



Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid

MÁSTER UNIVERSITARIO EN
GEOLOGÍA AMBIENTAL

Curso 2022-2023

Economía regenerativa del yeso alabastro:
del residuo a la materia prima

Regenerative economy of alabaster
gypsum: from waste to raw material

NATALIA PRIETO RODRÍGUEZ

TUTORES DEL TRABAJO:

SOL LÓPEZ ANDRÉS. Dpto. de Mineralogía y Petrología. Facultad de CC Geológicas. UCM

DAVID SANZ ARAUZ. Dpto. de Construcción y Tecnología Arquitectónicas. ETS de Arquitectura. UPM



Facultad de Ciencias Geológicas
Universidad Complutense de Madrid

MÁSTER UNIVERSITARIO EN
GEOLOGÍA AMBIENTAL

Curso 2022-2023

Economía regenerativa del yeso alabastro:
del residuo a la materia prima

Regenerative economy of alabaster
gypsum: from waste to raw material

NATALIA PRIETO RODRÍGUEZ

TUTORES DEL TRABAJO:

SOL LÓPEZ ANDRÉS

DAVID SANZ ARAUZ

Fdo.:

Fdo.:



Facultad de Ciencias Geológicas

Universidad Complutense de Madrid

DECLARACIÓN DE NO PLAGIO

NATALIA PRIETO RODRÍGUEZ

con NIF 49142665Z, estudiante de Máster GEOLOGÍA AMBIENTAL en la Facultad de Ciencias Geológicas de la Universidad Complutense de Madrid en el curso 2022 -2023, como autora del trabajo de fin de máster titulado

Economía regenerativa del yeso alabastro: del residuo a la materia prima

y presentado para la obtención del título correspondiente, cuyos tutores son: Sol López Andrés y David Sanz Arauz.

DECLARO QUE: El trabajo de fin de máster que presento está elaborado por mí y es original. No copio, ni utilizo ideas, formulaciones, citas integrales e ilustraciones de cualquier obra, artículo, memoria, o documento (en versión impresa o electrónica), sin mencionar de forma clara y estricta su origen, tanto en el cuerpo del texto como en la bibliografía. Así mismo declaro que los datos son veraces y que no he hecho uso de información no autorizada de cualquier fuente escrita de otra persona o de cualquier otra fuente. De igual manera, soy plenamente consciente de que el hecho de no respetar estos extremos es objeto de sanciones universitarias y/o de otro orden.

En Madrid, a 31 de julio de 2023

Fdo.:

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera mostrar mi más sincero agradecimiento a mis dos tutores de este Trabajo Fin de Máster, Sol López Álvarez y David Sanz Arauz, por su gran dedicación, compromiso y orientación durante estos meses.

A Álvaro Serna Martín por “mancharse” conmigo las manos.

A la Unidad de Técnicas Geológicas del CAI y a sus técnicos, especialmente a Xabier Arroyo Rey, Luis Andreu González-Iglesias y Francisco Coruña Llopis, por su buena disposición siempre a brindarme ayuda.

A mis padres por enseñarme el valor de la constancia y apoyarme incondicionalmente. Sois el espejo en el que me miro a diario.

A Álvaro por acompañarme y animarme en cada reto que me propongo. Tu paciencia, comprensión y amor me dan fuerzas.

A mis amigos por ser siempre mi rincón de desconexión.

Y, de manera muy especial, a mis yayos por inculcarme sus valores y su capacidad de superación. Siempre decís que estáis orgullosos de mí, pero quiero que sepáis que es totalmente al revés.

Sin vosotros no hubiera sido posible.

Gracias.

Resumen

En los últimos años, el sector de la construcción ha experimentado una mayor conciencia ambiental adoptando prácticas más sostenibles. Una de las industrias donde se está implementando una economía circular es la del yeso fomentando su reutilización y reciclaje. Este es el caso de las empresas “Yesos alabastrinos S.L.” y “MillánplasoI” las cuales han establecido una alianza de colaboración para reciclar y aprovechar los desechos generados de piedra de alabastro.

El objetivo principal del presente trabajo es investigar las transformaciones minerales de este residuo de yeso alabastro con la temperatura y rehidratación con el fin de convertirlo en materia prima. Para ello, se ha realizado una caracterización mineralógica, mediante ensayos cuantitativos (% de pérdida de peso, LRD y DRX) y cualitativos (FTIR-ATR, MOP y SEM) que han determinado las temperaturas a las que se producen los cambios de fase (yeso-basanita-anhidrita III-anhidrita II) los cuales varían según la granulometría de las muestras. Por otro lado, se ha llevado a cabo una caracterización mecánica con ensayos de dureza Shore, resistencia a flexión y resistencia a compresión, que han permitido conocer la temperatura óptima de cocción para rehidratar anhidrita.

Abreviaturas y acrónimos

A-I	Anhidrita I o A α
A-II	Anhidrita II
A-III	Anhidrita III
CIRCE	Centro de investigación de recursos y consumos energéticos
DRX	Difracción de Rayos X
BSE	Electrones Retrodispersados
ES	Electrones Secundarios
FTIR	Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier
LRD	Granulometría Láser
GtoG	<i>Gypsum to Gypsum</i>
IGEO	Instituto de Geociencias
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
MOP	Microscopía Óptica de Polarización
MITECO	Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico
PYL	Placas de Yeso Laminado
PDF2	<i>Powder Diffraction File</i>
ATR	Reflectancia Total Atenuada
RCD	Residuos de construcción y demolición
TA	Temperatura ambiente
UTSs	Unidades Tectosedimentarias

Lista de figuras

Figura 1. Mapa de las zonas yesíferas de la Península Ibérica.....	1
Figura 2. Mapa de situación de la zona de estudio	2
Figura 3. Cartografía de las Unidades Tectosedimentarias de la Cuenca del Ebro.....	3
Figura 4. Mapa geológico de la provincia de Teruel.....	3
Figura 5. Situación de la cantera.....	4
Figura 6. Simplificación de las fases y procesos involucrados en la obtención del yeso artesanal a partir del subproducto de la producción de alabastro	5
Figura 7. Proyecciones perpendiculares a la dirección [001] de las tres estructuras.....	6
Figura 8. Etapas de preparación de las muestras para su posterior estudio mineralógico	9
Figura 9. Dimensiones y superficies de contacto yeso-aire de C, Cb, C3 y P.	9
Figura 10. Elaboración de las probetas.....	11
Figura 11. Fases de los ensayos mecánicos.	16
Figura 12. Evolución de las fases cristalinas en función de los distintos tipos de experimentos a 100, 200, 300, 400, 600, 1000 y 1200°C.....	17
Figura 13. Valor medio para todas las muestras molidas ensayadas y en formato prisma a 100, 200, 300, 400, 600, 1000 y 1200°C.....	18
Figura 14. Análisis granulométrico de la muestra C1 a TA.....	18
Figura 15. Difractogramas de las muestras C1 y P1	21
Figura 16. Diagrama de estabilidad P-T del sistema $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	22
Figura 17. Cristalinidad de las muestras C, Cb y P a las distintas temperaturas.....	23
Figura 18. Espectro FTIR-ATR de la muestra C1 a TA, 100, 200, 300, 400 y 1200°C.....	25
Figura 19. Ampliación del espectro FTIR-ATR en el rango $1300\text{-}530\text{ cm}^{-1}$ de la muestra C1.....	26
Figura 20. Imágenes de MOP a 50 aumentos y de SEM a 1000 aumentos de los prismas de yeso iniciales a TA.....	27
Figura 21. Imágenes MOP de la muestra P1 a las diferentes temperaturas a 100 aumentos y en nícoles cruzados.....	28
Figura 22. Imágenes SEM de la muestra P1 a las diferentes temperaturas con SE y a 1000 aumentos.....	29
Figura 23. Gráfico comparativo de la dureza Shore para las muestras PH-200, PH-400, PH-600 y yeso alabastrino comercial.....	30
Figura 24. Gráfico comparativo de la resistencia a flexión para las muestras PH-200, PH-400 y yeso alabastrino comercial.....	31
Figura 25. Gráfico comparativo de la resistencia a compresión para las muestras PH-200, PH-400 y yeso alabastrino comercial.....	32
Figura 26. Diagrama de DRX de la muestra TH desde 200 hasta 1000°C.....	32

Figura 27. Imágenes obtenidas a 1000 aumentos mediante SEM de P1 y PH a las distintas temperaturas.....	34
Figura 28. Comparación de las propiedades mineralógicas y mecánicas de la muestra rehidratada a 200 y 400°C.	36

Lista de tablas

Tabla I. Fases cristalinas en el sistema sulfato $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7
Tabla II. % de pérdida de peso según el tipo de crisol y la granulometría de las muestras a las diferentes temperaturas estudiadas.....	10
Tabla III. Técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras.	12
Tabla IV. Análisis semicuantitativo de las fases cristalinas a las distintas temperaturas de las muestras C1, C2, C1b, C2b, P1 y P2; y de la fase amorfa para la muestra C1. 19	
Tabla V. Asignaciones de las bandas de absorción observadas mediante FTIR-ATR. 24	
Tabla VI. Espectros bibliográficos de los minerales del sistema $\text{CaO}\cdot\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	24
Tabla VII. Análisis semicuantitativo de las fases cristalinas a las distintas temperaturas de la muestra PH.	32
Tabla VIII. Resumen de los resultados de la caracterización mineralógica y mecánica.	37

Índice

Agradecimientos	I
Resumen.....	II
Abreviaturas y acrónimos.....	III
Lista de figuras	IV
Lista de tablas	VI
Índice	VII
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Situación geográfica y contexto geológico.....	2
1.2. Antecedentes.....	4
1.3. Objetivos.....	5
CAPÍTULO 2: CARACTERÍSTICAS DEL YESO	5
2.1. Yeso como mineral	5
2.2. Yeso en construcción.....	7
CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS.....	8
3.1. Materiales	8
3.2. Métodos.....	11
3.2.1. Ensayos de caracterización mineral	13
3.2.2. Ensayos de propiedades mecánicas	14
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	17
4.1. Caracterización mineralógica.....	17
4.1.2. Identificación mineral mediante difracción de rayos X.....	19
4.1.3. Análisis mediante espectroscopía FTIR-ATR.....	23
4.1.4. Caracterización morfológica	27
4.2. Caracterización mecánica	30
4.2.1. Análisis de dureza Shore	30
4.2.4. Caracterización de las probetas rehidratadas.....	32
4.3. Análisis integral	35
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	38
CAPÍTULO 6: REFERENCIAS	39

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

El yeso es una roca sedimentaria compuesta principalmente por el mineral del mismo nombre: sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), el cual, desde una perspectiva cristalográfica y mineralógica, pertenece al sistema $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Los depósitos de yeso se encuentran muy extendidos por todo el planeta. Suelen ser materiales bien estratificados o masas irregulares del Triásico, Paleógeno y Neógeno y pueden precipitar en distintos ambientes de sedimentación como en marinos (*sabkhas* y lagos costeros) o en continentales (lagos salinos o suelos áridos). Además, el espesor y la extensión de estos depósitos puede variar mucho desde decenas de metros hasta cientos de kilómetros.

Acorde con Sanz-Arauz (2009), en España, los yacimientos yesíferos ocupan el 58,2% de la superficie. Como se puede observar en la figura 1 se localizan principalmente en la mitad oriental de la Península Ibérica, destacando yesos mesozoicos pertenecientes a las facies Keuper de la Cordillera Ibérica, yesos oligocenos de la Meseta Sur y yesos miocenos de la Meseta Norte (Regueiro y Calvo, 1997).



Figura 1. Mapa de las zonas yesíferas de la Península Ibérica (extraído de Sanz-Arauz, 2009).

Históricamente, el yeso de construcción ha tenido un papel importante en la arquitectura tradicional española, ya que se ha usado y se sigue usando tanto cocido como sin cocer. El yeso cocido se emplea principalmente en la elaboración de prefabricados, y directamente en la construcción (como en los enfoscados), mientras que sin cocer suele ser usado como retardador de fraguado del cemento (Sanz-Arauz y Sepulcre, 2022). Además, sirve como material de revestimiento y como material ornamental.

Respecto a su producción, España es uno de los líderes del mercado como productor y exportador siendo Almería la primera ciudad del ranking (10.345 kT), seguido Zaragoza (606 kT) y Toledo (595 kT) según datos de 2021 de MITECO.

Este trabajo se va a enfocar en un residuo industrial de yeso alabastro obtenido por la empresa “Yesos alabastrinos S.L.” para producir elementos ornamentales y escultóricos de alabastro extraído de canteras próximas a la empresa en Albalate del Arzobispo (Teruel) y su conversión en materia prima para su posterior utilización.

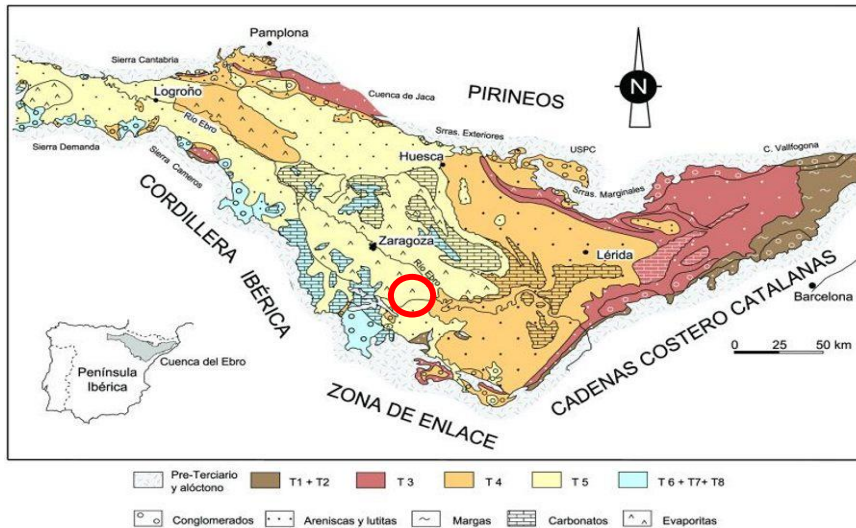


Figura 3. Cartografía de las Unidades Tectosedimentarias de la Cuenca del Ebro. Con un círculo rojo se señala la zona de extracción del yeso materia de estudio (tomado y modificado de Pardo et al., 2004).

En la zona predominan materiales terciarios: areniscas y arcillas con niveles de yeso del Paleógeno y yesos acompañados de arcillas, margas y calizas del Neógeno; y del cuaternario: depósitos de terraza y glacia (conglomerados, arcillas y arenas) (Ríos et al., 1981) (figura 4).

Los materiales paleógenos continentales están afectados por la deformación de la orogenia alpina y presentan discordancias internas, ya que se sedimentaron al mismo tiempo que ocurrieron los procesos de deformación que originaron la estructura de la Cordillera Ibérica. Por el otro lado, los materiales neógenos son postectónicos, pues se sedimentaron disponiéndose en discordancia angular con los materiales subyacentes, una vez se completó la estructura de la Cordillera Ibérica en la región (Calvo et al., 2010). Por último, en el Cuaternario, la cuenca ya se levantó totalmente y comenzó la erosión y el depósito de materiales de terraza y glacia (Ríos et al., 1981).

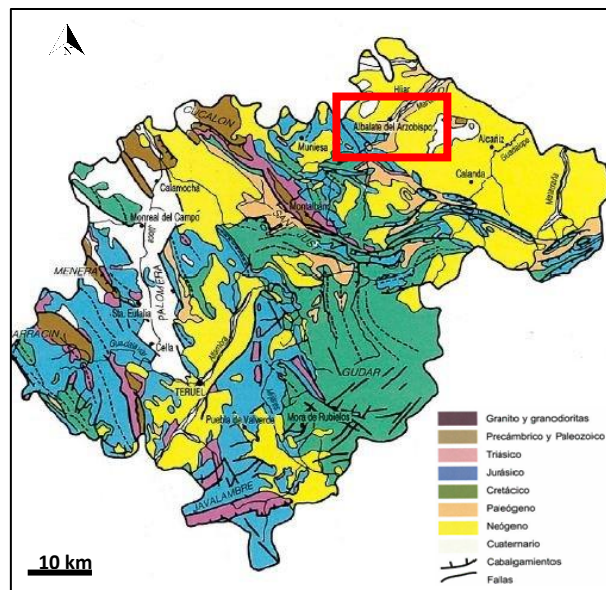


Figura 4. Mapa geológico de la provincia de Teruel. En el recuadro rojo se indica la zona de extracción del yeso objeto de estudio, donde se puede observar que dominan los materiales neógenos seguido de los paleógenos (extraído y modificado del IGEO).

1.2. Antecedentes

En las últimas décadas, se ha puesto el foco en reducir los impactos ambientales, la generación de residuos RCD y las emisiones de gases contaminantes. En este contexto, la actividad minera del yeso tiene un impacto negativo sobre el medio ambiente ya que su extracción supone un cambio en el paisaje, una modificación en las propiedades del suelo y del agua y una pérdida de la biodiversidad, entre otros.

