

**EL AZUFRE COMO MATERIAL DE CONSTRUCCION
REVISION DEL PROBLEMA**

Adriana GRASSI, Sergio MIRANDA
Facultad de Ingeniería, Universidad de Los Andes
Mérida, Venezuela

RESUMEN

La producción nacional de azufre se va a incrementar a medida que se avanza la extracción de crudos pesados de la Faja Bituminosa del Orinoco. Los excedentes no podrán ser absorbidos por la industria química, ni tendrán cabida en los mercados Internacionales. Se hace necesaria la búsqueda de nuevas fuentes de consumo.

A pesar de que el azufre puro presenta un poder aglomerante poco estable, se ha estudiado su empleo en la industria de la construcción. Las propiedades mecánicas están relacionadas con las formas alotrópicas en que se presentan; ellas pueden ser mejoradas mediante el uso de plastificantes que estabilizan el azufre monoclinico, inestable a temperatura ambiente.

En este trabajo se plantean aspectos sobre las propiedades del azufre puro, la influencia de aditivos, las propiedades de mezclas azufre-aditivos-material de relleno, la resistencia a la corrosión, posibles usos de estos materiales.

El interés no sólo se orienta a producir materiales competitivos con los tradicionales sino a desarrollar materiales altamente resistentes a los medios ácidos y salinos que reemplacen al concreto en base a cemento Portland.

ABSTRACT

Sulphur as a construction material. Review of the problem. As the extraction of heavy crudes from Orinoco's Bituminous Belt advances, the national production of sulphur will continue to increase. The sulphur surplus will not be absorbed by the chemical industry nor will have place in the international markets. It is imperative to seek for new applications.

Eventhough pure sulphur's binding power is unstable, research studies have been undertaken in order to evaluate its potential as a construction material. The mechanical properties of sulphur are closely related to its allotropic forms and can be improved by using additives which stabilize monoclinic sulphur, unstable at ordinary temperatures.

This paper discusses the properties of pure sulphur, the influence of additives, the properties of mortars made of sulphur-additives-filling materials, corrosion resistance, potential uses of these materials.

It is of common interest not only to produce materials which can cope with the traditional ones, but also to develop materials highly resistant to acid salt corrosion to replace portland cement concrete.

INTRODUCCION

El abastecimiento de azufre a nivel mundial excedió la demanda hacia el año 1980. En 1972, el Bureau of Mines (1) pronosticó que para el año 2000, en Estado Unidos, el excedente sería de 15 a 20 millones de toneladas anuales. A nivel nacional, los crudos pesados de la Faja Bituminosa del Orinoco contienen altos porcentajes de azufre. De acuerdo a los planes de desarrollo de la industria petrolera, la desulfuración conducirá a una producción que supere en mucho al consumo.

La industria química es incapaz de absorber los grandes excedentes y se hace imperiosa la búsqueda de nuevas fuentes de consumo. El uso exitoso del azufre como material de construcción puede aliviar en parte las dificultades de almacenamiento de los excedentes.

La idea de usar el azufre como aglomerante se remonta a 1859(2). En 1924, Kobbe(3) propuso el empleo de azufre en revestimientos de concreto en: fundaciones, diques, tuberías de desagüe, estanques; ensayó agregar: plastificantes, fibras naturales, relleno fino, colorantes. Algunos de los plastificantes probados que aún se usan son dicitropentadieno, monómeros del estireno, polisulfuros aromáticos y alifáticos.

Entre 1920 y 1960, la investigación desarrollada en este campo es escasa, debido principalmente al alto precio del azufre proveniente de los yacimientos volcánicos y de la extracción mediante el proceso Frasch.

A partir de 1980, el Instituto del Azufre(4)(5), orientó y fomentó la investigación referente a nuevos usos del azufre hacia:

- recubrimiento de fertilizantes para controlar su dosificación en los suelos

- pinturas para señalización de carreteras
- sustitutos de morteros en construcción

Posteriormente, las investigaciones se han encauzado hacia:

- recubrimientos para protección de concretos usados en: industria química, procesamiento de minerales, desalinización de agua.

- estabilización de residuos de procesamientos de minerales y de otros desechos industriales.

- consolidación de suelos.

- construcción de estanques abiertos para almacenamiento de líquidos.

FASES DEL AZUFRE

El azufre presenta alotropía intramolecular e intermolecular. La primera está relacionada con la forma en que se combinan los átomos para formar las moléculas; la segunda, con la forma en que se ordenan las moléculas en los cristales.

