.	P(f)
2% Complejo	N(md), P(f)
5% Complejo	P(f)
10% Complejo	P(f)
FASES CRISTALINAS: P(NdCrO ₃), N (NdOF) INTENSIDAD DE PICOS f (fuerte, 50-100), m (medio, 30-50), md (muy débil, <10)	

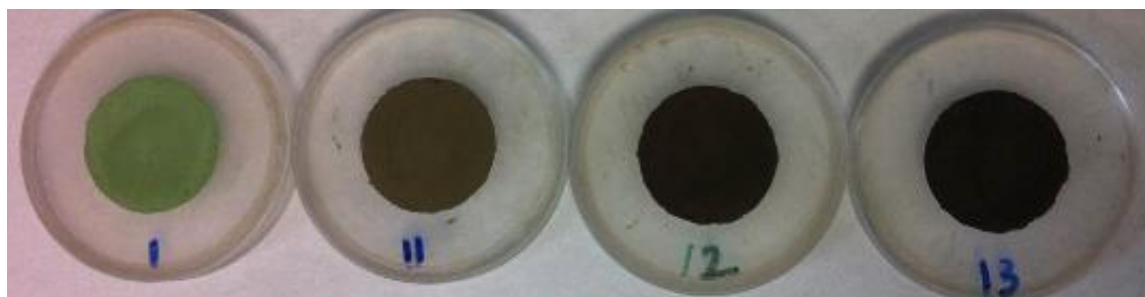
Figura 5.4.26. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinados a $1000^\circ C/3h$.

(a) Sin lavar.



Sin mineralizar	2% $2\%BaF_2+8\%MgF_2$	5% $2\%BaF_2+8\%MgF_2$	10% $2\%BaF_2+8\%MgF_2$
64.90/-6.40/13.80	55.00/1.70/10.20	45.90/3.00/6.40	44.50/2.50/4.30

(b) Lavado 1



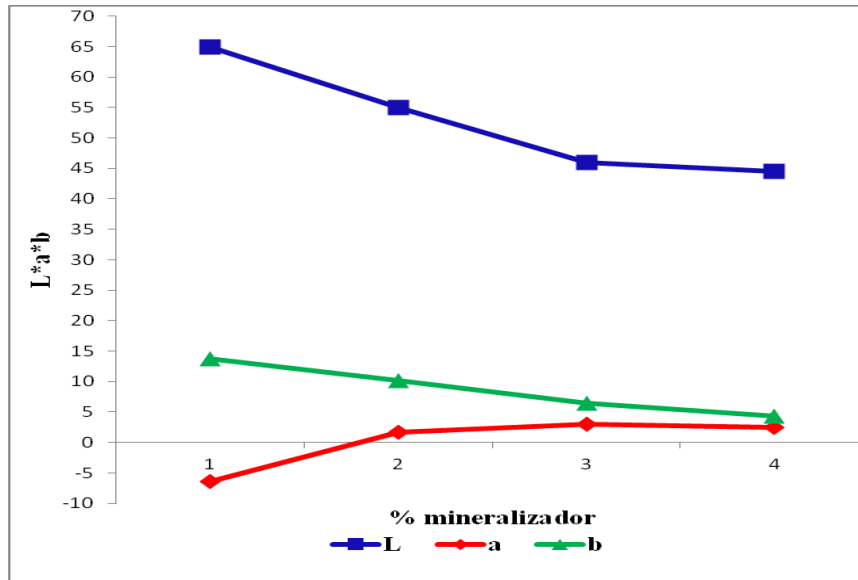
Sin mineralizar	2% $2\%BaF_2+8\%MgF_2$	5% $2\%BaF_2+8\%MgF_2$	10% $2\%BaF_2+8\%MgF_2$
63.90/-6.30/12.60	53.80/1.70/10.10	44.50/2.90/5.70	43.40/2.40/4.00

Tabla 5.4.11. Asignación de bandas UV-Vis-NIR, parámetro de Racah (B) y parámetro nefelauxético (β) obtenidos mediante los diagramas de Tanabe-Sugano.

	Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂		
	polvos	Esmalte Sin min.	Esmalte 10%
⁴ A ₂ (⁴ F)→ ⁴ T ₂ (⁴ F) at 570(±10) nm.	600	588	588
⁴ A ₂ (⁴ F)→ ⁴ T ₁ (⁴ F) at 445 nm	463	420	440
⁴ A ₂ (⁴ F)→ ⁴ T ₂ (⁴ P) at 235 nm	250/350	265	265
(⁴ A ₂ (⁴ F)→ ² T ₁ (² G) 735-740 nm	-	-	-
⁴ A ₂ (⁴ F)→ ² E(² G) 735-740 nm	-	-	-
B ² (cm ⁻¹)	450.7	608.9	567.2
β	0.49	0.66	0.61
Δ_0 (cm ⁻¹)	17575	18269	17583

Figura 5.4.27. Evolución de los valores L*a*b* de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h sin lavar con el porcentaje de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.

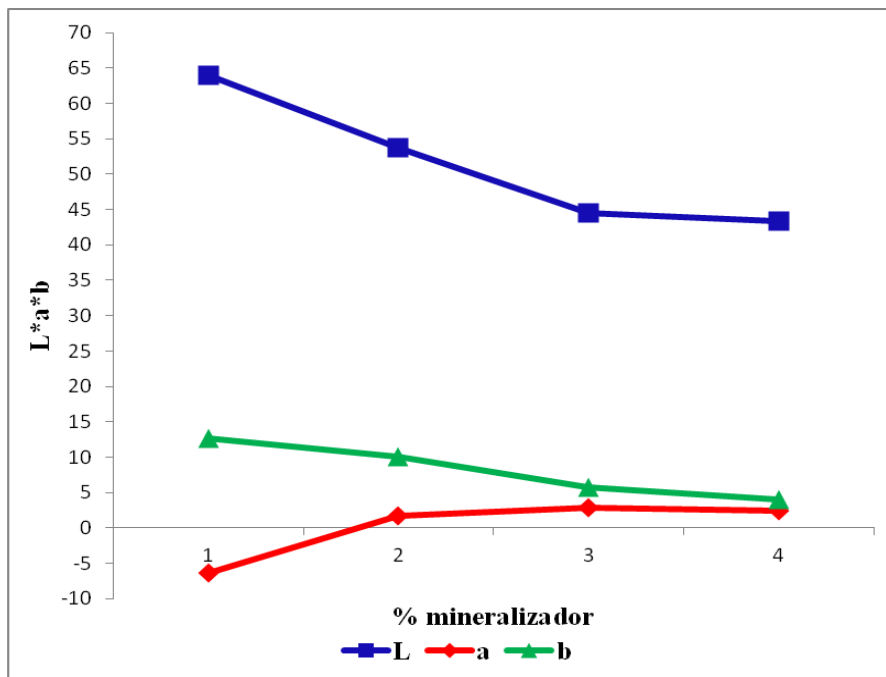
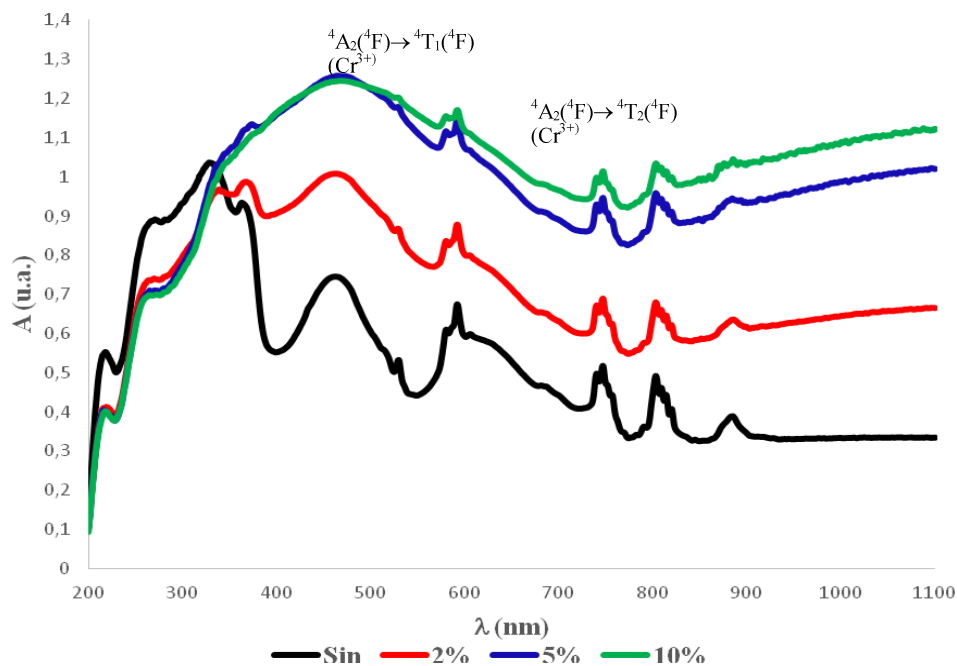
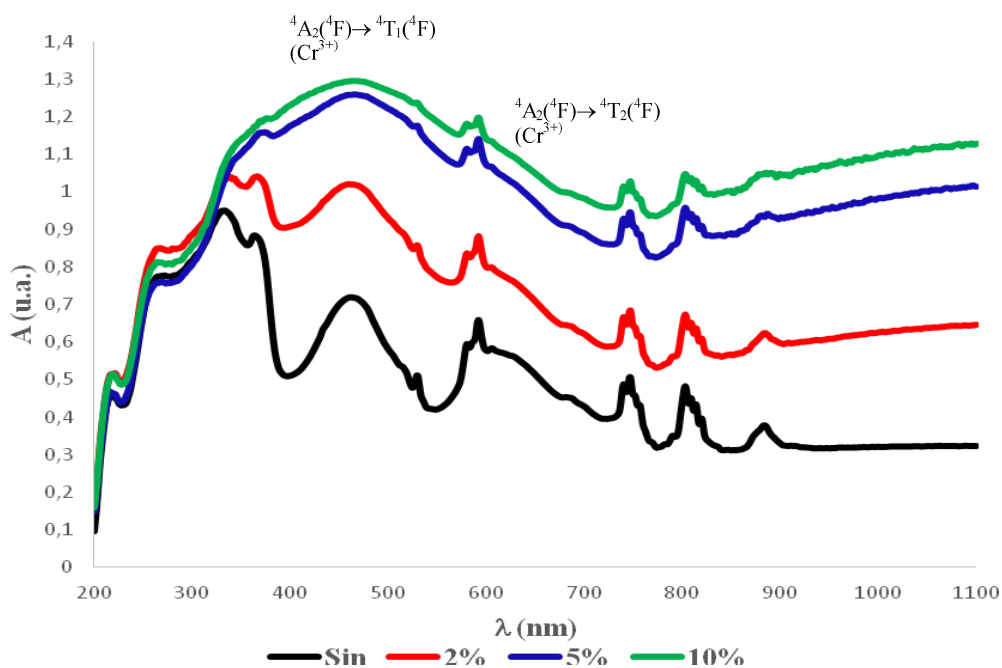


