

Caracterización química, mineralógica y térmica de boratos naturales y sintéticos

M. F. GAZULLA, M.P. GÓMEZ, M. ORDUÑA, G. SILVA

Instituto de Tecnología Cerámica. Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas. Universitat Jaume I. 12006 Castellón. España.

En este trabajo se ha establecido una metodología para caracterizar boratos naturales y sintéticos utilizados como materia prima en la industria cerámica, ya que no se ha encontrado en la bibliografía información detallada al respecto. Se han analizado cuatro boratos naturales, tres colemanitas de diferente riqueza y una ulexita, así como dos boratos sintéticos, un ácido bórico y un bórax pentahidratado. Las técnicas analíticas utilizadas para la caracterización han sido: espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX), espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), potenciometría, difracción de rayos X (DRX), termogravimetría (TG) y análisis térmico diferencial (ATD). En la caracterización química se han analizado los elementos Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Sr, As y S mediante FRX y los elementos B y F se han analizado por varios métodos y se han comparado los resultados obtenidos. En la caracterización mineralógica, se han determinado los minerales de boro y otros minerales presentes que acompañan a éstos y se ha estimado su concentración mediante un análisis racional. Los minerales de boro encontrados han sido: colemanita y ulexita, y además se han identificado: calcita, dolomita, cuarzo, celestina y oropimente. En la caracterización térmica se estudiaron las pérdidas de peso y las transformaciones térmicas características de las muestras objeto de estudio, cuando eran sometidas a un ciclo de calentamiento controlado.

Palabras clave: Caracterización, colemanita, ulexita, boratos sintéticos, espectrometría FRX, espectrometría ICP-OES, DRX, análisis térmico, ATD, TG

Chemical, mineralogical and thermal characterisation of natural and synthetic borates

The present study establishes a methodology for characterising natural and synthetic borates used as raw materials in the ceramic industry, since detailed information on this subject is unavailable in the literature. Four natural borates, three colemanites of different richness and one ulexite, were analysed in addition to two synthetic borates, a boric acid and a borax pentahydrate. The following analytical techniques were used for the characterisation: X-ray fluorescence (XRF) spectrometry, inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-OES), potentiometry, X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), and differential thermal analysis (DTA). In the chemical characterisation, the elements Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Ti, Sr, As and S were analysed by XRF, B by ICP-AES and potentiometry and F by potentiometry ISE and XRF. In the mineralogical characterisation, the boron minerals and the accessory minerals were determined and their concentration was estimated by rational analysis. The boron minerals found were colemanite, ulexite, boric acid and borax pentahydrate and the accessory minerals were calcite, dolomite, quartz, celestine and orpiment. In the thermal characterisation, the samples were subjected to a controlled heating cycle and the thermal weight losses and characteristic transformations of the samples were studied.

Keywords: Characterization, colemanite, ulexite, synthetic borates, XRF Spectrometry, ICP-OES Spectrometry, Thermal Analysis, XRD, DTA, TG.

1 INTRODUCCIÓN

El boro es uno de los elementos menos abundantes de la Tierra (vigésimo séptimo en abundancia) y raramente se encuentra en concentraciones lo suficientemente altas para considerar una mena de interés económico [1].

El origen de los yacimientos de boro es de dos tipos: sedimentario y metamórfico, siendo los yacimientos de origen sedimentario los de mayor interés económico. En la tabla I se detallan los principales minerales de boro.

Dependiendo del origen de los boratos pueden ir acompañados de otros minerales tales como cuarzo, silicatos, minerales arcillosos, carbonatos o minerales de estroncio (celestina) o arsénico (oropimente y rejalgar).

TABLA 1. CLASIFICACIÓN DE LOS PRINCIPALES MINERALES DE BORO ENCONTRADOS EN LA NATURALEZA.

	Boratos de yacimientos sedimentarios Boron (EEUU), Kirka (Turquía), Tincalayu (Perú), Death Valley (EEUU), Argentina y Liaoning (China)		Boratos de yacimientos metamórficos Rusia
	Formados por evaporación de aguas de lagos	Formados por enfriamiento de aguas termales	
Primarios	Bórax: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Ulexita: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Ulexita: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Danburita: $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ Datolita: $2\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Secundarios	Kernita: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Ulexita: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ Colemanita: $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Szaibelyite: $2\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Proberfita: $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Colemanita: $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Turmalina: $(\text{Na},\text{O},\text{CaO}) \cdot 3(\text{Mg},\text{Fe},\text{AlLi})_2 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2 \cdot (\text{OH},\text{F})$

Para la producción de boratos sintéticos se parte de bórax natural o bien de bórax o ácido bórico procedente del tratamiento de otros minerales de boro.

Los boratos se utilizan principalmente en la obtención de acabados finales vítreos en vidrios y vidriados cerámicos. Además, entre otros usos, se utilizan en la fabricación de detergentes y estabilizantes de enzimas, así como en el campo de la agricultura, o en la fabricación de fundentes metalúrgicos y de retardantes de la combustión [2].

El uso de los boratos en la industria del vidrio se extiende desde la fabricación de fibra de vidrio hasta la obtención de vidrio borosilicato. En la industria cerámica se utilizan para la fabricación de vidriados para pavimento y revestimiento cerámico.

Debido a su baja temperatura de fusión y a sus propiedades fundentes, los boratos se incluyen en las formulaciones de fritas cerámicas para controlar las propiedades de fusión. El óxido de boro (B_2O_3), que es un formador de red, contribuye a formar la estructura del vidrio de los vidriados, reduce la viscosidad, y por ello, ayuda a controlar las propiedades finales del vidriado.

Entre los boratos comerciales más utilizados en la formulación de fritas cerámicas se encuentran: los boratos naturales: las colemanitas ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) y las ulexitas ($Na_2O \cdot 2CaO \cdot 5B_2O_3 \cdot 16H_2O$) y los boratos sintéticos: el ácido bórico (H_3BO_3) y el bórax pentahidrato ($Na_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$).

La elección de un borato como materia prima en la fabricación de vidriados cerámicos depende de diversos factores:

- la composición del vidriado requerida y la tolerancia a otros óxidos distintos del B_2O_3 que contienen los boratos (Na_2O , CaO , MgO , etc.);
- la tolerancia a las impurezas (Fe, S, F, etc.) [3]; y,
- la reactividad del borato en la composición del vidriado.

La constancia en la composición de las materias primas es muy importante en la producción de fritas y esmaltes cerámicos porque pequeñas variaciones de la composición pueden afectar a las propiedades finales de los vidriados cerámicos.

En la bibliografía no se han encontrado estudios detallados de composición química, mineralógica y térmica de los boratos más ampliamente utilizados en el sector cerámico, a excepción de un estudio donde se trata el análisis de colemanitas mediante espectrometría óptica de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) [4].

