



Universidad del Valle

**FACTIBILIDAD TÉCNICA DE PRODUCCIÓN DE MORTERO DE AZUFRE CON
MATERIAS PRIMAS DISPONIBLES EN EL MEDIO**

ANA MARÍA ZEMANATE

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2013**

**FACTIBILIDAD TÉCNICA DE PRODUCCIÓN DE MORTERO DE AZUFRE CON
MATERIAS PRIMAS DISPONIBLES EN EL MEDIO**

ANA MARÍA ZEMANATE

DIRECTOR

Ing. SILVIO DELVASTO ARJONA Ph.D.

Co-Director

Ing. CÉSAR AUGUSTO COCUY CAMPO

**Trabajo de Grado para Obtener el Título de
INGENIERA DE MATERIALES**

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES
SANTIAGO DE CALI
2013**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Firma del director

Firma del jurado

Firma del jurado

Santiago de Cali, Septiembre 2013

AGRADECIMIENTOS

A Dios padre celestial por permitir culminar esta etapa en mi vida, sin su bendición habría sido imposible lograr terminar este proyecto de vida, también a cada una de las personas que mencionare a continuación:

- A mi director de tesis, el Dr. Silvio Delvasto Arjona por brindarme la oportunidad de trabajar en este proyecto, por su confianza y su apoyo incondicional, su conocimiento y sus consejos para el desarrollo y terminación de esta tesis
- Al Ingeniero Cesar Augusto Cocuy por su permanente orientación en todo momento, por su apoyo incondicional y sobre todo por sus consejos y su valiosa amistad.
- A la Ingeniera María del Pilar Arias por el apoyo y ayuda brindada durante el desarrollo del proyecto.
- Al Ingeniero Freiner Piedrahita, por su colaboración en la fabricación, montaje y en el funcionamiento de la mezcladora
- A Julio Cesar Cuevas por su colaboración y disposición en el laboratorio de ensayos mecánicos. Además a doña Constanza Gutiérrez, por su colaboración en los laboratorios de la Escuela de Ingeniería de Materiales.
- A mi familia, en especial a mi tía Rosalba Pulgarin y mis hermanos Lucero y Juan Carlos por creer siempre en mí, por la confianza brindada, su comprensión, sus consejos, por todo el cariño dado durante toda mi vida.
- A Jhon Jairo Jaramillo por su apoyo, y cariño durante todos estos años.
- A mis amigos y compañeros de clase y de trabajo por sus consejos, por su valiosa amistad y por hacerme la vida agradable especialmente a Lina Castaño, Claudia España, Jorge Tenorio, Gehovel Cerón y Edison Figueroa.

Y a todos los que de una u otra manera han contribuido y han hecho parte de este proyecto y me ayudaron a la culminación de esta etapa de mi vida. **Gracias.**

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
1. RESUMEN	6
2. INTRODUCCIÓN.....	7
3. JUSTIFICACIÓN	9
4. OBJETIVOS.....	12
5. ANTECEDENTES.....	13
6. MARCO TEÓRICO.....	30
6.1 Azufre	30
6.2 Morteros de Azufre.....	30
6.3 Cemento.....	30
6.4 Agregados finos	30
6.5 Aceite vegetal	30
6.6 Aceite de higuera.....	30
6.7 Carbonato de calcio.....	30
6.8 Humo silice.....	30
7. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	32
7.1 Revisión bibliográfica.....	33
7.2 Materias primas	33
7.3 Caracterización de materiales.....	33
7.3.1 Ripio de Azufre	33
7.3.2 Azufre	34
7.3.3 Cemento Portland	34
7.3.4 Arena	35
7.4 Diseño de mezclas	35
7.5 Fabricación de la Mezcladora	36

7.5.1	Montaje de la mezcladora.....	36
7.6	Preparación	40
7.7	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	42
7.8	Difracción de rayos X.....	42
7.9	Granulometría.....	42
8.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	44
8.1.	Caracterización de materias primas.	44
8.2.	Ensayo de la mesa de flujo	47
8.3.	Contenido de materia orgánica y ensayo de humedad	47
8.4.	Granulometría.....	48
8.5.	Ensayos mecánicos	49
8.5.1.	Ensayo de Compresión de Morteros de Cemento Portland	49
8.5.2.	Ensayos de compresión en morteros de azufre	50
8.5.3.	Morteros de Azufre con aditivos y/o Adiciones	51
9.	CONCLUSIONES	57
10.	BIBLIOGRAFIA	59
11.	ANEXOS.....	60

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1.	Dosificación del SC y MCP (Ekblad et al. 1993)	17
Tabla 2.	Composición química de los agregados usados (Mohamed & M. El Gamal 2007).....	19
Tabla 3.	Comparación de propiedades entre en CS y CCP (Fuente: Mohamed & M. El Gamal 2007)	20
Tabla 4.	Composición química de materiales utilizados (Vlahović et al. 2012). ..	23
Tabla 5.	Composición química y propiedades mecánicas del CS y CCP (Vlahović et al. 2012).....	23
Tabla 6.	Pérdida de Masa y Resistencia a la Compresión en diferentes ambientes (Vlahović et al. 2012)	24
Tabla 7.	Composición de las muestras de concreto HgS-S (López et al. 2009). .	27
Tabla 8.	Propiedades Mecánicas: Resistencia a la Compresión (Cs) y Resistencia a la Flexión (Fs) (López et al. 2009).	28
Tabla 9.	Composición General del Aceite de Ricino (UNALMED n.d)	31
Tabla 10.	Dosificación de Mezclas.....	35
Tabla 11.	Dosificación del mortero.....	36
Tabla 12.	Análisis Químico del ripio de azufre, Fuente. Ing. Diana Burgos, Universidad del Valle.....	46
Tabla 13.	Diámetros de la mesa de flujo.	47
Tabla 14.	Características físicas de la arena.	47
Tabla 15.	Granulometría de la Arena.....	48
Tabla 16.	Resultados de Resistencia a Compresión de los morteros de Cemento Portland	49
Tabla 17.	Resistencia a la Compresión MS, con diferentes granulometrías de arena	50

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1.	Aplicaciones industriales del Azufre. (ICIS, 2013).....	9
Figura 2.	Reacción generalizada del azufre empleando la mezcla de modificador.(McBee 1985).....	15
Figura 3.	Resistencia a la Compresión y Modulo Secante de un SC utilizando "50-50 cemento"(McBee 1985).....	16
Figura 4.	Resistencia a la Compresión vs Edad (días), incluyendo días de curado del Concreto de Cemento Portland (Civil 2012).	16
Figura 5.	Curvas de Resistencias a la Flexión vs Tiempo a) Losas CCP y b) CS después del rociado (Ekblad et al. 1993).....	17
Figura 6.	Perdida de material de losas de PCC vs Tiempo (Ekblad et al. 1993). 18	
Figura 7.	Resistencia a la Compresión vs. Contenido de Azufre, con % de relleno (Al-Tayyib et al. 1987).....	18
Figura 8.	Curva Esfuerzo vs Deformación comparando los tipos de azufre (Al-Tayyib et al. 1987).	19
Figura 9.	Espectro FT-IR de asfalto a) espectro de azufre modificado con asfalto 2.5 wt% b) desaparición del enlace doble CH característico del asfalto después de que termina la reacción con el sulfuro (Mohamed & M. El Gamal 2007).	21
Figura 10.	Patrones de Difracción de Rayos X para el Azufre puro y el Azufre modificado	21
Figura 11.	Propiedades térmicas de Azufre Puro y Azufre Modificado, TGA con velocidad de calentamiento de 20 ° C / min (Mohamed & M. El Gamal 2007).....	22
Figura 12.	Propiedades térmicas de Azufre Puro y Azufre Modificado, DSC, con velocidad de calentamiento de 5 ° C / min (Mohamed & M. El Gamal 2007).....	22

Figura 13.	Fotografía de muestras de Concreto de Azufre para análisis Macro.	
	a) Antes de la prueba de resistencia a los ácidos. b) Después de 180 días de solución acida (Vlahović et al. 2011)	24
Figura 14.	Fotografía de muestras de Concreto de Cemento Portland para análisis Macro. a) Antes de la prueba de resistencia a los ácidos.	
	b) Después de 60 días de solución acida (Vlahović et al. 2011).....	24
Figura 15.	Nivel de destrucción superficial vs Tiempo de inmersión	
	(Vlahović et al. 2011).....	25
Figura 16.	(a) Estructura del CS a. Azufre elemental, (b) Azufre modificado (Vlahovic et al. 2011).....	25
Figura 17.	MEB de Azufre elemental (a) y Azufre Modificado con 2,5% bitumen (b). (Mohamed & M. El Gamal).....	26
Figura 18.	Muestras preparadas con la incorporación de HgS en concreto de azufre	28
Figura 19.	Diagrama de equilibrio de las fases del Azufre (Gutierrez 1985).....	29
Figura 20.	Ripio de Azufre a) Directo de la Mina b) Homogenizado	33
Figura 21.	Azufre comercial con 99.9% de pureza.	34
Figura 22.	(a) Mezcladora para el azufre con los diferentes aceites, (b) aspas ...	37
Figura 23.	Recipiente con resistencia de 600 w.....	38
Figura 24.	Montaje de la termocupla. (a) Orificio para instalar la termocupla, ... (b) Termocupla instalada.	38
Figura 25.	Sensor de temperatura (a) prendido y (b) apagado.	39
Figura 26.	Recipiente recubierto con aislamiento térmico (a) cama aislante..... (b) recipiente recubierto.	39
Figura 27.	Montaje final del recipiente. (a) Tapa instalada en base de madera, ... (b) Tapa ubicada sobre el recipiente, (c) Montaje final.....	40
Figura 28.	(a) Calentamiento del molde, (b) vaciado de la mezcla, (c) mortero enfriando a Temperatura Ambiente.....	41

Figura 29. (a) Molde calentado a 80°C, (b) Molde calentado a 140°C	42
Figura 30. Prensa Hidráulica para ensayo de compresión	43
Figura 31. (a) Ensayo de resistencia a Flexión a 3 puntos en MS, ...	43
Figura 32. Ensayo de Materia organica para la arena	47
Figura 33. Curva granulométrica de la arena	48
Figura 34. Comportamiento de la resistencia a la compresión de MCP.....	50
Figura 35. Morteros de azufre 100%, a las 24 horas de solidificar.....	51
Figura 36. Morteros de azufre con 2% y 5% de aceite vegetal	52
Figura 37. Comportamiento de la resistencia a la compresión de MS con aditivos (aceite).	53
Figura 38. Comportamiento de la resistencia a la compresión de MS con	
Cargas.	54
Figura 39. Morteros de Azufre para ensayos de Flexión.....	55
Figura 40. Comportamiento de la resistencia a la Flexión de MS con aditivos (aceite).	55
Figura 41. Comportamiento de la resistencia a la Flexión de MS con adiciones. ...	56
Figura 42. Difracción de Rayos X del Ripio de Azufre.	44
Figura 43. MEB para el azufre puro.....	45
Figura 44. MEB para el ripio de azufre	45

LISTADO DE ABREVIATURAS

MCP:	Mortero de Cemento Portland
CCP:	Concreto de Cemento Portland
MS:	Mortero de azufre
CS:	Concreto de azufre
CSE:	Concreto de azufre elemental
CSP:	Concreto de azufre polimérico
DCPD:	Diciclopentadieno
CPD:	Ciclopentadieno

1. RESUMEN

En el actual trabajo de grado se presenta un estudio del azufre (extraído de las minas del volcán de Puracé) como material apto para construcción, y de esta manera encontrar un sustituto del cemento Portland que provea las mismas o mejores cualidades de éste y, a la vez sea de producción económica. Para este propósito se prepararon morteros de azufre, y morteros de Cemento Portland Tradicional (MCP), como material de contraste, utilizando los mismos agregados y material de relleno. Los morteros de azufre poseen bajas propiedades mecánicas atribuidas a su estructura cristalina ortorrómbica y su alta velocidad de enfriamiento, para solucionar esta problemática se utiliza un modificador del azufre como el Diciclopentadieno (DCPD) y/o Ciclopentadieno (CPD) que retardan éste proceso y mantiene su estructura cristalina monoclinica, pero debido a la difícil manipulación de estas sustancias por su naturaleza inflamable y alto costo no es viable para la industria de la construcción, por ende esta investigación se realizó con la finalidad de reemplazar el DCPD y CPD por sustancias más económicas como aceites minerales y/o vegetales, además de cargas.

La utilización de aceites como modificante del azufre aunque no mostró resultados en la resistencia a la compresión superiores al mortero de referencia de cemento Portland, sí generó resistencia cercanas, aproximadamente 10% superiores cuando se utilizó aceite de higuera. Resistencias a la compresión comparables con las de un mortero de cemento Portland con 28 días de curado se obtuvieron con un contenido de azufre del 30% y arena con tamaño de partícula inferior a 2.5 mm.

Los resultados de los ensayos de resistencia a flexión con diferentes porcentajes de cargas muestran que estas cargas mejoran la resistencia a flexión; los morteros con un porcentaje del 15% de carbonato de calcio tienen una resistencia de 7,46 MPa, siendo esta una resistencia que supera la del mortero patrón que es de 6,40 MPa. La carga que presenta un mejor comportamiento en resistencia a la flexión es el caolín. La adición de 15% de humo de sílice al mortero de azufre incrementó significativamente, en cerca del 50%, la resistencia a la compresión.

Palabras claves: Azufre; Morteros de azufre; Aceite de Higuera; Aceite Vegetal; Estireno.

2. INTRODUCCIÓN

En los últimos años las organizaciones privadas y públicas han centrado su atención a problemáticas sobre el consumo, disminución y degradación de los recursos naturales y el impacto del agotamiento de éstos al planeta. Al apostar a la conservación ambiental éstos han implementado nuevas normas y leyes que regulan las diversas industrias como por ejemplo la ISO 14000 y a su vez que aporten recursos para la rehabilitación y/o recuperación de nuestro medio ambiente. El área de la construcción no es la excepción, una parte de ellos han desarrollado e invertido en un proyecto que genere un menor impacto ambiental, mayor eficiencia, menores costos y tiempos de producción, cambiando el tradicional concreto de cemento Portland por concretos de azufre (Mohamed & M. El Gamal 2010).

En las últimas décadas la disponibilidad del azufre ha crecido en muchos países debido a las exigencias en los estrictos procesos de refinación del petróleo en la industria cada día se exige menos contenido de azufre en los combustibles. Otros procesos donde también se obtiene azufre son en el procesamiento del carbón y de la refinería de cobre. De este modo se obtienen grandes cantidades de azufre como subproducto sumado a extracción de éste en las minas de azufre, como sucede en Colombia, específicamente en el departamento del Cauca donde se extrae de la mina de azufre del volcán de Puracé ubicada en el municipio de Puracé a 50 Km de la ciudad de Popayán. Se espera que el mercado mundial del azufre crezca con una demanda estable.

A nivel mundial la demanda de azufre se ha estancado cerca de los 57 millones de toneladas métricas por año durante la última década, este panorama en los próximos años ha de cambiar presentándose un aumento en la producción de éste debido a las nuevas regulaciones ambientales que limitan el contenido de azufre en la gasolina y el gas, se espera que aumente para el 2011 entre 6 y 12 millones de toneladas métricas y entre el 10% y 20 % de la demanda. Para 2020, se pronostica que la producción del azufre llegue los 82 millones de toneladas y la demanda sea de 80 millones de toneladas (ICIS 2013).

El desarrollo de nuevas aplicaciones para el azufre comienza a ser fundamental y ha generado un gran interés de investigación por sus cualidades como material de construcción ya que los morteros de azufre son amigables con el medio ambiente, por ende obliga a investigar la necesidad de ampliar el consumo de éste, en los mercados no tradicionales y disponer de este producto. (Mohamed & M. M. El Gamal 2011)

La investigación y el desarrollo de Concreto Polimérico de Azufre (CPA) están en curso para explorar nuevos mercados donde el azufre está presente, como una alternativa del cemento hidráulico para aplicaciones en la construcción. El azufre es un material que tiene la capacidad de impregnar cualquier material y además de ser un aglutinante rígido. El concreto de azufre tiene una composición simple y fabricación relativamente sencilla, posee características y propiedades competitivas como elevada resistencia a la corrosión y alta resistencia mecánica en corto tiempo.

Utilizando el azufre natural junto con el ofertado como subproducto por los diversos procesos industriales realizados se puede emplear en concretos de azufre, el cual propone un sistema de producción natural y económico, generando menor impacto ambiental disminuyendo problemas como el calentamiento global, alteración del medio, desechos sólidos y menor polución en agua y aire (Mohamed & M. El Gamal 2010).

Debido a las cualidades mencionadas anteriormente surge interés de realizar diferentes estudios, con el propósito de utilizarlo en aplicaciones donde los materiales compuestos de matriz cementicia como son los morteros y concretos de cemento Portland tiene sus limitantes como lo son algunos entornos químicos, donde se ve reducida la vida útil.

3. JUSTIFICACIÓN

Actualmente el azufre es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre y por eso es utilizado en múltiples aplicaciones industriales como se presenta en la Figura 1.

