

Problemática de las emisiones de flúor, cloro y azufre durante la cocción de materiales de la industria ladrillera

I. GONZÁLEZ*, E. GALÁN*, Y B. FABBRI**

* Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola. Facultad de Química. Universidad de Sevilla

** Istituto di Ricerche Tecnologiche per la Ceramica. C.N.R. Faenza. Italia

El proceso de cocción de materias primas cerámicas lleva implícito la emisión de elementos contaminantes (F, Cl, SO₂, B, NO_x). En el caso de emisiones de F, Cl, y S la contaminación depende de la concentración de estos elementos en las materias primas (filosilicatos, pirita, yeso, halita, apatito, carbonatos), de la temperatura, del tiempo de cocción, del tipo de combustible y del horno empleados.

Los contenidos en F, Cl y S varían en función de la génesis y la composición mineralógica de las materias primas. Los valores tienen un rango de variación entre 150-6500 ppm, media 800 ppm para el F; 10-1000 ppm, media 100 ppm para el Cl, y <100-6000 ppm, media 2000 ppm para el S. Las emisiones para el F a 850°C son menores del 40% del total, especialmente si las materias primas tienen altos porcentajes de carbonatos, y superan el 70% cuando se cuecen a temperaturas superiores a 1100°C. Las de Cl suelen alcanzar más altos porcentajes pero no son significativas debido a los bajos contenidos de este elemento en las materias primas. Las emisiones de S son muy variables incluso algunos ladrillos contienen más S que la muestra original debido al aporte del combustible. Se realizan algunas recomendaciones para disminuir la contaminación, pero es necesario una mayor investigación para profundizar en el estudio de los parámetros que controlan las emisiones de estos elementos.

Palabras clave: Emisiones, flúor, cloro, azufre, materiales cerámicos construcción

Fluorine, chlorine, and sulphur emissions in the brick industry

Brickmaking process produces many pollutants, mainly during clay extraction and processing (powder) and brick firing (F, Cl, SO₂, B, NO_x emission). In the case of F, Cl, and S, pollution depends on the concentration of such elements in the raw material (phyllosilicates, pyrite, gypsum, halite, apatite, carbonates), firing temperature and time, and fuel type and kiln used.

Fluorine, chlorine and sulphur content in brick clays ranges between 150 and 6500 ppm, average 800 ppm (F); 10-1000 ppm, average 100 (Cl); and <100 – 6000 ppm (S), according to clay age and genesis and mineralogical composition. Emissions up to 850 °C is usually less than 40% for F, particularly if raw material is carbonate containing, and it grows up to 70% when firing is around 1100 °C. Cl emissions range between 40-100% of the contents, but they are generally lower than 200 mg/Nm³. Finally S emissions are very variable and sometimes bricks contain more S than originally because of the fuel influence. Some suggestions are recommended in order to decrease this contamination, but more research is needed for assessing real pollution produced in brick factories and controlling parameters.

Key words: Fluorine, chlorine, sulphur, emissions, brick factories

1. INTRODUCCIÓN

La industria cerámica española se ha convertido en uno de los sectores industriales más dinámicos del país. Engloba un amplio conjunto de subsectores: pavimentos y revestimientos, esmaltes, porcelana artística, sanitarios, loza y artesanía, ladrillería, materiales refractarios y cerámica técnica. Su nivel tecnológico y de competitividad es lógicamente heterogéneo.

La facturación del sector es de alrededor de 663.000 millones de pesetas, lo que representa casi el 1% del PIB nacional. La industria de pavimentos cerámicos, que produce anualmente más de 400 millones de m², es el sector más relevante tanto desde el punto de vista cuantitativo como cualitativo, seguido de la producción de ladrillos y tejas (15 millones de toneladas año) (1).

En los últimos años, el sector ladrillero ha estado sometido a un proceso de modernización. Se ha aumentado el nivel tecno-

lógico y la calidad media de los productos acabados, lo que constituye una buena base para garantizar el futuro del sector y encarar la actividad exportadora. Estos avances deben llevar implícito un control del impacto ambiental que producen este tipo de fábricas (polvo, ruidos, paisaje, acumulación de estériles, etc).

Hay que decir que en España llevamos un cierto retraso en estos temas y en especial en los que se refieren al control de las emisiones de elementos contaminantes a la atmósfera, provocadas por el gran volumen de materiales de construcción (ladrillos, bovedillas, tejas, etc) que se producen diariamente en los grandes núcleos cerámicos españoles: Toledo (16% del total nacional), Bailén (Jaén) (13%), Barcelona (12%), Valencia (9%) y Alicante (7%), entre otros.

Existen datos puntuales de emisión de humos, partículas, y SO₂, de algunas fábricas cerámicas pero no se conocen estudios en detalle y periódicos sobre contaminación ambiental de ele-

mentos altamente perjudiciales como flúor y cloro. En la actualidad sólo se ha iniciado este tipo de investigación en el área de Bailén (2).

Sin embargo en Europa se han realizado en los últimos años numerosos estudios, que han llevado a un conocimiento de la naturaleza y mecanismos de emisión de algunos elementos contaminantes y en especial del flúor (3), (4), (5), (6), (7), (8), (9), (10), (11), (12), (13).

Además, se están introduciendo leyes cada vez más severas en materia de contaminación atmosférica (14), (8), (15), (16), ya que se han comprobado por distintos autores los efectos perjudiciales que estas emisiones producen en plantas y animales cercanos a los centros de producción (14), (17), (18).

Los objetivos concretos de esta revisión han ido dirigidos a poner de manifiesto la presencia de flúor, cloro y azufre en las materias primas para ladrillería, cuáles son los factores que influyen en las emisiones de estos elementos durante la cocción de las materias primas; a conocer la problemática y situación actual en algunos países europeos, y por último a valorar posibles soluciones.