Así mismo, se han encontrado diversos trabajos [5-15] relacionados con el análisis de boro en otras matrices, donde se detallan las técnicas y métodos más adecuados, cómo eliminar el efecto de memoria o cómo realizar la extracción de boro [16-19].

Por lo tanto, debido a la importancia que posee la utilización de boratos como materia prima en la fabricación de fritas y esmaltes cerámicos, y a la escasez de información publicada respecto a la caracterización química, mineralógica y comportamiento térmico de estos materiales, se ha planteado el estudio de la caracterización de los boratos más ampliamente utilizados: boratos naturales (colemanitas y ulexita) y boratos sintéticos (H_3BO_3 y bórax pentahidrato).

Para llevar a cabo dicho estudio se eligieron cuatro boratos naturales de Turquía: tres colemanitas (tipo I, II y III) y una ulexita, y dos sintéticos: un ácido bórico y un bórax pentahidrato. Para la caracterización química en cada material se definieron los elementos a analizar y las técnicas para llevar a cabo las determinaciones, así como la preparación de la mues-

tra más adecuada en cada caso. Los métodos desarrollados se validaron con materiales de referencia y se compararon los resultados obtenidos para cada elemento por los diversos métodos. En la caracterización mineralógica y térmica, se validaron las técnicas y se realizó la caracterización tanto de los boratos naturales como sintéticos.

Este trabajo se ha presentado al XLIII Congreso de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Técnicas analíticas y equipos

2.1.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Los elementos a analizar en los boratos naturales son: B, Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na, K, Ti, As, Sr, F y S; y en los sintéticos: Na y B, ya que el resto de elementos se encuentran en concentraciones muy bajas.

La determinación de boro se llevó a cabo mediante tres métodos: ICP-OES, valoración potenciométrica y FRX, la determinación de flúor se llevó a cabo mediante dos métodos: potenciometría y FRX y el resto de elementos se determinaron por FRX. En el caso de la determinación de boro y de flúor, se comparan los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas utilizadas.

El equipo de ICP-OES utilizado fue un espectrómetro de la firma LEEMAN LABS INC. modelo "Direct Reading Echele".

La determinación de boro mediante valoración potenciométrica se realizó con un valorador automático de la firma METHROM que consta de un automuestreador modelo 730 y una micropipeta para dosificar el NaOH modelo Titrino SM 702.

El espectrómetro de FRX utilizado fue de la firma PHILIPS modelo PW 2400 con tubo de Rh, provisto de un automuestreador PW 2540 VTC Sample Changer.

La determinación potenciométrica de flúor, así como el ajuste del pH en las muestras se realizó con un pHmetro/ionómetro modelo 692 de la firma METROHM provisto de un electrodo selectivo de flúor y un electrodo de pH.

2.1.2 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

La identificación de fases cristalinas se realizó por difracción de rayos X de la muestra en polvo utilizando un equipo de difracción de rayos X de la firma PHILIPS con tubo de Cu, modelo PW 1830.

Además de la identificación de las fases cristalinas, se ha realizado un análisis racional a partir del análisis químico y mineralógico.

2.1.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

La determinación de la pérdida por calcinación (ppc) de las muestras y la identificación de los procesos térmicos experimentados por la muestras en el proceso de calentamiento se llevaron a cabo utilizando una termobalanza modelo TGA/SDTA 851E/160 de la firma METTLER TOLEDO.

2.2 Metodología

2.2.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

2.2.1.1 Preparación de la muestra

Antes de proceder a la caracterización química de las muestras, se secaron a 45°C durante 24 horas. A temperaturas superiores en algunos boratos, como las ulexitas, se puede producir la pérdida de agua de constitución.

2.2.1.1.1 Para la medida potenciométrica y mediante ICP-OES de boro

Para la determinación de boro tanto potenciométrica como mediante ICP-OES, se llevó a cabo una extracción del boro en medio ácido HCl al 10%, llevando la muestra a ebullición durante 10 minutos.

2.2.1.1.2 Para la medida potenciométrica de flúor

Para la medida potenciométrica de flúor se fundió la muestra a 900°C con Na₂CO₃ en un horno mufla de laboratorio. El fundido se disolvió con H₂O caliente, se filtró, se ajustó el pH y se aforó.

2.2.1.1.3 Para la medida por FRX

Para el análisis de boro y flúor se prepararon pastillas ya que, para el caso del boro, no se han encontrado fundentes para preparar perlas, exentos de boro que dieran buenos resultados; en el caso del flúor, éste es muy volátil y se pierde a la temperatura a la que se lleva a cabo el ensayo, además de ser un elemento muy ligero y en muy baja concentración y su límite de detección aumentaría mucho si se sometiera a dilución.

Las pastillas de las muestras se prepararon sin utilizar ningún ligante, ya que las muestras de boratos, por sus características, compactan bien.

Para el análisis del resto de los elementos se prepararon perlas de la muestra en relación muestra:fundente, 1:10. El fundente utilizado fue una mezcla 50:50 (LiBO₂: Li₂B₄O₇) y como antiadherente se utilizaron 0.25 mL de una disolución de 250 g·L⁻¹ de LiBr. La mezcla se fundió en un crisol de Pt/Au en una perladora automática de la firma PHILIPS modelo PERL X'3 a una temperatura máxima de 1100°C.

2.2.1.2 Medida de las muestras

2.2.1.2.1 Determinación de boro mediante potencimetría

Este método se basa en la valoración potenciométrica de boro en forma de ácido bórico en disolución. La disolución resultante de la extracción de boro se valora de forma manual o automática con una solución normalizada de NaOH [15] la cual se validó valorándola frente a una disolución del patrón SRM 84j (Ftalato ácido de potasio).

2.2.1.2.2 Determinación de boro mediante ICP-OES

Previamente a la medida del boro por ICP-OES se realizó un estudio de las variables que podían influir en la medida y proceder a su optimización. Dichas variables fueron:

- tiempo de limpieza entre dos medidas consecutivas,
- reactivos utilizados en el agua de lavado entre dos muestras, que fueron NH₃ y manitol.
- concentración de calcio y de sodio en los patrones de calibración y validación.

Optimizando las dos primeras variables se pretendía eliminar el efecto de memoria [5, 19] y la tercera variable permitió estudiar el efecto matriz causado por el calcio y el sodio sobre la medida de boro [4, 9].

La línea analítica usada para la medida del boro por ICP-OES fue la de 208.959 nm.

Para eliminar el efecto de memoria se realizaron las medidas de boro en una muestra de ácido bórico modificando el tiempo de limpieza entre dos medidas consecutivas, así como la disolución de lavado. En la tabla II se detallan los experimentos realizados.

TABLA 2: EXPERIMENTOS REALIZADOS PARA ELIMINAR EL EFECTO MEMORIA EN LA MEDIDA DE BORO POR ICP-OES.