Para fomentar la economía circular en este sector, se han implementado diversas iniciativas y políticas tanto a nivel estatal como europeo (como el Plan Estatal Marco de Gestión de Residuos del 2018 o el Plan de Acción de Economía Circular del 2015). De esta forma, desde la Comisión Europea se han financiado distintos programas europeos entre los que destaca el Proyecto Life denominado GtoG, el cual se ha centrado en fomentar el reciclaje de las PYL demostrando que es posible introducir en el mercado yeso reciclado (procedente de su fabricación de RCD) en el proceso de fabricación de nuevas placas siendo este un yeso de calidad suficiente y económicamente viable (Federación Eurogypsum, 2016).

Actualmente, en la zona de Albalate del Arzobispo se está poniendo en práctica la estrategia de reciclaje del yeso logrando una transición hacia una economía circular. Para ello, Millánplasol S.L., que es una empresa dedicada a la venta de yeso para revestimiento, se abastece del material de desecho de una empresa cercana llamada Yesos Alabastrinos S.L., la cual transforma alabastro de su propia cantera (figura 5). Esta proximidad geográfica reduce la necesidad de transporte y disminuye las emisiones asociadas. La colaboración entre ambas empresas es beneficiosa en términos de aprovechamiento de recursos, ya que lo que para una es un residuo se convierte en la materia prima de la otra (figura 6). Además, en Millánplasol utilizan hornos tradicionales para la cocción de la piedra de alabastro (roca ornamental) siendo el producto final después de una molienda un polvo de una pureza superior al 95% (AAVV, 2022). Estos hornos son alimentados con leña procedente de la limpieza de montes, madera de derribos de la zona y de la poda de olivos. Esta práctica evita el desperdicio de recursos y promueve el uso de materiales renovables y locales.



Figura 5. Situación de la cantera. A la izquierda, vista general (consultado y modificado de Google Earth el 10/07/2023). Coordenadas geográficas: 41°08'27,37''N; 0°35'29,63''O. A la derecha, vista en detalle. (fotografía de Sol López Andrés).

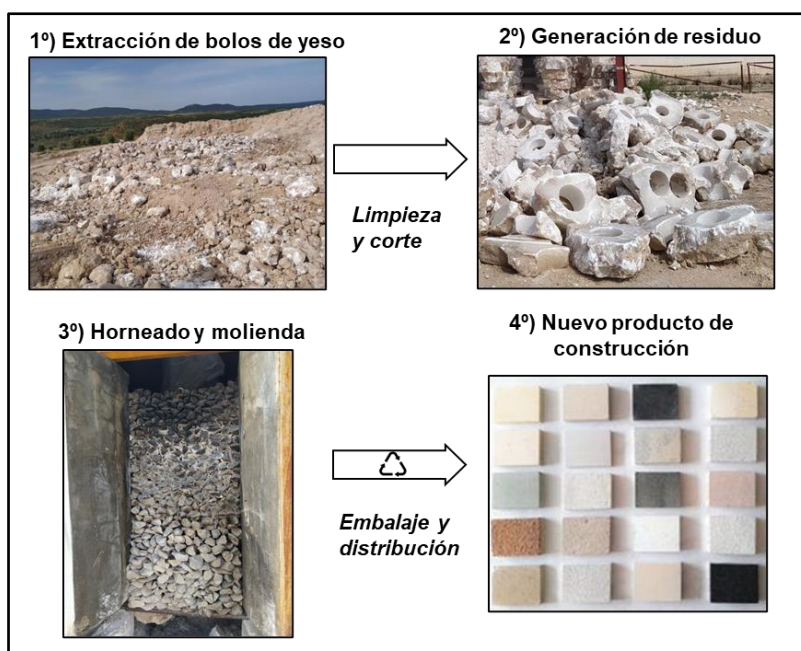


Figura 6. Simplificación de las fases y procesos involucrados en la obtención del yeso artesanal a partir del subproducto de la producción de alabastro en la cantera de Albalate del Arzobispo, Teruel. Fotografías de Sol López Andrés. La última imagen se ha tomado de <http://millanplasol.es/>.

1.3. Objetivos

El objetivo principal del trabajo es la investigación de las transformaciones minerales del yeso alabastro con la temperatura y estudiar las propiedades de los productos resultantes de la rehidratación a partir de un residuo procedente de la industria. Este conocimiento contribuirá a la regeneración de este residuo como material de construcción con valor añadido.

Este objetivo a su vez engloba los siguientes objetivos específicos:

- Estudiar e interpretar la evolución mineralógica con la temperatura desde TA a 1200°C.
- Fabricar probetas con los materiales obtenidos a diferentes temperaturas y determinar las propiedades mecánicas del yeso siguiendo la Normativa Europea y Española de ensayos (UNE-EN y UNE).
- Relacionar las propiedades mineralógicas con las mecánicas de los materiales obtenidos a partir del yeso alabastro entre TA y 1200°C.
- Estudiar el comportamiento de rehidratación de anhidrita II insoluble de alta temperatura.

CAPÍTULO 2: CARACTERÍSTICAS DEL YESO

2.1. Yeso como mineral

El yeso es un mineral del grupo de los sulfatos hidratados compuesto por sulfato de calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Existen 3 fases cuya base es el sulfato de calcio: por un lado, las fases minerales hidratada que son el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y la basanita

($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$) y; por otro lado, una fase anhidra denominada anhidrita (CaSO_4) (Sanz-Arauz y Sepulcre, 2022).

Entre las propiedades del yeso más destacables están su baja dureza superficial ($H=2$ en la escala de Mohs), su bajo peso específico ($2,32 \text{ g/cm}^3$), la presencia de maclado según (100), su color y brillo generalmente blanco y vítreo (aunque el color suele depender de las impurezas y el brillo de la variedad de yeso) y su baja conductividad térmica ($1,64 \text{ W/mK}$) (Pauselli *et al.*, 2021).

El yeso (Figura 7a) cristaliza en el sistema monoclinico, en el grupo espacial $A2/a$, con los siguientes parámetros de red: $a=5,674 \text{ \AA}$; $b = 15,105 \text{ \AA}$; $c = 6,491 \text{ \AA}$; $Z = 4$; $\alpha = 90,0^\circ$; $\beta = 118,5^\circ$; $\gamma = 90,0^\circ$ (Schofield *et al.*, 1996). Respecto a su estructura, se compone por capas paralelas al eje c (010) que tienen iones Ca y grupos $(\text{SO}_4)^{2-}$ enlazados fuertemente por puentes de hidrógeno desde los oxígenos de los grupos sulfato hasta las moléculas de H_2O (que se encuentran entre las capas).

La basanita (Figura 7b) cristaliza en el sistema monoclinico, en el grupo espacial $B2$, con estos parámetros de red: $a= 12,035 \text{ \AA}$, $b= 6,929 \text{ \AA}$, $c=12,671 \text{ \AA}$ y $\beta=90,266^\circ$. Normalmente aparece como un producto de la alteración de otros minerales ya que como mineral natural es muy raro (Arauz, 2009).

La anhidrita (Figura 7c) cristaliza en el sistema rómbico, en el grupo espacial $A\text{mma}$, con los siguientes parámetros de red: $a= 6.993 \text{ \AA}$, $b= 6.996 \text{ \AA}$ y $c= 6.238 \text{ \AA}$. De acuerdo con Sanz-Arauz (2009): “el poliedro de coordinación del calcio es un dodecaedro triangular distorsionado (coordinación ocho). Cada poliedro de calcio tiene vértices comunes con cuatro tetraedros de sulfato, y comparte ejes con dos o más de éstos”. Las principales propiedades de la anhidrita son su fácil transformación a yeso al hidratarse, su dureza entre 3 y 3.5 en la escala de Mohs y su conductividad térmica de $5,39 \text{ W/mK}$ (Pauselli *et al.*, 2021).

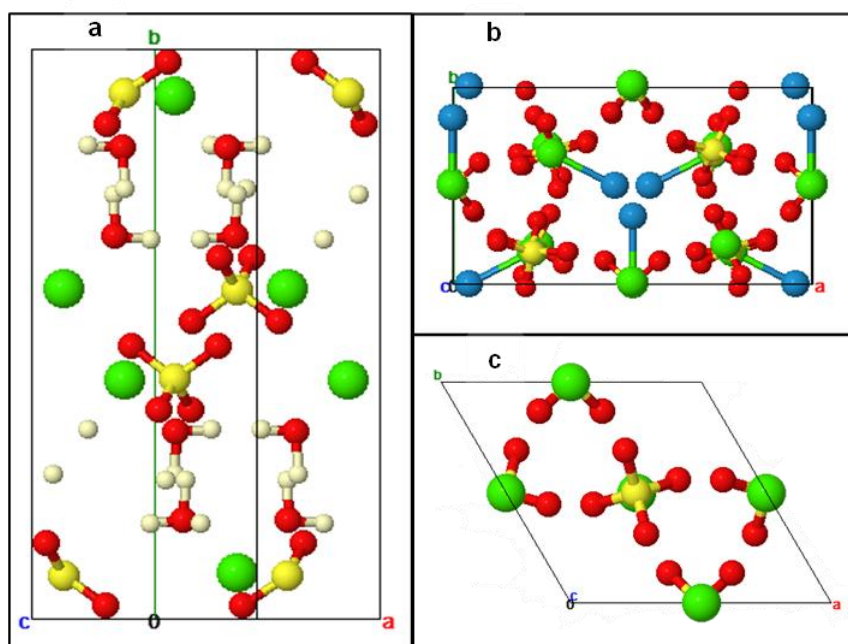


Figura 7. Proyecciones perpendiculares a la dirección [001] de las tres estructuras. a) Estructura del yeso. b) Estructura de la basanita. c) Estructura de la anhidrita. En verde están representados los átomos de calcio (Ca), en amarillo los de azufre (S), en rojo los de oxígeno (O), en blanco los de hidrógeno (H) y en azul las moléculas de agua (W). Extraído de American Mineralogist Crystal Structure Database.

2.2. Yeso en construcción

El yeso siempre ha estado presente en el campo de la arquitectura, ya que es un material muy versátil por las propiedades que presenta utilizándose como aislante térmico, regulador de la humedad, material ignífugo, absorbente acústico, etc. (Trio, 2022). Asimismo, según con Sanz-Arauz (2009), el yeso cuenta con cualidades que lo convierten en una opción atractiva desde una perspectiva ambiental y sostenible, ya que su proceso de fabricación requiere una baja cantidad de energía y tiene la capacidad de reemplazar a los morteros basados en cemento Portland.

Durante las obras de restauración de distintas obras históricas como, el Templo de Amon (Karnak), las pirámides de Gize y de la Esfinge (Guiza) o murallas de Moya (Cuenca) entre otros, se ha analizado su mineralogía encontrando restos de anhidrita, demostrando así el empleo en construcción de estos productos de alta temperatura (Sanz-Arauz, 2009).

En España, se han usado los hornos tradicionales para la calcinación del yeso. En estos hornos, la llama tenía una duración entre 24 y 36 horas, dependiendo de las condiciones atmosféricas. Las temperaturas alcanzadas podían oscilar entre los 120°C y los 900°C (Bel-Anzué *et al.*, 2017). El horno se apagaba al terminar el combustible y se esperaba a que se enfriara por completo para su molienda. Hoy en día se sigue produciendo yeso siguiendo este procedimiento, pero de forma muy aislada como en Morón de la Frontera en Sevilla, Albarracín y Albalate del Arzobispo en Teruel. A raíz de la Guerra Civil, comenzó a introducirse la industrialización del yeso en España produciéndose numerosos avances como la automatización de la trituración previa a la calcinación, la creación de silos para dejar reposar el material calcinado, la industrialización del refinado de yeso o la mecanización de los sistemas de extracción (Villanueva, 2004) pero, lo más destacable, fue la invención de hornos para lograr una rápida deshidratación al mejor precio posible (La Spina, 2014).

La calcinación del yeso a diferentes temperaturas lo transforma en distintas fases y estados alotrópicos. El yeso pertenece al sistema $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que consiste en los compuestos químicos que provienen de la deshidratación del yeso y sus diferentes polimorfos (Sanz-Arauz y Sepulcre, 2022). En la tabla I se recogen las fases de este sistema aceptadas hoy en día, ya que existen controversias entre diversos autores. El semihidrato presenta la forma α , que se produce bajo presión y cuyos cristales son compactos y la forma β , que se produce en presión atmosférica y sus cristales están más fragmentados (Villanueva y García, 2001).

Tabla I. Fases cristalinas en el sistema sulfato $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Fase	Polimorfos	Fórmula	Sistema cristalino	Tª de transformación teórica (°C)
Yeso		$\text{CaSO}_4\cdot 2\cdot \text{H}_2\text{O}$	Monoclínico	0-90
Semihidrato (SH)	SH α SH β	$\text{CaSO}_4\cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$	Hexagonal	90-140
Anhidrita III (A-III soluble) o A γ	AIII- α AIII- β AIII'- β	$\text{CaSO}_4\cdot \epsilon \text{H}_2\text{O}$ *	Hexagonal	150-300
Anhidrita II (A-II insoluble) o A β	AII-s AII-u AII-E	CaSO_4	Rómbico	>300-1200
Anhidrita I (A-I) o A α		CaSO_4	Rómbico	>1180

* ϵ = pequeña cantidad.

Los polimorfos de anhidrita III se diferencian por su textura y comportamiento de hidratación y se determinan en función del semihidrato del que provienen (SH- α da lugar a anhidrita III- α y SH- β da lugar a anhidrita III- β y anhidrita III'- β). En cuanto a la anhidrita II, sus polimorfos se han diferenciado según su comportamiento de rehidratación y se corresponden a tres estadios de temperatura: anhidrita ligeramente soluble (All-s), anhidrita totalmente insoluble (All-u), y anhidrita parcialmente disociada o anhidrita de pavimentos (All-E) (Sanz-Arauz, 2009).

CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Materiales

Las muestras que se han estudiado proceden de Albalate del Arzobispo y han sido suministradas por Yesos alabastrinos S.L. El yeso suministrado forma parte de los residuos de esta empresa y han consistido en yeso (alabastro molido) con una granulometría tamaño limo (entre 3 y 400 μm) y 18 prismas de alabastro 45 x 45 x 55 mm, con una granulometría tamaño grava mediana (Wentworth, 1922).

Las diferentes muestras se han cocido a diferentes temperaturas: 200°C, 400°C, 600°C, 800°C y 1000°C. Adicionalmente, en una segunda etapa al observar las similitudes de los experimentos, se han considerado unas temperaturas intermedias para C1 de 100, 300 y 1200°C y para P1 de 100°C.

Dichas cocciones se han realizado en dos hornos eléctricos Hobersal CR35 y Nabertherm a una velocidad de calentamiento de 3°C/minuto. Una vez alcanzada la temperatura deseada se mantuvo durante 24 horas, después se apagó y se dejó enfriar durante otras 24 horas.

La elección del uso de distintos tipos de "cápsula" y de muestra para la ejecución de los experimentos se ha fundamentado en el estudio de dos variables adicionales, granulometría y superficie de contacto sólido-aire (figura 8).

Por un lado, para una posterior caracterización mineral, se han calentado para cada temperatura seleccionada aproximadamente 20 gramos de yeso en dos crisoles de porcelana con diferente altura y diámetro, C: 20 x 45 mm y Cb: 85 x 25 mm y un prisma (P) de 45 x 45 x 55 mm (figura 9).

Para los ensayos mecánicos, aproximadamente 1300 g de yeso han sido calentados en una cápsula de porcelana (C3) de 240 mm de diámetro para cada temperatura seleccionada (200°C, 400°C, 600°C, 800°C y 1000°C) (figura 7) con el fin de elaborar las probetas prismáticas (40x40x160 mm).

En la tabla II se recogen los pesos iniciales y finales después de la calcinación de cada muestra, así como los % de pérdida para cada temperatura, realizado para establecer las condiciones óptimas de obtención de fases anhidras.



Figura 8. Etapas de preparación de las muestras para su posterior estudio mineralógico. Fotografías propias.

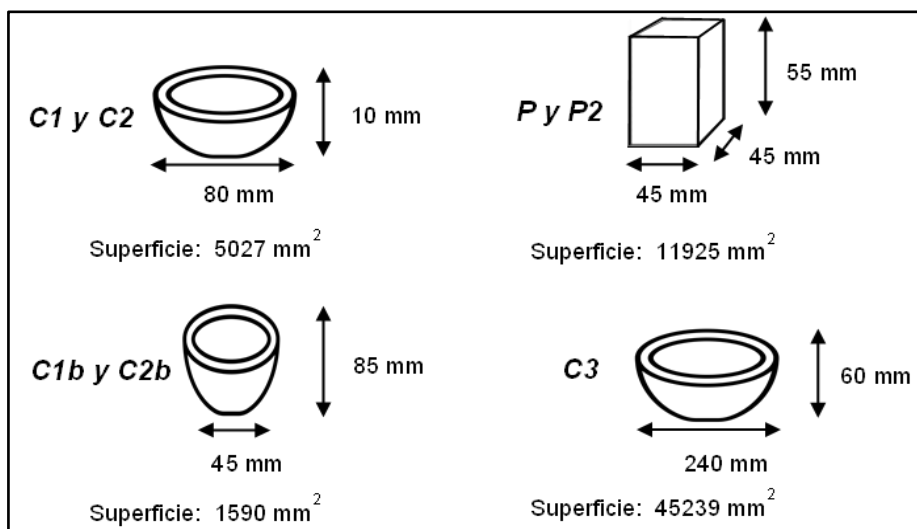


Figura 9. Dimensiones y superficies de contacto yeso-aire de C, Cb, C3 y P. Elaboración propia.