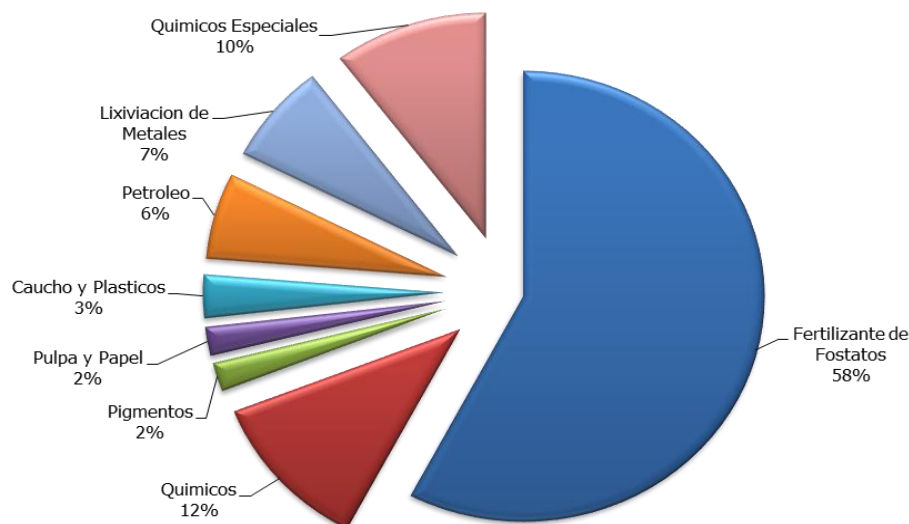


Figura 1. Aplicaciones industriales del Azufre. (ICIS, 2013)

Entre los países exportadores de azufre encontramos al Medio Oriente, y la ex Unión Soviética y entre los importadores más importantes encontramos a China (con el 25% del consumo), Norte de África, India y Estados Unidos. Entre los grandes productores de ácido sulfúrico son las fundidoras en Asia y Europa (ICIS 2013).

Por otra parte el azufre es uno de los elementos más contaminantes para medio ambiente por ejemplo, Santiago de Chile, es una de las ciudades más contaminadas del mundo, y su población sufre un deterioro creciente en su salud. Además, con la emisión de más de un millón de toneladas de azufre a la atmósfera proveniente de fundiciones de cobre, hace que este país se encuentre entre los diez primeros países contaminadores del mundo, sólo comparable con lo que ocurre en algunos países de Europa del Este. (Arteaga C & Duran F. n.d.)

Entre las fuentes de contaminación se encuentra la industria del petróleo la cual genera ácido sulfhídrico en el proceso de desulfuración de los combustibles, la industria de la fundición de metales no ferrosos la cual produce dióxido de azufre, entre otros.

Es por eso que las regulaciones medio ambientales han provocado un avance intensivo de las tecnologías y métodos para la eliminación del azufre del gas natural, petróleo y productos derivados del petróleo llevando con esto a la separación y acumulación de grandes cantidades de azufre. (Peruano 2006)

En el Congreso de la República de Perú se han propuesto sendas iniciativas legislativas como son un proyecto de Ley que propone aprobar la Ley Marco para la promoción de combustibles limpios, la cual aspira a prohibir a partir del 1 de enero del 2008 la producción, importación, refinación y comercialización de combustible diesel que supere las 350 ppm de azufre, para ello se programará una reducción progresiva del azufre a cargo del Ministerio de Energía y Minas.

Según la ley No. 28694 de marzo de 2006 ley que regula el contenido de azufre en el combustible diesel se declara:

- El artículo 1 la necesidad pública y de interés nacional la regulación de los niveles de azufre en el combustible diesel con la finalidad de salvaguardar la calidad del aire y la salud pública.
- El artículo 2 de la misma ley establece que a partir del 1 de enero de 2010 quedará prohibida la comercialización para el consumo interno de combustible diesel cuyo contenido de azufre sea superior a las 50 ppm por volumen.(Peruano 2006).

Debido a esto algunas petroleras están centrando su atención en la exploración de nuevas posibilidades para el azufre financiando proyectos de investigación.

Colombia no es ajena a esta situación la ley 1205 del 14 de julio de 2008 el congreso de colombiano decreta:

- El artículo 1 en el parágrafo 1 que deben expedir la reglamentación que conduzca a mejorar la calidad del diesel, mediante la disminución progresiva de los niveles de azufre presentes en dicho combustible hasta alcanzar los estándares internacionales que indican que dichos niveles deben ser inferiores a 50 ppm. Para los Sistemas Integrados de Transporte Masivo (SITM) de todos los centros urbanos del país se deberá utilizar diesel de menos de 50 ppm de azufre a partir del 1 de enero de 2010.
- El artículo 2 A partir del 31 de diciembre de 2012, quedará prohibido distribuir, comercializar, consumir o transportar combustibles diesel que contengan más de 50 ppm de azufre, con excepción de aquel que se importe o produzca para fines exclusivos de exportación. (Ley 1205 2008).

Con lo explicado anteriormente es claro que se debe encontrar nuevas aplicaciones para la utilización del azufre, una de ellas puede ser la industria de la construcción, aunque la tecnología no es ampliamente conocida en el medio nacional ya que las investigaciones que se han desarrollado acerca del tema se han realizado

principalmente en EE.UU y Canadá; sin embargo, con las nuevas estrategias de mercado y la incursión en los mercados de Asia Central hay una gran promesa de expandir el uso de un concreto basado en azufre.

El estudio del azufre como material de construcción es extenso demostrando que posee mejores propiedades contra ambientes agresivos en comparación con cemento Portland tradicional. Las investigaciones realizadas esperan como resultado superar las propiedades del Concreto de Cemento Portland analizando los agregados (gruesos y finos) y los porcentajes de los mismos, optimizando las mezclas y ganancia de resistencia sin la necesidad de agua de curado lo hace un material atractivo para la industria.

4. OBJETIVOS

4.1 General

Evaluar el azufre como un material apto para la construcción para que sea una sustitución aceptable del Cemento Portland

4.2 Específicos

- Evaluar el comportamiento de un mortero de azufre sin adición.
- Evaluar el ripio de las Minas de Puracé para determinar la viabilidad de su uso en morteros.
- Evaluar el efecto de aditivos y de cargas sobre las propiedades de morteros de azufre.

5. ANTECEDENTES

El uso del azufre en la construcción data del siglo XIX donde se han encontrado monumentos y templos que al ser restaurados deja entrever que el azufre ya estaba siendo utilizado para anclar elementos decorativos en puertas y rejas.

El azufre al ser preparado se debe estar bajo control los procesos de solidificación. Existen dos métodos para preparar un concreto de azufre, con ambos se controla la cristalización del azufre:

- 1. Método McBee**, emplean sustancias químicas para inhibir la estructura ortorrómbica en la transformación del azufre y como resultado de la reacción química el azufre permanece con la estructura monoclinica después del enfriamiento, utilizan Diciclopentadieno o una combinación de éste con Ciclopentadieno y Dipenteno (Mohamed & M. El Gamal 2007a).
- 2. Método Vroom**, emplean concreto de azufre modificado mediante la combinación de azufre con polimeros de hidrocarburos olefinicos (tales como RP220 o RP020 por Exxon Chemical, o Escopol) y un estabilizador físico tales como cenizas volantes u otras sustancias finas (Mohamed & M. El Gamal 2007a).

El método más utilizado es Método McBee, el proceso consiste en combinar éstas sustancias para inhibir la transformación del azufre a la estructura ortorrómbica y como resultado de esta reacción el azufre permanece en estado monoclinico después del enfriamiento, evitando la contracción volumétrica y estrés interno (Mohamed & M. El Gamal 2007a).

El desarrollo de estos productos permite una disminución en los cambios de volumen, logrando una alteración en la cristalización del azufre por el incremento del grado de polimerización. Este proceso tiene una implicación en la reología del azufre generando un aumento de la viscosidad, retardando el proceso y el crecimiento de los cristales aciculares, encontrando más puntos de nucleación permitiendo la formación de cristales más pequeños. (U.A.N.L. 1975).

La cantidad utilizada con respecto al azufre es 95% azufre y 5% de modificador, es lo establecido como la cantidad necesaria para que el azufre reaccione. El concreto de azufre (CS) ha sido clasificado como un material construcción resistente a los ácidos y sales que puede ser utilizado donde el concreto de Cemento Portland Tradicional (MCP) es limitado como en la Industria química, metalúrgica y fertilizantes (McBee 1985).

En 1919 la demanda del azufre aumentó permitiendo a los investigadores tener acceso a él y realizar estudios respecto a diversas aplicaciones en la construcción, Bacon & Davis en 1921 desarrollaron un mortero con 40% de azufre y 60% arena muy resistente a los ácidos, Kobbe en 1924 reporta las propiedades de resistencia a ácido del azufre, pero el trabajo sobre los sistemas de azufre fue iniciado por Dale & Lugwig 1966,1968. Duecker en 1934 demostró que este mortero sufría fluctuaciones de volumen y fisuras bajo ciclos térmicos generando así pérdida de resistencia a la flexión, y de ahí surge la necesidad de modificar el azufre adicionando plastificantes, tales como olefinas polisulfuros (Thiokol) la cual mejoraría significativamente su durabilidad (Mohamed & M. El Gamal 2007a).

Desde el comienzo de la década de 1970, el éxito de proyectos en los que se ha utilizado concreto de azufre como material de construcción se ha llevado a cabo en diferentes niveles.

El Departamento de la Oficina del interior de Minas y El Instituto de Azufre (Washington, DC) puso en marcha un programa de cooperación en 1971 para investigar y desarrollar nuevos usos de azufre. Al mismo tiempo, el Centro de Canadá para minerales y Tecnología de Energía (CANMET) y el Instituto Research Council (NRC) de Canadá iniciaron un programa de investigación para el desarrollo de concreto de azufre (Malhotra 1973-1974; Beaudoin & Sereda 1973).

Con lo anteriormente citado todas las investigaciones han encaminado a la búsqueda de razones por las cuales el azufre ha fracasado como material de construcción y a la investigación de medios y/o métodos de prevención hacia la solución a esta problemática, aquella atribuida a la inestabilidad térmica que posee el azufre al enfriarse, éste después de solidificar a 119°C sufre una transformación sólida a 95,4°C entre dos estructuras cristalinas (azufre monoclínico) estable por encima de esta temperatura y (azufre ortorrómbico) estable por debajo de 95,4°C, a temperatura ambiente, esta transformación implica una densificación y una reducción de volumen del 7% produciendo tensiones internas llevando al agrietamiento y desintegración del azufre (McBee 1985; Ekblad et al. 1993).

McBee en sus investigaciones utiliza modificadores de azufre para solucionar la problemática de las bajas propiedades mecánicas en este tipo de concretos, él utiliza una mezcla para el azufre modificado denominada "50-50 cemento" compuesto por 95% azufre, 2,5%DCPD y 2,5% Oligómero de (DCP), el tipo de reacción que sucede se explica en la Figura 2, en donde inicialmente hay una sulfonación con el DCPD y luego éste se despolimeriza a temperatura ambiente.

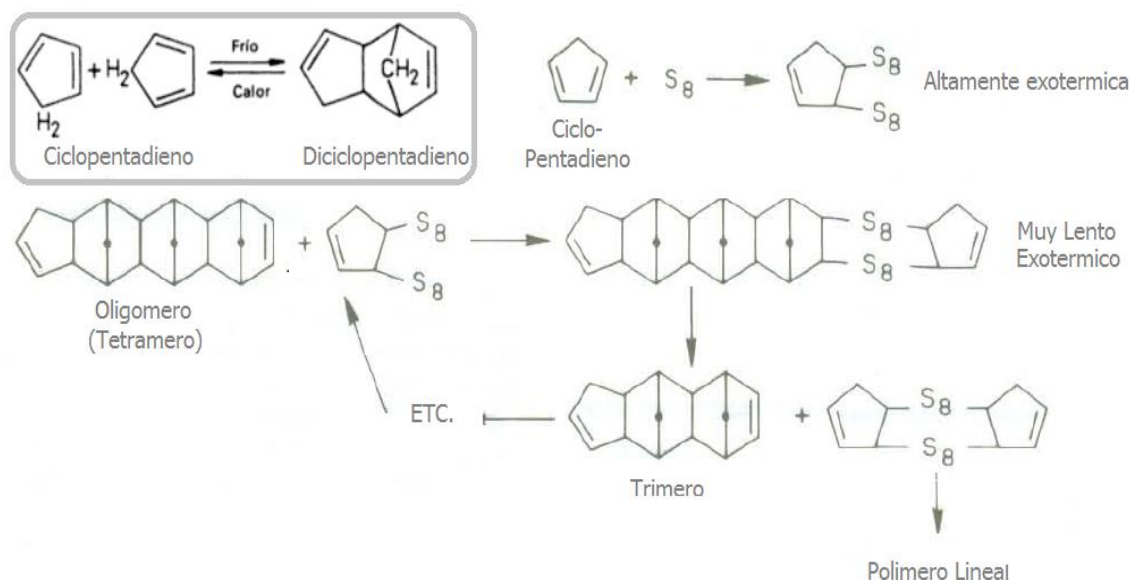


Figura 2. Reacción generalizada del azufre empleando la mezcla de modificador.(McBee 1985)

El azufre modificado en cantidades de 22%-26% en concretos es considerado un alto porcentaje, por ende, se maneja una mezcla de aglomerante 16%-18% con agregados (3/8plg). Su proceso consta de un calentamiento entre 140°C y 150°C a 1atm, en un reactor por 4hr o 5hr, finalmente se vierte la mezcla en los moldes y el material solidifica.

Los agregados utilizados son de dos fuentes: una arena y grava, la otra roca de cuarzo compuesta por arenisca, roca ígnea y caliza. Los agregados deben estar limpios, duros, libre de cualquier componente de hinchamiento y fuente homogénea de agregados, asegurándose una buena resistencia a la corrosión y una mejora en las propiedades. La absorción del concreto es inferior al 0,1%.

En la Figura 3 se muestra la resistencia a la compresión y el módulo secante de éste compuesto y el aumento de estos con el tiempo, se puede comparar la resistencia a la compresión con la Figura 4 de un Concreto de Cemento Portland común, donde el Concreto de azufre alcanza resistencias superiores al Concreto de Cemento Portland, además de la resistencia medios ácidos.

Se puede observar en las Figura 3 y Figura 4 que:

- A los 60 días el concreto de azufre posee una resistencia de 7,5 psi mientras que el CCP posee una resistencia a la compresión de 6 psi.
- A los 300 días el concreto de azufre posee una resistencia de 9,5 psi mientras que el CCP posee una resistencia de 7,7 psi.

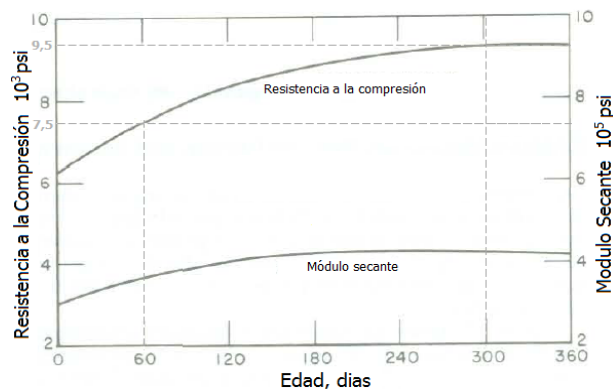


Figura 3. Resistencia a la Compresión y Módulo Secante de un SC utilizando "50-50 cemento" (McBee 1985).

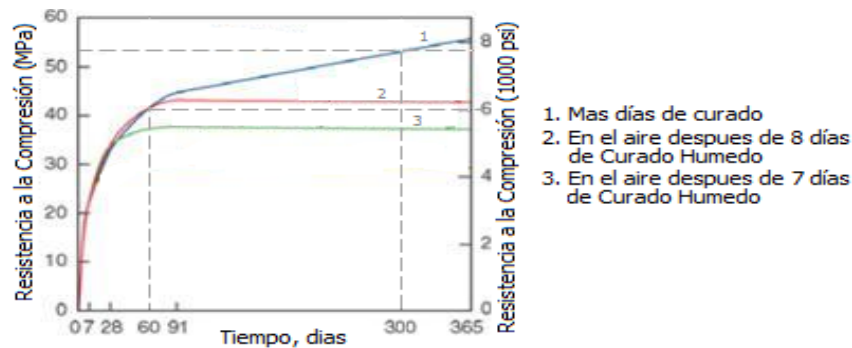


Figura 4. Resistencia a la Compresión vs Edad (días), incluyendo días de curado del Concreto de Cemento Portland (Civil 2012).

El azufre es un material usado como ligante con alto potencial para concretos el cual es aplicado en productos diseñados para ambientes químicamente agresivos como ocurre frecuentemente en la agricultura. Investigadores como Ekblad et al. 1993 han realizado estudios en criaderos de animales a las afueras del sur de Suecia con el fin de evaluar las condiciones de la losa de piso, se prepararon muestras y se sometieron a un ataque combinado con ácidos orgánicos y lavado a altas presiones, posteriormente se realizaron ensayos de Creep, Flexión y Pérdida de peso, mediante inspección visual se observó que el material no es perfecto mostrando indicios de corrosión, falla y grietas longitudinales provocada por la deficiente compactación en el proceso de colocación.

La superficie del Concreto de Cemento Portland (CCP) en la agricultura está expuesta a ataques químicos severos, pues el medio contiene ácidos y sales, teniendo en cuenta que por cuestiones de higiene la superficie debe lavarse continuamente y este lavado se realiza a altas presiones causando abrasión, esto remueve el cemento ocasionando peligro a los animales que constantemente

transitan por el lugar. El Concreto de Azufre es una buena alternativa ya que es un verdadero compuesto termoplástico.

Para evaluarla resistencia a los ácidos se diseñaron losas de azufre modificadas en las proporciones 95% de azufre y 2,5% de Diciclopentadieno (DCPD) y 2,5% de Ciclopentadieno (CPD). La ceniza volante se agregó solo después que el azufre modificado fuera completamente líquido y homogéneo. Las pruebas de resistencia a la compresión indicaron que después de un día la resistencia a la compresión aumenta hasta el 90% comparada con el CCP que se obtiene en 28 días. Para la resistencia a la flexión se prepararon muestras de concreto de azufre modificado según la dosificación presentada en la Tabla 1.