Ensayo	Tiempo (s)	Disolución de limpieza
1	10	Agua destilada
2	30	
3	60	
4	10	0.25% Manitol + NH ₃ 0.1M
5	30	
6	60	
7	10	0.5% Manitol + NH ₃ 0.2M
8	30	
9	60	

Además, se estudió el efecto matriz causado por el calcio y por el sodio. Para ello se prepararon tres curvas de calibrado con una matriz similar a las muestras analizadas: una que contenía únicamente boro y otras dos que además de boro contenían una 200 mg·L⁻¹ de Ca y la otra 50 mg·L⁻¹ de Na. Con ellas se analizaron dos boratos naturales con una concentración de boro conocida: una colemanita (Colemanita A) y una ulexita (Ulexita A) y el material de referencia SRM 1835 Borate Ore.

2.2.1.2.3 Determinación de flúor mediante potencimetría con electrodo selectivo

Para la medida potenciométrica del flúor, se ajustó el pH de las disoluciones procedentes de la extracción de flúor entre 5 y 6 y se añadió un complejante (citrato) de los iones Fe, Al y Ti, para eliminar la interferencia de estos elementos en el análisis del flúor.

La medida se realizó directamente sobre la disolución, preparando una curva de calibrado a partir de NaF y validando la medida con materiales de referencia: Serpentine UB-N, Granite BR y Granite GS-N.

2.2.1.2.4 Medida mediante FRX

Para la medida de las muestras se prepararon curvas de calibración para cada uno de los elementos analizados; y, seguidamente, y con el fin de comprobar la exactitud de las medidas se procedió a la medida de materiales de referencia.

En las tablas III y IV se muestran los intervalos de concentración para los calibrados en forma de perlas y de pastillas respectivamente de cada uno de los elementos analizados por FRX.

TABLA 3: INTERVALOS DE CONCENTRACIÓN PARA CADA ELEMENTO ANALIZADO MEDIANTE FRX EN LA PREPARACIÓN DE LA MUESTRA EN FORMA DE PERLAS

Elemento	Intervalo de concentración (%)
Si	6-20
Al	0.5-2
Fe	0.2-1.2
Ca	21-30
Mg	0.8-3.5
Na	0-7.5
K	0-1.5
Ti	0-0.2
Sr	0.5-2
As	0-0.8
S	0-0.5

TABLA 4: INTERVALOS DE CONCENTRACIÓN PARA CADA ELEMENTO ANALIZADO MEDIANTE FRX EN LA PREPARACIÓN DE LA MUESTRA EN FORMA DE PASTILLAS

Elemento	Intervalo de concentración (%)
B	37-47
F	0-0.15

Para la preparación de las curvas de calibrado para la medida por FRX en la preparación de muestra en forma de perlas, así como para la validación de las mismas se han utilizado los siguientes materiales de referencia: SRM Borate Ore 1835, BCS-CRM 313/1 Silica sand, BCS-CRM 1762 Dolomite, BCS-CRM 376 Potassium feldspar, BCS-CRM 393 Limestone, Euronorm-CRM 682-1 Iron Ore, Euronorm-ZRM 777/1 Silica sand, BCS-CRM 782-1 Dolomite, LiBO_2 , As_2S_3 , As_2O_3 , SrCO_3 , Na_2CO_3 y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, los cuales se mezclaron convenientemente para obtener la composición deseada.

La calibración y validación para el caso de preparación de la muestra en forma de pastillas se realizó mediante la medida de los elementos (B, F) por métodos de referencia, en muestras semejantes a las que se iban a analizar, para eliminar los efectos de la estructura mineralógica. Dichos métodos fueron, valoración potenciométrica para el caso del boro y potenciometría con electrodo selectivo para el caso del flúor.

2.2.2 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA

2.2.2.1 Preparación de las muestras

Para proceder a la medida de la muestra, ésta ha de ser un polvo fino, perfectamente homogénea y de un tamaño de partícula inferior a 15 μm . Por ello, las muestras se sometieron a un proceso de molidura en un molino de anillos de carburo de wolframio.

Se utilizaron portamuestras circulares y el montaje de la muestra se realizó por retrocarga y mediante la técnica de polvo al azar para evitar orientaciones preferentes.

2.2.2.2 Medida de las muestras

La medida de las muestras se llevó a cabo mediante DRX, con un tubo de Cu, siendo la tensión y la corriente del generador utilizadas: 40kV y 30mA.

2.2.2.3 Análisis racional

El análisis racional se efectuó a partir de las fases cristalinas mayoritarias identificadas mediante DRX, asignando a

dichas fases, los porcentajes de óxidos obtenidos mediante los análisis químicos y realizando con ellos los cálculos correspondientes.

2.2.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

2.2.3.1 Preparación de la muestra

Las muestras previamente secas a 45°C se pesaron en un crisol de Pt/Rh de 150 μL de capacidad con una precisión de 0.1 mg. Debido a las características especiales de este tipo de materiales que tienen tendencia a crepitar, la cantidad máxima que pudo someterse a ensayo fue de 15 mg de muestra.

2.2.3.2 Medida de las muestras

La medida de las muestras se llevó a cabo a una temperatura máxima 1205°C y la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min en una atmósfera dinámica de aire (40 ml/min).

La calibración para el ATD se realizó con una serie de metales de pureza superior al 99.9% y de temperatura de fusión conocida (In, Al y Au).

La medida de la ppc se validó analizando el patrón certificado SRM Borate Ore 1835 (NIST), y la del ATD con el material de referencia RM 8759 y RM 8760 (NIST-ICTA).

3 RESULTADOS

3.1 Caracterización química

3.1.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE BORO

3.1.1.1 Optimización de las medidas por ICP-OES

En la tabla V se muestran los resultados y las incertidumbres [20] obtenidos en el estudio de la eliminación del efecto de memoria para el análisis de boro por ICP-OES. De estos resultados se puede concluir que las condiciones idóneas para eliminar dicho efecto, son las correspondientes al ensayo 8 (Tabla 2), ya que aunque en el ensayo 9 se obtienen los mismos resultados, el tiempo de limpieza es menor en el ensayo 8.

TABLA 5: RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ESTUDIO DE LA ELIMINACIÓN DEL EFECTO DE MEMORIA PARA EL ANÁLISIS DE BORO POR ICP-OES PARA EL ÁCIDO BÓRICO PATRÓN

Patrón	% B ₂ O ₃ teórico	% B ₂ O ₃ experimental								
		Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5	Ensayo 6	Ensayo 7	Ensayo 8	Ensayo 9
H ₃ BO ₃ (Merck)	56.2	60±3	59±3	58±2	57.6±1.2	57.0±1.2	57.6±1.1	56.9±0.9	56.30±0.15	56.20±0.15

En la tabla VI se muestran los resultados del estudio de la eliminación del efecto matriz. Si se comparan los resultados obtenidos para el patrón Borate Ore 1835 y para la colemanita A y la ulexita A medidos con las diferentes curvas de calibrado, no se observan diferencias significativas entre ellos, además existe una buena concordancia entre los valores experimentales y los teóricos. Por lo tanto, a diferencia de lo que se indica en la bibliografía [20], no se observa ningún efecto matriz debido al calcio o al sodio presente en las muestras en las condiciones en las que se han realizado las medidas.