Figura 5.4.28. Espectros UV-Vis-NIR de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h sin lavar con el porcentaje de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂.

(a) Sin lavar.



(b) Lavado 1.



En la Tabla 5.4.12. se presentan los resultados del test de lixiviación en las aguas Lavado 1 y del Lavado 2 de los polvos de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h con el porcentaje de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂.

Como ya se ha indicado, el Lavado 1 (24 horas en proporción pigmento:agua=1:5) pretende eliminar por lixiviación los materiales solubles emulando al Lavado industrial de un pigmento comercial. Los lixiviados 1 deberían ser tratados en EDAR adecuada a los contaminantes presentes (en este caso Cr en todos los casos y flúor para las mineralizadas). Por otro lado el Lavado 2 (24 horas en proporción pigmento Lavado:agua=1:16) evaluaría la lixiviación del pigmento ya puesto en el comercio, libre de los componentes solubilizables. Se trataría del test de lixiviación de evaluación y clasificación de los posibles materiales a la hora de ser depositados como residuo en un vertedero controlado de acuerdo con Real Decreto 1481/2001, de 27 de diciembre, por el que se regula la eliminación de residuos mediante depósito en vertedero.

La lixiviación de flúor de las muestras crece progresivamente con el porcentaje de mineralizador añadido en el Lavado 1 (de 0 mg/kg hasta 17,1 mg/Kg en la muestra 10 %) y es negativo en todas las muestras mineralizadas en el Lavado 2 salvo la del 10 % que presenta 0,95 mg/Kg. El cromo se ha analizado por colorimetría como dicromato en el lixiviado acidificado (añadiendo 10 ml de HNO₃ 0.3 M) a 350 nm frente a patrones de dicromato de potasio. Los valores de ion dicromato indican valores similares de la lixiviación desde 78 mg/Kg en la muestra no mineralizada a 92 en la muestra 10 % en el Lavado 1. La conductividad de los lixiviados aumenta de forma notable con la concentración de mineralizador (de 287 μS/cm a 1662 en la muestra 10 %) y en el Lavado 2 descienden aunque se mantienen por encima de los 100 μS/cm (580 en la muestra 10 %). El pH de la muestra 10 % no cumple tampoco el límite de vertido en Tab. 3.1. El test Microtox indica un screening cero salvo en la de 5 % y 10 %, en la primera el screening no supera el 25 % y la segunda alcanza un 43,51 % pero presenta un valor de EC50=37409 negativo en el test con *Photobacter phosphoreum* de EC50=3000 ppm, de acuerdo con la Orden Ministerial de caracterización de residuos peligrosos (Orden Ministerial de 13/10/89 sobre Métodos de Caracterización de Residuos Tóxicos y Peligrosos que transpone la decisión D84/449/CEE).

Figura 5.4.29. Imagen y valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1.

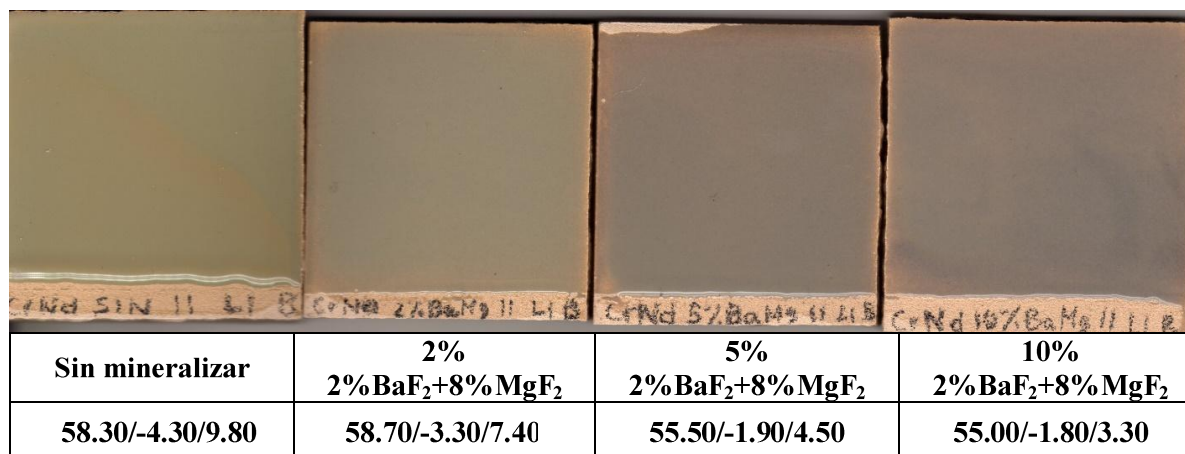


Figura 5.4.30. Evolución de los valores $L^*a^*b^*$ de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinados a $1000^\circ C/3h$ Lavado 1 con el porcentaje de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$.

