Artículo

Bol. Soc. Quím. Méx. **2009**, *3(2), 73-78*
© 2009, Sociedad Química de México
ISSN 1870-1809

Influencia de los aniones Cl^{-1}, Br^{-1} y SO_4^{-2} sobre el tiempo de fraguado y propiedades del yeso cerámico

Elia M. Múzquiz,[1]* Juan G. Osuna,[1] Alma Solís[1] y Silvia Solís[2]

[1] Departamento de Materiales Cerámicos, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. Venustiano Carranza y José Cárdenas Valdés, CP 25000. Saltillo, Coahuila, México.
Tel. (844) 416-92-13. Fax. (844) 439-05-11. emuzquiz@uadec.edu.mx

[2] Centro de Investigación de Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo 140, CP 25250, Saltillo, Coahuila México.
Tel.(844)4389830 Fax.(844)4389839

Resumen. El yeso se emplea en la industria cerámica para la producción de moldes y modelos para vajillas, utensilios sanitarios, figuras decorativas y tejas. Tanto la porosidad del molde como su resistencia mecánica son factores claves y de suma importancia para obtener detalles de excelente finura y una larga vida útil. Un yeso cerámico al que le han sido ajustados el tiempo de fraguado y la expansión, se formula con aditivos químicos compatibles para obtener diferentes valores de consistencia normal, lo que permitirá preparar pasta que satisfaga las necesidades propias de un proceso particular de vaciado. El uso de aditivos inorgánicos como el NaCl acelera el proceso de fraguado. Los moldes resultantes presentan menor porosidad, pero mayor dureza y resistencia. En el presente trabajo se utilizaron tres sales de sodio como aditivos (NaCl, NaBr y Na_2SO_4), con la finalidad de determinar el efecto de los aniones. Para esto se hizo un comparativo entre dos aniones de halógenos Cl^- y Br^- y el ion SO_4^{2-}. En los tres casos se aceleró el proceso, se propició la formación de cristales más finos con forma de agujas entrecruzadas que le confieren al molde mayor densidad y resistencia a la compresión. De los tres aniones, el sulfato fue el que más afectó las propiedades de la pieza terminada, dando mejores resultados como acelerante y mejores propiedades mecánicas, lo cual esta presumiblemente asociado a la facilidad del ion de formar puentes de hidrógeno.
Palabras clave: Yeso cerámico, tiempo de fraguado, aditivos químicos, fraguado

Abstract. The plaster is used in the ceramic industry for the production of molds and models for dishes, sanitary utensils, decorative figures and tiles. Both the porosity of the mold and their mechanical resistance are key factors to obtain a long useful life. A ceramic plaster that has been adjusted the time of plotted and expansion, is formulated with chemical compatible additives to obtain different values of normal consistency, that will permit the preparation of the pasta that satisfies the own needs of a particular process of emptying. The use of inorganic additives like the NaCl accelerates the process of plotted. The resultant molds present minor porosity but major hardness and resistance. In the present work three sodium salts were used as additives (NaCl, NaBr y Na_2SO_4) with the aim of determining the effect of the anions. In the three cases the process was accelerated, the formation of the thinnest crystals was facilitated, forming interlaced needles, giving major density and resistance to compression. Of the three anions, the sulfate was the one that affected significantly the properties of the finished piece, giving better results as accelerator and better mechanical properties, which is presumably associated with the facility of the ion of forming hydrogen bonds.
Keywords: ceramic plaster, time of plotted, chemical additives, plotted.

Introducción

Los moldes de yeso se usan para muchas técnicas diferentes en la industria cerámica, entre ellas el colaje o vaciado, el moldeo con calibre, el moldeo a presión (prensado a pistón) y el moldeo por vacío. La función de un molde es darle a la pasta cerámica forma, dimensión, resistencia y tersura. La operación se realiza vaciando una pasta cerámica dentro del molde que servirá de soporte mientras se desarrolla la operación de drenado al absorber el molde el agua contenida en la pasta cerámica y durante su posterior contracción hasta alcanzar una consistencia suave pero firme, que permite desmoldarla y manipularla en las operaciones siguientes. Es importante durante el proceso de fabricación de moldes, que el vaciado siga cuidadosamente el procedimiento de fabricación y supervisar que la operación se desarrolle en forma consistente, sin variación, y con un control estricto de las principales variables que intervienen en el proceso, a saber, la limpieza del equipo, la calidad y temperatura del agua de proceso, la relación agua-yeso, el tiempo de humectación y el mezclado tanto en duración como en su procedimiento. Un aditivo es una sustancia añadida al yeso, controla y/o modifica las condiciones y desempeño del mismo, así como las características finales del molde.