Tabla 1. Dosificación del SC y MCP (Ekblad et al. 1993)

	Materiales para el concreto (%)				Tamaño de Agregados (mm)			
	Azufre Modificado	Cemento Portland	Agua	Ceniza Volante	0-4	2-5	4-8	8-16
SC	13	-	-	8,5	34	-	17	27,5
CCP	-	14,1	5,9	2,4	36,5	8,5	33,5	-

Para el estudio fabricaron losas de dos materiales compuestos uno con Concreto de Cemento Portland (CCP) y otro de Concretos con azufre (CS) para someterlas a ambientes ácidos y para luego hacer ensayos a flexión

Los resultados de estos ensayos se presenta en la

. La losa de Mortero de Cemento Portland (ver

a) exhibe un decrecimiento en la Resistencia a la Flexión, especialmente la muestra sumergida en la solución con pH de 2,5, pero para el Concreto de azufre (ver

b) no se observa ningún cambio, comportamiento atribuido a la naturaleza del concreto de azufre pues no es atacado químicamente por soluciones ácidas.

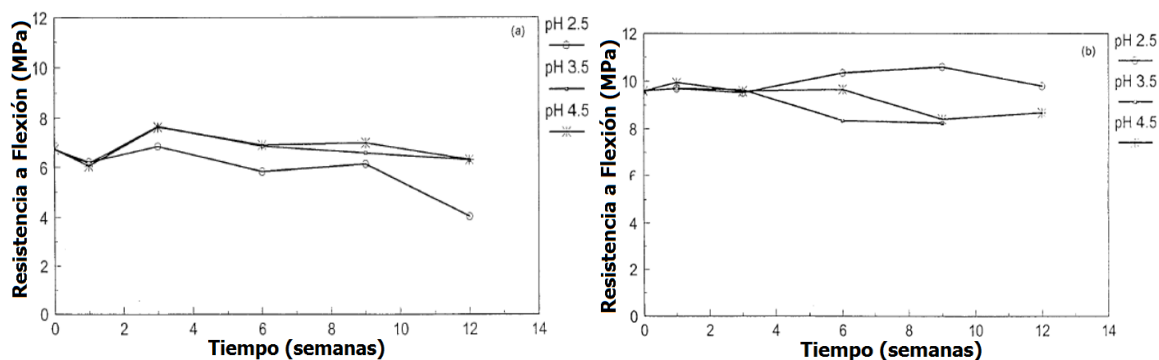


Figura 5. Curvas de Resistencias a la Flexión vs Tiempo a) Losas CCP y b) CS después del rociado (Ekblad et al. 1993)

De esta forma: mediante ensayos de pérdida de peso, (Ekblad et al. 1993) se tomó el peso de las losas antes y después del lavado a alta presión (Ver Figura 6) donde puede observarse un decrecimiento del peso crítico para el MCP mientras que para el CS se mostró un ligero aumento dado atribuido a la formación sales lácticas depositadas en la superficie de la losa. No obstante el lavado con alta presión agrava la pérdida de material en ambos casos.

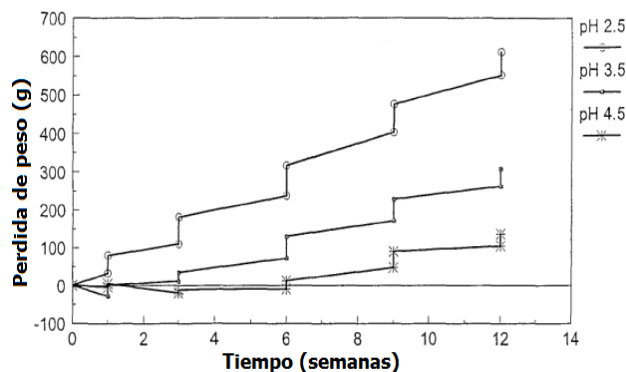


Figura 6. Pérdida de material de losas de PCC vs Tiempo (Ekblad et al. 1993).

Los estudios realizados en el Departamento de Ingenieria Civil, Universidad de Petróleo y minerales, Saudí Arabia (Al-Tayyib et al. 1987), han utilizado para el mortero de azufre (Sulphur Sand Composite o SSC) azufre elemental o azufre modificado (con DPCD y oligomeros), arena (Tamiz No.8) y caliza (Tamiz 200) como material de relleno en polvo.

Debido a la cristalización del azufre y las tensiones internas que se generan por el rápido enfriamiento se utiliza un modificador como el DCPD y oligomeros. En la Figura 7 se evalúa la resistencia a la compresión con diversas concentraciones del relleno entre azufre elemental y azufre modificado.

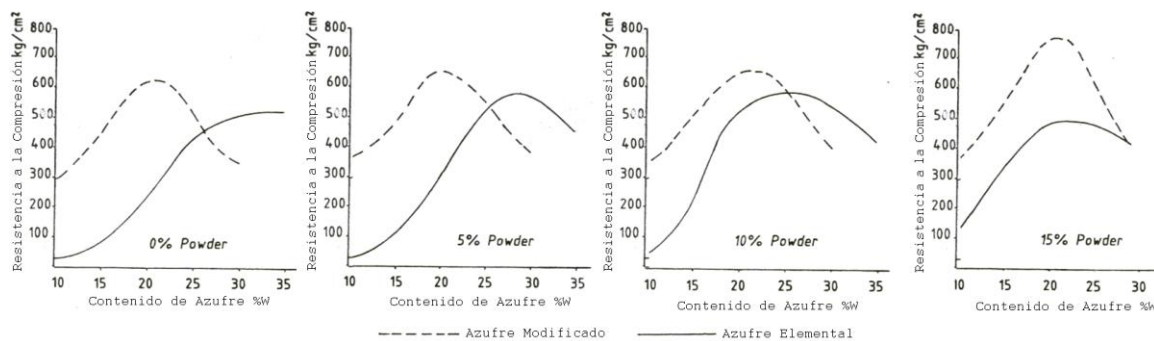


Figura 7. Resistencia a la Compresión vs. Contenido de Azufre, con % de relleno (Al-Tayyib et al. 1987).

Al evaluar las composiciones con el azufre elemental se obtuvo la mejor Resistencia a la Compresión de 53,74 MPa; Con esta composición de azufre (20%), a éste se le adicionó el modificador logrando una resistencia a la compresión de 75,51 MPa.

La comparación entre el azufre elemental y el azufre modificado demuestra que el modificador disminuye la generación de cristales largos aciculares y disminución de tensiones internas permitiendo el aumento de la resistencia a la compresión, además del incremento de ésta con el aumento del porcentaje en peso del relleno.

Igualmente la curva de Esfuerzo vs Deformación de la

Figura 8 con la mezcla óptima demuestra que el azufre modificado mejora notablemente las resistencia que el azufre elemental.

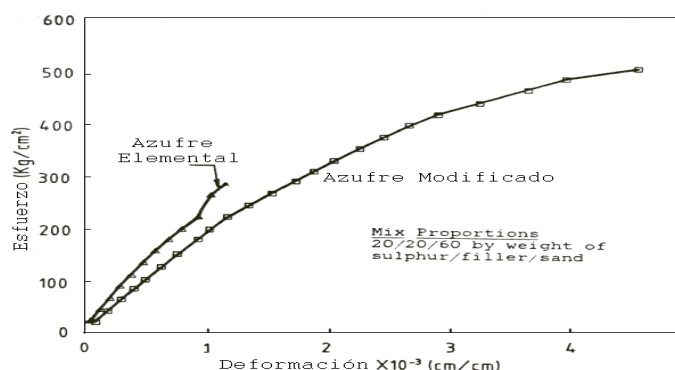


Figura 8. Curva Esfuerzo vs Deformación comparando los tipos de azufre (Al-Tayyib et al. 1987).

Los estudios realizados en los Emiratos Árabes Unidos (Mohamed & M. El Gamal 2007) los llevaron a fabricar dos tipos de concretos de azufre, uno con concreto de azufre elemental (CSE) y otro concreto de azufre polimérico (CSP). Utilizando para ello arenas del desierto y cenizas volantes (ver Tabla 2).

Tabla 2. Composición química de los agregados usados (Mohamed & M. El Gamal 2007).

Agregado	Composición (%) (w/w)					
	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	SiO ₂
Arena	0,47	16,35	0,676	0,13	1,158	74,4
Ceniza Volante	32,4	0,46	4,34	0,027	0,66	60,9

En la tabla 2 se observa que el componente más común es la Sílice (Dióxido de Silicio) generalmente en forma de cuarzo muy resistente a la intemperie debido a su inercia química y su elevada dureza. Con la finalidad de comparar las propiedades del azufre con el concreto tradicional, demostrando mejores propiedades que el Concreto de Cemento Portland (Ver Tabla 3).

Tabla 3. Comparación de propiedades entre en CS y CCP (Fuente: Mohamed & M. El Gamal 2007)

PROPIEDADES	CONCRETO	
	Azufre (a)	Cemento Portland (b)
Resistencia en (PSI)		
Compresión	7.000-10.000	3.500-5.000
Tensil	1.000-1.500	500
Flexión	1.350-2.000	535
Coefficiente térmico de Expansión ($\mu\text{plg/plg}/^{\circ}\text{C}$)	14,0-14,7	12
Absorción de humedad	0,0-0,10	0,30-3,0
Contenido de Aire Vacío (%)	3,0-6,0	4,0
Módulo de Elasticidad 10^6 PSI	4,0	4,0
Gravedad Especifica	2,4-2,5	2,5
Contracción Lineal (%)	0,08-0,12	0,06-0,10
Resistencia al Impacto (pie -lb)		
Compresión	100-119	81
Flexión	0,3-0,5	0,2
Proporciones de mezcla (% peso)		
Cemento Polimérico de Azufre	14-18	0
Agua	0	6-9
Cemento Portland	0	12-18
Arena	38-42	30
Relleno Mineral o carga mineral	6-9	0
Agregado Grueso	33-37	45

Nota: (a) Propiedades obtenidas a la edad de 1 día, (b) Propiedades obtenidas a la edad de 28 días

Para modificar el azufre adicionaron 2,5% de asfalto y 97,5% de azufre fundido, posteriormente se añade un agente emulsificante mezclándose entre 135°C y 140°C, por un tiempo de mezclado entre 45 y 60 min.

El FT-IR es utilizado para mirar la reacción química entre el azufre y el asfalto. El asfalto es un hidrocarburo, aquí es utilizado como modificador del azufre. (Ver Figura 9).

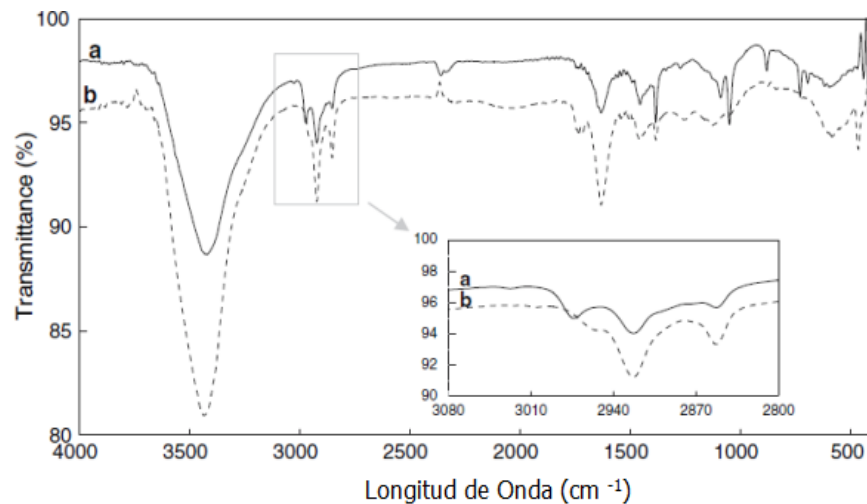


Figura 9. Espectro FT-IR de asfalto a) espectro de azufre modificado con asfalto 2.5 wt% b) desaparición del enlace doble CH característico del asfalto después de que termina la reacción con el sulfuro (Mohamed & M. El Gamal 2007).

Se muestra en la Figura 9 una banda en 2975cm^{-1} que es coherente con el estiramiento CH, ya que C-H es asociado con C=C, la desaparición de la banda C-H sugiere el consumo de enlaces alifáticos C=C que generalmente corresponde a la polimerización del azufre con el asfalto, el pico negativo a 2400cm^{-1} indica la remoción del grupo NC=O, mostrando que ellos son sitios de reacción química por formación de polisulfuros, un incremento en la intensidad en el espectro 584cm^{-1} corresponde a disulfuro S-S entre grupos tiol (Mohamed & M. El Gamal 2007a).

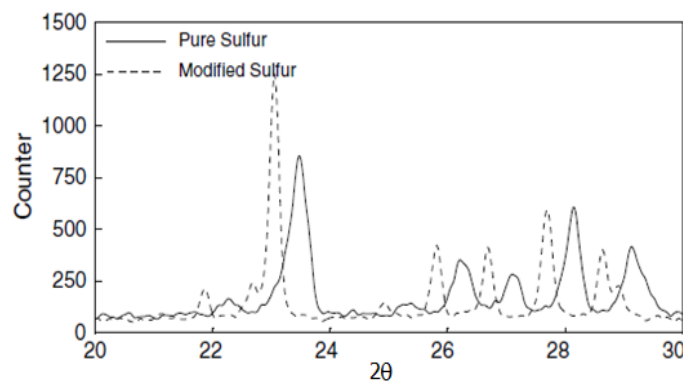


Figura 10. Patrones de Difracción de Rayos X para el Azufre puro y el Azufre modificado (Mohamed & M. El Gamal 2007).

En Figura 10 se observa como la adición de asfalto hace cristalizar el azufre en una estructura diferente, este análisis se realizó con el fin de observar la actividad de la interfaz en el azufre puro y el cemento de azufre.

Se usó un análisis de TGA para medir el cambio de peso como función de la temperatura. El TGA mide la pérdida de peso de un material a partir de un proceso simple, como el secado, o más complejas reacciones químicas que liberan los gases y provocan la descomposición estructural.

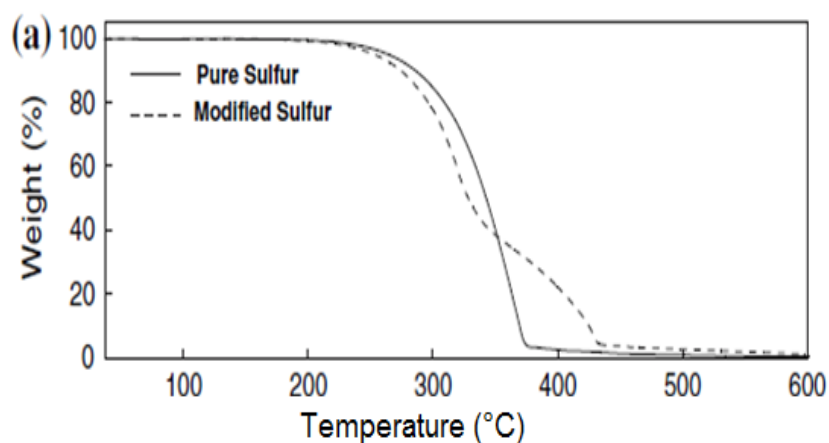


Figura 11. Propiedades térmicas de Azufre Puro y Azufre Modificado, TGA con velocidad de calentamiento de 20 ° C / min (Mohamed & M. El Gamal 2007).

La

Figura 11 hace una comparación entre el TGA para el azufre puro y el azufre modificado. Se observa para el azufre puro en un rango de 180°C a 450°C una pérdida de material asociada en la liberación de sulfuro de hidrogeno activo, mientras que en el azufre modificado se observa en un rango de 200°C a 540°C.

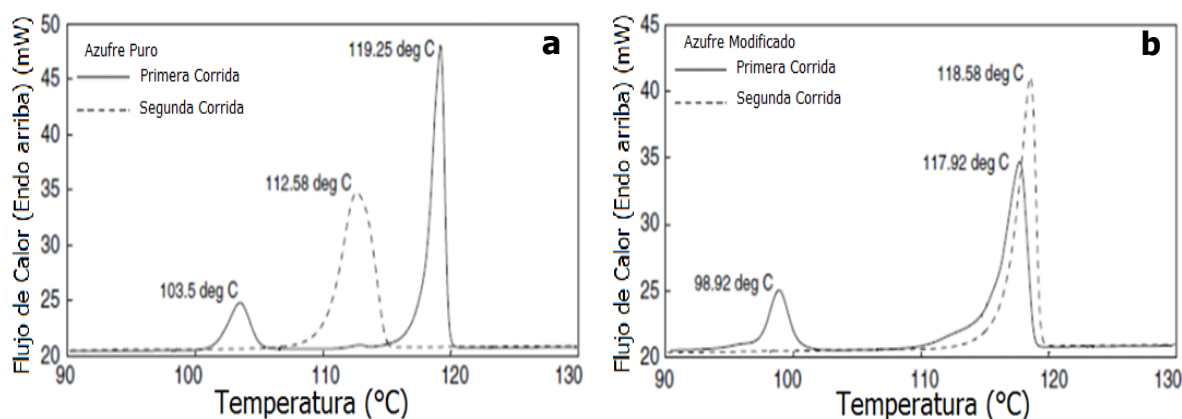


Figura 12. Propiedades térmicas de Azufre Puro y Azufre Modificado, DSC, con velocidad de calentamiento de 5 ° C / min (Mohamed & M. El Gamal 2007)

La

Figura 12 muestra los resultados de DSC del azufre puro y modificado. Para la Figura 12a para el azufre puro en la primera corrida muestra la fusión de la fase alfa y beta, mientras que en la segunda corrida muestra la fusión de la fase alfa, mientras que para

Figura 12b el azufre modificado en la primera corrida muestra la fusión de la fase alfa y beta, para la segunda corrida muestra la fusión de la fase beta, esto indica que el azufre puro desarrolla la estructura cristalina ortorrómbica (alfa) y el azufre modificado se mantiene en la estructura cristalina monoclinica (beta) después de la solidificación (Mohamed & M. El Gamal 2007a).