2. EMISIONES DE FLUOR, CLORO Y AZUFRE

La cocción de materias primas cerámicas lleva implícita la destrucción de un gran número de minerales y la formación de nuevas fases de mayor resistencia mecánica. En este proceso puede producirse liberación y emisión de elementos y compuestos volátiles que contaminen la atmósfera como pueden ser flúor, cloro, boro, plomo, bromo, óxidos de nitrógeno, y óxidos de azufre, entre otros.

En general, se ha comprobado que en función de las distintas fases que se siguen en la producción cerámica (preparación de la materia prima, secado, y cocción), la cantidad de polvo, plomo y flúor emitidas varían sustancialmente (Tabla I). Además el problema será distinto dependiendo del tipo de producto que se fabrique (ladrillos, azulejos, porcelana, sanitarios, refractarios, etc).

Esta complejidad ha condicionado que la revisión se centre exclusivamente en la industria ladrillera y en alguno de los contaminantes más perjudiciales (F, Cl y S). No obstante, es aconsejable que la investigación se extienda en un futuro a otro tipo de fábricas cerámicas y/o que utilicen aditivos y esmaltes en la elaboración de sus productos así como al conjunto de posibles contaminantes producidos.

TABLA I
RECOPILACIÓN DE LOS PRINCIPALES CONTAMINANTES QUE SE PRODUCEN DURANTE LAS FASES DE ELABORACIÓN DE CERÁMICA TOMADO DE PALMONARI & TIMELLINI, 1980)

Fase de elaboración	g por cada Kg de producto acabado			Temperatura de los humos (°C)
	Polvo	Pb	F	
Preparación de la materia prima del soporte y modelado	2	--	--	25
Preparación de la materia prima del esmalte	0,2	0,08	0,08	500
Esmalte	1	0,2	--	25
Secado y cocción del bizcocho	0,05	--	0,12	180
Cocción del vidriado (esmalte y barnizado)	0,1	0,01	0,05	120
Monococción	0,1	0,015	0,16	180

Palmonari, C., y Timellini, G. (1980). *Quanto inquinata l'industria ceramica. La Ceramica* 33/5, 1-9.

Los factores que controlan de forma preferente las emisiones son:

a) la concentración de los elementos contaminantes en la materia prima

b) la cantidad de estos elementos cedidos durante el proceso industrial de cocción.

En el primer factor resulta obvio que con independencia del proceso de fabricación, el riesgo de contaminación será mayor para contenidos más elevados de flúor, cloro y azufre en las materias primas. Además, dada la gran variedad y el bajo precio que tienen las materias primas que se utilizan en la industria ladrillera, es realmente difícil cualquier intento de modelización o control de este parámetro.

El segundo factor está condicionado por la composición mineralógica, temperatura y tiempo de cocción y tipo de combustible.

2.1. Contenido en flúor, cloro y azufre de las materias primas

Los datos bibliográficos revisados indican que el mayor contenido en flúor suele estar relacionado con el porcentaje de illita en las arcillas cerámicas. Este mineral puede contener cantidades importantes de F sustituyendo al OH⁻ en su estructura, en el caso de minerales trioctaédricos la sustitución puede llegar a ser importante (12, 19). También puede estar relacionado con la montmorillonita, caolinita, interestratificados y apatito (20), (6), (21).

Los contenidos de cloro en las materias primas estarán en función de los porcentajes en sales solubles (especialmente halita) y minerales de la arcilla. Los contenidos de azufre están condicionados por pirita, yeso y materia orgánica existentes. Las condiciones de cocción y el tipo de combustible utilizado influyen en el porcentaje de emisión y contenido en azufre de los productos acabados.

Los estudios existentes en países como Italia, donde llevan trabajando desde los años 70 en estos temas, han permitido obtener resultados fiables, que ponen de manifiesto los contenidos medios de flúor para distintas formaciones geológicas, que constituyen la base de las materias primas utilizadas en la industria ladrillera. Las concentraciones varían entre 500 y 1250 ppm (0.05-0.125%) con un valor medio de 860 ppm (20) (Fig.1).

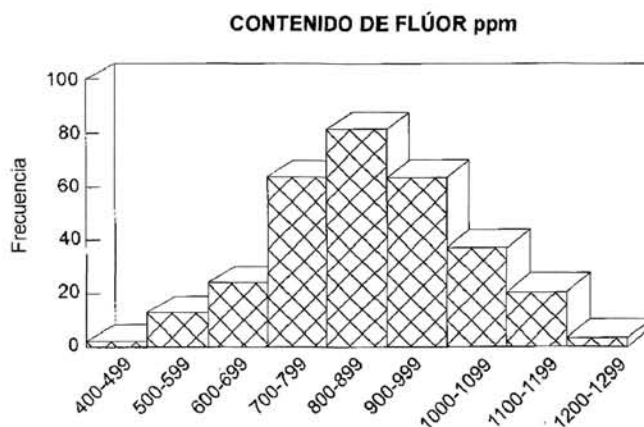


Fig. 1. Histograma de frecuencia de la concentración de flúor de las arcillas italianas (tomado de Fabbri & Dondi, 1995).

En Alemania los datos obtenidos por distintos autores indican que las materias primas utilizadas tienen concentraciones en flúor comprendidas entre 400 y 700 ppm (22), (23). En general los contenidos de flúor son mayores en las arcillas del Keuper y Bundsandstein, y menores en el Terciario y Wealdense. En estas últimas la caolinita es el mineral mayoritario (23).

En países como Polonia los datos existentes proporcionan un amplio rango de variación 330-1300 ppm de flúor en las materias primas, para periodos geológicos comprendidos entre el Carbonífero y el Cuaternario (24).