En trabajos anteriores se demostró que con el uso de aditivos inorgánicos como el NaCl se acelera el proceso de fraguado. Los moldes resultantes presentaron menor porosidad, pero mayor dureza y resistencia sin embargo, no se sabe cual de los iones presentes en la molécula del NaCl es el causante de dichos efectos, si el ión Na^{1+} o el ion Cl^{1-}. En el presente trabajo se utilizaron 3 sales de sodio como aditivos (NaCl, NaBr y Na_2SO_4), con la finalidad de determinar el efecto de los aniones. Para esto se hizo un comparativo entre dos aniones de halógenos Cl^- y Br^- y el ion SO_4^{2-} que además está presente en el yeso en forma natural.

Parte experimental

Diseño de Experimentos. Se manejaron soluciones con cuatro concentraciones de cada aditivo: Para el NaCl las concentraciones fueron 0, 0.5, 0.75 y 1.0% en masa (0, 0.09, 0.13 y 0.17M respectivamente), para el NaBr fueron 0, 0.75, 1.0

y 1.25% (0, 0.07, 0.097 y 0.12M, respectivamente) y para el Na_2SO_4: 0, 0.50, 0.75 y 1.0% en masa (0, 0.03, 0.05 y 0.07M respectivamente). La selección de las concentraciones dependió de pruebas preliminares en las que se buscaron rangos en los cuales se observara una afectación en los tiempos de fraguado. El yeso utilizado fue el Yeso Cerámico Máximo de fraguado lento de Yesera Monterrey.

Preparación de las muestras. Se pesó 1 Kg de yeso en una bolsa de polietileno y 680 g de la solución del aditivo en una jarra de plástico de 3 L, se ajustó la temperatura de la solución a 21 $\pm$ 1 ºC. Con cuidado se vació el yeso en la jarra procurando que la distribución fuera uniforme, tomando el tiempo para hacerlo en un lapso de dos min, se dejó humectar por dos min y se agitó a 1000 rpm por dos min, haciendo un total de 6 min. Se vació la mezcla al recipiente del penetrómetro para pruebas de fraguado, al picnómetro para determinar la densidad de la pasta y a los moldes para pruebas físicas. Estas pruebas se hicieron según la norma ASTM C 472-99.

Determinaciones en la pasta

Tiempo de fraguado. Una vez el yeso en el recipiente del penetrómetro, se rasó con una espátula plana y se colocó en el soporte. Se ajustó la aguja en cero y se dejó caer tomando el tiempo y la penetración. Cuando la aguja penetró entre 28 y 30 mm se tomó la lectura del tiempo como el tiempo de fraguado.

Cinética de fraguado. Se registraron los datos de tiempo y penetración para realizar las graficas de cinética de fraguado a cada concentración de aditivo.

Caracterización del producto final

Los moldes se secaron a 50 ºC por 24 h y se utilizaron para las pruebas de densidad del molde o pieza final, absorción de agua, resistencia a la compresión y microscopía.

Densidad Aparente de la pieza. Una vez secos los cubos se pesaron y mediante la medición de sus lados con un vernier se calculó su volumen. Se determinó su densidad dividiendo la masa entre el volumen del cubo.

Absorción de agua. El cubo de yeso seco se pesó (w_1) y se sumergió en un recipiente con agua y azul de metileno a temperatura ambiente por 3 días. Se sacó el cubo y se pesó (w_2). Se calculó la absorción de agua de la siguiente forma:

$$\% \text{ absorción de agua} = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100$$

Resistencia a la compresión. El cubo seco se colocó la prensa hidráulica Com-Ten Modelo 720SN. Serie 2467001 y se le aplicó presión, anotando la lectura cuando la pieza se rompió y midiendo el área de la pieza.

Microestructura en superficie de fractura. El análisis se realizó sobre la superficie de fractura de una probeta seca, utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Scanning Electrón Microscope TUPCOM SM 510.

Resultados de las pruebas en la pasta

Tiempo de fraguado. En la figura 1 se muestra el gráfico de tiempo de fraguado comparativo de los tres aditivos en sus cuatro niveles de concentración.

Para todos los aditivos se registró una disminución del tiempo de fraguado conforme se fue aumentando la concentración, tal como se muestra en la figura 1. Con el sulfato de sodio el efecto fue mayor, seguido por el NaBr y finalmente el $NaCl^-$ Comparando el Cl^- con el Br^- se sabe que es más factible tener interacciones electrostáticas con átomos grandes como el Br^- que con átomos más pequeños como el Cl^-, y hay que recordar, que el fraguado se debe precisamente a la formación de puentes de hidrógeno, en donde participan este tipo de atracciones. En el caso del sulfato, hay que señalar que a diferencia del Cl^- y Br^-, posee carga de –2, es decir, que cada mol del anión ofrece dos puntos para la formación del puente de hidrógeno.