En la Universidad de Belgrado (Serbia) se realizaron pruebas de durabilidad al concreto de azufre (CS) y Concreto de Cemento Portland (CCP) con una relación a/c: 0,5, éstos compuestos fueron preparados con alúmina como carga. Los agregados utilizados (Ver Tabla 4) fueron mezclas de arena con tamaño de grano de 2mm y grava la composición química principalmente consta de óxidos de Sílice. La composición empleada para CS es 30% Azufre, 7% Relleno, para el CCP es 13% Agua, 24% Cemento y para ambos 63% Agregados, (Vlahović et al. 2011).

Tabla 4. Composición química de materiales utilizados (Vlahović et al. 2012).

Agregado	Componentes (%) (w/w)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO ₂	NaO ₂	SO ₃
CPO**	21,9	5,4	65,5	2,2	1,1	1,3	0,1	3,9
Alúmina*	0,15	99,3	0,03	0,02	0,03	0,004	0,4	-
Arena*	89,98	3,61	0,84	0,62	0,59	0,19	0,57	-

Nota: **Cemento Portland Ordinario, utilizado solo para el CCP. * agregados para ambos compuestos.

Los compuestos CS y CCP se les realizaron pruebas de resistencia a la compresión y resistencia a la flexión, cabe aclarar que el aglutinante en CCP es el cemento con agua y en CS el azufre con su modificador Tabla 5.

Tabla 5. Composición química y propiedades mecánicas del CS y CCP (Vlahović et al. 2012).

Muestras	Composición Química (%)				ρ (g/cm ³)	σ_c (MPa)	σ_f (MPa)
	Agregado	Aglutinante	Relleno	Agua			
CS	63	30	7	-	2,34	49,2	8,4
CCP	63	24	-	13	2,18	46,3	6,9

Después de preparar las muestras de azufre modificado con Diciclopentadieno (aglutinante) y Alúmina como carga fueron inmersos en una solución de 10% HCl, 20% H₂SO₄ y 3% NaCl a 7, 14, 21, 60 y 180 días.

En la inspección visual realizada se observa que el CS (ver Figura 13a y 13b) no presenta ningún signo de deterioro a los 180 días de inmersión. En cambio todas las muestras de CCP se reconocen un gran daño después de 60 días. Como se observa en la Figura 14a poros y Figura 14b pérdida de masa, presentándose mayor porosidad.

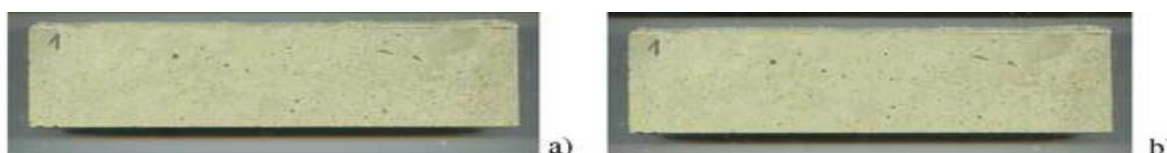


Figura 13. Fotografía de muestras de Concreto de Azufre para análisis Macro. a) Antes de la prueba de resistencia a los ácidos. b) Después de 180 días de solución acida (Vlahović et al. 2011)

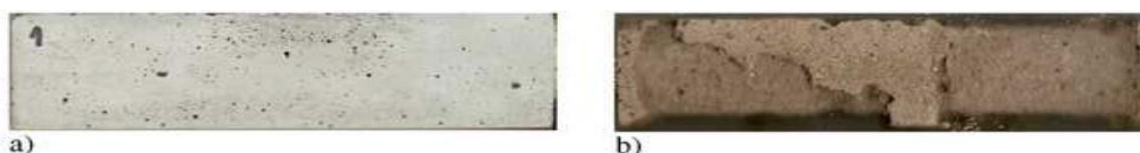


Figura 14. Fotografía de muestras de Concreto de Cemento Portland para análisis Macro. a) Antes de la prueba de resistencia a los ácidos. b) Después de 60 días de solución acida (Vlahović et al. 2011).

En la Figura 15 el CS tiene un máximo de 3% de nivel de destrucción a los 180 días y su nivel de porosidad es de 1,38% a 1,46%, en cambio el CCP muestra un 28,7% de nivel de destrucción 21 días. Los resultados de CCP sometido a diferentes ambientes químicos se observan en la Tabla 6, en la cual se demuestra que la resistencia a la compresión de los Concretos de Cemento Portland cae atribuida a la pérdida de masa.

Tabla 6. Pérdida de Masa y Resistencia a la Compresión en diferentes ambientes (Vlahović et al. 2012)

Ambientes	10% HCL				20% H ₂ SO ₄				3% NaCl			
Días de inmersión	7	14	21	60	7	14	21	60	7	14	21	60
Pérdida de Masa	7,92	7,92	11,64	21,10	6,24	7,30	11,10	19,60	5,91	6,80	10,20	18,90
σ_c (Mpa)	6,49	6,21	1,84	n.d	7,25	6,41	2,33	n.d	7,72	7,11	2,42	n.d

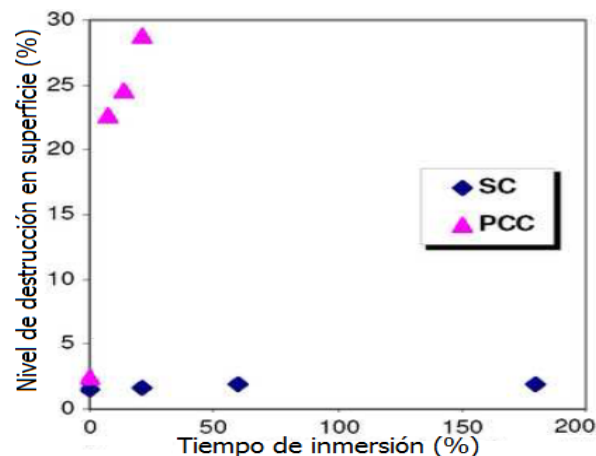


Figura 15. Nivel de destrucción superficial vs Tiempo de inmersión (Vlahović et al. 2011).

La durabilidad del MS según la investigaciones (Al-Tayyib et al. 1987) se demuestra superior al MCP en diferentes medios de inmersión, siendo estas soluciones de 10% Ácido Sulfúrico, 10% Ácido Clorhídrico, 10% de Sulfato de Magnesio y Sulfato de Sodio Saturado. Comparando la Resistencia a la Compresión entre los dos tipos de morteros luego de 7 Días de curado, entre el MCS y MS se presentó una variación 30%-50% en los diferentes medios.

El Concreto de Cemento Portland y el Concreto de azufre tienen aproximadamente la misma cantidad de poros. Recordando que el CCP posee poros interconectados, la ventaja del CS son sus poros sin conexión haciéndolo impermeable (Vlahovic et al. 2011). Como en estudios anteriores utilizan como modificador el DCPD para polimerizar el azufre. En la Figura 16a. Muestra una estructura densa ortorrómbica propia del azufre elemental sin modificar y Figura 16b muestra una estructura de cristales monoclinicos parcialmente polimerizado en forma de zigzag (Vlahovic et al. 2011-2012)

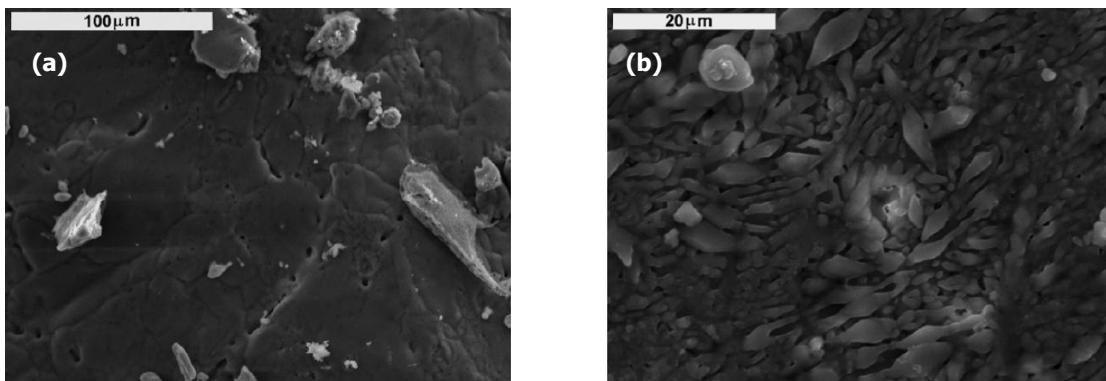


Figura 16. (a) Estructura del CS a. Azufre elemental, (b) Azufre modificado (Vlahovic et al. 2011).

Mohamed & M. El Gamal utilizando bitumen al 2,5% para modificar el azufre y 97,5% de azufre fundido, posteriormente se añade un agente emulsificante. La Figura 17a muestra que el bitumen controla la cristalización del azufre, éste forma cristales densos y grandes propios de la morfología ortorrómbica, adicionando el bitumen en la Figura 17b se observan cristales monoclinicos como placas.

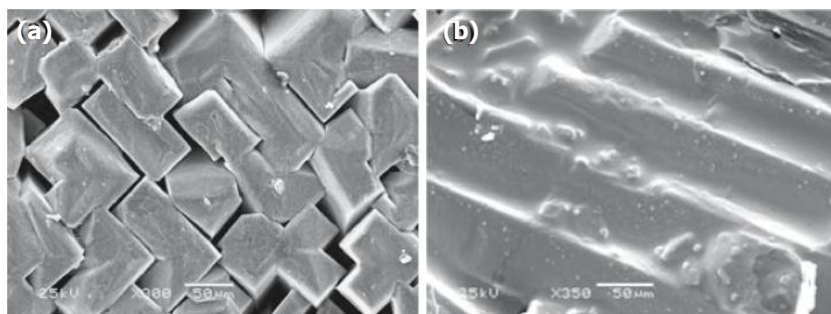


Figura 17. MEB de Azufre elemental (a) y Azufre Modificado con 2,5% bitumen (b). (Mohamed & M. El Gamal)

Con el concreto de azufre puede observar el SEM y el EDX de él en la Figura 17a su morfología corresponde a partículas redondas empaquetadas con algunos poros. En la Figura 17b se observa la morfología del Concreto Polimérico de Azufre la unión de los agregados cerrando espacios mostrando mejor homogeneidad.

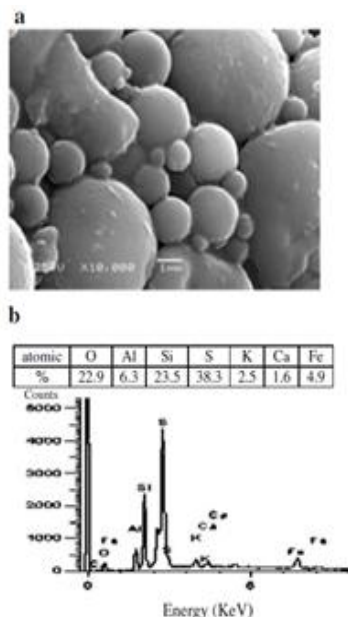


Figura 18. SEM de Concreto de Azufre (a) y EDX (b) (Mohamed & M. El Gamal.)

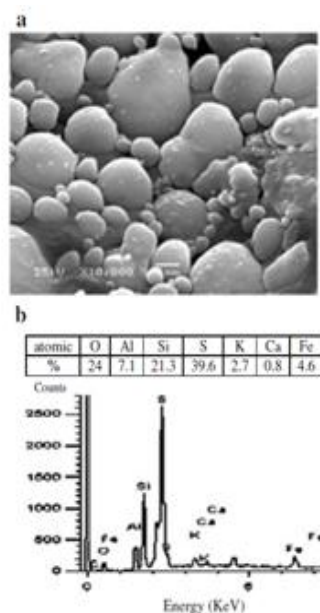


Figura 19. SEM de Azufre Polimérico (a) y EDX (b). (Mohamed & M. El Gamal.)

La Resistencia a la Compresión de Concreto Polimérico de azufre llegando a 54 MPa, ésta es elevada comparada con los Concretos de Cemento Portland que llega a 22 MPa. Esto es atribuido a la reacción entre el azufre y el asfalto que generan polisulfuros, permitiendo control de la temperatura del compuesto y tamaño de grano más fino. (Mohamed & M. El Gamal 2007b).

Estudios realizados con el concreto de azufre son con otro tipo adiciones como mercurio y rellenos como cenizas volantes.

En el centro Nacional para la Investigación en Metalurgia (CSIC) y el Centro de la Construcción del Instituto Eduardo Torroja realizaron un procedimiento de estabilización del azufre líquido mediante la obtención de cementos poliméricos de azufre que comprende:

- (a) Transformación de $Hg_{(L)}$ en HgS (metacinabrio) mediante reacción química, en condiciones estequiométricas, entre el mercurio y el azufre elemental.
- (b) Obtención de cemento polimérico de azufre mediante la incorporación el sulfuro de mercurio obtenido en la etapa anterior, en una mezcla estable constituida por áridos, azufre elemental y un polímero de Azufre.

La investigación se centró en estudiar la durabilidad de estos materiales, además de estudiar los morteros en diferentes medios agresivos, comportamiento en un medio alcalino, el envejecimiento de niebla salina y la resistencia en condiciones de hielo y deshielo (López et al. 2009). Las muestras se prepararon en moldes de 40 x 40 x 160 mm, la grava utilizada con un tamaño de partícula < 6,3 mm, arena silíceas con tamaño de partícula < 4mm y se utilizó como carga carbonato de calcio ($CaCO_3$) con tamaño de partícula < 0,125mm), se calentaron los agregados a 145°C en un mezclador por 30min. El porcentaje de mercurio en la muestra fue entre 5% - 30% lo que corresponde a un porcentaje de HgS , en un rango de 5,8% - 34%. El azufre modificado se adicionó a la mezcla y se vibró a 3000 rpm por 3s, luego se desmoldaron y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. La composición del concreto de azufre con la incorporación del HgS (metacinabrio) se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Composición de las muestras de concreto HgS -S (López et al. 2009).

Componente	Muestra % en peso				
	HgS5	HgS10	HgS15	HgS20	HgS30
Grava	23,3	21,6	19,8	18,1	14,61
Arena	46,6	43,1	39,7	36,2	29,22
Carga	7,8	7,2	6,6	6	4,87
S	15	15	15	15	15
HgS	5,8	11,6	17,4	23,2	34
STX (azufre polimérico)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Se determinaron las propiedades mecánicas como la resistencia a compresión, y flexión presentándose una ligera disminución en propiedades con el aumento del contenido de mercurio, sin embargo para contenido mayor al 10% de mercurio se observa cierta tendencia hacia un valor mayor. Estos resultados indican que la matriz polimérica puede incorporar altos valores de mercurio como (HgS) sin una significativa modificación de las propiedades mecánicas (López et al. 2009).

La apariencia de las muestras de la Figura 18, éstas son la de referencia, 15% y 30% de mercurio, Este estudio permitió desarrollar un concreto HgS-S, que presenta excelentes propiedades mecánicas, baja absorción de agua por capilaridad, alta impermeabilidad y durabilidad en diferentes ambiente agresivo (medio alcalino, niebla salina, ciclos de congelación-descongelación). Algunas de estas propiedades son incluso superiores a las de la muestra de referencia.

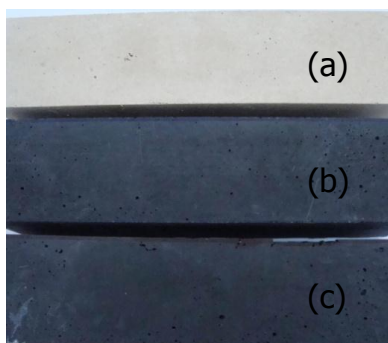


Figura 18. Muestras preparadas con la incorporación de HgS en concreto de azufre
a) Referencia; b) 15% W Hg; c) 30%W Hg (López et al. 2009).

El estudio muestra que las propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión y resistencia a la flexión tiene una tendencia al crecimiento después de $Hg > 10$. Se observa en la Tabla 8, estos resultados indican que la matriz polimérica puede incorporar altos valores de mercurio sin modificar significativamente las propiedades mecánicas.

Tabla 8. Propiedades Mecánicas: Resistencia a la Compresión (Cs) y Resistencia a la Flexión (Fs)
(López et al. 2009).

Muestras	Fs (MPa)	Cs (MPa)
Referencia	$9,6 \pm 0,54$	$58,0 \pm 2,7$
SHG5	$9,3 \pm 0,23$	$56,3 \pm 2,3$
SHG10	$8,7 \pm 0,88$	$54,8 \pm 2,8$
SHG15	$9,6 \pm 1,03$	$55,8 \pm 5,6$
SHG20	$9,1 \pm 1,47$	$58,4 \pm 4,2$

6. MARCO TEÓRICO

6.1 Azufre

Es un sólido amarillo, es reactivo con otros elementos menos con gases nobles, oro y platino. En la corteza terrestre se puede encontrar en pequeñas cantidades, en 0,05%, pero se puede encontrar en mayores cantidades en fenómenos volcánicos, en yacimientos mineros, en sulfuros de minerales como Piritita (FeS_2), Blenda (ZnS) y galena (PbS), en aminoácidos como a cisteína y la cistina; y finalmente en combustibles fósiles. El azufre es insoluble en agua pero soluble en solventes no polares. Reacciona con sulfuro de hidrógeno alcalino permitiendo la formación de tio-sulfatos, pero no reacciona con ácidos no oxidantes diluidos. (Vlahovic et al. 2011).

