

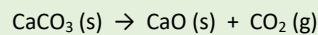
## Calcimetría.

### Importancia del control de carbonatos en arcillas y pastas

Los [carbonatos en las arcillas o pastas cerámicas](#) pueden presentarse como carbonatos cálcicos, magnésicos, de hierro, dolomitas, etc. aunque los carbonatos de calcio son los mayoritarios.

La presencia significativa de carbonatos en las pastas afecta enormemente las características tecnológicas del producto acabado, de forma que las arcillas calcáreas presentan en cocción un comportamiento característico definido por una elevada porosidad abierta del producto, es decir, lo que denominaremos una elevada absorción de agua y una contracción lineal muy pequeña, inferior, por lo general al 0,5 %. Así pues las piezas obtenidas con arcillas que presenten un elevado contenido en carbonatos tienen un amplio rango de cocción, aunque hay que hacer notar que a temperaturas más elevadas se tiene una rápida disminución de la porosidad y un aumento de la contracción lineal hasta llegar a la completa fusión de la pasta.

El carbonato cálcico se descompone sobre los 900 °C según la reacción:



El óxido de calcio formado tras la descomposición del carbonato a 900 °C reacciona con la sílice y la alúmina presente en la composición formando las siguientes fases cristalinas:

Pseudowollastonita:	CaO.SiO <sub>2</sub>
Anortita:	CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>
Gelenita:	2CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub>

Estas fases cristalinas cálcicas formadas en el soporte tienen una baja reactividad con el agua, lo que reduce la expansión por humedad de estos soportes.

El CaCO<sub>3</sub> tiene un efecto nocivo en los soportes no porosos ya que a elevadas temperaturas genera fases vítreas de baja viscosidad que aumentan la deformabilidad con el calor (piroplasticidad) de estos productos.

De todo lo dicho anteriormente se deduce que las arcillas calcáreas se utilizarán en la fabricación de productos porosos, por ejemplo los revestimientos cerámicos.

Es evidente, por tanto, la importancia que adquiere el control del contenido en carbonatos de las arcillas en la industria cerámica, por lo que éste será un control habitual en sus laboratorios.

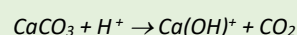
Así por tanto, en productos porosos el contenido en carbonatos de la pasta es importante para:

- Mantener la porosidad del soporte.
- Dar estabilidad dimensional a la pieza, bajas contracciones.
- Control del coeficiente de dilatación.
- Disminuir la expansión por humedad.

Su contenido en productos porosos suele encontrarse entre el 10 y el 15 %.

### Fundamento teórico.

Si el CaCO<sub>3</sub> se ataca mediante un ácido se libera CO<sub>2</sub> de acuerdo con la reacción:



La determinación del contenido en carbonatos de una arcilla o de una pasta, puede, por tanto realizarse midiendo el volumen de CO<sub>2</sub> desprendido, ya que, si la reacción es completa, éste es proporcional a la cantidad de carbonato presente. Es, por tanto, posible relacionar la cantidad de carbonato cálcico presente en una muestra con el volumen de CO<sub>2</sub> desprendido.

El procedimiento se basa ley de los gases perfectos, según la cual:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

[Ecuación 1]

en la que:

**p** es la presión a la que se realiza el ensayo medida en atmósferas. Normalmente  $p = 1$  atm.

**V** es el volumen, medido en litros, desprendido tras el ataque ácido y recogido y medido en la bureta del calcímetro.

**n** es el número de moles de  $\text{CO}_2$  desprendidos, o sea

$$n = \frac{X_{\text{CO}_2}}{44} \quad \text{[Ecuación 2]}$$

**R** es la constante universal de los gases perfectos.  $R = 0,082$  atm.l/mol °K

**T** es la temperatura a la que se realiza el ensayo, expresada en °K.

Si deseamos expresar el volumen en cc, dado que a escala de laboratorio es mucho más cómodo, la ecuación 1 queda:

$$p \cdot V \cdot 10^{-3} = n \cdot R \cdot T \quad \text{[Ecuación 3]}$$

El porcentaje de carbonato cálcico [ $\text{CaCO}_3$ ] presente en la muestra puede expresarse como:

$$[\text{CaCO}_3] = \frac{X_{\text{CaCO}_2}}{P_S} \cdot 100 \quad \text{[Ecuación 4]}$$