Cinética de Fraguado. La cinética de fraguado es un parámetro muy importante en la fabricación de moldes de yeso, ya que indica no solo el tiempo que tardará el mismo en fraguar, sino que además se conocerá la velocidad a la cual lo hace mediante el cálculo de la pendiente. Esto es un dato indicativo de la maquinabilidad de las piezas vaciadas.

NaCl como aditivo. En el caso del yeso cerámico con NaCl se observó que al utilizar el aditivo al 0.5% de concentración disminuyó el tiempo de inducción de fraguado de 20 a 12 minutos, con las concentraciones mas grandes (0.75 y 1.0%) la disminución del tiempo de fraguado se manifestó más notoriamente que a la concentración anterior, pero entre ellas

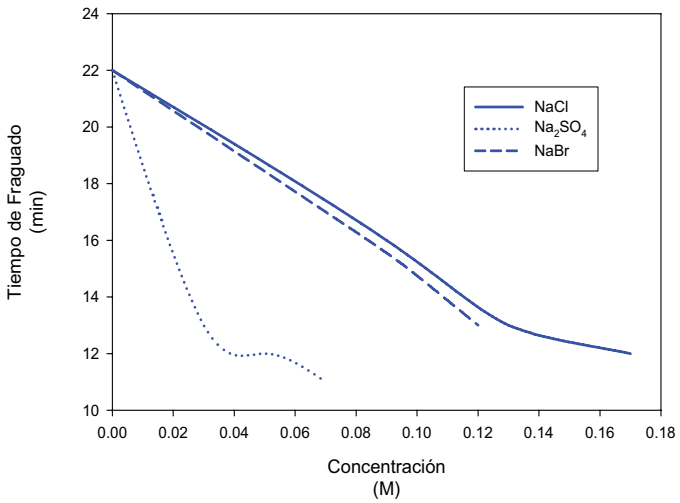

Fig. 1. Tiempo de fraguado del yeso cerámico con todos los aditivos.

los tiempos de fraguado fueron muy similares. Lo anterior se puede notar al observar la figura 2, en la cual los patrones de fraguado se comportan de manera similar en todas las concentraciones. Las velocidades de fraguado van aumentando de 0.67 mm/min cuando no se utilizó aditivo hasta 1.18 mm/min con la máxima concentración de la sal.

NaBr como aditivo. Se graficó la penetración de la aguja del penetrómetro contra el tiempo al emplear el NaBr como aditivo para el yeso cerámico, esto se muestra en la figura 3, donde se puede notar que el comportamiento es muy semejante cuando las concentraciones van de 0.0 a 1.00 % del aditivo, incluso la pendiente es igual en los tres casos. Cuando se utiliza una concentración de 1.25% el tiempo de inducción del fraguado es igual al obtenido al utilizar una concentración de 1.00, sin embargo la velocidad de fraguado se incrementa a 0.91 mm/min.

Na_2SO_4 como aditivo. Al observar la figura 4 que muestra la cinética de fraguado del yeso con Na_2SO_4, Se puede observar un comportamiento muy similar al obtenido con el NaCl, solo que el efecto en el tiempo de inducción es mayor con menor concentración de aditivo.

Calculando las velocidades de fraguado se tiene que se fueron incrementando al aumentar la concentración del sulfato de sodio, de 0.67 mm/min, 0.68 mm/min, 0.92 mm/min y 0.94 mm/min con concentraciones de 0, 0.5, 0.75 y 1.0 % respectivamente. Cabe destacar que el comportamiento es muy similar para las concentraciones de 0.75 y 1.0 %.

Densidad aparente de la pieza. En la figura 5 se muestra una comparación de la densidad de las piezas terminadas, en ésta se puede observar que el sulfato de sodio aumenta la densidad de las piezas, al igual que ocurre con el cloruro de sodio aunque en menor proporción. El bromuro de sodio al aumentar la concentración por encima del 1.25 % tiende a disminuir la densidad, lo que supone piezas más porosas.