Las moléculas de azufre están constituidas por anillos de 8 átomos y/o por cadenas de 8 o múltiplos de 8 átomos. Las cadenas lineales son de tipo radical libre. En fase líquida a la temperatura de fusión, 119°C, hay una mezcla de anillos y cadenas de 8 átomos; entre 159 y la temperatura de ebullición, 444.6°C, predominan las cadenas de tipo polimérico de hasta 10^5 átomos. Al enfriar, todas las moléculas pasan de la fase líquida a la fase sólida; en esta nueva condición son estables únicamente las moléculas cíclicas de 8 átomos, todas las otras se transforman en anillos de 8 átomos en tiempos que van de fracciones de segundo a 1 año (6)(7).

Al estado sólido, el azufre forma cristales covalentes de baja energía reticular. Entre 95.3 y 119°C, la fase termodinámicamente estable son los cristales monoclinicos, S_{μ} ; bajo 95.3°C la fase estable son cristales rómbicos, S_{λ} .

Al solidificar el azufre, las moléculas en anillos de 8 átomos cristalizan en sistema monoclinico; las moléculas lineales, S_{μ} , permanecen en estado amorfo y con el tiempo forman anillos de 8 átomos y cristalizan en sistema monoclinico o rómbico, de acuerdo a la temperatura. Después de la solidificación, si la temperatura es inferior a 95.3°C, se produce la transición monoclinica a rómbica en tiempos que pueden ir de minutos a 1 semana, dependiendo de las condiciones ambientales y de la pureza del azufre. El cambio monoclinico a rómbico se produce con variación apreciable de volumen, la densidad pasa de 2.07 a 1.96 gr/cm³.

Al estado sólido, el paso de las moléculas lineales no ramificadas a anillos de 8 átomos es lento, pudiendo demorar hasta 1 año; el ordenamiento en cristales de estas nuevas moléculas cíclicas formadas es causa de un nuevo cambio de volumen específico(6)(7).

Las variaciones de volumen conducen al debilitamiento de la masa cristalina producto de la solidificación, esto se traduce en la disminución de la resistencia mecánica.

si azufre recién solidificado, las proporciones entre las especies moleculares y sus ordenamientos cristalinos dependen de:

- la temperatura desde la cual se inicia el enfriamiento de la masa fundida.
- el tiempo que se mantuvo la muestra a la temperatura desde la cual se enfría.
- la velocidad de enfriamiento.
- la temperatura hasta la cual se enfría
- el tamaño de la muestra y sus posibilidades de efectuar cambios de energía con el medio ambiente.
- la pureza del azufre.

Al actuar sobre estos factores, se puede retardar o acelerar los cambios de fases que producen disminución de la resistencia mecánica pero no se les puede suprimir. Se podría ensayar la cristalización en líquido sobre enfriado bajo 95.3°C tratando de obtener directamente cristales rómbicos; o bien, buscar agentes químicos que actúen sobre la temperatura y/o los tiempos en que se producen las transiciones cristalinas. Al límite se puede visualizar algún modificador que estabilice los cristales monoclinicos o la mezcla de cristales en que solidifica el azufre.

AZUFRE MODIFICADO

Acción de los modificadores sobre la estabilidad del azufre.

Los concretos en base a azufre son vulnerables a la destrucción por inestabilidad de las fases cristalinas presentes y por los ciclos de dilatación-contracción debido a las oscilaciones de la temperatura(8).

Las propiedades mecánicas del azufre al estado sólido se pueden mejorar agregando algunos compuestos conocidos como plastificantes o modificadores; estos mejoran la elasticidad y/o retardan la transición monoclinica a rómbica.

Los plastificantes son sólidos de bajo punto de fusión o líquidos de alto punto de ebullición que al ser agregados a un material rígido le confieren flexibilidad. El plastificante reacciona químicamente con el azufre, actúa por mezcla, o por ambas acciones combinadas.

A pesar del gran esfuerzo de investigación desarrollado en este campo, sólo se han encontrado unos pocos aditivos que mejoren la flexibilidad y mantengan las buenas propiedades mecánicas por largos períodos de tiempo.

El azufre modificado se prepara agregando el plastificante al azufre fundido y esperando que se produzca la reacción y se alcance el equilibrio. El material resultante al estado sólido no presenta un carácter cristalino, no es quebradizo y no tiene tendencia a desintegrarse. Cuando el material se somete a un esfuerzo mecánico, presenta un rango de deformaciones plásticas irreversible. En general la dureza decrece cuando se aumenta la cantidad de plastificante (9).