Tabla II. % de pérdida de peso según el tipo de crisol y la granulometría de las muestras a las diferentes temperaturas estudiadas.

Muestra	Peso inicial (g)	Pérdida (g)	% de Pérdida
C1-100	20,40	3,06	15,00
C2-100	20,60	3,00	14,56
C1b-100	20,20	2,99	14,80
C2b-100	20,30	2,94	14,48
P1-100	271,80	3,50	1,29
P2-100	246,30	3,40	1,38
C1-200	20,20	2,96	18,29
C2-200	20,10	3,10	18,36
C1b-200	20,00	3,69	18,45
C2b-200	20,40	3,74	18,33
C3-200	1318,00	232,00	18,66
P1-200	277,50	53,90	19,42
P2-200	268,50	51,80	19,29
C1-300	21,90	3,96	19,00
C2-300	21,40	4,00	18,69
C1b-300	21,90	4,39	19,31
C2b-300	20,80	4,04	19,42
P1-300	258,10	51,40	19,91
P2-300	269,30	62,50	19,87
C1-400	20,40	3,86	18,92
C2-400	20,20	3,80	18,81
C1b-400	20,30	3,69	18,18
C2b-400	20,00	5,34	18,67
C3-400	1300,00	316,00	18,63
P1-400	276,20	55,10	19,95
P2-400	258,70	51,50	19,91
C1-600	21,30	4,26	20,00
C2-600	20,60	4,00	19,90
C1b-600	20,70	4,29	20,24
C2b-600	20,60	4,14	20,10
C3-600	1300,00	234,00	19,85
P1-600	270,70	55,10	20,35
P2-600	262,00	53,40	20,38
C1-800	20,70	4,26	20,58
C2-800	20,80	4,50	20,67
C1b-800	20,90	4,29	20,53
C2b-800	20,90	4,24	20,50
C3-800	1300,00	258,00	20,62
P1-800	272,00	56,70	20,85
P2-800	280,70	58,60	20,88
C1-1000	20,70	4,26	20,58
C2-1000	20,30	3,90	20,20
C1b-1000	20,90	4,29	20,53
C2b-1000	20,40	4,14	20,29
C3-1000	1100,00	236,00	20,73
P1-1000	274,10	57,40	20,91
P2-1000	267,50	55,90	20,90
C3-1200	1326,00	289,00	21,92

Para la fabricación de las probetas de rehidratación, se han usado moldes estándar de 40x40x160 mm, mezclando agua y yeso con una relación agua/yeso = 0,55. Esta relación se determinó cumpliendo con la norma UNE-EN 13279-2, la cual establece los “métodos de ensayo de referencia para todos los tipos de yesos de construcción y conglomerantes a base de yeso para la construcción”. Tras un periodo de tiempo breve, solo algunas de las mezclas se fraguaron y endurecieron

Las muestras de yeso se desmoldaron al cabo de 24 horas y se curaron en condiciones de laboratorio (20 ± 3 °C y 50 ± 5 % de humedad) durante 7 días antes de su análisis y ensayos (figura 10).

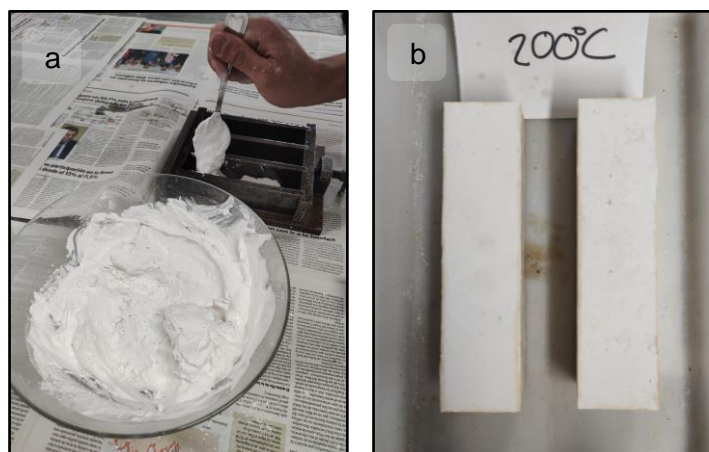


Figura 10. Elaboración de las probetas. a) Llenado de los moldes con la mezcla de agua y yeso. b) Probetas desmoldadas y curadas al cabo de 7 días. Fotografías propias.

Una vez ensayadas las probetas, se ha extraído una fracción representativa de las mismas en su zona central y esta fracción ha sido molida y estudiadas como nuevas muestras denominadas como probetas rehidratadas (PH) mediante DRX y SEM para comparar la hidratación de las muestras obtenidas a las diferentes temperaturas.

3.2. Métodos

Con el fin de conocer la evolución mineralógica del yeso y la variación de sus propiedades mecánicas tras su cocción a diferentes temperaturas, se ha realizado una investigación bibliográfica del yeso y se ha realizado una campaña experimental que consta de dos fases y múltiples técnicas de caracterización de materiales y ensayos mecánicos recogidos en la tabla III.

El análisis mineralógico se ha realizado mediante ensayos granulométrico (LRD), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía IR (FTIR-ATR) y microscopía óptica y electrónica (MOP y SEM) en el departamento de Mineralogía y Petrología y en la Unidad de Técnicas Geológicas (CAI de Ciencias de la Tierra y Arqueometría) de la Universidad Complutense de Madrid.

Las propiedades mecánicas se han ensayado mediante dureza Shore, resistencia a flexión y resistencia a compresión y se han realizado en el laboratorio de materiales de construcción “Luis de Villanueva” del a ETS Arquitectura de la Universidad Politécnica de Madrid.

Tabla III. Técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras.

Muestra	DRX	FTIR	MOP	SEM	Dureza Shore	Resistencia	
						Flexión	Compresión
C1-0 (TA)	X	X	X				
P1-0 (TA)			X	X			
C1-100	X	X	X				
C2-100	X						
C1b-100	X						
C1b-100	X						
P1-100	X			X			
P2-100	X						
C1-200	X	X	X				
C2-200	X						
C1b-200	X						
C2b-200	X						
C3-200					X	X	X
P1-200	X			X			
P2-200	X						
PH-200	X			X			
C1-300	X	X	X				
C2-300	X						
C1b-300	X						
C2b-300	X						
P1-300	X			X			
P2-300	X						
C1-400	X	X	X				
C2-400	X						
C1b-400	X						
C2b-400	X						
C3-400					X	X	X
P1-400	X			X			
P2-400	X						
PH-400	X			X			
C1-600	X		X				
C2-600	X						
C1b-600	X						
C2b-600	X						
C3-600					X	X*	X*
P1-600	X			X			
P2-600	X						
PH-600	X			X			
C1-800	X		X				
C2-800	X						
C1b-800	X						
C2b-800	X						
C3-800					X*	X*	X*
P1-800	X			X			
P2-800	X			X			
PH-800	X			X			
C1-1000	X		X				
C2-1000	X						
C1b-1000	X						
C2b-1000	X						
C3-1000					X*	X*	X*
P1-1000	X			X			
P2-1000	X						
PH-1000	X		X				
C3-1200	X	X					

* No se pudieron realizar los ensayos mecánicos por problemas de fraguado.

3.2.1. Ensayos de caracterización mineral

3.2.1.1. Análisis granulométrico

La técnica de granulometría láser ha medido la distribución de los tamaños de partícula contenido en la materia prima de este estudio, yeso resultante de la molienda de la piedra de alabastro de rechazo.

La difracción láser determina el tamaño de partícula según el principio básico de que las partículas grandes dispersan la luz a ángulos bajos y las partículas pequeñas dispersan la luz a altos ángulos.

El análisis de partículas desde 710 μm a 0,10 μm se ha obtenido utilizando un analizador *Honeywell Microtrac X100*.

3.2.1.1 Difracción de rayos-X (DRX)

Para determinar las distintas fases cristalinas se ha empleado DRX, en concreto, el método del polvo policristalino. Este método consiste en hacer incidir sobre los cristales de la muestra una radiación X monocromática de longitud de onda conocida y en recoger las intensidades difractadas por los planos cristalográficos. Debido a que cada mineral tiene un patrón de difracción distinto es posible su identificación.

Se ha partido de una muestra molida inicial homogénea de 1g, por lo que no ha sido necesario cuartearla, aunque han sido molidas en un mortero de ágata (para evitar una posible contaminación) y tamizada hasta conseguir una granulometría inferior a 53 μm . Para estudiar los prismas se ha extraído una muestra de su núcleo y ha sido sometida al mismo procedimiento de molienda y tamizado.

Los diagramas de difracción se han obtenido en un difractómetro BRUKER D8 Advance utilizando radiación CuK α . Se han recogido en un intervalo angular de $2\theta = 10-60^\circ$ con un tamaño de paso de 0,02 y un tiempo por paso de 1s.

La identificación de las muestras y la determinación del porcentaje de las diferentes fases cristalinas (semicuantificación), se han realizado con el programa *EVA DIFFRACplus* 13.0 por comparación con la base de datos PDF2 del ICDD con un error experimental del 5%. La semicuantificación se realizó siguiendo el método de Chung (Chung, 1975). La cuantificación de la fase amorfa se ha realizado con el programa X Powder versión 12 (Martín, 2016).

En las figuras, las fases cristalinas yeso y anhidrita se han nombrado siguiendo la nomenclatura de Whitney y Evans (2010), Gs y Anh respectivamente. Esta última se ha modificado para distinguir entre anhidrita soluble (Anh-III) y anhidrita insoluble (Anh-II). La basanita no sigue una nomenclatura reconocida internacionalmente por lo que se ha decidido denominar como Bs.

3.2.1.2 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier mediante Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR)

Debido a la similitud de los diagramas de difracción de las diferentes fases cristalinas del sistema CaSO₄-H₂O, se ha considerado su estudio mediante FTIR-ATR para reconocer los poliedros de coordinación del agua y los grupos sulfatos existentes a las diferentes temperaturas.

Las muestras molidas y tamizadas a 53 μm fueron introducidas en una estufa a 105°C y conservadas en un desecador con el fin de mantenerlas sin agua de humedad.

Los espectros de absorción se han adquirido con un espectrómetro modelo Nexus 670 de Nicolet, utilizando dos módulos:

1) Módulo de transmisión. Las muestras se han preparado en forma de pastillas de bromuro potásico (KBr), utilizando 1,25 mg de muestra y 200 mg de KBr. Esta mezcla ha sido molida y homogeneizada en un mortero de ágata y sometida a 10 Tm durante 10 min en una prensa.

2) Módulo Nicolet Smart DuraSamplIR (ATR). No requiere preparación de la muestra. El rango de trabajo ha abarcado desde los 4000 cm^{-1} hasta los 500 cm^{-1} .

3.2.1.3 Microscopía óptica de polarización (MOP)

Para la visualización de la morfología y la identificación de las fases minerales se ha utilizado el microscopio petrográfico, para ello se han realizado láminas delgadas (superficie de 30x20 mm aproximadamente y 30 μm de espesor) de los prismas P1 de las muestras calentadas a 200, 400, 600, 800 y 1000°C.

Para preservar las fases minerales obtenidas en el calentamiento las láminas delgadas han sido recubiertas con laca.

Para el estudio se ha empleado un microscopio ZEISS Primotech D/A POL con objetivos de 5, 10, 20 y 40 aumentos. El software de adquisición de las imágenes ha sido LABSCOPE MAT.

3.2.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el fin de conocer la morfología y textura de las muestras, se ha utilizado un microscopio TESCAN Vega 4 de alto/bajo y vacío, operando a 20kV con dos detectores EDX Bruker (30 y 60 mm^2) y detectores de electrones secundarios (ES) y retrodispersados (BSE). Todas las muestras han sido estudiadas a 100, 500 y 1000 aumentos, realizándose análisis químicos puntuales.

Se han observado las muestras en fractura y puntualmente en la muestra PH-1000 se ha observado en polvo. Para la preparación de estas se ha extraído por rotura una porción de la parte central de cada prisma y se ha fijado sobre una cinta adhesiva de doble cara de carbono para mantenerla fija durante el análisis. Las muestras se han recubierto con oro (metalizadora Cressington 108auto) para asegurar una buena conductividad ante el haz de electrones.

3.2.2. Ensayos de propiedades mecánicas

Todos los ensayos que, a continuación, se van a describir han seguido las normas y estándares establecidos por la Normativa Europea y Española de ensayos (UNE-EN y UNE). Las probetas utilizadas han sido de 40x40x160 mm.

3.2.2.1. Ensayo de dureza Shore

La dureza se ha medido con el método Shore, cumpliendo con el marco de referencia establecido en la norma UNE 102039: 1985 "Yesos y escayolas de construcción. Determinación de la dureza Shore C y de la dureza Brinell".

Se ha empleado un durómetro Baxlo modelo 53505/D-U y modelo 53505/C-U, que ha consistido en un cuerpo penetrador que se ha presionado de forma manual sobre las superficies laterales de la probeta con una fuerza determinada. Se ha repetido 3 veces por cada superficie dejando de nuevo aproximadamente 25 mm de distancia entre sí. Así, se ha medido la deformación en el punto de presión obteniéndose el valor de la dureza.

Para determinar la dureza se ha utilizado la escala definida por Shore A.F. (1920). Los valores de las escalas varían entre 0 y 100, siendo 100 la dureza máxima. La elección de escala depende de si el material es más duro o blando. Cuando se hace una lectura y se obtiene un valor alto (>85) es preciso cambiar de escala a una de mayor resistencia. Para estos ensayos se ha utilizado la escala D y puntualmente la escala C para las muestras menos resistentes.

3.2.2.2. Ensayo de resistencia a flexión

Para determinar la resistencia a flexión se han los procedimientos definidos en la norma UNE-EN 13279-2:2014 “Yesos de construcción y conglomerantes a base de yeso para la construcción. Parte 2: Métodos de ensayo”.

El ensayo ha consistido en romper las probetas prismáticas (160x40x40mm) mediante la aplicación de una carga y medir dicha carga. Las probetas se apoyaron sobre unos rodillos separados entre sí a 100 mm y se aplicó una fuerza desde el eje central hasta romperse. Para la realización de este ensayo se ha utilizado la prensa de Mecánica Científica S.A. y el software Mecatouch y la prensa hidráulica de la marca Maier y el software Microtest SCM3000 95.

La resistencia a flexión se obtiene con la fórmula (1):

$$\delta_F = \frac{3FL}{2ab^2} \quad (1)$$

Donde,

δ_F es la tensión (N/mm²)

F es la magnitud de la fuerza sobre el punto de fractura (N)

L es la longitud del tramo del soporte (mm) =10,55mm

ab^2 es el área del prisma (mm²) = 40 mm x 40²mm= 64.000mm

3.2.2.3. Ensayo de resistencia a compresión

Para conocer los valores de la resistencia a compresión, se han seguido los procedimientos descritos en la norma UNE-EN 13279-2014 “Yesos de construcción y conglomerantes a base de yeso para la construcción. Parte 2: Métodos de ensayo”.

Para este ensayo se ha partido de uno de los dos trozos (semiprobetas) procedentes del ensayo de flexión. El procedimiento es bastante similar al anterior, ya que ha consistido en aplicar una carga a la probeta hasta colapsar. En tal caso, la probeta se ha colado apoyando sus caras laterales entre el plato de acero y la prensa, en otras palabras, las caras que estuvieron en contacto con el molde son las que están en contacto con las superficies de contacto.

Tanto para el ensayo de flexión como para el de compresión se ha empleado una prensa hidráulica de la marca Maier y el software de adquisición ha sido Microtest SCM3000 95.

Siguiendo las directrices de la norma “UNE-EN 13279-2:2014. Parte 2.”, la resistencia a compresión se obtiene con la fórmula (2):

$$\delta C = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Donde,

δ_c es la tensión (N/mm² =MPa)

F es la magnitud de la fuerza (N)

A es el área (mm²) = 40 mm x 40 mm =1600 mm²

En la figura 11, se resumen las fases del procedimiento de estos ensayos.

