Nota Técnica

Caracterización físicoquímica del yeso natural de Mauritania

M. L. OULD CHAMEKH (*), M.TAIBI (**), J.ARIDE (**), A. BOUKHARI (***) (*) Lab. de Phisico-Chimie des Materiaux. Rabat-Marruecos y Lab. de Phisico-Chimie, Nouakchott-Mauritania (**) Lab. de Phisico-Chimie des Materiaux. Rabat-Marruecos (***) Lab. de Chimie du Solide Appliqueé. Faculte de Sciences. Rabat-Marruecos

Fecha de recepción. 14-XI-96 Fechade aceptación: 9-IV-98

RESUMEN

El yeso de Mauritania, de la región "Nderhamcha", ha sido estudiado a través de tres técnicas instrumentales: termogravimetría, análisis térmico-diferencial y difracción de rayos X. Se comprueba que la deshidratación de este material se efectúa en dos etapas, caracterizadas por temperaturas muy próximas. En el estudio térmico se comprueban las dos transformaciones debidas a la deshidratación del yeso y las debidas a la anhidrita soluble e insoluble.

SUMMARY

Gypsum from "Nderhamcha", a region in Mauritania, has been studied through three techniques: thermo-gravimetry, thermo-differential analysis, and X ray diffraction. It has been proved that the dehydration of this material happens in two stages, characterized by the closeness of their temperature. The thermal study as certains the two transformations due to the gypsum dehydration and those due to soluble and insoluble anhidrite.

INTRODUCCIÓN

La calidad del yeso natural es valorada según su pureza y su comportamiento, durante y después de distintos tratamientos térmicos. La resistencia a la cocción del yeso natural y las propiedades físicoquímicas de los productos que resultan de la misma, dependen, de un modo determinante, no solamente de la cantidad y la naturaleza de los elementos minoritarios que acompañan al yeso sino también de la génesis y el tipo y morfología de dihidrato presente .

En Mauritania, el yeso natural se encuentra, en grandes cantidades, en la región de "Nderhamcha", situada al norte de Nouakchott. Existen cuatro variedades de yeso, que provienen de cuatro canteras diferentes: **varvado**, **cristalino**, **dunario** y el yeso de las **dunas móviles**. La morfología de estas cuatro variedades es diferente. Hasta la fecha, el yeso de Mauritania no ha sido estudiado ni su cristaloquímica ni su comportamiento térmico, sólo han sido efectuados trabajos relativos al aspecto geológico.

Es fundamental determinar los datos fisicoquímicos del yeso mauritano, ello nos ayudaría a mejorar el rendimiento y calidad del yeso. Se ha llevado a cabo un estudio de estos yesos por análisis termogravimétrico, térmicodiferencial y por difracción de rayos X.

ESTUDIO POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (A.T.G.)

Cuatro tipos de yesos de Mauritania han sido estudiados con un termoanalizador SETARAM, cuyo horno puede alcanzar una temperatura máxima de 1.000 °C. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/minuto.

MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN, Vol. 48, nº 250, abril/mayo/junio 1998

Los termogramas que muestran la pérdida de masa, en función de la temperatura, se presentan en la figura 1.

No tiene lugar ninguna pérdida de masa por debajo de 130 °C. A partir de 135 °C comienza la deshidratación de las muestras y la pérdida de masa se incrementa hasta 220 °C. Se aprecia la presencia de un seudoplano intermedio,





situado a una temperatura del orden de 180 °C, que corresponde a la deshidratación parcial del yeso para formar el hemihidrato. A la temperatura de 220 °C, se logra una forma exenta de agua que corresponde con el anhidro II. Al término de la deshidratación, en los termogramas aparece una pérdida total de la masa del orden del 20%, lo que indica una pérdida de dos moléculas de cristalización. Las pérdidas observadas para las cuatro variedades de yeso son comparables a las del yeso sintético.

Se comprobó, que una trituración previa de los materiales estudiados, no cambiaba los resultados obtenidos. En efecto, un estudio similar realizado sobre los cuatro tipos de yeso triturados (Tabla I), muestra que las variaciones de masa permanecen prácticamente idénticas y son comparables con las obtenidas para el yeso en el estado natural no triturado.

ESTUDIO A PARTIR DEL ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (A.T.D.)

Los ensayos de análisis térmico diferencial han sido realizados sobre muestras en un micro-termoanalizador SETERAM, equipado de un sistema de regulación y de programación de la temperatura. Todas las medidas efectuadas han sido realizadas a la presión atmosférica con una velocidad de calentamiento de 5 °C/minuto.