Tipos de modificadores

El azufre es sumamente activo químicamente, pero las reacciones que conducen a estabilizar la fase monocristalina y a conferirle plasticidad son pocas.

Algunos modificadores ensayados son (10)(11)(12)(13)(14)(15):

Alquitrán aromático	1,7 octadieno
Asfaltos	organosilanos
Diciclopentadieno	pineno
Dimercaptanos	pentasulfuro de fósforo
Dipenteno	polímeros del butadieno
Etilciclohexanoditiol	Polidiciclopentadieno
Estireno	terbutilestireno
Glicerol	viniltolueno
Indeno	

El uso de estos productos está sujeto a ciertas limitaciones, como son:

- ellos deben conducir a un grado de polimerización que confiera al producto propiedades para el uso propuesto.
- deben ser reactivos comunes y las reacciones en que participan con el azufre deben ser sencillas y fáciles de controlar.
- su disponibilidad en el mercado debe ser abundante.
- su costo debe ser bajo, para que el material obtenido pueda competir con los tradicionales.

Respecto a sus estructuras, las parafinas de cadena lineal son insolubles en azufre y no reaccionan para producir un material con las propiedades deseadas; los hidrocarburos no saturados de cadena lineal son más solubles en azufre a medida que aumenta su peso molecular; los hidrocarburos cíclicos y

aromáticos son bastante solubles en azufre pero no reaccionan ni modifican las propiedades, gran parte de los enlaces permanecen insaturados; el naftaleno clorado, el benceno y el xileno son solubles pero no reaccionan, el dicitlopentadieno, cicloocteno y los monómeros del estireno reaccionan para producir productos de propiedades físicas distintas.

Dicitlopentadieno (DCPD)

El modificador más estudiado es el DCPD que ha permitido la producción de concretos de azufre de buenas propiedades mecánicas y notable estabilidad química.

El DCPD se agrega al azufre líquido, se espera que reaccione y se vacía en los moldes. El azufre al enfriarse no experimenta el cambio monoclinico a r6mbico. Los productos est6n formados de: cadenas polim6ricas que encierran unidades de 8 6tomos de azufre, azufre amorfo, cristales de azufre monoclinico(3)(8).

Algunas ventajas del empleo del DCPD son(12)(16)(17).

- es un producto qu6mico abundante y de bajo costo.
- se mezcla f6cilmente con el azufre l6quido.
- aumenta la resistencia a la compresi6n.
- hace menos quebradizo el azufre.
- reduce la combustibilidad.
- aumenta la resistencia a la acci6n de soluciones 6cidas y salinas.
- los productos finales son inodoros.

Algunas desventajas del empleo del DCPD son(11)(16).

- La relaci6n con el azufre es exot6rmica y dif6cil de controlar a temperaturas superiores a los 140°C. Se puede producir un gran aumento de la viscosidad que dificulta el manejo de la mezcla.

- Se debe controlar bien la temperatura de los agregados para que no alteren la temperatura de reacci6n.

- el tiempo de reacci6n es muy largo, del orden de 24 hr.

- La calidad del producto no es uniforme debido a la dificultad para mantener uniforme y controlar la reacci6n en una gran masa de viscosidad variable.

- un 50% de DCPD conduce a una m6xima resistencia a la compresi6n, pero no estabiliza completamente el azufre monoclinico, de manera que para tiempos

largos se pueden producir cambios de fases que disminuyan las propiedades mecánicas.

La dosificación del DCPD, las condiciones de reacción y la proporción en que se incluyen otros agregados es función de las propiedades que se quiera conferir al producto final de acuerdo al uso propuesto.

RELLENOS

A iguales propiedades mecánicas del azufre puro y siendo el azufre inerte frente a los rellenos, la resistencia mecánica de los morteros debe ser función de las características físicas de los rellenos, como son: de tamaño de grano, distribución granulométrica, forma de grano, porosidad, todas ellas tienen relación con la superficie de contacto azufre-relleno. Esto explica la disparidad de valores de la resistencia mecánica dados en la literatura, de acuerdo al relleno empleado.