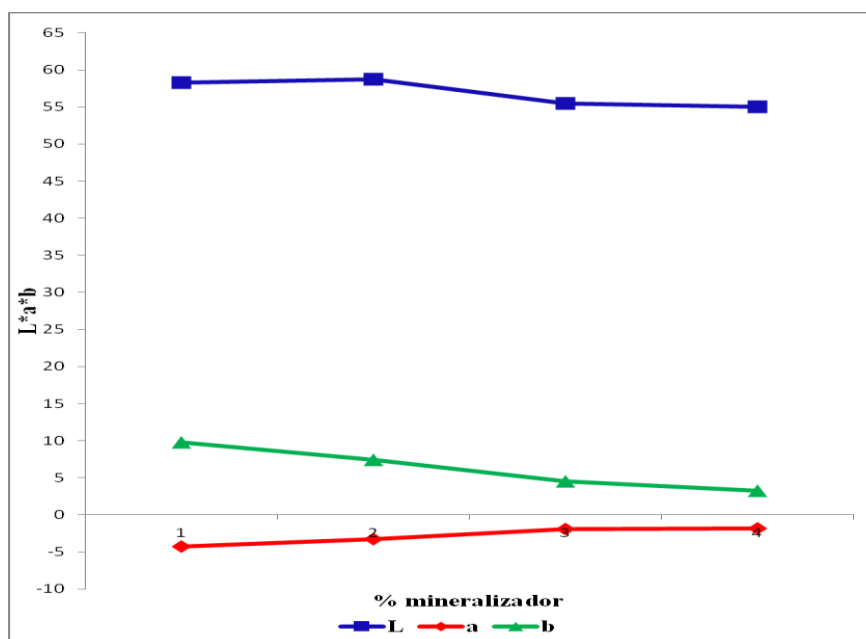


Figura 5.4.31. Espectros UV-Vis-NIR de las piezas esmaltadas de las muestras mineralizadas con Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ calcinados a 1000°C/3h Lavado 1 con el porcentaje de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂.

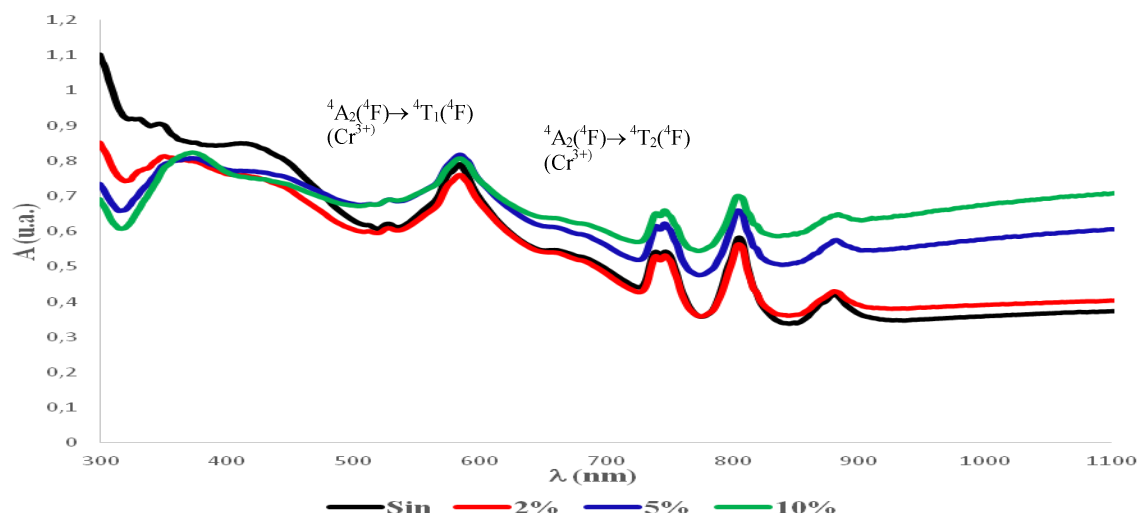


Tabla 5.4.12. Resultados del test de lixiviación en las aguas de los polvos de las muestras mineralizadas con NaF calcinados a 1000°C/3h con el porcentaje de NaF.

(a) Lavado 1.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Cromo (mg/Kg)
Sin miner.	6,87	287	1	0		0	78
2% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	7,45	268	2	4,75		0	101
5% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	8,33	812	6	10,45		0	65
10% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	9,63	1662	19	17,1		0	92

(b) Lavado 2.

muestra	pH	Conduct (μS)	Dureza total (mg/Kg CaCO ₃)	F ⁻ (mg/Kg)	Na ⁺ (mg/Kg)	Boro (mg/Kg)	Microtox (screening)
Sin miner.	6,93	100,30	1	0		0	0% inh
2% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	7,61	130,50	1	0		0	0% inh
5% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	9,47	410	4	0		0	18.15% inh
10% (2%BaF ₂ +8%MgF ₂)	9,97	580	5	0,95		0	43.51% inh EC ₅₀ :37409

Figura 5.4.32. Micrografías SEM de los polvos de la muestra 10% Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinada a $1000^\circ C/3h$ sin lavar.

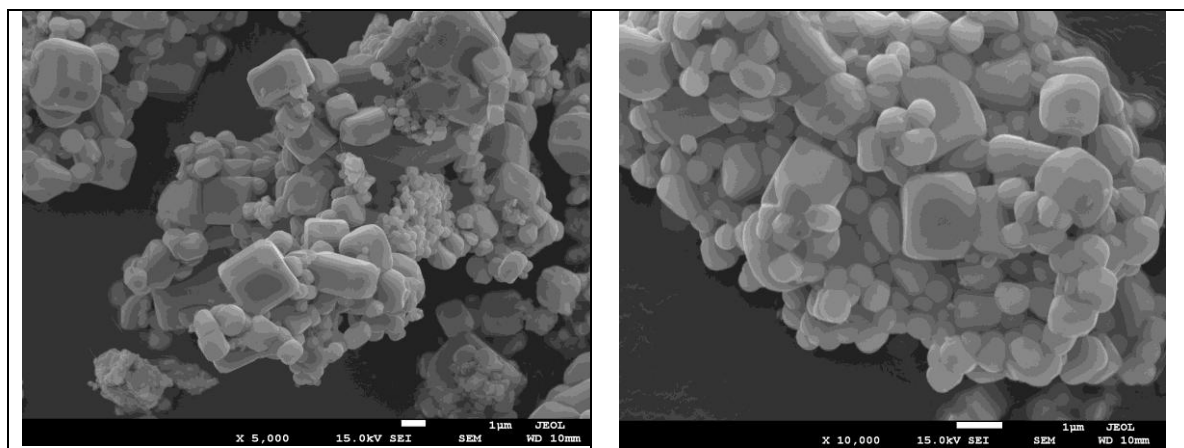
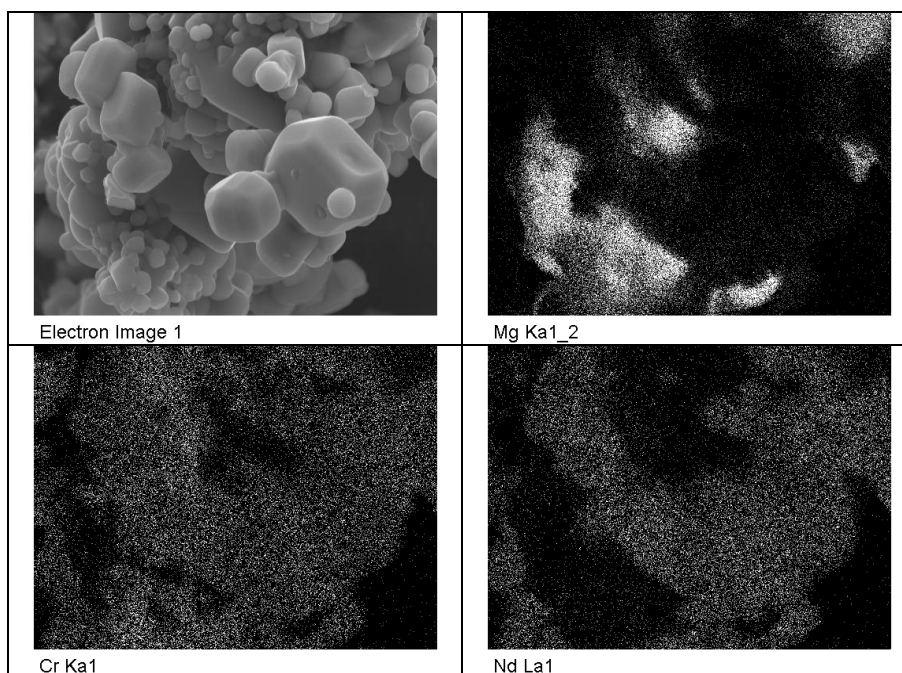


Figura 5.4.33. Mapa composicional EDX de los polvos de la muestra 10% Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ calcinada a $1000^\circ C/3h$ sin lavar.