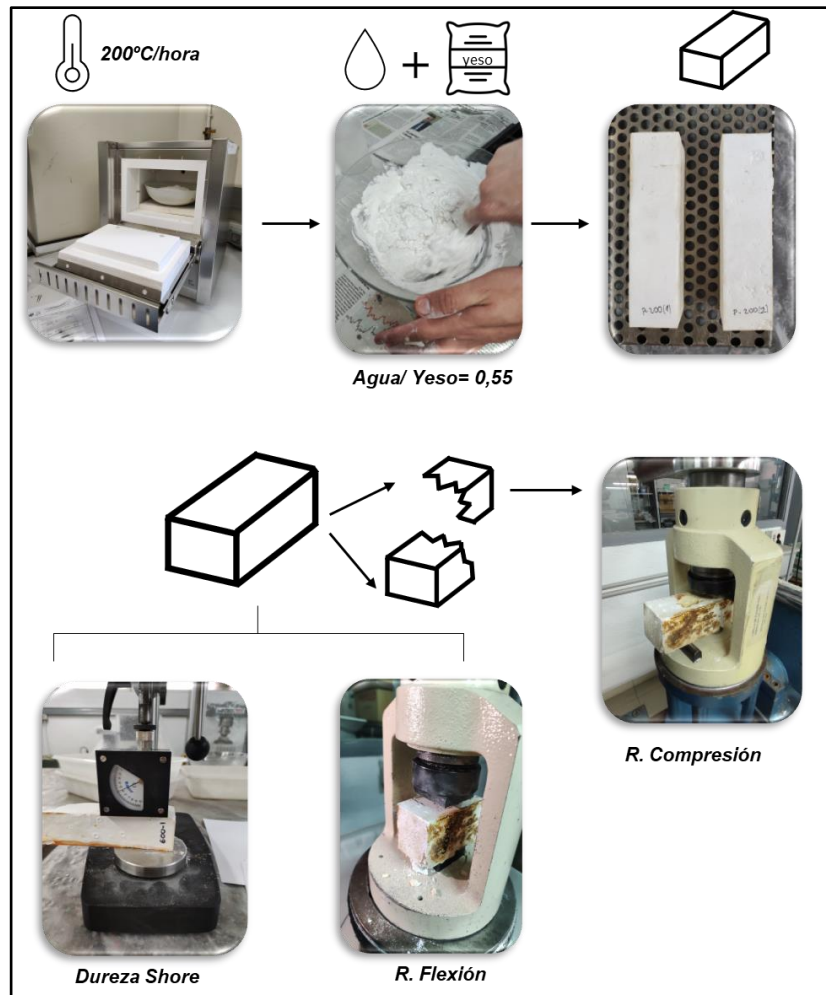


Figura 11. Fases de los ensayos mecánicos desde la preparación de las muestras hasta el orden que se ha seguido para ensayarlas. Fotografías propias.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla III (Capítulo 3, 3.2) se recogen los experimentos realizados y las técnicas que se han utilizado para el estudio de cada uno de ellos.

4.1. Caracterización mineralógica

Las temperaturas elegidas para estudiar la evolución se han basado en los datos bibliográficos de la descomposición del yeso (tabla I).

En la tabla II, se recoge el peso inicial (g), la pérdida de peso (g) y % de pérdida de los cuatro tipos de experimentos realizados (C, Cb, C3 y P) en función de la temperatura. En la figura 12, se recogen los datos de pérdida de peso comparadas con las teóricas del yeso, que son de 15,97% para su transformación en basanita y 20,93% para su transformación en anhidrita. Los datos representados son valores medios de las muestras en polvo (C, Cb, y C3) y las de los prismas (P), debido a la similitud de los datos (ver tabla II).

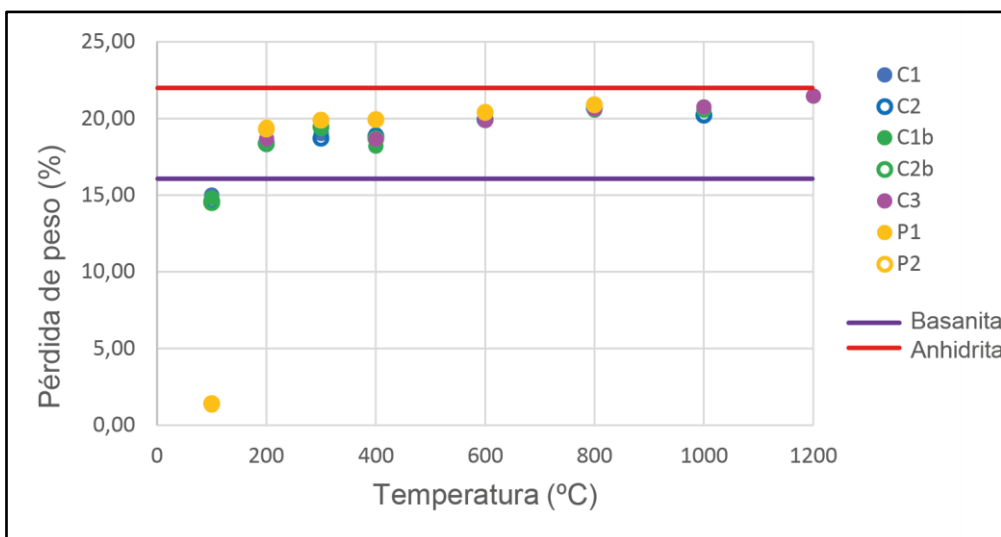


Figura 12. Evolución de las fases cristalinas en función de los distintos tipos de experimentos a 100, 200, 300, 400, 600, 1000 y 1200°C.

A 100°C ninguna de los ensayos realizados alcanza el porcentaje teórico de pérdida de peso de basanita, 15,97%, es decir, aún no se ha perdido por completo la molécula y media de agua, la muestra tiene aún yeso residual. A esta temperatura existe una gran diferencia entre el % de pérdida en yeso molido y en los prismas. La pérdida de peso de los prismas está entre el 1,29 y 1,38%, lo que indica que el yeso es la fase mayoritaria en estas muestras. Estos bajos valores de pérdida de peso en los prismas podrían ser explicados por la baja conductividad térmica del yeso (1,64 W/mK), la cual condiciona la entrada de calor al interior de los prismas, retrasando su llegada uniformemente a todas las zonas de estos.

A partir de 200°C, la pérdida de peso, en todas las muestras, son superiores a la pérdida de peso teórica de basanita, 15,97%, lo que indica que la fase mayoritaria ha pasado de yeso a basanita, aunque también hay presencia de anhidrita, ya que los valores de pérdida de peso se encuentran entre las dos pérdidas teóricas. Este comportamiento se mantiene en 400 y 600°C, aunque en estas temperaturas la dispersión de datos es muy estrecha.

A 800° y 1000°C las muestras ensayadas como prismas tienen valores de pérdida de peso muy cercanos al de anhidrita, 20,93%, siendo su fase única.

En las muestras a 200, 300, 400, 600, 800 y 1000°C, las pérdidas de peso del material molido y de los prismas, en comparación con las muestras a 100°C, se igualan. Esto podría ser justificado debido a la diferencia de conductividad térmica del yeso y de la anhidrita, siendo la de la anhidrita tres veces mayor (5,39 W/mK) que la del yeso (1,64 W/mK) (figura 13).

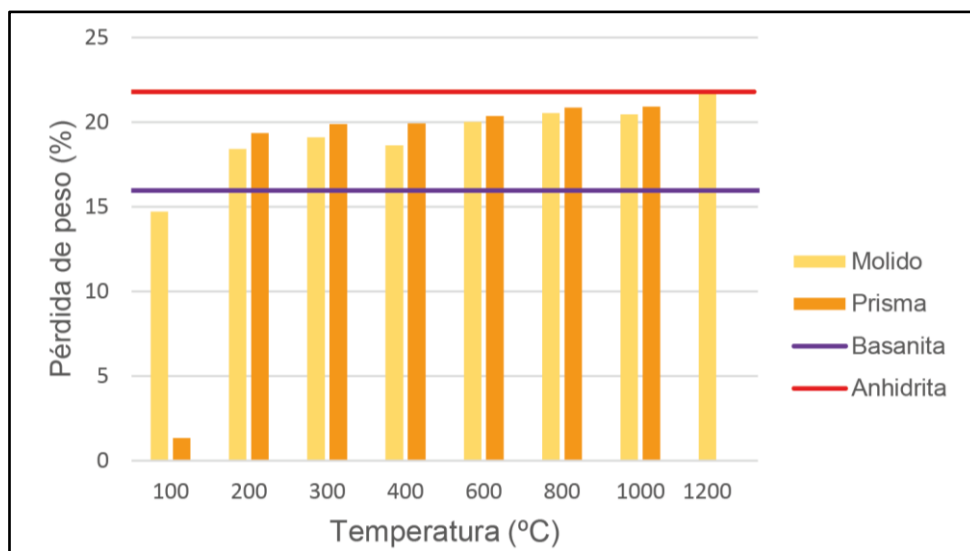


Figura 13. Valor medio para todas las muestras molidas ensayadas y en formato prisma a 100, 200, 300, 400, 600, 1000 y 1200°C.

4.1.1. Análisis granulométrico

El análisis granulométrico se ha realizado en la muestra C1-0 (TA) para determinar el tamaño de grano inicial del yeso alabastro. Los resultados se recogen en la figura 14. Los valores obtenidos muestran una distribución granulométrica normal con valores muy heterogéneos de tamaño de partícula entre 3 y 400 µm y un tamaño promedio de 62 µm.

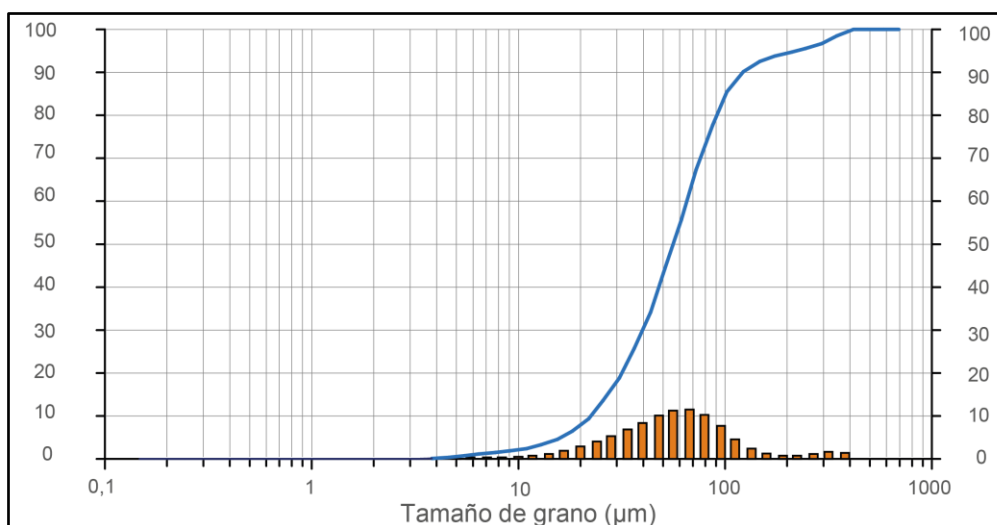


Figura 14. Análisis granulométrico de la muestra C1 a TA.

4.1.2. Identificación mineral mediante difracción de rayos X

Los resultados de la identificación mineral y el % de cada fase se resumen en la Tabla IV. Se han identificado como fases cristalinas, yeso (ICDD 33-0311), basanita (ICDD 41-0224), anhidrita hexagonal, A-III (ICDD 43-0606) y anhidrita rómbica, A-II (ICDD 37-1496).

En el análisis semicuantitativo, se observan coincidencias entre los porcentajes mineralógicos de las muestras diferenciándose dos patrones: las muestras molidas y ensayadas en los crisoles (C1, C1b, C2 y C2b) y las muestras de los prismas (P1 y P2). Como los porcentajes de las fases mineralógicas no varían significativamente dentro de estos patrones, se ha elegido una muestra representativa de cada patrón para estudiar la evolución térmica. Estas muestras son C1 y P1. Los difractogramas identificados para las muestras C1 y P1 en función de las temperaturas estudiadas se recogen en la figura 15.

Tabla IV. Análisis semicuantitativo de las fases cristalinas a las distintas temperaturas de las muestras C1, C2, C1b, C2b, P1 y P2; y de la fase amorfa para la muestra C1.

Muestra C1 T (°C)	Fase mineralógica					
	%Fase amorfa	%Fase cristalina	% Fases cristalinas			
			Yeso	Basanita	A-III	A-II
TA	2,30	97,70	98	2	0	0
100	2,07	97,93	0	32	59	9
200	2,07	97,93	0	20	67	13
300	2,65	97,35	0	0	19	81
400	2,91	97,09	0	0	1	99
600	2,95	97,06	0	0	0	100
800	2,94	97,07	0	0	0	100
1000	2,93	97,07	0	0	0	100
1200	2,93	97,07	0	0	0	100

Muestra C2 Temperatura (°C)	% Fases cristalinas			
	Yeso	Basanita	A-III	A-II
TA	98	2	0	0
100	-	-	-	-
200	0	36	48	16
300	-	-	-	-
400	0	0	1	99
600	0	0	0	100
800	0	0	0	100
1000	0	0	0	100
1200	-	-	-	-

Muestra C1b	% Fases cristalinas			
Temperatura (°C)	Yeso	Basanita	A-III	A-II
TA	98	2	0	0
100	-	-	-	-
200	0	31	42	27
300	-	-	-	-
400	0	0	1	99
600	0	0	0	100
800	0	0	0	100
1000	0	0	0	100
1200	-	-	-	-

Muestra C2b	% Fases cristalinas			
Temperatura (°C)	Yeso	Basanita	A-III	A-II
TA	98	2	0	0
100	-	-	-	-
200	0	35	42	23
300	-	-	-	-
400	0	0	1	99
600	0	0	0	100
800	0	0	0	100
1000	0	0	0	100
1200	-	-	-	-

Muestra P1	% Fases cristalinas			
Temperatura (°C)	Yeso	Basanita	A-III	A-II
TA	100	0	0	0
100	99	1	0	0
200	0	80	11	9
300	-	-	-	-
400	0	0	8	92
600	0	0	1	99
800	0	0	1	99
1000	0	0	0	100
1200	-	-	-	-

Muestra P2	% Fases cristalinas			
Temperatura (°C)	Yeso	Basanita	A-III	A-II
TA	100	0	0	0
100	-	-	-	-
200	0	71	19	10
300	-	-	-	-
400	0	0	10	90
600	0	0	1	99
800	0	0	0	100
1000	0	0	0	100
1200	-	-	-	-

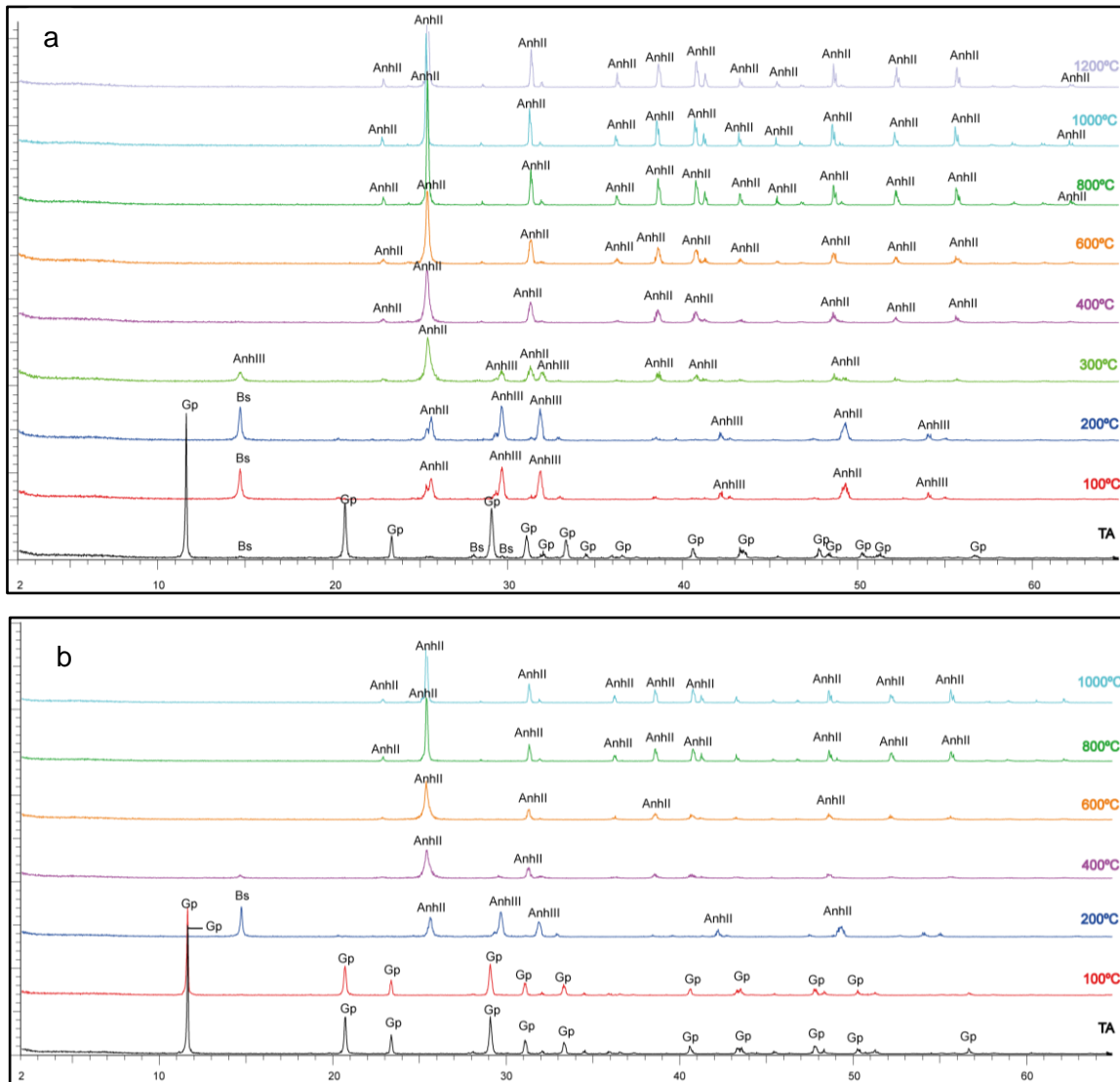


Figura 15. Difractogramas de las muestras C1 y P1. a) Diagrama de DRX de la muestra C1 desde TA hasta 1200°C; b) Diagrama de la muestra P1 desde TA hasta 1000°C. Leyenda: Gp=yeso; Bs= basanita; AnhIII =anhidrita soluble (hexagonal); y AnhII=anhidrita insoluble (rómbica).