TABLA 6: CONCENTRACIÓN DE B_2O_3 (%) MEDIDA POR ICP-OES, CONSIDERANDO EL EFECTO MATRIZ CAUSADO POR LA ELEVADA CONCENTRACIÓN DE CA Y NA PRESENTE EN LOS PATRONES.

Calibrado	% B_2O_3 conocido			% B_2O_3 obtenido		
	SRM 1835	Colem. A	Ulexita A	SRM 1835	Colem. A	Ulexita A
Curva B				18.8±0.2	42.1±0.2	38.2±0.2
Curva B + Ca	18.739±0.115	42.00±0.15	38.30±0.15	18.7±0.2	41.9±0.2	38.4±0.2
Curva B + Na				18.8±0.2	41.9±0.2	38.3±0.2

3.1.1.2 Comparación de los resultados obtenidos en el análisis de boro mediante FRX, ICP-OES y potenciometría

En la tabla VII se muestran los resultados obtenidos para la medida del boro en los materiales de referencia por FRX, por ICP-OES y por potenciometría. El boro no ha sido posible analizarlo mediante FRX en el H_3BO_3 de Merck, en el patrón 1835 Borate Ore ni en los boratos sintéticos porque no se dispone de patrones para la construcción del calibrado semejantes en cuanto a composición química y mineralógica, y los resultados obtenidos en las curvas de que se disponía para los boratos naturales eran incongruentes.

TABLA 7: CONCENTRACIÓN DE B_2O_3 (%) OBTENIDA EN LOS MATERIALES DE REFERENCIA MEDIDO MEDIANTE FRX, ICP-OES Y POTENCIOMETRÍA.

Patrón	% B_2O_3 certificado	Técnica analítica	% B_2O_3 experimental
H_3BO_3 (Merck)	56.2	FRX	-
		ICP-OES	56.2±0.3
		Potenciometría	56.22±0.15
SRM 1835 Borate Ore	18.739 ± 0.115	FRX	-
		ICP-OES	18.8±0.2
		Potenciometría	18.74±0.15

Al comparar los resultados obtenidos mediante ICP-OES y potenciometría para los materiales de referencia estudiados, no se observan diferencias significativas, siendo la incertidumbre ligeramente inferior en el método potenciométrico.

En la tabla VIII se muestran los resultados obtenidos para la determinación de boro en las muestras mediante las diferentes técnicas utilizadas. En los boratos naturales los resultados obtenidos para las colemanitas por FRX son buenos, con una incertidumbre semejante a la estimada para los otros métodos (ICP-OES y potenciometría) siendo el método potenciométrico el que presenta una incertidumbre menor. Sin embargo, para la ulexita se obtiene un valor mucho más alto que el que se ha determinado mediante ICP-OES y potenciometría. Esto es debido a que el calibrado preparado para la medida del boro está hecho con colemanitas, que presentan una composición mineralógica diferente a la de las ulexitas.

TABLA 8: CONCENTRACIÓN DE B_2O_3 (%) OBTENIDA EN LOS BORATOS SINTÉTICOS Y NATURALES MEDIDO MEDIANTE FRX, ICP-OES Y POTENCIOMETRÍA.

Boratos sintéticos	Ácido bórico	% B_2O_3		
		FRX	ICP-OES	Potenciometría
		-	56.2 ± 0.2	56.30 ± 0.33
Boratos naturales	Bórax pentahidrato	-	49.2 ± 0.2	49.30 ± 0.15
	Colemanita tipo I	46.7 ± 0.3	46.8 ± 0.2	46.60 ± 0.15
	Colemanita tipo II	43.6 ± 0.3	43.4 ± 0.2	43.45 ± 0.15
	Colemanita tipo III	38.64 ± 0.15	38.6 ± 0.2	38.55 ± 0.15
	Ulexita	[38.9]	37.0 ± 0.2	37.00 ± 0.15

3.1.2 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE FLÚOR MEDIANTE FRX Y POTENCIOMETRÍA

Los resultados obtenidos en la medida del flúor en los materiales de referencia se muestran en la tabla IX, donde se observa que coinciden con los valores certificados tanto por el método potenciométrico como por FRX por lo que ambos métodos son válidos, aunque la incertidumbre del método potenciométrico es muy inferior a la del método por FRX.

TABLA IX: CONCENTRACIÓN DE FLÚOR OBTENIDA PARA LOS MATERIALES DE REFERENCIA ANALIZADOS

	% F certificado	% F potenciometría	% F FRX
SerpentineUB-N	0.0095	0.010±0.005	0.010±0.008
Granite BR	0.1000	0.095±0.004	0.100±0.009
Granite GS-N	0.1050	0.101±0.004	0.110±0.009

Los resultados obtenidos en la medida de flúor en los boratos naturales se muestran en la tabla X donde se observa que se obtienen los mismos resultados por el método potenciométrico que por FRX, aunque debido a que la incertidumbre de medida es superior por FRX, cuando se determinan concentraciones de flúor muy bajas mediante este método, como ocurre en el caso de la colemanita tipo I, el valor hallado coincide con su incertidumbre, entonces el método de FRX no sería adecuado.

TABLA 10: CONCENTRACIÓN DE FLÚOR OBTENIDA PARA LOS BORATOS NATURALES ANALIZADOS

	% F potenciometría	% F FRX
Colemanita tipo I	0.007 ± 0.002	0.008 ± 0.008
Colemanita tipo II	0.024 ± 0.002	0.028 ± 0.008
Colemanita tipo III	0.121 ± 0.005	0.110 ± 0.009
Ulexita	0.030 ± 0.003	0.027 ± 0.008

3.1.3 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DE Si, Al, Ca, Mg, Fe, Na, K, Ti, As, Sr y S por FRX

En primer lugar se llevó a cabo el análisis del material de referencia Borate Ore 1835 (NIST). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla XI.

