

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **EVALUACIÓN DE LA SUSTITUCIÓN DE YESO MINERAL POR FOSFOYESO EN LA FABRICACIÓN DE CEMENTO NACIONAL**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Julio A. Karem A.  
Para optar al Título  
De Ingeniera Química

Caracas, 2015

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **EVALUACIÓN DE LA SUSTITUCIÓN DE YESO MINERAL POR FOSFOYESO EN LA FABRICACIÓN DE CEMENTO NACIONAL**

TUTOR ACADÉMICO: Dr. Carolina Pfaff (UCV)

TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Arnaldo Millán (IUT-Dr.FRP)

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Julio A. Karem A.  
Para optar al Título  
De Ingeniera Química

Caracas, 2015

Caracas, marzo de 2015

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la bachiller Karem A. Julio A., titulado:

**“EVALUACIÓN DE LA SUSTITUCIÓN DE YESO MINERAL  
POR FOSFOYESO EN LA FABRICACIÓN DE CEMENTO  
NACIONAL”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al título de Ingeniero Químico, y sin que esto signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran **APROBADO**

 Prof. Jaime Hernández Jurado		 Prof. Nelson Camacho Jurado
 Prof. Carolina Pfaff Tutor Académico		 Dr. Arnaldo Millán Tutor Industrial

*Dedicado a mis padres Luis Julio y Betty Abache*

*A mi hijo Diego Julio*

*A mi abuela Nancy Abache*

*Son mi vida*

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme las fuerzas para continuar y las herramientas para alcanzar cada meta y sueño, por siempre acompañarme y llenar mi vida de bendiciones.

A la “Casa que Vence las Sombras”, la ilustre Universidad Central de Venezuela, por permitirme formarme como profesional en la Facultad de Ingeniería, explorar oportunidades y alcanzar una meta.

A mi tutor industrial Dr. Arnaldo Millán, por permitirme desarrollar este trabajo de investigación y por todos los conocimientos y la experiencia impartida.

A mi tutora académica Dr. Carolina Pfaff, por ser mi profesora y enseñarme parte de los conocimientos adquiridos durante la carrera.

Al Ing. Humberto Kum, por todo el apoyo y colaboración, se le estima.

A Xavier y los profesores Pablo, Jesús, Gustavo, Esteban, Lucy, Silvia por ayudarme durante mi permanencia en el IUT.

A los Trabajadores de la Fábrica Nacional de Cementos Yuli, César, Noemi, Pedro, Yelitze, Félix, Julio, Navas, Richard, Humberto, Wolfgang, Luis, Ruiz; quienes colaboraron con toda su ayuda y disposición en el desarrollo de parte de este trabajo.

A mi padre Luis Julio y mi madre Betty Abache; por darme la vida y brindarme su apoyo y amor incondicional, los AMO.

A mi hijo, gracias por ser mi pedacito cielo, la luz de mi vida, la motivación que me ayudó a lograr esta meta y la razón de que cada día lucho por cada sueño.

A mi abuela Nancy mi segunda madre, gracias por orientarme, apoyarme y aconsejarme, eres un ejemplo a seguir te amo.

A mis tías madres, Tania y Jenny, gracias por siempre estar presentes y darme su aliento y apoyo para seguir adelante, las amo.

A mis tías Roraima y Marisela, por preocuparse y apoyarme en este camino de tesis.

A mi China, gracias por compartir mis triunfos y derrotas, eres como una hermana para mí, te quiero.

A mi madrina Josefina, por siempre tener una palabra de aliento y aconsejarme.

A Richard por brindarme su apoyo y ayuda incondicionalmente.

A mis tíos (Enrique, José, Luis, Carlos, Germán, Orlando), mis primas (Irina, Alba, María, Nancy, Yesenia, Yokarlis, Rosmery, keily, Orlin), mis primos (Jenfer, Eduardo, Junior

Antonio), a mi mana Roselis y a mis amigos Wilfredo y Andrés por ayudarme y apoyarme siempre que lo necesite.

A mi amigo y compadre Franklin, gracias por comprenderme y brindarme tu amistad, te quiero.

A mis queridos amigos y colegas Kevin, Hilmar, Anabel, Belén, Neyla, Luis, Kelly, Jorge, gracias por estar en esta parte de mi vida, por permitirme conocerlos y estar ahí en los momentos dichosos y no tan dichosos.

Mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas, que de alguna manera, forman parte importante de este logro tan significativo para mí. Considero que esta tesis es fruto de un gran trabajo en equipo y que todas las personas con las que participé, ayudaron a la culminación y el alcance de todas las metas propuestas.

**Julio A., Karem A.**

## **EVALUACIÓN DE LA SUSTITUCIÓN DE YESO MINERAL POR FOSFOYESO EN LA FABRICACIÓN DE CEMENTO NACIONAL**

**Tutor Académico: Prof. Carolina Pffaf. Tutor Industrial: Dr. Arnaldo Millán.**

**Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.**

**Año 2015, 52 pág.**

**Palabras Claves: Fosfoyeso, Yeso sintético, Yeso químico, Yeso Mineral,  $\beta$ -Hemidrato, Cemento.**

**Resumen.** Dependiendo del origen, el yeso puede ser natural encontrándose en la superficie terrestre y/o artificial, que se logra mediante la aplicación de distintos métodos o como subproducto de distintas industrias. Tal es el caso del fosfoyeso, un pasivo ambiental subproducto de la industria de fertilizantes; el cual, tiene propiedades químicas y físicas similares al yeso natural. En el país, el consumo del yeso mineral se ha incrementado en los últimos años, como resultado del aumento en la producción de cemento, teniendo la necesidad de importar este rubro en su totalidad. Por lo que resulta de gran interés utilizar el fosfoyeso, como aditivo retardante sustituto del yeso mineral en la fabricación de cemento nacional. Para desarrollar esta investigación se realizaron ensayos químicos y físicos al fosfoyeso proveniente de PEQUIVEN, sin beneficiar y luego de someterlo a procesos de lavado; posteriormente, se seleccionaron las muestras cuyo tratamiento resultó más efectivo, con las cuales se produjeron cementos que fueron empleados para la elaboración de morteros y concretos, a estos se les practicaron pruebas de resistencia a la compresión, tiempo de fraguado, entre otras. Mediante análisis químico y DSC/ATG se determinó que el fosfoyeso, está constituido por 79 % de sulfato de calcio dihidratado y 16 % de dióxido de silicio más residuo insoluble. Las muestras con mejor comportamiento fueron las tratadas con optapix PA 138 y jabón líquido. Los tiempos de fraguados en morteros cumplen con lo establecido por la norma COVENIN 3134. Las resistencias a los 14 días de los morteros preparados con las muestras FY EE, YN y M5T cumplen con la norma COVENIN 3134 para los 28 días. Los tiempos de fraguado de los concretos elaborados con cemento preparados con fosfoyeso, no cumplen con las especificaciones de la planta. Las resistencias a los 14 días en los concretos obtenidos a partir de cemento con FY EE ó YN, superan a la del concreto elaborado con el cemento de referencia a los 28 días. Por último, según los resultados obtenidos a nivel de laboratorio, es factible realizar la sustitución parcial de yeso mineral por fosfoyeso.

## ÍNDICE DE CONTENIDO

	Pp.
ÍNDICE DE FIGURAS .....	x
ÍNDICE DE TABLAS .....	xi
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I.....	3
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN .....	3
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
1.2. ANTECEDENTES.....	4
1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	7
1.3.1. Objetivo general.....	7
1.3.2. Objetivos específicos.....	7
CAPITULO II.....	8
MARCO TEÓRICO .....	8
2.1. YESO.....	8
2.1.1. Yeso Natural o Mineral.....	8
2.1.2. Yeso Artificial.....	9
2.2. EFECTOS DEL CALOR SOBRE EL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO. ...	11
2.2.1. Sulfato de Calcio Hemihidrato (CASO <sub>4</sub> .1/2H <sub>2</sub> O). .....	12
2.2.2. Sulfato de Calcio Anhidro o Anhidrita (CASO <sub>4</sub> ). .....	13
2.3. APLICACIONES DEL YESO.....	14
2.4. CEMENTO.....	15
2.5. TENSOACTIVOS.....	16
2.5.1. Defloculantes.....	17
2.5.2. Detergentes.....	18
2.6. PROPIEDADES DE LOS AGLUTINANTES HIDRÁULICOS.....	18
2.6.1. Tiempo de Fraguado.....	19
2.6.2. Temperatura de Fraguado.....	19
2.6.3. Resistencia a la Compresión.....	20
CAPÍTULO III .....	21
METODOLOGÍA.....	21

3.1. TRATAMIENTO DE LA MATERIA PRIMA.....	21
3.1.1. Caracterización del Yeso Mineral y Fosfoyeso (materia prima). ....	24
3.2. OBTENCIÓN DEL YESO HEMIHIDRATADO $\beta$ .....	25
3.3. OBTENCIÓN DEL CEMENTO CON FOSFOYESO COMO SUSTITUTO DEL YESO MINERAL. ....	26
3.4. ELABORACIÓN DE MORTERO Y CONCRETO. ....	27
CAPÍTULO IV .....	28
RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS .....	28
4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.....	28
4.1.1. Análisis Químico de la Materia Prima.....	28
4.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría de la Materia Prima.....	29
4.1.3. Distribución Granulométrica de la Materia Prima.....	31
4.1.4. Difracción de Rayos X de la Materia Prima. ....	32
4.2. CARACTERIZACIÓN DEL FOSFOYESO TRATADO.....	33
4.2.1. Análisis Químico del Fosfoyeso Tratado.....	33
4.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría del Fosfoyeso Tratado. ....	36
4.2.3. Difracción de Rayos X del Fosfoyeso Tratado. ....	39
4.3. CARACTERIZACIÓN DEL YESO HEMIHIDRATO $\beta$ . ....	42
4.3.1. Temperatura de Fraguado del Yeso Hemihidratado $\beta$ obtenido del Fosfoyeso.....	42
4.3.2. Tiempo de Fraguado del Yeso Hemihidratado $\beta$ obtenido del Fosfoyeso.....	44
4.4. CARACTERIZACIÓN DEL CEMENTO CON FOSFOYESO. ....	46
4.4.1. Tiempo de Fraguado de Morteros elaborados a partir de Cementos con adición de Fosfoyeso. ....	46
4.4.2. Resistencia a la Compresión de Morteros elaborados a partir de Cementos con adición de Fosfoyeso. ....	47
4.4.3. Tiempo de Fraguado de Concretos elaborados con Cementos preparados con Fosfoyeso. ....	48
4.4.4. Resistencia a la Compresión de Concretos elaborados con Cementos preparados con Fosfoyeso. ....	48
CAPÍTULO V .....	50
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	50
CONCLUSIONES.....	50

RECOMENDACIONES .....	52
BIBLIOGRAFÍA .....	53
APÉNDICES .....	56
APÉNDICE A. INSTRUCTIVOS DE TRABAJO PARA REALIZAR LOS ENSAYOS DE LABORATORIO. ....	56
Apéndice A1. Determinación de Agua Libre del Yeso. ....	56
Apéndice A2. Determinación del Agua Combinada del Yeso. ....	56
Apéndice A3. Análisis Químico Complexométrico. ....	57
Apéndice A3.1. Dosificación de CaO.....	59
Apéndice A3.2. Dosificación de MgO.....	62
Apéndice A3.3. Dosificación de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	63
Apéndice A3.4. Dosificación de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	66
Apéndice A3.5. Análisis gravimétrico de trióxido de azufre (SO <sub>3</sub> ) por medio de precipitación del sulfato de bario Ba (SO <sub>4</sub> ).....	69
Apéndice A3.6. Determinación de la pérdida al fuego.....	70
ANEXO .....	72
Anexo A. Fichas de Difracción para el CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O o gysum (06-0046) y SiO <sub>2</sub> o cuarzo (03-0444). ....	72

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pp.</b>
Figura 1.- Esquema de una molécula para un surfactante y de una miscela formada en agua	16
Figura 2.- Diagrama de flujo correspondiente a la metodología general .....	21
Figura 3.- Análisis termogravimétrico y Calorimetría diferencial de barrido del fosfoyeso en estado de entrega (FY EE) y yeso de referencia (YR).....	30
Figura 4.- Curva acumulativa correspondiente al tamaño de partícula: (A) fosfoyeso en estado de entrega (FY EE). (B) fosfoyeso molido. (C) yeso natural molido. ....	32
Figura 5.- Espectros de Difracción de rayos X del fosfoyeso proveniente de PEQUIVEN (FY EE) y el yeso natural de Queniquea (YN).....	33
Figura 6.- Análisis termogravimétrico (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras de fosfoyesos tratadas M1, M1T, M2, M2T, M3, M3T, M4, M4T, M9T.....	37
Figura 7.- Análisis termogravimétrico (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras de fosfoyesos tratadas M5, M5T, M6, M6T, M7, M7T, M8, M8T.....	38
Figura 8.- Espectros de Difracción de rayos X de los fosfoyesos FY EE, M1, M1T, M2, M2T, M3, M3T, M4, M4T, M9T. ....	40
Figura 9.- Espectros de Difracción de rayos X de los fosfoyesos FY EE, M5, M5T, M6, M6T, M7, M7T, M8, M8T. ....	41
Figura 10.- Temperatura de Fraguado del yeso hemihidratado $\beta$ obtenido a partir de fosfoyeso sin tamizar y tratado con diferentes aditivos.....	43
Figura 11.- Temperatura de Fraguado del yeso hemihidratado $\beta$ obtenido a partir de fosfoyeso tamizado y tratado con diferentes aditivos.....	43
Figura 12.- Tiempo de Fraguado del yeso hemihidratado $\beta$ obtenido a partir de fosfoyeso sin tamizar y tratado con diferentes aditivos. ....	45
Figura 13.- Tiempo de Fraguado del yeso hemihidratado $\beta$ obtenido a partir de fosfoyeso tamizado y tratado con diferentes aditivos. ....	45

## ÍNDICE DE TABLAS

	<b>Pp.</b>
Tabla 1. Distribución de las muestras procesadas/analizadas. ....	23
Tabla 2. Composición química de la materia prima: fosfoyeso y yeso mineral.....	29
Tabla 3. Composición química del fosfoyeso tratado. ....	35
Tabla 4. Tiempo inicial y final de Fraguado de Morteros elaborados a partir de Cementos con Fosfoyeso Tratado. ....	46
Tabla 5. Variación de la Resistencia a la Compresión de Morteros elaborados a partir de Cementos con Fosfoyeso tratado.....	47
Tabla 6. Tiempo inicial y final de Fraguado de Concretos Elaborados con Cementos Preparados con Fosfoyeso Tratado.....	48
Tabla 7. Variación de la Resistencia a la Compresión de Concretos Elaborados con Cementos Preparados con Fosfoyeso tratado. ....	49

## INTRODUCCIÓN

El yeso mineral es un tipo de roca sedimentaria ampliamente distribuida, constituida principalmente por sulfato de calcio dihidratado, cuya fórmula química es  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Se puede originar por la precipitación de sulfato de calcio en el agua de mar y con frecuencia está asociado a otras formas de depósitos salinos, como la halita, la anhidrita, la piedra caliza y el esquisto. También se puede encontrar en zonas volcánicas, en las cuales se originan por la acción del ácido sulfúrico sobre minerales con contenido de calcio, o bien se encuentra asociado a muchas arcillas como producto de la reacción de la caliza con ácido sulfúrico (Encarta 2002). El yeso dihidratado también se produce artificialmente mediante distintos métodos, uno de los más comunes es su obtención por precipitación, producto de la reacción entre soluciones de cloruro de calcio y de sulfato de sodio o potasio; se puede obtener como subproducto en el tratamiento de las emisiones de dióxido de azufre, el sólido obtenido en la reacción es conocido como desulfoyeso; mientras que durante la síntesis de ácido fosfórico a partir de rocas fosfáticas se obtiene un sólido denominado fosfoyeso. Adicionalmente, el yeso sintético resulta como producto secundario en algunas industrias químicas como la de ácidos carbónico, cítrico, esteárico, tartárico, oxálico y bórico, así como de la purificación de pigmentos de óxido de titanio, en cuyo caso se le denomina titanoyeso (A, Millán; 2011).

El yeso sintético denominado fosfoyeso, está constituido fundamentalmente por sulfato cálcico dihidratado, con cantidades menores de elementos pesados, como fluoruros, plomo, zinc, mercurio, cobre, cadmio, y otras sales metálicas, también puede contener elementos radiactivos como el uranio y el radio; cuya presencia es debida a la composición de la roca fosfática tratada, dependiendo de la calidad de la roca fosfática utilizada y el proceso empleado para la producción. Por cada tonelada de  $\text{P}_2\text{O}_5$  producida como ácido fosfórico, se producen de 3 a 5 toneladas de fosfoyeso. Para el año 1991 la producción mundial era de aproximadamente 150 MTMA de fosfoyeso, de las cuales solo se utilizó un 28% (L, Kumar; 1991). Para finales del 2011 se estimó entre 100-280 MTMA, con reservas mundiales de 50 billones TM (H, Tayibi; 2011). Esta enorme producción de yeso químico ha generado un serio problema de disposición a nivel mundial, con impacto negativo tanto económico como ambiental. Venezuela no escapa a dicha problemática, generando 401,2

MTMA de fosfoyeso, contando para el año 2013 con 2,8 MMTM. Sumado a ello, se prevé la ampliación de la planta de ácido fosfórico para el año 2019, y se tendrá una producción de 1225 MTMA de yeso sintético almacenado en el Complejo Petroquímico de Morón. Por lo antes expuesto, es necesario desarrollar vías alternativas para la valorización del fosfoyeso; dentro de las cuales se pueden mencionar la industria de la agricultura, construcción, producción de carga mineral, recuperación de azufre, construcción de carreteras, entre otras (G, Morín; 2004). A nivel mundial el uso potencial del yeso químico se dirige hacia la industria de la construcción, haciendo énfasis en la fabricación de cemento.

Según la bibliografía consultada (L, Kumar; 1991) el fosfoyeso tiene propiedades químicas y físicas similares al yeso natural; por lo expuesto anteriormente, en el presente trabajo plantea el uso de yeso químico como aditivo retardante sustituto del yeso mineral en la fabricación de cemento nacional, teniendo en cuenta que para esto se realizarán ensayos con fosfoyeso sin beneficiar y luego de someterlo a procesos de lavado; y posteriormente a los cementos producidos con estos dos insumos se le realizan pruebas de resistencia a la compresión y tiempo de fraguado, entre otras.

## CAPITULO I

### FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

#### 1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

En Venezuela si bien existen yacimientos de yeso mineral, estos no se han explotado de forma constante. Las reservas importantes se encuentran en la Península de Paria, las cuales fueron explotadas por la industria cementera hasta el año 2001. Actualmente, el único yacimiento activo es el que se encuentra en la región de los andes (Queniquea) el cual se explota de manera artesanal. Si adicionalmente, se considera el efecto poco amigable con el ambiente que implica la explotación minera, es de intuir que la industria relativa a este mineral en nuestro país se encuentra en una situación bastante delicada.

El yeso mineral como materia prima está orientado principalmente a tres áreas industriales: la industria manufacturera, la agricultura y la construcción (G, Morin; 2004), fundamentalmente porque es un material de gran versatilidad y de económica aplicación. En el país el mayor consumidor de yeso mineral es la industria del cemento donde se utiliza en concentraciones del orden del 5% como agente retardante. En los últimos años el consumo de este mineral se ha incrementado como resultado del aumento en la producción de cemento, teniendo la necesidad de importar este rubro en su totalidad.

Por otro lado, actualmente a nivel mundial existe una tendencia al reciclado, ya que permite la reutilización de pasivos ambientales e industriales, y evita la contaminación ambiental, lo que ha recibido la denominación de tecnologías verdes. Uno de los pasivos industriales que está causando mayor impacto en muchos países es el fosfoyeso. Venezuela, por ser un país productor de fertilizantes a partir de la roca fosfática no escapa a esta problemática. Este pasivo se incrementa constantemente en las instalaciones de la petroquímica de Morón, con una producción de 401,2 MTMA de yeso sintético y reservas de 2,8 MMTM, sumado a ello la ampliación de la planta de ácido fosfórico para el año 2019 se tendrá una producción de 1225 MTMA, y aunque en nuestro país se han realizado estudios sobre la utilización de este subproducto industrial, no se ha logrado concretar su empleo. Sin embargo, internacionalmente, una de las aplicaciones que ha recibido mayor atención en los últimos

tiempos ha sido la sustitución del mineral de yeso en la fabricación de cemento, fundamentalmente debido a las cantidades requeridas, y a que el yeso sintético tiene propiedades físicas y químicas similares al yeso natural, además, puede ser utilizado sin tratamiento previo, o bien, luego de ser sometido a un tratamiento para retirar impurezas, lo cual va a depender del nivel de estas, y las propiedades deseadas en el producto final (cemento).

