

INTRODUCCION

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 sobre 60 de maquinaria auxiliar. De 2000 a 2007 la producción de baldosas cerámicas se incrementó en aproximadamente un 50% alcanzando una producción de 600 Mm², posteriormente disminuyó de forma drástica en 2009 hasta los 300 Mm²/año repuntando hasta los 450 Mm²/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 friteras y esmalteras que operan a mayores temperaturas. También emiten, CO, CO₂ además de las partículas en suspensión y deposición de condensados entre los que 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 (2,3,4,5). De acuerdo con Aucejo et al., (2) los valores límite de presencia en suelos de boratos y fluoruros se indican en la Tabla 1.

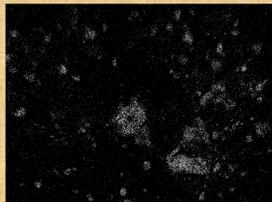
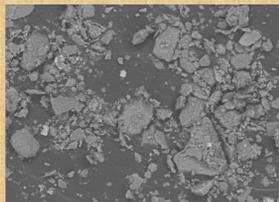
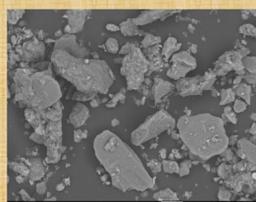
Tabla 1: Concentraciones máximas de Boro y Flúor en suelos (2).

	Boro (mgB/Kg)	Flúor (mgF/Kg)
Normal	0,8-1,29	2
Límite	1,3	-

OBJETIVO

En el presente trabajo se comparan los niveles de boratos y fluoruros en suelos del cluster cerámico de Castellón en función de las características aluviales o calcáreas de los mismos y del entorno industrial de las muestras (predominio de fabricación de fritas G, baldosas T o de ambas T+G). Asimismo se comparan los valores de boratos totales (extracción a reflujo con agua hirviendo de 40 g de suelo seco al aire con 80 ml de agua durante 5 minutos) y del soluble (extracción con agua durante 20 minutos a temperatura ambiente de 20 g de suelo seco al aire con 100 ml de agua)

SUELOS ALUVIALES



SEM Mapping Ca x500 SUELOS 1 (al.) Y 9 (calc.)

ANALIZED AREA² Moncofa-Nules(Spain)



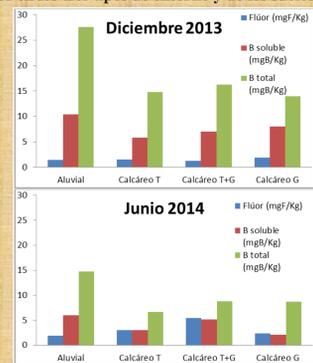
CAMPAÑAS DICIEMBRE 2013

Muestra	pH	Co. nd. (µS)	Boro Soluble (mg/Kg)	Flúor Soluble (mg/Kg)	Na (mg/Kg)	K (mg/Kg)	Dureza Total (mg CaCO ₃ /kg)	Nitratos (mg/Kg)	Calcimetría (CaCO ₃)
2	6,84	390	10/35	1,26	11	49	240	80	2
3	6,87	341	8/16	1,26	7	18	240	60	1,8
4	6,42	1322	15/40	1,90	23	91	810	95	2,3
6	6,89	277	9/22	1,58	12	25	240	60	5,4
7	6,54	854	9/25	0,95	21	51	510	105	2
Ref.	6,75	362	6/8	0,63	15	26	180	100	1,8

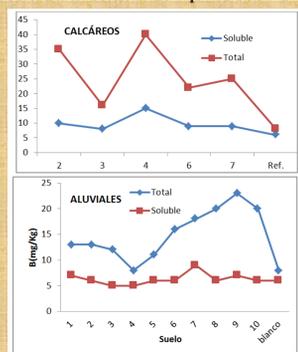
JUNIO 2014

Muestra	pH	Con. d. (µS)	Boro Soluble (mg/Kg)	Flúor Soluble (mg/Kg)	Dureza Total (mg CaCO ₃ /kg)	Nitratos (mg/Kg)
2	6,52	451	7,6/13	1,9	180	98
3	6,44	420	9,6/16,9	1,9	180	80
4	6,19	1517	5,3/25,5	2,85	720	111
6	6,09	421	3,9/7	1,9	270	100
7	6,35	1053	4,1/16,9	0,95	450	100
Ref.	6,31	605	2,4/9,1	0	270	100