En Inglaterra, los datos de porcentajes de flúor están referidos al Paleozoico (160-800 ppm), Mesozoico (440-2580 ppm) y Terciario (Oligoceno, Eoceno, Paleoceno), con una media de 580 ppm. Harrison y colaboradores (21) estudian sesenta muestras de distintas formaciones y encuentran correlaciones entre enriquecimiento en flúor y contenido en esmectita, y/o en carbonatos.

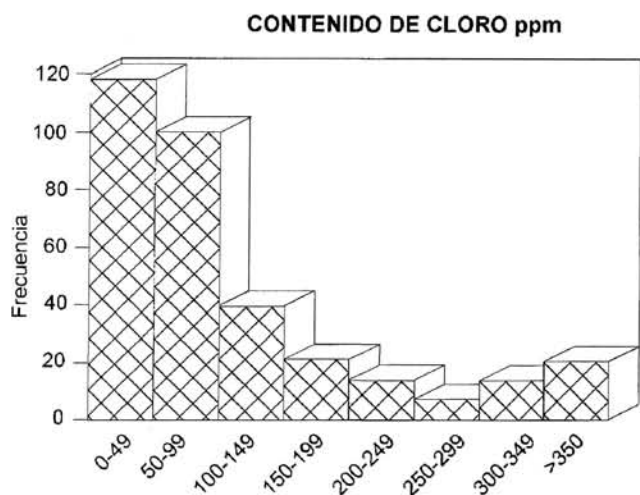


Fig. 2. Histograma de frecuencia de la concentración de cloro de las arcillas italianas (tomado de Fabbri & Dondi, 1995).

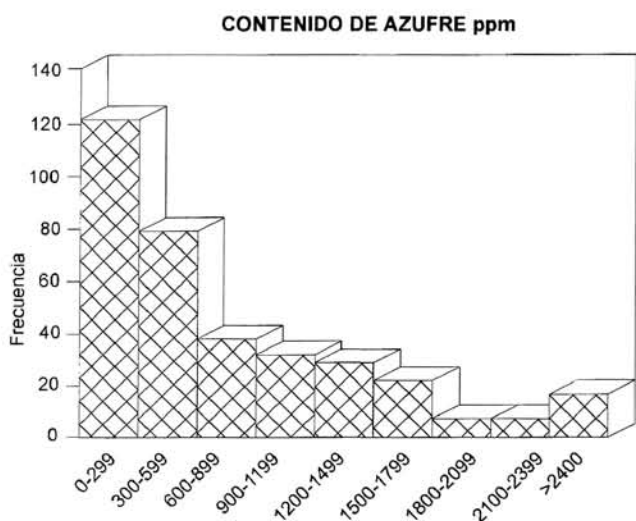


Fig. 3. Histograma de frecuencia de la concentración de azufre de las arcillas italianas (tomado de Fabbri & Dondi, 1995).

En Portugal y en España se han empezado a realizar estudios de este tipo y los datos recientes se refieren a zonas muy concretas en las proximidades de Aveiro y Bailén. En el caso de Aveiro los datos existentes para las materias primas están entre 0.30 y 0.65% de flúor (25), (26). Estos contenidos son los más altos encontrados hasta el momento en los países donde se ha investigado.

En la zona de Bailén los materiales del Triásico tienen unos contenidos en flúor de 800-1000 ppm y los del Mioceno entre 500 y 1200 ppm (2). En el primer caso están claramente relacionados con el porcentaje en illita y en el segundo deben estar además influenciados por el contenido en apatito (fluorapatito).

Un análisis de estos datos pone de manifiesto la **fluctuación de la concentración de flúor** en las materias primas utilizadas en las distintas industrias ladrilleras.

Respecto al cloro los datos procedentes de Italia presentan valores extremos entre 10 y 1000 ppm; su distribución media es del orden de 95 ppm (Fig. 2). Las concentraciones más bajas corresponden a las arcillas del Oligoceno, Holoceno y Pleistoceno, y las más altas a las arcillas Pliocenas. En Bailén, también para arcillas terciarias, los porcentajes son muy bajos del orden de 60 ppm (2). No se disponen de datos de cloro en las arcillas de otros países, aunque sí se tienen datos de emisión.

El contenido en azufre en las arcillas italianas varía ampliamente, llegando a alcanzar las 6000 ppm, siendo más abundantes las muestras con contenidos bajos de azufre (Fig.3). En este caso sí existe una diferenciación en función de las edades geológicas. Las arcillas del Holoceno y Pleistoceno son las que presentan contenidos más bajos en azufre y las del Plioceno las que tienen mayores porcentajes.

Los datos obtenidos para Alemania son muy diversos, algunos autores (27) dan valores medios de 0.39% para las materias primas, y Bouscaren (28) obtiene valores medios de 0.1% para Alemania y Dinamarca y del 0.05% para Holanda.

En Portugal, como ocurría con el flúor, sólo existen datos de fábricas ladrilleras de Aveiro. El porcentaje de azufre en la materia prima es de 0.12% (26). Las materias primas utilizadas en Bailén presentan porcentajes de azufre muy variables dentro de la misma formación, con concentraciones que oscilan entre 80 y 2360 ppm (2).

2.2. Cantidad de elementos cedidos a la atmósfera durante la cocción

Las emisiones de flúor, azufre y cloro se suelen estimar por diferencia entre el producto cocido y la materia prima, una vez corregida la pérdida de peso durante la cocción, según la fórmula:

$$V_c = 100 V_a / (100 - P.C.)$$

V_c = Valor calculado, V_a = Valor de la pasta; P.C. pérdida por calcinación a la temperatura de cocción.

Estos valores de emisión están influenciados por numerosas variables, entre ellas:

1) composición mineralógica

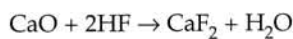
La liberación de flúor no se produce a la misma temperatura para todos los minerales presentes en arcillas de ladrillería. Los filosilicatos tienen una liberación apreciable de flúor cuando sufren la deshidroxilación por calentamiento a temperaturas comprendidas entre 450°C y 750°C, aunque el porcentaje de

emisión aumenta con la temperatura y en función del tipo de filosilicato (550°C para saponita, 700°C montmorillonita, 750°C para la illita).

