

Acción del calor en los minerales de flúor

Minerales de flúor presentes en las arcillas.

El flúor se encuentra presente en pequeñas cantidades en las arcillas, mayoritariamente en forma de fluorita (CaF_2) procedente de la roca madre o como F^- sobre todo en los minerales micáceos (mica moscovita, illita) y, en menor medida, en la caolinita, ocupando espacios de los grupos OH^- por sustitución iónica, debido a la similitud de tamaños entre los iones OH^- y F^- .

El flúor está presente en las arcillas empleadas en cerámica en cantidades variables que oscilan entre 0,05 % y 0,1 % (*), llegando como mucho a un 0,3% ⁽¹⁾. Esta concentración, pese a ser muy pequeña tiene una gran importancia debido al importante impacto medioambiental causado por la contaminación por flúor, ya que los compuestos de flúor emitidos a la atmósfera tienen una elevada reactividad.

La emisión de flúor no es significativa (***) durante la etapa del secado, pero en cambio es importante a consecuencia de la cocción ⁽²⁾.

(*) Las arcillas rojas empleadas en la fabricación de baldosas por las empresas de la zona de Castelló tienen una concentración de flúor comprendida entre 0,05 y 0,08 % en peso ⁽³⁾.

(**) Respecto a los valores ELV-BAT (valores de los límites de contaminación para la mejor tecnología disponible) definidos en la Directiva 2010/75 / UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de Noviembre de 2010 sobre emisiones industriales ⁽⁴⁾ y en la Decisión de la Comisión, de 9 de julio de 2009, por la que se establecen los criterios para la UE para la concesión de etiqueta ecológica para revestimientos rígidos ⁽⁵⁾.

Acción del calor en los minerales de flúor

El mecanismo de emisión de flúor, por la acción del calor en las arcillas que o contienen tiene lugar en dos etapas ⁽⁶⁾:

- Entre 450 y 750 °C (en ciclo de cocción largo), deshidroxilación de las arcillas por formación de puentes siloxano ($-\text{Si}-\text{OH} + \text{F}-\text{Si} + -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) y emisión de $\text{HF}(\text{g})$.
- Descomposición de los compuestos fluorados que se han podido producir en la superficie de las partículas arcillosas, por reacción con el agua, con emisión de HF.

La emisión de flúor depende del ciclo de cocción, de la composición mineralógica y de las características de las materias primas empleadas ⁽⁷⁾:

- En ciclos de cocción largos la temperatura de emisión de flúor puede llegar hasta los 700 °C. En cambio en ciclos cortos y con arcillas con bajo contenido en calcio, la temperatura de eliminación del flúor puede llegar hasta los 900 °C.
- En las arcillas calcáreas se genera CaO por descomposición del carbonato de cal que retiene parte del flúor ya que reacciona con el HF formando CaF_2 :



El fluoruro de calcio formado permanece estable hasta 900 °C y por encima de esta temperatura la reacción se invierte desprendiendo de nuevo HF ⁽⁸⁾.

Bibliografía

- (1) FABBRI, B. "Flúor en las arcillas: contenidos y mecanismos de emisión". Cerámica Información. Nº 179. Pgs 33-36. 1992.
- (2) MONFORT, E. et al. "Characterization of acid pollutant emissions in ceramic tile manufacture". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol 50. 4, Pgs.179-184, 2011.
- (3) GAZULLA, M.F.; et al. « Determinación de flúor en las arcillas utilizadas en a fabricación de baldosas cerámicas". Técnica Cerámica nº 243. Pgs. 298-302. 1996.
- (4) Directiva 2010/75 / UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 24 de Noviembre de 2010 sobre emisiones industriales. Disponible en https://www.miteco.gob.es/ca/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/medio-ambiente-industrial/directivadei_tcm34-191325.pdf [Consulta 14/04/2020].
- (5) Decisión de la Comisión, de 9 de julio de 2009, por la que se establecen los criterios para la UE para la concesión de etiqueta ecológica para revestimientos rígidos. https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/etiqueta-ecologica-de-la-union-europea/d_papel_tisu_tcm30-190576.pdf Disponible en [Consulta 14/04/2020].

- (6) STORER-FOLT, J.P. et al. *"Fluorine release in a brick tunnel kiln"*. American Ceramic Society Bulletin. Vol. 71. nº 4. Pgs 636-638. 1992.
- (7) REYMER, A.; DE JONG, J. *"Emisión de fluorhídrico en la cocción de materiales cerámicos"*. Cerámica Información, nº 202. Pgs. 42-46, 1994.
- (8) GONZÁLEZ, I. et al. *"Problemática de las emisiones de flúor, cloro y azufre durante la cocción de materiales de la industria ladrillera"*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 37 [4]. Pgs. 307-313. 1998. Disponible en: <http://boletines.secv.es/upload/199837307.pdf> [Consulta 14/04/2020].