Por lo expuesto, en el presente trabajo se evalúa la sustitución del yeso mineral por fosfoyeso en la fabricación de cemento nacional, sin tratamiento previo y luego de someterlo a un tratamiento para el retiro de las impurezas, con la finalidad de mejorar sus propiedades como agente retardante en la producción de cemento. Para lograr este objetivo, los cementos producidos con distintos porcentajes de yeso sintético serán sometidos a pruebas de tiempo de fraguado y resistencia a la compresión, y se compararan estos resultados con los generados por cementos comerciales.

## **1.2. ANTECEDENTES.**

El fosfoyeso es un subproducto industrial generado en la producción de ácido fosfórico, utilizando roca fosfática y ácido sulfúrico como materia prima. En el mundo se producen elevadas cantidades de este material, lo que ha creado problemas ambientales y de disposición. Es por ello que investigaciones previas se han basado en la utilización del fosfoyeso como materia prima para la producción de cemento, siendo los trabajos más relevantes para desarrollar esta investigación los de Kumar y colaboradores, entre otros.

**Kumar (1991)**, realizó un estudio acerca de los usos del yeso químico, y estableció que el fosfoyeso de Pequiven se puede utilizar en diferentes formas en la industria de materiales de construcción, siendo su uso primario la manufactura de cemento (como aditivo); determinando que la causa principal del bajo consumo de fosfoyeso por la industria cementera es la presencia de impurezas como fosfatos, flúor y una pequeña cantidad de materia orgánica que afectan negativamente el tiempo de fraguado y el desarrollo de resistencia del cemento; concluyendo que *“Es necesario purificar y calcinar el fosfoyeso con el fin de utilizarlo en este sector”*.

En el segundo avance de la investigación de **Kumar y Vazquéz (1993)**, sobre un estudio más específico en cuanto a los usos del fosfoyeso, llegaron a la conclusión de que *“El uso del fosfoyeso Morón en la industria de cemento y de elementos prefabricados es factible, para ello es recomendable un tratamiento previo que incluye como mínimo un lavado y puede incluir calcinación y granulación en función de los requerimientos del usuario final”*, adicionalmente, recomendó utilizar el yeso sintético en forma granulada en la industria de cemento, para evitar problemas de bloqueo, incrustaciones y acumulación que puedan presentarse en los equipos de dosificación, transporte y almacenamiento utilizados en las plantas de cemento. Las pruebas se realizaron a escala de laboratorio en INTEVEP y a nivel de planta piloto en Alemania por la compañía SALZGITTER ANLAGENBAU.

Posteriormente **Bermudez, Briceño y Kumar (1996)**, realizaron la sustitución parcial del yeso mineral por fosfoyeso en cemento, empleando para ello mezclas de yeso mineral y yeso sintético proveniente de PEQUIVEN en distintos porcentajes, concluyendo que *“Es factible la sustitución parcial del yeso mineral por fosfoyeso en cemento Portland tipo 1; todas las proporciones de mezcla utilizadas presentaron un comportamiento mecánico adecuado”*; además, lograron puntualizar que la resistencia a la compresión prácticamente no se ve afectada con la sustitución del yeso mineral por fosfoyeso; pero si se observa un retardo leve en el tiempo de fraguado, sin embargo, el mismo está dentro de lo especificado por la norma COVENIN 493. Determinaron que desde el punto de vista del negocio, la mezcla 40/60 (yeso mineral/ yeso químico) es la más atractiva; y que el pH del fosfoyeso no afecta el pH final del cemento. Puntualizaron dos hipótesis para explicar el aumento en el tiempo de fraguado del cemento:

1.- Efecto de las impurezas solubles: estas reaccionan con el óxido de calcio libre (CaO) presente en el cemento portland formando precipitaciones insolubles que se asientan sobre las partículas de cemento formando una especie de recubrimiento, impidiendo la hidratación de silicato tricálcico (componente principal de cemento) resultando en un retardo considerable del tiempo de fraguado.

2.- Ataque de Sulfato: se cree que existen reacciones químicas entre los iones de sulfato contenidos en el yeso (mineral o fosfoyeso) y ciertos componentes del cemento, generándose un compuesto denominado etringita (Sulfoaluminato hidratado de calcio) que retarda el tiempo de fijado del cemento; en el caso del fosfoyeso se ha observado una

mayor cantidad de etringita, además, la formación de dicho compuesto luego del endurecimiento del concreto puede generar la expansión de la matriz pudiéndose deteriorar si la expansión es excesiva.

**Singh (2001)**, estudió el fosfoyeso de Ambernath y Tuticorin (India) tratado con una solución acuosa de ácido cítrico y luego lavado con agua para mejorar así su calidad y emplearlo en la fabricación del cemento, llegando a concluir que *“El fosfoyeso purificado se puede utilizar como un aditivo en lugar de mineral de yeso en la fabricación de cemento Portland ordinario y Portland de escoria”*, también encontró que los cementos Portland y cemento Portland escoria con yeso sintético, presentaban características en la resistencia a la compresión similares a las producidas por el yeso mineral.

**Carvajal (2010)**, realizó la evaluación operacional de la utilización de fosfoyeso para la molienda de cemento en planta Lara (tercera prueba industrial), logrando asegurar que *“Controlando la humedad del fosfoyeso a través de un adecuado secado natural, en donde se alcance una humedad total para la mezcla yeso-fosfoyeso alrededor de 3%, es posible garantizar plena continuidad operativa en la molienda de cemento”*. Adicionalmente, observó que el comportamiento de las resistencias estaba dentro de lo establecido por la norma, sin embargo, el tiempo de fraguado en el cemento gris presentó un valor por debajo del Límite Inferior de Control (LIC).

Por otro lado, **Shen y colaboradores (2012)** experimentaron con fosfoyeso proveniente de la planta química Xiangfan (China) sobre la utilización del fosfoyeso solidificado (FY transformado a hemihidrato que posteriormente se mezcla con agua para obtener el dihidrato) como retardador del cemento Portland, determinando que la presencia de fósforo soluble en el fosfoyeso presenta un fuerte efecto sobre el tiempo de fraguado del cemento, principalmente debido a que el fosfato reacciona con Ca y forma una película delgada que cubre las partículas de clinker de cemento, impidiendo que reaccione con el agua durante el primer período de tiempo, y como resultado el proceso de hidratación temprana del cemento Portland es más lento. Además, estudiaron el uso de fosfoyeso solidificado (Hemihidrato  $\beta$  y  $\alpha$ ), concluyendo que presentan suficiente fuerza compresiva y estabilidad en agua para asegurar que pueden ser alimentados de forma estable y con precisión a los molinos de cemento; el tiempo de fraguado del cemento con fosfoyeso solidificado (SPG) fue similar al cemento con yeso natural, teniendo mayor resistencia este último; finalmente

afirman que el SPG puede sustituir en su totalidad al yeso natural como aditivo retardador del tiempo de fraguado.

### **1.3. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN.**

Los objetivos que se han previsto en este Trabajo Especial de Grado son los siguientes:

#### **1.3.1. Objetivo general.**

Evaluar la sustitución del yeso mineral por fosfoyeso en la fabricación de cemento nacional.

#### **1.3.2. Objetivos específicos.**

1. Caracterizar el fosfoyeso que produce PEQUIVEN, haciendo énfasis en la identificación y cuantificación de impurezas presentes.
2. Evaluar la remoción de impurezas del fosfoyeso luego de lavado con agua y/o tratado con ácido cítrico u otro agente.
3. Obtener yeso calcinado ( $\beta$ -Hemihidrato) aplicando el proceso tradicional a partir del fosfoyeso tratado para la producción de cemento.
4. Realizar pruebas de tiempo de fraguado y resistencia a la compresión a los cementos con adición de yeso mineral, con fosfoyeso en estado de entrega y con fosfoyeso tratado.
5. Comparar las propiedades mecánicas y físicas de concretos y morteros, obtenidos a partir de los distintos cementos producidos.

## CAPITULO II

### MARCO TEÓRICO

El fundamento teórico de este trabajo está enfocado sobre dos elementos fundamentales: el fosfoyeso como materia prima para la industria cementera y el tratamiento del fosfoyeso. Para su desarrollo, se ha recopilado bibliografía que contiene las bases teóricas, tales como conceptos, definiciones, nociones y principios necesarios para cumplir con los objetivos propuestos.

#### **2.1. YESO.**

El término “yeso” es un caso típico de polisemia, el cual se aplica de forma genérica e indistinta a dos sustancias conocidas y utilizadas desde la antigüedad: a un mineral (yeso mineral), también conocido como gypsum en latín (del griego gypso) o piedra de aljez de raíz mozárabe, y a un producto industrial derivado de la calcinación de éste, y conocido como yeso hemihidratado, el cual es un aglutinante hidráulico considerado como un material cerámico, con características que dependen del tratamiento al que fue sometido (A, Millán; 2011).

Dependiendo del origen, el yeso, puede ser natural (mineral) encontrándose en la superficie terrestre y/o artificial (sintético) que se logra mediante la aplicación de distintos métodos o como subproducto de distintas industrias.

##### **2.1.1. Yeso Natural o Mineral.**

El yeso natural es un mineral de formación sedimentaria constituido principalmente por sulfato de calcio dihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Este mineral se encuentra en muchos lugares de la superficie terrestre formando masas compactas, masas terrosas o rocas blandas; asociadas con caliza, areniscas, arcillas, pizarras y otras formas de depósitos salinos. Asimismo, el yeso también puede encontrarse disuelto en aguas denominadas selenitosas.

Este mineral tiene una composición de 79 % de sulfato cálcico y 21 % de agua, o bien 32 % CaO, 47 % SO<sub>3</sub> y 21 % H<sub>2</sub>O (Y, Hung; 2008).

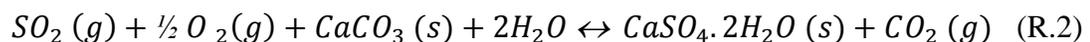
El yeso mineral cuenta con una estructura física variable en función de las condiciones de formación, tanto físicas como mecánicas. Puede encontrarse en diversas variedades, desde un monocristal hasta una estructura policristalina (A, García; 1988), dentro de las que podemos mencionar el yeso masivo, alabastro, selenítico, lenticular, fibroso o columnar, acicular y maclas en punta de flecha (A, Millán, 2011).

### **2.1.2. Yeso Artificial.**

El yeso dihidratado también se produce artificialmente mediante distintos métodos, uno de los más comunes es su obtención por precipitación, producto de la reacción entre soluciones de cloruro de calcio y de sulfato de sodio o potasio, como se muestra a continuación (J, Arzabe; 1993):

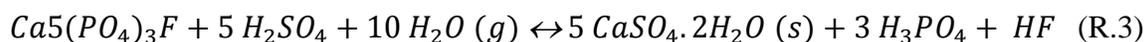


También se puede obtener como subproducto de otros procesos industriales. Un proceso bien conocido que genera yeso artificial es el tratamiento de las grandes emisiones de dióxido de azufre que se producen en las instalaciones de combustión que utilizan combustibles fósiles (carbones, fuel) que poseen azufre en su composición, y que al quemarse desprenden no sólo CO<sub>2</sub>, sino también H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>. Este último gas puede provocar efectos nocivos al ambiente por ser precursor de la formación de lluvia ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). El impacto ambiental producido por estos puede disminuir eliminando el azufre en los mismos, para ello se efectúa el lavado de los gases con soluciones de cal y/o hidróxido cálcico, transformándolo en bisulfito cálcico con una posterior oxidación con aire a sulfato cálcico. Finalmente, se obtiene un precipitado de sulfato de calcio dihidratado de partículas muy finas. El proceso ocurre según la siguiente reacción:



El sólido obtenido de esta reacción es el *Desulfoyeso* conocido como FGD (Flue gas desulphurization gypsum). Alrededor de 5,4 TM de yeso son obtenidas a partir de 1 TM de azufre contenido en el fuel (V, Gomis; 2010).

También puede aprovecharse el yeso que se obtiene como subproducto de los procesos de síntesis de diferentes ácidos minerales como el ácido fosfórico, a partir del tratamiento de la roca fosfática cuyo constituyente esencial es el fosfato tricálcico, con ácido sulfúrico. Controlando la concentración y la temperatura del ácido sulfúrico añadido al fosfato en roca, se puede obtener una mezcla de fosfato monocálcico, dicálcico, y yeso como subproducto. Esta combinación, útil como fertilizante, se conoce como Superfosfato (J, Arzabe; 1993) y al yeso como *fosfoyeso*. A partir de 1 TM de roca fosfática y 1 TM de ácido sulfúrico se obtiene 1,7 TM de fosfoyeso y entre 0,4 y 0,5 TM de ácido fosfórico, dependiendo de la calidad de la roca fosfática utilizada y el proceso empleado para la producción. El fosfoyeso está constituido fundamentalmente por sulfato cálcico dihidratado, con cantidades menores de elementos pesados, como fluoruro, plomo, zinc, mercurio, cobre, cadmio, y otras sales metálicas, aunque también puede contener elementos radiactivos como el uranio y el radio. El proceso ocurre según la siguiente reacción:



Adicionalmente, el yeso sintético resulta como producto secundario en algunas industrias químicas como la de ácidos carbónico, cítrico, esteárico, tartárico, oxálico y bórico, así como de la purificación de pigmentos de óxido de titanio, en cuyo caso se le denomina *titanoyeso*. Una de estas fuentes es la fluoroanhidrita, procedente de la obtención del ácido fluorhídrico, al tratar la fluorita con el ácido sulfúrico. El proceso se realiza según la reacción:



A partir de 1 TM de fluorita tratada con 1,25 TM de ácido sulfúrico se obtienen 0,5 TM de ácido fluorhídrico y 1,7 TM de anhídrita (V, Gomis; 2010). En el mundo se producen entre 10 y 11 MTMA por este proceso, las cuales son parcialmente utilizadas (*Coordinación General de Minería Dirección General de Desarrollo Minero*; 2012). En Venezuela, según la Gerencia de Producción de Fosfatados del Complejo Petroquímico Morón se producen

unas 1000 TM diarias y 300 mil anual de fosfoyeso. Estos subproductos pueden ser utilizados por la industrias yesera y cementera en los países con déficit de materia prima natural, o en países con una gran conciencia medioambiental, ya que para utilizar estos subproductos se requiere de inversiones adicionales para acondicionar la materia prima que viene en forma de suspensión o pasta y, en consecuencia, de mayores costes de explotación debido a su contenido de humedad adicional y un tamaño de partícula que dificultan la calcinación. Todo ello hace que en muchas ocasiones se tenga que recurrir a subvenciones estatales para poder ser competitivos frente a la abundante materia prima natural (A, Millán, 2011).

## **2.2. EFECTOS DEL CALOR SOBRE EL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO.**

El yeso natural solo tiene aplicaciones como fertilizante en terrenos secos y alcalinos, como lecho en el pulido de planchas de vidrio y como base en pigmentos para pinturas. Para ser utilizado en otras actividades, como aglutinante hidráulico o como material para la elaboración de moldes, debe ser tratado térmicamente, obteniendo el llamado *Yeso calcinado*, fundamentalmente el hemihidrato.

Cuando el sulfato de calcio dihidratado es calentado pierde parte del agua de constitución. Según el tipo de mineral, a temperaturas superiores a 120 °C se elimina una molécula y media de agua, dando lugar al sulfato hemihidratado, cuya fórmula química es  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Este tipo de yeso es el constituyente fundamental del llamado *Yeso para modelar*. Con un posterior recalentamiento a 163 °C (en la práctica cerca o por encima de 200 °C) el sulfato de calcio hemihidrado antes obtenido pierde el agua de cristalización y se forma el sulfato de calcio anhidro soluble o anhidrita  $\alpha$ , cuya fórmula química es  $\text{CaSO}_4$ , también conocido como *Yeso de Construcción*.

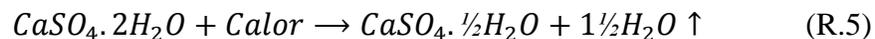
Si la temperatura se incrementa sobre los 500-600 °C, no se alcanza ninguna modificación química pero se produce una transformación alotrópica de la anhidrita alfa a la forma beta, dando lugar al sulfato de calcio anhidro insoluble o anhidrita  $\beta$ , producto denominado *Yeso muerto o extracocido* (G, Morín; 2004).

Cerca de los 1000 °C se produce una descomposición del anhidro insoluble, con la liberación de cerca del 3 % de óxido de calcio o cal viva (CaO) y formación del sulfato de

calcio básico; el producto resultante recibe el nombre de *Yeso hidráulico o Yeso de fraguado largo*. Entre los 1360 °C y 1375 °C se produce la disociación completa en óxido de calcio, anhídrido sulfuroso y oxígeno (J, Arzabe; 1993). Todas las reacciones de deshidratación antes mencionadas son irreversibles.

### 2.2.1. Sulfato de Calcio Hemihidrato (CaSO<sub>4</sub>·1/2H<sub>2</sub>O).

Cuando el yeso se calienta a 120-130 °C, se pierde agua en un proceso conocido como la calcinación del yeso. El producto resultante es el sulfato de calcio hemihidratado, también conocido como yeso de París. Este posee un porcentaje de agua de constitución que va desde 5% hasta 7,5% siendo el valor teórico 6,21% dependiendo de la efectividad del tratamiento térmico. La reacción de deshidratación del sulfato de calcio dihidratado aceptada es la siguiente:



Del sulfato de calcio hemihidratado, existen dos formas: Alfa y Beta, que difieren en tamaño de los cristales, superficie y red de imperfecciones. Aunque estos materiales son químicamente idénticos difieren considerablemente en sus propiedades físicas. La forma Alfa-hemihidratado también conocido como yeso dental que se emplea en modelos de odontología, es muy duro y relativamente insoluble en comparación con el Beta-hemihidratado, este último se caracteriza por un conjunto de cristales irregulares con poros capilares intersticiales, mientras que el Alfa-hemihidrato contiene cristales prismáticos en forma de barra y fragmentos de los mismos (J, López; M, Alarcón; 2011). La obtención de las variedades depende del proceso de producción ya sea industrial o a escala de laboratorio, el hemihidrato  $\alpha$  es preparado por métodos vía húmeda y el hemihidrato  $\beta$  es preparado por métodos vía seca. Cuando el hemihidrato se mezcla con agua, el dihidratado es formado bajo una leve reacción exotérmica como indica (R.6).



Durante la hidratación, toma lugar la cristalización del  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , lo que implica el fraguado del yeso y el desarrollo de la resistencia, involucrando procesos físicos así como físicos-mecánicos, que se describen en un proceso de tres etapas.

1. La primera etapa es el desarrollo de una matriz de agujas dihidratadas entrelazadas, la cual es el resultado de la reacción de hidratación.
2. La segunda etapa es la liberación de la tensión interna causada por la presión producida por las agujas mientras estas se interceptan unas con otras. Esta etapa está acompañada de una disminución de resistencia.
3. La tercera etapa o etapa final involucra la remoción del agua de exceso que se requiere para que ocurra la reacción química, incrementando la resistencia a medida que esta se evapora, obteniendo así una estructura final con una alta cantidad de porosidad abierta. En esta etapa las sales en la solución acuosa se precipitan “cementando” la matriz.

Por lo tanto, la pasta fraguada o endurecida no es un sólido compacto, es un material altamente poroso con una superficie interna relativamente grande, consistente de cristales enlazados entre si, en forma de placas y agujas (L, Moreno; 2011).

### **2.2.2. Sulfato de Calcio Anhidro o Anhidrita (CaSO<sub>4</sub>).**

Debe su nombre a la palabra griega “anhidros” que significa sin agua en la composición. Formada por un 41% de CaO y un 59% de SO<sub>3</sub>, es muy común en los depósitos de sal aunque resulta difícil de encontrar bien cristalizada. En Venezuela en el cinturón yesífero de Paria, el yeso mineral es una asociación de anhidrita con sulfato de calcio dihidratado.