Absorción de agua. En la figura 6 se puede notar que el bromuro de sodio propicia el incremento de la propiedad de

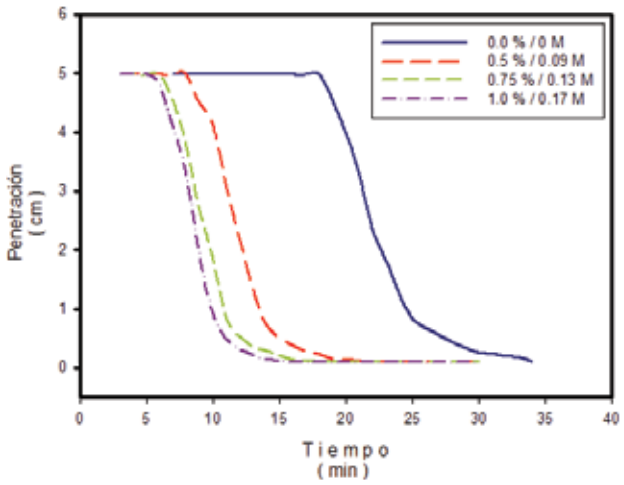

Fig. 2. Cinética de fraguado del yeso con NaCl.

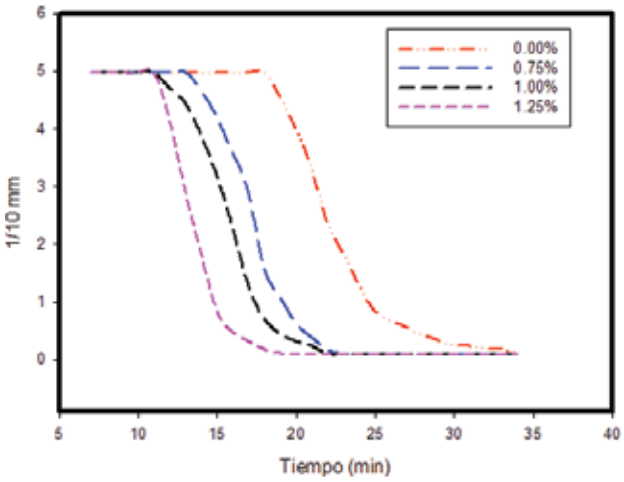

Fig. 3. Cinética de fraguado del yeso con NaBr como aditivo.

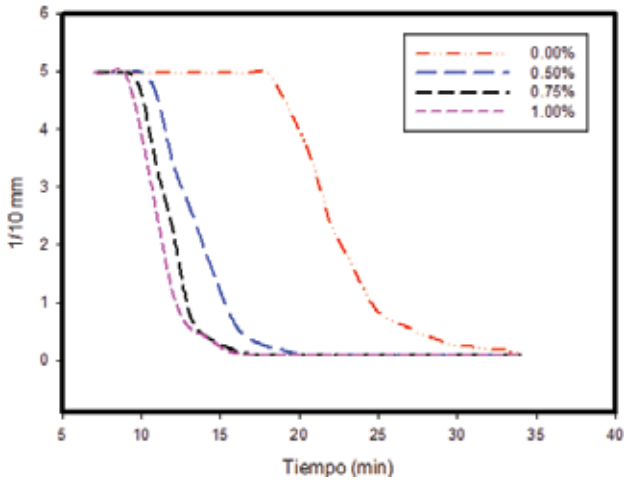

Fig. 4. Cinética de fraguado del yeso con Na_2SO_4 como aditivo.

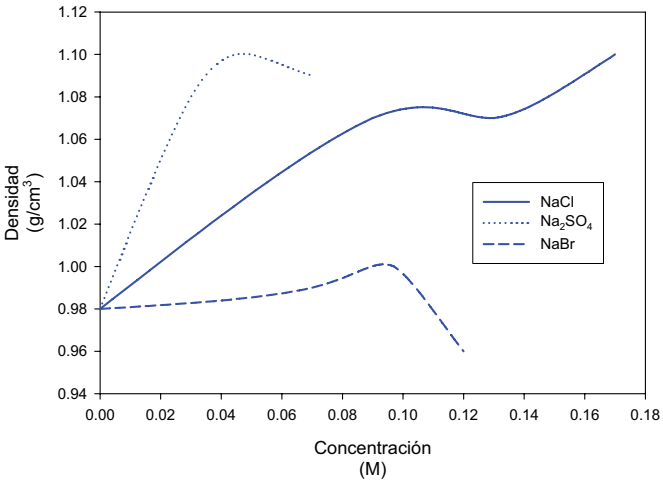

Fig. 5. Comparación de las densidades del yeso cerámico con todos los aditivos a sus distintas concentraciones.

absorción de agua de las piezas de yeso, contrario a lo que ocurre con el cloruro de sodio y el sulfato de sodio. A una concentración de 0.1 M se observa que el aumenta % de absorción de agua en forma considerable y si se revisa la Figura 5 se puede notar que a esa misma concentración disminuye también en forma muy marcada la densidad de la pieza, lo que conduce a concluir que concentraciones superiores a 0.1 M de NaBr propicia la formación de moldes de yeso cerámico porosos.