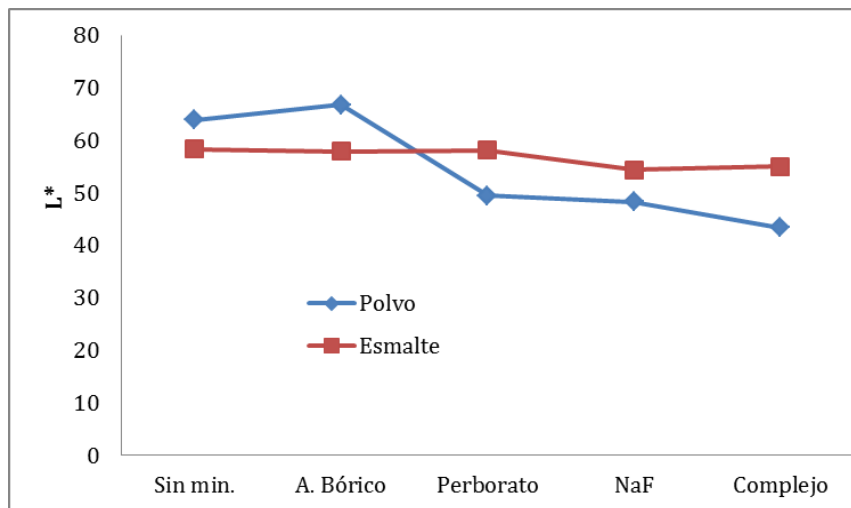
En la Figura 5.4.32. se presentan las micrografías SEM de los polvos de la muestra 1000°C con 10 % Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ sin lavar. Con el Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ el proceso de sinterización y crecimiento de partícula observado con la adición del mineralizador es inferior que con el mineralizador borácico estudiado (NaBO₃·4H₂O): en efecto, en la muestra sin mineralizar el tamaño medio de las partículas es inferior a los 0,5 μm, con muchas partículas sueltas y con agregados muy porosos entre 8 y 10 μm, con el perborato aparecían partículas facetadas con formas prismáticas y tamaños de partícula entre 1 y 20 μm, con el Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ las partículas presentan un tamaño entre 0,5-1 μm con formas cúbicas muy marcadas, evidenciando un grado de sinterización intermedio entre la muestra sin mineralizar y la mineralizada con perborato.

Los estudios de distribución catiónica sobre las partículas de la Figura 5.4.33. donde se muestra el mapa composicional EDX de los polvos de la muestra calcinada a 1000°C mineralizada con adición el 10 % de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ y sin lavar, presentan una distribución muy homogénea de los iones Cr³⁺ y Nd³⁺ en ambos casos, sin embargo se observan restos de mineralizador evidenciado por la concentración local de Mg.

Se constata el oscurecimiento de las muestras con la mineralización puesta de manifiesto por Gargori (5). En la Fig. 5.4.34 se presentan los valores de la claridad de las muestras sin mineralizar y mineralizadas al 10% con cada uno de los mineralizadores. Se observa el oscurecimiento progresivo con el mineralizador perborato y los mineralizadores fluorados, resultando los polvos prácticamente negros en el caso de la mineralización con el Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ (L*a*b*=43.40/2.40/4.00). El oscurecimiento no se detecta con el ácido bórico. Asimismo este oscurecimiento es menos claro en las muestras esmaltadas aunque es evidente con las muestras fluoradas donde se obtienen muestras grises con el Complejo 10%. La explicación para este oscurecimiento no es simple, sin embargo es interesante desde la perspectiva de la utilización como pigmentos cerámicos. El pequeño aumento del campo cristalino asociado a la pequeña disminución del parámetro nefelauxético (β) desde Δ₀=17350 a 175575 cm⁻¹ y de 0,52 a 0,49 para β en la muestra mineralizada con ácido bórico y el resto, no son significativos, tampoco se evidencia la formación de fases cristalinas que pudiera interferir en la coloración ni tampoco parece relevante, a estos efectos, el aumento del tamaño de partícula con la mineralización fluorada, asociada a la permanencia de fases residuales del mineralizador evidenciada por los estudios de EDX en la muestra mineralizada con Complejo.

Este interesante fenómeno de oscurecimiento desde la perspectiva de la coloración deberá analizarse en próximos estudios.

Figura 5.4.34. Evolución de los valores de la claridad de las muestras sin mineralizar y mineralizadas al 10% con cada uno de los mineralizadores.



En definitiva, la utilización de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ no afecta a la reactividad del sistema en estado sólido: los picos de la perovskita $CrNdO_3$ se mantienen en intensidad con la adición de mineralizador. Sin embargo su adición afecta a la coloración verde que evoluciona a coloraciones negras con la adición del mineralizador corroborando los resultados obtenidos por Gargori et al. (5). La coloración verde se asocia con la presencia de Cr^{3+} en coordinación octaédrica mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR., como en el caso de $NaBO_3 \cdot 4H_2O$ y NaF el pigmento parece mantener mejor su identidad en el vidriado utilizado en el esmalte, al presentar, en el caso de la adición del 10 %, valores del parámetro de Racah intermedios entre los polvos y la muestra sin mineralizar esmaltada, así como valores del campo cristalino similares a los polvos. No se detecta lixiviado significativo de flúor en el Lavado 2 y el test microtox es negativo, las tasas de cromo lixiviadas en las muestras mineralizadas con adición de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ en el Lavado 1 son similares a la muestra sin mineralizar pero superiores a 70 mg/kg que marca el límite para su admisión al ser gestionado como residuo en vertedero de peligrosos.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Navrotsky A., "Energetics and Crystal Chemical Systematics among Ilmenite, Lithium Niobate, and Perovskite Structures". Chem. Mater. 1998,**10**,2787-2791.
2. Harbert C. J., Less Familiar Elements in Ceramic Pigments, Industrial and engineering chemistry, 1938,**30**(7),770-772.
3. Marinova Y., Hohemberger J.M., Cordoncillo E., Escribano P., Carda J.B., Study of solid solutions, with perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments, Journal of the European Ceramic Society 2003,**23**,213–220.
4. García A., Llusar M., Sorli S., Tena M.A., Calbo J., Monrós G., Eu³⁺-Nd₂O₃ Blue Pigmenting Solid Solutions", Brit. Ceram. Trans., 2003,**101**,242-246.
5. Gargori C., Pigmentos cerámicos CMYK de base nanoestructurada obtenidos por sonoprecipitación y ruta poliol, Cap. IV, Tesis Doctoral, Universidad Jaume I, 2011.
6. Monrós G., Pinto H., Badenes J., Llusar M., Tena M.A., Chromium (IV) stabilisation in new ceramic matrices by coprecipitation method: application as ceramic pigments, Z. Anorg. Allg. Chem. 2005,**635**,2131-2135.
7. Ishida S., Hayashi M., Fujimura Y., Fujiyoshi K., Spectroscopic study of the chemical state and coloration of chromium in rutile, J. Am. Ceram. Soc. 1990,**73**(11),3351-3355.
8. Lever A.B., Studies in Physical and Theoretical Chemistry Inorganic Electronic Spectroscopy", Vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 1986.
9. Tanabe Y., Sugano S., On the absorption spectra of complex ions III, Journal of the Physical Society of Japan, 1956,**11** (8),864–877.
10. Gargori C., Galindo R., Cerro S., Llusar M., García A., Badenes J., Monrós G., Ceramic pigments based on chromium and vanadium doped CaTiO₃ perovskite obtained by Metal Organic Decomposition (MOD), Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 212,**51**,313-320.
11. Gargori C., Cerro S., Galindo R., García A., Llusar M., Monrós G., Iron and chromium doped perovskite (CaMO₃ M=Ti, Zr) ceramic pigments, effect of mineralizer, Ceramics International. 2012,**38**,4453-460.
12. Karickhoff S. W. and Bailey G. W., Optical absorption spectra of clay minerals, Clays and Clay Minerals, 1973,**21**, 59-70.
13. J. Alarcón, P. Escribano, R. M. Marin, "Pigments with spinel structure, Br. Ceram. Trans. J.,1985,**84**,172-175.

*Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón:
seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de
pigmentos cerámicos.*

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

*Boratos y fluoruros en el distrito cerámico de Castellón:
seguimiento en suelos y en una nueva paleta CMYK de
pigmentos cerámicos.*

6. CONCLUSIONES.

De acuerdo con el objetivo del presente trabajo referente al estudio de la utilización de materias primas fluoradas y borácicas de forma intensiva en el distrito cerámico de Castellón, se han obtenido conclusiones, que se presentan a continuación, en las dos perspectivas de análisis.

A) el seguimiento de la presencia de los iones borato y fluoruro procedentes de las materias primas cerámicas en los suelos del distrito cerámico.

A partir del estudio realizado en el año pluviométrico 2013-2014 de muestras de suelo y hojas de cítricos en polígonos industriales del distrito cerámico de Castellón, tanto en un polígono industrial prelitoral donde predominan suelos calcáreos y otro litoral de carácter aluvial, se pueden destacar las siguientes conclusiones:

A.1. Los valores de boro soluble en suelos siempre superan el valor límite de la literatura (1,3 mg/Kg), con mayor presencia en la zona aluvial y se asocia preferentemente a la producción de esmaltes y fritas. Se confirma el aumento de la concentración de boro soluble ya detectado en 2013 en la zona calcárea respecto de los estudios históricos de 2000-2003; sin embargo, descienden en 2014 respecto de 2013, a pesar de la extrema sequía que habría favorecido la acumulación de boro en suelos. Los productores de fritas y esmaltes declaran un aumento de la producción progresiva desde 2011 con producciones un 20 % superiores a la de los años 2000-2004. Este aumento de producción así como el aumento en la utilización de boro en las composiciones de fritas y esmaltes en sustitución del plomo, explicaría el repunte histórico en la presencia de boro detectada

A.2. Los valores de boro total superan siempre al valor medido en el suelo de referencia fuera del distrito que oscila entre 9 y 1 mg/Kg en el periodo analizado. Se constatan valores superiores en la zona aluvial asociada a una mayor exposición y a una mayor capacidad de la calcita sedimentaria para fijar los boratos de calcio y magnesio en los suelos aluviales. En la zona calcárea se observa una disminución de boro total en este periodo, no tan clara en el caso de boro soluble.

A.3. Los valores de boro en hojas de cítricos (*Citrus reticulata*, variedad Clemenules) superan los valores normales de boro indicados en la literatura de 60 mg/Kg. Asimismo los valores son siempre mayores en la zona aluvial que en la calcárea, en concordancia con los valores más altos detectados en esta zona de boro soluble y boro total.

A.4. Los valores medios medidos de flúor soluble biodisponible en el suelo superan siempre el valor límite de 2 mg/Kg de la literatura y se constata la asociación del flúor a la presencia de factorías dedicadas a la producción de baldosas. El análisis de los valores históricos confirma en 2014 el descenso ya observado en 2012-13. La disminución de la producción de baldosas (desde 650 Mm²/año in 2000-2003 a solo 324 en 2009 y repuntando a 420 en 2013) y el aumento de producción de gres porcelánico, que utiliza arcillas de cocción blanca pobres en flúor, explicaría la disminución de flúor lábil en los suelos.

A.5. los valores medidos de flúor total en el distrito cerámico se mantienen dentro de la normalidad e inferiores siempre a 400 mg/Kg aunque superan de forma habitual el valor medido en el suelo de referencia fuera del distrito que da valores estables en torno a 93 mg/Kg en el periodo analizado. La concentración de flúor total parece estar muy condicionada a la génesis del suelo y de los estudios realizados no se puede asociar a las emisiones industriales.

A.6. Los valores obtenidos en hojas de cítricos (*Citrus reticulata*, variedad Clemenules), superan los valores normales de flúor indicados en la literatura de 15 mg/Kg, situándose en el torno de 70 mg/Kg en la zona calcárea y de 40-50 mg/Kg en la zona aluvial.

B) El efecto y seguimiento de boratos y fluoruros en la producción como agentes mineralizadores de una nueva paleta CMYK de pigmentos cerámicos puestos a punto en el presente trabajo.

B.1. CIAN (C): azul basado en el dopado de cobalto (II) en la red del feldespatos celsiana BaAl₂Si₂O₈ (monoclínico, Grupo Puntual 2/m, Grupo espacial I 2₁/c) sustituyendo a bario.

B.1.1. La utilización de ácido bórico presenta una actividad mineralizadora alta desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido, permitiendo la formación de la celsiana monoclínica como fase única mediante la adición del 10 % de ácido bórico y aumentando la saturación azul en las muestras lavadas de un 20 %. Sin embargo, la solubilización del cobalto

en los vidriados en todos los casos hace que el comportamiento de todas las muestras sea similar y solo se obtiene una pequeña mejora de rendimiento, bajando un punto el valor de la claridad con las muestras mineralizadas. El mantenimiento de fuertes tasas de lixiviado de boro en el Lavado 2, haría contraproducente la utilización del mineralizador desde la perspectiva ambiental, a pesar de que el test microtox es claramente negativo. Los polvos sin mineralizar presentan agregados en argamasa muy sinterizados, donde es difícil observar formas facetadas o partículas aisladas, en la muestra mineralizada se observan agregados entre 3-15 μm integrados por partículas heterogéneas, observándose prismas pequeños (0.5 μm) formando argamasa probablemente tejida por fases vítreas bóricas que podrían explicar la resistencia al lixiviado mostrada por las muestras. Los mapas de composición presentan una distribución homogénea en todos los cationes, con presencia más clara de Al y Si que son los cationes predominantes en la estructura.

B.1.2. La utilización de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ presenta una actividad mineralizadora alta desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido, permitiendo la formación de la celsiana monoclinica como fase única mediante la adición del 10 % de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pero no mejorando la saturación azul en las muestras lavadas de un 10 %. Sin embargo, la solubilización del cobalto en los vidriados en todos los casos hace que el comportamiento de todas las muestras sea similar y aunque $L^*a^*b^*$ indica una pequeña disminución de la saturación azul, los espectros UV-Vis indican un aumento ligero de la absorción en las muestras mineralizadas. El mantenimiento de fuertes tasas de lixiviado de boro en el Lavado 2 haría contraproducente la utilización del mineralizador desde la perspectiva ambiental a pesar de que el test microtox es claramente negativo.

B.1.3. La utilización de NaF presenta una actividad mineralizadora alta desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido, permitiendo la formación de la celsiana monoclinica como fase única mediante la adición del 10 % de NaF que desarrolla coloración verde, que podría asociarse a una coordinación octaédrica distorsionada del cobalto en la red. La mejor coloración azul la desarrolla la muestra con un 5 % de adición de NaF en la que predomina la celsiana hexagonal. La solubilización del cobalto en los vidriados en todos los casos hace que el comportamiento de todas las muestras sea similar y se produzcan coloraciones azules asociadas a Co(II) en entorno tetraédrico. El mantenimiento de altas tasas de lixiviado de flúor en el Lavado 2 para la muestra 10 % NaF haría inadmisibles el material

gestionado como residuo en vertedero de inertes desde la perspectiva ambiental, a pesar de que el test microtox es claramente negativo

B.1.4. La utilización de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ presenta una actividad mineralizadora moderada desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido, no formándose celsiana monoclinica como fase única mediante la adición del 10% de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$. La solubilización del cobalto en los vidriados hace que el comportamiento de todas las muestras sea similar y se produzcan coloraciones azules asociadas a Co(II) en entorno tetraédrico. El mantenimiento de fuertes tasas de lixiviado de flúor en el Lavado 2 para la muestra 10 % NaF (98,7 mg/Kg) haría inadmisibile el material gestionado como residuo en vertedero de inertes desde la perspectiva ambiental, a pesar de que el test microtox es claramente negativo. Se observan una mayor sinterización del material respecto de la mineralización con el ácido bórico, con aglomerados de hasta 50 μm integrados por partículas en forma de plaquetas de 2-5 μm de diámetro medio.