Ronov y colaboradores (29) muestran que los grupos hidroxilos desaparecen para las micas, glauconitas, montmorillonitas y sepiolitas calentando a 700°C, pero no siempre se libera flúor a esa temperatura, ya que el comportamiento puede variar si están mezclados. Heller y colaboradores (6) estudian la emisión de flúor de algunos filosilicatos y concluyen que el comportamiento puede ser ligeramente distinto en mezclas y que la emisión de flúor no se produce antes de los 800°C. En el caso de que la fuente de flúor sea el fluorapatito esta liberación se produce entre los 600-700°C (30).

Matson y colaboradores (31) analizan los volátiles de la flogopita y comprueban que la liberación del cloro está alrededor de 1000°C y la del flúor 100°C antes. La biotita muestra deshidroxilación acompañada de emisión de flúor a 800°C, seguida de HF a 850°C y SiF₄ antes de 1050°C (32)

Por otra parte, parece claro que el contenido en calcita retarda la emisión de flúor. Arcillas con bajo contenido en carbonato cálcico pueden ya emitir flúor a 600°C, y arcillas con porcentajes altos de carbonatos no liberan flúor antes de los 800°C (6). En efecto el CaO producido durante la descomposición del carbonato cálcico evita la emisión de flúor, según la reacción (Fig. 4):



Algunos autores han comprobado que un tamaño de grano fino del carbonato favorece la fijación del flúor (14), (33).

2) temperatura de cocción, tiempo de cocción, y tipo de combustible

El fluoruro de calcio formado en la reacción anterior es estable hasta 900°C, por encima de esa temperatura la reacción se invierte especialmente en presencia de vapor de agua (6), (13).

Esta claro, que la emisión será menor cuanto mayor contenido en carbonatos tengan las materias primas y a igualdad de porcentaje en carbonatos se ha comprobado que a temperaturas comprendidas entre 600°C - 700°C no hay volatilización de flúor, y que esta emisión en general aumenta si se cuece por encima de 900°C (Fig. 5 a y b) (34), (21).

Algunos autores han comprobado que se emiten menos gases cociendo a temperaturas menores de 1000°C, aumentando la velocidad de cocción y aumentando el intervalo de precalentamiento (14), (5), (11), (12).

También en el calentamiento de arcillas cerámicas que contengan azufre (trazas de piritita), se puede observar que se empieza a emitir azufre a partir de 750-800°C y hasta los 1200°C (11). Una condición que se ha demostrado eficaz para retardar la emisión de azufre es el carbonato de bario, compuesto que además se añade a la pasta para evitar el fenómeno de eflorescencia. En este caso se empieza a emitir azufre a temperaturas superiores, a partir de 1000°C (35).

La presencia de cloruros en la materia prima lleva consigo una serie de reacciones debido a que el cloruro sódico es muy inestable durante los procesos de cocción. La descomposición se inicia a los 400°C y termina con la emisión de vapores de cloro asociados a vapores alcalinos. A este resultado se llega a través de ácido clorhídrico y cloruro de potasio por reacción con minerales potásicos tipo mica-illita (36).

Las pérdidas relativas de cloro en arcillas cocidas son siempre altas, del orden del 50% a 700°C y del 100% a 1000°C.

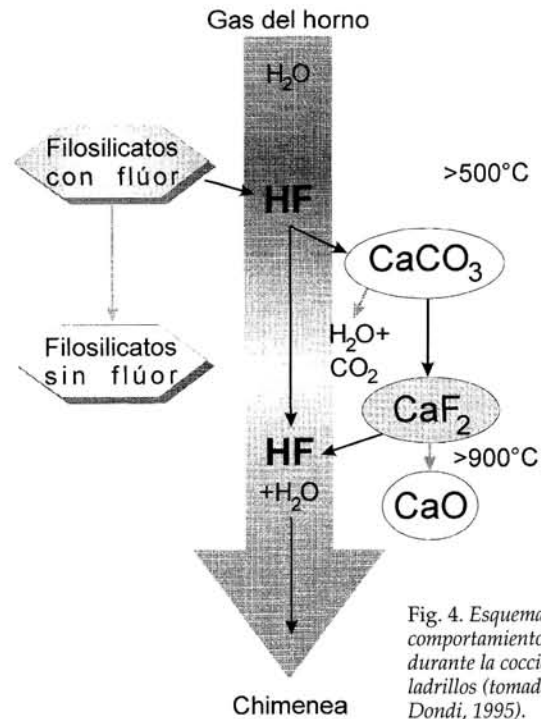


Fig. 4. Esquema de comportamiento de flúor durante la cocción de los ladrillos (tomado de Fabbri & Dondi, 1995).

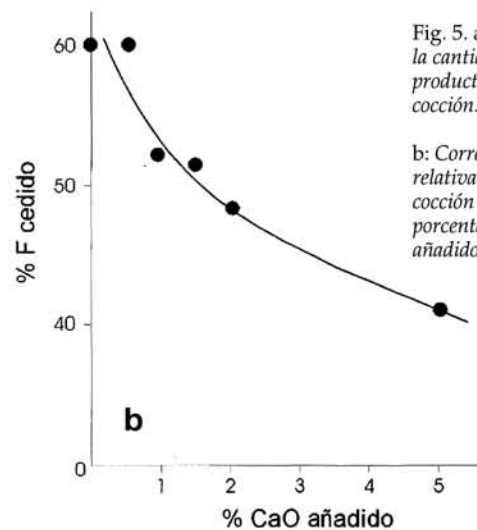
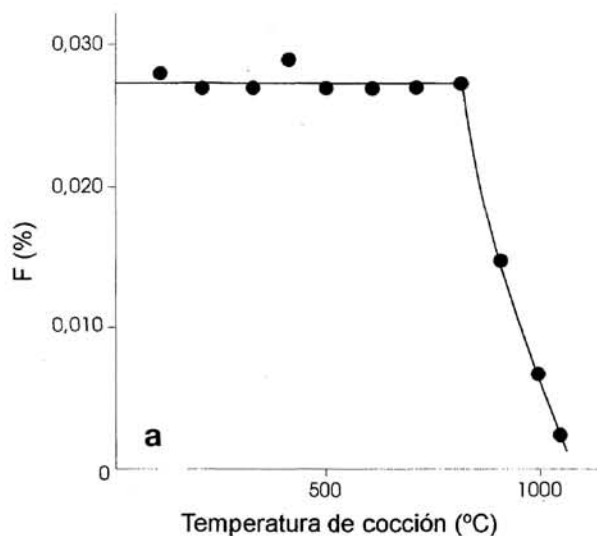