La transformación del yeso en hemihidrato, y luego en anhidro III son dos reacciones endotérmicas (deshidratación). El paso de la forma anhidro III a la forma II es una reacción exotérmica (transformación cristalográfica).

En las curvas de ATD, la deshidratación del sulfato de calcio con dos moléculas de agua, aparecen dos picos endotérmicos. Sin embargo, las temperaturas que corresponden a estos picos son muy discutidas.

Grim y Rowland (1) han obtenido un doble pico entre 130 °C y 180 °C. Para West y Suiton (2) los dos picos

.,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,

Tipo de muestra	Δm % sin moler	Δm % molido		
Yeso varvado	19,19	18,60		
Yeso dunario	19,19	19,04		
Yeso de duna móvil	18,84	18,16		
Yeso cristalino	19,33	18,86		
Yeso sintético	19,23			

Resultados del análisis termogravimétrico (A.T.G.)

aparecen a 180 y 215 °C. Estos resultados son confirmados por Holdrige y Walker (3) tanto para el yeso natural, como para el sintético.

Con experiencias similares, otros autores (4,5) señalan la existencia de dos picos dentro del intervalo de temperatura de 100-250 °C. Debemos notar que todos los estudios que hemos citado han sido realizados a presión atmosférica. Esta diferencia de temperaturas observadas para el yeso natural, sería el resultado de la existencia de diferentes muestras, de distinta naturaleza.

En la figura 2 están representados los termogramas obtenidos para las diferentes muestras mauritanas. En dichos gráficos se puede constatar la existencia de cuatro picos.

Los dos primeros son endotérmicos y se presentan bajo la forma de un doblete cuyos máximos se sitúan entre 138 y 169 °C, según la variedad del yeso estudiado. Esto se atribuyen a la deshidratación del yeso en hemihidrato (escayola) y en anhidrita III, y corresponden a las siguientes reacciones químicas:

 1^{er} pico: CaSO₄· 2H₂O \rightarrow CaSO₄· 1/2H₂O + 3/2H₂O

$$2^{do}$$
 pico: CaSO₄· 1/2H₂O \rightarrow CaSO₄ (III) + 1/2H₂O

La formación de anhidrita se caracteriza por la aparición de un pico endotérmico a una temperatura próxima a 169 °C que coincide con la indicada por Florke (6). La tercera transformación de anhidrita III (soluble) en anhidrita II (insoluble) es exotérmica y se obtiene en torno a los 360 °C. Este pico demuestra que el yeso hemihidrato formado es β , dado que esa temperatura (350-360 °C) corresponde a la transformación β^- anhidrita III soluble → anhidrita II insoluble (7). El cuarto pico, a 1.250, corresponde a una transformación endotérmica e indica el paso de anhidrita II a anhidrita I. Esta transformación tiene lugar antes de la descomposición del CaSO₄ que se produce por encima de 1.260 °C, según la reacción:

 $CaSO_4(I) \rightarrow CaO + SO_2 + 1/2O_2$

En la tabla II se comparan los valores de las temperaturas de las distintas transformaciones en los diferentes tipos de veso estudiados, asi como en el yeso sintético.

Debemos notar, en el caso del yeso cristalino, que los dos tipos de deshidratación tienen intensidades comparables, al contrario de lo que se observó en las otras tres variedades. Esto es debido, probablemeente, a la energía utilizada durante la segunda etapa de la deshidratación de este material, que corresponde a la pérdida de 0,5 moles de agua.

ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Existen numerosas divergencias entre los autores que han estudiado por difracción de rayos X (DRX) la estructura del yeso, ya sea éste de origen natural o sintético. Todos están de acuerdo en encontrar una malla monoclínica, pero las dimensiones de la malla son diferentes según un autor u otro.



Fig. 2.- Curvas de análisis térmico-diferencial de los diferentes tipos de yeso estudiados.

Para seguir las modificaciones de la malla cristalina del yeso natural de Mauritania, así como la evolución de sus parámetros, en función de los tratamientos térmicos, hemos utilizado un difractómetro automático del tipo C.G.R. Los parámetros de las mallas fueron determinados utilizando un patrón calibrado y refinado por el método de mínimos cuadrados. Este estudio no revela ninguna diferencia notable entre los espectros de difracción de los rayos X de las cuatro variedades consideradas (Fig. 3).