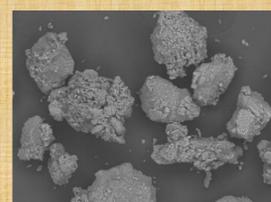
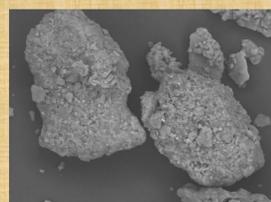
Evolución de los valores promedio de boro (soluble y total) y flúor en los tres tipos de entorno y de los suelos aluviales



Comparación entre las medidas de boro soluble y boro total en los suelos calcáreos en la campaña DICIEMBRE 2013.



SUELOS CALCÁREOS



ANALIZED AREA¹

Castellón-Moró-Alcora (Spain)



CAMPAÑAS

DICIEMBRE 2013 JUNIO 2014

Muestra	pH	Conduc. (µS)	Boro Soluble (mg/Kg)	Flúor Soluble (mg/Kg)	Na (mg/Kg)	Dureza Total (mg/Kg)	Nitratos (mg/Kg)	Calcimetría (CaCO ₃)
1(T)	6,28	1134	7/13	1,3	15	630	80	10,1
2(T)	6,68	284	6/13	2,5	8	270	80	6,3
3(T)	6,48	565	5/12	1	13	450	105	7,4
6(T)	6,72	278	5/16	1,6	10	270	95	22,2
10(T)	6,52	480	6/20	1	10	360	105	23,9
4(T+G)	6,69	297	5/8	0,6	9	360	75	21,1
7(T+G)	6,64	362	9/18	1,3	11	180	100	24,5
9(T+G)	6,43	318	7/23	1,9	72	360	90	10
5(G)	6,69	270	6/11	0,9	5	180	100	18,8
8(G)	6,32	523	10/17	2,9	11	360	95	8,7

Muestra	pH	Conduc. (µS)	Boro Soluble (mg/Kg)	Flúor Soluble (mg/Kg)	Dureza Total (mg/Kg)	Nitratos (mg/Kg)
1(T)	6,54	569	2,0/5,9	4,75	90	15,8
2(T)	6,96	666	1,2/5,2	3,8	72	15,9
3(T)	6,89	816	1,2/5,8	2,85	108	20,5
6(T)	6,54	657	1,3/5	2	90	19,4
10(T)	6,57	673	8,9/11,4	0,95	72	20,6
4(T+G)	6,62	696	1,9/4,4	0,95	90	15,0
7(T+G)	6,7	892	6,7/9,0	1,4	90	20,1
9(T+G)	6,49	876	7,0/13,1	3,8	72	17,5
5(G)	6,67	560	1,2/4,5	1,9	54	19,6
8(G)	6,76	953	2,9/12,9	2,9	90	18,5

CONCLUSIONES

Se detectan tasas elevadas tanto de flúor como de boro lixiviable en los suelos del distrito cerámico de Castellón tanto en suelos aluviales litorales (Nules) como prelitorales calcáreos (Castellón-Alcora). Se detecta el seguimiento de tendencias ya observadas en el anteriores trabajos con la misma localización de muestras (12,13,14):

- **respecto al tipo de entorno industrial del suelo (fritas G, baldosas T o mezcla de ambos T+G):** se observa la diferencia entre los suelos en entorno con predominio de producción de baldosas T donde la presencia de boro es inferior y el de producción de fritas cerámicas que presentan valores de boro más altos. El flúor presenta valores similares en los tres casos y relativamente bajos en diciembre aunque en junio los valores indican una mayor presencia de flúor en los entornos de baldosas como en otros estudios y campañas.