Fig. 5. a: Correlación entre la cantidad de flúor en el producto y la temperatura de cocción.

b: Correlación entre la cesión relativa de flúor durante la cocción en función y el porcentaje en carbonatos añadido.

TABLA II
CESIÓN Y TASA DE EMISIÓN DE FLÚOR DURANTE LA COCCIÓN DE LADRILLOS (20)

Países	Referencia bibliográfica	Número fábricas	Cesión relativa	Cesión absoluta	Tasa de emisión
			%	F mg/Kg	mg/Nm ³
Alemania	Límite impuesto por la norma alemana (TA Luft)	--	--	--	5 HF
	Hermann 1980	4	59-88	280-450	8-118 F
	Eckhardt et al. 1990	54	2-96	--	
	Müller 1991	~50	1-59	--	2-21 HF
USA	Wilson & Johnson 1975	4	82-98	70-500	30-160 F
Reino Unido	Amison 1989	50	--	--	4-106 F (media=43)
Dinamarca	Bouscaren 1993	22	27-92	--	80-340 F
Italia	Alexanian et al. 1991 ^a Alexanian et al. 1991b	13	20-30	200-300	1-20 F
Italia	Fabbri & Dondi 1995	111 91	0-83 0-40	0-880 0-440	0-350 F*

* Estimación deducida considerando que todo el flúor cedido por el ladrillo pase a la atmósfera y que la cocción conlleve un flujo de aire de 2.5 Nm³/Kg del producto cocido. N=Normalizado.

TABLA III
CESIÓN Y TASA DE EMISIÓN DE CLORO DURANTE LA COCCIÓN DE LADRILLOS (20)

Países	Referencia bibliográfica	Número fábricas	Cesión relativa	Cesión absoluta	Tasa de emisión
			%	Cl mg/Kg	Mg/Nm ³
Alemania	Límite impuesto por la norma alemana (TA Luft)	--	--	--	30 Cl
	Müller 1991	~50	--	--	3-25 HCl
USA	Wilson & Johnson 1975	4	50-90	200-900	2-13 Cl
Reino Unido	Amison 1989	50	--	--	1-61 Cl (media=19)
Italia	Fabbri & Dondi 1995	109 96	0-100 40-100	0-1000 Cl 0-200 Cl	1-200 Cl* 1-40 Cl*

* Estimación deducida suponiendo un flujo de aire en el horno de 2.5 Nm³/Kg de producto cocido. N=Normalizado.

TABLA IV
CESIÓN Y TASA DE EMISIÓN DE AZUFRE DURANTE LA COCCIÓN DE LADRILLOS (20)

Países	Referencia bibliográfica	Número fábricas	Cesión relativa	Cesión absoluta	Tasa de emisión
			%	S mg/Kg	mg/Nm ³
Alemania	Límite impuesto por la norma alemana (TA Luft)	--	--	--	500 SO ₂ * 1500 SO ₂ **
	Müller 1991	~50	2-90	--	23-370 SO ₂ 70-125 SO ₃
USA	Wilson & Johnson 1975	4	60-80	100-1500 S	100-2700 SO ₂ 18-70 SO ₃
Reino Unido	Amison 1989	50	--	--	1-464 SO ₂ (media=148)
Italia	Alexanian et al. 1991a Alexanian et al. 1991b	13	--	50-2800 SO ₂	10-450 SO ₂
Italia	Fabbri & Dondi 1995	78 72 33	0-80 0-60 aumento	0-4000 S 0-1000 S aumento	0-3200 SO ₂ @ 0-800 SO ₂ @ --

* por contenido de azufre en la materia prima <0.12%

** por contenido de azufre en la materia prima >0.12%
N=Normalizado.

@ estimación de la contribución por parte de la materia prima suponiendo un flujo de aire en el horno de 2.5 Nm³/Kg del producto cocido.

Además del efecto contaminante tiene lugar el ataque de los refractarios de los hornos. Este problema se puede reducir inyectando aire saturado en vapor de agua en la zona de precalentamiento del horno túnel, ya que inhibe la emisión de vapores alcalinos (36). Un país que presenta graves problemas en relación con la emisión de cloro es Egipto, donde para hacer ladrillos se utilizan limos arcillosos ricos en cloruros y sulfatos procedentes del valle del Nilo.

3) tipo de horno

Los resultados de algunas investigaciones (10) parecen demostrar que el tipo de horno juega un papel importante en las emisiones. En efecto la presencia de dióxido de azufre en el humo de la combustión, ligado al tipo de combustible utilizado, impide la fijación del flúor en la estructura interna del horno y en particular del refractario, favoreciendo la emisión de flúor a la atmósfera. Este factor es importante a tener en cuenta para dar soluciones futuras al problema de contaminación y advierte que se debe tener cuidado en interpretar los datos obtenidos de emisiones por diferencia entre producto cocido y materia prima.

