

# **APLICACIÓN DE LA TÉCNICA EN LA CARACTERIZACIÓN DE EMISIONES DE AZUFRE DE ARCILLAS Y COMPOSICIONES CERÁMICAS**

**M.P. Gómez-Tena, M.F. Gazulla, C. Machi, E. Zumaquero, R. Caballero**

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC).

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE)

Universitat Jaume I. Castellón. España

## 1. INTRODUCCIÓN

La presencia de azufre en las composiciones cerámicas puede ser una fuente de defectos en el producto final, en especial cuando su descomposición coincide con la temperatura de sellado del esmalte. Cuando la concentración de azufre es baja, existen metodologías de análisis químico que permiten la cuantificación del azufre de una muestra, pero sin embargo, no dan información alguna sobre la tipología del azufre. Esta información, que puede obtenerse mediante la utilización de técnicas tales como la Difracción de Rayos X (DRX), tiene una utilidad limitada en composiciones con porcentajes muy bajos.

## 2. OBJETIVOS

En el presente trabajo se ha utilizado la técnica EGA (Evolved Gas Analysis)[1] [2] con objeto de poder caracterizar los compuestos de azufre en arcillas y composiciones cerámicas. Se pretende determinar los compuestos de azufre presentes y las emisiones asociadas a la presencia de éstos con objeto de conocer aquellas arcillas que puedan dar más problemas en el proceso productivo y/o producto final como consecuencia de su cinética de emisión. Asimismo se ha estudiado la influencia de la velocidad de calentamiento en la emisión de dióxido de azufre.

## 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El equipamiento utilizado para el análisis EGA consta de TG-DSC modelo STA 449C Jupiter de la firma Netzsch acoplado a un espectrómetro de masas cuadru-poloo modelo QMS 403 Aëlos® y un espectrómetro de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) modelo TGA-IR de la firma BRUKER. Los ensayos para estos dos ciclos han sido las siguientes: Ciclo lento "laboratorio": velocidad calentamiento: 10°C/min y Ciclo industrial: velocidad calentamiento: 25°C/min, isoterma de 6 minutos a temperatura máxima. En ambos casos la temperatura máxima de ensayo ha sido de 1150°C y los ensayos se han realizado en atmósfera dinámica de aire con un caudal de 40 ml/min utilizando como gas de protección helio con un caudal de 20 ml/min.



Figura 1. Equipo TG-DSC-QMS-FTIR

La emisión de azufre de las muestras se ha llevado a cabo registrando en el QMS la señal asociada a la relación masa/carga (m/z) del SO<sub>2</sub>, esto es la m/z 64 y se ha verificado la emisión del SO<sub>2</sub> registrando los espectros en el FTIR de las muestras a distintas temperaturas.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Caracterización de las arcillas seleccionadas

Se han seleccionado cuatro muestras con un contenido en azufre similar (en torno a los 1200 ppm de S), dos arcillas de cocción roja (A1 y A2), una arcilla y una composición de cocción blanca (A3 y A4). De las muestras estudiadas, únicamente se han detectado compuestos de azufre (yeso) en las muestras A2 y A4. En la tabla 1 y figura 2 se resumen los resultados obtenidos tras el análisis EGA de las muestras.

Referencia	T <sub>Onset</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)
A-1	701	822, 1150(*)
A-2	967	1121
A-3	390	458
A-4	1008	1077

(\*) A dicha temperatura aún sigue emitiendo.  
Tabla 1. T<sub>Onset</sub> y T<sub>max</sub> de emisión de SO<sub>2</sub> (Ciclo lento).

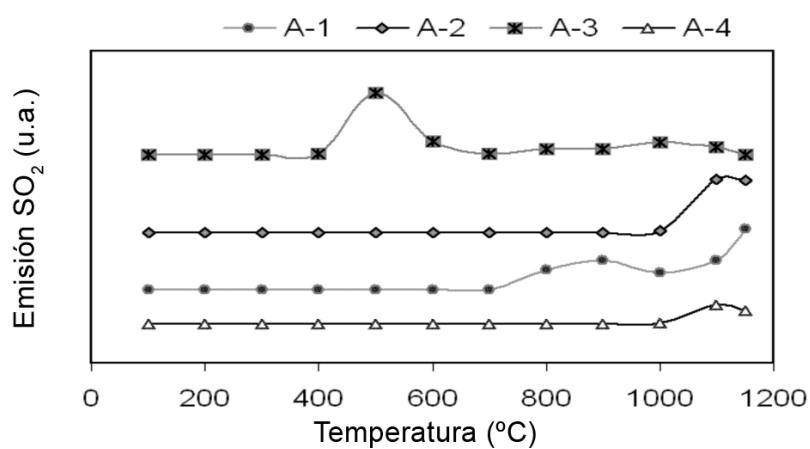


Figura 2. Emisión de SO<sub>2</sub> de las muestras.

A la vista de las emisiones de las distintas muestras y, conociendo las cinéticas de emisión de los distintos sulfuros y sulfatos [3], se tiene que la muestra A-3 presenta sulfuros en su composición (piritas), mientras que las demás muestras tienen sulfatos. De acuerdo con la cinética de emisión, los sulfatos de las muestras

A-2 y A-4 se corresponderían con sulfatos de calcio y/o magnesio, en cambio para la muestra A-1, además de contener este tipo de sulfatos parece tener sulfato de aluminio, de naturaleza más fundente.