En el caso del cloruro de sodio se puede observar un comportamiento gradual, es decir, al aumentar la concentración progresivamente disminuye el % de absorción de agua. Sin embargo, al utilizar el sulfato de sodio como aditivo se puede ver en la Figura 26, una marcada disminución en la capacidad de la pieza para absorber agua, observándose un rebote para concentraciones superiores a 0.04M. Con ambos aditivos se nota gran consistencia en las propiedades de densidad y absorción, concluyéndose que al aumentar la concentración del cloruro y sulfato de sodio aumenta la densidad disminuyendo la porosidad, pero a cierta concentración estas propiedades se revierten.

Resistencia a la compresión. Nótese en la figura 7 que en el caso del NaCl como aditivo la resistencia aumenta al ir aumentando la concentración del aditivo, sin embargo al llegar a la concentración 0.14 M la resistencia disminuye. Al usar Na_2SO_4 se presenta un efecto irregular ya que a bajas concentraciones la resistencia aumenta y a la concentración 0.03 M disminuye y otra vez aumenta la resistencia alrededor de 0.06 M. Este efecto se presenta también, aunque en forma inversa como cabría esperarse, en la capacidad de absorber agua de las piezas terminadas.

Con el NaBr se observa una disminución de la resistencia al aumentar la concentración del aditivo.

Microestructura en superficie de fractura. En la figura 8 se muestra la microscopía del yeso cerámico fraguado sin aditivos, visto con un aumento de 2000X. Nótese cómo se observan espacios abiertos o poros. Nótese como los cristales

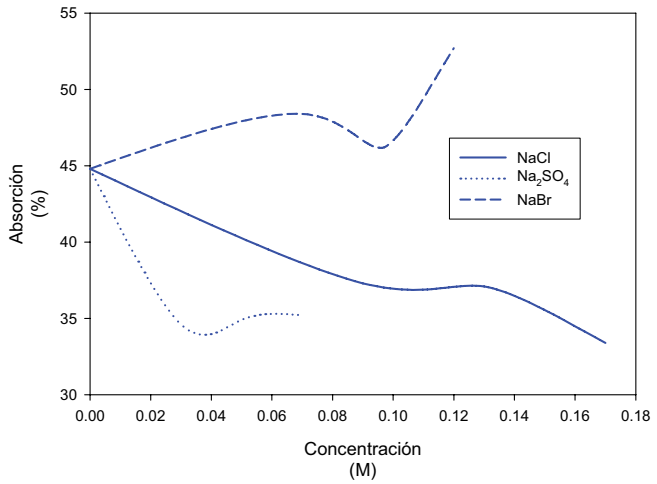

Fig. 6. Comparación de las absorciones del yeso cerámico con todos los aditivos a sus distintas concentraciones.

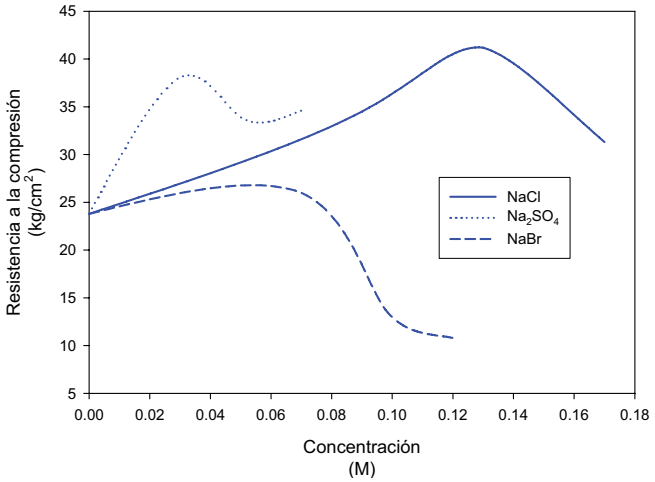

Fig. 7. Comparación de la Resistencia del yeso cerámico con todos los aditivos a sus distintas concentraciones.

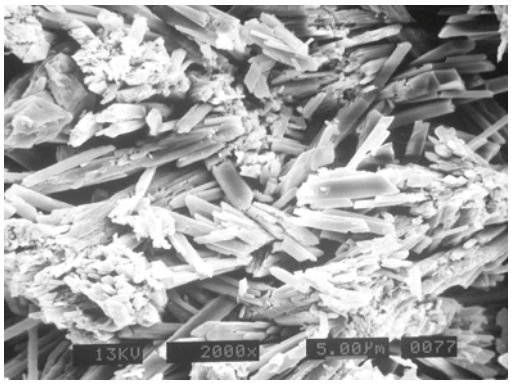

Fig. 8. Fotografía del yeso fraguado sin aditivos.

crecieron en forma de agujas prismáticas, formando algunas maclas con forma de cola de golondrina.