Como se observa en la Figura 19 el azufre posee varias formas cristalinas, una de ellas es el llamado azufre rómbico el cual se presenta al cristalizar el azufre de sus disoluciones. Si el azufre se funde y se deja enfriar se forman cristales monoclinicos (formas aciculares).

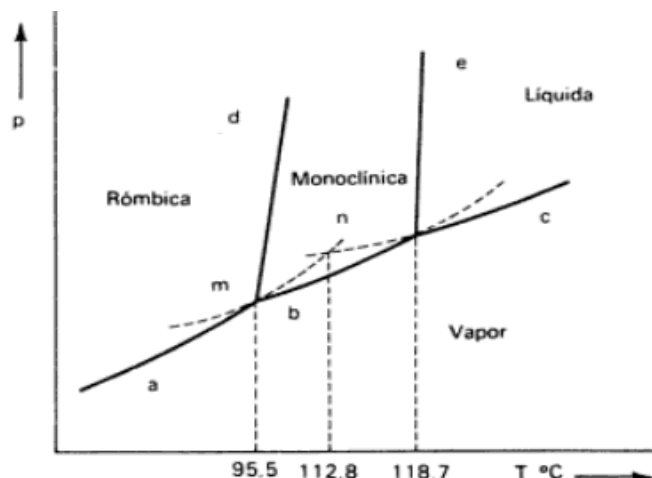


Figura 19. Diagrama de equilibrio de las fases del Azufre (Gutierrez 1985).

6.2 Mortero de azufre

Considerado como material de construcción, en el cual se reemplaza la pasta del Cemento Portland por azufre con/sin modificadores. Los morteros de azufre tiene como composición mineralógica 32% azufre, 58% arena y 10% finos y el concreto de azufre como composición 10-15% azufre, 10% fino, 35-40% arena y 30-35% de agregado grueso, la especificación del tipo de fino varia con los estudios, donde los más utilizados son la caliza, la sílice y algunos silicatos.

Los morteros de azufre pueden reemplazar a los de cemento Portland en aplicaciones que éste no tiene aplicación, ejemplo en ambientes ácidos.

6.3 Cemento

Para realizar los morteros se empleó cemento Portland tipo I de uso general de Marca comercial Argos S.A.

6.4 Agregados Finos

La distribución granulométrica del agregado fino se realizó siguiendo los parámetros que establece la norma técnica colombiana **NTC 77**. La densidad, densidad relativa y absorción según la norma **ASTM C128-07** El contenido de materia orgánica se determinó según la norma técnica colombiana **NTC 127**.

Los agregados pueden ser gruesos y finos, en el caso de los concretos se utilizan ambos, pero en morteros solo se utilizan finos; el tamaño de ellos y el tipo de carga condicionan la cantidad de azufre atribuido al área superficial (tamaño) y facilitan el mezclado (carga). Se consideran agregados finos los que se retienen en Tamiz malla 4. En morteros, cuando una arena posee un módulo de finura inferior a 2,5 la compactación es más compleja y el mortero tiene como resultado un aspecto arenoso con propiedades de compresión bajas, mientras que una arena con un módulo de finura de 3,0 la resistencia a la compresión de éste mejora notablemente (Monografías 2013).

6.5 Aceite Vegetal

Los aceites vegetales son compuestos de origen orgánico, están constituidos por glicerina y tres ácidos grasos, no todos son aptos para el consumo humano, los aceites vegetales pueden provenir de diferentes tipos de semillas entre ellas (linaza, maíz, aceitunas, palma, soya, higuera, etc.), se utiliza principalmente para consumo humano, pero también está siendo utilizado en la producción de biodiesel.

El aceite vegetal es usado en esta investigación con el fin de que sirva de plastificante al azufre y que retarde el proceso de cristalización ya que al ser el enfriamiento más lento, el azufre no desarrollará las agujas típicas del estado monoclínico. No todos los aceites sirven a este propósito se debe utilizar aceites vegetales que resistan temperaturas de humo altas, esta temperatura de humo es la temperatura mínima donde el aceite conserva sus propiedades una vez que se supera esta temperatura el aceite comienza a oxidarse.

6.6 Aceite de Higuierilla

También conocido como Aceite de Ricino, éste proviene de la planta Higuierilla, es económico, soluble en alcohol y con numerosas aplicaciones en industrias de polímeros, fibras sintéticas, tintas, esmaltes, lubricantes, etc. La planta es tóxica pero el aceite no, además de contener 70-77% de los triglicéridos del ácido ricinoleico. Posee resistencias a altas temperaturas. Su composición se presenta en la Tabla 9.

Tabla 9. Composición General del Aceite de Ricino (UNALMED n.d)

Composición y Propiedades	Características
Ácido Ricinoleico	70%
Ácido Ricinico	12%
Ácido Oleico	12%
Índice De Saponificación	181%
Índice De Refracción (25°C)	1,47
Densidad (15°C)	0,964 g/cm ³

6.7 Carbonato de Calcio, CaCO_3 (OMYA)

Este material se utiliza como carga en diferentes materiales permitiendo una sinergia entre ellos y mejorando propiedades mecánicas. En la naturaleza es el principal componentes de muchos organismos como corales y moluscos, además de la cáscara de huevo. Es fundamental en la producción de vidrio y cemento, en esta investigación será usado como adición reemplazando 5, 10, y 15% de azufre.

6.8 Humo de Sílice

El humo de sílice es un subproducto que se origina en la reducción de cuarzo, de elevada pureza, con carbón en hornos eléctricos de arco que alcancen la temperatura de 700 °C donde la sílice se encuentra en estado amorfo y que se utiliza en la producción de silicio y ferrosilicio. Es utilizado en la elaboración de concretos y de morteros de alta resistencia, la sílice que sirve para reaccionar químicamente con el cemento y generar altas resistencias debe ser una sílice amorfa que es la que reacciona y forma productos de hidratación, esta sílice es sumamente fina y es un producto costoso.

7 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El desarrollo de este proyecto de investigación se realizó bajo el proceso descrito que se presenta a continuación en la búsqueda de lograr el cumplimiento de los objetivos propuestos.

7.1 Revisión Bibliográfica

Durante el proyecto se realizó una consulta bibliográfica correspondiente a libros, artículos científicos y revistas para el desarrollo del mismo, con las cuales se tuvieron en cuenta bases teóricas, bases experimentales y normas técnicas. Éstas últimas permiten el óptimo desarrollo de las muestras y la correcta realización de las pruebas.

7.2 Materias Primas

Para preparar las muestras se determinó inicialmente el contenido de material ligante y agregados, en el cual las mezclas de CPS se comportaron de una manera satisfactoria, es decir, con buena trabajabilidad, alta resistencia a la compresión y acabado superficial, lo cual se obtuvo un diseño de mezclas óptimo.

Para la modificación del azufre se utilizó un aceite local como aditivo y/o cargas logrando una estabilización al momento de la solidificación de éste, dado que el Diciclopentadieno (DCPD) es la resina utilizada para este proceso y su manejo es complejo dada su reacción exotérmica, además de ser una resina costosa.

Las materias primas obtenidas para la realización del proyecto fueron:

- Cemento Tipo I.
- Ripio de azufre obtenido de la mina de Puracé
- Azufre con una alta pureza de 99.9%
- Arena
- Cargas como Humo de Sílice, Carbonato de Calcio (CaCO_3)
- Aceites vegetales: Aceite de Girasol, Aceite de Higuera.
- Soluciones de ácidos: (HCl , H_2SO_4 , NaCl).

7.3 Caracterización de materiales

Los materiales descritos anteriormente se utilizaron para la realización del proyecto, a continuación se describen las normas para ello.

7.3.1 Ripio de Azufre

El ripio de azufre es suministrado por La mina El Vinagre, ubicada a unos 50 kilómetros de Popayán, es explotada por la Empresa Minera Indígena del Cauca, éste se obtiene directamente de los socavones y es el subproducto que queda después del proceso de extracción del azufre, este ripio no ha sido sometido a procesos químicos.

Para fines de investigación se caracterizó para evaluar si es un material apto para ser utilizado en la industria de la construcción. La Figura 20 muestra el ripio de azufre tal y como llega al laboratorio, se puede ver partículas tanto agregado fino como agregado de gran tamaño, así que lo primero que se hizo fué una separación del tamaño de partícula por medio de mallas, el color del ripio de azufre no es amarillo como el azufre puro sino que es amarillo verdoso, que se debe a otras sustancias que pueden ser óxidos, arena y otros elementos que combinados le confieren ese color.

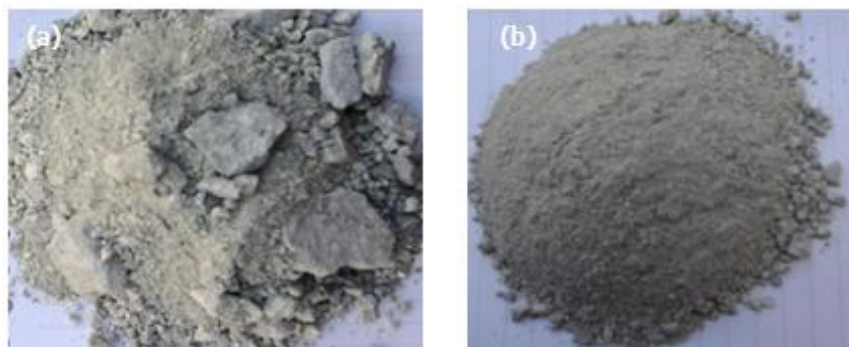


Figura 20. Ripio de Azufre a) Directo de la Mina b) Homogenizado

Para trabajar con este Ripio de Azufre, éste fue pasado por el Tamiz No. 4, las partículas que no pasan por él se sometieron a molienda en un Molino de disco. Posteriormente se homogenizaron las dos muestras con la ayuda de un homogenizador mecánico el cual se carga con una relación 1:1 de material, así que se tomó 1 kilo de ripio tamizado por malla 4 y se mezcló con 1 kilo de ripio molido en el molino de disco por un lapso de tiempo de 10 minutos, de esta manera se obtuvo una muestra de 30 kilos para el desarrollo de la investigación.

Para la caracterización de éste se realizó un ensayo de Difracción de Rayos X (DRX) y un análisis químico para encontrar el porcentaje de azufre presente en

este residuo y con esto poder evaluar su factibilidad de utilizarse como material ligante entre los agregados y el azufre contenido en el ripio.

7.3.2 Azufre

El azufre utilizado para esta investigación es un producto natural que se obtiene por procesos fusión, granulación y cribado de origen volcánico, con lo cual se pretende utilizar para la elaboración de morteros (ver Figura 21). La función del azufre es actuar como material ligante de los agregados finos reemplazando al cemento Portland Tradicional.



Figura 21. Azufre comercial con 99.9% de pureza.

Para la fabricación de los morteros de azufre se basó en las especificaciones establecidas por el Instituto del azufre y por la norma **ACI 548.2RM**, mediante la elaboración de probetas de mortero a base de azufre a partir de diferentes combinaciones entre los agregados, el azufre y el aceite modificador.

7.3.3 Cemento Portland

El cemento Portland tradicional que se utilizó para los morteros MCP de Marca ARGOS S.A. Para su caracterización y permitir la realización de morteros se utilizaron las normas:

- NTC 111, Fluidéz de morteros o mesa de flujo.
- NTC 220, Resistencia a compresión de morteros.
- NTC 120, Resistencia a Flexión de morteros.

7.3.4 Arena

La arena usada, fue caracterizada haciendo uso de las normas:

- NTC 77, Granulometría o tamizado de agregados.
- NTC 92, Masa unitaria de los agregados.
- NTC 127, Materia orgánica.
- NTC 237, Densidad y absorción de la arena.
- NTC 1776, Contenido de humedad de los agregados.

La arena fue pasada a través de los tamices No. 4, No. 8 y No. 16, tamaños de grano recomendados en la bibliografía, con los cuales se evaluó la trabajabilidad del mortero de azufre, y la cual posea menor área superficial con relación a la cantidad de azufre utilizado.

7.4 DISEÑO DE MEZCLAS

Inicialmente para los **Morteros de Azufre (MS)** se realizaron varias muestras con diferentes dosificaciones (ver Tabla 10) con la finalidad de encontrar el rango óptimo de mezcla, es decir donde la mezcla de concreto de azufre presenta una buena trabajabilidad. Para ello se utilizó la arena o agregado fino con diferentes granulometrías a relaciones variables de Azufre/Arena.

Tabla 10. Dosificación de Mezclas

Tipo Tamiz		No. 4	No. 8		No. 16		
Material	Azufre	30	20	30	30	40	50
	Arena	70	80	70	70	80	50

Se evaluaron las resistencias mecánicas de los MS bajo las normas:

- NTC 220 Resistencia a compresión de morteros
- NTC 120 Resistencia a Flexión de morteros

Se preparan 1000g de mezcla para los ensayos de compresión correspondiente a 3 muestras, con éste se evalúa la trabajabilidad y aspecto de la mezcla, los tipos de granulometría utilizadas se toman de la bibliografía.

Una vez obtenidos los resultados de compresión de la mezcla de Azufre/Arena, se propuso la dosificación de los aditivos y/o adiciones según la bibliografía, para las sustancias líquidas 2% y 5%, para las cargas de 5%, 10% y 15%.

Para los morteros de **Cemento Portland (MCP)** se utilizó una relación 1:2 correspondiente a los morteros utilizados para "impermeabilizaciones y pañetes de tanques subterráneos, y rellenos" (ver Tabla 11).

Tabla 11. Dosificación del mortero

Material	Cemento	Agua	Arena	A/C
Peso (g)	300	156	600	0,52

Con estas dosificaciones se fabricaron morteros a 3 edades de 3 días, 7 días y 28 días de curado.

7.5 FABRICACIÓN DE LA MEZCLADORA

Para la fabricación de los morteros de azufre es necesario contar con dos condiciones muy específicas: proceso de mezclado homogéneo y una temperatura óptima de 140°C muy estable. Teniendo en cuenta estas condiciones se fabricó un equipo que permitiera establecer las condiciones de mezcla.

Materiales: Para el montaje de la mezcladora con sensor de temperatura se utilizaron los siguientes materiales:

- Recipiente con tapa hermética.
- Resistencia eléctrica 600w.
- Termocupla E.B.C Tipo J ($\pm 2^{\circ}\text{C}$).
- Copos de fibra cerámica (Thermoceramic)
- Papel aluminio.
- Cinta aislante 1525CW FSK.
- Variador de Velocidad (220V).
- Control de temperatura XMTG-2301 ($\pm 5^{\circ}\text{C}$).
- Varilla y aspas de aluminio de bajo peso.
- Motor de 5V y un motor de 1V.
- Dimmer de estado solido

7.5.1 Montaje de la mezcladora.

Se elaboraron dos tipos de mezcladora, una para la mezcla del azufre-arena y otra para azufre-aceite debido a la capacidad de mezclado.

7.5.1.1 Mezcladora para azufre-aceite

Debido a la viscosidad de la mezcla y la homogeneidad de la misma, se fabricó una mezcladora para sustancias liquidas (ver Figura 22) la cual consistía en un recipiente al que se le adaptó un motor de máquina de coser de 1 A y 1000 W y se diseñaron aspas en aluminio, todo conectado a un dimmer con el cual se controla la velocidad.

Para permitir la homogeneidad del azufre y el aceite, éste fue calentado en una estufa eléctrica hasta llegar un estado líquido que se alcanza a una temperatura de 120°C, ésta se controla por medio de un termómetro, una vez que el azufre está líquido en su totalidad se adiciona la cantidad de aceite determinada y se pone en funcionamiento el dimmer por 30 minutos. De no mantener la temperatura por debajo de los 140°C el azufre cambia de color amarillo a rojo intenso aumentando su viscosidad y ya no podría ser utilizado por que se forma azufre polimérico, que es un estado cauchoso como forma de goma.

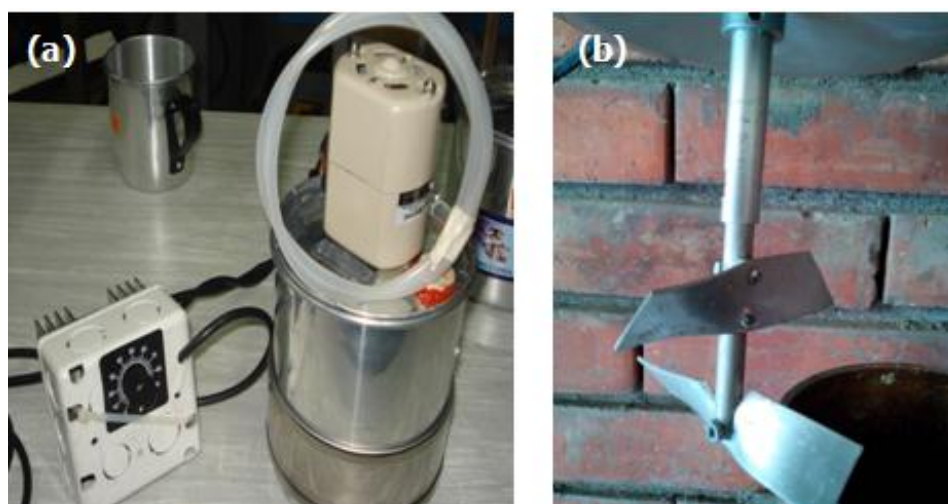


Figura 22. (a) Mezcladora para el azufre con los diferentes aceites, (b) espas Para mezclado de azufre-modificador.

