



Deliverable DB1.2.2 Characterization of the bio-CaCO₃



This project is financed by the LIFE Programme 2014-2020 of the European Union for the Environment and Climate Action under the project number LIFE19 ENV/ES/000121.
Este proyecto está financiado por el Programa LIFE 2014-2020 de Medio Ambiente y Acción por el Clima de la Unión Europea con referencia LIFE19 ENV/ES/000121.

Index

1. Introduction	2
2. Resultados iniciales	¡Error! Marcador no definido.
2.1. Proceso de obtención del bio-carbonato cálcico	¡Error! Marcador no definido.
2.2. Ensayos realizados.....	2
2.2.1. Análisis químico.....	2
2.2.2. Determinación de carbono total.....	2
2.2.3. Determinación de nitrógeno	2
2.2.4. Identificación de estructuras cristalinas	2
2.2.5. Análisis térmico simultáneo	3
2.2.6. Observación de la microestructura y microanálisis	3
2.3. Resultados obtenidos	3
2.3.1. Composición química y mineralógica	3
2.3.2. Análisis térmico simultáneo	5
2.3.3. Observación microestructural y microanálisis	¡Error! Marcador no definido.
3. Caracterización del bio-carbonato resultante del proceso final una vez instalado en AGOTZAINA ...	¡Error! Marcador no definido.
3.1. Composición química	¡Error! Marcador no definido.
3.2. Análisis térmico.....	¡Error! Marcador no definido.
3.3. Observación microestructural.....	7
4. Conclusiones	15

1. Introduction

The actions contemplated in the LIFE EGGSHELLENCE project are structured in five groups of actions, being those of type "B" the Implementation actions of the project. This deliverable corresponds to Action B1 "Design of the prototype for the separation of the membrane from the eggshell" and includes the characterization of the bio-CaCO₃ obtained from the eggshell generated by AGOTZAINA and treated with the prototype built by MAINCER.

2. Ensayos realizados

La cáscara resultante del proceso de separación, a partir de ahora denominada bio-carbonato cálcico, se caracterizó mediante los siguientes ensayos:

- ✓ Análisis químico.
- ✓ Determinación de carbono total.
- ✓ Determinación de nitrógeno.
- ✓ Identificación de estructuras cristalinas.
- ✓ Análisis térmico simultáneo.
- ✓ Observación de la microestructura y microanálisis.

A continuación se muestran los procedimientos empleados en la realización de estos ensayos.

2.1. Análisis químico

La determinación de la composición química se ha llevado a cabo por espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda, utilizando materiales de referencia que garantizan la trazabilidad de las medidas.

2.2. Determinación de carbono total

La determinación de carbono total se ha llevado a cabo un analizador de carbono modelo CS-200 de la firma LECO. Para la realización del ensayo, se pesa una porción de muestra adecuada y se somete a un proceso de calentamiento en un horno de inducción con atmósfera de O₂. El CO₂ desprendido en el proceso de combustión se mide mediante un detector de Infrarrojo (IR).

2.3. Determinación de nitrógeno

La determinación de nitrógeno se ha llevado a cabo con un analizador elemental modelo TN-436 de la firma LECO.

2.4. Identificación de estructuras cristalinas

La identificación de estructuras cristalinas se realizó por difracción de rayos X de la muestra en polvo, usando un difractómetro BRUKER Theta-Theta modelo D8 Advance.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, sobre una muestra en polvo. El haz de rayos se difracta y se refleja con ángulos característicos de los planos de los cristales, obteniéndose el correspondiente difractograma, a partir del cual se identifican las especies mineralógicas presentes utilizando las fichas suministradas por el ICDD para fases cristalinas puras.

2.5. Análisis térmico simultáneo

El ensayo se realizó en un equipo de análisis térmico de la firma NETZSCH, modelo STA 449 F5 Jupiter, obteniendo las curvas de análisis termogravimétrico y la curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Las condiciones del ensayo fueron:

- Temperatura máxima 1205°C
- Velocidad de calentamiento 10 °C/min
- Crisol de platino
- Atmósfera dinámica de aire

2.6. Observación de la microestructura y microanálisis

Las muestras de cáscara se observaron y analizaron, en superficie, empleando la señal de electrones retrodispersados de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB). Dicha señal proporciona información sobre la topografía y composición. Es tanto más intensa cuanto mayor es el número atómico medio de la muestra, de manera que las zonas más claras contienen elementos más pesados (contraste de composición).

Además, las muestras se analizaron con un equipo de microanálisis por dispersión de energías de rayos X conectado al microscopio. El volumen de interacción del haz de electrones es del orden o superior a 3µm, por lo que, en el caso de analizar zonas muy pequeñas, puede recibirse información química procedente de los alrededores. Además, hay que considerar que con este sistema de análisis se detectan los elementos de número atómico igual o mayor que 6 (desde el carbono).

3. Resultados obtenidos

3.1. Composición química y mineralógica

En la Tabla 1 se muestra la composición química tanto del bio-carbonato inicial como del resultante del proceso ya validado, pudiéndose concluir que resultan muy parecidos. En las dos muestras se ha incluido el C orgánico mediante cálculo (a partir del C total y del C asociado a los carbonatos, a su vez determinado a partir de los contenidos de CaO, MgO y P₂O₅). A partir de todos estos valores se obtiene un porcentaje de materia orgánica del 3,5%, siendo el resto CaCO₃ (94,5%), MgCO₃ (1,3%) y Ca₃(PO₄)₂ (0,7%). Con respecto a los carbonatos minerales, se observa una gran semejanza con la salvedad de la presencia de materia orgánica ya comentada.

Tabla 1. Composición química del bio-carbonato previamente caracterizado y del bio-carbonato obtenido en las instalaciones de AGOTZAINA así como de los carbonatos minerales empleados en España y Portugal.