3. VALORES DE EMISIÓN DE FLÚOR, CLORO Y AZUFRE EN EUROPA

Datos sobre la emisión de flúor, cloro y azufre obtenidos en la cocción de ladrillos por distintos países se dan en las tablas II, III y IV respectivamente (20). Se puede observar que en el caso de las ladrilleras italianas las emisiones oscilan entre un 0 y un 83% aunque en la mayor parte de los casos las cesiones están por debajo del 40% del flúor inicial (Tabla II). El moderado nivel de emisión encontrado es debido a que las arcillas tienen contenidos altos en carbonatos (15-25%) que retienen el flúor (37), (22), (6) y están cocidas a temperaturas inferiores a 950°C.

En Alemania se ha demostrado que la intensidad de la emisión de flúor está controlada preferentemente por la temperatura, siendo baja (30% del contenido inicial) alrededor de 1000°C, -aumenta al 50% en el intervalo de 1020-1050°C y llega a ser del 70% si se superan los 1150°C. (23).

Los datos de Wilson (38) para USA no son representativos debido al escaso número de muestras analizadas, de cualquier modo se han incluido en la tabla a nivel orientativo. En casi todos los países se supera el límite de 5mg/Nm³ indicado en la normativa alemana en vigor desde 1986 (16).

Las emisiones de flúor en las fábricas de ladrillos de España y Portugal no se han incluido en las tablas ya que los datos existentes son de un número representativo de fábricas pero de áreas muy concretas: Aveiro y Bailén. En la zona de Bailén las emisiones pueden llegar a ser del 40% del contenido inicial (hasta 300 ppm) a la temperatura de cocción más frecuente (850°C), si bien existen fábricas donde la emisión es menor de 100 ppm. Los factores que controlan la emisión son el contenido en flúor inicial, la temperatura de cocción y el contenido en carbonatos.

La emisión del cloro durante la cocción está entre el 40-100%, aunque en términos absolutos se trata de valores menores de 200 ppm. Sólo algunas fábricas (Tabla III) muestran tasas de emisión altas (40-200 ppm), que pueden favorecer además de una contaminación atmosférica un ataque alcalino de la estructura refractaria de los hornos. En el caso concreto de Bailén las emisiones tienen valores inferiores a 90 ppm de Cl.

Los valores de emisión de azufre son muy variables, se tienen datos en ambos sentidos tanto de incremento como de disminución. Esta situación está en función del contenido en azufre de la materia prima y del combustible utilizado. En el área de Bailén los materiales cocidos contienen más azufre que las materias primas usadas, lo que indica que absorben azufre de los combustibles durante la cocción. En todos los casos están por debajo de los niveles de emisión impuestos por las normas alemanas (Tabla IV)

4. CONSIDERACIONES Y POSIBLES SOLUCIONES

En resumen se pueden efectuar las siguientes consideraciones:

- Los datos existentes para los distintos países indican que el problema de contaminación atmosférica no es grave en el caso del cloro dado que en la mayoría de las materias primas los contenidos son bajos. El riesgo está en el ataque alcalino a las estructuras refractarias de los hornos.

- La explicación de las concentraciones tan variables de azufre en los ladrillos se puede hacer desde distintos puntos de vista. Parece ser que lo más lógico es pensar que los altos valores obtenidos en algunos casos están más influenciados por el tipo de combustible que por el propio contenido de S en las materias primas. En cualquier caso se puede evitar o disminuir el problema por la adición de carbonato de bario.

- El problema de contaminación por emisiones gaseosas de flúor es más grave, porque en casi todos los países de los que tenemos datos, el contenido en flúor de las arcillas utilizadas es alto y uniforme, y se desprende en gran cantidad durante la cocción. La situación puede ser más grave para aquellas áreas donde se concentran varias ladrilleras con alta producción cerámica.

Las emisiones de flúor, cloro y azufre de las plantas cerámicas se deben reducir al máximo con el mínimo coste. Un estudio exhaustivo de la bibliografía y teniendo en cuenta las variables que más influyen nos lleva a recomendar las siguientes pautas:

1. Uso de materias primas arcillosas y aditivos con bajo contenido en flúor. Esto implicaría utilizar arcillas más pobres en illita y apatito, que resulta difícil en algunos casos. Por este motivo se propone realizar mezclas de las materias primas de la zona con otras que tengan mayor contenido en caolinita por ejemplo.

2. Posibilidad de disminuir la emisión de flúor con modificando el proceso de producción (aumento de la densidad en seco, reducción de la temperatura e incremento de la velocidad de cocción). Esto es viable en la mayoría de las fábricas de ladrillos dado que normalmente no necesitan superar los 850°C para obtener un buen producto. El problema está en el control adecuado de la temperatura ya que en ocasiones se calientan 50°C ó 100°C por encima, debido al tipo de horno utilizado. Se aconseja utilizar hornos túnel con preferencia sobre hornos Hoffman. Algunas experiencias en laboratorio (2) han demostrado que si se aumenta al doble la velocidad de cocción de los productos se puede disminuir hasta un 20% la tasa de emisión, por lo que se aconseja un precalentamiento de los ladrillos.

3. Fijar el flúor con aditivos comunes como son: carbonatos y óxidos de calcio y magnesio, que son idóneos por formar compuestos de flúor más estables al tratamiento térmico. Es recomendable utilizar arcillas margosas que contienen porcentajes de carbonatos del orden del 20%.

4. Instalación de filtros en las chimeneas de los hornos. En

los casos donde no sea posible utilizar materias primas con las características comentadas, es conveniente la instalación de filtros en las chimeneas y si fuera posible que sean mayores de 30 m de longitud.