Los difractogramas realizados sobre productos que no han sufrido ningún tratamiento térmico indican que corresponde con una red monoclínica, de grupo espacial C2/c. Los datos cristalográficos obtenidos se muestran en la tabla III.

En la estructura del yeso, los iones SO_4^{2} forman tetraédros regulares con átomos de oxígeno en un vértice y cuyos centros están ocupados por átomos de azufre. Los átomos

TABLA II

Resultados de	l análisis	térmico	diferencial	(A.T.D.)
---------------	------------	---------	-------------	----------

Tipo de muestra	Pico	Temperatura en °C
Yeso varvado	1 2 3 4	146 169 360 1.250
Yeso dunario	1 2 3 4	138 166 355 1.249
Yeso de duna móvil	1 2 3 4	149 169 368 1.250
Yeso cristalino	1 2 3 4	149 170 350 1.250
Yeso sintético	1 2 3 4	144 169 364 1.250

TABLA III

Tipo de muestra	a(Å)	b(Å)	c(Å)	(ß°)	d _{cal.}	d _{exp}	V (Å) ³
Yeso varvado	5.671	15.196	6.533	118,6	2,27	2,26 ± 0,04	494,0
Yeso dunario	5.665	15.062	6.541	118,4	2,30	2,25 ± 0,05	490,76
Yeso de duna móvil	5.665	15.036	6.509	118,6	2,26	2,26 + 0,06	486,2
Yeso cristalino	5.724	15.240	6.334	114,8	2,20	2,21 ± 0,05	501,5
Yeso sintético	5.675	15.164	6.538	118,5	2.31	2,27 ± 0,04	494,0

Datos cristalográficos de los diferentes tipos de yeso





Fig. 3.- Espectros de difracción de rayos Xde las muestras estudiadas.

de calcio están unidos a ocho átomos de oxígeno, de los cuales, dos, pertenecen a moléculas de agua.

A fin de seguir las modificaciones de la estructura cristalina de las muestras en función de la temperatura, se procedió a realizar tratamientos térmicos al yeso molido entre 20 y 360 °C. Las muestras obtenidas fueron estudiadas por DRX. A 150 °C se observa una primera transformación de la malla cristalina y que corresponde con la variedad del hemihidrato. Los resultados obtenidos son mostrados en la figura 4. La segunda transformación tiene lugar a 360 °C e indica una transición en el CaSO₄ del sistema hexagonal al ortorrómbico. Los parámetros de las mallas ortorrómbicas vienen dadas a continuación:

a(Å) b(Å) c(Å)
6,32 ± 0,02 7,02 ± 0,02 6,99 ± 0,02
$$v(Å^3) = 310,6 \pm 3$$

CONCLUSIONES

Durante este estudio se ha podido (a través de la termogravimetría) poner de manifiesto que el yeso de Mauritania de la región de "NDERHAMCHA" se deshidrata en dos etapas. La determinación del número de

Fig. 4.- Espectros de difracción de rayos Xde las muestras (yeso varvado) tratado a diferentes temperaturas.

las moléculas perdidas durante la primera etapa es difícil, por la aparición de dos pérdidas.

El análisis térmico diferencial nos ha permitido poner en evidencia cuatro transformaciones, de las que dos resultan de la deshidratación del $CaSO_4$ ·2H₂O y las otras dos corresponden a la formación de variedades polimórficas del CaSO₄.

Estos resultados han sido confirmados por difracción de rayos X de los materiales tratados a diferentes temperaturas. El hemihidrato obtenido corresponde con la variedad β .

BIBLIOGRAFÍA

- (1) R. GRIM, R. ROWLAND: J. Amer. Soc., 27, 65 (1994)
- (2) R. WEST, W. SUITON: J. Amer. Soc., 37, 221 (1954)
- (3) D. HOLDRIGE, E. WALKER: Trans. Brit. Ceram. Soc., 66 (10) 485 (1967)
- (4) M. MURAT: C.R. du collogue Inter. RILEM, Ed. INSA, 154 (1977)
- (5) T. WIEDMANN, Zement Kalk Gips. 17, 293 (1960)
- (6) N. FLORKE: N. Jb. Miner. Abh., 84(5), 189 (1952)
- (7) A. RUIZ DE GAUNA: Materiales de Construcción, nº 152, pp 5-25 (1973)

MATERIALES DE CONSTRUCCIÓN, Vol. 48, nº 250, abril/mayo/junio 1998