Muestra	Bio-carbonato inicial (% en peso)	Bio-carbonato final (% en peso)	Carbonato mineral empleado en España (% en peso)	Carbonato mineral empleado en Portugal (% en peso)
CaO	53,0	53,2	55,7	54,0
MgO	0,61	0,62	0,17	0,6
SiO ₂	<0,1	<0,1	0,40	2,4
Al ₂ O ₃	<0,1	<0,1	0,16	0,4
Fe ₂ O ₃	0,01	<0,01	0,03	0,1
Na ₂ O	0,13	0,12	0,02	-
K ₂ O	0,06	0,07	0,01	-
TiO ₂	0,01	<0,01	<0,01	-
MnO	<0,01	<0,01	<0,01	-
P ₂ O ₅	0,31	0,31	0,01	-
Pérdida por calcinación a 1000°C	45,58	45,52	43,6	42,5
C total	12,6	12,6	11,9	11,6
C orgánico	1,1	1,1	<0,1	<0,1
N total	0,42	0,38	-	-

Como complemento a las determinaciones químicas, a continuación se muestran los resultados de la identificación de las estructuras cristalinas, en los que únicamente se ha identificado la fase mayoritaria, la calcita (carbonato cálcico). La no identificación del carbonato de magnesio ni del fosfato de calcio se debe a su pequeño porcentaje, inferior al límite de detección de la técnica de difracción de rayos X (2-3% dependiendo de la fase).

Tubo: Cu

Voltaje: 30 kV

Intensidad: 40 mA

Monocromador: no

Rendija de divergencia: 0,6 mm

Rendija receptora: 0,6 mm

Constante de tiempo: 0,7 s

Tamaño de paso: 0,02°

Desde $2\theta = 5^\circ$ hasta $2\theta = 90^\circ$

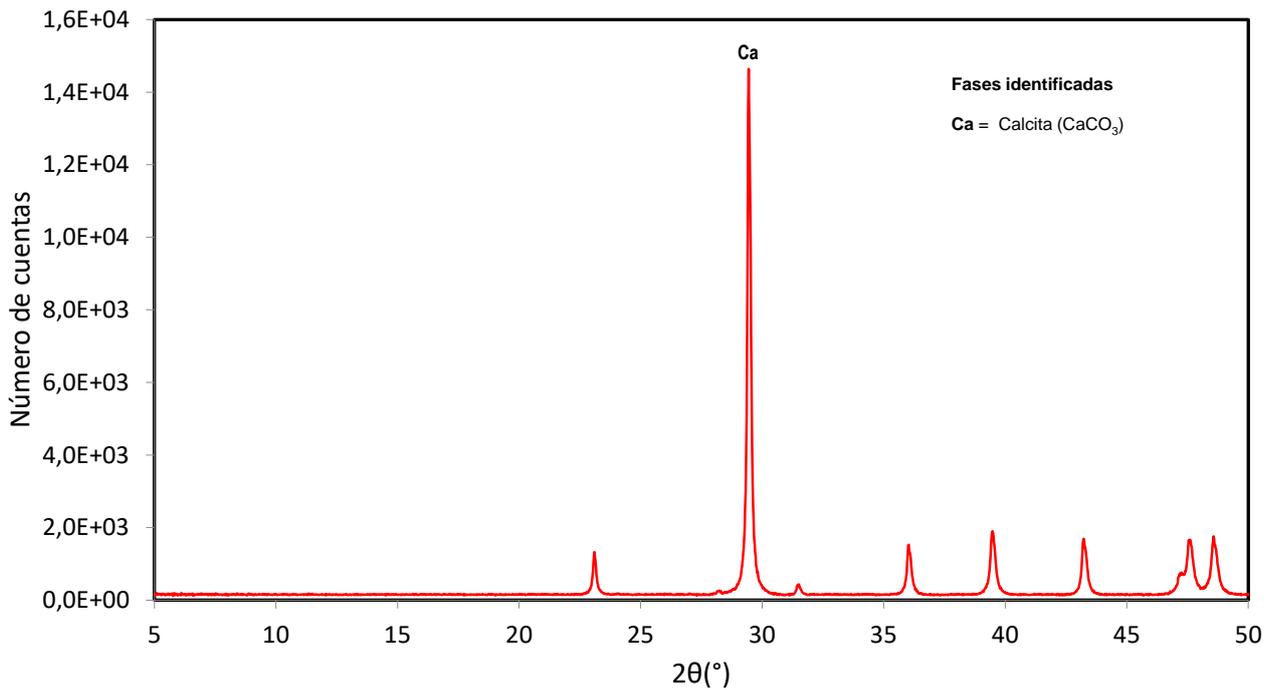


Figura 1. Difractograma (zona ampliada desde $2\theta = 5^\circ$ hasta $2\theta = 50^\circ$) del bio-carbonato cálcico.

3.2. Análisis térmico simultáneo

A continuación se muestran los resultados del análisis térmico simultáneo. En primer lugar se muestran los correspondientes al TG (pérdidas de peso en función de la temperatura).

Pérdidas de peso.

Nº	Intervalo T (°C)	Pérdida peso ΔP (%)	T* (°C)
1'	25-110	0,4	-
2'	110-450	3,3	-
3'	450-1205	42,7	880
	25-1205	46,4	

T* = Temperatura a la que la velocidad de pérdida de peso es máxima. La ausencia de cifra numérica indica una pérdida constante.

Interpretación de los resultados.

Nº	Origen
1'	Pérdida de humedad y/o agua adsorbida
2'	Combustión de materia orgánica
3'	Descomposición de carbonatos

De nuevo, estos resultados confirman el porcentaje de fracción orgánica determinado previamente (4-5%) ya que la pérdida asociada a esta combustión es del 3,3%, lo cual resulta razonable. Por otro lado, la pérdida total descontando la humedad y agua adsorbida, 46%, es muy similar a la determinada en el análisis químico (con muestra secada en estufa), y lo mismo ocurre con la pérdida asociada a la descomposición de carbonatos, validando los resultados obtenidos.