A temperatura ambiente la fase predominante es yeso, con un porcentaje superior al 98%. El 2% restante de la muestra molida es basanita.

A 100°C el prisma se mantiene prácticamente igual (99% de yeso y 1% de basanita), mientras que para la muestra molida ya no hay presencia de yeso y un 32% corresponde a basanita, un 59% a A-III y un 9% a A-II.

A 200°C aparece basanita en el prisma con un 80% y el 20% restante pertenece a A-III y A-II (con un 11 y un 9%, respectivamente). La tardía aparición de basanita en el prisma podría ser justificado por la baja conductividad térmica de yeso puesto que se ha estudiado la zona central del prisma y esta baja conductividad haría que tardara en llegar el calor hasta el núcleo. En la muestra molida la basanita disminuye su porcentaje (20%) y aumenta el de las anhidritas con un 67% A-III y un 13% A-II.

En la bibliografía, las temperaturas máximas de existencia de basanita (semihidrato en tabla I) reportadas son de 140°C, pero esto varía en función de la

presión. Durante el calentamiento de las muestras, en el horno se introdujeron cuatro crisoles y dos prismas, generando una presión de vapor creciente con la temperatura. En la figura 16, se representa el diagrama de fases presión-temperatura según Mirwald (2008). A baja presión la transición de fase tiene lugar de yeso a anhidrita sin pasar por basanita y con el aumento la presión el campo de estabilidad de basanita se incrementa. Por tanto, en el proceso de transformación interviene la baja conductividad del yeso y la presión de vapor generado en el horno, lo que justificaría la presencia de basanita en las muestras a 200°C.

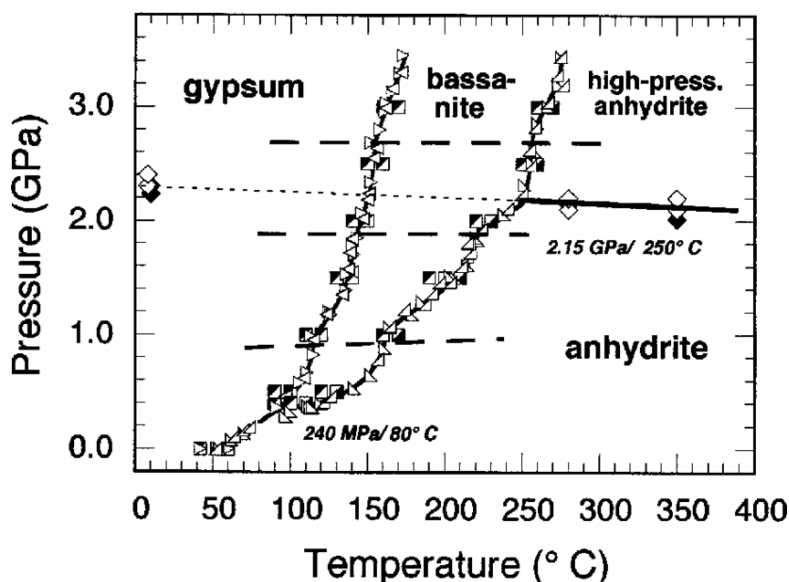


Figura 16. Diagrama de estabilidad P-T del sistema CaSO₄-H₂O (tomado de Mirwald, 2008).

A 300°C únicamente se tiene datos de la muestra molida. Se observa la desaparición de basanita, la disminución de A-III a un 19% y aumenta A-II con un 81%.

A 400°C la fase predominante, tanto en la muestra prismática como molida, es AII con un 90 y 99% respectivamente siendo el restante A-III. A partir de los 400°C la fase mayoritaria de ambas muestras es A-II.

La cristalinidad de las muestras se ha medido para todas aquellas analizadas mediante DRX (C1, C2, C1b, C2b, P1 y P2). Se ha medido el número de cuentas del espaciado con mayor intensidad, que a cada temperatura se ha correspondido con una fase mineralógica diferente. En la figura 17 se recogen estos datos.

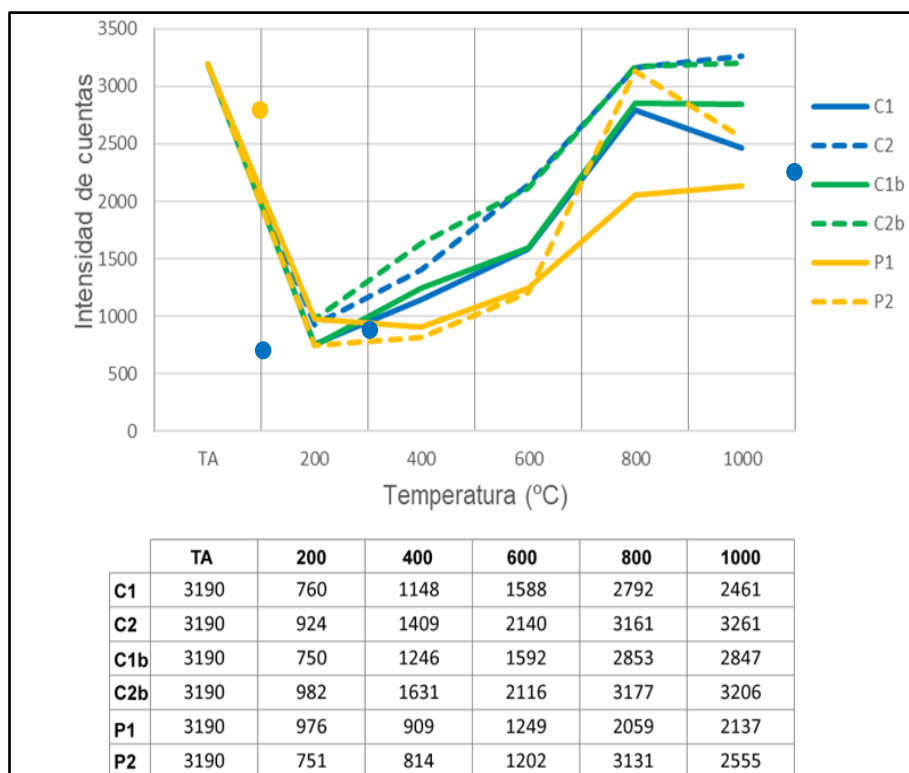


Figura 17. Cristalinidad de las muestras C, Cb y P a las distintas temperaturas.

La cristalinidad en la muestra original a TA es la del yeso alabastro. A 200°C el espaciado más intenso es la de anhidrita hexagonal (A-III) y su cristalinidad es la más baja de todos los ensayos realizados con un valor medio de 860 cuentas. A partir de 400°C la cristalinidad de las muestras aumenta siendo el espaciado más intenso es de anhidrita rómbica (A-II) con un valor medio a 1000°C de 2745 cuentas.

4.1.3. Análisis mediante espectroscopía FTIR-ATR

El análisis mediante espectroscopía de FTIR-ATR permite la identificación de los modos de vibración de los grupos moleculares H_2O y SO_4^{2-} existentes en el sistema en estudio. Las muestras estudiadas han sido las de yeso molido y las calentadas a 100, 200, 300 y 400°C y 1200°C para la zona de absorción de las moléculas de H_2O (4000 a 1500 cm^{-1}) y del grupo SO_4^{2-} (1500 a 500 cm^{-1}).

Como se ha mencionado anteriormente (tabla I), el sistema de estudio presenta dos fases hidratadas, yeso y basanita, y varias fases anhidras, anhidrita hexagonal (A-III soluble), anhidrita rómbica (A-II insoluble) y anhidrita rómbica de alta temperatura (A-I).

En la tabla V se presentan las asignaciones a los modos de vibración para las diferentes bandas encontradas en los espectros representados en las figuras 17 y 18. La asignación se ha realizado acorde con los datos bibliográficos de Ross (1974) y Bensted y Varma (1971) (tabla VI).

Tabla V. Asignaciones de las bandas de absorción observadas mediante FTIR-ATR.

Modo de vibración	Número de onda (cm-1)					
	TA	C1-100	C1-200	C1-300	C1-400	C1-1200
ν H ₂ O	3544 3402	3604 3557	3648 3613	-	-	-
ϕ H ₂ O	1683 1620	1618	1619	-	-	-
ν_3	1145 1119	1151 1111 1099	1152 1109 1100	1150 1110 1100	1150 1109 1099	1156 1128 1100
ν_1	1005	1007	1008	1014	1014	1014
ν_4	670 601	667 666 630 614 595	672 667 631 615 593	675 660 615 595	675 614 594	677 612 596

Tabla VI. Espectros bibliográficos de los minerales del sistema CaO-SO₄-H₂O.

Compuesto	Referencia	Modo de vibración					
		ν_1 SO ₄	ν_2 SO ₄	ν_3 SO ₄	ν_4 SO ₄	ν H ₂ O	ϕ H ₂ O
CaSO ₄ ·2H ₂ O (yeso)	1	1000	-	1142 1131 1118	674 604 602	3555	1690
		1006	492 413	1144 1138 1117	669 624 621	3500 3408 3250	1629
CaSO ₄ ·0.5 H ₂ O (basanita)	1	1012	465 420	1158 1120 1100	667 634 605	3615 3465	1629
CaSO ₄ (A-III)	1	1013	515	1149 1126 1095	671 612 592	-	-
CaSO ₄ (A-II)	2	1012	*	1158 1095	673	-	-
CaSO ₄ (A-I)	2	-	*	1158 1130	675	-	-

1: Ross (1974); 2: Bensted y Varma (1971).

*Estos autores no contemplan la banda ν_2 para el sulfato en las anhidritas A-II y A-I.

En los espectros se han distinguido los dos modos de vibración de la molécula de agua (H₂O), modo de tensión (ν) y modo de flexión/deformación (ϕ). Los modos de tensión aparecen a altas frecuencia mientras que los modos de flexión/deformación aparecen a bajas frecuencias. Además, para el grupo sulfato (SO₄²⁻) se han diferenciado cuatro modos de vibración de tensión (ν_1 , ν_2 , ν_3 y ν_4).

En la figura 18 se recoge los espectros de las muestras calentadas a 100, 200, 300, 400 y 1200°C comparados con la muestra a TA. En esta figura se distinguen los modos de vibración las moléculas de agua de cristalización en las muestras a TA, a 100 y a 200°C.

En la muestra a TA hay dos tipos de bandas de absorción, debido a dos posiciones estructurales del agua, el modo de tensión a 3544 y 3402 cm⁻¹ y el modo de flexión/deformación a 1683 y 1620 cm⁻¹.

Al aumentar la temperatura, las bandas de absorción del modo tensional se desplazan hacia la zona de mayor frecuencia, siendo los valores de $\nu = 3604$ y 3557 cm^{-1} a 100°C y $\nu_{\phi} = 3648$ y 3613 cm^{-1} a 200°C . A estas temperaturas desaparece el pico de alta frecuencia del modo flexión/deformación y se mantiene el de baja frecuencia con valores muy parecidos a los de TA, $\phi = 1618$ cm^{-1} a 100°C y $\phi = 1619$ cm^{-1} a 200°C . A partir de 200°C no se observa agua en las muestras.

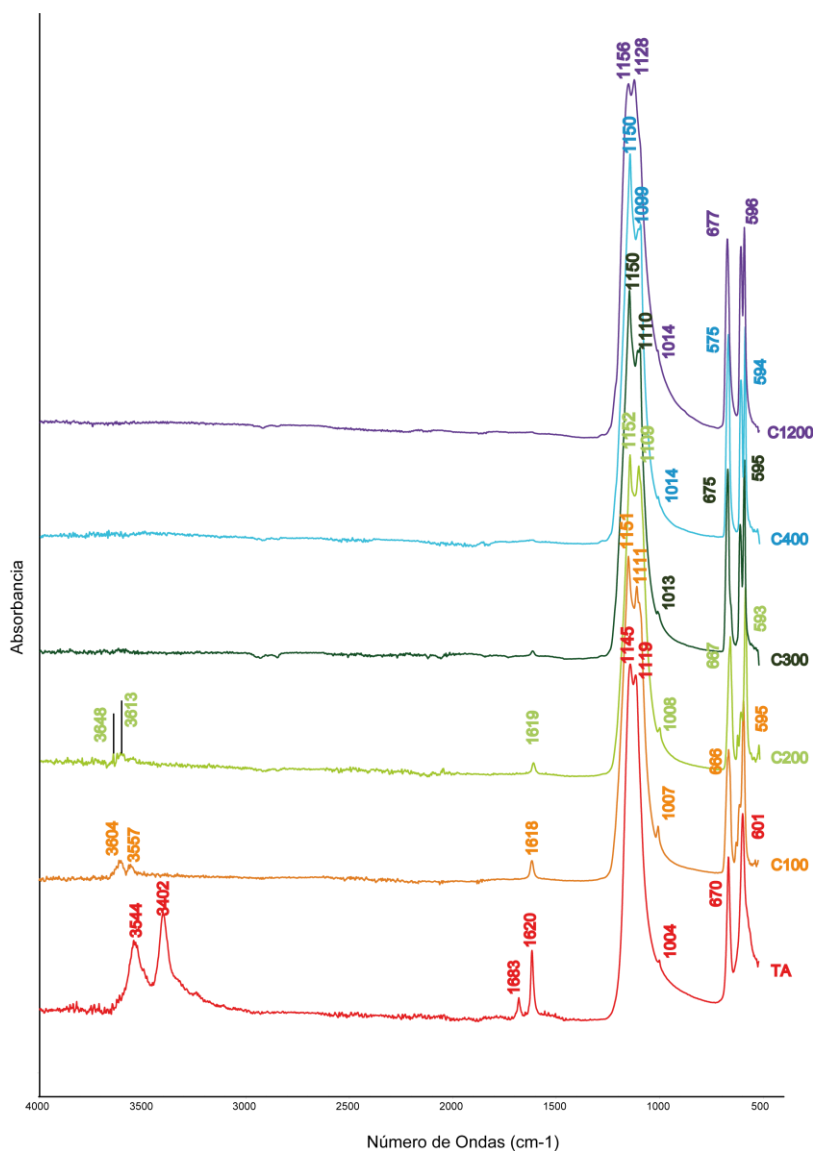


Figura 18. Espectro FTIR-ATR de la muestra C1 a TA, 100, 200, 300, 400 y 1200°C .

Para analizar más detalladamente la zona correspondiente a los modos de vibración de los grupos sulfato, se han ampliado los espectros anteriores en el rango $1300\text{-}500$ cm^{-1} (figura 19). En este rango se identifican tres bandas de absorción del grupo sulfato.

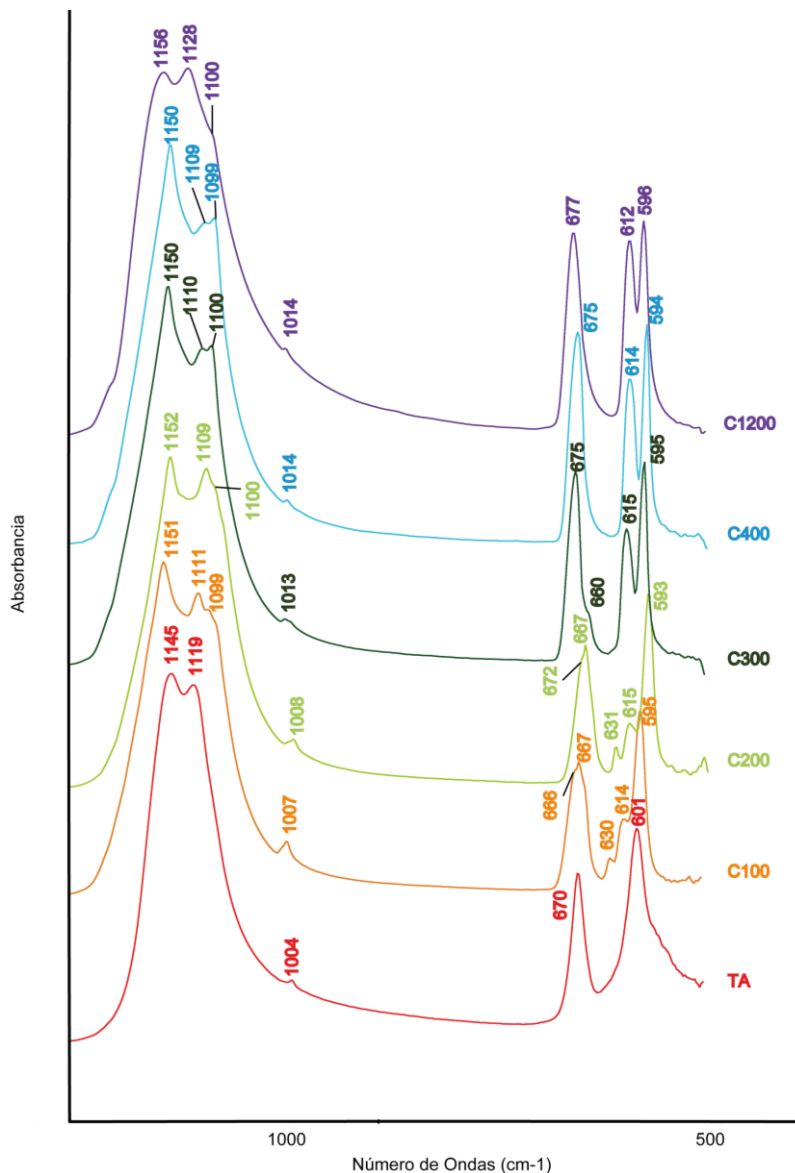


Figura 19. Ampliación del espectro FTIR-ATR en el rango 1300-530 cm^{-1} de la muestra C1.