Al igual que el dihidrato, la anhidrita también puede ser de tipo sintética, se obtiene cuando el hemihidrato es calentado a temperaturas superiores a los 163 °C, se conoce como sulfato de calcio anhidro  $\alpha$  o soluble, mientras que el anhidro  $\beta$  o insoluble se forma cuando la anhidrita soluble se calienta por encima de los 500 °C. Una de las diferencias entre estas formas es que la anhidrita  $\beta$  presenta mayor estabilidad química y cristalográfica que la forma  $\alpha$ . La anhidrita cuando se expone al agua absorbe las moléculas de agua y pasa a ser yeso (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) (G, Morin; 2004).

### **2.3. APLICACIONES DEL YESO.**

El gypsum y sus derivados son materiales que tienen amplias aplicaciones debido a que sus propiedades pueden ser fácilmente modificadas (T, Turco; 1996), haciéndolos útiles a una amplia diversidad de objetivos (F, Peyton; 1964). Industrialmente, el material conocido como yeso puede ser subdividido en tres categorías de acuerdo al grado de cocción del mineral: yeso sin calcinar, yeso calcinado y yeso anhidro, cada una de estas categorías tiene aplicaciones distintas según sus propiedades. Así, se pueden considerar cuatro grandes áreas de aplicación: la industria de la construcción, el sector agropecuario, el sector médico-odontológico y la industria cerámica.

En la industria de la construcción se utiliza el hemihidrato, ya sea de forma directa para el acabado o enlucido de paredes, para la preparación de estucos para interiores, o bien como constituyente principal de una mezcla que se puede proyectar mecánicamente sobre distintos tipos de soporte o para la fabricación de drywall, entre otras aplicaciones, y en forma indirecta como aditivo para el concreto.

En la industria agropecuaria se emplea, bien como polvo de gypsum o dihidrato (siendo este último un reciclado obtenido del hemihidrato hidratado o escayola), como corrector de suelos alcalinos y arcillosos calcáreos. También se utiliza para la fertilización de terrenos, ya sea como alimento directo o para favorecer la nitrificación, fijación del amoníaco y disociación del potasio. Además, se emplea en la preparación de nutrientes para bovinos y para la conservación de frutas.

En el sector médico-odontológico, fundamentalmente se utilizan mezclas de hemihidrato  $\alpha$  y  $\beta$ , con y sin aditivos, para la fabricación de vendas enyesadas y en la impresión y copia de modelos en odontología, donde se utiliza el yeso piedra o yeso tipo alfa, ya sea puro o aditivado. Aunque también tiene aplicaciones en tratamientos de estética como la yesoterapia y en la elaboración de fajas moldeadoras y reductoras.

En la industria cerámica se emplean tanto el yeso natural como los hemihidratos; el primero como materia prima para la producción de los hemihidratos y cemento, y los hemihidratos, tanto el  $\alpha$  como el  $\beta$  o mezclas de estos en distintos procesos. En esta industria se aprovecha su condición de aglutinante hidráulico, poder de absorción y capacidad de copiar finos detalles. Fundamentalmente, estos hemihidratos se emplean en la fabricación de

modelos, matrices y moldes, siendo la fabricación de moldes con hemihidrato  $\beta$  el área de mayor consumo (A, Millán; 2011).

#### **2.4. CEMENTO.**

El cemento es un material inorgánico finamente pulverizado con tamaño de partículas menores a 45  $\mu\text{m}$ , con un promedio de tamaño de 15  $\mu\text{m}$ , que al agregarle agua ya sea solo o mezclado con arena, grava u otros materiales similares, tiene la propiedad de endurecer incluso bajo el agua, como consecuencia de reacciones químicas (hidratación), y que una vez endurecido conserva su resistencia y estabilidad. También es considerado como un conglomerante hidráulico, ya que es un material capaz de unir fragmentos de una o varias sustancias y dar cohesión al conjunto por transformaciones químicas en su masa que originan nuevos compuestos, por lo que se utiliza como adherente y aglutinante en la construcción.

El cemento cuando es mezclado con agua y arena forma una pasta denominada mortero, y cuando es mezclado con arena y piedras o trozos pequeños de rocas forma una piedra artificial llamada concreto u hormigón, y al igual que otros materiales empleados por el hombre, el cemento debe cumplir con las normas establecidas para tales materiales, especialmente en lo relativo a resistencia y estabilidad de volumen.

Cuando se habla de cemento, implícitamente se quiere decir cemento Portland ó cemento a base de clinker Portland, ya que son los productos aglomerantes que se usan casi exclusivamente con fines estructurales. El cemento Portland es el producto obtenido de la pulverización del clinker Portland con la adición de sulfato de calcio (yeso), en donde el clinker Portland (cuerpos esferoidales de mayor o menor tamaño formados por la semifusión a que estuvo sometido el polvo de las materias primas iniciales) consiste esencialmente de una mezcla de silicatos de calcio (dicálcicos y tricálcicos) fabricado a partir de arcillas y calizas (B, Aru; 2007).

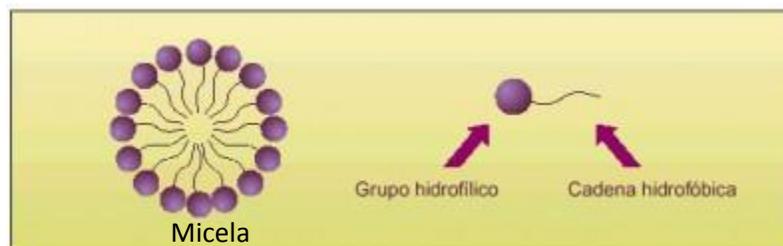
Existe una diversidad de tipos de cemento, fundamentalmente se debe a la composición, fases generadas y cantidad durante la producción. El cemento Portland con aditivos se obtiene por la pulverización conjunta de clinker portland y otros materiales como caliza, cenizas volantes, puzolanas, con la adición sulfato de calcio, para ser usados en la

producción de concretos y morteros para usos específicos (COVENIN 483: 1992). Dentro de los aditivos tradicionales del cemento se tiene el yeso mineral, que actúa como retardante en el proceso de fraguado. En la actualidad se hacen intentos para usar el yeso artificial como aditivo retardante en el cemento, hasta ahora la sustitución de yeso mineral por yeso químico no ha producido buenos resultados debido probablemente a las impurezas presentes en este. Con el objetivo de mejorar dichos efectos se puede aplicar un proceso de tratamiento que permita remover o inhibir las impurezas presentes y optimizar los resultados obtenidos en el cemento, mortero y concreto. En este trabajo, a una mezcla de fosfoyeso con agua se le incorporaran tensoactivos con la finalidad de remover las impurezas presentes.

## 2.5. TENSOACTIVOS.

Los tensoactivos o también llamados surfactantes son sustancias complejas que se emplean para generar cambios en la tensión superficial entre la fase dispersa y la continua, o bien para actuar sobre una tercera fase. Ahora, cuanto menor sea la tensión superficial entre las dos fases de una emulsión, mas fácil es la emulsificación.

Los surfactantes son sustancias que poseen características lipofóbicas (que repelen al solvente) y lipofílicas (que atraen al solvente). Cuando el disolvente es agua los términos apropiados son hidrofóbica (no polar) e hidrofílica (polar), y son representados tal como se muestra en la figura 1. Desde el punto de vista molecular esto indica que la fase hidrofílica es soluble en agua, mientras que la fase hidrofóbica no lo es, pero a esta última se le atribuye la actividad sobre la tensión superficial (L, Morales; 2007).



**Figura 1.-** Esquema de una molécula para un surfactante y de una miscela formada en agua (P, Orús; 2011)

La fase hidrofílica es atraída fuertemente por las moléculas de agua, mientras que la fase hidrofóbica se atrae levemente, en consecuencia las moléculas del surfactante se alinean en la superficie dentro del mismo, de modo que la parte hidrofílica se orienta hacia el fluido y la parte hidrofóbica tiende a alejarse del agua tal y como se muestra en la figura 1, y al conglomerado de moléculas del surfactante se le denomina micela.

La fase hidrofóbica es comúnmente un hidrocarburo que contiene de 8 a 18 carbonos, estos hidrocarburos pueden ser de tipo alifático, aromático o mezclas de estos dos. La fase hidrofílica está constituida normalmente por grasas y aceites naturales, fracciones del petróleo, polímeros sintéticos relativamente cortos, o alcoholes sintéticos con altos pesos moleculares. Actualmente, los surfactantes son muy utilizados industrialmente debido a que presentan propiedades como:

- a. Detergentes.
- b. Espumantes.
- c. Tienen capacidad de solubilizante.
- d. Son emulsionantes.
- e. Se comportan como humectantes.
- f. Actúan como dispersante o defloculantes, o bien como aglomerates.

La parte hidrofílica del surfactante es la responsable directa de la clasificación de estas sustancias, por lo que es posible agruparlas en tres grupos:

1. Iónicos
2. No iónicos
3. Anfóteros

Siendo de interés para el tratamiento del yeso sintético los que actúan como dispersante o defloculante y los del tipo iónico, en los cuales el grupo hidrofílico está cargado eléctricamente, un ejemplo de estos son los detergentes como el jabón líquido compuesto por ácido sulfónicos y sales, el cual está cargado de forma negativa (aniónico) (L, Morales; 2007).

### **2.5.1. Defloculantes.**

Son aditivos que causan una dispersión más estabilizada, y evitan que se aglomeren las partículas finas cuando están en un medio líquido, manteniéndolas en suspensión y

modificando el comportamiento reológico de las mezclas, permitiendo que estas adquieran un estado de viscosidad adecuada. El proceso actúa cambiando las cargas eléctricas, causando un incremento en las fuerzas repulsivas debido a cargas eléctricas, evitando que se atraigan o impidiendo la aproximación histórica entre partículas (Ceramics Keramik; 1998).

Para el caso del yeso químico el aditivo será aplicado con la finalidad de causar una dispersión estable de las partículas de impurezas presentes en el fosfoyeso, manteniéndolas en suspensión, evitando su aglomeración y adherencia a las partículas de fosfoyeso, lo que supone un incremento de concentración de impurezas en el agua de lavado.

### **2.5.2. Detergentes.**

Son aditivos que dispersan y estabilizan los materiales a granel en una matriz líquida, promoviendo la remoción de material en una superficie. Poseen propiedades adaptadas al proceso: excelente mojabilidad con baja concentración de surfactante, muy baja espuma, alto poder de saponificación de los ácidos libres de aceites y grasos, es decir alta alcalinidad, y alto poder secuestrante (J, Salager; 1988).

Sustancias como el jabón influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases permitiendo la remoción de impurezas, por lo tanto serán utilizadas con la finalidad de tratar de limpiar la superficie de las partículas de fosfoyeso removiendo las impurezas.

## **2.6. PROPIEDADES DE LOS AGLUTINANTES HIDRÁULICOS.**

Las propiedades del hemihidrato y el cemento, se estudian a partir de las propiedades físicas de estos durante el fraguado y luego de fraguadas, siendo las más importantes: la resistencia mecánica, tiempo de fraguado y temperatura de fraguado, ya que permiten evaluar de forma indirecta el comportamiento químico de las mezclas y la efectividad de los tratamientos aplicados.

### **2.6.1. Tiempo de Fraguado.**

Cuando el cemento y el agua entran en contacto, se inicia una reacción química exotérmica que determina el paulatino endurecimiento de la mezcla. Dentro del proceso general de endurecimiento (fraguado) se presenta un estado en que la mezcla pierde apreciablemente su plasticidad y se vuelve difícil de manejar; tal estado corresponde al fraguado inicial de la mezcla. A medida que se produce el endurecimiento normal de la mezcla, se presenta un nuevo estado en el cual la consistencia ha alcanzado un valor muy apreciable; este estado se denomina fraguado final. En resumen, puede definirse como tiempo de fraguado de una mezcla determinada, el lapso necesario para que la mezcla pase del estado fluido al sólido (S, Kosmatka; W, Panarese; 1992). Los tiempos inicial y final de fraguado son medidos usando el aparato Vicat por medio de la aguja de penetración siguiendo las Norma COVENIN 493:1992 y ASTM C191-03.

### **2.6.2. Temperatura de Fraguado.**

Como se describe en la sección 2.2.1., la reacción de hidratación del hemihidrato es exotérmica, es decir, libera calor a medida que procede la reacción. El cambio de temperatura que se desarrolla desde el comienzo de la mezcla hasta que cesa la reacción se conoce como temperatura de fraguado (F, Peyton; 1964).

La temperatura de fraguado está compuesta por mínimos y máximos, los cuales se desarrollan a medida que se lleva a cabo la reacción; esta temperatura viene acompañada de cambios físicos en la mezcla en el siguiente orden (W, O'Brien; 2002):

- 1.- La temperatura inicial registrada será la temperatura del agua de mezclado, para esta temperatura la mezcla es un líquido viscoso que presenta pseudoplasticidad si la mezcla es espesa y una superficie glaseada debido a que hay una fase acuosa continúa presente.
- 2.- Se registra un aumento progresivo hasta llegar a la máxima temperatura de fraguado, la cual viene acompañada por la interacción de los agrupamientos crecientes de cristales que se desarrollan, dando como resultado una mezcla plástica, eliminando la superficie glaseada ya que la fase acuosa es consumida parcialmente y atraída hacia los poros formados cuando los cristales en crecimiento se repelen entre sí.
- 3.- Ocurre una disminución de la temperatura de fraguado hasta llegar a una temperatura cercana o igual a la temperatura ambiente, en esta etapa se tiene un crecimiento total de los

cristales de las nuevas fases, lo cual convierte a la masa en un sólido rígido (L, Moreno; 2011).

### **2.6.3. Resistencia a la Compresión.**

Se define como el mínimo esfuerzo compresivo necesario para romper una muestra fraguada del aglutinante hidráulico, de forma cúbica o cilíndrica, en condiciones normalizadas. La resistencia a la compresión del concreto es la medida más común de desempeño que emplean los ingenieros para diseñar edificios y otras estructuras; se mide fracturando probetas cilíndricas de concreto en una máquina de ensayos de compresión aplicando la norma COVENIN 338:1994, en tanto la resistencia a la compresión se calcula a partir de la carga de ruptura dividida entre el área de la sección que resiste a la carga (*El Concreto en la Obra Problemas, Causas y Soluciones*, quinta sección; 2006).

El equipo empleado para medir la resistencia se denomina prensa hidráulica, y permite conocer la cantidad de fuerza compresiva que es capaz de soportar un cubo de cemento o un cilindro de concreto antes de fracturarse (B, Aru; 2007), en donde los lados del cubo son de 2"×2"×2" aplicando las normas COVENIN 484: 1993 y ASTM C109M-13, para el caso del cilindro de concreto este debe tener 15 cm de diámetro y 30 cm de altura aplicando la norma COVENIN 338: 1994.



obtiene aplicando diferentes procedimientos al yeso sintético proveniente de PEQUIVEN, siendo los tratamientos considerados los siguientes:

- Fosfoyeso tratado con agua (lavado): el material es sometido a tratamiento con agua destilada, con este procedimiento se pretende retirar las impurezas solubles.
- Fosfoyeso tratado con Ácido Cítrico: el material es tratado con una solución acuosa de ácido cítrico grado analítico; con la cual se pretende que las impurezas se combinen y formen compuestos solubles en agua, siguiendo el procedimiento descrito por Singh (2001).
- Neutralización del pH: se utiliza una solución de NaOH al 5% para llevar el pH a valores neutros (6,5-7,5), posteriormente se incorpora un tensoactivo o defloculante, con la finalidad de observar el efecto de pH sobre la remoción de impurezas.
- Aplicación de defloculante: se utiliza OPTAPIX PA 138 con la finalidad de causar una dispersión estabilizada de las impurezas finas evitando que se aglomeren y manteniéndolas en suspensión, lo que supone un incremento de concentración de impurezas en el agua de lavado, permitiendo un lavado más eficiente.
- Aplicación de tensoactivo: se utiliza el Brisol (jabón líquido), que influye por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases, con la finalidad de remover impurezas presentes en el yeso químico.

Adicionalmente, el fosfoyeso en algunos casos (tabla 1) es sometido a un proceso de tamizado (T) con una malla número 140 de abertura 106  $\mu\text{m}$ , con la finalidad de retirar impurezas con tamaño de partícula superior a este diámetro, utilizando el tamizado como un tratamiento previo de limpieza física.

Para el proceso de lavado se procede según la secuencia:

1. Tomar la muestra tamizada o no tamizada y pesarla.
2. Agitarla junto con agua en una relación 50:50.
3. Medir el pH e incorporar el NaOH, para nuevamente agitar y llevar el pH a valores neutros.
4. La mezcla se deja precipitar por un tiempo para separar las fases presentes.
5. Seguidamente se retira el líquido aplicando la técnica de sifonado.

6. Agregar agua, posteriormente incorporar el aditivo (tensoactivo o ácido cítrico) y agitar.
7. Se repiten los pasos (4-5).
8. Al finalizar se lava el material con agua destilada y posteriormente es secado en una estufa a 45 °C durante 6 días aproximadamente.

En la tabla 1 se describen los tratamientos a las que fueron sometidas las diferentes porciones o muestras de fosfoyeso.

**Tabla 1.** Distribución de las muestras procesadas/analizadas.

<b>Muestras sin tamizar</b>	<b>Muestras tamizada</b>	<b>Aditivo</b>
M1	M1T	NaOH, Defloculante (dos veces)
M2	M2T	NaOH, Defloculante-Tensoactivo
M3	M3T	Defloculante
M4	M4T	NaOH, Tensoactivo-Defloculante
M5	M5T	Tensoactivo
M6	M6T	pH de origen, Defloculante
M7	M7T	Agua
M8	M8T	Ácido Cítrico
--	M9T	NaOH, tensoactivo-Defloculante (simultáneos)

Mediante las técnicas de Difracción de Rayos X, Análisis Químico, Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido, se evaluaron las muestras de fosfoyeso tratadas según los distintos procedimientos aplicados, lo cual tiene como objetivo determinar el tratamiento más efectivo, y que posteriormente se emplea en la preparación de las muestras requeridas para adicionar al cemento.

### 3.1.1. Caracterización del Yeso Mineral y Fosfoyeso (materia prima).

En todo proceso que implique la transformación de un material o sustancia se tiene por norma la caracterización de cada lote de materia prima, lo que en principio garantiza un producto final con las propiedades requeridas. La caracterización de un material implica la aplicación de ciertas técnicas y ensayos que permiten identificar y evaluar las características de dicho material, en este caso las correspondientes a la materia prima a emplear. Cada técnica se fundamenta en un principio específico. Para el caso del fosfoyeso se emplearon las siguientes técnicas/ensayos (L, Moreno; 2011):

- i. **Difracción de Rayos X (DRx):** se basa en la interacción de un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia sólida. Cada red cristalina produce un espectro característico que está asociado a una distancia interplanar y ésta a su vez, se haya relacionada con los parámetros de red, mediante el cual se puede realizar la identificación de las diferentes fases cristalinas presentes en el material. El ensayo se realizó con un Difractómetro, marca Philips, modelo PW-1840 (USA). Cátodo: Cu (Ka),  $\lambda$ : 1.54178<sup>Å</sup>, filtro: Ni, practicando un barrido: 10° a 70° 2 $\theta$ , a una velocidad: 0,02°2 $\theta$ /S.
- ii. **Análisis Térmico Gravimétrico (ATG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC):** estos ensayos se realizaron simultáneamente, sin embargo, se basan en principios distintos. El ATG es una técnica que se basa en la determinación de la variación de peso de las muestras en función de la temperatura bajo un programa de calentamiento predefinido. Mientras que el DSC se basa en la medición de eventos térmicos producto de reacciones químicas, transformaciones u otras que pueden ocurrir a temperaturas determinadas a medida que esta varía según un programa térmico previamente definido. Ambos ensayos permiten la identificación y caracterización de la muestra respecto a su comportamiento térmico y composición. Este ensayo se realizó utilizando un analizador simultáneo de ATG/DSC, marca SETARAM, modelo Setsys 16, a una velocidad de 5°C/min.
- iii. **Granulometría:** se fundamenta en la distribución de los tamaños de las partículas de un agregado; mediante este ensayo se determina en forma cuantitativa la repartición de las partículas o familias granulométricas que conforman el material, y se clasifican de

acuerdo a su tamaño. El estudio granulométrico de las partículas de diámetro mayor a 75  $\mu\text{m}$  (típico para el fosfoyeso) se lleva a cabo haciendo pasar el material previamente secado a través de tamices con mallas de distintas aberturas de diámetro 4750  $\mu\text{m}$ , 2360  $\mu\text{m}$ , 1180  $\mu\text{m}$ , 600  $\mu\text{m}$ , 300  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$ , 106  $\mu\text{m}$  y 75  $\mu\text{m}$ . Adicionalmente, el tamizado fue empleado como un proceso de limpieza físico, con el cual se pretende retirar las impurezas de aspecto arcilloso presentes en el material.