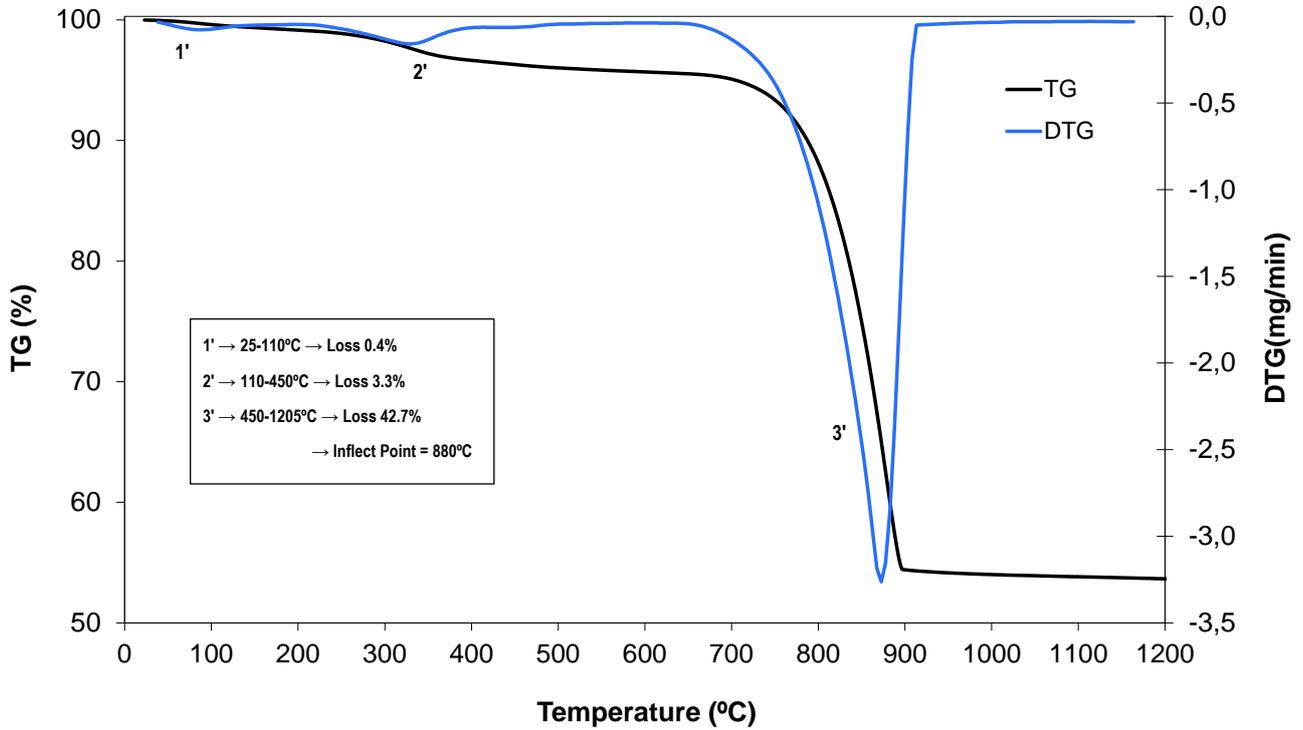


Figura 2. Curvas TG y DTG del bio-carbonato cálcico.

A continuación se muestra la curva DSC, la cual muestra las reacciones endotérmicas y exotérmicas que se producen en el calentamiento del bio-carbonato cálcico. Los resultados son los que cabía esperar a partir del TG.

Picos observados.

Nº	Tipo de pico	Inicio de pico Onset (°C)	Temperatura (°C)
1	Endotérmico	-	108
2	Exotérmico	323	343
3	Endotérmico	778	880

Interpretación.

Pico Nº	Origen
1	Pérdida de humedad y/o agua adsorbida
2	Combustión de materia orgánica
3	Descomposición de carbonatos

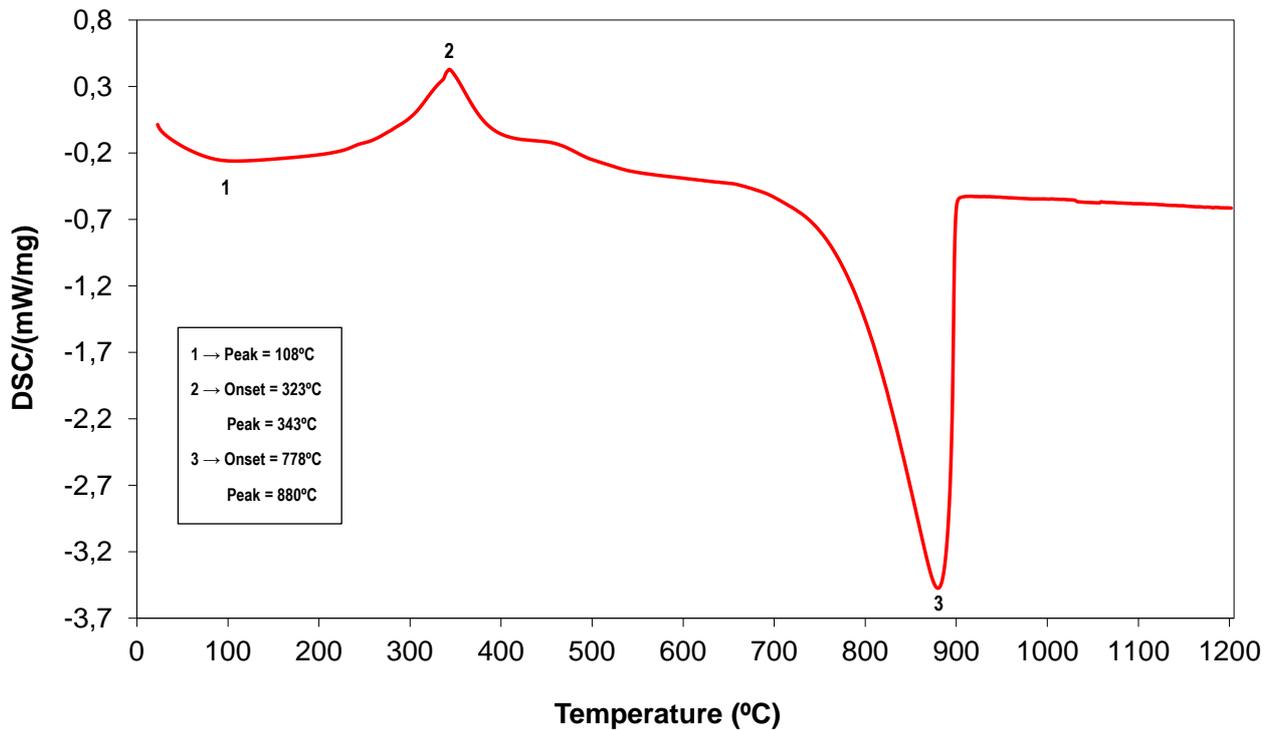


Figura 3. Curva DSC del bio-carbonato cálcico.