#### 4.2. Influencia del ciclo empleado

Al realizar ensayos con ambos ciclos (laboratorio e industrial) se ha podido observar que, en general, el empleo del ciclo industrial produce un retraso en el inicio de las emisiones de los sulfatos [4], no apreciándose diferencias significativas en la emisión de dióxido de azufre procedente de la descomposición de piritas. No obstante, a pesar del retraso, la emisión observada en el ciclo industrial suele ser mayor que en el ciclo de laboratorio y que, esta diferencia, se hace más notable dependiendo de la matriz de la muestra. Probablemente, a velocidades de calentamiento bajas la matriz es capaz de retener el SO<sub>2</sub> desprendido.

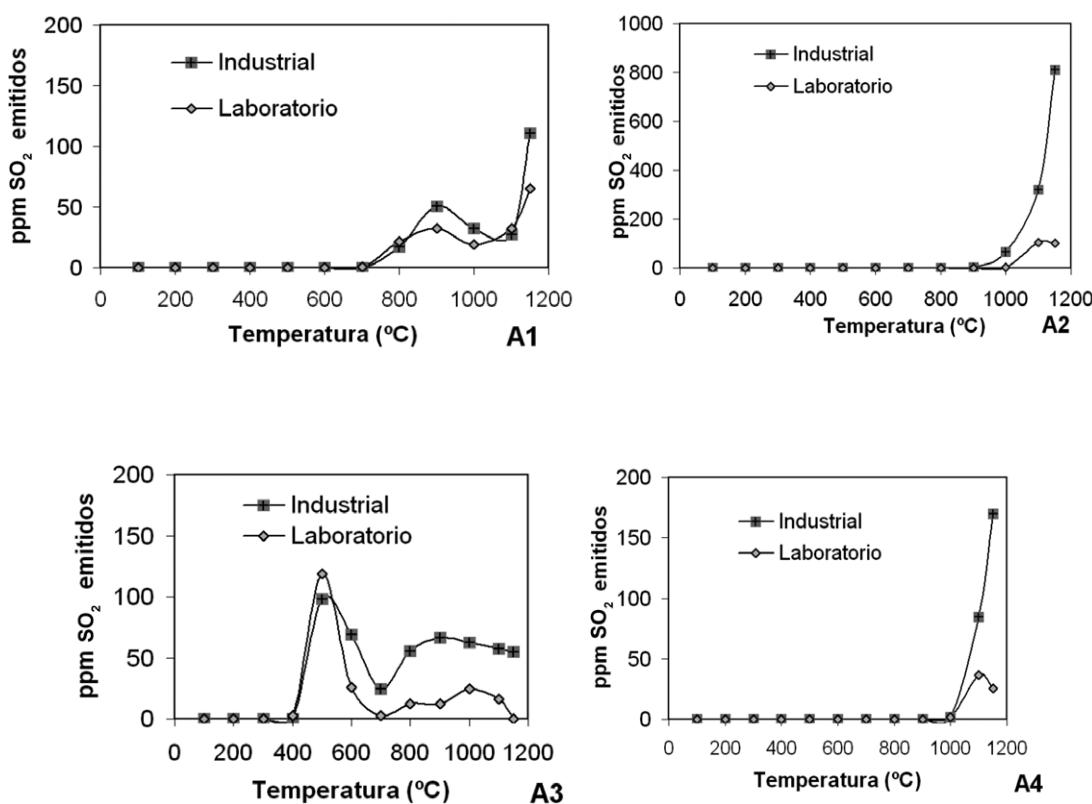


Figura 3.

#### 5. CONCLUSIONES

La técnica EGA resulta muy útil para caracterizar las emisiones de azufre durante un ciclo de cocción y por tanto para la caracterización mineralógica de materias primas arcillosas.

Es posible determinar las materias primas cuya mineralogía provoca la emisión de dióxido de azufre a temperaturas cercanas o posteriores a las que se está produciendo el sellado del esmalte siendo más susceptibles de generar defectos de fabricación.

Los ciclos lentos de ensayo son útiles para la caracterización mineralógica de las muestra, no obstante la posibilidad de simular ciclos industriales permite obtener información acerca de las emisiones industriales a escala de laboratorio.

## AGRADECIMIENTOS

La realización del presente trabajo ha sido apoyado por la Unión Europea a través del Fondo Europeo de Desarrollo Regional y por el IMPIVA (Generalitat Valenciana) IMIDIC/ 2007/103.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] PAULIK, F.; PAULIK, M.; ARNOLD, M.; IINCZEDY, J.; KRISTOF, J.; LANGIER-KUZNIAROWA, A. Simultaneous TG, DTG, DTA and EGA examination of argillaceous rocks. Part 1. *J. Therm. Anal.* 35 1849-1860, 1989.
- [2] PARSONS, A.J.; INGLETHORPE, S.D.J.; MORGAN, D.J.; DUNHAM, A.C. Evolved gas Analysis (EGA) of brick clays. *J. Therm. Anal.* 48 (1), 49-62, 1997.
- [3] GÓMEZ, P.; GARCÍA-TEN, J.; MONFORT, E.; ZUMAQERO, E.; MACHI, C. Study of sulphur compounds in clays by the TGA-EGA technique. 11th International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society-ECERS. Cracovia, Poland 21-25 June 2009.
- [4] GÓMEZ-TENA, M.P.; ZUMAQERO, E.; MACHI, C.; GARCÍA-TEN, J. Application of the EGA (evolved gas analysis) technique in the study of variables that affect SO<sub>2</sub> emissions during the thermal treatment of ceramic compositions for tiles. 9th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis. MEDICTA 2009 Marseille, France 15 - 18 June 2009.