- iv. **Análisis Químico:** se fundamenta en la aplicación de un conjunto de técnicas y procedimientos para identificar y cuantificar la composición química de una sustancia, permitiendo determinar la cantidad o concentración en la que se encuentra una sustancia específica en una muestra. Este ensayo se realizó mediante la valoración complexométrica, esta es una técnica analítica que consiste en añadir EDTA (ácido etilen diamino tetra acético) para formar un complejo con el compuesto de interés, enmascarando a los demás llevando la solución a un pH establecido, este análisis permite conocer los óxidos y sus concentraciones presentes en el yeso, como el óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), el óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de sílice ( $\text{SiO}_2$ ), óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### 3.2. OBTENCIÓN DEL YESO HEMIHIDRATADO $\beta$ .

Una vez tratada la materia prima, y determinado el procedimiento de purificación más efectivo, se procede a la obtención del hemidrato  $\beta$ , el cual, se obtiene calcinando las muestras de yeso a presión atmosférica y temperatura entre 120°C y 130 °C.

Para garantizar que la transformación de dihidrato a hemihidrato  $\beta$  ocurre totalmente, se deben evaluar las propiedades o comportamientos de la mezcla yeso/agua del producto obtenido así como de los cuerpos fraguados, analizando parámetros como temperatura de fraguado y tiempo de fraguado, las cuales sugieren cuan efectiva fue la transformación de yeso a hemihidrato  $\beta$ .

- i. **Tiempo de Fraguado:** este ensayo permite establecer el tiempo de fraguado inicial y final del material, el cual se determina utilizando el aparato de Vicat (ASTM C472) (COVENIN 493), para ello se pesan 114 g del material y 86 g del agua a utilizar, para una relación yeso/agua 53/47.

- ii. Temperatura de Fraguado:** este parámetro permite determinar la variación de la temperatura en función del tiempo mientras la mezcla fragua. La determinación de la temperatura de fraguado se puede realizar utilizando un termómetro, o bien cualquier otro registrador de temperatura, en este caso se utiliza una Termocuple Datta Logger, marca Lascar, modelo EL-USB-TC. Para realizar el ensayo se pesan 13 g de yeso y 8,6 g de agua para una relación yeso/agua 53/47.

Finalmente, se comparan las propiedades del yeso fraguado obtenido con la de un hemihidrato  $\beta$  comercial utilizado como referencia (Yeso Paria tipoVII).

### **3.3. OBTENCIÓN DEL CEMENTO CON FOSFOYESO COMO SUSTITUTO DEL YESO MINERAL.**

Para la elaboración de cemento tipo I, las muestras de cemento deben tener una composición promedio de 5 % de yeso y 95 % de clinker. Para realizar los ensayos de caracterización se requieren 26 Kg de cemento, por lo tanto, se emplearon 24,7 Kg de Clinker molido y un total de 1,3 Kg de yeso; siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

- Una vez seleccionadas las muestras de yeso más adecuadas, se procede a la deshidratación de 867 g durante un día (lo que representa 66,67 % del yeso total) a la temperatura de 120 °C y 433 g (lo que representa 33,33 % del yeso total) a la temperatura de 50 °C, con la finalidad de simular la deshidratación que sufre el yeso en el proceso de molienda a nivel industrial.
- Posteriormente las dos porciones de yeso tratadas se mezclan.
- El clinker proveniente del horno, es sometido a un proceso de molienda durante tres horas aproximadamente, hasta obtener una granulometría con una superficie específica de  $(370 \pm 10) \text{ m}^2/\text{Kg}$  determinada aplicando la técnica de Blaine.
- Finalmente, se homogeniza el yeso tratado con el clinker previamente molido.

Los cementos resultantes se caracterizan aplicando las técnicas de tiempo de fraguado y resistencia mecánica.

### **3.4. ELABORACIÓN DE MORTERO Y CONCRETO.**

El cemento producido con las muestras seleccionadas se utiliza para preparar morteros y concretos, aplicando la normativa COVENIN 486:1992 y 490:1994 para morteros, y la COVENIN 338:1994 para concretos, empleadas en la Fábrica Nacional de Cemento-Planta Ocumare, para la formulación de ambos, con lo que se evalúa el efecto de la sustitución del yeso mineral por fosfoyeso en los mencionados materiales. Tanto el mortero como el concreto fueron caracterizados mediante ensayos trabajabilidad COVENIN 339:1994, consistencia normal COVENIN 494:1994, tiempo de fraguado y resistencia mecánica.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos. Como se ha descrito en los capítulos previos, el objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado, consiste en estudiar el yeso sintético y evaluar la factibilidad de emplearlo en la fabricación de cemento, aplicando una serie de ensayos de laboratorio tanto al yeso químico, como al yeso mineral, así como al cemento, morteros y concretos.

#### 4.1. CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA.

En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos a partir de los ensayos practicados a la materia prima (fosfoyeso y yeso natural).

##### 4.1.1. Análisis Químico de la Materia Prima.

Este análisis suministra información respecto a elementos presentes y sus concentraciones en los materiales. Los resultados del análisis químico practicado al fosfoyeso proveniente de PEQUIVEN y el yeso mineral de referencia son mostrados en la tabla 2.

Según los resultados obtenidos tomando como base de cálculo el trióxido de azufre, el yeso referencia (YR) está compuesto de un 94,25 % por sulfato de calcio dihidratado, mientras que el yeso sintético (FY) contiene un 78,7 %, como se observa la diferencia de composición entre ellos es de 15,55 %, lo que permite evaluar la pureza del yeso químico con respecto al yeso de referencia. Adicionalmente, se puede observar que ambos yesos cumplen con las especificaciones internas de la planta, que indican que con un mínimo de 70 % de sulfato de calcio dihidratado es aceptable.

También se puede observar que el contenido de impurezas del yeso sintético es mayor a la del yeso referencia, alcanzando una diferencia de hasta 4,15 % en la pérdida al fuego la cual debe estar parcialmente asociada a las impurezas presentes, y 15,51 % de impurezas atribuidas en gran proporción al dióxido de silicio más el residuo insoluble, que según especificaciones internas deben ser máximo 10 %, las impurezas pueden estar conformadas

de elementos pesados y radiactivos, así como posibles carbonatos, entre otros. La sumatoria de la masa total correspondiente al fosfoyeso es inferior al 100 %, lo que posiblemente se debe a otras impurezas que no se determinan mediante los ensayos realizados.

**Tabla 2.** Composición química de la materia prima: fosfoyeso y yeso mineral.

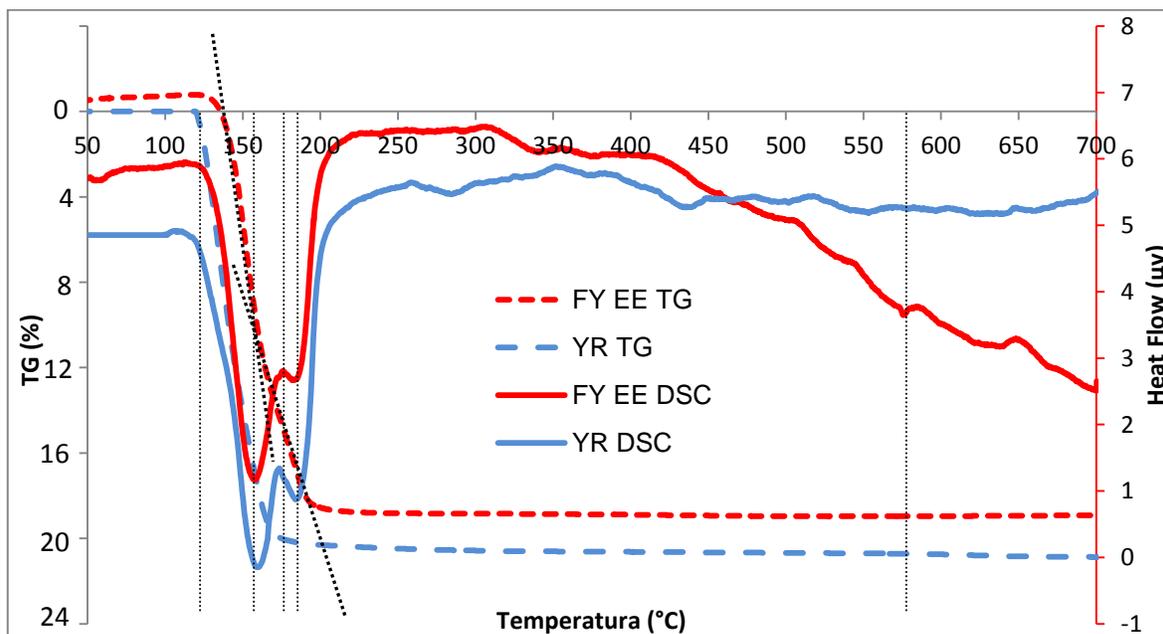
Análisis Químico	Fosfoyeso (%)	Yeso Español* (%)	Variación respecto a la referencia (%)
Perdida al Fuego (PF)	17,03	21,18	4,15
Dióxido de silicio (SiO <sub>2</sub> )+ Residuo Insoluble (RI)	16,4	0,89	15,51
Óxido de Aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,42	0,21	0,21
Óxido de Calcio (CaO)	26,96	32,33	5,37
Óxido de Hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,08	0,21	0,13
Trióxido de Azufre (SO <sub>3</sub> )	36,99	44,30	7,31
<b>Total</b>	<b>97,88</b>	<b>99,12</b>	<b>1,24</b>
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	78,70	94,25	15,55
CaSO <sub>4</sub>	0,98	0,26	0,72
CaCO <sub>3</sub>	1,88	2,28	0,4

\*Referencia

#### 4.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría de la Materia Prima.

La figura 3 corresponde a los resultados del análisis termogravimétrico (ATG) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) realizados simultáneamente durante un proceso de calentamiento. En esta figura se observa la variación de peso del fosfoyeso en estado de entrega y del yeso de referencia, al someterlos a un tratamiento térmico entre 50 y 700 °C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min, y la variación de calor en función de la temperatura, notándose claramente las temperaturas a las cuales ocurren las transformaciones del material. En los gráficos correspondientes al DSC se pueden observar

tres reacciones endotérmicas, una que comienza a partir de los 125 °C aproximadamente, correspondiente a la formación de hemihidrato, seguida a los 165°C con la deshidratación total y consecuente formación de la anhidrita III, por último a los 575 °C ocurre la transformación de la anhidrita III en anhidrita II, con la posible descarbonatación de algún mineral presente como el carbonato de calcio que se observa en el análisis químico, estos resultados son similares a lo señalado por Morín (2004), quien indica que la primera variación de peso del yeso natural se presenta a partir de 120 °C, entre los cuales se pierde una molécula y media de agua de cristalización, seguida de otra variación de peso por encima de 163 °C, en donde ocurre la pérdida de la media molécula restante y por último a temperaturas mayores a 500 °C ocurren variaciones alotrópicas del material. En los resultados del ATG se puede observar que el material ha experimentando una variación de peso total aproximada de 18 %, mientras que la pérdida de peso del yeso referencia (El morrito) es de aproximadamente 20,5 % hasta una temperatura de 200 °C, es de notar que según el contenido de agua determinado mediante este análisis la cantidad de sulfato de calcio dihidrato en el fosfoyeso es de aproximadamente 86 %, el cual es inferior al 98 % de esta fase contenida en el yeso mineral; siendo lo esperado debido a las impurezas presentes en el yeso químico.

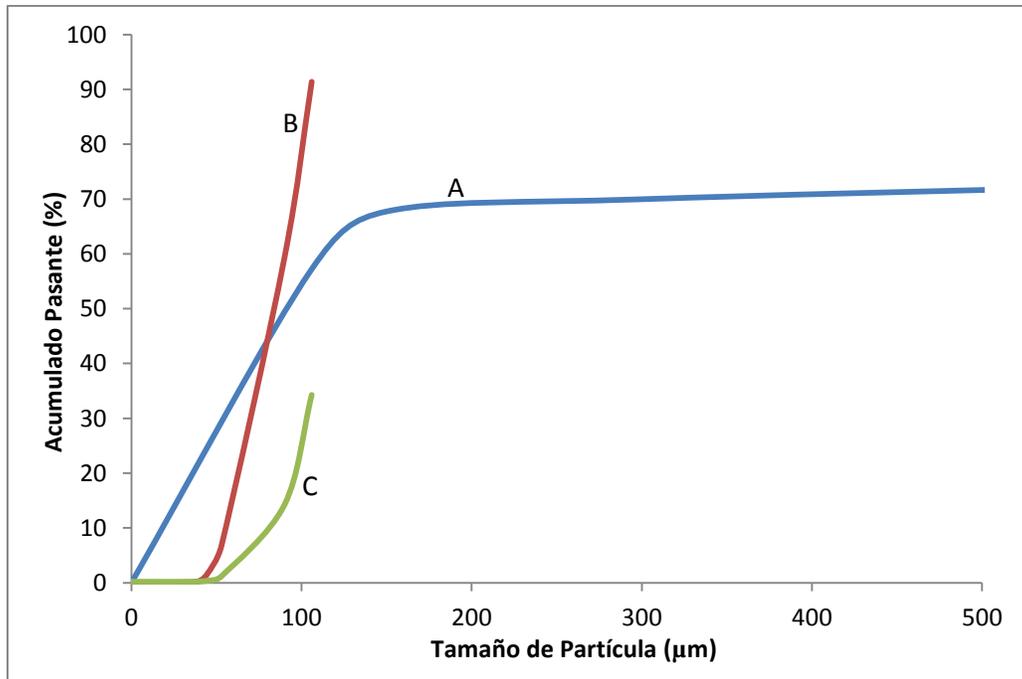


**Figura 3.-** Análisis termogravimétrico y Calorimetría diferencial de barrido del fosfoyeso en estado de entrega (FY EE) y el yeso de referencia (YR).

Adicionalmente, se observa una variación entre los resultados del ATG con los obtenidos en el análisis químico, lo que posiblemente se debe a las condiciones de operación en ambos ensayos, existiendo mayor control de las variables de operación en el equipo donde se realiza los ATG.

#### **4.1.3. Distribución Granulométrica de la Materia Prima.**

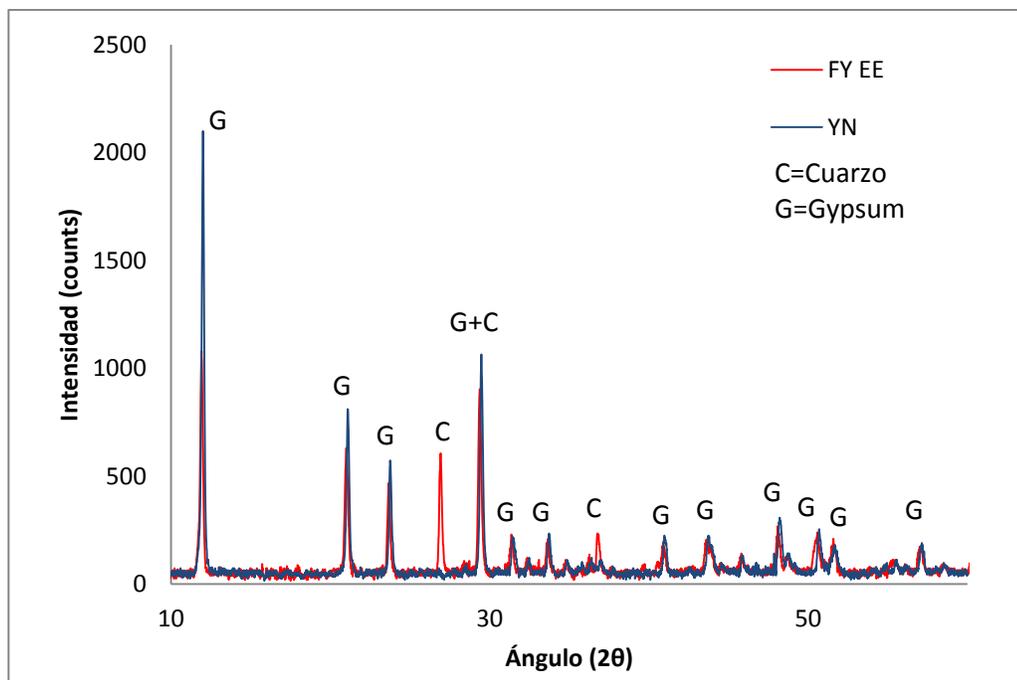
En la figura 4, se observa la distribución de partículas presentes en el yeso sintético en estado de entrega, que tiene aproximadamente el 70 % un tamaño inferior a 500  $\mu\text{m}$  y el 60 % una granulometría inferior a 120  $\mu\text{m}$ , lo que significa que está constituido por partículas finas. Posteriormente el yeso sintético fue molido durante 10 minutos al igual que el yeso natural, este último, fue procesado previamente en un triturado mecánico hasta obtener un tamaño de partícula aproximado de 1 cm. Comparando los resultados se observa que el 90 % y 35 %, de yeso sintético y yeso natural respectivamente, posee una granulometría inferior a 100  $\mu\text{m}$  luego de la molienda, lo que era de esperar, ya que el fosfoyeso tiene mayor cantidad de partículas finas desde antes de entrar al molino; en este sentido, es probable que la tendencia de los polvos finos a formar aglomerados, aunados al carácter higroscópico del yeso, puedan afectar el proceso de molienda (H, Hung; 2008). Este resultado es muy importante para el proceso industrial, ya que permite evaluar el comportamiento del fosfoyeso con respecto a la del yeso mineral durante la molienda, y contribuye a determinar valores para el tiempo de residencia del material en los molinos, entre otras.



**Figura 4.-** Curva acumulativa correspondiente al tamaño de partícula: (A) fosfoyeso en estado de entrega (FY EE). (B) fosfoyeso molido. (C) yeso natural molido.

#### 4.1.4. Difracción de Rayos X de la Materia Prima.

El difractograma correspondiente a la materia prima y el yeso de referencia (natural) es mostrado en la figura 5, este permite corroborar que el yeso sintético está constituido fundamentalmente por sulfato de calcio dihidratado y cuarzo (Dióxido de silicio), tal como lo refiere la ficha de difracción ASTM 06-0046 para el gypsum y ASTM 03-0444 para el cuarzo (Anexo A); resultados que confirman los valores obtenidos del análisis químico.



**Figura 5.-** Espectros de Difracción de rayos X del fosfoyeso proveniente de PEQUIVEN (FY EE) y el yeso natural de Queniquea (YN).

## 4.2. CARACTERIZACIÓN DEL FOSFOYESO TRATADO.

En la esta sección se presentan los resultados obtenidos a partir de los ensayos practicados a las 17 muestras tratadas de fosfoyeso.

### 4.2.1. Análisis Químico del Fosfoyeso Tratado.

Los resultados de los análisis químicos practicados a los fosfoyesos seleccionados según los tratamientos aplicados a muestras tanto tamizadas como sin tamizar se presentan en la tabla 3. Adicionalmente, se puede observar que los óxidos de aluminio y calcio presentan pequeñas variaciones; por lo que se puede establecer que los diferentes tratamientos aplicados no influyen significativamente en las concentraciones de estos óxidos, sin embargo, el óxido de hierro tiende a disminuir en las muestras tamizadas, ya que posiblemente forma parte de la fracción arcillosa que posee el fosfoyeso, la cual queda retenida. En el caso particular de las muestras M3T (tratada con Optapix PA 138) y M5T (tratada con Jabón Líquido), estas presentaron un menor contenido de dióxido de silicio y residuo insoluble, determinando que el tratamiento aplicado permite retirar entre 1 y 2 %

de las impurezas, en comparación con el resto de las muestras y el fosfoyeso en estado de entrega. El contenido de trióxido de azufre de las muestras de yeso químico tratadas, aumentó levemente con respecto a la de la materia prima, por lo que se infiere que los procedimientos de limpieza aplicados permiten mejorar levemente la cantidad de sulfato de calcio presente en el fosfoyeso, en tal sentido se puede observar que la tendencia es de aumentar en las muestras tamizadas, teniendo un cambio significativo entre M8 y M8T, esto se debe probablemente a que el aditivo (ácido cítrico) permite retirar mayor cantidad de impurezas en muestras de granulometría fina, como se evidencia en el  $\text{SiO}_2 + \text{RI}$ . Las sumatorias de la masa total son inferiores al 100 %, lo que posiblemente se debe a la presencia de impurezas en el fosfoyeso que mediante complexometría no pudo ser identificado ni cuantificado.