TABLA 11: RESULTADOS DEL ANÁLISIS DEL SRM 1835 BORATE ORE MEDIANTE FRX PREPARANDO LA MUESTRA EN FORMA DE PERLAS

Elemento	BorateOre 1835	
	Valor cert.	Valor exp.
SiO_2	18.408	18.6±0.3
Al_2O_3	3.474	3.5±0.1
Fe_2O_3	1.141	1.15±0.03
CaO	21.622	21.6±0.2
MgO	3.411	3.42±0.06
Na_2O	3.484	3.51±0.07
K_2O	1.261	1.26±0.05
TiO_2	0.1332	0.15±0.02
S	0.5908	0.57±0.04

Debido a que no existen materiales de referencia certificados de colemanitas y ulexitas, para comprobar la validez de los resultados obtenidos se prepararon patrones sintéticos a partir de mezclas de patrones certificados, de forma que la composición química de estos patrones sintéticos fuera lo

más similar posible a las muestras a analizar. En la tabla XII se muestran los resultados obtenidos.

TABLA 12: RESULTADOS OBTENIDOS EN EL ANÁLISIS DE LOS PATRONES SINTÉTICOS MEDIANTE FRX

Elemento	Patrón sintético 1 (Colemanita tipo I)		Patrón sintético 2 (Colemanita tipo II)		Patrón sintético 3 (Colemanita tipo III)		Patrón sintético 4 (Ulexita)	
	Valor cert.	Valor exp.	Valor cert.	Valor exp.	Valor cert.	Valor exp.	Valor cert.	Valor exp.
SiO ₂	3.325	3.31±0.05	10.603	10.7±0.2	3.476	3.50±0.06	6.041	6.05±0.10
Al ₂ O ₃	0.058	0.06±0.02	0.708	0.70±0.10	0.092	0.10±0.10	0.099	0.10±0.10
Fe ₂ O ₃	0.038	0.04±0.01	0.528	0.53±0.04	0.068	0.07±0.01	0.083	0.08±0.02
CaO	25.561	25.60±0.10	21.684	21.60±0.10	28.995	29.20±0.10	21.803	21.90±0.10
MgO	0.924	0.92±0.04	3.173	3.18±0.05	1.763	1.75±0.05	2.311	2.33±0.06
Na ₂ O	0.007	0.01±0.01	0.104	0.11±0.02	0.739	0.75±0.05	7.750	7.72±0.08
K ₂ O	0.010	0.01±0.01	0.399	0.41±0.05	0.017	0.02±0.01	0.019	0.02±0.01
TiO ₂	0.005	0.01±0.01	0.005	0.01±0.01	0.019	0.02±0.01	0.031	0.03±0.01
As ₂ O ₃	-	-	0.733	0.71±0.07	1.033	1.04±0.05	-	-
SrO	0.7205	0.07±0.01	1.644	1.65±0.03	0.933	0.92±0.02	1.727	1.73±0.03
S	0.003	<0.005±0.005	0.029	0.030±0.05	0.504	0.51±0.01	-	-

De los valores obtenidos para el análisis del patrón 1835 Borate Ore, así como los patrones sintéticos, mediante FRX, se puede decir que para todos los elementos analizados se obtienen valores coincidentes con baja incertidumbre, indicando que el método es adecuado para la caracterización, tanto de ulexitas como de colemánitas.

De los resultados obtenidos para el análisis por FRX de colemánitas y ulexitas los cuales se muestran en la tabla XIII, se puede decir que se han obtenido valores de incertidumbre bajos para todos los elementos, tanto mayoritarios como minoritarios, indicando una buena adecuación del método a las muestras ensayadas.

TABLA 13: RESULTADOS OBTENIDOS PARA LA MEDIDA POR FRX DE LAS COLEMANITAS Y LA ULEXITA OBJETO DE ESTUDIO

Elemento	Colemanita tipo I	Colemanita tipo II	Colemanita tipo III	Ulexita
SiO ₂	2.96 ±0.04	3.00±0.05	8.6±0.1	5.65±0.05
Al ₂ O ₃	0.50±0.04	<0.03±0.03	1.2±0.1	0.21±0.03
Fe ₂ O ₃	0.24±0.02	0.04±0.01	0.45±0.03	0.04±0.01
CaO	25.80±0.10	26.90±0.10	22.4±0.1	16.30±0.10
MgO	0.83±0.03	1.49±0.04	2.38±0.05	1.88±0.05
Na ₂ O	0.11±0.01	0.01±0.01	0.78±0.04	6.00±0.10
K ₂ O	0.12±0.02	<0.01±0.01	0.60±0.03	0.01±0.01
TiO ₂	0.02±0.01	<0.01±0.01	0.01±0.01	<0.01±0.01
As ₂ O ₃	<0.02±0.02	<0.02±0.02	0.45±0.05	<0.02±0.02
SrO	0.71±0.02	0.95±0.03	1.27±0.04	1.00±0.03
S	0.090±0.008	0.148±0.010	0.52±0.03	-

Cabe señalar que tanto en las colemánitas como en la ulexita se han encontrado además de los elementos propios del mineral puro, boro, sodio y calcio, otros elementos en proporciones variables dependiendo de la pureza del mineral, las impurezas más significativas halladas han sido: Si, Fe, Mg, As, Sr y S.

3.2 Caracterización térmica

En las tablas XIV y XV se muestran los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico de cada una de las muestras. En los boratos sintéticos estudiados la pérdida de agua de cristalización se produce entre 25-500°C, lo cual coincide con los valores teóricos. La temperatura máxima de calcinación, para expresar la ppc, para el ácido bórico y el bórax pentahidrato ha sido 500°C ya que a temperaturas superiores se empieza a perder boro.

En el caso de los boratos naturales la pérdida de agua de constitución depende de la mineralogía de éstos. Así pues, en el caso de la ulexita la pérdida se produce a temperaturas inferiores a 350°C, mientras que en las colemánitas, dicha pérdida tiene lugar entre 300 y 500°C. Por otra parte, la presencia de impurezas de carbonatos en este tipo de boratos genera pérdidas de peso en el intervalo de temperaturas entre 600 y 900°C.

En todos los casos, a partir de 1025°C se aprecia una pérdida significativa de peso debido a la pérdida de volátiles entre los cuales se incluye el boro, ya que a estas temperaturas los boratos ya han fundido. Para evitar la pérdida de boro en el caso de los boratos naturales, la temperatura máxima de calcinación, para expresar la ppc, ha sido 875°C.

En lo que respecta a los procesos térmicos que sufren los boratos, son de tres tipos: deshidrataciones, cristalizaciones y fusiones [21, 22]. Para la identificación de algunos procesos térmicos se realizaron ensayos de difracción para la identificación de especies cristalizadas. En las tablas XVI y XVII se muestran los resultados del análisis térmico diferencial.

Los boratos sintéticos poseen un número bajo de procesos térmicos ya que suelen estar compuestos de una única fase cristalina. Así se observa que el ácido bórico (tabla XVI) sufre un marcado proceso endotérmico entre 100 y 150°C correspondiente a su deshidratación y fusión. El bórax, además de un proceso endotérmico de deshidratación en torno a los 100°C, sufre una transformación vítrea alrededor de los 400°C, seguida de una reorganización estructural en torno a los 550°C. A continuación, se produce la fusión alrededor de 730°C. El que este compuesto presente un pico de fusión muy agudo confirma la pureza y cristalinidad del compuesto estudiado.