3.3. Observación microestructural

En la figura 4 se muestran dos fragmentos de cáscara. Entre ellos se aprecian diferencias: en el fragmento de la izquierda, una vez ampliado en la imagen inferior, se observan zonas sin membrana las cuales coinciden con “columnas” de carbonato de mayor sección y en el fragmento de la derecha, hay una pequeña fracción de membrana que cubre de forma homogénea las “columnas”.

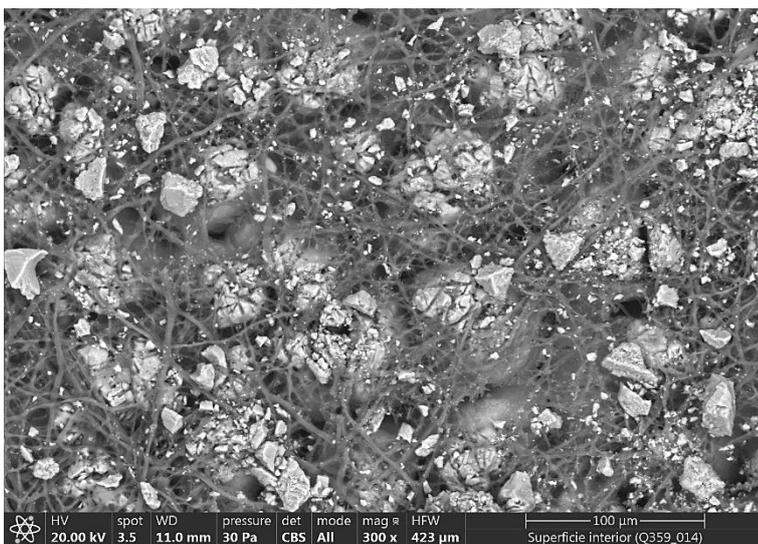
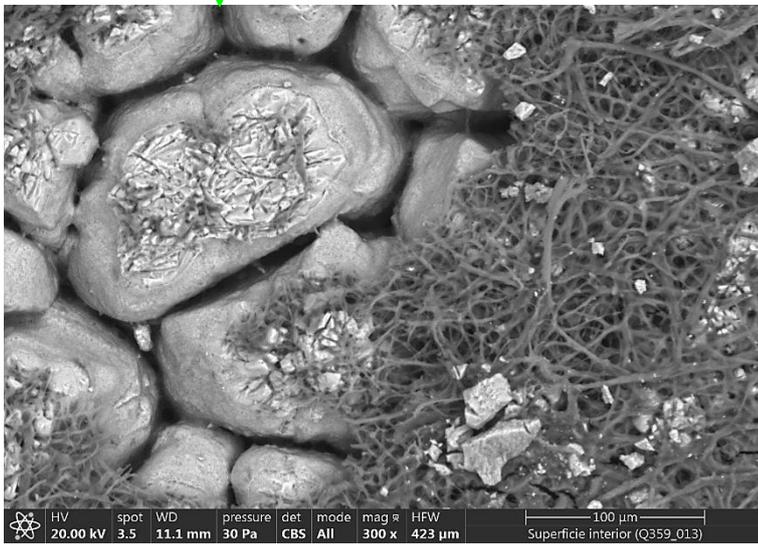
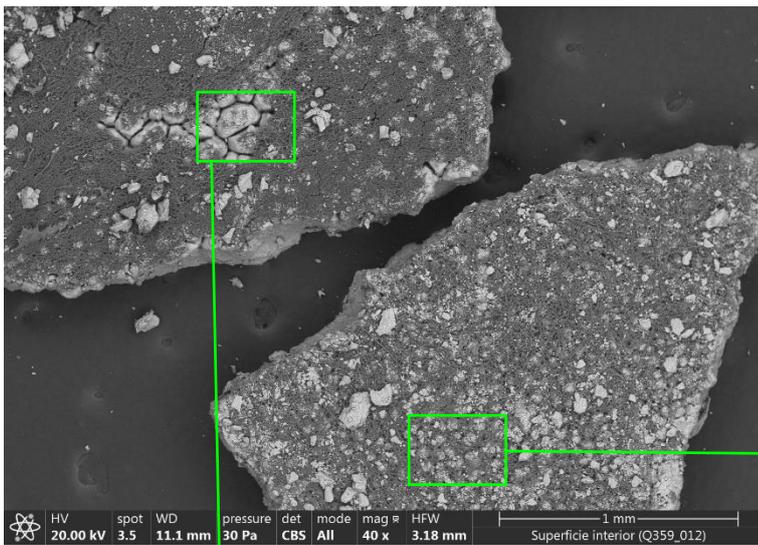


Figura 4. Micrografía MEB de la superficie interna de la cáscara de huevo.

Posteriormente, se tomaron imágenes, con el microscopio estereoscópico, de 20 fragmentos de cáscara de huevo (Figura 5). Posteriormente se observaron y analizaron, en superficie, empleando la señal de electrones retrodispersados de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB). De su estudio por MEB-EDX se obtuvieron los siguientes resultados (ordenados en función de su contenido de membrana):

- El fragmento 12 (Figura 6) es el único que contiene una fracción importante de membrana.
- Los fragmentos 3, 10, 14 y 19 son similares al 8 (Figura 7).
- Los fragmentos 2, 20, 5, 6, 9 y 16 son similares al 13 (Figura 8).
- Los fragmentos 4, 15, 17 y 18 son similares al 1 (Figura 9).
- Los fragmentos 7 (Figura 10) y 11 son los de menor proporción de membrana.