En todos los espectros de FTIR-ATR de las muestras calentadas a las distintas temperaturas, se observa el modo de vibración ν_1 del grupo sulfato entre 1004 cm^{-1} a TA y 1014 cm^{-1} a 1200°C, de acuerdo con los datos bibliográficos para yeso y anhidrita rómbica (A-II). A 1200°C la bibliografía no reporta esta banda para anhidrita de alta temperatura (A-I), lo cual puede ser interpretado como A-II en lugar de A-I por transformación reversible.

El modo de vibración ν_2 no se visualiza en las muestras debido a que se ha realizado el análisis por ATR y el espectro se ha obtenido hasta 500 cm^{-1} .

La banda ν_3 es de intensidad muy alta para todas las temperaturas. A TA hay dos modos de vibración (1145 y 1119 cm^{-1}) y a partir de 100°C en todos los espectros se observan dos picos y un hombro. Conforme con la bibliografía, a TA los modos de vibración se corresponderían a los del yeso y los de 100, 200, 300, 400 y 1200°C con los de anhidrita hexagonal (A-III).

En el modo de vibración ν_4 , se contempla a TA dos modos de vibración a 670 y 601 cm^{-1} , que en relación con la bibliografía corresponderían con los datos del yeso. A 100 y 200°C se observan más modos de vibración de los que aparece en la tabla teórica, pudiendo deberse a una combinación entre los modos de vibración de basanita y de A-III. A 300,400 y 1200°C se detectan tres modos de vibración que, de acuerdo con la bibliografía, coinciden con los modos de vibración de A-III.

4.1.4. Caracterización morfológica

Las muestras calentadas en forma de prisma, P1 han sido analizadas mediante microscopía de luz transmitida (MOP) en lámina delgada y mediante microscopía electrónica de barrido en fractura (SEM) para una completa identificación de los aspectos texturales.

Las muestras del yeso alabastro a TA se han estudiado conjuntamente mediante MOP y SEM (figura 20). En la imagen obtenida mediante MOP a 50 y 100 aumentos se observan cristales tabulares heterogéneos que no siguen una orientación preferente. En la imagen adquirida a través de SEM y usando SE, se confirma esta morfología tabular de los cristales con un valor medio de 120 μm .

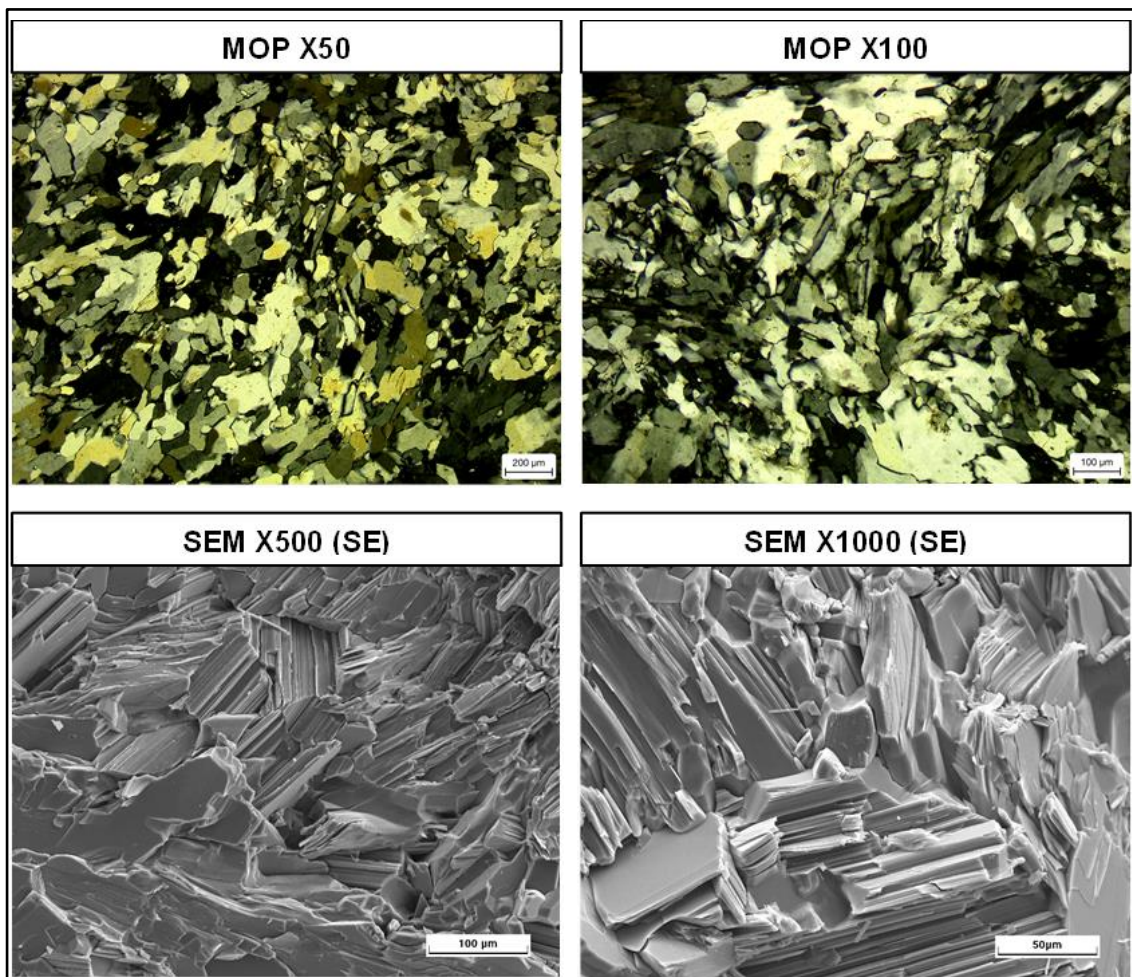


Figura 20. Imágenes de MOP a 50 aumentos y de SEM a 1000 aumentos de los prismas de yeso iniciales a TA.

En la figura 21 se recogen las imágenes extraídas mediante el análisis MOP de las láminas P1- a TA, 200,400,600,800 y 1000°C.

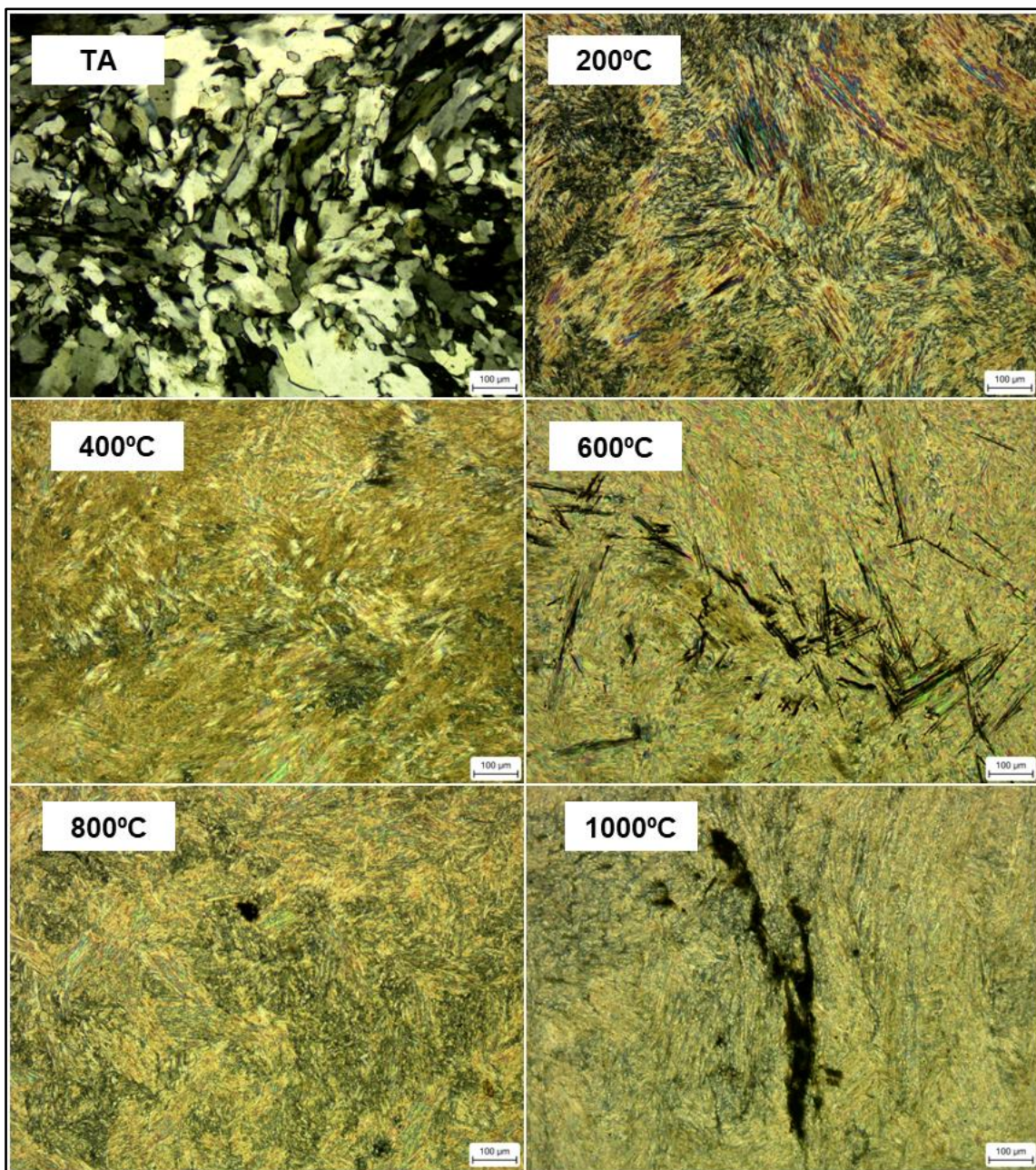


Figura 21. Imágenes MOP de la muestra P1 a las diferentes temperaturas a 100 aumentos y en nicoles cruzados.

A TA los cristales presentan un hábito variable donde predominan los cristales tabulares, con un bajo relieve y colores de birrefringencia bajos, siendo los máximos amarillos de primer orden. A partir de 200°C los cristales cambian su morfología a cristales más delgados y alargados con un hábito prismático, un relieve moderado y colores de birrefringencia altos de segundo orden. A 600, 800 y 1000°C se ha observado la presencia de opacos y poros en las muestras, aunque en muy baja proporción (aproximadamente un 10%), ya que en DRX no se han detectado. Este cambio de morfología y de propiedades entre TA y 200°C coincide con el cambio de fase entre yeso y la aparición de anhidrita (Adams *et al.*, 1987).

Las muestras analizadas mediante SEM por fractura a TA, 100, 200, 300, 400, 600, 800 y 1000°C se recogen en la figura 22. Se han elegido las imágenes de SE para adquirir una mejor visión de la morfología de las muestras.

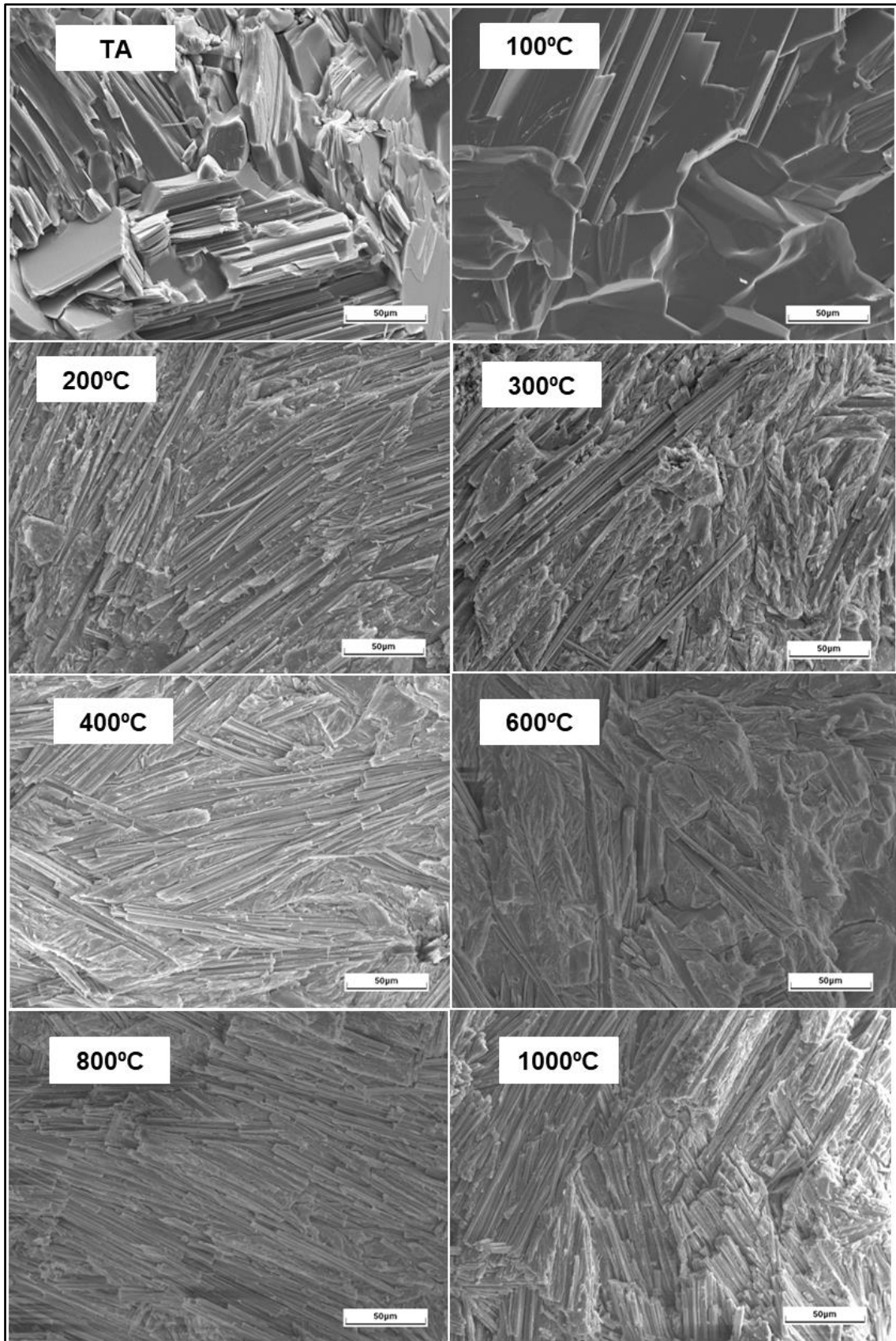


Figura 22. Imágenes SEM de la muestra P1 a las diferentes temperaturas con SE y a 1000 aumentos.

A TA los cristales tienen una morfología tabular con un tamaño medio de 120 μm . Dicha morfología se mantiene a 100°C, aunque las caras de los cristales dejan de estar bien definidas. Esta morfología se corresponde con la del yeso. A 200 y 300°C los cristales adquieren una morfología fibrosa con un tamaño medio de 70 μm y comienzan a orientarse. Este cambio textural podría reflejar el cambio de fase de yeso a basanita y trazas de anhidrita. A mayores temperaturas (400, 600, 800 y 1000°C) las fibras presentan un mayor grosor con tamaños medios que aumentan a 100 μm , lo que indicaría que la fase mayoritaria en las muestras es anhidrita. Además, a estas temperaturas los cristales aparecen fracturados. A 400°C y a 600°C se observa que las fibras se orientan paralelamente las unas a las otras, lo cual podría indicar procesos de pérdida de fluidos.