Con los materiales restantes listados se procedió a fabricar la mezcladora para morteros de azufre, cada paso se describe a continuación:

7.5.1.2 Adaptación de la resistencia

Se instaló al recipiente una resistencia eléctrica tipo abrazadera de 600w como se muestra en la Figura 23 y la cual se encargó de entregar el calor suficiente para llegar a la temperatura de trabajo, en este caso 140°C.



Figura 23. Recipiente con resistencia de 600 w

7.5.1.3 Adaptación de la termocupla

Para lograr controlar la temperatura de la mezcla, se adaptó una termocupla en uno de los lados de la olla (ver Figura 24).

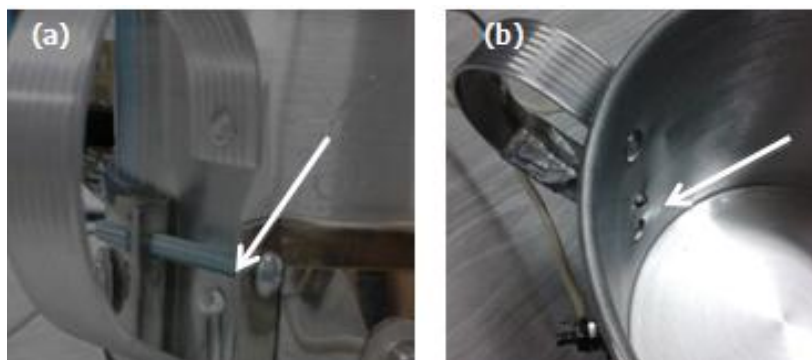


Figura 24. Montaje de la termocupla. (a) Orificio para instalar la termocupla, (b) Termocupla instalada.

7.5.1.4 Sensor de temperatura

La termocupla y la resistencia se instalan en un sensor de temperatura el cual tendrá como función registrar en tiempo real la temperatura a la se encuentra la mezcla. El funcionamiento del censor (Ver Figura 25) se describe a continuación:

- 1.** El sensor se programa para la temperatura deseada.
- 2.** Al detectar la temperatura inferior a 140°C enciende la resistencia permitiendo calentar el recipiente que a su vez transfiere calor a la mezcla.
- 3.** Al detectar la temperatura de 140°C en el sensor apaga la resistencia logrando así que la mezcla mantenga o conserve la temperatura.

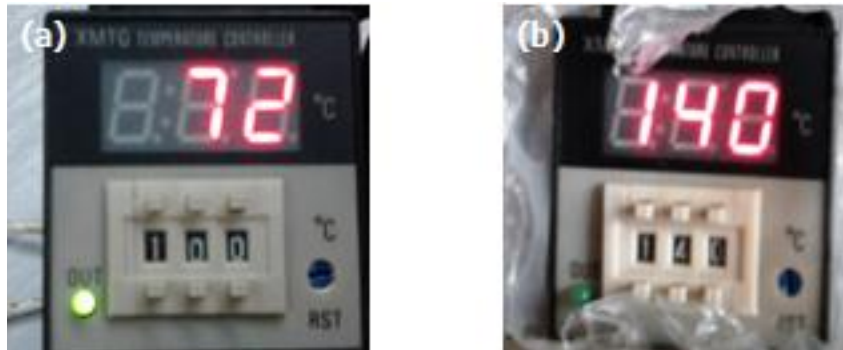


Figura 25. Sensor de temperatura (a) prendido y (b) apagado.

7.5.1.5 Aislamiento del recipiente con el termo-cerámico

El recipiente se revistió con una cama de aislante térmico y papel aluminio, los cuales evitan la pérdida de calor hacia el exterior y éste se conserve en el interior. Finalmente se cubrió la cama con la cinta aislante FSK. Al recipiente se le adaptó una manguera para la extracción de gases que se producen al calentar el azufre (ver Figura 26).

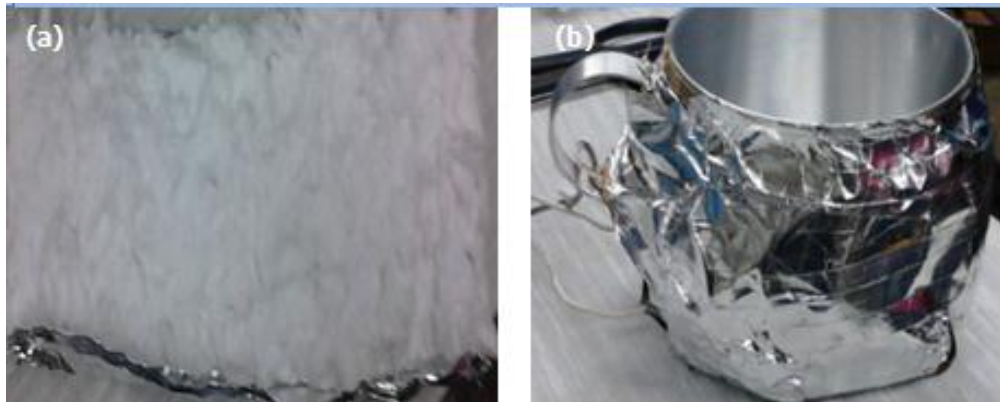


Figura 26. Recipiente recubierto con aislamiento térmico (a) cama aislante (b) recipiente recubierto.

7.5.1.6 Montaje Final

Para adaptar el recipiente al motor se utilizó una varilla de aluminio a la cual se le adaptó 2 aspas que permiten mezcla. El motor y la tapa se instalaron en una base de madera de fácil remoción o separación. A través del centro de la tapa pasa la varilla el cual garantiza una mezcla homogénea. Finalmente se realizó el montaje completo junto al variador que permite modificar la velocidad del motor (ver Figura 27).

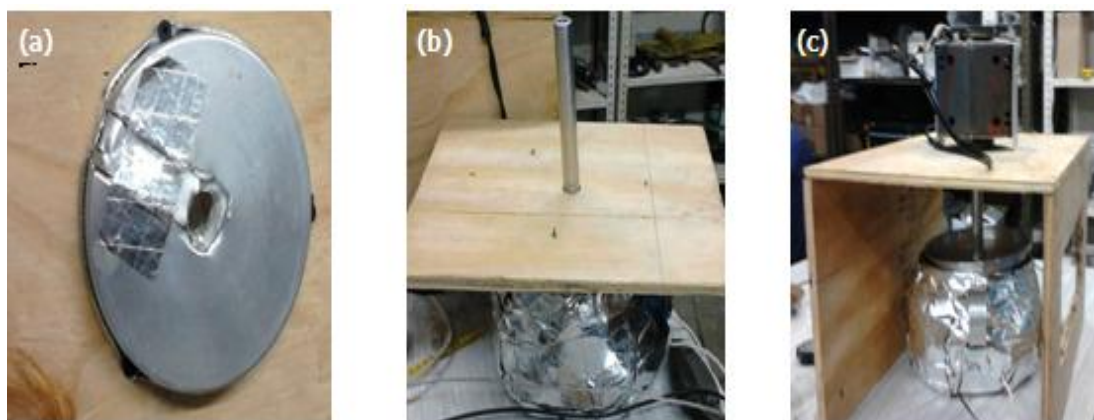


Figura 27. Montaje final del recipiente. (a) Tapa instalada en base de madera, (b) Tapa ubicada sobre el recipiente, (c) Montaje final.

7.6 PREPARACIÓN

El procedimiento de mezclado se describe a continuación:

1. Los moldes a utilizar se calientan previamente en un horno a 140°C.
2. Se agrega la arena al recipiente y se instala la base de madera.
3. Se conecta la resistencia y se enciende el motor, la arena se mezcla homogenizando la temperatura de ella.
4. Una vez la arena alcance la temperatura de 140°C se desmonta el motor y se agrega el azufre junto con el aceite (previamente homogenizados); en el caso de la carga se homogeniza previamente con la arena.
5. Se instala nuevamente la base de madera sobre recipiente.
6. Se enciende el motor nuevamente para homogenizar la mezcla.
7. El tiempo de mezclado utilizado es 15 minutos.
8. Una vez finalizado el tiempo se detiene el motor y se retira la base sin desconectar la resistencia.
9. La mezcla del recipiente se vierte sobre el molde previamente calentado (evitando el choque térmico).

En la Figura 28 se observan las atapas y el procedimiento de preparación y el vaciado de la mezcla en la mezcladora y en el molde previamente calentado.



Figura 28. (a) Calentamiento del molde, (b) vaciado de la mezcla, (c) mortero enfriando a Temperatura Ambiente.

Una vez realizado el vaciado en el molde se dejó enfriar a temperatura ambiente por 24 horas, para luego desmoldar y llevar las muestras para someterlas a ensayos de compresión o flexión (éste último corresponde a la Figura 28), teniendo en cuenta que se debe calentar tanto el molde como los utensilios que se utilizan para vaciar y para compactar.

Se observa en la Figura 299 (a) un molde que tiene una temperatura menor a la temperatura del fundido esto hace que cuando se vacíe la primera parte de la mezcla el azufre al tener contacto con las paredes del molde que están frías solidifica inmediatamente no dejando tiempo para poder hacer la compactación, lo cual esto hace que haya un enfriamiento brusco ocasionado que el azufre no ligue bien las partículas de arena quedando arenoso los morteros.

En la Figura 299 (b) el molde se ha calentado previamente en una estufa eléctrica por poco tiempo para evitar que los moldes sufran alguna dilatación por el calor y se dañen, permitiendo una temperatura homogénea al recibir la mezcla quedara un tiempo prudente para hacer una buena compactación y de esta manera evitar un choque térmico observándose en la superficie homogeneidad y buena adherencia de los granos de arena con el fundido del azufre.

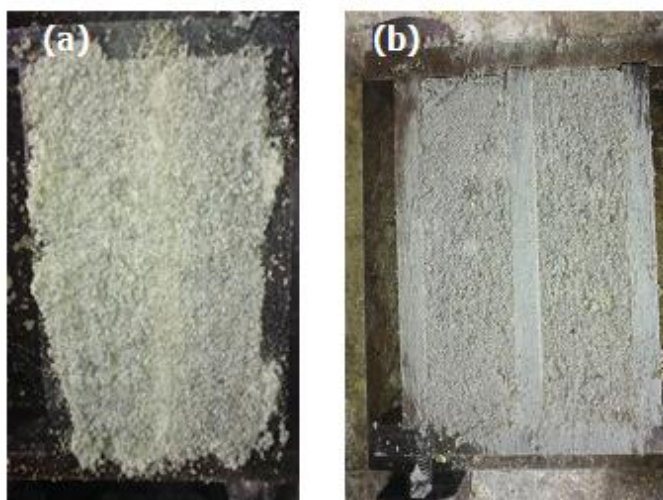


Figura 29. (a) Molde calentado a 80°C, (b) Molde calentado a 140°C

7.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

Esta técnica se utilizó para comparar el azufre puro con el ripio de azufre y se observó la morfología de las mismas.

7.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Este ensayo se utilizó para obtener de manera cualitativa las fases cristalinas en una muestra, tanto orgánicas como inorgánicas. Debido a que los cristales poseen una estructura regular y periódica capaces de difractar una radiación que tengan una radiación similar a la separación interatómica aproximadamente $1\text{\AA}$, como por ejemplo, los rayos X, cuando éstos atraviesan una muestra cristaliza, los átomos o iones actúan como fuentes secundarias y dispersan los rayos.

Cada sólido cristalino posee su propio patrón característico de rayos X los cuales son usados como huella digital para su identificación.

Un patrón de rayos X es un conjunto de líneas o picos, cada uno de diferente intensidad y posición, ésta última puede ser la medida de espaciado entre los planos o ángulo de incidencia, si no se presenta este conjunto de líneas o picos definidos, la muestra presenta una estructura amorfa.

7.9 GRANULOMETRÍA

Se realizó un estudio granulométrico a la arena siguiendo los parámetros de la norma **NTC 77** el cual consiste en pasar la arena por un sistema de mallas para conocer su tamaño. Comenzando con una serie de tamices de mayor diámetro a uno de menor diámetro. Los resultados del análisis granulométrico se muestran en la Tabla 15 y en la Figura 37 se observa la curva granulométrica de la arena.

7.10 ENSAYO A LA COMPRESIÓN

Ambos tipos de morteros fueron sometidos a las pruebas de compresión, cada uno bajos sus normas correspondientes. La finalidad de esta prueba es comparar las resistencias entre el MCP y los MS con las dosificaciones evaluadas.

Pasadas 24 horas los morteros fueron sometidos a ensayos de compresión, éstos se realizaron en la prensa hidráulica (Ele International de 1000 KN de capacidad, Figura 30) para medir la resistencia a la compresión.



Figura 30. Prensa Hidráulica para ensayo de compresión

7.11 ENSAYO DE FLEXIÓN

Se realizaron muestras de cemento Portland a 7 y 28 días de curado con el fin de hacer el comparativo con morteros de azufre a 24 horas después del vaciado. Los ensayos fueron realiza en la máquina para ensayos físicos universal (ver Figura 31), la distancia entre apoyos fue de 12 cm.

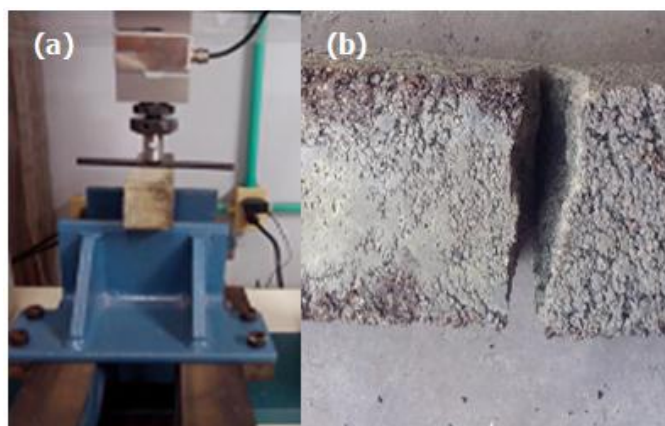


Figura 31. (a) Ensayo de resistencia a Flexión a 3 puntos en MS, (b) Muestra destruida

8. RESULTADOS Y ANALISIS

8.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS.

Difracción de Rayos X (DRX)

La caracterización mineralógica del ripio de azufre que fue utilizado en este trabajo se llevó a cabo por medio de Difracción de Rayos-X (DRX). El difractograma de Rayos-X se observa en la **Figura 32**. Donde muestra un pico con mayor intensidad correspondiente a un ángulo ($2\theta = 26,85$, $d=3,85 \text{ \AA}$), lo cual confirma la presencia de azufre de manera cualitativa, también se observa cristobalita con un pico menor con intensidad ($2\theta = 25,18$, $d=4,11 \text{ \AA}$), se notó la presencia de tridimita y pyrita, la presencia de estos minerales es debido a que se encuentran en una región volcánica.

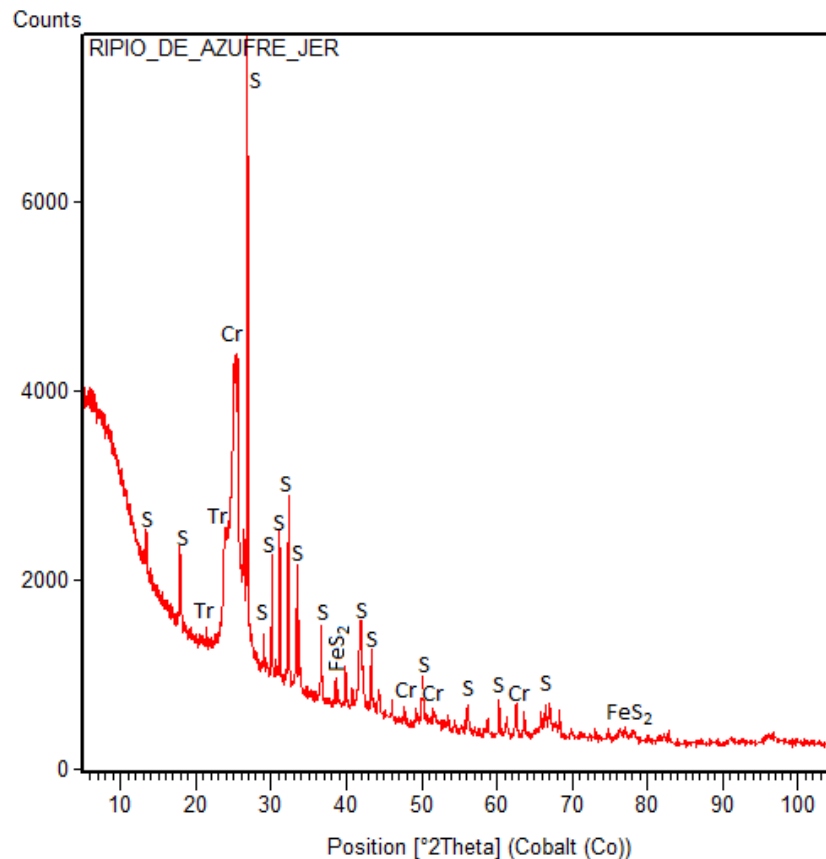


Figura 32. Difracción de Rayos X del Ripio de Azufre.

Microscopía electrónica de Barrido (MEB) para el azufre puro y el ripio de azufre.

Se procedió a realizar una microscopía electrónica de barrido a las muestras de azufre puro para conocer su morfología y compararlas con el ripio de azufre.

En la Figura 34 se puede observar la forma del azufre puro, se observa que tiene una forma esférica con los granos dispersos.