Figura 5. Aspecto de los fragmentos de cáscara seleccionados, vistos con el microscopio estereoscópico.

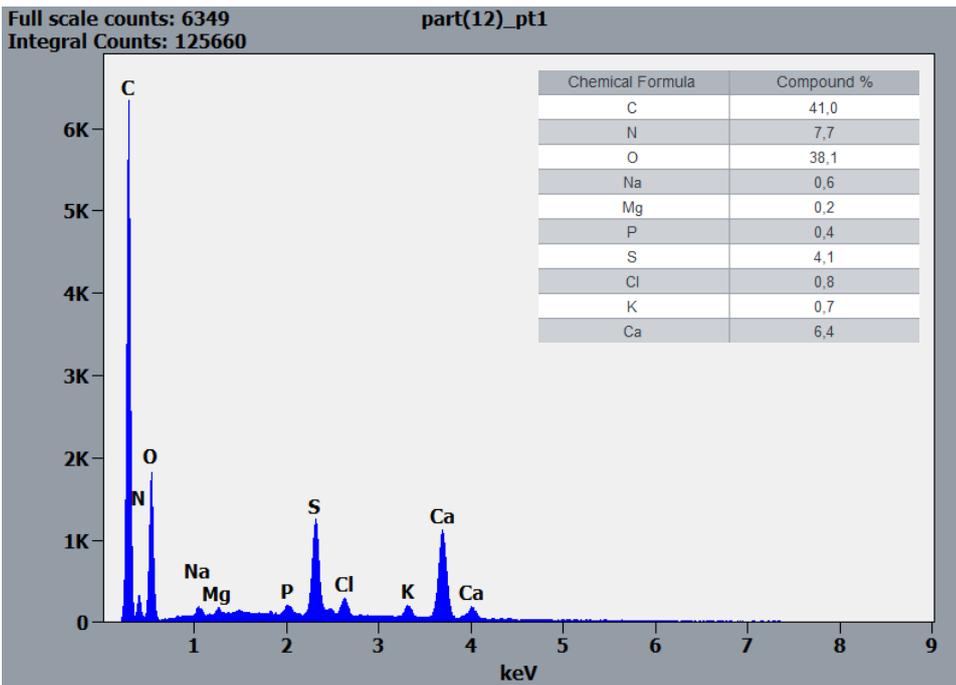
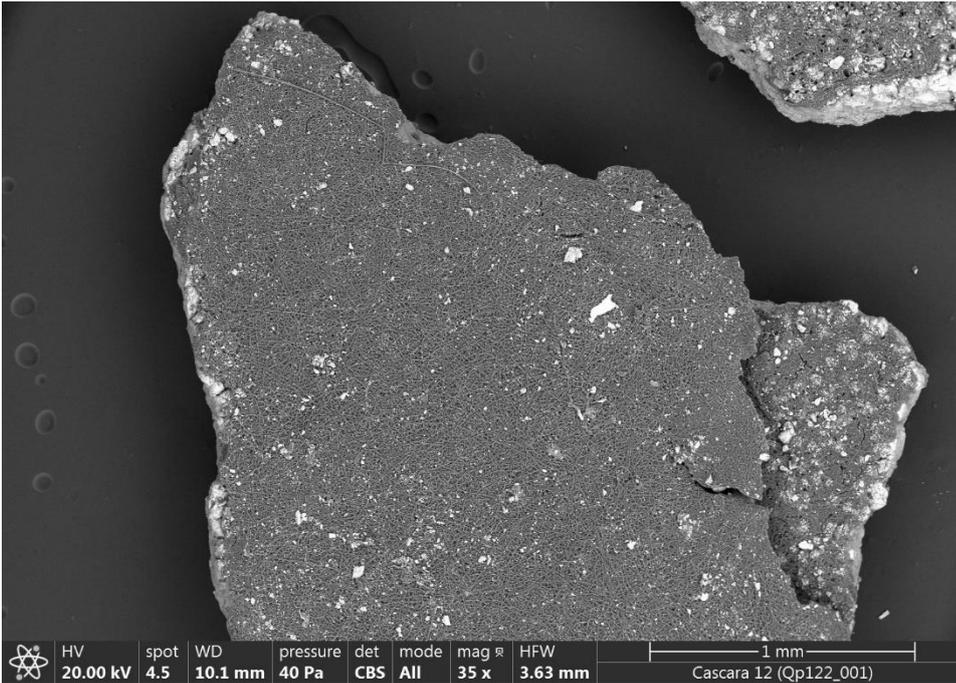


Figura 6. Micrografía MEB y análisis EDX global (%peso) del fragmento 12 identificado en la Figura 5.