En general es difícil poder efectuar selecciones drásticas de la materia prima y aditivos, sin modificar los productos que se quieren fabricar, por ello en la mayoría de los casos deben optimizarse los otros parámetros. La gran diversidad en la composición de las galleteras de las industrias ladrilleras, aconsejan estudios detallados en los grandes núcleos cerámicos, y aunque no se pueda eliminar totalmente la emisión se debe reducir a valores no contaminantes. También se puede concluir que el proceso de fabricación tiene que ser un factor a controlar si se quiere reducir las emisiones de elementos contaminantes. ♦

7. BIBLIOGRAFÍA

1. M. Regueiro, E. Sánchez, E. Criado, & V. Sanz. "Ceramics in Spain. High winds for earth and fire". *Ind. Min.*, **348**, 75-89 (1996)
2. E. Galán, B. Fabbri, I. González, M. Forteza, A. Miras, & I. Carretero. "Estimación de las emisiones de flúor, cloro, y azufre producidas durante la cocción de arcillas cerámicas en la industria ladrillera de Bailén. Parámetros que influyen y posibilidades de reducción de la contaminación." Informe para la Consejería de Medio Ambiente de la Junta de Andalucía. 37 pp. (1997)
3. P. Hermann. "Fluorbestimmung in keramischen Roh- und Werkstoffen und meßtechnische Erfassung anorganischer gasförmiger Fluorverbindungen". *Ber. Deutsche Keram. Ges.*, **57**, 36-52. (1980)
4. H. Schmidt, & H. Scholze. "Charakterisierung der Fluoremission von feinkeramischen Massen. *Ber. Deutsche Keram. Ges.*, **57**, 49-52. (1990)
5. D. Hauck & E. Hilker. "Possibilities for the reduction of fluorine emission in the firing of bricks and tiles". *Ziegelindustrie Int.*, **7-8**, 376-385. (1986)
6. G. Dehne. "Relationship between fluorine emission during firing of ceramic products and the firing temperature and composition of raw material". *Appl. Clay Sci.*, **2**, 1-9. (1987)
7. L. Heller-Kallai, I. Miloslavski, Z. Aizenshtat & L. Halicz. "Chemical and mass spectrometric analysis of volatiles derived from clays". *Am. Miner.*, **73**, 376-382. (1988)
8. A. Amison. "Stack emissions in the brick industry". *Trans. British Ceram. Soc.*, **88**, 239-242. (1989)
9. C. Palmonari, & G. Timellini. "Air pollution from the ceramic industry: Control experiences in the italian ceramic tile industry". *Ceram. Bull.*, **68**, 1464-1469. (1989)
10. A. Alexian, D. Grechi, & A. Severi. "Emissioni nella fase di cottura delle argille: composti del fluoro e biossido di zolfo in relazione alla materia prima, al combustibile ed al tipo di forno. Fattori di emissione". *Laterizi, Cotto e Terrecotte: Impatto ambientale*, 47-53. (1991)
11. B. Fabbri. "Produzione ceramica e impatto ambientale". *Miner. et Petrogr. Acta*, **33**, 117-131. (1990)
12. B. Fabbri. "Fluoro nelle argille: contenuti e meccanismi di emissione". *Laterizi Cotto e Terrecotte: Impatto ambientale*. 209-216. (1991)
13. A. Reymer, & J. de Jong. "Fluoride emission of ceramic products". *Third Euroceramics*, **2**, 1071-1076. (1993)
14. H. Kolmeier. "Emission control in the brick and tile industry". *Ziegelindustrie Int.*, **10**, 516-530. (1986)
15. D.A. Brosnan. "Technology and regulatory consequences of fluorine emissions in ceramic manufacturing". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**, 1798-1802. (1992)
16. W. Müller. "Flue-gas emission control in the heavy-clay industry. Gaseous inorganic substances". *Ziegelindustrie Int.*, **7**, 487-490. (1994)
17. G. Lorenzini. "Fluoruri atmosferici: effetti fitossici e possibilità di rilevamento biologico". *Laterizi Cotto e Terrecotte: Impatto ambientale*. 65-72. (1991)
18. W. Müller. "Problems of clean air maintenance in the brick and tile industry of the new Federal German Regions- A stocktaking and survey of future prospects". *Ziegelindustrie Int.*, **7**, 346-351. (1991)
19. J.L. Robert, J. Beny, G. Della Ventura, & M. Hardy. "Fluorine micas: crystal-chemical control of the OH-F distribution between trioctahedral and dioctahedral sites". *Eur. J. Mineral.*, **5**, 7- (1993).
20. B. Fabbri, & M. Dondi. "Caratteristiche e difetti del laterizio". Gruppo Editoriale Faenza. 142 pp. (1995)
21. R.K. Harrison, M.E. Stuart, & G.E. Strong. "The significance of fluorine in some argillaceous rocks of England". *Proc. Int. Clay Conf.* 303-313. (1981)
22. W. Strohmenger. "Problems associated with fluorine". *Ziegelindustrie Int.*, **2**, 67-72. (1983)