Y la relación entre el peso de carbonato cálcico y el peso de  $\text{CO}_2$  es

$$X_{\text{CaCO}_3} = \frac{100,1}{44} \cdot X_{\text{CO}_2} \quad \text{[Ecuación 5]}$$

Donde

**[CaCO<sub>3</sub>]** es el porcentaje (en %) de carbonato cálcico existente en una muestra de **P<sub>s</sub>** gramos

**X<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>** es el peso de carbonato cálcico en la muestra (en g).

**X<sub>CO<sub>2</sub></sub>** es el peso de  $\text{CO}_2$  desprendido (en g).

A partir de las ecuaciones 3, 4 y 5 se deduce:

$$[\text{CaCO}_3] = \frac{122,073}{T} \cdot \frac{V}{P_S} \quad \text{[Ecuación 6]}$$

Esta ecuación permite calcular el porcentaje de carbonato cálcico presente en una muestra de peso (**P<sub>s</sub>**) conocido el volumen de  $\text{CO}_2$  desplazado en la bureta del calcímetro (**V**) y la temperatura a la que se ha realizado el ensayo

Y fijando la temperatura queda:

$$[\text{CaCO}_3] = k \cdot \frac{V}{P_S} \quad \text{[Ecuación 7]}$$

Siendo

$$k = \frac{122,073}{T} \quad \text{[Ecuación 8]}$$

La ecuación 8 permite construir una tabla que relacione k con T para una mayor rapidez en los cálculos.

T (° C)	k
16	0.4222
17	0.4207
18	0.4193
19	0.4178
20	0.4164
21	0.4150
22	0.4136
23	0.4122
24	0.4108
25	0.4094
26	0.4081

El ensayo se realiza con un equipo denominado "**calcímetro de Bernard**" que se muestra en la figura 1. El equipo consta de una bureta graduada (**A**) dotada, en la parte superior, de una llave de tres pasos para la igualación de presiones (**B**) y en la parte inferior conectada a un bulbo nivelador (**C**) que se apoya en un soporte metálico. Conectada con la llave de tres pasos, se tiene un erlenmeyer (**E**) en el que se realiza el ataque ácido a la muestra, con tapón para cierre hermético (**D**) y un bulbo (**F**) para el reactivo HCl. En la bureta se mide en cc el volumen de  $\text{CO}_2$  desprendido en la reacción de los carbonatos con HCl.

Se pesa la muestra completamente seca (1 g en muestras con contenidos elevados de carbonatos o 10 g en muestras con bajos contenidos) se introduce en el erlenmeyer y se añaden unos 15 cc de agua destilada. Se llena el bulbo del erlenmeyer con ácido clorhídrico y se cierra herméticamente evitando que entren en contacto el ácido y la muestra.

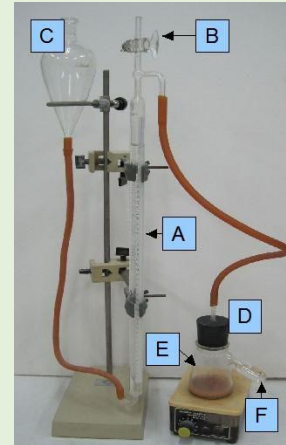


Figura 1. Calcímetro de Bernard.  
Fotografía: Ana Montferrer.

Se enrasa el bulbo con la bureta a cero y se cierra la llave de paso. Enrasa el bulbo con la bureta a cero y cierra la llave de paso. Se inclina el erlenmeyer de manera que el HCl se vierta sobre la muestra y comienza a desprenderse  $\text{CO}_2$ . Normalmente se introduce un agitador magnético en el matraz erlenmeyer para que se produzca la agitación continua de la muestra que está reaccionando, siempre a una velocidad moderada. La velocidad de agitación no debe ser muy grande ya que podría originar salpicaduras o calentamiento de la muestra, con la consiguiente modificación de resultados al aumentar el volumen del gas desplazado, ni tampoco muy lenta pues entonces podría no dispersarse el material de manera adecuada.

Transcurridos 10 minutos se realiza la lectura enrasando el bulbo que contiene el agua con la bureta y se mide el volumen final (**V**).

Debe determinarse la temperatura en el interior del erlenmeyer (**T**). Si esto no es posible, puede sustituirse este dato por la temperatura ambiente, aunque hay que tomar este dato con las debidas reservas.

#### Bibliografía

- (1) AMORÓS, J.L. et al. "Manual para el control de calidad de materias primas arcillosas" ITC. Castellón. (1998).