En el caso de los boratos naturales se observa un mayor número de procesos térmicos debido a la complejidad estructural y mineralógica de éstos (tabla XVII). La temperatura a la que tiene lugar la deshidratación indica el mineral de boro mayoritario presente, así para la ulexita ésta se produce entre 45 y 150°C, y para las colemánitas entre 350 y 400°C transformándose después de la deshidratación en CaB₆O₁₀.

Otro proceso térmico común en los boratos naturales es la recristalización, que se observa en marcados procesos exotérmicos en torno a los 700°C. Las colemánitas recristalizan transformándose en CaB₂O₄, mientras que las ulexitas recristalizan en CaB₂O₄ y NaB₃O₅.

La temperatura de fusión para los boratos sódicos se da alrededor de los 875°C y para los cálcicos a temperaturas superiores a 1050°C.

Los procesos exotérmicos que se producen a temperaturas inferiores a los 400°C (como ocurre en el caso de la colemánita tipo III), pueden deberse de la combustión de materia orgánica o de la oxidación de sulfuros.

TABLA 14: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS BORATOS SINTÉTICOS ANALIZADOS

Muestra	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdidas por calcinación ΔP(%)	Termogravimetría
Ácido Bórico ppc ($T_{máx}^{a}$ 500°C) 43.9±0.1%	45-500 500-1200	43.9 1.87	
Bórax pentahidratado ppc ($T_{máx}^{a}$ 500°C) 30.7±0.1%	25-500 500-875 875-1200	30.7 0.54 6.40	

3.3 Análisis mineralógico

La caracterización mineralógica para este tipo de materiales es muy compleja debido al elevado número de reflexiones de las fases colemanita y ulexita (especialmente de la ulexita) y a la gran cantidad de otros minerales que poseen. Para una correcta identificación de las muestras ha sido necesaria la ayuda de otras técnicas tales como FRX y ATD-TG, sobre todo para la identificación de minerales que se encuentran en muy baja proporción como los sulfatos y sulfuros. En la tabla XVIII se indican las fases cristalinas identificadas de cada una de las muestras.

Como fases mayoritarias en las colemanitas se han identificado en los tres tipos I, II y III: colemanita, calcita y dolomita, y además en las colemanitas tipo I y II se ha identificado cuarzo, en las colemanitas tipo II y III se ha identificado celestina y en la tipo III, oropimente y dolomita. En la ulexita además de la estructura de la ulexita se han identificado colemanita y calcita.

Además se encontraron otros minerales minoritarios tales

como: $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, en la muestra colemanita tipo I; boratos dobles de calcio y magnesio en la colemanita tipo II; arcillas montmorilloníticas y otros boratos como la howlita o calciborita en la colemanita tipo III y boratos tales como la inyoita, la meyerhoferita o la hidroboracita en la ulexita.

En los boratos sintéticos se ha identificado una única fase, ya que están exentos de impurezas o éstas se encuentran en muy baja proporción.

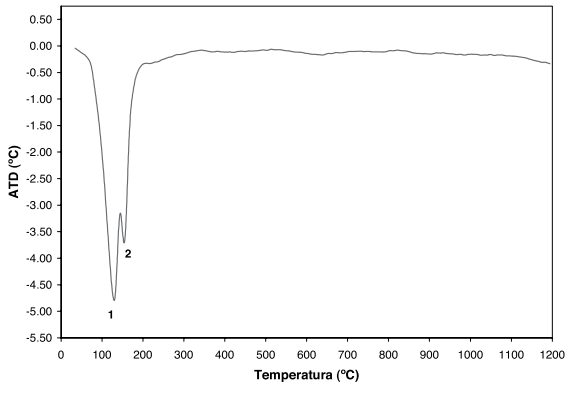
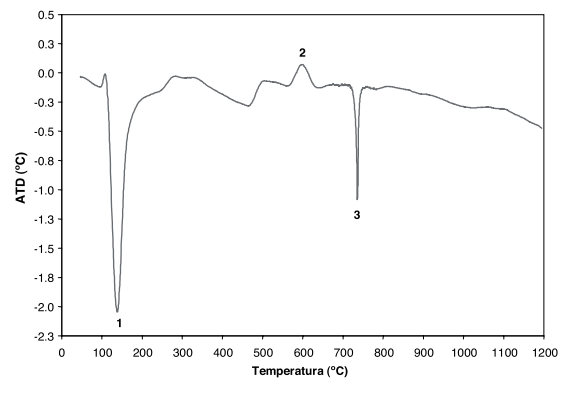
En el análisis racional de los boratos naturales se observa que la colemanita que presenta un mayor contenido en dicho mineral es la de tipo I, y obviamente, presenta menos impurezas y en menor proporción.

El porcentaje de colemanita asignado en el análisis racional a cada una de ellas corresponde a la suma de todas las estructuras de boro, siendo la estructura mayoritaria la de dicho mineral.

TABLA15: ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LOS BORATOS NATURALES ANALIZADOS.

Muestra ppc (T ^a _{máx})	Intervalo de temperatura (°C)	Pérdidas por calcinación ΔP(%)	Termogravimetría
Colemanita tipo I ppc (T ^a _{máx} 875°C) 22.1±0.1%	45-110	0.47	
	110-250	0.14	
	250-600	20.5	
	600-875	1.03	
	875-1200	0.79	
Colemanita tipo II ppc (T ^a _{máx} 875°C) 23.8±0.1%	45-110	0.44	
	110-250	0.76	
	250-600	19.6	
	600-875	2.99	
	875-1200	1.74	
Colemanita tipo III ppc (T ^a _{máx} 875°C) 22.7±0.1%	45-110	0.56	
	110-250	0.60	
	250-600	17.9	
	600-875	3.62	
	875-1200	2.19	
Ulexita ppc (T ^a _{máx} 875°C) 31.8±0.1%	45-110	3.61	
	110-250	18.28	
	250-600	6.82	
	600-875	3.10	
	875-1200	1.23	

TABLA 16: RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL PARA LOS BORATOS SINTÉTICOS

Muestra	Origen	Termograma
Ácido Bórico	1.(T=130°C) Fusión del ácido bórico 2.(T=155°C) Descomposición del ácido bórico en B ₂ O ₃ y H ₂ O	 <p>The thermogram for Boric acid shows two distinct endothermic peaks. The first peak, labeled '1', occurs at 130°C with a depth of approximately -4.5°C. The second peak, labeled '2', occurs at 155°C with a depth of approximately -3.5°C. The baseline is relatively flat from 200°C to 1200°C.</p>
Bórax pentahidratado	1.(T=136°C). Pérdida de agua de constitución. 2.(T=560°C) Reorganización estructural. 3.(T=733°C) Fusión	 <p>The thermogram for Pentahydrated borax shows three endothermic peaks. The first peak, labeled '1', is at 136°C (depth ~-2.0°C). The second peak, labeled '2', is at 560°C (depth ~-0.2°C). The third peak, labeled '3', is at 733°C (depth ~-0.8°C). The baseline shows some fluctuations between 200°C and 700°C.</p>

4 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

Para la determinación de boro mediante ICP-OES se debe establecer el tiempo y las disoluciones de lavado para eliminar el efecto de memoria. De esta forma se obtienen buenos resultados siendo este método más rápido que la valoración potenciométrica, aunque los valores de incertidumbre son ligeramente superiores debido al tratamiento al que debe ser sometida la muestra para su análisis.