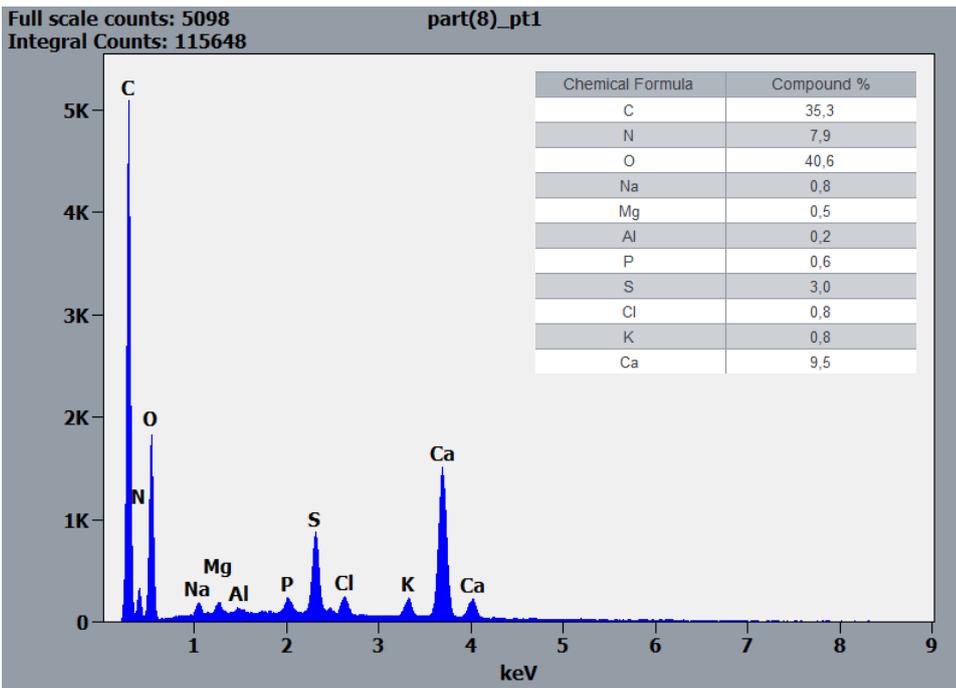
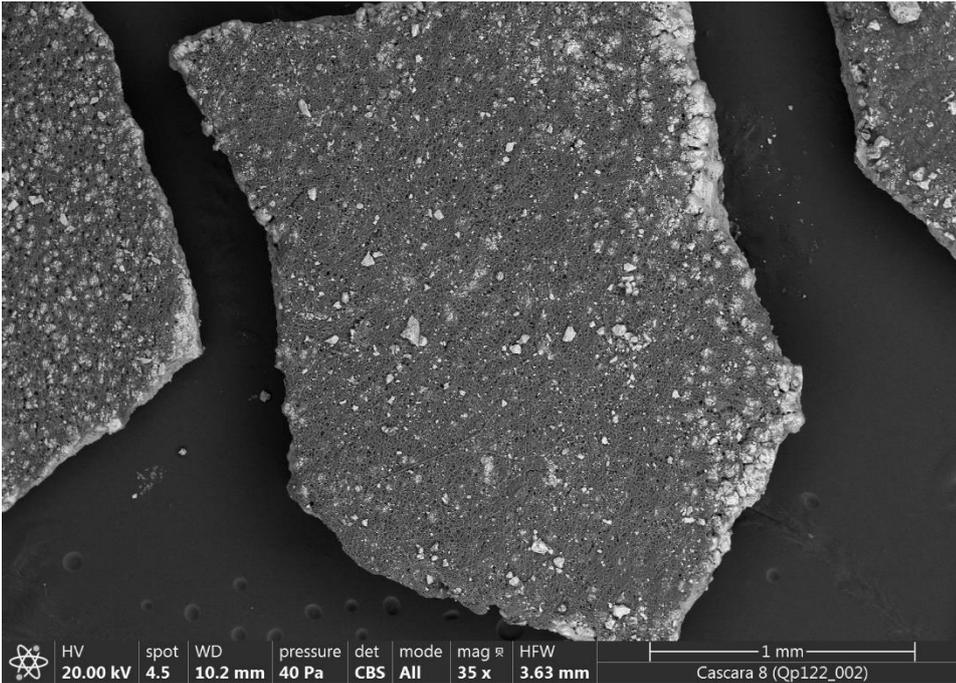


Figura 7. Micrografía MEB y análisis EDX global (%peso) del fragmento 8 identificado en la Figura 5.

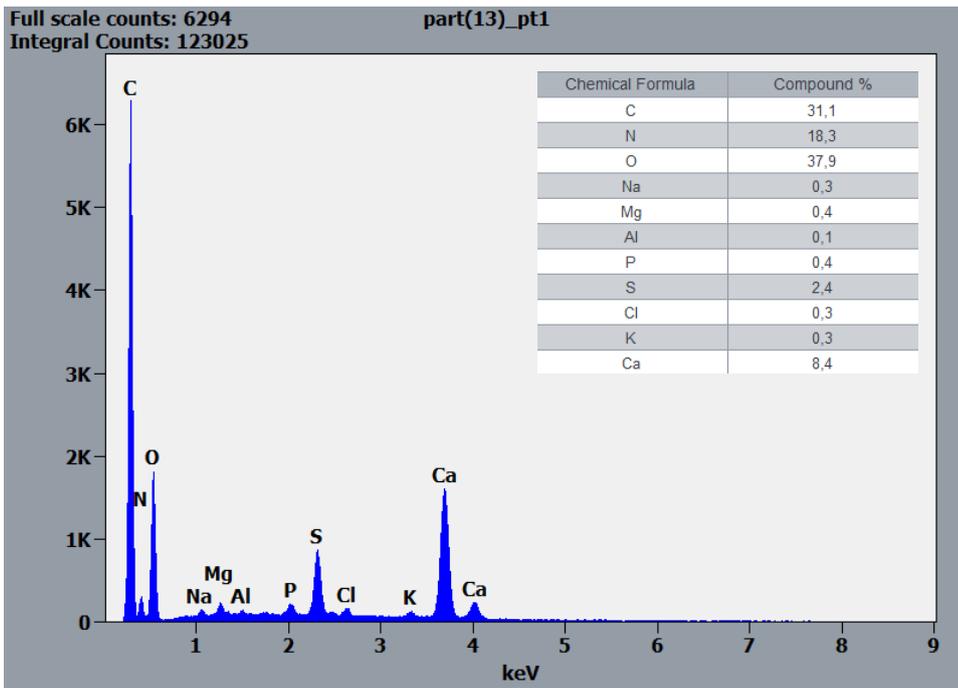
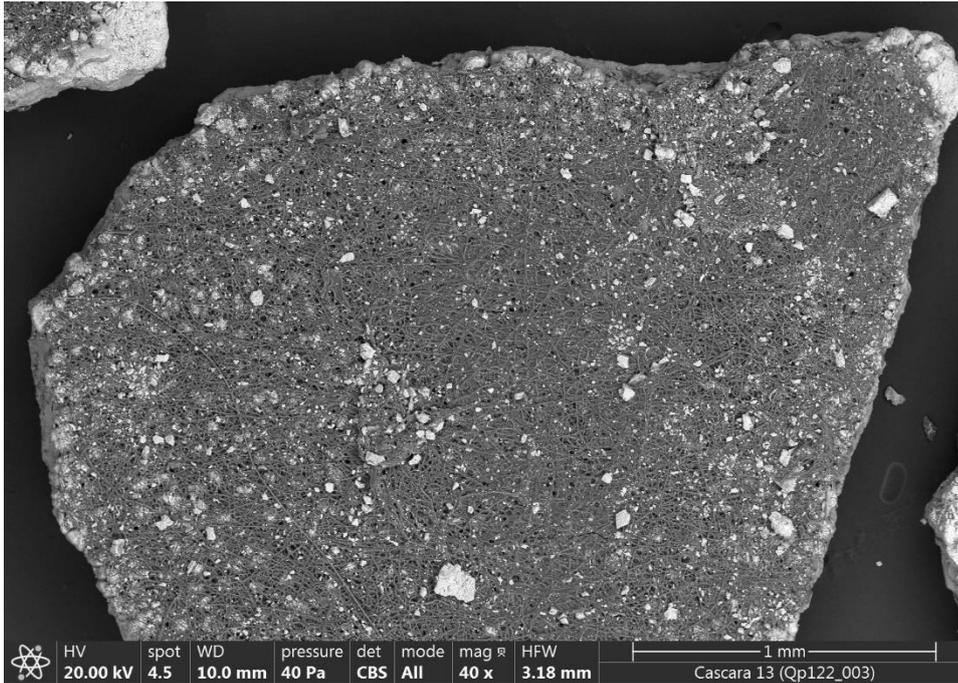