B.2. MAGENTA (M): rojo-marrón basado en la armalcolita (ortorrómbica, Grupo Puntual 2/m2/m2/m y Grupo Espacial Bbmm) cuya estructura se detectó por primera vez en las rocas traídas en la primera exploración lunar en 1969. Su nombre proviene de las primeras letras de los astronautas de esta primera expedición lunar: ARMstrong, ALdrin y COLLins. Su estequiometría y estado de oxidación es variable entre los extremos $(Mg_{0,5}Fe_{0,5})Ti_2O_5$ (la detectada en las rocas lunares) y la ferroarmalcolita (armalcolita férrica) $(MgFe)(FeTi_3)O_{10}$ con Fe(II) en el primer caso y Fe(III) en el segundo:

B.2.1. la utilización de ácido bórico presenta una actividad mineralizadora moderada desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido: los picos de armalcolita férrica aumentan con la adición de mineralizador pero no se alcanza la formación de fase única mediante la adición del 10 % de ácido bórico, asimismo la coloración rojo-marrón aumenta pero de forma poco significativa y desigual: la muestra mineralizada con el 5 % de ácido bórico es la que presenta valores $L^*a^*b^*$ más intensos respecto de la no mineralizada con disminución de la claridad L^* (3,5 puntos) y valores también ligeramente superiores del rojo a^* (3 puntos). La coloración rojo-marrón se asocia con la presencia de Cr^{4+} , que en las muestras esmaltadas se detecta mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR con una potente banda centrada en 520 nm. El mantenimiento de tasas de lixiviado de boro superiores a 10

mg/Kg en el Lavado 2, cuestionaría la utilización del mineralizador desde la perspectiva ambiental a pesar de que el test microtox es claramente negativo y las tasas de cromo lixiviadas disminuyen de forma drástica con la mineralización permitiendo el vertido en vertedero de inertes para cromo total. Los polvos sin mineralizar presentan micropartículas esféricas entre 0,2-1 μm aisladas con incipientes cuellos de sinterización, en los polvos mineralizados se observan micropartículas más grandes redondeadas entre 0,5-1,5 μm , formando agregados abiertos heterogéneos. El mapa de composición presenta una distribución heterogénea de los cationes con segregaciones de titanio, magnesio y en menor grado de cromo, asociadas a la presencia de fases cristalinas residuales junto a la armalcolita férrica observada por DRX.

B.2.2. La utilización de perborato de sodio presenta una actividad mineralizadora moderada con los picos de armalcolita férrica aumentando con la adición de mineralizador, pero no alcanzando la formación de fase única mediante la adición del 10 % de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La coloración de las muestras se vuelve más oscura con la introducción del mineralizador (la claridad L^* baja más de seis puntos en los esmaltados del 10 %) y pierde saturación del rojo (a^*) y del amarillo (b^*). La coloración rojo-marrón se asocia con la presencia de Cr^{4+} que en las muestras esmaltadas se detecta mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR con una potente banda centrada en 520 nm. El mantenimiento de tasas significativas de lixiviado de boro en el Lavado 2, así como la poca eficiencia en la fijación del cromo en el Lavado 1 cuestionaría la utilización del mineralizador desde la perspectiva ambiental a pesar de que el test microtox es claramente negativo.

B.2.3. La utilización de NaF presenta una alta actividad mineralizadora alcanzando la formación de fase única mediante la adición del 5 % de NaF. La coloración de las muestras se vuelve más oscura con la introducción del mineralizador (la claridad L^* baja más de once puntos en los esmaltados del 10 %) y pierde saturación del rojo (a^*) y del amarillo (b^*). La coloración rojo-marrón se asocia con la presencia de Cr^{4+} que en las muestras esmaltadas se detecta mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR con una potente banda centrada en 520 nm. El mantenimiento de tasas significativas de lixiviado de fluoruros en el Lavado 2, así como la movilización del cromo en el Lavado 1 por formación de complejos solubles, no permitiría la utilización del mineralizador desde la perspectiva ambiental a pesar de que el test microtox es claramente negativo.

B.2.4. La utilización de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ presenta una actividad mineralizadora moderada, no observándose la formación de fase única mediante la adición del 10% de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂. La coloración de las muestras esmaltadas se vuelve más oscura con la introducción del mineralizador (la claridad L* baja más de 9 puntos en los esmaltados del 10%) aunque gana saturación del rojo (a*) y disminuye un punto la del amarillo (b*). La coloración rojo-marrón se asocia con la presencia de Cr⁴⁺ que en las muestras esmaltadas se detecta mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR con una potente banda centrada en 520 nm. El mantenimiento de tasas significativas de lixiviado de fluoruros en el Lavado 2 inferiores a 150 mg/Kg, aun siendo menos de la mitad de los medidos con NaF, obligaría a gestionar los residuos como residuo no peligroso desde la perspectiva ambiental, inhibe la lixiviación del cromo en el Lavado 1 con 17 mg/Kg en la muestra 10 % inferiores en Lavado 2 al límite de vertido en vertedero de no peligrosos, por último el test microtox es claramente negativo. Los polvos presentan micropartículas elipsoidales de entre 0.5-5 µm mayores en tamaño a las observadas con ácido bórico y formando agregados abiertos heterogéneos. El mapa de composición presenta una distribución homogénea de los cationes incluidos el Ba y Mg del mineralizador.

B.3. AMARILLO (Y): amarillo basado en el dopado con Ni(II) de la geikielita (MgTiO₃) que pertenece al grupo de la ilmenita (FeTiO₃) (trigonal, Grupo Puntual 3, Grupo Espacial R3) sustituyendo a magnesio.

B.3.1. La utilización de ácido bórico presenta una actividad mineralizadora baja desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido. Sin embargo, la utilización de adiciones bajas de mineralizador (2 %) ejerce un significativo efecto inmovilizador sobre la lixiviación de níquel y magnesio con resultados negativos en el test de ecotoxicidad microtox con *Photobacter phosphoreum*. La utilización de mayores adiciones de ácido bórico, que incrementan ligeramente el tono amarillo del esmaltado, no compensaría el aumento de lixiviación de boro aunque esta se mantiene inferior a 10 mg/kg y el coste de la adición de mineralizador. En cualquier caso utilizar concentraciones superiores al 5 % de ácido bórico resultaría contraproducente tanto desde la perspectiva de rendimiento colorimétrico, ambiental y económica.

B.3.2. La utilización de perborato de sodio presenta una actividad mineralizadora moderada desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido. Sin embargo, la utilización de adiciones bajas de mineralizador (2%) ejerce un significativo efecto inmovilizador sobre la lixiviación de níquel (bajando desde 0.8 mg/Kg a valores inferiores al límite del vertido en vertederos de inertes de 0.4 mg/Kg) y magnesio con resultados negativos en el test de ecotoxicidad microtox con *Photobacter phosphoreum*. La utilización de mayores adiciones de ácido bórico, que disminuyen ligeramente el tono amarillo del esmaltado, no compensaría el aumento de lixiviación de boro (que se mantiene por debajo el límite de vertido a dominio público hidráulico del RD 849/86 de 10 mg/Kg hasta la adición del 5 %) y el coste de la adición de mineralizador y de la misma forma que se argumentó en el caso de la adición de ácido bórico, utilizar concentraciones superiores al 2 % de ácido bórico resultaría contraproducente tanto desde la perspectiva de rendimiento colorimétrico, ambiental y económica. La muestra sin mineralizar presenta partículas esféricas muy finas de entre 0,2 y 0,5 μm de radio medio con cuellos de sinterización muy avanzados y formando agregados muy abiertos, con una distribución homogénea de los cationes salvo algún contorno de segregación de Mg^{2+} en el mapa de composición, indica que se asociarían con partículas de vidrio de borato de magnesio que no es detectable a la difracción de rayos x, así como zonas con presencia de Ti o Ni únicamente asociadas a NiO o TiO_2 residuales no reaccionados detectados en DRX. Los polvos mineralizados con adición del 10 % presentan agregados entre 20-30 μm integrados por partículas facetadas romboédricas de arista entre 1-4 μm . El efecto del mineralizador en la sinterización y aumento de tamaño de las partículas es muy relevante.