4.2. Caracterización mecánica

La caracterización mecánica de las probetas realizadas con el material obtenido por calentamiento del yeso alabastro a 200, 400, 600, 800 y 1000°C se ha realizado mediante dureza Shore y resistencia a flexión y a compresión comparando los resultados con los obtenidos por Marín (2023), en su Trabajo Fin de Máster titulado “Regeneración del yeso tradicional. Preservando la tradición y mejorando la eficiencia en la construcción”, de yeso alabastrino comercial.

Las probetas de este estudio se han realizado con una relación agua/polvo de 0,55 l de agua por cada Kg de yeso mientras que el yeso alabastrino comercial utilizado por Marín ha seguido una relación agua/yeso de 0,5. Para su comparación se tendrá en cuenta esta diferencia ya que, una mayor presencia de agua interviene en la aparición de poros y, por tanto, disminuye su resistencia.

Las probetas que han podido ser ensayadas en su totalidad han sido PH-200 y PH-400 y parcialmente la probeta PH-600. Las “probetas” PH-800 y PH-1000 no llegaron a fraguar, por lo que no pudieron ser ensayadas.

4.2.1. Análisis de dureza Shore

Para determinar la dureza Shore de las probetas rehidratadas a 200, 400 y 600°C se han medido las muestras con dos escalas, D para las probetas más resistentes (TH-200 y TH-400) y C para la probeta menos resistente (TH-600). En la figura 23 se representa estos datos.

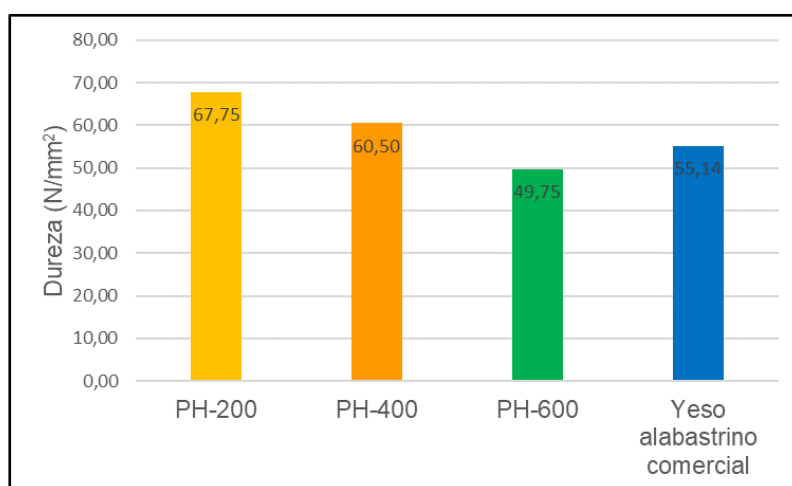


Figura 23. Gráfico comparativo de la dureza Shore para las muestras PH-200, PH-400, PH-600 y yeso alabastrino comercial.

Los valores obtenidos de dureza disminuyen con la temperatura a la que se ha obtenido la muestra. A 200°C la muestra presenta el mayor valor de dureza con 67,75 N/mm², a 400°C la dureza disminuye a 60,50 N/mm² y a 600°C la dureza presenta el menor valor con un 49,75 N/mm². Se experimenta una mejora de dureza al disminuir la temperatura.

Tanto las muestras PH-200 y PH-400 superan el valor de dureza del yeso alabastrino comercial (55,14 N/mm²).

4.2.2. Análisis de resistencia a flexión

Las probetas PH-200 y PH-400 se han ensayado para determinar su resistencia a flexión. En la figura 24 se representan los datos obtenidos.

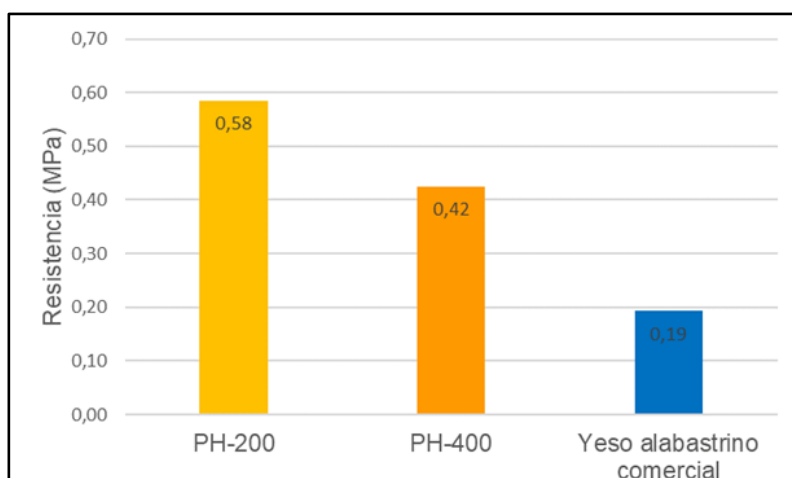


Figura 24. Gráfico comparativo de la resistencia a flexión para las muestras PH-200, PH-400 y yeso alabastrino comercial.

La muestra a 200°C presenta la mayor resistencia con un 0,58 MPa mientras que la muestra a 400°C tiene un valor medio de 0,42 MPa. Ambas muestras superan el valor medio del yeso alabastrino comercial (0,19 MPa), llegando incluso a doblar y a triplicar su valor (PH-400 y PH-200, respectivamente).

Al igual que en la dureza, la mejora de los valores es notable para los materiales obtenidos a temperaturas más bajas.

4.2.3. Análisis de resistencia a compresión

Para determinar la resistencia a compresión se han ensayado las probetas PH a 200°C y 400°C (figura 25).

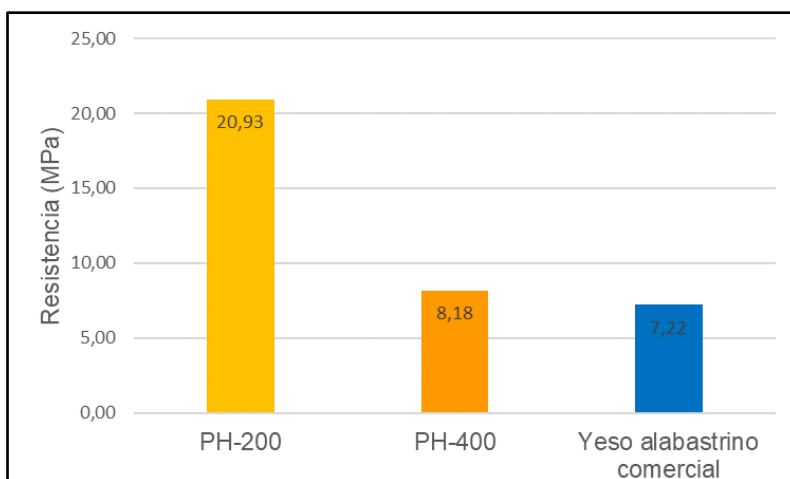


Figura 25. Gráfico comparativo de la resistencia a compresión para las muestras PH-200, PH-400 y yeso alabastrino comercial.

La resistencia compresión sigue una pauta de comportamiento muy similar al de la resistencia a flexión, siendo el valor de PH-200 mayor que el de PH-400 y que el yeso alabastrino comercial. En este caso, la muestra a 200°C, 20,93 MPa, prácticamente triplica los valores de la muestra a 400°C y la muestra del yeso alabastrino comercial (8,18 y 7,22 MPa, respectivamente).

4.2.4. Caracterización de las probetas rehidratadas

El material constituyente de las “probetas” ha sido caracterizado mediante DRX y SEM. En la tabla VII se muestra la semicuantificación de las fases cristalinas y en la figura 26 los difractogramas identificados de las “probetas”.

Tabla VII. Análisis semicuantitativo de las fases cristalinas a las distintas temperaturas de la muestra PH.

Muestra PH	% Fases cristalinas			
	Yeso	Basanita	A-III	A-II
200	79	0	0	21
400	77	0	0	23
600	7	0	0	93
800	0	0	0	100
1000	0	0	0	100

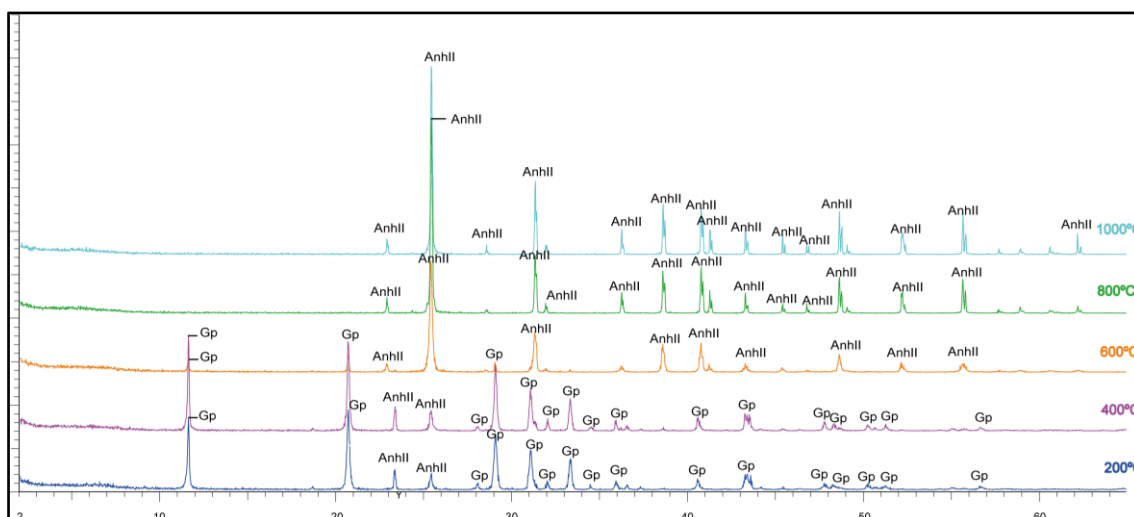


Figura 26. Diagrama de DRX de la muestra TH desde 200 hasta 1000°C.

Las muestras correspondientes a las probetas PH-200 y PH-400 presentan un 79 y 77% de yeso y un 21 y 23% de A-III, respectivamente. La muestra de la probeta PH-600 tiene como fase mayoritaria anhidrita rómbica (A-II) (93%) y yeso en un 7% y las muestras de las probetas PH-800 y PH-1000 poseen como fase única A-II. Estos datos confirman la imposibilidad de formación de las probetas, ya que la anhidrita existente no se rehidrata.

Para ampliar la caracterización de estas muestras a partir de la morfología de sus cristales se ha realizado SEM. Las muestras PH-200, PH-400, PH-600 y PH-800 se han estudiado por fractura y PH-1000 por polvo. En la figura 27, se recogen las imágenes de las “probetas” comparadas con las muestras de procedencia. Todas ellas se han adquirido mediante SE salvo la muestra PH-800 que ha sido mediante BSE porque la imagen de SE se cargaba. Además, la muestra PH-1000 ha sido elaborada a partir del polvo resultante de la “probeta”.

En las muestras sin rehidratar (P1) se observa a todas las temperaturas una morfología de los cristales bien definida (tabular-fibrosa) llegando incluso a presentar cristales orientados mientras que en la muestra rehidratada (PH) la textura general es bastante irregular con los cristales desorientados.

La morfología a 200°C evoluciona desde los cristales fibrosos con un tamaño promedio de 70 μm en la muestra anhidra hasta los cristales de muy pequeño tamaño (< 10 μm) y con aspecto de “fractura” de la muestra rehidratada. Esta apariencia de cristales fracturados se corresponde con la rehidratación de basanita y de A-III que pasan a yeso y a A-II.

A 400°C, los cristales de la muestra anhidra mantienen su morfología fibrosa mientras que en la muestra anhidra los cristales aumentan su grosor y la textura es más abierta presentando abundantes poros. Se aprecia la desaparición de A-III y la disminución de A-II dando lugar a la aparición de yeso.

A 600°C, en la muestra anhidra se observa un aumento del tamaño de los cristales llegando a tener un tamaño medio de 100 μm , pero su morfología permanece igual, en cambio, en la muestra rehidratada se contemplan principalmente unos cristales redondeados con un tamaño promedio de 15 μm y algunos de los cristales que se veían a menor temperatura. La presencia de estos cristales evidencia que no se han llegado a rehidratar completamente. Se observa la desaparición de A-III y una leve disminución de A-II, que pasan a formar yeso.

Al aumentar la temperatura (800 y 1000°C), las muestras anhidras mantienen su morfología prismática, aunque se observan roturas en los cristales, pero en las muestras rehidratadas únicamente se contemplan cristales heterogéneos redondeados. Este cambio de morfología es tan grande que A-II (y A-III en el caso de la muestra PH-800°C) no se rehidrata y, por tanto, no hay un cambio de fase a yeso.

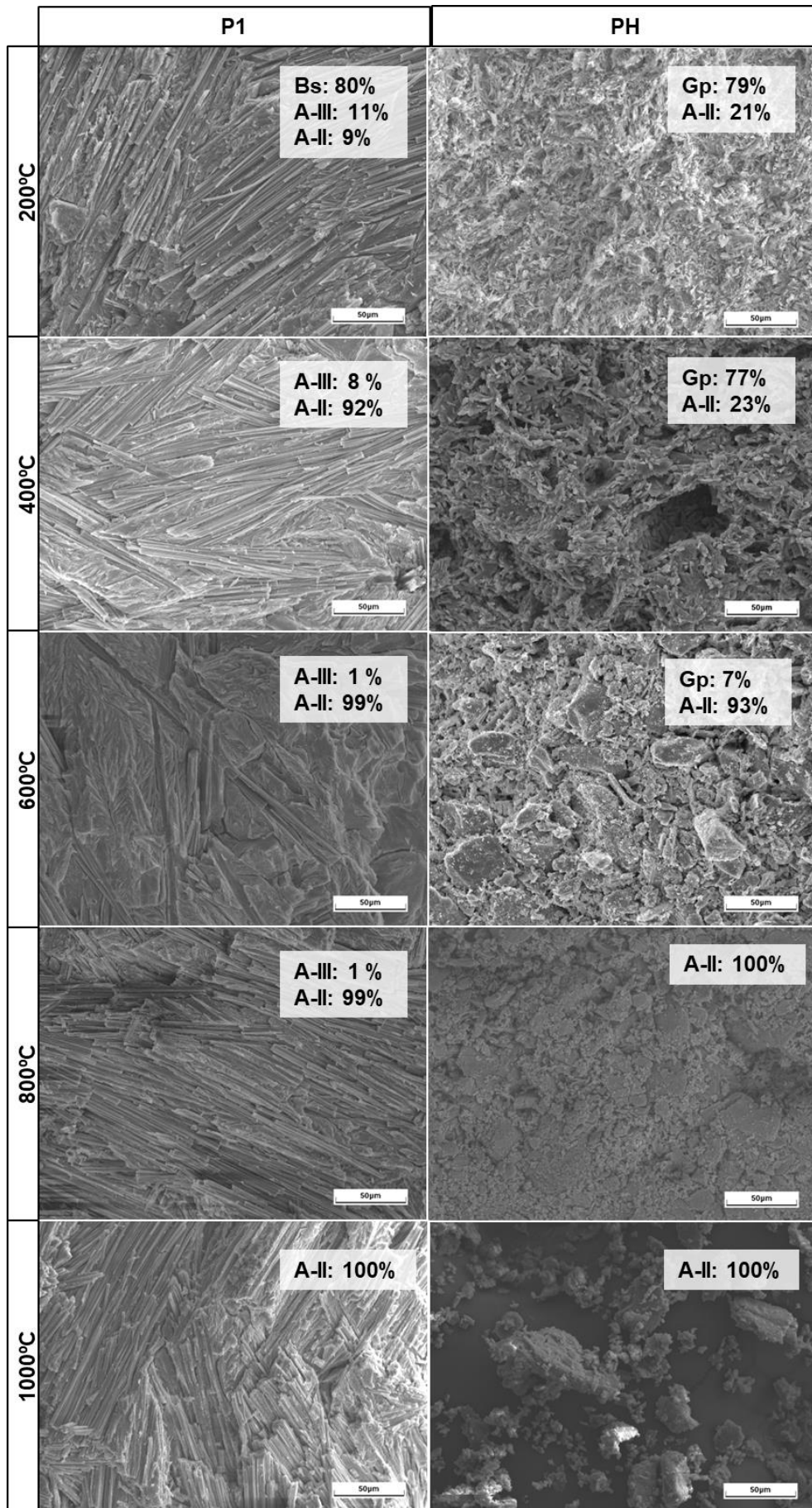


Figura 27. Imágenes obtenidas a 1000 aumentos mediante SEM de P1 y PH a las distintas temperaturas.

4.3. Análisis integral

El yeso alabastro molido ha sido calentado a distintas temperaturas, entre 100 y 1200°C en tres tipos de cápsulas diferentes. Esta diferencia de recipientes no ha influido en el % de pérdida de peso porque se ha mantenido similar en todas las muestras, por tanto, la superficie de contacto sólido-aire no produce variaciones en las muestras con la misma granulometría.

En el caso de las muestras prismáticas, a baja temperatura (100°C) el % de pérdida de peso es muy inferior al de las muestras molidas, es decir, la fase mayoritaria sigue siendo yeso al 92%. Este comportamiento del yeso se puede atribuir a su conductividad térmica, ya que la del yeso (1,64 W/mK) es casi cuatro veces inferior a la de la anhidrita (5,39 W/mK), necesitando el prisma una mayor temperatura para transformarse en comparación con la muestra “en polvo”. La granulometría influye en el calentamiento uniforme de las muestras compactas.