23. F.J. Eckhardt, H. Rösch, & V. Stein. "Brick-clays from lower-Saxony (FRG). Technical and environmental problems". *Sci. Geol., Mem.*, **89**, 15-24. (1990)
24. P. Wyszomirski, & J. Urban. "Estimation of fluorine emission during firing of some polish clays". *Geologia Carpathica, Series Clay*, **2**, 105-108. (1992)
25. A.Vieira, C. Gomes, F. Rocha, & I. Bobos. "Emission and fixation of F and S in clay based ceramics". *Advances in Clay Minerals*. Granada. 250-251. (1996)
26. F. Rocha, A. Vieira & C. Gomes. "Fixation of F and S in bricks and roof tiles using carbonates as additives". *Proc. 11th International Clay Conference*. Ottawa, Canada. Abstracts Book pp. A63. (1997)
27. Ch. Schmidt-Reinholz. "Limiting efflorescence and leaching in facing brick masonry-causes, reduction through technological measures, additives and post-treatment". *Tile & Brick Int.*, **9**, 199-204. (1993)
28. R. Bouscaren. "Atmospheric pollution in brick and tile production". *Tile & Brick Int.*, **9**, 364-367. (1993)
29. A. Ronov, Y.P. Giring, & A. Ermishkin. "Geochemistry of fluorine in the sedimentary cycle". *Geochem. Int.*, **11**, 1107-1132. (1974).
30. G. Troll, & A. Farzaneh. "Fluorine loss in production of bricks and comparison with the loss in fluorine-bearing minerals. *Interceram*, **4**, 400-402. (1978)
31. D. Matson, D.W. Munevow, & M.O. Garcia. "Volatile contents of phlogopite micas from South African kimberlite". *Contrib. Mineral. Petrol.*, **93**, 399-408. (1986).
32. F.J. Wicks, & R.A. Ramik. "Vacuum thermogravimetric analysis and evolved gas analysis by mass spectroscopy". In: J.W. Stucki & D.L. Bish (ed.). *Thermal Analysis in Clay Science*. The Clay Minerals Society, Boulder, CO., 160-189. (1990)
33. J.P. Storer-Folt, D.J. Cooper, & E. Boeck, E. "Fluorine release in a brick tunnel kiln". *Ceramic Bull.*, **71**, 636-638. (1992)
34. D. Hauck, M. Ruppik, & E. Hilker. "Reduction on fluorine emission by re-bonding in the preheating zone. Final Evaluation". In: Ch. Kokot (ed.) *Annual for the Brick and Tile, Structural Ceramics and Clay Industries*. 47-73. (1992)
35. C.M. Cardile, G.V. White, & R.F. Armshaw. "Sulphur evolution from fired clay bodies". *J. Austr. Ceramic Soc.*, **23**, 21-26. (1987)
36. B. Fabbri & C. Fiori, C. "Influence of sodium chloride on thermal reactions of heavy clays during firing". *Proc. of Int. Clay Conf.*, 1985. 391-395. (1987)
37. P. Mazzali, G. Fogliani, L. Orlandi, & G. Busani, G. "Effetto della temperatura e del contenuto di calcio e magnesio sulla cessione di fluoro nella cottura di piastrelle ceramiche". *La Ceramica*, **33**, 1-6. (1980)
38. H.H. Wilson, & L.D. Johnson. "Characterization of air pollutants emitted from brick plant kilns". *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 990-994. (1975)

Recibido: 28-1-98

Aceptado: 22-4-98



IV CONGRESO NACIONAL DEL MEDIO AMBIENTE

Madrid, del 23 al 27 de noviembre de 1998

Palacio de Congresos y Exposiciones
Paseo de la Castellana

Para más información:

Secretaría Técnica del Congreso: P.A.P. CONGRESOS: C/ Gil de Ontañón, 21
28027 Madrid • Tel.: (91) 367 53 65. Fax: (91) 377 46 69
E-mail: papcongresos@mad.servicom.es • web: <http://www.cofis.es/ivcnma>

INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS, CANCÚN '98

Cancún, 30 de agosto al 4 de septiembre de 1998

El Simposio de Electrocerámica, organizado dentro del International Materials Research Congress, Cancun '98, tendrá lugar los próximos días del 30 de agosto al 4 de septiembre.

Se pueden presentar trabajos dentro de los siguientes temas:

- ◆ Procesamiento de materiales electrocerámicos
- ◆ Técnicas de caracterización (microestructurales ó eléctricas)
- ◆ Ciencia y tecnología de cerámicas electrónicas
- ◆ Simulación
- ◆ Materiales dieléctricos (capacitores, substratos)
- ◆ Piezoelectricos (monolíticos, multicapas y sistemas de materiales inteligentes)
- ◆ Ferroelectricos
- ◆ Conductores iónicos y electrónicos
- ◆ Superconductores
- ◆ Fenómenos interfaciales y fronteras de grano (termistores, varistores y sensores de gas)
- ◆ Cerámicas magnéticas
- ◆ Cerámicas electroópticas

Entre los conferenciantes invitados destacan:

Dr. José de Frutos Vaquerizo
Departamento de Física Aplicada a las Tecnologías de la Información E.T.S.I. Telecomunicación
Universidad Politécnica de Madrid.
"Distribución no uniforme de polarización en materiales cerámicos"

Dr. Jesús Tartaj Salvador
Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Madrid
España.
"Semillado: Un método de control microestructural y nanoestructural en materiales de interés en electrocerámica"

Normas de publicación para los resúmenes:

Los resúmenes deben contener aproximadamente 250 palabras presentados dentro de un marco de 12x12cm, utilizando un tamaño de letra 12, y deberán enviarse antes del 30 de junio por correo, fax o correo electrónico en documento utilizando Word 6, antes del 30 de junio a las organizadoras del simposio:

Dra. María Elena Villafuerte Castrejón
Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México
Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria.
A.P. 70-360, C.P. 04510,
México D.F.
Tel: (5) 6 22 46 46
Fax: (5) 6 16 13 71
e-mail: mevc@servidor.unam.mx

Dra: Patricia Quintana Owen
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N.
Unidad Mérida.
Departamento de Física Aplicada
Carr. Ant. a Progreso, Km 6
A.P.73 Cordemex
C.P. 97310 Mérida, Yuc., México.
Tel: (99) 81 29 10 ó 81 29 03 ext. 233
Fax: (99) 81 29 17 ó (99) 81 29 19
e-mail: pquint@kin.cieamer.conacyt.mx

Para más información comunicar directamente con el organizador general:

Dr. Ramiro Pérez
Instituto de Física Cuernavaca, A.P. 48-3, C.P. 62251 Cuernavaca, Mor., México
Tel: (73) 13 89 15, 17 53 88.
Fax: (73) 17 30 77, (5) 6 22 77 75 o consultando la página: <http://ifisicam.unam.mx/cancun98.html>