B.3.3. La utilización de NaF presenta una actividad mineralizadora alta desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido. Además la utilización de adiciones bajas de mineralizador (2 %) ejercen un significativo efecto inmovilizador sobre la lixiviación de níquel y magnesio con resultados negativos en el test de ecotoxicidad microtox con *Photobacter phosphoreum*. La utilización de mayores adiciones de NaF disminuyen ligeramente el tono amarillo del esmaltado, no compensaría el aumento de lixiviación de fluoruro y el coste de la adición de mineralizador por lo que utilizar concentraciones superiores al 2 % de NaF resultaría contraproducente tanto desde la perspectiva de rendimiento colorimétrico, ambiental y económico.

B.3.4. La utilización de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ presenta una actividad mineralizadora moderada desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido. Como en los anteriores casos, la utilización de adiciones bajas de mineralizador (2 %) ejercen un significativo efecto inmovilizador sobre la lixiviación de níquel y magnesio con resultados negativos en el test de ecotoxicidad microtox con *Photobacter phosphoreum*. La utilización de mayores adiciones de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ disminuyen ligeramente el tono amarillo del esmaltado, y no compensaría el aumento de lixiviación de fluoruro (solo la 2 % presenta tasas admisibles en vertedero de inertes en Tabla 3.1 de 10 mg/Kg) y el coste de la adición de mineralizador, por lo que utilizar concentraciones superiores al 2 % de Complejo $2\%BaF_2+8\%MgF_2$ resultaría contraproducente tanto desde la perspectiva de rendimiento colorimétrico, ambiental y económico. Los polvos presentan agregados entre 4-15 μm integrados por partículas esféricas de diámetro entre 0,5-4 μm . El mapa de composición presenta una distribución homogénea en todos los cationes en las partículas del pigmento. Se observa un crecimiento de partícula similar al de las muestras mineralizadas con el perborato de sodio respecto de la no mineralizada.

B.4. NEGRO (K): basado en la perovskita $CrNdO_3$ (Grupo Puntual (2/m 2/m 2/m), Grupo Espacial Pnma) cuando se mineraliza con fluoruros. La relajación del campo cristalino del retículo oxigenado por la entrada de fluoruro, explicaría la evolución del color verde a tonalidades grises intensas.

B.4.1. La utilización de ácido bórico no presenta una actividad mineralizadora desde el punto de vista de la reactividad del sistema en estado sólido: los picos de la perovskita $CrNdO_3$ disminuyen en intensidad con la adición de mineralizador, asimismo la coloración verde disminuye aunque de forma poco significativa. La coloración verde se asocia con la presencia de Cr^{3+} en coordinación octaédrica mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR. El mantenimiento de fuertes tasas de lixiviado de boro en el Lavado 2 superando el límite de 10 mg/Kg de la Tab. 3.1. obligaría a depurar los efluentes desde la perspectiva ambiental, a pesar de que el test microtox es claramente negativo y las tasas de cromo lixiviadas disminuyen aproximadamente en torno al 30 % con la adición del 2 % de mineralizador (para crecer en adiciones superiores) pero manteniéndose inferiores a 70 mg/Kg que permite su gestión en vertedero de residuos peligrosos.

B.4.2. La utilización de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ no afecta a la reactividad del sistema en estado sólido: los picos de la perovskita CrNdO_3 se mantienen en intensidad con la adición de mineralizador. Sin embargo, su adición afecta a la coloración verde que evoluciona a coloraciones oscuras con la adición del mineralizador. La coloración verde se asocia con la presencia de Cr^{3+} en coordinación octaédrica mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR., a diferencia de lo observado con el ácido bórico, el $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ parece mantener mejor su identidad en el vidriado utilizado en el esmalte al presentar valores del parámetro de Racah similares a los polvos en el caso de la adición del 10 % y valores del campo cristalino más altos, pero con aumentos más moderados que en el caso del esmalte de la muestra sin mineralizador. El mantenimiento de fuertes tasas de lixiviado de boro en el Lavado 2 cuestiona la utilización del mineralizador desde la perspectiva ambiental a pesar de que el test microtox es negativo, asimismo el comportamiento de las tasas de cromo lixiviadas disminuyen mucho con la adición del 2 % de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que sería la única muestra aceptable en vertedero de residuos peligrosos al no superar los 70 mg/Kg, pero se disparan con adiciones mayores. Es destacable el proceso de sinterización y crecimiento de partícula observado con la adición del mineralizador: en la muestra sin mineralizar el tamaño medio de las partículas es inferior a los 0,5 μm , con muchas partículas sueltas y con agregados muy porosos entre 8 y 10 μm . y en la muestra mineralizada las partículas son muy facetadas con formas prismáticas y tamaños de partícula entre 1 y 20 μm . El mapping EDX indica una distribución muy homogénea de los iones Cr^{3+} y Nd^{3+} en ambos casos.

B.4.3. La utilización de NaF no afecta a la reactividad del sistema en estado sólido: los picos de la perovskita CrNdO_3 se mantienen en intensidad con la adición de mineralizador. Sin embargo su adición afecta a la coloración verde que evoluciona a coloraciones oscuras con la adición del mineralizador con un efecto más intenso que en el caso del ácido bórico. La coloración verde se asocia con la presencia de Cr^{3+} en coordinación octaédrica mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR., como en el caso de $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ el pigmento parece mantener mejor su identidad en el vidriado utilizado en el esmalte, al presentar valores del parámetro de Racah similares a los polvos en el caso de la adición del 10 % y valores del campo cristalino más altos, pero con aumentos más moderados que en el caso del esmalte de la muestra sin mineralizador. No se detecta lixiviado significativo de flúor en el Lavado 2 y el test microtox es negativo, sin embargo el comportamiento de las tasas de cromo lixiviadas aumentan mucho

con la adición de NaF en el Lavado 1 y hace no vertible el residuo del material sin tratamiento previo.

B.4.4. La utilización de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ no afecta a la reactividad del sistema en estado sólido: los picos de la perovskita CrNdO₃ se mantienen en intensidad con la adición de mineralizador. Sin embargo su adición afecta a la coloración verde que evoluciona a coloraciones negras con la adición del mineralizador corroborando los resultados obtenidos por Gargori. La coloración verde se asocia con la presencia de Cr³⁺ en coordinación octaédrica mediante la espectroscopia UV-Vis-NIR, como en el caso de NaBO₃·4H₂O y NaF el pigmento parece mantener mejor su identidad en el vidriado utilizado en el esmalte, al presentar, en el caso de la adición del 10 %, valores del parámetro de Racah intermedios entre los polvos y la muestra sin mineralizar esmaltada, así como valores del campo cristalino similares a los polvos. No se detecta lixiviado significativo de flúor en el Lavado 2 y el test microtox es negativo, las tasas de cromo lixiviadas en las muestras mineralizadas con adición de Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ en el Lavado 1 son similares a la muestra sin mineralizar pero superiores a 70 mg/kg que marca el límite para su admisión, al ser gestionado como residuo, en vertedero de peligrosos. Con el Complejo 2%BaF₂+8%MgF₂ las partículas presentan un tamaño entre 0,5-1 μm con formas cúbicas muy marcadas, evidenciando un grado de sinterización intermedio entre las muestra sin mineralizar y la mineralizada con perborato anteriormente estudiadas.

En las Tablas 6.1 a 6.4 se resumen de forma sistematizada y comparada las conclusiones más relevantes para cada uno de los pigmentos estudiados.

Tabla 6.1. conclusiones más relevantes para el pigmento cian de cobalto en celsiana. Se presentan la imagen y los valores CIEL*a*b* de la composición representativa para cada mineralizador estudiado. En el efecto ambiental se clasifica al material respecto de su gestión como residuo (RI: admisible en vertedero de inertes, RNP: admisible en vertedero de no peligrosos, RO: admisible en vertedero de residuos peligrosos, NV: no vertible o no admisible en ningún vertedero sin tratamiento previo).