La caracterización mineralógica, a través de los ensayos cuantitativos (% de pérdida de peso, LRD y DRX) y cualitativos (FTIR-ATR, MOP y SEM), muestran la siguiente evolución térmica:

-El residuo de yeso presenta una alta pureza (>98%). A 100°C en las muestras de menor granulometría (muestra molida) las fases que aparecen son basanita y anhidrita (A-III y A-II), mientras que, en la muestra de mayor granulometría (prisma), la fase mayoritaria sigue siendo yeso, aunque aparece basanita (1 %). A 200°C la fase mayoritaria en la muestra molida es anhidrita A-III (81 %) y en la muestra prismática es basanita (80 %). La presencia de basanita a esta temperatura se podría deber a la baja conductividad térmica del yeso y a la influencia de la presión de vapor existente en el horno durante el calentamiento. A 300°C no se observa en ningún caso la presencia de basanita. A 400°C la fase mayoritaria es A-II para ambas muestras y a partir de 600°C, anhidrita A-II es la fase única.

La anhidrita rómbica de alta temperatura (A-I) no se ha detectado ni mediante DRX ni mediante FTIR-ATR. Esto es debido a que esta anhidrita sólo es estable por encima de 1200°C (Sanz-Arauz, 2009) y es un polimorfo metaestable, por lo que, al descender la temperatura por enfriamiento pasa a A-II.

-En el proceso de rehidratación de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas, el yeso es la fase mayoritaria en las muestras calentadas a 200° y 400°C (79 y 77%, respectivamente), en las de 600°C la fase mayoritaria pasa a ser anhidrita A-II (93%) y en las de 800 y 1000°C la fase única es anhidrita A-II. Por tanto, a partir de 600°C el agua no se incorpora a la mezcla, es decir, la muestra no se rehidrata. Este comportamiento es normal en anhidrita A-II ya que reacciona muy lentamente con el agua y podría coincidir con el polimorfo totalmente insoluble (AII-u).

La identificación mediante DRX coincide con la dificultad a la hora de fabricar las probetas, ya que a partir de 600°C el amasado no llegó a fraguar ni a endurecerse. Por tanto, aquellas probetas en las que predomina yeso se han podido ensayar mecánicamente (PH-200 y PH-400); en la que predomina anhidrita A-II pero presenta algo de yeso (PH-600) se ha ensayado parcialmente (dureza Shore pero en una escala menor; y las muestras formadas totalmente por anhidrita A-II (PH-800 y PH-1000) no se pudieron ensayar mecánicamente por no rehidratarse la anhidrita.

En los tres tipos de ensayos mecánicos (dureza Shore, resistencia a flexión y resistencia a compresión) se ha observado una mejora de las propiedades mecánicas con la menor temperatura de obtención del material, siendo la muestra PH-200 más resistente que PH-400. Es importante mencionar que, estos son resultados en condiciones de laboratorio y en un periodo corto de tiempo y es posible que PH-400 evolucione con el tiempo si se somete a condiciones en una atmósfera húmeda y mejoren sus propiedades (figura 28).

Los porcentajes de las fases cristalinas determinados mediante DRX son muy similares entre PH-200 y PH-400 (PH-200: 79% de yeso y 21% de anhidrita A-II; PH-400: 77% de yeso y 23% de anhidrita A-II), en cambio, como se ha mencionado previamente existen diferencias en sus propiedades mecánicas. Esto puede deberse a cuestiones morfológicas o de fraguado, ya que el amasado puede influir en la rehidratación. Como se observa en la figura 28, las imágenes de SEM la porosidad de PH-400 es considerablemente superior que la de PH-200.

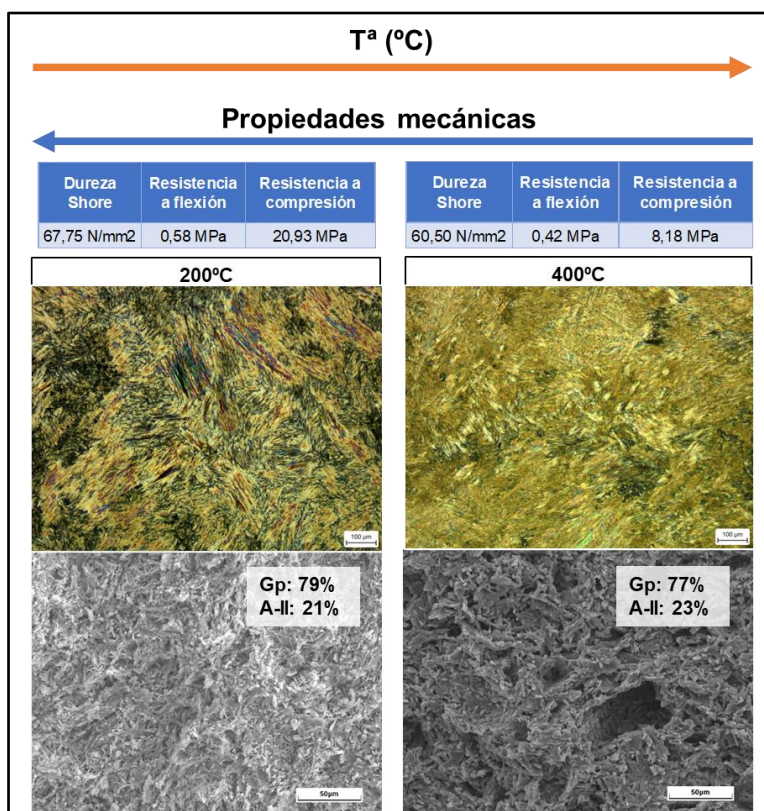


Figura 28. Comparación de las propiedades mineralógicas y mecánicas de la muestra rehidratada a 200 y 400°C. Las imágenes MOP están tomadas a 100 aumentos con nícoles cruzados y las imágenes SEM a 1000 aumentos con SE.

Por último, los resultados obtenidos del yeso alabastro rehidratado mediante los ensayos mecánicos se han comparado a su vez con los obtenidos por Marín (2023) para yeso alabastrino comercial. Hay que tener en cuenta que el amasado de este estudio se realizó con una relación agua/yeso de 0,55 tras seguir las pautas indicadas por la Norma UNE-EN 13279-2 mientras que las muestras de Marín siguieron una relación agua/yeso de 0,5. A pesar de que una mayor adicción de agua en la mezcla disminuye la resistencia, los resultados de este experimento indican que el yeso alabastro obtenido a partir de un residuo industrial presenta mayor resistencia que el yeso alabastrino comercial.

Todos los resultados obtenidos a través de los ensayos mineralógicos y mecánicos quedan recopilados en la tabla VIII.

Tabla VIII. Resumen de los resultados de la caracterización mineralógica y mecánica.

Temperatura (°C)	Caracterización mineralógica							Caracterización mecánica				
	% de pérdida		DRX		FTIR-ATR	MOP	SEM	Dureza Shore	Resistencia a flexión	Resistencia a compresión	DRX	SEM
	C1	P1	C1	P1	C1	P1		PH				
TA	-	-	Gp 98% Bs 2%	Gp 100%	Gp	Gp	Gp	-	-	-	-	-
100	Gp 8% Bs 92%	Gp 92% Gs 8%	Bs 32% A-III 59% A-II 9%	Gp 99% Bs 1%	Bs A-III	-	Gp	-	-	-	-	-
200	Bs 12% Anhidrita 88%	Bs 93% Anhidrita 7%	Bs 20% A-III 67% A-II 13%	Bs 80% A-III 11% A-II 9%	Bs A-III	Anhidrita	Bs Anhidrita	67,75 N/mm ²	0,58 MPa	20,93 MPa	Gp 79% A-II 21%	Gp Anhidrita
300	Anhidrita 91%	Anhidrita 95%	A-III 19% A-II 81%	-	A-III	-	Bs Anhidrita	-	-	-	-	-
400	Anhidrita 89%	Anhidrita 95%	A-III 1% A-II 99%	A-III 8% A-II 92 %	A-III	Anhidrita	Anhidrita	60,50 N/mm ²	0,42 MPa	8,18 MPa	Gp 77% A-II 23%	Gp Anhidrita
600	Anhidrita 96%	Anhidrita 97%	A-II 100%	A-III 1% A-II 99%	-	Anhidrita	Anhidrita	49,75N/mm ²	-	-	Gp 7% A-II 93%	Gp Anhidrita
800	Anhidrita 98%	Anhidrita 100%	A-II 100%	A-III 1% A-II 99%	-	Anhidrita	Anhidrita	-	-	-	Gp 100%	Gp
1000	Anhidrita 98%	Anhidrita 100%	A-II 100%	A-II 100%	-	Anhidrita	Anhidrita	-	-	-	Gp 100%	Gp
1200	Anhidrita 100%	-	A-II 100%	-	A-III	-	-	-	-	-	-	-

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos a través de los diferentes ensayos, tanto de la caracterización mineralógica del yeso como de su caracterización mecánica, se han alcanzado las siguientes conclusiones:

1. El residuo del yeso alabastro proporcionado por “Yesos Alabastrinos S.L.” para este estudio presenta una alta pureza (98-100%).
2. Se ha comprobado que las transformaciones de fase yeso-basanita-anhidrita a bajas temperaturas (<200°C) en muestras compactas (prismas) con una mayor granulometría están condicionadas por los valores de conductividad térmica, requiriendo así un mayor aumento de temperatura para transformarse.
3. En el proceso de rehidratación, en las condiciones experimentales desarrolladas en este estudio, el comportamiento mecánico del yeso alabastro hidratado mejora con el descenso de la temperatura, siendo 200°C la temperatura óptima y coincidiendo con el mayor % de transformación en yeso. Por tanto, con una temperatura y humedad ambiente (sin estar expuesto a una atmósfera húmeda) cuanto mayor sea la rehidratación de A-II y transformación a yeso, mayor será su resistencia.
4. A partir de 600°C, el polvo obtenido experimentalmente no ha sido suficientemente reactivo por sí mismo como para formar cuerpos continuos con propiedades mecánicas medibles.

Como líneas de investigación futura, se propone:

-Estudiar la diferencia térmica en las distintas partes de la piedra de alabastro al calentarlo en un horno tradicional para profundizar en la influencia de la conductividad térmica.

-Investigar el proceso de transformación a baja temperatura del yeso alabastro hidratado en atmósferas húmedas.

-Profundizar en las causas del comportamiento mecánico del yeso procedente de la cocción de alabastro entre las temperaturas 200 y 400°C.

-Comparar las propiedades del yeso obtenido experimentalmente por cocción a temperaturas fijas con las del yeso alabastrino comercial con la misma relación agua/yeso.

CAPÍTULO 6: REFERENCIAS

AAVV (2022). Evaluación y optimización del proceso de producción de yeso a partir de nuevas materias primas. Informe inédito. Centro de investigación de recursos y consumos energéticos.

Adams, A. E., Guilford, C., MacKenzie, W. S., Guilford, C., & MacKenzie, W. S. (1987). Atlas of sedimentary rocks under the microscope. Longman, 86-93.

American Mineralogist Cristal Structure Database. <http://ruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> Consultado el 4/04/2023.

Bel-Anzué, P., Almagro, A., Sáez Pérez, M. y Rodríguez Navarro, C. (2017). Influence of the calcination process in traditional gypsum with structural behavior. *Ge-Conservación*, 1(11): 79–85.

Bensted, J., & Varma, S. P. (1971). Infrared spectroscopic studies of calcium sulphate heated to high temperatures. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 26(7), 690-693.

Calvo, J.P., Alcalá, L. y Simón, J.L. (2010). Geología de la provincial de Teruel. *Enseñanza de las Ciencias de la Tierra*, 18(2), 134-140.

Chung, F. H. (1975). Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. III. Simultaneous determination of a set of reference intensities. *Journal of Applied Crystallography*. 8, 17-19.

Comisión Europea /CINEA/ Life Programme/ LIFE Public Database/ GtoG <https://webgate.ec.europa.eu/> Consultado el 3/06/2023

Cortez, P. M. M. (2020). Análisis de los espectros de infrarrojo. Principios y aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo en el análisis de alimentos y bebidas, 66-82.

Instituto de Geociencias. <http://igeo.cum-csic.es>. Consultado el 24/06/2023.

La Spina, V. (2014). La calcinación industrial del yeso según la tratadística histórica. *Anuario de Jóvenes Investigadores*, 7: 111-113.

Pardo, G., Arenas, C., González, A., Luzón, A., Muñoz, A., Pérez, A., Pérez-Rivarés, F.J., Vázquez-Urbez, M. y Villena, J. (2004). La Cuenca del Ebro. Capítulo 6. En: J.A. Vera, Ed (2004). *Geología de España*. SGE-IGME, Madrid, 535-539.

Pauselli, C., Gola, G., Ranalli, G., Mancinelli, P., Trippetta, F., Ballirano, P., y Verdoya, M. (2021). Thermal conductivity of Triassic evaporites. *Geophysical Journal International*, 227(3), 1715-1729.

Regueiro, M. y Calvo Sorando, J.P.C. (1997). El yeso. *Geología y yacimientos en España*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio Vol. 36 Núm. 6, 563-570.

Ríos Aragüés, L.M., Beltrán Cabrera, F.J., Lanaja del Busto, J.M. y Marín Blanco F.J. (1981). Mapa Geológico de España 1:50.000. Hoja nº 468 (Albalate del Arzobispo). Memoria: Estratigrafía e historia geológica. Segunda Serie, Primera edición. IGME, Madrid, p.3-17.

Ross, S.D. (1974). Sulphates and other oxy-anions of Group VI. Capítulo 18. En: Farmer, Ed (1974). *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, 427.

Sanz Arauz, D. (2009): Análisis del yeso empleado en revestimientos exteriores mediante técnicas geológicas. Tesis doctoral, UPM, Madrid, pp. 3-9; 45-57, 79-80.

- Sanz Arauz, D., y Sepulcre Aguilar, A. (Eds.). (2022). El yeso en la arquitectura histórica. UPM Press.
- Schofield, P.F., Knight, K.S. y Stretton, I.C., (1996). Thermal expansion of gypsum investigated by neutron powder diffraction. *American mineralogist*, Vol. 81, pp. 847-851.
- Marín Serna, Á. (2023). Regeneración del yeso tradicional. Preservando la tradición y mejorando la eficiencia en la construcción. Trabajo Fin de Grado. E.T.S. Arquitectura (UPM).
- Martin JD, 2016. X PowderX, A SOFTWARE PACKAGE FOR POWDER X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS. Qualitative, quantitative and microtexture. X PowderX 16.01.10 version Lgl. Dp. GR 780-2016. ISBN 978-84-16478-87-3 2016 D.L. GR 1001/04.ISBN 84-609-1497-6.
10. <http://www.xpowder.com/download/QuickUserGuideForXPowderX.pdf>
- Mata Perelló, J. M., Mesa Vílchez, C., & Vilaltella Farràs, J. (2009, January). Datos para el conocimiento del patrimonio geológico de Aragón: el patrimonio geológico de la comarca del Aranda (Zaragoza, Sistema Ibérico). In IX Congreso Internacional sobre Patrimonio Geológico y Minero, 371-378
- Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Consulta de estadísticas mineras. <https://energia.gob.es/mineria/Estadistica/Paginas/Consulta.aspx> Consultado el 21/05/2023.
- Mirwald, P. W. (2008). Experimental study of the dehydration reactions gypsum-bassanite and bassanite-anhydrite at high pressure: Indication of anomalous behavior of H₂O at high pressure in the temperature range of 50–300° C. *The Journal of chemical physics*, 128(7).
- Norma UNE 102039: 1985. Yesos y escayolas de construcción. Determinación de la dureza Shore C y de la dureza Brinell.
- Norma UNE-EN 13279-2: 2014. Yesos de construcción y conglomerantes a base de yeso para la construcción. Parte 2: Métodos de ensayo.
- Revestimientos naturales. <http://millanplasol.es/> Consultado el 20/07/2023.
- Shore, A. F. (1920). The New Science. *Scientific American*, vol. 123, no 17, p. 425.
- Trio Maseda, M. (2022). Panorama minero. Capítulo 14: Yeso y alabastro 2019. IGME.
- Vera, J.A. (1989). División de unidades estratigráficas en el análisis de cuencas (Introducción). *Rev.Soc.Geol.España*, 2:169-176.
- Villanueva Domínguez, L. (2004): Evolución histórica de la construcción con yeso. *Informes de la Construcción. Especial yesos*, Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja, vol. 56, nº493, CSIC, Madrid, p. 5-11.
- Villanueva Domínguez L y García Santos, A. (2001). Manual del yeso (1ªed.). Asociación Técnica y Empresarial del Yeso, 38-43.
- Wentworth, C. K. (1922). A scale of grade and class terms for clastic sediments. *The journal of geology*, 30(5), 377-392.
- Whitney, D. L., y Evans, B. W. (2010). Abbreviations for names of rock-forming