También se puede observar que tanto el contenido de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) como el de anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ) tienen la tendencia a disminuir considerablemente en las muestras tamizadas, lo que posiblemente se debe al tamaño de partícula que poseen con respecto a la del sulfato de calcio dihidrato ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) que es de menor tamaño.

**Tabla 3.** Composición química del fosfoyeso tratado.

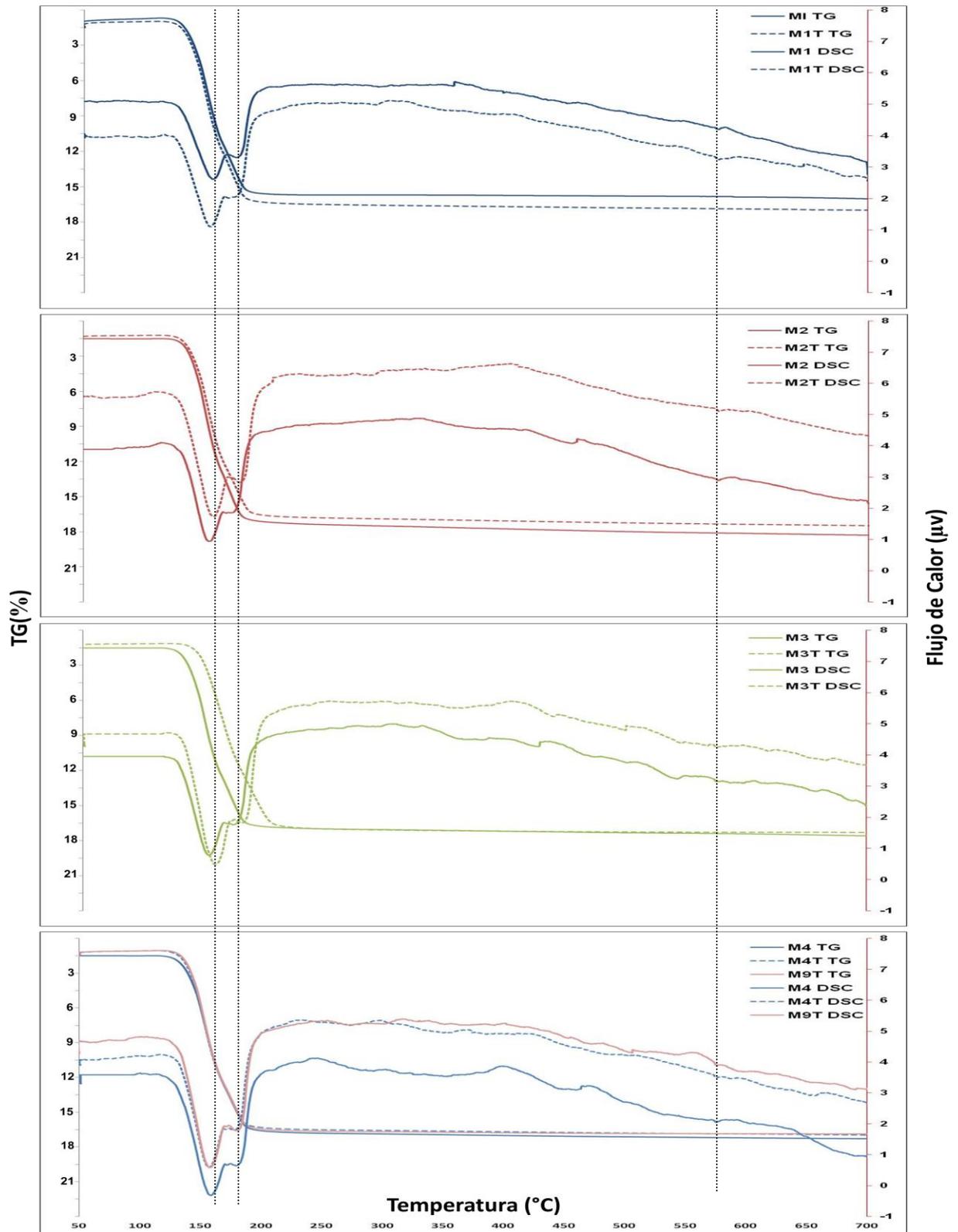
<b>Análisis Químico</b>	<b>M3</b>	<b>M3T</b>	<b>M5</b>	<b>M5T</b>	<b>M6</b>	<b>M6T</b>	<b>M7</b>	<b>M7T</b>	<b>M8</b>	<b>M8T</b>
Perdida al Fuego (PF)	16,30	16,25	15,96	16,34	16,50	16,42	16,23	16,14	16,28	16,00
Dióxido de silicio (SiO <sub>2</sub> )+ Residuo Insoluble (RI)	15,17	14,42	15,69	14,25	15,46	17,72	15,93	15,74	18,44	15,01
Óxido de Aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,36	0,38	0,42	0,42	0,40	0,37	0,39	0,40	0,41	0,41
Óxido de Calcio (CaO)	27,28	28,00	26,88	27,68	27,44	26,09	27,33	27,23	25,79	27,22
Óxido de Hierro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,11	0,07	0,12	0,12	0,03	0,06	0,07	0	0,16	0,07
Trióxido de Azufre (SO <sub>3</sub> )	37,33	38,03	37,21	37,95	39,65	38,29	37,17	38,41	35,88	38,26
<b>Total</b>	<b>96,55</b>	<b>97,15</b>	<b>96,28</b>	<b>96,76</b>	<b>99,48</b>	<b>98,95</b>	<b>97,12</b>	<b>97,92</b>	<b>96,96</b>	<b>96,97</b>
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	77,02	77,36	78,29	80,43	78,61	80,0	78,52	80,50	74,89	81,17
CaSO <sub>4</sub>	3,76	2,29	2,51	0,93	5,25	1,85	2,45	1,66	1,79	1,85
CaCO <sub>3</sub>	2,42	2,03	1,46	1,97	2,44	1,08	2,31	0,58	1,18	0,75

Lectura: MX= muestra sin tamizar, MXT= muestra tamizada

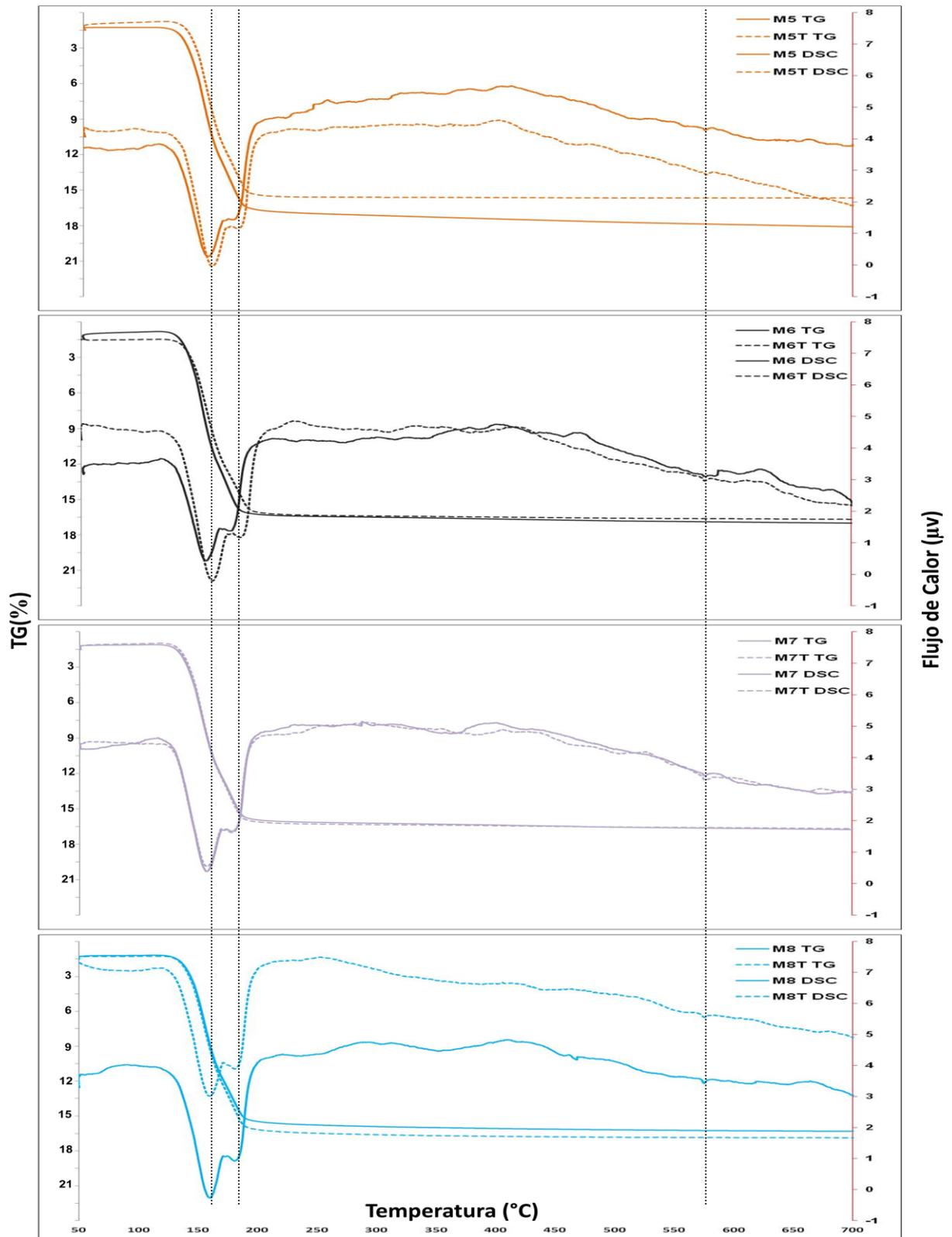
#### **4.2.2. Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría del Fosfoyeso Tratado.**

Los gráficos mostrados a continuación corresponden a los resultados de los ATG/DSC practicados al fosfoyeso tratado bajo las mismas condiciones descritas previamente. En las figuras 6 y 7 se pueden observar tres transformaciones endotérmicas para las diferentes muestras, una que se inicia a partir de los 125 °C aproximadamente, correspondiente a la formación de hemihidrato, seguida de otra a los 165°C con la deshidratación total y consecuente formación anhidrita III, por último a los 575 °C ocurre la transformación de la anhidrita III en anhidrita II, con la posible descarbonatación de algún mineral presente, como el  $\text{CaCO}_3$  que se determinó mediante el análisis químico.

En los resultados correspondientes a los ATG, se puede observar la pérdida de peso de los fosfoyesos tratados, notándose que a temperaturas por encima de 125 °C ocurre la primera pérdida de peso asociada a la deshidratación parcial del yeso químico, donde pierde molécula y media de agua de cristalización. Finalmente entre los 165-190 °C aproximadamente se observa un cambio de pendiente que representa la siguiente pérdida asociada a la transformación química de sulfato de calcio hemihidratado en anhidrita soluble, donde se desprende la media molécula de agua restante. La pérdida de peso total está comprendida entre 15 y 17 % hasta una temperatura aproximada de 200 °C para todas las muestras. Adicionalmente, se puede observar que M3T y M5T comienzan a deshidratarse poco después que su análogo sin tamizar, lo que puede asociarse a las condiciones iniciales del ensayo.



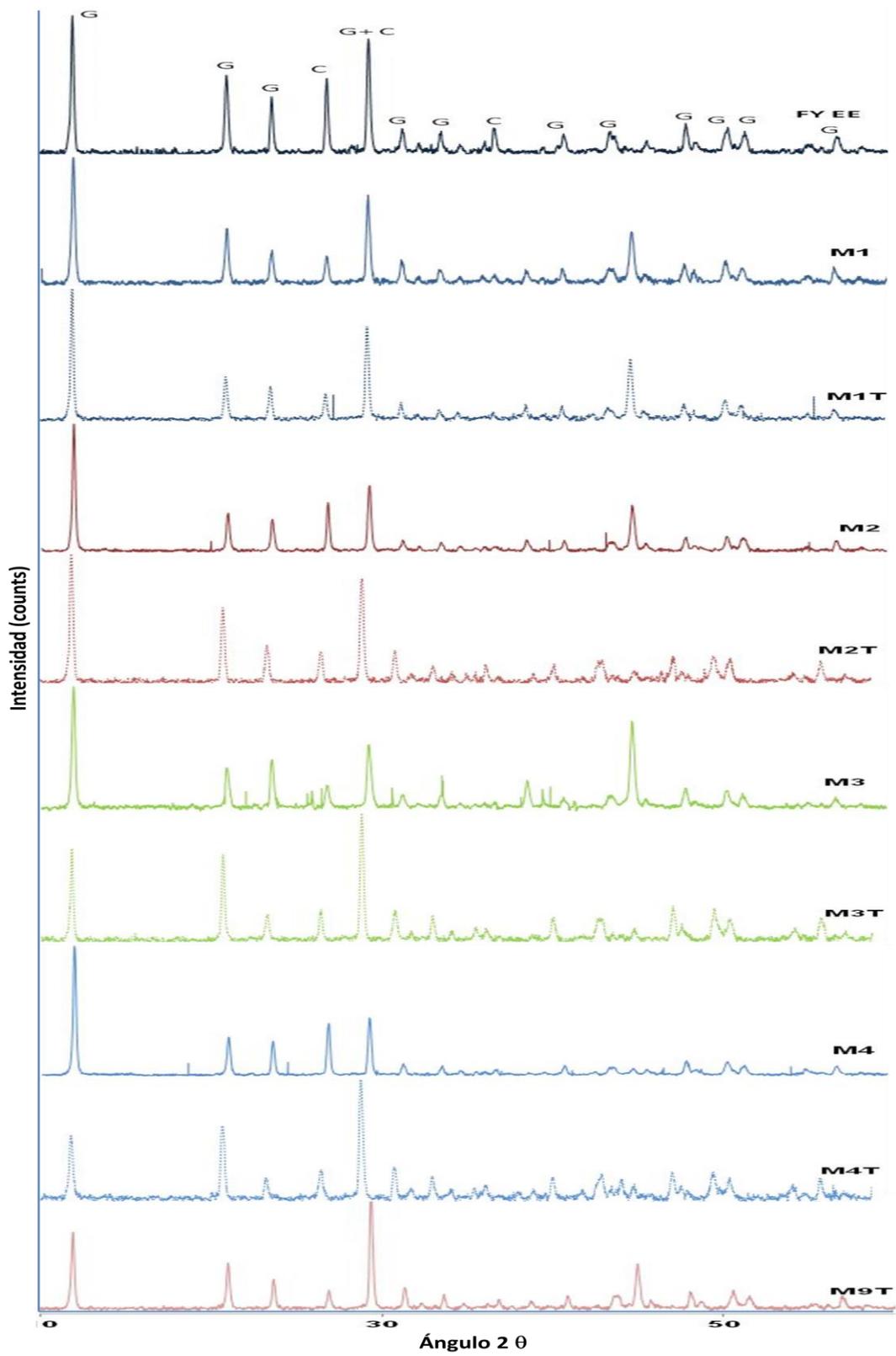
**Figura 6.-** Análisis termogravimétrico (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras de fosfoyesos tratadas M1, M1T, M2, M2T, M3, M3T, M4, M4T, M9T.



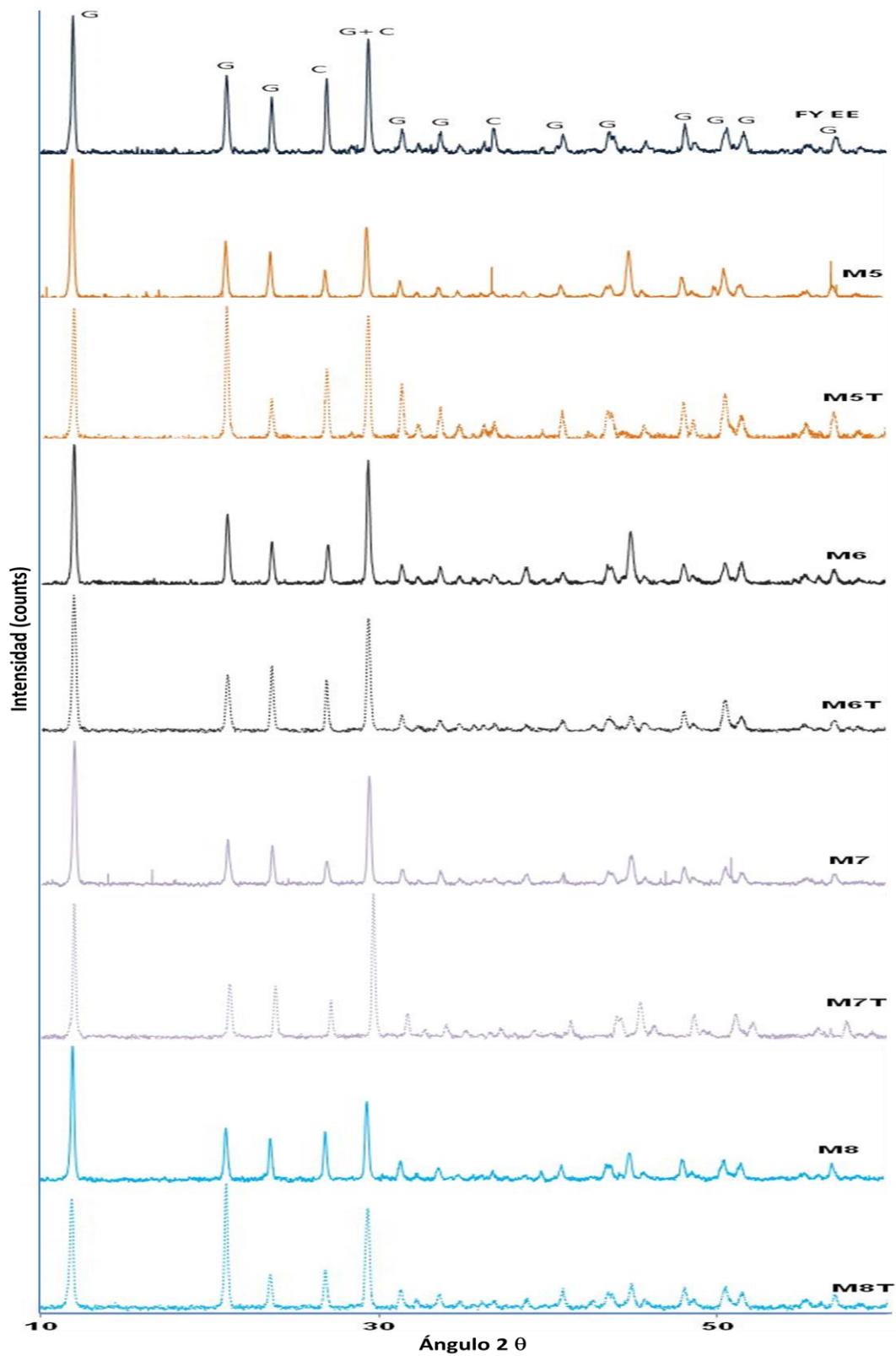
**Figura 7.-** Análisis termogravimétrico (TG) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las muestras de fosfoyesos tratadas M5, M5T, M6, M6T, M7, M7T, M8, M8T.

### **4.2.3. Difracción de Rayos X del Fosfoyeso Tratado.**

Los difractogramas de los yesos obtenidos luego de ser tratados, se muestran en las figuras 8 y 9. Se puede notar que los DRx de los yesos tratados desde M1 hasta M9T presentan intensidades y secuencias de los picos en los cuales no se observa la presencia de otras fases a las identificadas en la materia prima, es decir, los picos corresponden a gypsum y cuarzo, lo que corrobora que los tratamientos aplicados no afectan la constitución principal del material. Adicionalmente, según la intensidad de la mayoría de los picos en los espectros de DRx de las muestras tamizadas y lavadas sugieren que este procedimiento influye positivamente en las características del material, lo que permite corroborar los resultados obtenidos mediante el AQ, siendo bastante significativo para las muestras M2T, M3T, M4T, M5T, M7T y M9T, aunque también es probable que el límite de detección del equipo (mayor al 2 % en peso) no permite identificar las otras fases presentes en el fosfoyeso.