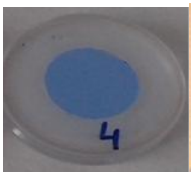


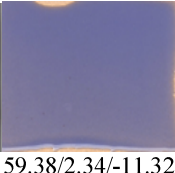



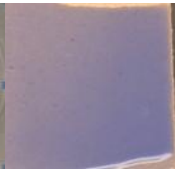
CIAN (% mineral.)	COLOR		EFECTO MINERALIZADOR	EFECTO AMBIENTAL	MICRO- ESTRUCTURA
	Polvo	Esmalte			
Sin	 78.38/-3.09/-18.32	 58.87/2.60/-14.08			Argamasa vítrea
H ₃ BO ₃ (10%)	 71.92/-5.56/-25.46	 57.81/2.84/-14.12 ligera mejora	ALTO Fase única Con 10%	RP B>10mg/Kg	Partículas 0,5 µm Aglomer. 3-15 µm con argamasa
NaBO ₃ 4H ₂ O (10%)	 65.28/-9.43/-16.31	 59.38/2.34/-11.32 no mejora	ALTO Fase única Con 10%	RP B< 10 mg/Kg pero 2 % 8.3	
NaF (5%)	 66.71/-2.9/-26.8	 57.93/2.95/-17.19	ALTO Fase única Con 10%	RNP F< 150 mg/Kg y 2 % 5.3 (RI)	
Complejo (10%)	 71.72/-5.97/-18.10	 61.44/2.60/-8.57	MODERADO 10 % eq. fases hex. y monoc.	RNP F< 150 mg/Kg y 2 % 5 (RI)	Partículas 2-5 µm Aglomer. 3-50 µm

Tabla 6.2. conclusiones más relevantes para el pigmento magenta de cromo en armalcolita férrica. Se presentan la imagen y los valores CIEL*a*b* de la composición representativa para cada mineralizador estudiado. En el efecto ambiental se clasifica al material respecto de su gestión como residuo (RI: admisible en vertedero de inertes, RNP: admisible en vertedero de no peligrosos, RO: admisible en vertedero de residuos peligrosos, NV: no vertible o no admisible en ningún vertedero sin tratamiento previo).








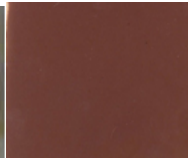


MAGENTA (% mineral.)	COLOR		EFECTO MINERALIZADOR	EFECTO AMBIENTAL	MICRO- ESTRUCTURA
	Polvo	Esmalte			
Sin	 51.59/8.15/12.93	 59.52/11.79/18.46			0.5-1.5 μm aisladas
H ₃ BO ₃ (5 %)	 51.03/7.64/12.65	 55.85/15.26/20.76 ligera mejora en 5%	MODERADA no fase única con 10 %	RP B> 10 mg/Kg Pero Cr< 0.5mg/Kg (RI)	Partículas 0.5-1.5 μm Aglomer. abiertos segrega Ti, Mg y algo Cr
NaBO ₃ 4H ₂ O (2 %)	 51.39/7.43/10.06	 56.19/12.14/17.46 oscurece	MODERADA no fase única con 10 %	RP B> 10 mg/Kg No fija Cr	
NaF (5 %)	 50.28/9.10/11.81	 48.08/8.12/8.16 oscurece	ALTO Fase única Con 10 %	RP F < 500mg/Kg Moviliza Cr	
Complejo (10 %)	 47.28/8.32/11.08	 50.06/12.38/17.16 oscurece	MODERADA no fase única con 10 %	RNP F< 150 mg/Kg y Cr< 10 mg/Kg	Partículas 0.5-5 μm Aglomer. abiertos no segrega

Tabla 6.3. conclusiones más relevantes para el pigmento cian de níquel en geikielita. Se presentan la imagen y los valores CIEL*a*b* de la composición representativa para cada mineralizador estudiado. En el efecto ambiental se clasifica al material respecto de su gestión como residuo (RI: admisible en vertedero de inertes, RNP: admisible en vertedero de no peligrosos, RO: admisible en vertedero de residuos peligrosos, NV: no vertible o no admisible en ningún vertedero sin tratamiento previo).




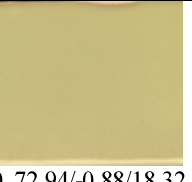

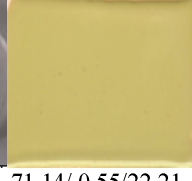

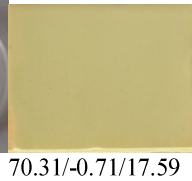






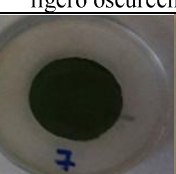

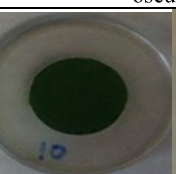



AMARILLO (% mineral.)	COLOR		EFECTO MINERALIZADOR	EFECTO AMBIENTAL	MICRO- ESTRUCTURA
	Polvo	Esmalte			
Sin	 76.70/-1.32/29.98	 73.03/-1.94/18.59			0.2-0.5 μm Aisladas Segrega Mg,Ti,Ni
H₃BO₃ (10 %)	 75.94/-1.27/30.20	 72.94/-0.88/18.32 ligera mejora	BAJA no fase única con 10 %	RI B< 10 mg/Kg e inmoviliza Ni< 0.4 mg/Kg	
NaBO₃4H₂O (2 %)	 75.80/0.47/36.82	 71.14/-0.55/22.21 ligera mejora con 2%	MODERADA no fase única con 10 %	RI B< 10 mg/Kg e inmoviliza Ni< 0.4 mg/Kg	Partículas 1-4 μm Aglomer. 20-30 μm Segrega Mg,Ti,Ni
NaF (2 %)	 74.23/-0.5/36.20	 70.31/-0.71/17.59 ligera mejora con 2%	ALTO Fase única Con 10 %	RNP F< 150 mg/Kg e inmoviliza Ni< 0.4 mg/Kg	
Complejo (2 %)	 78.39/-0.98/33.61	 72.69/-1.54/22.66 ligera mejora con 2%	MODERADA no fase única con 10 %	RNP F< 150 mg/Kg y 2 %<10 (RI) e inmoviliza Ni< 0.4 mg/Kg	Partículas 0.5-4 μm Aglomer. 4-15 μm no segrega

Tabla 6.1. conclusiones más relevantes para el pigmento de perovskita de cromo-neodimio. Se presentan la imagen y los valores CIEL*a*b* de la composición representativa para cada mineralizador estudiado. En el efecto ambiental se clasifica al material respecto de su gestión como residuo (RI: admisible en vertedero de inertes, RNP: admisible en vertedero de no peligrosos, RO: admisible en vertedero de residuos peligrosos, NV: no vertible o no admisible en ningún vertedero sin tratamiento previo).

NEGRO (% mineral)	COLOR		EFECTO MINERALIZADOR	EFECTO AMBIENTAL	MICRO- ESTRUCTURA
	Polvo	Esmalte			
Sin	 63.90/-6.30/12.60	 58.30/-4.30/9.80			Partículas <0.5 μm Aglomer. 8-10 μm no segrega
H ₃ BO ₃ (10 %)	 66.60/-6.50/9.50	 57.90/-6.80/5.90 ligero oscurecimiento esmalte	INHIBE picos de menor intensidad	RP B> 10 mg/Kg e inmoviliza Cr< 70 mg/Kg	
NaBO ₃ 4H ₂ O (2 %)	 49.40/-3.10/8.00	 56.10/-4.00/2.30 oscurece	NO DRX similar a sin mineralizar	NV B> 10 mg/Kg y moviliza Cr> 70 mg/Kg solo 2 % inferior (RP)	Partículas 1-20 μm Aglomer. abiertos no segrega
NaF (2 %)	 48.30/-6.10/8.40	 58.70/-4.70/4.60 oscurece	NO DRX similar a sin mineralizar	NV F< 10 mg/Kg (RI) pero moviliza Cr> 70 mg/Kg	
Complejo (2 %)	 43.40/2.40/4.00	 55.00/-1.80/3.30 polvo negro y esmalte gris	NO DRX similar a sin mineralizar	NV F< 10 mg/Kg (RI) pero moviliza Cr> 70 mg/Kg solo 5% inferior (RP)	Partículas 0.5-1 μm no segrega