En cuanto a la determinación de boro mediante FRX no se puede analizar en forma de perlas porque no se dispone de un fundente adecuado exento de boro. Sin embargo, si se prepara la muestra en forma de pastillas con una granulometría controlada, resulta el método más rápido y reproducible. Aunque para la preparación de los calibrados se debe disponer de patrones semejantes a las muestras a analizar en cuanto a composición química y mineralógica para obtener resultados fiables.

El método potenciométrico para la determinación de flúor tiene una incertidumbre muy inferior al método por FRX, aunque se puede usar también este método cuando la concentración de flúor en la muestra no sea inferior a 80 ppm que es la incertidumbre mínima hallada.

En la determinación de flúor mediante FRX, la muestra se debe preparar en forma de pastillas ya que el flúor es un

elemento volátil a la temperatura de preparación de las perlas, por lo que no es posible preparar la muestra por fusión.

La determinación del resto de elementos que componen los boratos se puede realizar mediante FRX preparando la muestra en forma de perlas. Esto permite preparar los patrones de calibración y de validación mezclando materiales de referencia y los valores de incertidumbre hallados tanto para los elementos mayoritarios como minoritarios son muy bajos. Entre las impurezas encontradas en los boratos naturales cabe destacar: Si, Al, Mg, Fe, Sr, S, As y F.

En el análisis mineralógico de los boratos sintéticos se observa una única fase cristalina, mientras que los boratos naturales presentan como fases mayoritarias: colemanita y ulexita, y diversos minerales asociados: carbonatos (calcita y dolomita), arcillas de tipo montmorillonítico y derivados azufrados del estroncio y el arsénico.

En el análisis térmico diferencial de los boratos naturales (colemanitas y ulexita) se observa inicialmente una pérdida de agua de humedad, después una deshidratación, a continuación aparece la descomposición de los carbonatos, luego cristalización de las especies CaB₂O₄ y NaBO₃ y finalmente la fusión de los boratos.

La pérdida por calcinación para los boratos naturales se realizará entre 45 y 875°C (intervalo recomendado por el NIST) y para los boratos sintéticos entre 45°C y 500°C.

TABLA 17: RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL PARA LOS BORATOS NATURALES

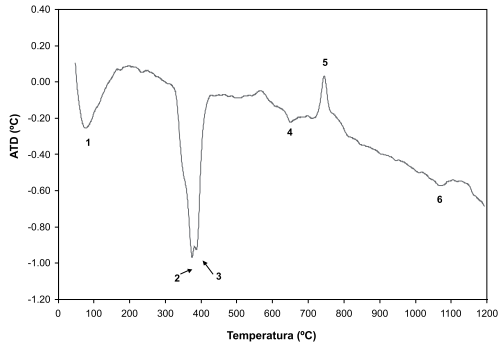
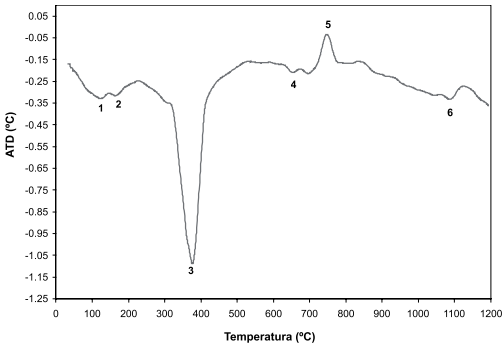
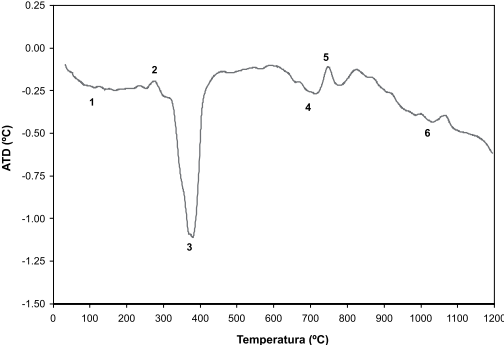
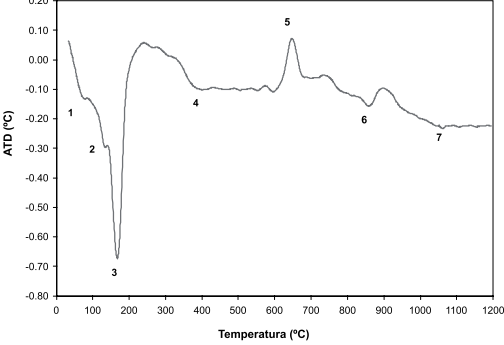
Muestra	Origen	Termograma
Colemanita tipo I	1.(T ^a =80°C) Pérdida de agua ligada 2-3 (T=378°C, 391°C) Deshidratación de la colemánita que se transforma en CaB ₆ O ₁₀ 4-(T ^a =656°C) Descomposición de carbonatos 5.(T= 747°C) Cristalización de la especie (CaB ₂ O ₄) 6.(T ^a = 1074°C) Fusión de Boratos	
Colemanita tipo II	1-2.(T=123-168 °C) Pérdida de agua ligada. 3.(T=377°C). Deshidratación de la colemánita que se transforma en CaB ₆ O ₁₀ 4-(T ^a =660°C) Descomposición de carbonatos 4.(T=747°C) Cristalización de la especie (CaB ₂ O ₄) 6 (T=1091°C) Fusión de Boratos	
Colemanita tipo III	1. (T=101°C) Pérdida de agua ligada 2.(T=251°C) Posible oxidación de sulfuros y/o materia orgánica. 3.(T=373°C). Deshidratación de la colemánita que se transforma en CaB ₆ O ₁₀ 4.(T=713°C) Descomposición de carbonatos. 5. (T= 753°C) Cristalización de la especie (CaB ₂ O ₄) 6 (T=1051°C) Fusión de Boratos	
Ulexita	1-2-3.(T=71, 137, 168°C) Deshidratación de la ulexita. 4.(T=387°C) Deshidratación de la colemánita y transformación en CaB ₆ O ₁₀ . 5.(T=653°C) Recristalización de los boratos y se transforma en CaB ₂ O ₄ y NaB ₃ O ₅ 6. (T=873°C) Fusión de NaB ₃ O ₅ 7.(T=1014°C) Fusión de CaB ₂ O ₄ .	