**Figura 8.-** Espectros de Difracción de rayos X de los fosforesos FY EE, M1, M1T, M2, M2T, M3, M3T, M4, M4T, M9T.



**Figura 9.-** Espectros de Difracción de rayos X de los fosfoyesos FY EE, M5, M5T, M6, M6T, M7, M7T, M8, M8T.

### **4.3. CARACTERIZACIÓN DEL YESO HEMIHIDRATO $\beta$ .**

En la siguiente sección se presentan los resultados correspondientes a los ensayos físicos practicados a los Hemihidratos  $\beta$  obtenidos a partir de las distintas muestras de fosfoyesos tratadas.

#### **4.3.1. Temperatura de Fraguado del Yeso Hemihidratado $\beta$ obtenido del Fosfoyeso.**

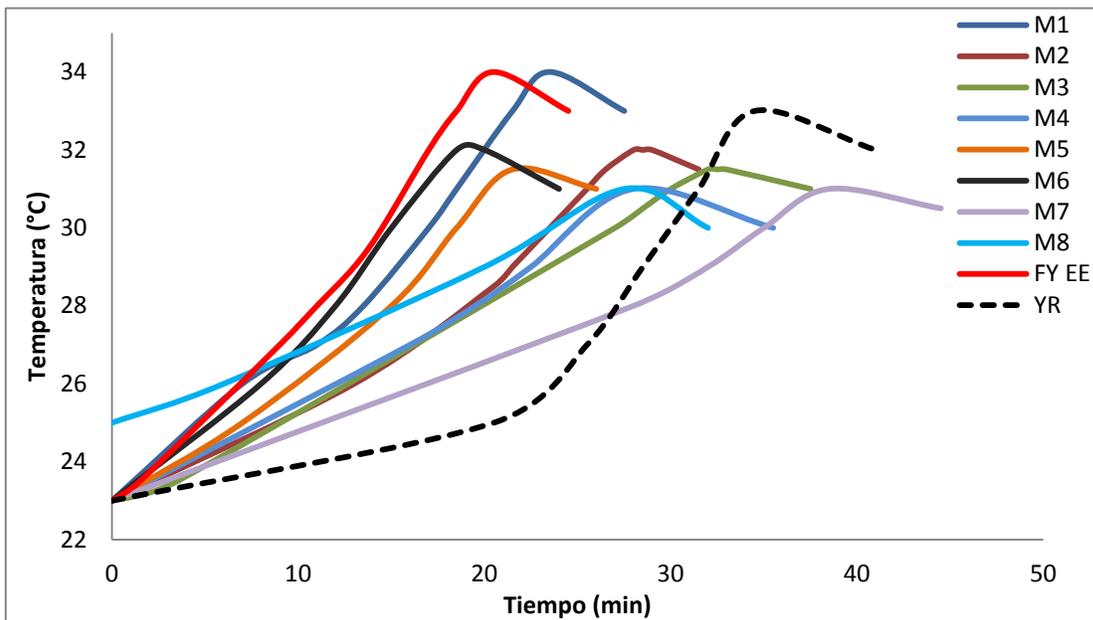
En los gráficos de las figuras 10 y 11 se muestra la variación de la temperatura en función del tiempo, de las mezclas preparadas con el yeso  $\beta$  de referencia y los yesos  $\beta$  obtenidos a partir de fosfoyeso tamizado y sin tamizar, y luego tratado. El hemihidrato obtenido fue molido por 50 minutos, lo que garantiza una granulometría inferior a 45  $\mu\text{m}$ . Las mezclas fueron preparadas con una relación yeso/agua 57/43, bajo las mismas condiciones ambientales (temperatura 23 °C y presión 1 atm). Se observa que las mezclas de hemihidrato/Agua se pueden clasificar en dos grupos según la temperatura máxima que alcanzan al fraguar, uno con temperaturas máximas superiores a los 32 °C (FY EE, YR, M1, M1T, M2, M3T, M4T, M6, M6T y M8T), y otro grupo con temperaturas inferiores a los 32 °C (M2T, M3, M4, M5, M5T, M7, M7T, M8, M9T).

Las condiciones bajo las cuales se prepararon las mezclas de los yesos fueron similares, por lo tanto es posible que la diferencia entre las temperaturas máximas de estos yesos se deba a la presencia de distintos aditivos que afectan la solubilidad y a la vez modifican la temperatura de fraguado de los yesos. Cuando se compara el periodo de inducción se observa que es mayor para M8T, luego M7 y el yeso de referencia; siendo menor para M6, M2T, M4T, M5T y M9T; las diferencias existentes entre las diferentes muestras pueden ser fundamentalmente consecuencia de dos factores (L, Moreno; 2011):

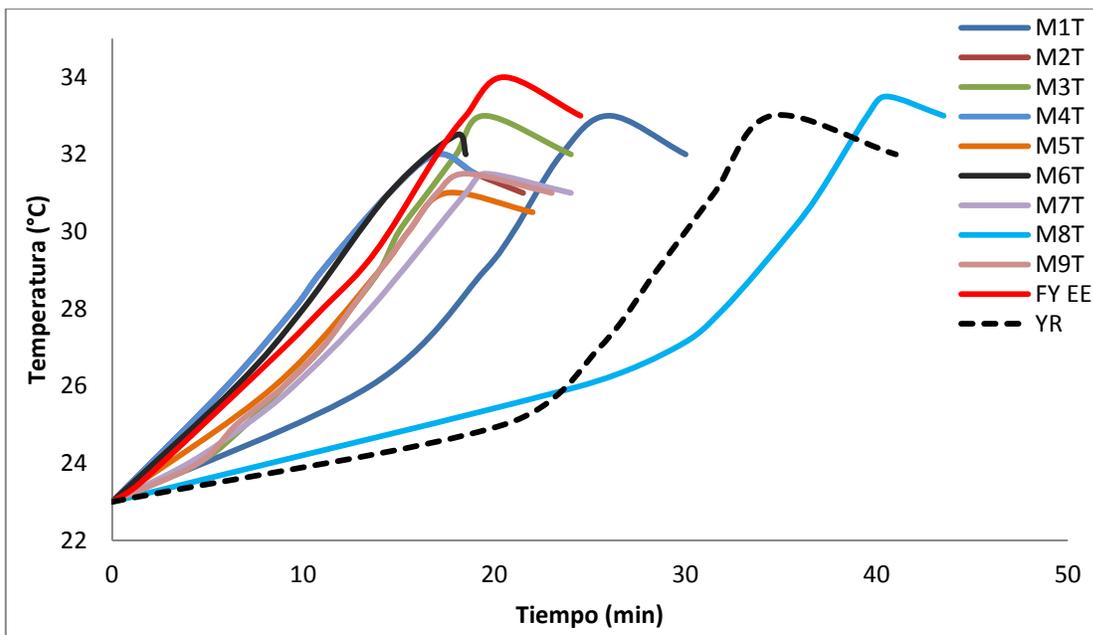
**1.- Distribución granulométrica del hemihidrato obtenido del fosfoyeso**, debido a que posiblemente el material presenta una fracción de partículas finas, las cuales poseen una superficie específica mayor, lo que conlleva a una mayor reactividad y por ende un fraguado más rápido en comparación con el yeso de referencia.

**2.- Composición mineralógica del hemihidrato obtenido del fosfoyeso**, debido a la posibilidad de que la transformación a hemihidrato no ocurrió totalmente, por lo cual estos yesos  $\beta$  pueden tener cierta cantidad de dihidrato; este último, conduce a un fraguado más

rápido ya que actúa como acelerante de este proceso. Adicionalmente, se considera la presencia de impurezas, que actúan como semilla que inducen a una intensa formación de cristales de dihidrato en forma simultánea.



**Figura 10.-** Temperatura de Fraguado del yeso hemihidratado  $\beta$  obtenido a partir de fosfoyeso sin tamizar y tratado con diferentes aditivos.



**Figura 11.-** Temperatura de Fraguado del yeso hemihidratado  $\beta$  obtenido a partir de fosfoyeso tamizado y tratado con diferentes aditivos.

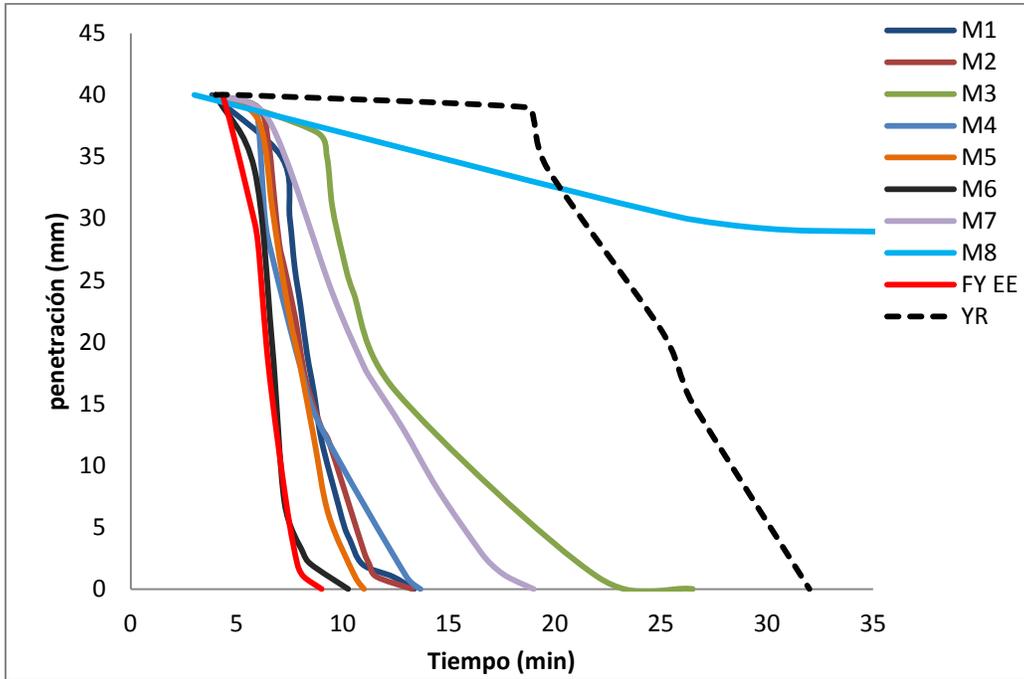
#### **4.3.2. Tiempo de Fraguado del Yeso Hemihidratado $\beta$ obtenido del Fosfoyeso.**

Los tiempos de fraguado para las mezclas hemihidrato/agua, obtenidos mediante el ensayo con la aguja de Vicat para los yesos químicos, con una granulometría inferior a 45  $\mu\text{m}$  luego de estar sometidos a molienda durante 50 minutos, se muestran en las figuras 12 y 13.

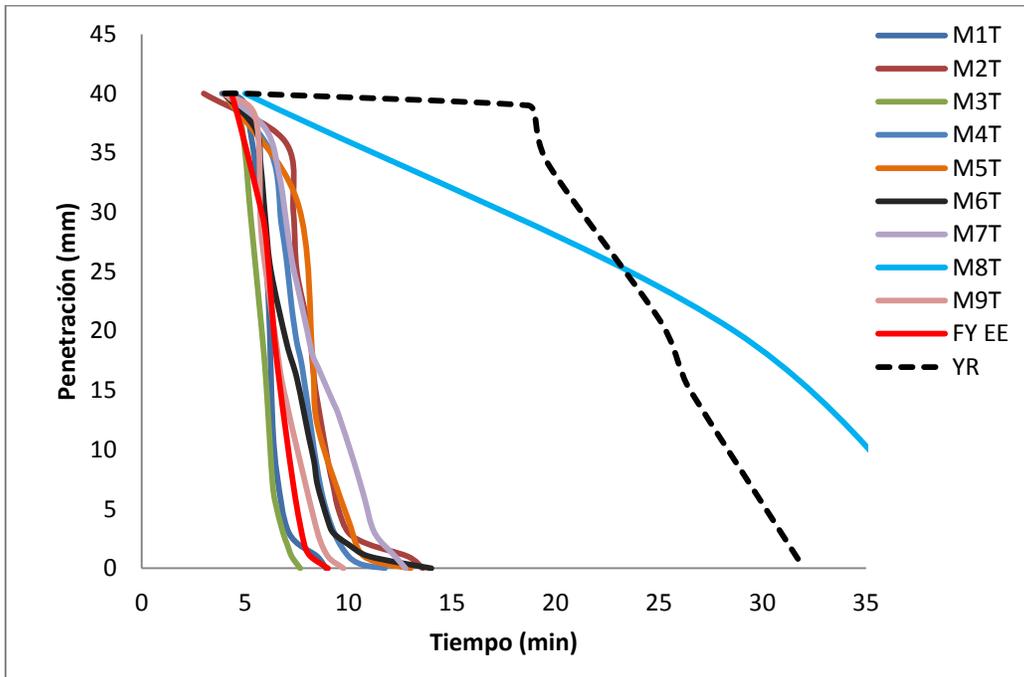
En la figura 12 se puede observar, que la muestra correspondiente al fosfoyeso en estado de entrega fue la que fraguó en menor tiempo (9 minutos), M8 posee el mayor tiempo de fraguado con 3 horas, seguida de M3 con 27 minutos y M7 con 19 minutos, para las muestra restantes el tiempo de fraguado final oscila entre 10 y 15 minutos. En la figura 13 se puede apreciar que el menor tiempo de fraguado corresponde a la muestra M3T con 8 minutos, M8T posee el mayor tiempo de fraguado con 40 minutos, para las muestra restantes el tiempo de fraguado final oscila entre 8 y 14 minutos. Tanto M8 como M8T presentan tiempos de fraguados prolongados ya que el aditivo (ácido cítrico) actúa como retardante del fraguado (L, Moreno; 2011), lo que significa que aunque la muestra fue lavada el aditivo no fue eliminado totalmente.

Adicionalmente, es de notar que el tiempo de fraguado final del fosfoyeso es menor al del yeso de referencia (32 minutos), lo que posiblemente es causado por la transformación incompleta a hemihidrato o la presencia de impurezas en el yeso sintético.

Al igual que la temperatura de fraguado, este tiempo puede verse afectado por factores como la distribución granulométrica y las fases mineralógicas del material, pero en este caso la presencia de aditivos son un factor a considerar, ya que estos pueden actuar como retardantes o acelerantes del proceso de fraguado. Sin embargo, el material retirado mediante el tamizado antes del lavado es determinante, debido a que las muestras tamizadas son más limpias y la concentración de las impurezas en este caso actúan como centros nucleantes, notándose que el tiempo de fraguado final tiende a ser menor en las muestras tamizadas, lo que puede estar asociado con el aumento de la velocidad de fraguado, confiriendo a la muestra un endurecimiento más rápido (L, Moreno; 2011).



**Figura 12.-** Tiempo de Fraguado del yeso hemihidratado  $\beta$  obtenido a partir de fosfoyeso sin tamizar y tratado con diferentes aditivos.



**Figura 13.-** Tiempo de Fraguado del yeso hemihidratado  $\beta$  obtenido a partir de fosfoyeso tamizado y tratado con diferentes aditivos.

#### 4.4. CARACTERIZACIÓN DEL CEMENTO CON FOSFOYESO.

En la siguiente sección se presentan los resultados correspondientes a los ensayos físicos, practicados sobre tres muestras por cada tipo de mortero y concreto preparado con cementos elaborados con yeso natural y fosfoyesos tratados. Para este último fueron seleccionadas M3T y M5T ya que presentaron el menor contenido de dióxido de silicio y residuo insoluble.

##### 4.4.1. Tiempo de Fraguado de Morteros elaborados a partir de Cementos con adición de Fosfoyeso.

En la tabla 4 se muestran los tiempos de fraguado inicial y final de los morteros elaborados con cementos aditivados con yeso natural y yeso sintético, notándose que el tiempo inicial se encuentra dentro de lo establecido por la norma y fuera de las especificaciones internas de planta para todas las muestras.

**Tabla 4.** Tiempo inicial y final de Fraguado de Morteros elaborados a partir de Cementos con Fosfoyeso Tratado.

<b>Ensayo</b> <b>Muestra</b>	<b>Tiempo Inicial (Min)</b>	<b>Tiempo Final (Min)</b>	<b>Consistencia Normal (mm)</b>
FY EE	158	234	9
YN	147	159	10
FY M3T	164	239	6
FY M5T	162	270	8
<b>Especificaciones</b>			
Especificación Interna	90-130	220-250	10
COVENIN	>45	<480	10±1

Para el tiempo final de fraguado, las cuatro muestras se encuentran dentro de lo especificado por la norma COVENIN. Sin embargo, sólo FY EE y FY M3T cumplen las especificaciones internas de la planta. Es de notar que las muestras tratadas poseen tiempos de fraguado ligeramente mayor, lo que está directamente relacionado al tratamiento aplicado y los aditivos empleados. En relación a la consistencia, las muestras tratadas no cumple con la norma COVENIN, en el caso particular de M3T la consistencia normal es

considerablemente menor para la misma cantidad o concentración de agua, probablemente a causa de las propiedades que le confiere el optapix PA 138.

Adicionalmente, según Kumar y Colaboradores (1996) los fosfatos y fluoruros solubles en agua forman capas protectoras que actúan como sustancias inactivas en la superficie de los granos de cemento durante el contacto del cemento con agua, que inhiben la hidratación temprana del cemento, produciendo retardos en los fraguados; además, otras impurezas que pueden estar presentes en el fosfoyeso y afectar el tiempo de fraguado son los materiales orgánicos, que actúan como retardante.

#### **4.4.2. Resistencia a la Compresión de Morteros elaborados a partir de Cementos con adición de Fosfoyeso.**

En la tabla 5 se puede observar que las resistencias a las diferentes edades se encuentran dentro de lo establecido por la norma. Sin embargo, sólo los morteros obtenidos con FY EE, YN y FY M5T presentan una resistencia cuyo valor se encuentra dentro del rango establecido por las especificaciones internas de la planta o por encima del límite superior de estas.

Adicionalmente, se aprecia que las resistencias de algunos morteros a los catorce (14) días se encuentran dentro de las especificaciones internas para los veinte y ocho (28) días, estos resultados permiten afirmar que las resistencias no se ven afectadas por la sustitución ni la hidratación lenta que se evidencia en los tiempos de fraguados prolongados, siendo lo esperado ya que según Kumar, Singh, Carvajal y Shen las resistencias prácticamente no se ven afectadas por la sustitución, sin embargo, se observa que las muestras tratadas presentan resistencias más bajas a las del FY EE, lo que infiere que los aditivos aplicados pueden afectar de manera poco significativa este parámetro.

**Tabla 5.** Variación de la Resistencia a la Compresión de Morteros elaborados a partir de Cementos con Fosfoyeso tratado.

<b>Resistencia (MPa)</b>	<b>FY EE</b>	<b>YN</b>	<b>FY M3T</b>	<b>FY M5T</b>	<b>Cemento Ultra</b>	<b>Especificación Interna</b>	<b>COVENIN 28</b>
R1 día	11,12	11,42	8,89	10,65	11	7,1-9,9	-
R3 días	19,07	20,88	13,66	19,33	19,2	15,4-18,6	>10
R7 días	26,94	26,27	16,67	24,65	29,6	22,3-25,8	>17
R14 días	30,58	31,48	19,78	27,23	32,43	28-33 (28 días)	>27,4 (28 días)

#### 4.4.3. Tiempo de Fraguado de Concretos elaborados con Cementos preparados con Fosfoyeso.

En la tabla 6 se muestran los tiempos de fraguado inicial y final de los concretos elaborados con cementos aditivados con yeso natural y yeso sintético, notándose que únicamente YN se encuentra dentro del rango establecido en las especificaciones de la planta. Adicionalmente, se puede observar que los tiempos de fraguado de las muestras tratadas son levemente menores a la del FY EE, lo que posiblemente puede ser atribuido a la cantidad de agregados utilizados para el concreto. De igual manera, a lo descrito por Kumar y Colaboradores (1996) las impurezas solubles poseen un efecto retardante en el fraguado del concreto.