Cuando el yeso se fragua con NaCl como aditivo, los cristales que se forman son finos y están más entrecruzados. Éstos no tienden a formar laminillas como las que se observan con el yeso cuando no se usa aditivo, además, son menos evidentes los poros. Esto se aprecia en la figura 9. Estas características le confieren al molde mayor densidad y resistencia por lo que los hace ideales para aquellos procesos cerámicos en los que se requiere el conformado de piezas.

La figura 10 corresponde a la microscopía del yeso fraguado con NaBr. Los cristales formados dejan entre si una gran cantidad de poros, además de que los cristales tienden a formar laminilla. Esto explica el hecho de que al utilizar el NaBr se obtengan pieza con baja densidad y resistencia a la compresión, además de más capacidad de absorción de agua que cuando se utilizaron los otros aditivos.

Cuando el yeso se fraguó con sulfato de sodio como aditivo, se observa la formación de pequeños cristales de yeso que tal vez por lo rápido del fraguado no lograron crecer.

Estos cristalitos aparentemente son los que le confieren al yeso sus propiedades de alta densidad y resistencia además

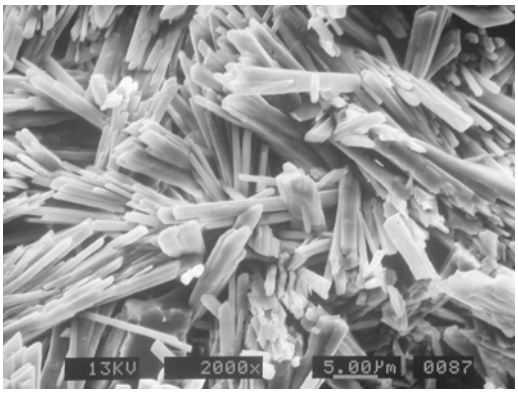

Fig. 9. Fotografía del yeso fraguado con NaCl como aditivo.

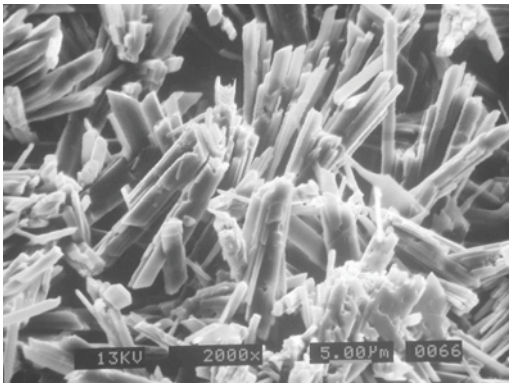

Fig. 10. Fotografía del yeso fraguado con NaBr como aditivo.

de su baja capacidad de absorción de agua, ya que al parecer se acomodan entre los cristales grandes haciendo que se tapen los poros del material. En la figura 11 se pueden apreciar estas características.

Difracción de rayos X. En el yeso fraguado sin aditivos se observan señales correspondientes al hemidrato ($CaSO_4$• $0.5H_2O$), estas aparecen a 14.7°, 25.7°, 29.7° y 31.9°. También se encontraron picos que indican presencia de anhidrita ($CaSO_4$), éstos se aprecian a 25.4° y 31.4°. Ninguna de estas señales aparece en el caso del yeso cerámico fraguado con los diferentes aditivos, en cuyo difractograma solo se observan los picos característicos del dihidrato, $CaSO_4$• $2H_2O$ (11.4°, 20.7° y 29.1°), es decir, el aditivo ayudó a que el yeso cerámico acoplara más moléculas de agua en su estructura. Esto también se evidenció en los análisis térmicos.

En la Figura 12 se muestra el difractograma del yeso cerámico fraguado con Na_2SO_4. En él se observan exactamente las mismas señales que las que se obtuvieron al utilizar el NaCl. Esto mismo ocurre cuando se fraguó el yeso con NaBr.

Análisis Térmicos. TGA. En el termograma para el yeso cerámico fraguado sin aditivos, se obtuvo una pérdida en peso de alrededor del 6%, que pudiera corresponder a la eliminación de agua que ocurre al paso del hemidrato de sulfato de calcio a anhidrita, el cual se lleva a cabo a una temperatura de 170 °C, según se reporta en la literatura. Una posterior pérdida a 660 °C indica una completa deshidratación del yeso y tal vez contaminación del yeso con carbonato que pasó a óxido por efectos del calor y el medio ambiente con presencia de oxígeno. Para el caso del yeso fraguado con los aditivos, el comportamiento es muy semejante entre ellos. En todos los casos se tienen pérdidas de 17% que corresponde a la deshidratación del dihidrato del sulfato de calcio, que ocurre a los 170 °C, una pérdida posterior a temperaturas mayores (aproximadamente 660 °C) indica la completa deshidratación del hidrato.