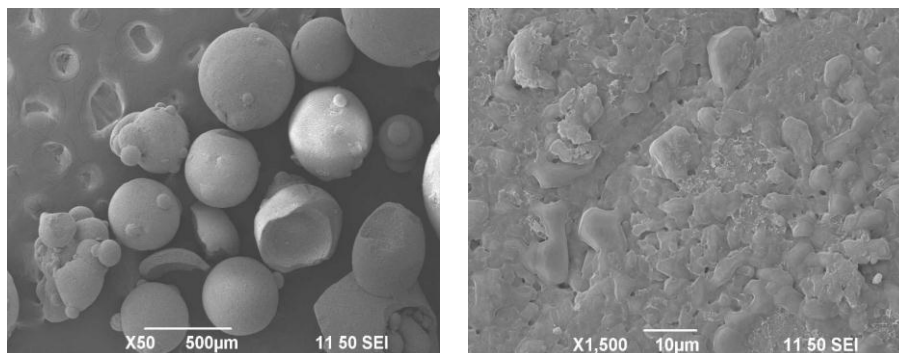


Figura 33. MEB para el azufre puro.

En la Figura 34 se observa una morfología diferente a la del azufre puro, con lo cual se puede inferir que casi no hay alto contenido de azufre, ya que se observa una forma de partícula irregular que posiblemente puede darse debido a que es el material que ha quedado después del proceso de extracción del azufre.

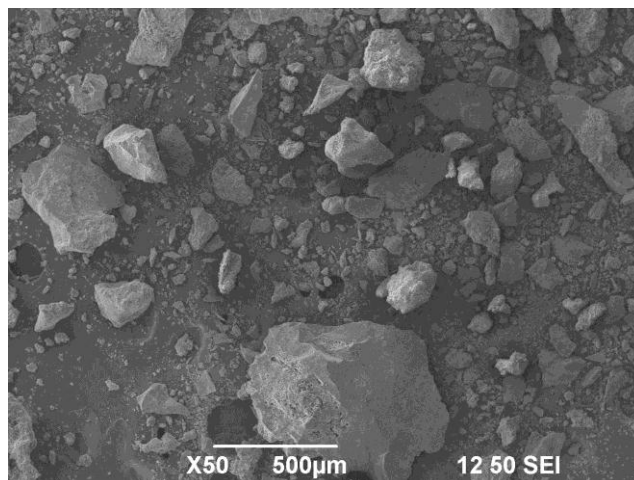


Figura 34. MEB para el ripio de azufre

El ripio evaluado muestra la presencia de azufre, sin embargo en el EDS se puede ver que hay granos que tiene un alto contenido de azufre como lo muestra el spectrum 4 y el 7, en cambio el spectrum 1 muestra muy poco y en el 2 no hay presencia de azufre lo cual puede indicar que el azufre presente no está presente en todo el ripio sino que se encuentra rodeando los bordes de grano.

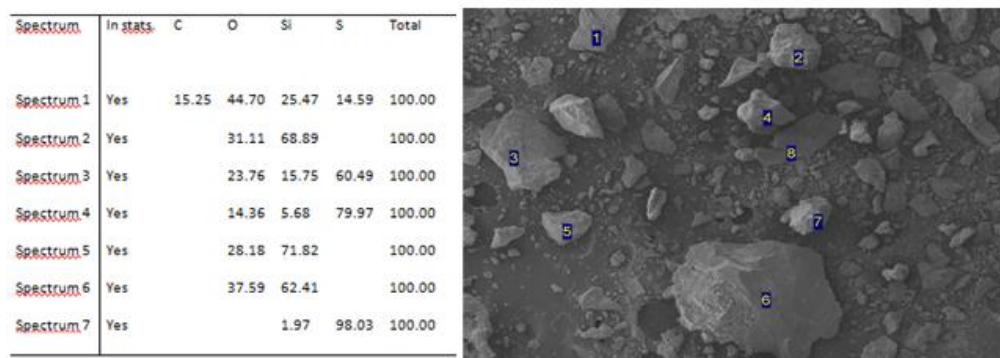


Figura 35. EDS para el ripio de azufre

Tabla 12. Análisis Químico del ripio de azufre, Fuente. Ing. Diana Burgos, Universidad del Valle

MUESTAS	RESULTADO Azufre como S, en % (m/m)	METODO
Bajo Tenor 1 (Frente: Pata; Localización: N.P.1-S-E)	17,68 CV= 0,86 n=2)	NTC 431
Bajo Tenor 2 (Frente: Pata; Localización: N.P.1-S-E)	30,30 CV= 1,29 n=3)	NTC 431
Bajo Tenor (Frente: Pata; Localización: N.P.S-E Der)	6,48 CV= 1,31 n=2)	NTC 431
Ripio Total (mineral procesado)	17,68 CV= 32,34 n=3)	NTC 431

La tabla 12 muestra el análisis químico realizado a la toba volcánica de donde es extraído el azufre puro y el ripio, este resultado refleja un contenido de azufre del 32,19%, con lo cual se puede explicar porque en la Figura 34 no se ve una morfología de las partículas redondas, Con esto se llega a la conclusión que el ripio de azufre no sirve para hacer morteros de azufre donde se exige que el contenido de azufre debe ser alto para que sirva como material aglutinante, por ende es descartado para este fin.

8.2 ENSAYO DE LA MESA DE FLUJO

La determinación de la relación agua/cemento se realizó por medio de este ensayo, partiendo de la relación 1:2, en la Tabla 13 se presentan los diámetros obtenidos con la norma, utilizando una relación Agua/Cemento igual a 0.52.

Tabla 13. Diámetros de la mesa de flujo.

Medidas	1	2	3	4	Total
Φ (cm)	27	26	26	25	104

8.3 CONTENIDO DE MATERIA ORGÁNICA Y ENSAYO DE HUMEDAD

Para evaluar el contenido de impurezas de la arena se realizó el ensayo de materia orgánica siguiendo la norma **NTC 127**. En la Figura 36 se observa que el resultado obtenido corresponde al valor No.2 indicando que la arena posee un bajo contenido de arcilla y puede ser usada para la elaboración de morteros.



Figura 36. Ensayo de Materia orgánica para la arena

La Tabla 14 muestra los resultados obtenidos de la caracterización de la arena

Tabla 14. Características físicas de la arena.

Ensayo	Norma	Resultado
Densidad Aparente	NTC 237	2,59 (x103) Kg/m ³
Densidad aparente base saturada	NTC 237	2,64 (x103) Kg/m ³
Densidad Nominal	NTC 237	2,71 (x103) Kg/m ³
Absorción	NTC 237	1,65%

El porcentaje de absorción de humedad de la arena es bajo (ver tabla) y permite la fabricación de los morteros de cemento Portland sin necesidad de realizar correcciones finales en la dosificación del mismo. Para la fabricación de los morteros de azufre la arena es calentada a 160 °C por una hora lo cual elimina el contenido de agua de la arena permitiendo la correcta mezcla de los componentes.

8.4 GRANULOMETRÍA

Los resultados del análisis granulométrico se observan en la **iError! No se encuentra el origen de la referencia.5** y la curva granulométrica se presenta en la Figura 377.

Tabla 15. Granulometría de la Arena

Tamiz	Diámetro (mm)	Peso Retenido (gr)	% Retenido	% Retenido Acumulado	Pasa %
4	4,75	0,00	0,0	0,0	100,0
8	2,36	0,00	0,0	0,0	100,0
16	1,18	114,70	23,3	23,3	76,7
30	0,6	112,20	22,8	46,2	53,8
50	0,3	194,30	39,5	85,7	14,3
100	0,15	66,50	13,5	99,2	0,8
Fondo	0	3,70	0,8	100,0	0,0
Total		491,40	100,00		

Como se puede observar en la Figura 37 se muestra la curva granulométrica realizada al agregado fino utilizado para la elaboración de los morteros de azufre, es una arena de partículas redondas de tamaño mediano que pasa malla 8.

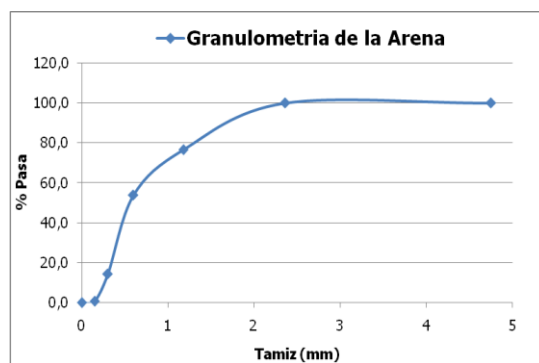


Figura 37. Curva granulométrica de la arena

La forma de partícula de la arena permite la elaboración de morteros de cemento Portland, puesto que las mezclas realizadas no son tan fluidas, sin embargo se puede trabajar con ella.

8.5 ENSAYOS MECÁNICOS

Los datos reportados para los ensayos de compresión y flexión, corresponden al promedio de 3 pruebas.

8.5.1 Ensayo de Compresión de Morteros de Cemento Portland

Los resultados de los ensayos de compresión para el Mortero de Cemento Portland (MCP) a 3, 7, 28 días se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16. Resultados de Resistencia a Compresión de los morteros de Cemento Portland

Edad	Probeta			Promedio (MPa)
	1	2	3	
3 días	16,58	15,98	14,92	15,83
7 días	24,25	21,64	23,29	23,06
28 días	28,16	29,22	-	28,69

De los resultados mostrados en la Tabla 16, se observa el aumento de resistencia a medida que aumenta el tiempo de curado. Tal como se observa en la Figura 38, la menor resistencia se obtiene en los morteros evaluados a 3 días de curado, mientras que la resistencia máxima a compresión se obtiene a una edad de curado de 28 días, este fenómeno se atribuye a la reacción de hidratación producida en el mismo, de no ser así el secado hubiese sido prematuro cuyas consecuencias son:

- La reacción química del agua y del cemento se completa, de modo que el mortero adquiere las propiedades que su composición permite.
- No se produce una contracción precoz, que genera la formación de fisuras.



Figura 38. Comportamiento de la resistencia a la compresión de MCP

8.5.2 Ensayos de compresión en morteros de azufre

El azufre con el que se realizara todo el trabajo de investigación es un azufre que tiene una pureza del 99,9%, que es el ideal para la utilización en la industria de construcción para realizar morteros y concretos con azufre.

Se procedió a realizar los ensayos de compresión. Inicialmente se fabricaron los Morteros de Azufre (MS) evaluando cual granulometría de la arena era óptima para realizar las adiciones, se obtuvieron resultados presentados en la Tabla 17 con la cual se concluye que la mejor dosificación o MS Patrón es la relación Azufre/Arena de 30/70 utilizando arena de tamiz No. 8.

Aquí se puede observar que un contenido menor al 30% de azufre da una baja resistencia mecánica debido a que no hay suficiente material para aglutinar la arena, observándose en los morteros las partículas sueltas en la superficie.

Tabla 17. Resistencia a la Compresión MS, con diferentes granulometrías de arena

MORTEROS DE AZUFRE					
Tamiz	Dosificación	1	2	3	Promedio (MPa)
tamiz No.4	30/70	14	10,88	14,84	14,42
	20/80	7,48	7,87	7,95	7,77
tamiz No.8	30/70	26,37	16,38	28,06	27,22
	30/70	16,62	16,05	14,86	15,84
tamiz No.16	40/60	26,51	19,27	26,69	26,6
	50/50	23,51	33,43	22,54	23,02

8.5.3 Morteros de Azufre con aditivos y/o Cargas

En esta investigación se evaluaron diferentes aceites y Cargas con el fin de observar una posible reacción químicamente con el azufre y así modificar el proceso de cristalización, de esta manera se obtendría un tamaño de grano más pequeño, debido a que el crecimiento de los granos es más difícil por el aumento de la viscosidad evitándose las agujas típicas de la solidificación como se observó en la Figura 399 correspondiente al azufre puro, éste no pudo ser sometido a pruebas de compresión debido a su fragilidad.

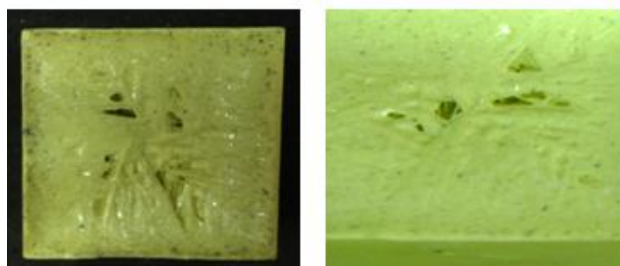


Figura 39. Morteros de azufre 100%, a las 24 horas de solidificar.

Los aceites que se utilizaron poseen una temperatura de humo máxima superior a 140°C, a la cual se le adiciona al azufre cuando este se encuentra totalmente fundido y se mezcla por espacio de 20 a 30 minutos. Esta temperatura de humo es la temperatura máxima que soporta los diferentes aceites antes de que comience a degradarse y se pueden observar en la Tabla 17.

Tabla 17. Temperatura máxima de modificadores.

SUSTANCIA	Temp. Max. (°C)
Aceite Vegetal (Girasol)	170
Estireno	373 (T _c)
Aceite de Higuera	287
Aceite Dieléctrico	--

En la Figura 40 se observan los morteros de azufre a las 24 horas después de su proceso de solidificación, se adicionaron 2% y 5% (porcentaje en peso) de diferentes tipos de aceites, con el fin de observar una posible reacción con el azufre y de esta manera impedir que su proceso de cristalización sea tan rápido.



Figura 40. Morteros de azufre con 2% y 5% de aceite vegetal

Una vez terminada esta primera parte del mezclado, se llevó a la segunda mezcladora donde se tiene la arena a 140°C y se hace el vaciado, para después hacer una mezcla manual y de esa manera garantizar que todas las partículas de arena quedan completamente mojadas por el azufre líquido, y posteriormente se tapa la mezcladora y se pone en funcionamiento por espacio de 20 a 30 minutos, tiempo que permite una mezcla homogénea a una temperatura de 140°C.

El molde fue calentado en un horno a la temperatura establecida para evitar un choque térmico que haría que la mezcla enfrié rápidamente y esto conlleva a la contracción del mortero, a fisuras además de una apariencia visual poco estética ya que se ven los granos sueltos.

8.5.3.1 Ensayos de compresión de MS con aceites

Se realizaron Ensayos de Resistencia a la Compresión con los diferentes tipos de morteros con aceites y cargas, para observar el comportamiento de la resistencia entre los diferentes porcentajes tanto de aceites como de cargas y el mortero patrón. Los resultados se muestran en el anexo 1.

Como se puede observar en la Figura 41, la Resistencia a la compresión del MS Patrón es de 27,22 MPa, con adición de 2% de aceite de higuera, se logra una resistencia de 24,84 MPa, siendo esta la resistencia que más se acerca a la muestra patrón, mientras que la resistencia más baja se obtiene con 5% de aceite dieléctrico. Las muestras con un porcentaje de 2% de aceites, generan unas resistencias un poco más altas que aquellas muestras con adición de 5% de aceites, este comportamiento podría explicarse desde la fase de preparación de las muestras, pues en el momento del vaciado se observó que el aceite migra por los bordes de las paredes del molde, arrastrando consigo gran parte del azufre ocasionando un contenido insuficiente de azufre para aglutinar las partículas, por ende la resistencia se puede ver afectada negativamente.

Se puede concluir que ninguno de los aceites utilizados como modificadores, supera la resistencia máxima obtenida en el MS Patrón, aunque se aproxima a su valor.

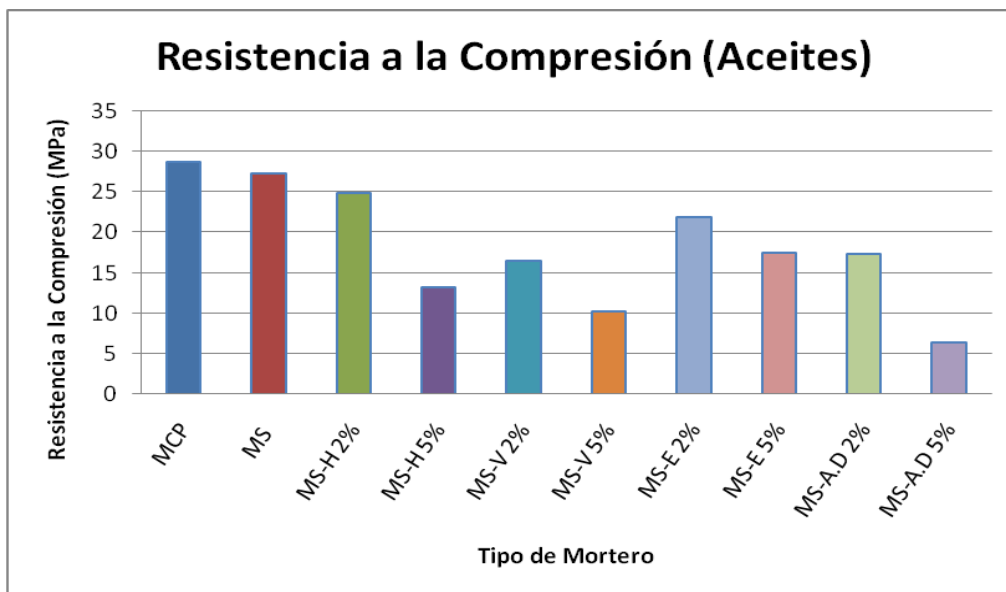


Figura 41. Comportamiento de la resistencia a la compresión de MS con aditivos (aceite).

8.5.3.2 Ensayos de compresión de MS con Cargas

De los ensayos realizados se observa un aumento en la resistencia de algunas muestras comparada con el mortero de azufre sin adición. Se puede observar en la Figura 4242 que al adicionar 15% de Humo de Sílice (HS) se obtuvo valores de 42 MPa, que es una resistencia alta comparada con el motero sin adiciones, esto puede deberse a que el humo de sílice tiene mayor partículas por unidad de área ya que es un material de una alta finura lo cual ayuda a la reología de la mezcla, pero el inconveniente de éste es el precio elevado del Humo de Sílice.