**Tabla 6.** Tiempo inicial y final de Fraguado de Concretos Elaborados con Cementos Preparados con Fosfoyeso Tratado.

<b>Ensayo Muestra</b>	<b>Tiempo Inicial (Min)</b>	<b>Tiempo Final (Min)</b>	<b>Asentamiento (cm)</b>
FY EE	330	355	10
YN	185	247	10
FY M3T	276	330	9,5
FY M5T	305	346	10
Cemento Ultra	211	278	10
<b>Especificaciones</b>			
Especificación Interna	180-190	240-270	10
COVENIN	-	-	>5 <12,5

Por otro lado, es de hacer notar que la norma COVENIN 352:1979 no establece un valor de referencia definido para el tiempo de fraguado del concreto.

#### 4.4.4. Resistencia a la Compresión de Concretos elaborados con Cementos preparados con Fosfoyeso.

En la tabla 7 se puede observar que las resistencias a las diferentes edades de los concretos elaborados con cementos aditivados con fosfoyesos tratados y yeso mineral, son similares a las que presenta el concreto elaborado con el cemento de referencia, teniendo un valor levemente menor para las muestras FY M3T y FY M5T lo que puede ser causado por los aditivos aplicados al fosfoyeso para su tratamiento, aunque la resistencia de estas sigue la misma tendencia de las otras. Caso particular es el FY EE con resistencia mecánica mayor o igual a la del concreto

obtenido con el cemento de referencia, lo que nos permite afirmar lo descrito por Kumar, Singh, Carvajal y Shen, las resistencias prácticamente no se ven afectadas por la sustitución. Adicionalmente, todas las resistencias a los 14 días son similares a la del concreto obtenido con el cemento de referencia a los 28 días.

**Tabla 7.** Variación de la Resistencia a la Compresión de Concretos Elaborados con Cementos Preparados con Fosfoyeso tratado.

<b>Resistencia (MPa)</b>	<b>FY EE</b>	<b>YN</b>	<b>FY M3T</b>	<b>FY M5T</b>	<b>Cemento Ultra</b>
R3 días	19,99	20,71	18,2	19,26	19,71
R7 días	25,13	25,76	20,74	23,81	25,4
R14 días	29,36	27,96	25,03	26,27	27,88 (28 días)

Por otro lado, de manera similar, en la norma COVENIN 338:1994 no establece un valor de referencia definido para la resistencia del concreto.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### CONCLUSIONES

- Según el análisis químico y el DSC, el fosfoyeso proveniente de PEQUIVEN, está constituido por 79 % de sulfato de calcio dihidratado.
- Los difractogramas sólo revelan la existencia de Gypsum y Cuarzo.
- El contenido de dióxido de silicio y residuo insoluble del fosfoyeso es de 16%.
- El fosfoyeso experimenta una pérdida de peso total de 18 %, mientras que la del yeso de referencia es de 20 %.
- Para un tiempo de molienda de 10 minutos, se logra que el 90 % del fosfoyeso alcance un tamaño de partículas inferior a los 100  $\mu\text{m}$ , mientras que el yeso natural un 30%.
- El fosfoyeso fue tratado con distintos aditivos, de los cuales fueron seleccionados el Jabón Líquido y el Optapix PA 138 debido a que con estos es posible retirar mayor cantidad de impurezas según los resultados obtenidos del análisis químico, aunque no de forma significativa.
- La temperatura máxima de fraguado de los hemihidratos obtenido del fosfoyeso es de 33 °C y corresponde a las muestras FY EE, M1, M1T, M3T, y M8T, la cual coincide con la del YR; siendo los periodos de inducción más bajos para M6, M2T, M4T, M5T y M9T.
- Las impurezas en el hemihidrato  $\beta$  obtenido a partir de fosfoyeso, inducen a pensar que actúan como centros nucleantes que promueven una intensa formación de cristales de dihidrato en forma simultánea.

- El tiempo de fraguado de los hemihidratos obtenidos del fosfoyeso oscila entre 8 y 15 minutos, las muestras M3 y M7 son las que más se aproximan al tiempo de fraguado del yeso de referencia el cual es de 32 minutos.
- Los tiempos de fraguados inicial y final en morteros cumple con lo establecido por la norma COVENIN 28. Sin embargo, sólo FY EE y FY M3T cumplen con las especificaciones internas para el tiempo de fraguado final.
- Las resistencias a los 14 días de los morteros preparados con FY EE, YN y FY M5T, cumplen con la norma COVENIN 28 para los 28 días. Sin embargo, sólo FY EE y YN cumplen con los valores que establecen las especificaciones de la planta para los 28 días.
- Los morteros obtenidos con las muestras tratadas M3T y M5T poseen una consistencia normal fuera de las especificaciones que establece la norma COVENIN 28.
- El tiempo de fraguado inicial y final de los concretos elaborados con cemento preparados con fosfoyeso no cumplen con las especificaciones de la planta.
- Las resistencias a los 14 días en los concretos obtenidos a partir de cemento con FY EE ó YN, superan a la del concreto elaborado con el cemento de referencia a los 28 días.
- La sensibilidad de los equipos correspondientes a las técnicas analíticas empleadas, pareciera no ser la más adecuada para identificar y cuantificar las impurezas dentro del rango en el cual se encuentran.
- Según los resultados obtenidos a nivel de laboratorio, es factible realizar la sustitución parcial de yeso mineral por fosfoyeso.

## RECOMENDACIONES

- Evaluar la molienda del fosfoyeso con un molino que tenga la posibilidad de controlar la temperatura, con la finalidad de simular el proceso de molienda industrial.
- Se sugiere practicar análisis mediante la técnica de absorción atómica, con la finalidad de identificar todos los elementos presentes en el fosfoyeso y sus concentraciones, lo que permitiría poner en evidencia los elementos que afectan el tiempo de fraguado en el cemento.
- Ya que el yeso afecta directamente al aluminato tricálcico ( $C_3A$ ) y el mismo genera retracción en el cemento, es necesario evaluar la expansión o retracción en el cemento a través del análisis de expansión en autoclave.
- Con la finalidad de despejar las dudas sobre el fosfoyeso nacional para el uso en la industria cementera, es recomendable realizar una nueva evaluación respecto al contenido de elementos radiactivos y metales pesados en el fosfoyeso.
- Analizar el agua de lavado con el fin de determinar los contaminantes presentes, además de definir la cantidad de agua requerida por cada tonelada de fosfoyeso a tratar, y la posible disposición que se le puede dar al agua de desecho, con el objetivo de no generar otro pasivo ambiental.
- Evaluar el comportamiento del concreto elaborado con cemento producido con fosfoyeso a largo plazo (mínimo 180 días).
- Realizar análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido al ácido fosfórico y realizar la comparación con los resultados obtenidos del fosfoyeso.
- Evaluar si la transformación del sulfato de calcio dihidrato a hemihidrato  $\beta$  ocurrió totalmente, mediante la técnica de rayos X.
- Evaluar la sustitución de yeso mineral por fosfoyeso a nivel industrial, empleando condiciones similares a las desarrolladas en el laboratorio.

## BIBLIOGRAFÍA

1. A, García. (1988). Comportamiento Mecánico de Yeso Reforzado con Polímeros Sintéticos. Trabajo Especial de Grado. Escuela Técnica Superior de Arquitectura de Madrid.
2. A, Millán. (2011). Estudio de las Causas del Deterioro de Moldes de Yesos Elaborados con Yeso Paria Tipo VII y su relación con la Teoría de Procesamiento Coloidal. Trabajo de Presentado para Ascender a la Categoría de Profesor Asociado. Instituto Universitario Tecnológico “Dr. Federico Rivero Palacio”. Departamento de Materiales, Los Salías.
3. ASTM. Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens). Designación C109M-13
4. ASTM. Standard Test Methods for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle. Designación C191-03.
5. B, Aru. (2007). Estudio de la Factibilidad Técnica del Uso de Yeso Sintético en la Fabricación de Cemento Pórtland. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
6. C, Carvajal. (2010). Evaluación Operacional de la Utilización de Fosfoyeso para la Molienda de Cemento en Planta Lara (tercera prueba industrial). Informe Técnico. Planta Lara-Lafarge.
7. *Ceramics Keramik*. (1998). Possibilities of Adjusting the Plasticity by Using the Various Action Principles of Additives. Published in cfi/Ber. DKG 74, No.1-2/98.
8. *Coordinación General de Minería Dirección General de Desarrollo Minero*. (2012) Perfil de Mercado de Fluorita. Secretaría de Economía.
9. COVENIN. Cemento Portland con Adiciones. Especificaciones. Designación 28-93.
10. COVENIN. Cemento Portland. Determinación de la resistencia a la compresión de morteros en probetas de 50,8 mm de lado. Designación 484: 1993.
11. COVENIN. Cemento Portland, Determinación del Tiempo de Fraguado por la Aguja de Vicat. Designación 493: 1992.
12. COVENIN. Cemento Portland. Obtención de Pasta y Morteros de Consistencia Plástica por Mezclado Mecánico. Designación 486: 1992.

13. COVENIN. Cemento y sus Constituyentes. Definiciones. Asignación 483:1992.
14. COVENIN. Concreto. Método para la Medición del Asentamiento con el Cono de Abrams. Designación 339: 1994.
15. COVENIN. Concreto. Método para la Elaboración, Curado y Ensayo a Compresión de Cilindros de Concreto. Designación 338: 1994.
16. COVENIN. Método de Ensayo para Determinar el Tiempo de Fraguado de Mezclas de Concreto por Resistencia a la Penetración. Designación 352: 1979.
17. *El Concreto en la Obra, Problemas, Causas y Soluciones*, quinta sección. (2006). Pruebas de Resistencia a la Compresión del Concreto. Editado por el Instituto Mexicano del Cemento y del Concreto.
18. Enciclopedia Micosoft® Encarta® 2002. © 1993-2001 Microsoft Corporation.
19. F, Peyton. (1964). *Materiales Dentales Restauradores*, 1era ed. Argentina. Mundi. 535p.
20. G, Morin. (2004). *Estudio Comparativo Entre Dos Tipos de Yeso Utilizados para el Conformado de Piezas Sanitarias*. Trabajo Especial de Grado. Universidad central de Venezuela, Caracas.
21. H, Tayibi. (2011).et al, Valorización de Fosfoyeso como Material de Construcción: “aspectos radiológicos”. *Mater. Construcc.*, Vol. 61, 304, 503-515.
22. J, Arzabe. (1993). *Preparación y Caracterización de Materiales de Yeso Aditivados con Alumbre, Carboximetil Celulosa, Arena Silicea y Talco*. Tesis de Grado. Universidad Mayor de San Simón. Bolivia.
23. J, Bermudez; M, Briceño; L, Kumar. (1996). *Sustitución Parcial del Yeso Mineral por Fosfoyeso en Cemento*. Informe Técnico. PDVSA-Intevep, Los Teques.
24. J, López; M, Alarcón. (2011). *Rev. Clin. Periodoncia Implantol. Rehabil. Oral* Vol. 4(3); 138-143. Santiago de Chile.
25. J, Salager. (1988). *Detergentes-Componentes, Fabricación y Fórmulas*. Cuaderno FIRP S332-A version 1. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela.
26. L, Kumar. (1991). *Usos del Fosfoyeso*. Informe Técnico. PDVSA-Intevep, Los Teques.
27. L, Kumar; P, Vázquez. (1993). *Usos del Fosfoyeso (Parte II)*. Informe Técnico. PDVSA-Intevep, Los Teques.

28. L, Morales. (2007). Estudio del Proceso de Transferencia de Calor Convectivo en Nanofluidos. Trabajo de Maestría. Fundación Universidad del Norte. Barranquilla.
29. L, Moreno. (2011). Modificación de las Propiedades de un Yeso Alfa Producido con Materia Prima Nacional mediante el Uso de Aditivos. Trabajo Especial de Grado. Universidad central de Venezuela, Caracas.
30. M, Singh. (2001). Treating Waste Phosphogypsum for Cement and Plaster Manufacture. Cement and Concrete Research. India.
31. P, Orús. (2011). Higiene Corporal, Geles de Baño. Dermofarmacia. Consultado el 06 de mayo de 2014. Disponible en <http://www.doymafarma.com>.
32. S, Kosmatka; W, Panarese. (1992). Determinación del Tiempo de Fraguado Inicial y Final del Cemento. Guía de Laboratorio de Materiales de Construcción. Universidad Centroamericana “José Simeón Cañas”. El Salvador.
33. T, Turco. (1996). Il Gesso. Lavorazione Trasformazione Impieghi, 2ed. Milano: McGraw-Hill. Ulrico Hoepli. 609p.
34. V, Gomiz. (2010). El Yeso como Materia Prima. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Alicante. España. Consultado el 12 de junio de 2014. Disponible en <http://iq.ua.es/Yeso/>.
35. W, O'Brien; G, Rige. (2002). Dental Materials and Their Selection, 3era ed. Illinois. Quintessence Publishing. 569p.
36. W, Shen; G, Gan; H, Chen; M, Zhou; R, Dong; Y, Tan. (2012). Utilization of Solidified Phosphogypsum as Portland Cement Retarder. Springer, China.
37. Y, Hung. (2008). Producción de Yeso Alfa a partir de Materia Prima Nacional. Informe Final de Cursos en Cooperación. Universidad Simón Bolívar, Sartenejas.

## APÉNDICES

### APÉNDICE A. INSTRUCTIVOS DE TRABAJO PARA REALIZAR LOS ENSAYOS DE LABORATORIO.

#### Apéndice A1. Determinación de Agua Libre del Yeso.

- Tomar 5 Kg aproximadamente del material.
- Triturar el material hasta reducir a un tamaño aproximado  $\leq 1/2$  pulgada.
- Realizar un cuarteo mecánico, hasta obtener 100 g aproximadamente.
- Pesar en gramos la bandeja en la que se realizará el secado (P0).
- Tarar la bandeja.
- Pesar 100 g de material triturado (P1), sobre la bandeja previamente tarada.
- Introducir la bandeja en la estufa a 45 °C, durante 2 horas.
- Sacar de la estufa y dejar enfriar dentro del desecador a temperatura ambiente.
- Pesar la bandeja con la muestra (P2).
- Calcular la Humedad del Yeso o Agua Libre por la expresión:

$$\text{Humedad del Yeso (\%)} = \frac{(P_0 + P_1) - P_2}{P_1} * 100$$

- El resto de la muestra seca se utilizará para determinar el agua combinada y los análisis químicos correspondientes, esta muestra seca se debe pasar por el molino de fricción HERZOG para reducir su tamaño a micropartículas antes de realizar el agua combinada.

#### Apéndice A2. Determinación del Agua Combinada del Yeso.

- Pesar 1 g de la muestra (P1), secada según se describió en el apéndice A1, en un crisol de porcelana seco (P0).
- Secar hasta peso constante a 230 °C, enfriar en el desecador. Pesar en el crisol (P2).
- Calcular el Agua Combinada mediante la expresión:

$$\text{Agua Combinada (\%)} = \frac{(P_0 + P_1) - P_2}{P_1} * 100$$

- Después de realizar los ensayos se reportan los resultados realizando los cálculos especificados a continuación:
  - %  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  = % Agua Combinada x 4,778.
  - %  $\text{SO}_3$  (Yeso) = % Agua Combinada x 2,222.
  - %  $\text{SO}_3$  (Anhidrita) = %  $\text{SO}_3$  (Complexometría o Rayos X) - %  $\text{SO}_3$  (Yeso).
  - %  $\text{CaSO}_4$  = %  $\text{SO}_3$  (Anhidrita) x 1,700.
  - % CaO (Yeso) = %  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  x 0,3257.
  - % CaO (Anhidrita) = %  $\text{CaSO}_4$  x 0,4119.
  - % CaO (Carbonato de Calcio) = % CaO (Complexometría o Rayos X) - [% CaO (Yeso) + % CaO (Anhidrita)].
  - %  $\text{CaCO}_3$  = % CaO (Carbonato de calcio) x 1,785.
  - %  $\text{MgCO}_3$  = % MgO (Complexometría o Rayos X) x 2,091.

### Apéndice A3. Análisis Químico Complexométrico.

Materiales tales como calizas puras, clinker, yeso, cemento y escorias, son fácilmente atacados por ácidos, pudiendo insolubilizarse posteriormente la sílice por evaporación a sequedad quedando el resto de los componentes soluble en agua.

#### Procedimiento.

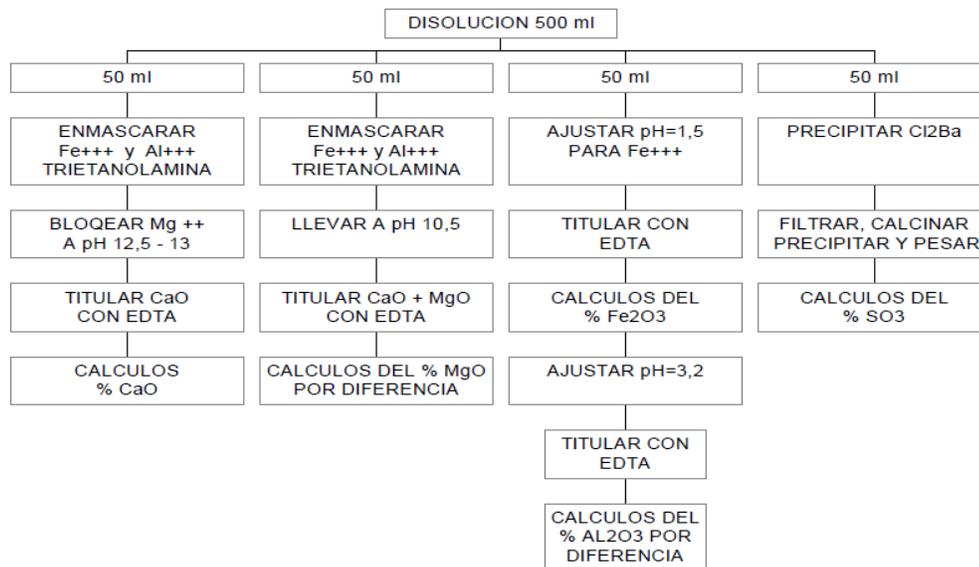
- Pesar 2 gramos de material e introducirlos en un beaker de 250 ml.
- Añadir unas gotas de agua destilada hasta humedecer el material.
- Añadir diez (10) ml de ácido perclórico y remover con un agitador de vidrio hasta disolver los granos, tapar con el vidrio de reloj.
- Poner en baño de arena, retirarlo después de 20 minutos de tratamiento.
- Después que el beaker esté frío, añadir ciento cincuenta (150) ml de agua destilada caliente (80 °C) y diez (10) ml de ácido clorhídrico.
- Agitar y filtrar (filtro N° 41) en un balón aforado de 500 ml.

- Lavar el beaker con agua caliente (varias veces) para retirar la sílice y pasar ese lavado por el filtro de papel.
- Calcinar el filtro de papel con el precipitado durante una hora a 1000 °C (ó a 1075 °C por media hora), en un crisol de platino. Retirar el crisol, enfriarlo dentro del desecador y pesarlo después.
- Sea  $P_o$  el peso del crisol vacío y  $P_f$  el peso del crisol con el precipitado.
- Luego el % SiO viene dado por:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{P_f - P_o}{2} * 100$$

- Dejar enfriar el filtrado.
- Aforar con agua destilada hasta 500 ml y homogeneizar.

El filtrado obtenido de la separación de la sílice, llevado a 500 ml, contiene todos los cationes que van a ser analizados por complexometría, y en él puede determinarse también el  $\text{SO}_3$ . Para la titulación complexométrica, se toman alícuotas de 50 ml, y se procede a enmascarar o bloquear los cationes que no son de interés, titulándose los que se desean. Un esquema del Procedimiento se muestra en la figura 1.



**Figura 1.-** Esquema del Procedimiento complexométrico

### Apéndice A3.1. Dosificación de CaO.

Principio:

La formación del complejo EDTA/Ca<sup>++</sup> empieza a pH = 10. A este pH, todos los iones se complejan; se eliminan los iones molestos excepto Mg<sup>++</sup> enmascarándolos con trietanolamina.

La dosificación del calcio solo sucede a pH=13. A este PH, hay formación de hidróxido de magnesio Mg (OH)<sub>2</sub> que precipita. Conviene añadir la calceína poco antes del viraje para evitar su oxidación prematura.

Preparación de los Reactivos.

#### 1. Anaranjada de Metilo.

- Pesar 5 mg. de anaranjado de metilo.
- Trasladar a un beaker de 250 ml.
- Añadir 50 ml de agua fría.
- Usar un agitador magnético hasta la disolución, completa.