- **respecto al tipo de suelo:** para el boro soluble la concentración promedio medida es superior en la zona aluvial de Nules en Diciembre 2013 (10,4 mg/Kg en Nules frente a 7 mg/Kg de Castellón-Alcora), diferencia que se reduce en junio (6 frente a 5) lo que se podría asociar con el efecto local de la presencia de empresas de distribución de materiales borácicos ya que el efecto lavado incluso sería inferior en la zona calcárea al comparar las precipitaciones de los observatorios guía (5,2 l/m² en Burriana y solo 0,6 en Penyeta Roja en los dos meses anteriores) aunque en junio se detectan lluvias un poco más significativas en la zona calcárea (21,6 l/m² frente a 4,6). En lo que respecta a Flúor los valores detectados en la zona aluvial de flúor lixiviable son similares aunque superiores en la zona calcárea y relativamente bajos (en torno a 2 mg/Kg), la ralentización de la producción y la inertización del flúor no lixiviable en forma de fluoruro de calcio o de compuestos de intercalación en el complejo arcilloso del suelo explicarían este resultado.

- **respecto de la evolución de boro soluble y total:** los valores totales de boro siguen las mismas pautas que el boro soluble, sin embargo en los suelos más calcáreos (del 5 al 10) presentan las diferencias más acusadas lo que indicaría una mayor capacidad de acumulación de los suelos más calcáreos.

REFERENCIAS

[1] (a) Industrial districts and innovation: the case of the Spanish ceramic tiles industry." Entrepreneurship and Regional Development 14(4) (2002) 317-35. F. Morales. (b) Aspectos de Química Inorgánica Sostenible en la Cerámica Plana Vidriada: Boratos y Fluoruros, Tesis Doctoral, Universitat Jaume I 2006, S. Sorlí.

[2] (a) A. Aucejo, J Ferrer, C Gabaldón, P Marzal, P Seco. 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) R. Keren, and F.T Bingham. Boron in water, soils, and plants. Adv. SoilSci. 1(1985) 229-276.

[3] W. Vickery, A. Moreno, E. Monfort. Influencia de las materias primas borácicas en las emisiones de los hornos de fusión de fritas, Qualicer 98(205-214).

[4] USEPA (1997) Compilation of Air Pollutant Emission Factors, Volume 1: Stationary Point and Area Sources, fourth edition, AP-42, Section 11.3 Bricks and Related Clay products. United States Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards, Research Triangle Park, NC, USA.

[5] R. Galindo, N. Fas, C. Gargori, S. Cerro, G. Monrós, Dynamics of fluoride and borate in soils exposed to the emission of the ceramic industry of tiles and glazes, 14th EuCheMs International Conference on Chemistry and the Environment, PS14, Barcelona 2013.

[6] S Blagojević, M Jakovljević and RadulovićMirjana Content of fluorine in soils in the vicinity of aluminium plant in Podgorica, Journal of Agricultural Sciences 47(2002)1-8.

[7] F.T Bingham, 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. (1982).

[8] S Goldberg, HS Forster Boron sorption on calcareous soils and reference calcites, Soil Science 152(4) (1991) 304-310.

[11] (a) V.SosBaynat, T. Sanfeliu, Geología de la Provincia de Castellón. Caja de Ahorros y Monte de Piedad de Castellón.1983. (b) J.F. MateuBellés, El Norte del País Valenciano: Geomorfología litoral y prelitoral. Universidad de Valencia.1982

[12] S. Sorlí, A García, MC Grañana, J Calbo, MA Tena, G Monrós (2002) Minimization of fluorine emissions in the ceramic industry, Qualicer 2002, Pos.19-22.(www.qualicer.org/recopilatorio/ponencias/pdf/0232050e.pdf)

[13] S. Sorlí, P Benet, J Calbo, MA Tena, G Monrós (2004) Minimizing borate emissions in the ceramic industry, Qualicer 2004, Pos.73-76 ().

[14] N. Fas, E. García, S. Cerro, C. Gargori, G. Monrós, Effect of soil characteristics on the dynamics of boron and fluorine in the soils of the ceramic cluster of Castellón., LIII Congreso de la Real Sociedad Española de Cerámica y Vidrio (ISBN 978-84-695-8729-4).

[15] L. Augusto, J Ranger, D. Binkley and A. Rothe; Impact of several common tree species of European temperate forests on soil fertility. Ann. Sci. For. 59 (2002) 233-253.