Figura 8. Micrografía MEB y análisis EDX global (%peso) del fragmento 13 identificado en la Figura 5.

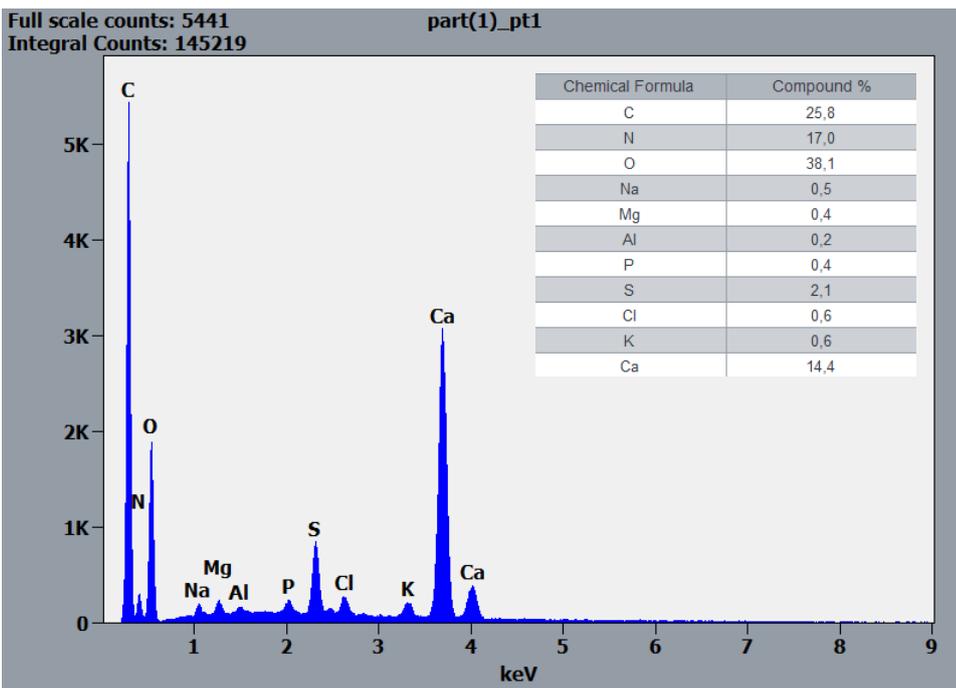
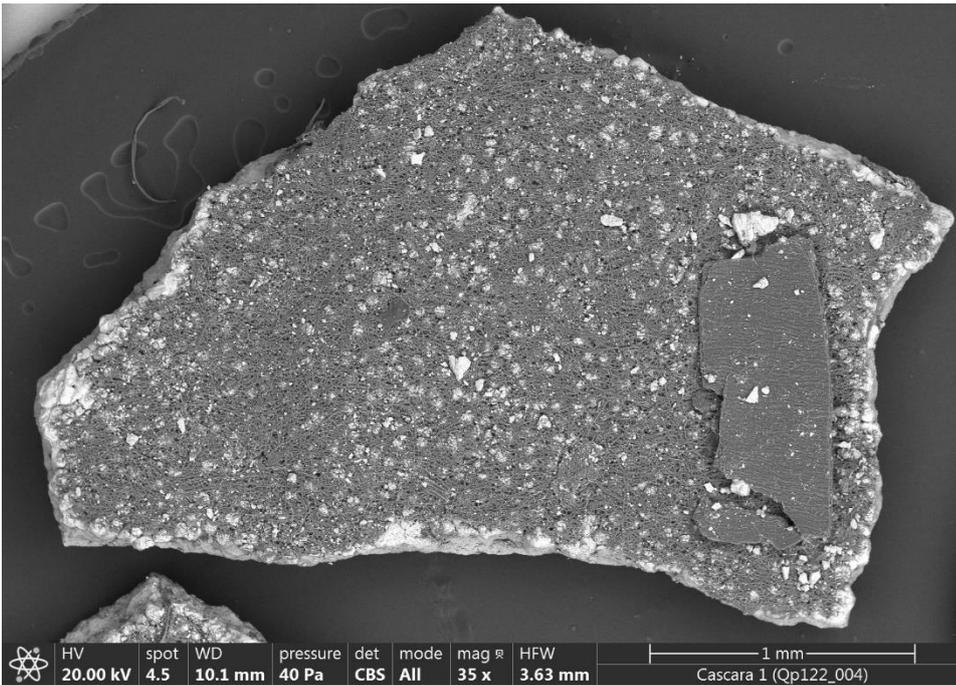


Figura 9. Micrografía MEB y análisis EDX global (%peso) del fragmento 1 identificado en la Figura 5.