- Pasar a un cuenta gotas de 125 ml.

## 2. Mezcla de Calceína.

- Pesar 100 mg de calceína.
- Trasladar a un mortero.
- Añadir 50 mg de timolftaleína y 10 gr. de NaCl.
- Pulverizar.
- Conservar dentro una botellita de polietileno.

## 3. Trietanolamina 1/2.

- Sirve para enmascarar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- 500 ml de Trietanolamina.
- Completar a 1 litro con agua fría.
- Homogeneizar.

## 4. NaOH 2N.

- Pesar 160 gr de NaOH en perlas.
- Trasladar a un beaker de 1000 ml.
- Añadir 500 ml de agua.
- Trasladar a una botella de 2 litros.
- Completar con agua destilada.
- Enfriar sobre corriente de agua fría.
- Homogeneizar.

## **Dosificación.**

- Pipetear 50 ml de solución (salida del filtrado del ataque de la muestra).
- Trasladar a un beaker de 500 ml conteniendo una barra magnética.
- Añadir 300 ml de agua.
- Poner sobre un agitador magnético.

- Añadir unas gotas de anaranjado de metilo. Aparición de una coloración rosa. Neutralizar con  $\text{NH}_4\text{OH}$  50% hasta  $\text{pH} = 4,4$  coloración amarilla.
- Añadir 15 ml de tritanolamina 1/2 para enmascarar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se forma un nuevo complejo con tritanolamina el cual no interferirá en la dosificación.
- Añadir 40 ml de  $\text{NaOH}$  2N. Verificar el pH. Para una fusión alcalina es necesario poner una cantidad más importante de  $\text{NaOH}$ . El pH debe quedar en 12,5 - 13,0.
- Verter EDTA. Sea N1 este volumen.
- Para un crudo clinkerizado, un clinker, un cemento se puede verter 50 ml de EDTA más o menos.
- Añadir trazas de mezcla de calceína.
- El viraje se alcanza cuando la calceína pasa del verde al azul.
- Esta coloración indica la desaparición de los iones  $\text{Ca}^{++}$ .

NOTA: Para la arcilla, marga o arena se debe añadir la calceína al comienzo.

### **Resultados.**

La dosificación se hace sobre 200 mg de materia.

$$\% \text{CaO} = \frac{N1 * T * 2}{2}$$

N1: número de ml de EDTA gastados.

T: Título de EDTA.

1 ml de EDTA corresponde a 2 mg de  $\text{CaO}$  = 1% de  $\text{CaO}$ .

Como hemos tomado 2 gr de material y los hemos llevado a 500 ml, 50 ml de solución corresponden a 0,2 g. de material. Se debe dividir por 2 para llevar a 0,1 g. y deducir el porcentaje.

## **Apéndice A3.2. Dosificación de MgO.**

Principio:

La dosificación se efectúa a pH= 10 después que  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sean enmascarados. A este pH se dosifica la totalidad de los iones  $\text{Ca}^{++}$  y  $\text{Mg}^{++}$  se deduce el contenido de MgO por diferencia con la titulación de CaO.

### Preparación de los Reactivos.

#### 1. Indicador de MgO:

- Pesar 50 mg de púrpura de Ftaleína.
- Pesar 10 mg de anaranjado de metilo.
- Pesar 15 mg de verde de naftol.
- 40 - 75 ml de trietanolamina y 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  destilada.
- Trasladar a un beaker de 250 ml.
- Disolver utilizando un agitador magnético.
- Trasladar a una cuenta gotas de polietileno.

#### **Dosificación.**

- Pipetear 50 ml de solución (salida del ataque de la sílice).
- Trasladar a un beaker de 500 ml.
- Añadir 300 ml de agua destilada fría.
- Poner sobre un agitador magnético.
- Añadir 15 ml de trietanolamina 1/2.
- Añadir 10 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$  puro.
- A este nivel el pH es de 10,5.
- Verificar con el medidor, de pH.
- Verter el EDTA, que corresponde a la titulación de CaO.

- Añadir unas gotas del indicador de MgO (coloración violeta).
- Verter EDTA gota a gota hasta el cambio del indicador, es decir cuando se obtiene el viraje al amarillo pajizo. Sea N2 este volumen.

### **Resultados.**

1 ml de EDTA corresponde a 1,44 mg de MgO. La dosificación se hace sobre 200 mg de materia.

$$\% \text{ MgO} = \frac{(N2-N1)*T*1,44}{2}$$

T = Título de la solución de EDTA.

N2 = Volumen de EDTA vertido para CaO y MgO.

N1 = Volumen de EDTA vertido para CaO.

- Hemos puesto 2 g de materia dentro de 500 ml, 50 ml de solución corresponden a 0,2 g de materia. Hay que dividir por 2 para llevar a 0,1 g y deducir el porcentaje.

### **Apéndice A3.3. Dosificación de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Principio:

Dosificación sobre forma férrica. Formación de un ión complejo Fe<sup>+++</sup> / EDTA a pH 1,5. Solo Fe<sup>+++</sup> se compleja con EDTA. Los otros quedan en solución y no molestan la titulación.

Observaciones:

- No se debe exceder una temperatura de 50 °C.
- Es importante respetar el pH de 1,5.
- Conservar el contenido del beaker después de la dosificación, el cual va a servir para la titulación de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Oxidar la solución del ataque con nitrato de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

### Preparación de los Reactivos.

1. Azul de Bromofenol.

- Sirve como seña para obtener el pH de complexación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Pesar 50 mg de azul de bromofenol.
- Trasladar a un beaker de 250 ml.
- Añadir 50 ml de alcohol etílico.
- Poner sobre un agitador magnético hasta la disolución completa.
- Trasladar a un cuenta gotas.

## 2. Ácido Salicílico.

- Sirve como indicador del hierro.
- Pesar 25 g. de ácido salicílico.
- Pesar 7,5 g. de NaOH en perlas.
- Trasladar a un beaker de 500 ml el cual contiene 300 ml de agua.
- Poner sobre una plancha eléctrica.
- Agitar con un agitador de vidrio hasta la disolución total.
- Enfriar y conservar dentro de un cuenta gotas.

## 3. Solución de $\text{NH}_4\text{OH}$ 25%.

- Sirve para obtener el pH de complexación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- Medir 75 ml de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Medir 25 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
- Trasladar a un cuenta gotas.

## 4. Solución de HCl N/10.

- Sirve para obtener el pH de complexación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y para preparar la solución Patrón pH = 1,5.
- Trasladar 10 ml de HCl puro a un balón aforado de 1000 ml agregando previamente 400 ml de agua.
- Enfriar.
- Completar hasta la marca del aforo.
- Homogeneizar la solución.

## 5. Solución Patrón pH 1,5.

- Pesar 7,505 g. de Glyococolle (Glicine).
- Pesar 5,85 g. de NaCl.
- Trasladar a un beaker de 500 ml que contiene 300 ml de agua destilada.
- Calentar un poco hasta la disolución.
- Trasladar a un balón aforado de 1000 ml.
- Enfriar.
- Completar.
- Homogeneizar.
- Mezclar 300 ml de esta solución y 700 ml de la solución de HCl *N/10*.
- Homogeneizar.
- Tenemos la solución pH 1,5.

### **Dosificación.**

- Pipetear 50 ml de solución salida del ataque de la sílice.
- Añadir 2 gotas de azul de bromofenol (la solución se tornará de color amarillo suave).
- Añadir un termómetro.
- Añadir 50 ml de agua destilada fría.
- Calentar hasta 50 °C.
- Pasar el pH de la solución a 1,5 utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  50% o HCl 50 %.
- Añadir 15 ml de solución patrón a pH 1,5.
- Añadir 15 o 20 gotas de ácido salicílico.
- Verter EDTA hasta la desaparición del color violeta (coloración igual a la inicial).

NOTA: La titulación se realiza entre 30 y 40°C, no se debe exceder 50°C pues a más de esta temperatura no se puede separar  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

El viraje final, amarillo débil es sensible a la gota. Esta coloración es debida al bromofenol; es necesario al comienzo de la titulación no exceder 2 gotas de indicador azul de bromofenol; sea N3 ml el volumen de EDTA consumido en la titulación.

## Resultados.

1 ml de EDTA corresponde a 2,848 mg de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Sea N3 el volumen de EDTA vertido, sea T el título de la solución de EDTA

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{N3 * T * 2,848}{2}$$

Ver los cálculos de la dosificación anterior

## Apéndice A3.4. Dosificación de $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Principio:

Formación de un complejo EDTA/Al a pH 3,2. A este pH la estabilidad del complejo es máxima, pero a este pH el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  está ya acomplejado. Por eso, se titula  $\text{Al}_2\text{O}_3$  después de la dosificación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dentro de la misma solución; por diferencia se puede deducir  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La titulación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  da por complexometría una dosificación más precisa, que no es alterada, por ningún otra elemento; es decir, titanio, fósforo, manganeso, como ocurre en la dosificación gravimétrica.

### Preparación de los Reactivos.

1. Acetato de Amonio.

Solución a 250 g/L para obtener el pH de complexación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- Disolver 250 g. de acetato de  $\text{NH}_4^+$  con agua destilada dentro de un vaso de 500 ml.
- Trasladar a un balón aforado de 1000 ml.
- Completar y homogeneizar.
- Trasladar a un cuenta gotas.

2. P.A.N.

PYRIDIL \_\_\_\_ 2, AZO \_\_\_\_ 1, NAFTOL \_\_\_\_ 2 Indicador de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

- Pesar 50 mg de P.A.N.
- Pesar 50 ml de alcohol etílico.
- Trasladar a un beaker de 250 ml.
- Colocar un agitador magnético hasta la disolución.
- Trasladar a un cuenta gotas de polietileno.

### 3. Complexonato de Cobre.

#### 3.1 Solución Sólida de Murexida.

- Indicador para preparar la solución de complexonato de cobre.
- Pesar 250 mg de murexida.
- Pesar 25 g. de NaCl.
- Trasladar a un mortero ágata.
- Triturar.
- Conservar dentro de una botella de polietileno.

#### 3.2 Solución de Sulfato de Cobre 0.1 N.

- Pesar la cantidad indicada a continuación:

$\text{CuSO}_4$  Anhidro: 2,00 g.

$\text{CuSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : 2,45 g.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ : 3,125 g.

Nota: Considerar la pureza en la etiqueta y ajustar el cálculo.

- Trasladar a un beaker de 600 ml que contiene 150 ml de agua destilada.
- Disolver calentando suavemente.
- Trasladar a un balón aforado de 250 ml.
- Enfriar a temperatura ambiente.
- Completar a 250 ml con agua destilada.

- Homogeneizar.

### 3.3 Dosificación de la Solución de $\text{CuSO}_4$ 0,1 N.

- Pipetear 10 ml de solución  $\text{CuSO}_4$  0,1N.
- Trasladar a un, beaker de 500 ml y añadir 200 ml de agua.
- Añadir 10 ml de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
- Añadir 0,1 g. de solución sólida de murexida, coloración rosa.
- Verter EDTA utilizando un agitador magnético hasta el viraje violeta.
- Sea N5 ml el EDTA vertido.
- Tomar 200 ml de  $\text{CuSO}_4$  0,1N.
- Trasladar a un balón aforado de 500 ml EDTA que se debe añadir

$$N(ml) = \frac{N4 * 200}{10}$$

- Añadir N ml de EDTA exactamente para obtener una solución  $\text{CuSO}_4$  exactamente complejada.
- Conservar la solución dentro de una botella de polietileno.

### **Dosificación.**

- Tomar la solución de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- Llevar al pH 3.6 con acetato de amonio (viraje azul de bromofenol)
- Obtener un pH =3,2 con ácido acético. Por efecto tapón el pH se encuentra fijado.
- Se obtiene aquí el máximo de estabilidad del complejo EDTA/  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Añadir unas gotas de complejo de cobre. La presencia de cobre determina la coloración violeta debida al P.A.N., con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El complexonato de cobre está ya complejoado y no molesta a la dosificación.
- Añadir 10 gotas de P.A.N.
- Se obtiene una coloración violeta con los iones  $\text{Al}_2\text{O}_3$  libres.
- Llevar a la ebullición.
- Verter E.D.T.A.
- Llevar a la ebullición otra vez.

- Repetir hasta que en la ebullición no aparezca más la coloración violeta. Esta coloración aparece mientras hay  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no complejada.
- Sea N5 el volumen total de EDTA (que corresponden a la dosificación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ).

### **Resultados.**

1 ml de EDTA corresponde a 1,818 mg de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

N3 Volumen vertido para la titulación de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

N5 Volumen total, si no se ha llevado a cero la bureta tras la valoración de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(N5 - N3) * T * 1,818}{2}$$

### **Apéndice A3.5. Análisis gravimétrico de trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ ) por medio de precipitación del sulfato de bario Ba ( $\text{SO}_4$ ).**

- Pesar 1 g de muestra (P1) en una balanza analítica con 4 decimales y transferir a un beaker de 250 ml.
- Humedecer la muestra con 25 ml aproximadamente de agua destilada fría, para dispersar el yeso, y mientras se agita con una varilla de vidrio, añadir 5 ml de ácido clorhídrico grado analítico, pureza 37 % HCl. Continuar la agitación hasta disolver todas las partículas de yeso.
- Lavar con agua destilada fría las paredes del beaker.
- Diluir la solución con 50 ml de agua caliente cercana a la ebullición y se continua calentado sobre la plancha por 15 minutos a una temperatura justo por debajo del punto de ebullición.
- Filtrar la solución a través de un papel de textura media N° 41 en un beaker de 400 ml.
- Lavar el beaker, el papel y el precipitado vigorosamente con agua caliente.
- Colocar el filtrado sobre la plancha hasta ebullición.
- Añadir 10 ml de  $\text{BaCl}_2$  (si la muestra es cemento) o 15 ml de  $\text{BaCl}_2$  (si la muestra es yeso) al filtrado caliente continuando la ebullición hasta que el precipitado este bien formado. Continuar agitando vigorosamente con la varilla de vidrio. Mantener el

volumen de la solución entre 225 ml y 260 ml, se puede añadir agua caliente si es necesario.

- Filtrar la solución a través de un papel de textura fina N° 42, con la precaución de no llenar completamente el filtro. Enjuagar el beaker y el filtro con agua caliente aproximadamente cinco veces.
- Pesar un crisol de porcelana limpio y seco en gramos (P0), en una balanza analítica con 4 decimales.
- Colocar el filtro de papel dentro del crisol previamente pesado. Llevar a la plancha para secar y precalcinar. Transferir al horno a 1000 °C por 10 minutos.
- Sacar el crisol del horno y se deja enfriar en un desecador.
- Se pesa el crisol con el precipitado calcinado (P2).
- Calcula el % de Trióxido de Azufre con dos decimales, mediante la expresión:

$$\text{Trióxido de Azufre (\%)} = \frac{(P2-P0)*0,343*100}{P1}$$

#### **Apéndice A3.6. Determinación de la pérdida al fuego.**

- Tomar un crisol de porcelana o de platino limpio, calentarlo en la plancha por encima de 100 °C durante 15 minutos, para secarlo.
- Dejar enfriar el crisol dentro del desecador por 15 minutos aproximadamente.
- Pesar el crisol vacío (P0) en una balanza analítica (clase fina) con 4 decimales, medida en gramos.
- Tarar el crisol vacío, la balanza indicará 0.0000 g.
- Pesar 1 g de la muestra aproximadamente dentro del crisol (P1), expresando los 4 decimales.
- Llevar el crisol con la muestra al horno a una temperatura de 1050°C, durante 30 minutos.
- Retirar del horno el crisol más el calcinado, colocarlo en el desecador durante 15 minutos para enfriarlo.
- Pesar el crisol más el calcinado (P2).

- Calcular el % de pérdida al fuego con dos cifras significativas mediante la expresión:

$$\text{Pérdida al Fuego (\%)} = \frac{(P_0 + P_1 - P_2) * 100}{P_1}$$

## ANEXO

**Anexo A.** Fichas de Difracción para el CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O o gysum (06-0046) y SiO<sub>2</sub> o cuarzo (03-0444).

Se muestran las fichas de difracción para el CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (06-0046) y SiO<sub>2</sub> (03-0444) dada por el programa PCPDFWIN version 1.30© al buscar en su base de datos JCPDS-ICDD:

06-0046					Wavelength= 1.54056					i				
CaSO <sub>4</sub> A2H <sub>2</sub> O					d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Calcium Sulfate Hydrate					7.56	100	0	2	0	1.796	4	3	2	1
Gypsum					4.27	50	1	2	1	1.778	10	2	6	0
Rad.: Cu    λ: 1.54056    Filter:					3.79	20	0	3	1	1.711	2	2	5	3
Cut off:    Int.:    I/lor.:					3.163	4	1	1	2	1.684	2	3	2	3
Ref:					3.059	55	1	4	1	1.664	4	3	4	1
Sys.: Monoclinic    S.G.: I2/a (15)					2.867	25	0	0	2	1.645	2	1	6	3
a: 5.68    b: 15.18    c: 6.51    A: 0.3742    C: 0.4289					2.786	6	2	1	1	1.621	6	1	8	1
α:    β: 118.4    γ:    Z: 4    mp:					2.679	28	0	2	2	1.599	<1	3	5	2
Ref: Ibid.					2.591	4	2	0	2	1.584	2	1	1	4
Dx: 2.316    Dm:    SS/FOM: F <sub>30</sub> = 11(0.048 , 58)					2.530	<1	0	6	0	1.532	2	2	8	2
C.D. Cell: a=6.282, b=15.180, c=5.680, β=114.28,					2.495	6	2	0	0	1.522	2	1	2	3
a/b=0.4139, c/b=0.3742, S.G.=C2/c(15), PSC: mC48. Deleted by					2.450	4	2	2	2	1.50	1	1	9	2
33-311. Mwt: 172.17. Volume[CD]: 493.75.					2.400	4	1	4	1					
					2.216	6	1	5	2					
					2.139	2	2	4	2					
					2.080	10	1	2	3					
					2.073	8	2	5	1					
					1.990	4	1	7	0					
					1.953	2	2	1	1					
					1.898	16	0	8	0					
					1.879	10	1	4	3					
					1.864	4	3	1	2					
					1.843	2	2	3	1					
					1.812	10	2	6	2					

**Figura 2.-** Ficha de Difracción para el CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O (06-0046).

03-0444		Wavelength= 1.93597								0
SiO2	d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Silicon Oxide	30.00	10				1.14	20	2	0	4
	15.50	10				1.12	10			
	7.24	10				1.11	10	3	0	3
Quartz	4.21	70	1	0	0	1.09	10			
Rad.: FeK $\alpha$ 1 $\lambda$ : 1.93597 Filter: Fe d-sp:	3.32	100	1	0	1	1.08	70	3	1	2
Cut off: Int.: Estimation I/lor.:	2.44	40	1	1	0	1.06	30	4	0	0
Ref: Allis-Chalmers Mfg. Co. Private Communication	2.27	40	1	0	2	1.05	30			
	2.22	30	1	1	1	1.04	30	4	0	1
	2.12	40	2	0	0	1.03	30			
	1.97	30	2	0	1	1.01	30			
	1.84	10								
Sys.: Hexagonal S.G.: P3 <sub>1</sub> 21 (152)	1.81	80	1	1	2					
a: 4.903 b: c: 5.393 A: C: 1.0999	1.67	30	2	0	2					
$\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : Z: 3 mp:	1.65	10	1	0	3					
Ref: Wyckoff, The Structure of Crystals, 1st Ed.	1.60	10	2	1	0					
	1.54	90	2	1	1					
	1.45	20	1	1	3					
	1.41	20	3	0	0					
Dx: 2.666 Dm: 2.649 SS/FOM: F <sub>25</sub> = 4(0.219 , 33)	1.38	70	2	1	2					
$\epsilon\alpha$ : $\eta\omega\beta$ : 1.544 $\epsilon\gamma$ : 1.5534 Sign: + 2V:	1.37	80	3	0	1					
Ref: Ibid.	1.30	30								
	1.28	40								
	1.25	60	3	0	2					
	1.22	60								
	1.20	60	2	1	3					
Color: Colorless	1.18	60	1	1	4					
Sample from Ward's Natl. Sci. Transforms to $\beta$ -form at 573 C.	1.15	60	3	1	1					
PSC: hP9. Deleted by NBS. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 112.28.										

**Figura 3.-** Ficha de Difracción para el SiO2 (03-0444).