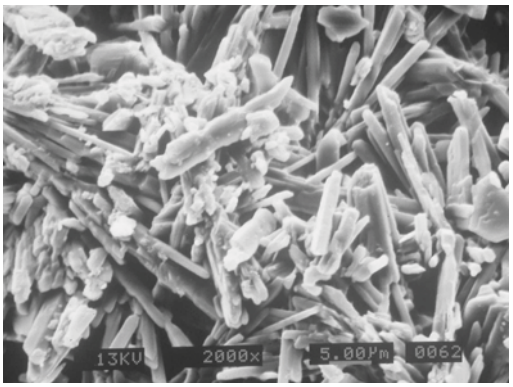

Fig. 11. Fotografía del yeso fraguado con Na2SO4 como aditivo.

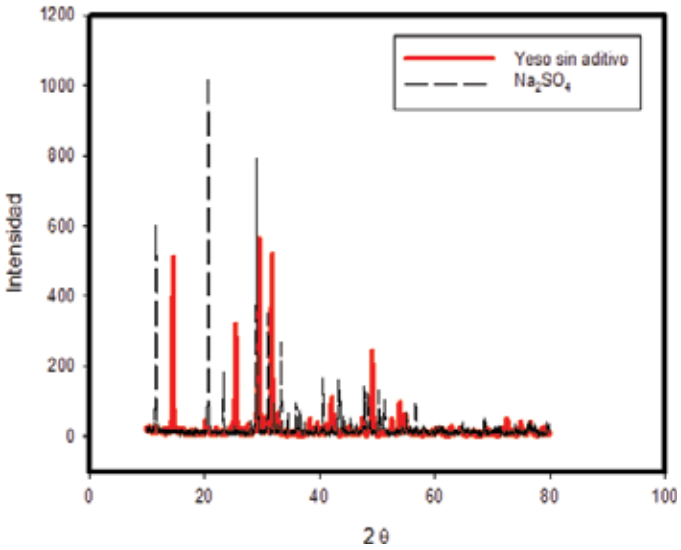

Fig. 12. Difractograma del yeso cerámico fraguado con Na_2SO_2 como aditivo.

DTA. En todos los casos se obtiene una endoterma alrededor de los 170 °C, lo cual indica una reacción de descomposición debido a la deshidratación de la molécula. Esta endoterma es más pronunciada para el KCl, seguida por el NaCl, $CaCl_2$ y yeso sin aditivo.

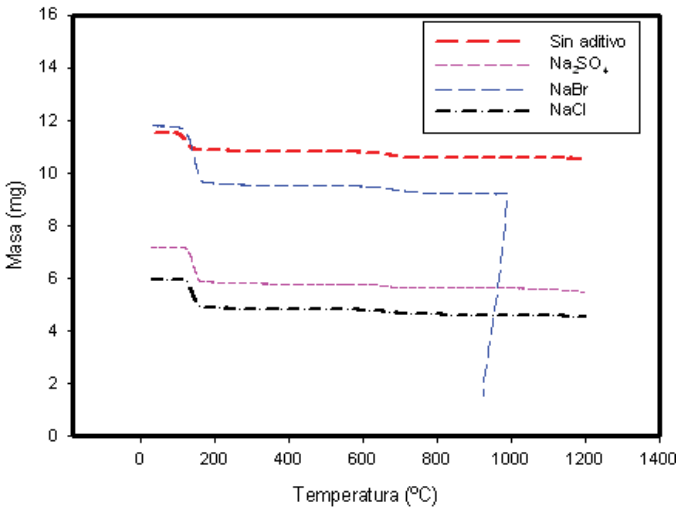

Fig. 13. DTA del yeso cerámico con los diferentes aditivos.

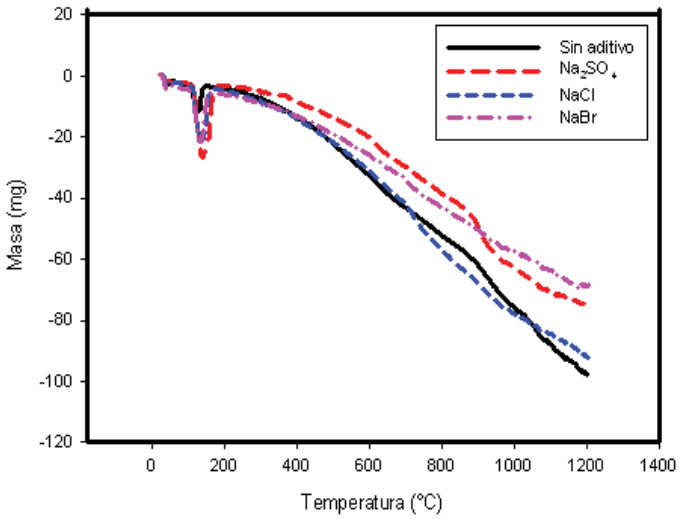

Fig. 14. TGA del yeso cerámico con los diferentes aditivos.