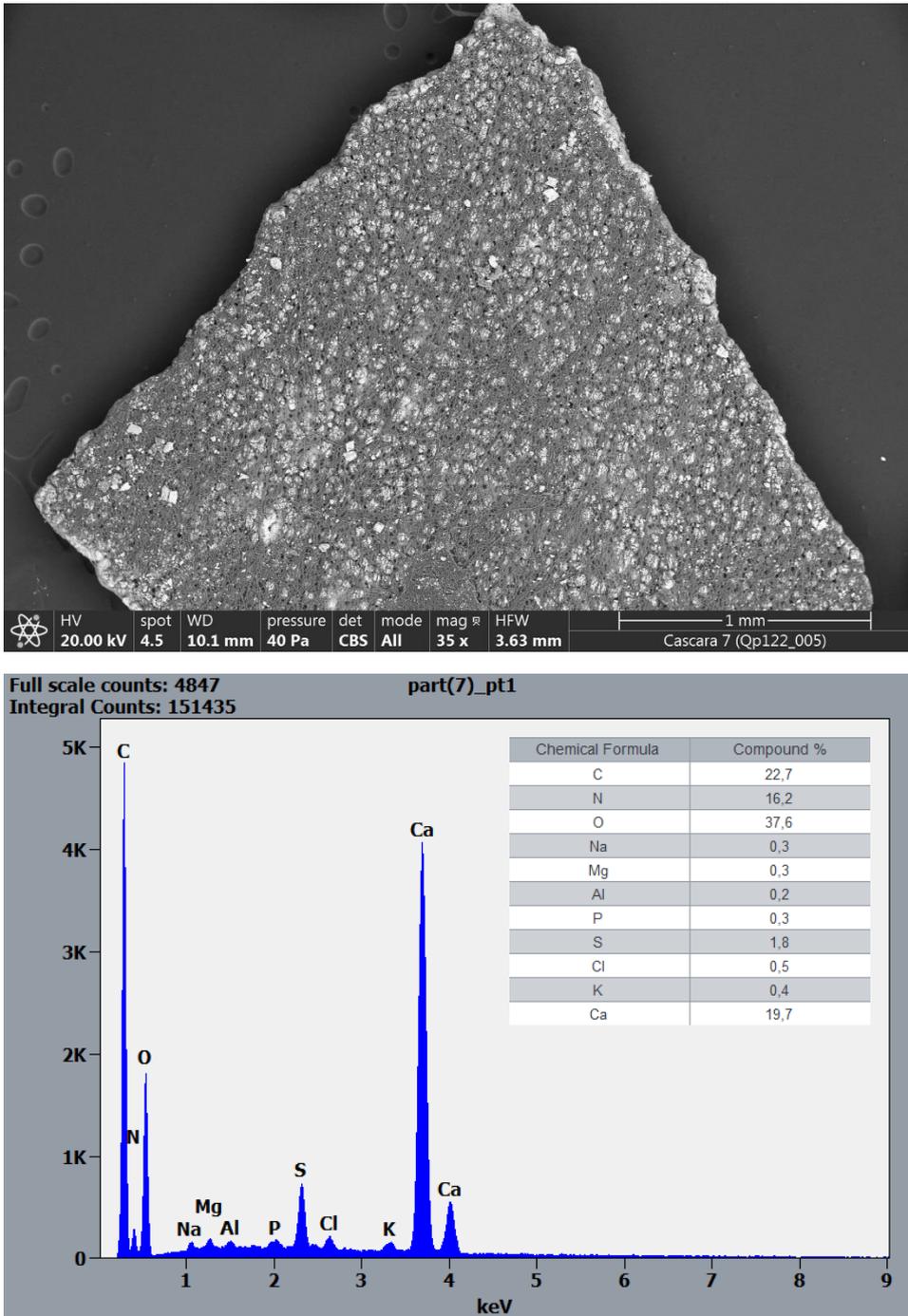


Figura 10. Micrografía MEB y análisis EDX global (%peso) del fragmento 7 identificado en la Figura 5.

Puede concluirse por tanto, que el prototipo construido está funcionando correctamente ya que la cantidad de partículas que todavía contienen una proporción significativa de membrana es muy pequeña.

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en la caracterización del bio-carbonato resultante del tratamiento en el prototipo industrial permiten concluir lo siguiente:

- ✓ La muestra tiene como fase mayoritaria, CaCO_3 , en un porcentaje del 94% y como fases minoritarias, MgCO_3 y $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 1,3 y 0,7% respectivamente, lo cual está de acuerdo con la bibliografía consultada para la preparación de este proyecto y con el análisis microestructural. A partir de estos porcentajes puede establecerse que la fracción orgánica remanente es del 4%.
- ✓ De estas tres fases inorgánicas únicamente se ha podido determinar mediante DRX la mayoritaria (calcita) debido a que las otras dos están en porcentajes excesivamente bajos para esta técnica analítica.
- ✓ A partir del dato de C total del bio-carbonato, descontando el C asociado a los carbonatos de calcio y magnesio, obtenemos un contenido de C orgánico del 1,1%. Este C orgánico es el que puede provocar problemas de corazón negro en los azulejos fabricados con el bio-carbonato. Debe indicarse, no obstante, que este contenido, una vez introducido el bio-carbonato en la composición cerámica en un porcentaje máximo del 15%, únicamente incrementará el contenido de C orgánico de la composición en un 0,16%. Este incremento no se considera elevado, máxime si se tiene en cuenta que no se pretende la sustitución total del carbonato mineral por el bio-carbonato, por lo que el aumento de C orgánico en la composición será inferior.
- ✓ El comportamiento térmico del bio-carbonato es el esperable a partir de su composición química, siendo las principales reacciones la de combustión de la materia orgánica y la de descomposición de los carbonatos.
- ✓ La muestra de bio-carbonato cálcico procedente del prototipo ha proporcionado resultados muy similares en todos los ensayos, siendo especialmente relevante el hecho de que de 20 fragmentos observados en el microscopio, únicamente en uno de ellos quedaba una proporción de membrana significativa. Esto indica que la fracción orgánica remanente se encuentra mayoritariamente en el interior de la estructura inorgánica.
- ✓ Esto permite concluir que el prototipo desarrollado está funcionando de forma totalmente satisfactoria en cuanto a la eficaz separación de la membrana.