Puede observarse que los morteros con 5% de carbonato de calcio, presenta una resistencia promedio de 29,5 MPa y con 5% de humo de sílice presenta resistencias de 29,7 MPa, éstas son similares, con el cual se puede concluir que se puede reemplazar un 5% de azufre por CaCO_3 y la resistencia seria casi la misma al mortero patrón.

La adición del caolín no mejora la resistencia a la compresión por tanto el actúa como relleno solamente, sin embargo el aumento del contenido de carbonato de calcio disminuye la resistencia a la compresión como se puede ver en la Figura 42.

De igual forma la adición de las cargas ayuda al mezclado por que mejora la reología de la mezcla permitiendo obtener una mezcla más homogénea.

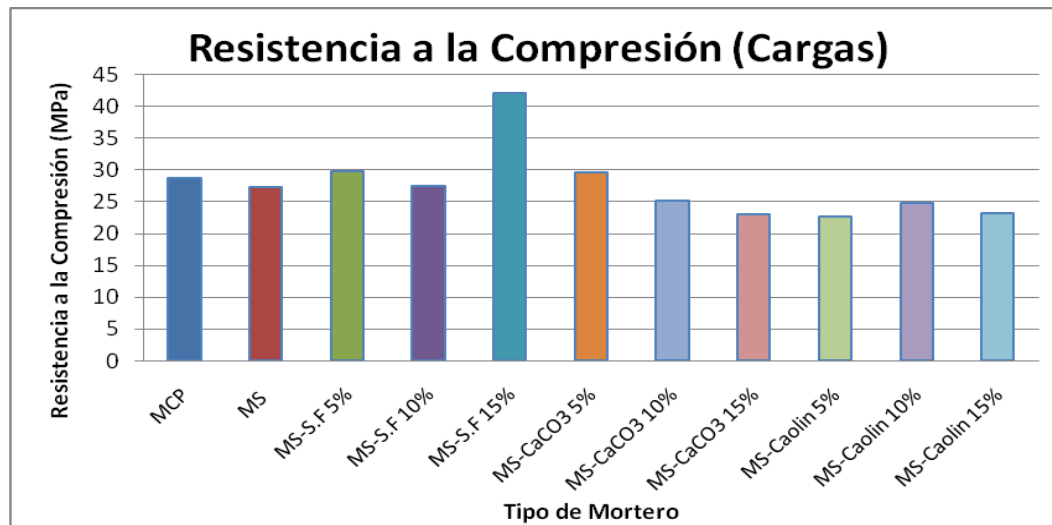


Figura 42. Comportamiento de la resistencia a la compresión de MS con Cargas.

8.5.3.3 Ensayos de Flexión de MS con aceites

Los resultados de los ensayos a flexión para morteros de azufre, están consignados en el anexo 2.

La Figura 43 muestra que la resistencia a flexión con los diferentes tipos de aceite da como resultado una resistencia baja comparado con la resistencia del mortero de azufre sin aceite, podría explicarse de la misma forma que para el caso anterior en compresión, donde parte del azufre necesario para aglutinar las partículas se sale por los bordes del molde quedando menor cantidad de azufre en la mezcla, los morteros al enfriarse quedan con un aspecto arenoso como si estuvieran sueltos los granos, dando como resultado muy bajas resistencias.

En este caso el molde tiene una área mayor y por ende la cantidad de aceite que emigra al exterior es mayor llevándose consigo gran cantidad de azufre. De igual forma al comparar el mortero de cemento Portland a 28 días con un mortero de azufre a las 24 horas, este presentó prácticamente la misma resistencia a flexión.



Figura 43. Morteros de Azufre para ensayos de Flexión.

Los resultados del ensayo a flexión mostrados en la Figura 44. Comportamiento de la resistencia a la Flexión de MS con aditivos (aceite).

8.5.3.4

8.5.3.5 Ensayos de Flexión de MS con Cargas

Donde puede observarse que el mortero con un porcentaje del 2% de aceite dieléctrico presentan el mejor comportamiento sin superar al mortero de azufre sin carga, sin embargo estas resistencias a flexión no fueron buenas y mostraron una tendencia donde a mayor contenido de aceite la resistencia mecánica en menor, con lo cual debe descartarse utilizar aceites como modificante del azufre ya que no se obtuvieron resultados.

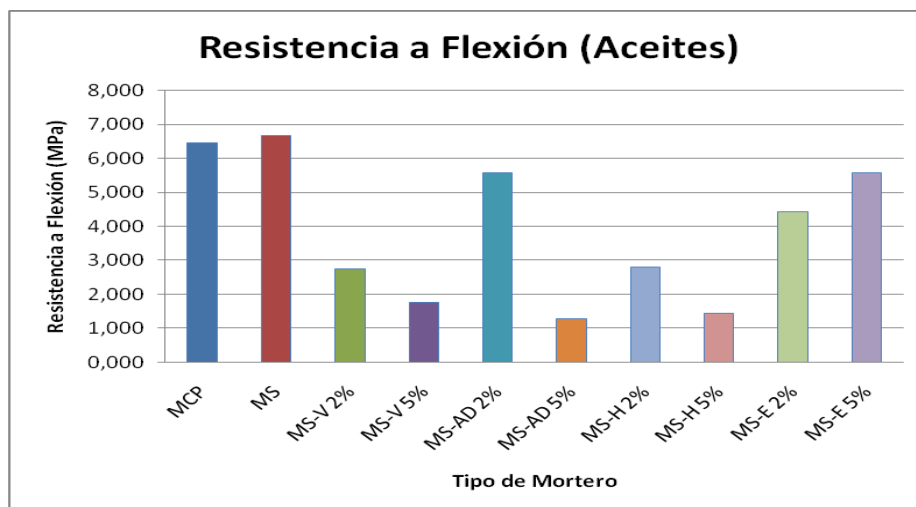


Figura 44. Comportamiento de la resistencia a la Flexión de MS con aditivos (aceite).

8.5.3.6 Ensayos de Flexión de MS con Cargas

Los resultados de los ensayos de resistencia a flexión con diferentes porcentajes de cargas se muestran en la Figura 455 donde se observa que todas las cargas mejoran la resistencia a flexión.

Los morteros con un porcentaje del 15% de carbonato de calcio tienen una resistencia de 7,46 MPa, siendo esta una resistencia que supera la del mortero patrón que es de 6,4 MPa, superando también al mortero de cemento Portland. También se puede observar que la carga que presenta un mejor comportamiento en cuanto a resistencia a flexión es el caolín que con un porcentaje en peso del 10% y el 15% logra alcanzar mejores resistencias comparadas con la muestra de mortero patrón, caso contrario al utilizarlo a compresión donde se vio un detrimento en la resistencia, esto puede ser explicado conociendo la naturaleza del caolín que por ser de la familia de las arcillas tiene la propiedad de ser plástica.

En cuanto a las muestras de humo de sílice que en los ensayos realizados a compresión mostraron una resistencia alta superando en gran medida a los morteros patrón, para el caso de flexión no se ve el mismo comportamiento ya que los ensayos realizados muestran unas resistencias bajas, sin superar a los morteros de azufre sin adiciones. Además de sus bajas resistencias, también su alto costo hace descartable al humo de sílice para este estudio.

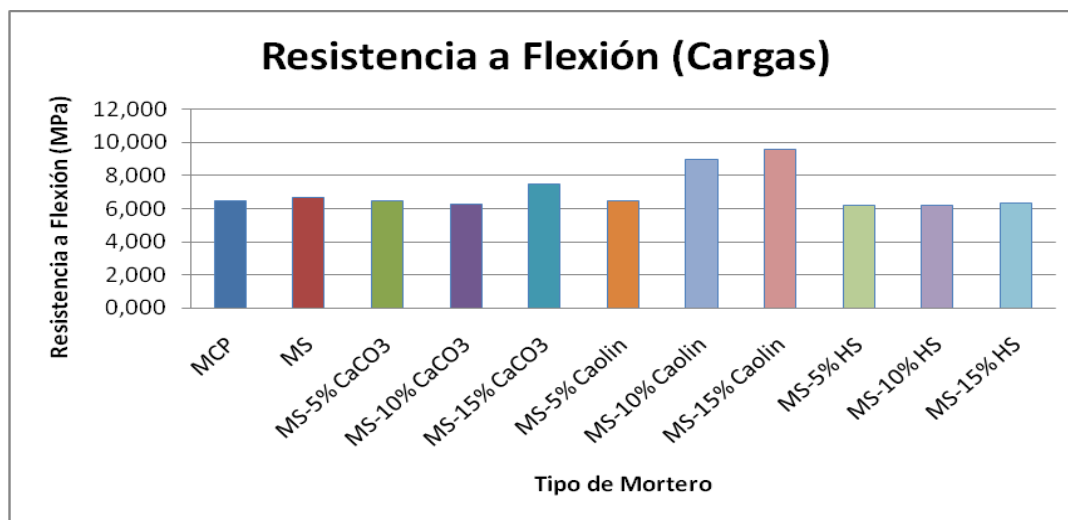


Figura 45. Comportamiento de la resistencia a la Flexión de MS con adiciones.

9 CONCLUSIONES

La adición de aceites buscando reemplazar la resina polimérica DCPD no dio buenos resultados con lo cual se puede concluir que entre el azufre y el aceite, no hay ninguna reacción química la cual logre formar algún tipo de polisulfuros que permita mantener la estructura monoclinica.

El ripio de azufre no es viable en la fabricación de morteros, dado que contiene solo 32% de azufre.

El parámetro más importante para la fabricación de morteros es el control de temperatura

La adición de cargas mejora significativamente la manejabilidad de la mezcla.

La adición de 15% de humo de sílice al mortero de azufre incrementó significativamente, en cerca del 50%, la resistencia a la compresión.

La adición de caolín disminuye la resistencia a compresión, sin embargo para las muestras sometidas a flexión presenta los mejores resultados comparadas con las otras cargas y con el mortero patrón.

10. BIBLIOGRAFÍA

- Al-Tayyib, A.J. et al., 1987. SULPHUR CONCRETE RESEARCH ACTIVITIES IN SAUDI ARABIA.
- Arteaga C, J. & Duran F., H., Contaminación atmosférica en Chile: Antecedentes y políticas para su control. Available at: <http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:http://web.usach.cl/ima/cap9.htm>.
- Bacon, R. & Davis, H., 1921. Recent advances in the American sulfur industry. *Chem Metallurgical Eng* 24, pp.65–72.
- Civil, C., 2012. Concrete Curing. Available at: <http://www.theconstructioncivil.com/2009/09/concrete-curing>.
- Dale, J.M. & Lugwig, A.C., 1968. Advanced Studies of the Sulfur-Aggregate Mixture as a Structural Material. *Southwest Res. Inst. Tech. Rep. AFWL-TR-68-21*, p.69.
- Dale, J.M. & Lugwig, A.C., 1966. Feasibility Study for Using Sulfur-Aggregate Mixture as Structural Material. *Southwest Res. Inst. Tech. Rep. AFWL-TR-66-57*, p.40.
- Duecker, W.W., 1934. Admixtures Improve Properties of Sulfur Cements. *Chem. and Metall. Eng.*, 41(11), pp.583–586.
- Ekblad, J., Hellers, B.G. & Thylén, L., 1993. Sulphur concrete in products for agriculture. *Materials and Structures*, 26(6), pp.340–347. Available at: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/BF02472959>.
- Gutierrez, E., 1985. *QUIMICA*, Available at: <http://books.google.com.co/books?id=6h32OtElkAsC&pg=PA145&dq=azufre+monoclinica&hl=es&sa=X&ei=wHGrUa3aMdPL0gGap4HoBQ&ved=0CC8Q6AEwAA#v=onepage&q=azufre+monoclinica&f=false>.
- ICIS, 2013. ICIS PentaSul. Available at: <http://www.icis.com/staticpages/sulfurico.htm>.
- Kobbe, W.H., 1924. New Use for Sulfur in Industry. *Ind. and Eng. Chem.*, 16(10), pp.1026–1028.
- Ley1205, 2008. Ley 1205 de 2008. Available at: http://www.secretariassenado.gov.co/senado/basedoc/ley/2008/ley_1205_2008.html.
- López, F.A. et al., 2009. STABILIZATION OF MERCURY BY SULPHUR CONCRETE: STUDY OF THE DURABILITY OF THE MATERIALS OBTAINED. *Conference on*

- Advances in Materials Recycling and Eco – Energy*, (November 2009), pp.12–13.
- McBee, W.C., 1985. SULPHURE CONSTRUCTION MATERIALS. , p.36.
- Mohamed, A.-M.O. & El Gamal, M., 2007a. Sulfur based hazardous waste solidification. *Environmental Geology*, 53(1), pp.159–175. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s00254-006-0631-4> [Accessed March 27, 2013].
- Mohamed, A.-M.O. & El Gamal, M., 2007b. Sulfur based hazardous waste solidification. *Environmental Geology*, 53(1), pp.159–175. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/s00254-006-0631-4> [Accessed March 27, 2013].
- Mohamed, A.-M.O. & El Gamal, M., 2010. *Sulfur Concrete for the Construction Industry: A Sustainable Development Approach*, Available at: <http://books.google.com.co/books?id=OYecyRmnTEkC&pg=PA152&lpg=PA152&dq=sulfur+mortar+concrete&source=bl&ots=ELkkEqRPWH&sig=Yk8e-Nw9XIPKhVUCdh530ZLH4EM&hl=es&sa=X&ei=8qBXUdmvF4XU9ATC74GQCg&ved=0CHoQ6AEwCA#v=onepage&q=sulfur mortar concrete&f=true>.
- Mohamed, A.-M.O. & El Gamal, M.M., 2011. Solidification of cement kiln dust using sulfur binder. *Journal of hazardous materials*, 192(2), pp.576–84. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21715092> [Accessed March 27, 2013].
- Monografias, 2013. Agregados. Available at: <http://www.monografias.com/trabajos55/agregados/agregados2.shtml>.
- Peruano, 2006. Normas Legales, Ley 28694. *Peruano*, p.315182. Available at: <http://intranet2.minem.gob.pe/web/archivos/dgh/legislacion/ley28694.pdf>.
- U.A.N.L., 1975. *II Simposio Internacional Sobre Tecnologia del Concreto MEMORIAS*,
- UNALMED, Higuierilla. Available at: <http://www.unalmed.edu.co/~crsequed/HIGUERILLA.htm>.
- Vlahovic, M.M. et al., 2011. Durability of sulfur concrete in various aggressive environments. *Construction and Building Materials*, 25(10), pp.3926–3934. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061811001644> [Accessed March 4, 2013].
- Vlahović, M.M. et al., 2011. *Use of image analysis for durability testing of sulfur concrete and Portland cement concrete*, Elsevier Ltd. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306911005929> [Accessed March 27, 2013].
- <http://www.revistalabarra.com.co/ediciones/ediciones-2010/Edicion-38/aceites-y-grasas-19/punto-de-humo-del-aceite.htm>

11. ANEXOS

Anexo A. Resistencia a la compresión de MS con aceites y Cargas.

Tipo Mortero	Adición	Resistencia a la Compresión			
		1	2	3	Promedio (MPa)
MS	0%	26,37	16,38	28,06	27,22
MS-H	2%	25,8	23,8	24,92	24,84
	5%	14,16	11,49	12,34	13,25
MS-V	2%	15,84	15,88	17,78	16,5
	5%	10,42	9,99	8,28	10,2
MS-E	2%	22,98	20,96	21,5	21,81
	5%	18,22	17,31	16,92	17,48
MS-AD	2%	4,74	0	7,91	6,33
	5%	12,42	16,31	18,2	17,26
MS-HS	5%	29,85	33,34	25,95	29,72
	10%	26,61	28,48	25,78	27,54
	15%	43,82	40,21	32,33	42,01
MS-CaCO₃	5%	29,47	28,29	30,79	29,52
	10%	24,53	26,66	24,33	25,17
	15%	22,43	27,63	19,05	23,04
MS-Caolín	5%	22,87	17,89	27,16	22,64
	10%	25,85	23,75	24,61	24,74
	15%	23,63	21,1	25,1	23,28

Nota: MS: Mortero de azufre, H: Higuera, V: Aceite Vegetal, E: Estireno, AD: Aceite dieléctrico, HS: Humo de Sílice, CaCO₃: Carbonato de Calcio

Anexo B. Resistencia a la Flexión de MS con aceites y Cargas

Tipo Mortero	(%) Adición	Resistencia a la Flexión			
		1	2	3	Promedio
MCP 7D	0%	6,267	6,745	6,075	6,362
MCP 28D	0%	6,281	6,202	6,909	6,464
MS	0%	7,740	5,920	6,377	6,679
MS-V	2%	2,869	2,742	2,639	2,75
	5%	2,025	1,448	1,852	1,775
MS-AD	2%	4,912	5,479	6,377	5,196
	5%	0,619	1,631	1,608	1,286
MS-H	2%	2,887	2,953	2,531	2,791
	5%	1,453	1,58	1,275	1,436
MS-E	2%	4,158	4,683	4,467	4,436
	5%	5,541	5,361	5,857	5,586
MS-HS	5%	5,355	6,898	6,349	6,201
	10%	6,417	6,084	6,07	6,191
	15%	5,883	6,337	6,708	6,309
MS-CaCO₃	5%	5,92	7,211	6,206	6,446
	10%	5,883	6,248	6,614	6,248
	15%	6,863	8,078	7,448	7,463
MS-Caolín	5%	6,173	7,2	6,068	6,48
	10%	8,336	9,551	9,09	8,993
	15%	10,451	10,17	8,089	9,57

Nota: MS: Mortero de azufre, H: Higuera, E: Estireno, A.D: Aceite dieléctrico, H-S: Humo de Sílice, CaCO₃: Carbonato de Calcio