Conclusiones

Al utilizar NaCl, Na_2SO_4 y NaBr como aditivos inorgánicos se modificó no solo en el tiempo de fraguado del yeso cerámico, el cual se redujo, sino que además la velocidad de fraguado aumentó, es decir, se propició la formación de los puentes de hidrógeno entre las moléculas del sulfato de calcio y el agua, proceso necesario para la formación de la matriz de cristales del dihidrato de sulfato de calcio, mejor conocido como yeso. En cuanto a sus propiedades fisicoquímicas y mecánicas se encontró que el NaCl al ser usado como aditivo propicia la formación de cristales más finos con forma de agujas entrecruzadas que le confieren al molde mayor densidad, menor porosidad y por tanto lo hace más resistente a la compresión, éstas mismas cualidades las poseen las piezas fraguadas con sulfato de sodio como aditivo, solo que en este caso se propicia la formación de pequeños cristales que "rellenan" los huecos que deja el proceso normal de fraguado debido a la presencia de moléculas de agua sin reaccionar. El caso del bromuro de sodio es atípico, ya que aunque actuó como acelerante de fraguado su resistencia a la compresión se vió disminuída debido a la aparición de poros entre los cristales del yeso. Estos poros se deben a la presencia de agua que no reaccionó durante la cristalización. Sin embargo, no todos los aniones inorgánicos se comportaron igual, en este trabajo se encontró que es el SO_4^{2-} el que más afecta el proceso de cristalización del yeso, y por tanto las propiedades mecánicas y físicas de los moldes obtenidos. Comparando el Cl^- con el Br^- claramente se aprecia una gran diferencia, ya que mientras el primero conduce a moldes densos y resistentes el segundo propicia la formación de piezas con menor densidad debido a su porosidad. Con los tres aditivos se observó que arriba de cierta concentración las propiedades físicas y mecánicas se invierten.

Sin lugar a dudas, el uso de aditivos inorgánicos puede conducir a la elaboración de moldes de yeso con propiedades muy específicas según la aplicación requerida.

Referencias

1. Askeland D. Ciencia y tecnología de los materiales. 3ª edición. Editorial Thompson. México.
2. Chang, R. Química. 4ª edición. Mc Graw Hill Interamericana, México. **1992**.
3. Costes, J. Manual del yesero y el estucador. 1ª ed. Editores Técnicos Asociados, S.A. Barcelona, España. **1990**, p. 40-42.
4. García, G. Control de calidad del yeso cerámico. s/ editorial. Monterrey, Nuevo León, México. **1998**
5. Finn, R. A.; Trojan, P. K. Materiales para la ingeniería y sus aplicaciones. Ed. Mc Graw Hill. **1986**
6. Cooper, E. Historia de la cerámica. Ediciones CEAC, Barcelona, España.
7. Pardo A. Guía para el empleo de los aditivos en el concreto. **1974**. s/ editorial. México.
8. Rodríguez Santos, A. Yeso en la fabricación de moldes, INFOCERAM, Año 10, No. 3, página 8-11. Septiembre **1999**
9. García, G. Fabricación y control en los moldes de yeso, INFOCERAM, Año 13, No. 4, página 10-16. Diciembre **2002**
10. Colgyps. Yeso y sus características. http://www.colgyps.com/yeso.htm
11. El Yeso origen y formación. http://redescolar.ilce.edu.mx/redescolar/publicaciones/publi_rocas/yeso.htm
12. http://www.bpbformula.com/es/Content-3-1.aspx
13. http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido
14. http://www.upct.es/sait/_sit/html/recursos_microscopia.htm
15. El Calcio. http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Ca.htm
16. Múzquiz, E. M. Aditivos Químicos y su influencia sobre la cinética de fraguado y propiedades de Yesos Cerámico. Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología Cerámica. Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, México. **2004**
17. Villarreal, D.C. Aditivos Poliméricos en Yesos Cerámico. Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología Cerámica. Universidad Autónoma de Coahuila, Saltillo, México. **2005**
18. Industria Cerámica. http://www.bpbformula.com/es/Content-3-1.aspx, (Nov. 2006).