TABLA 18: FASES IDENTIFICADAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X Y ANÁLISIS RACIONAL

Tipo de boratos	Muestra	Fases cristalinas mayoritarias identificadas ⁽¹⁾	Análisis racional	
Boratos naturales	Colemanita tipo I	C = Colemanita ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Ca = Calcita (CaCO_3) D = Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Q = Cuarzo (SiO_2)	Colemanita ⁽²⁾ Calcita Dolomita Cuarzo Otros	92±2 1±0.5 2±1 3±1 2±1
	Colemanita tipo II	C = Colemanita ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Ca = Calcita (CaCO_3) D = Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Q = Cuarzo (SiO_2) Ce = Celestina (SrSO_4)	Colemanita ⁽²⁾ Calcita Dolomita Cuarzo Celestina Otros	85±2 5±1 3±1 4±1 1±1 2±2
	Colemanita tipo III	C = Colemanita ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Ca = Calcita (CaCO_3) D = Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) Ce = Celestina (SrSO_4) O = Oropimente (As_2S_5)	Colemanita ⁽²⁾ Calcita Dolomita Celestina Oropimente Otros ⁽³⁾	77±2 5±1 3±1 2±1 1±0.5 12±2
	Ulexita	Ul = Ulexita ($\text{NaCaB}_5\text{O}_{10}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) C = Colemanita ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Ca = Calcita (CaCO_3) D = Dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	Ulexita Colemanita Calcita Otros ⁽⁴⁾	78±2 6±1 4±1 12±1
Boratos sintéticos	Ácido Bórico	AB = Ácido Bórico (H_3BO_3)		
	Bórax pentahidratado	T = Tincalconita ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)		

(1) En las diferentes muestras se encontraron otros minerales minoritarios tales como: $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_4\cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ y $\text{CaB}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$, en la muestra colemánita tipo I; boratos dobles de calcio de magnesio en la colemánita tipo II; arcillas montmorilloníticas y otros boratos como la howlita o calciborita en la colemánita tipo III y boratos tales como inyoita, la meyerhoferita o la hidrobóracita en la ulexita.

(2) El porcentaje corresponde a la suma de todas las estructuras de boro, siendo la estructura mayoritaria la de colemánita.

(3) Incluye arcillas montmorilloníticas (bentonitas).

(4) Incluye otros boratos cálcicos y magnésicos

BIBLIOGRAFÍA

1. P.W. Harben, M. Kuzvart. «Borates», pp. 59-73 en *A global geology*. Industrial Minerals, Surrey 1997.
2. J.M. Barker, S.J. Lefond. *Borates: Economic geology and production*. Society of Mining Engineers, New York 1985.

3. «Borates and ceramic glazes: I borati nelle fritte ceramiche». *Ceram. World Rev.*, **40** 76-81 (2001)
4. Z. Ilić. «Determination of calcium, boron and impurities in colemánite by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES)». *Chem. Anal.*, **41** 263-268, (1996)
5. M.F. Gazulla, M. Rodríguez, M.J. Cabrera, M.P. Gómez. «Determinación de boro en materiales cerámicos: materias primas borácicas y vidriados cerámicos». *Téc. Cerám.*, **250** 28-36 (1997)
6. R.A. Reed. «Spectrometric method for the determination of boron in glasses, glazes and ceramic colours». *Analyst*, **102** 831-836 (1977)
7. Da-Hai Sun, Ren-Li Ma, C. W. McLeod, Xiao-Ru Wang, A. G. Cox. «Determination of boron in serum, plasma and urine by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS): use of mannitol-ammonia as diluent and for eliminating memory effect». *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** 257-261 (2000)
8. A. Makishima, E. Nakamura, T. Nakano. «Determination of boron in silicate samples by direct aspiration of sample HF solutions into ICPMS». *Anal. Chem.*, **69** 3754-3759 (1997)
9. S. Barth. «Comparison of NTIMS and ICP-OES methods for the determination of boron concentrations in natural fresh and saline waters». *Fresenius J. Anal. Chem.*, **358** 854-855 (1997)
10. A.E. Pillay, J.R. Williams, M.O. El Mardi, S.M. Hassan, A. Al-Hamdi. «Boron determination: A comparison between ICP-AES and $^3\text{He}^-$ activation». *J. Radioanalyt. nuclear chem.*, **254** [2] 315-317 (2002)
11. E. Guadagnino, P. Sundberg. «Evaluation of results from determination of B_2O_3 in glass by in-house methods». *Glass technol.* **43** [4] 142-146 (2002)
12. DIN 51086-1: 1998. Determination of boron trioxide in oxidic materials for ceramics, glass and glazes.
13. C 169-92 (Reapproved 2000). Standard test Methods for chemical analysis of soda-lime and borosilicate glass
14. V. Kozhukharov; G. Stoyanova, D. Danova, S. Atanasov. «Quantitative chemical analysis of borosilicate glasses by the inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy method». *J. Mater. Sci. Lett.*, **11** 1702-1704 (1992)
15. A. Barba, M.F. Gazulla, M.P. Gómez, J.C. Jarque, S. Mestre. «Microwave-assisted digestion of ceramic frits for boron and lithium determination by inductively coupled plasma spectrometry (ICP-OES)». *Glass Sci. Technol.*, **75** [5] 254-258 (2002)
16. A.J. Jeffrey, L.E. McCallum. «Investigation of a hot 0.01M CaCl_2 soil boron extraction procedure followed by ICP-AES analysis». *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **19** [6] 663-673 (1988)
17. C.O. Ingamells, F.F. Pitard. «Boron», pp.426-431 en *Applied Geochemical Analysis*. John Wiley & sons, New York 1986.
18. B.L. Webb, D.H. Hanks, V.D. Jolley. «A pressurized hot water extraction method for boron» *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **33** [1-2] 31-39 (2002)
19. A.S. Al-Ammar, R.K. Gupta, R.M. Barnes. «Elimination of boron memory effect in inductively coupled plasma-mass spectrometry by ammonia gas injection into the spray chamber during analysis». *Spectrochim. acta B*, **55** 629-635 (2000)
20. W. Horwitz. «Uncertainty: A chemist's view». *J. AOAC Int.*, **81** [4] 785-794 (1998)
21. W. Smykatz-Kloss. *Differential Thermal Analysis. Application and results in Mineralogy*. Springer-Verlag, Berlin 1974.
22. T. Hatakeyama, Zhenhai Liu (Eds.). *Handbook of Thermal Analysis*. John Wiley & sons, Chichester 1998.

Recibido: 17-09-03

Aceptado: 16-01-04