En un estudio con diferentes rellenos se encuentra(19):

COMPONENTES	TIPOS DE GRANO	RESISTENCIA A LA COMPRESION Kg/cm ²
S Puro	-	285
S-cenizas	muy fino	101
S-ilita	fino	199
S-bentonita	fino	333
S-ilita-arena	fino-medio alto	363
S-ceniza-arena	muy fino-medio alto	368
S-pirrotita	medio bajo	379
S-ceniza-arena-piedra	muy fino-medio-alto-grande	498
S-pirrotita-arena-piedra	medio bajo-medio-alto-grande	498
S-pirrotita-arena	medio bajo-medio alto	579

Otros materiales comúnmente empleados son: calizas, óxidos metálicos, alúmina, talco, asbesto, escorias, residuos industriales varios.

Con azufre modificado-material de relleno se logran valores para la resistencia a la compresión de hasta 680 Kg/cm² (17). Aquí también la dispersión de valores es grande; a las fases del azufre y a las características físicas del relleno hay que agregar como variables las

relacionadas con el plastificante: tipo, concentración, grado de reacción con el azufre, naturaleza de las moléculas formadas.

PROPIEDADES MECANICAS

Normalmente se determinan: tracción, flexión, adherencia, ductilidad, penetración, viscosidad, de acuerdo al uso que se va dar al material. En esta revisión se consideran solamente resistencias a la tracción y a la compresión.

En un concreto normal a base de cemento Portland la resistencia a la compresión está comprendida entre 200 y 400 Kg/cm²; la resistencia a la tracción entre 20 y 40 Kg/cm².

Azufre. Las propiedades mecánicas del azufre dependen de las fases presentes. Así se habla de propiedades del azufre rómbico, amorfo, o de mezclas de fases.

Los valores de las resistencias a la tracción y a la compresión son función de las relaciones entre fases y moléculas presentes; tiempo transcurrido desde la solidificación; acción del medio ambiente.

Dale(20) mide la resistencia de azufre(S_α) con pequeños porcentajes de azufre amorfo (S_μ) a 1,7 y 28 días, encontrando valores promedio de:

Resistencia a la tracción	11.2 Kg/cm ²
Resistencia a la compresión	232 Kg/cm ²

Posteriormente Dale y Ludwig(9) determinan resistencias de S_α, S_β y S_μ, obteniendo:

AZUFRE	TIEMPO	RESISTENCIA TRACCION Kg/cm ²
β	7 días	4.2
α	7 días	3.4
85%β, 15%μ	3 min.	18.3(*)
95%α, 5%μ	7 días	34.1(*)

(*)La resistencia de estas muestras es función del ciclo de enfriamiento y disminuye rápidamente con el paso de S_α a S_β o S_β a S_μ.

Azufre-plastificante. No se dispone de información sobre mezclas azufre-ciclopentadieno. En mezclas 9% azufre-3% disulfuro de etileno se logra un

azufre plastificado cuya resistencia a la tracción va de 9.5 a 19.1 Kg/cm², de acuerdo a la temperatura a la que se produjo la reacción en la fase líquida; a mayor temperatura menor resistencia(9).

En mezclas 97% azufre-3% estireno, como en el caso anterior, la resistencia a la tracción varía de 10.5 a 18.7 Kg/cm²(9).

Azufre-material de relleno. Los valores que se indican fueron obtenidos para tiempo de envejecimiento de 6hr. Las mezclas contienen aproximadamente 27.5% S, 36.3% arena 36.3%, agregados gruesos(21).

AGREGADOS	RESISTENCIA Kg/cm ²	
	Tracción	Compresión
Piedra picada (1/2 a 2")		
arena comercial	30	246
Grava (1/2 a 2")		
arena comercial	22	235
Piedra picada (1/2 a 2")		
arena fina	31	320
Grava (1/2 a 2")		
arena fina	31	340

En otros estudios se alcanzan resistencias a la compresión de hasta 450 Kg/cm²(17).

Azufre-plastificante-material relleno. Se dan valores de las resistencias para mezclas de aproximadamente 1% de plastificante, 15 a 25% de S y el resto relleno. Esta composición se mantiene con ligeras variaciones en todos los trabajos analizados, el % de azufre es el mínimo para obtener un producto compacto y el de plastificante el que corresponde a la proporción de 5% cuando se trabaja con azufre puro-plastificante.

PLASTIFICANTE	RELLENO	%			RESISTENCIA Kg/cm ²		REF.
		S	PLASTIFICANTE	RELLENO	TRACCION	COMPRESION	
Diciclopentadieno	silice (arena y piedra)	22 a 24	1	77 a 75	54.0	402	(8)
Diciclopentadieno	caliza (arena y piedra)	21 a 23	1	78 a 76	60.1	596	(8)
Diciclopentadieno	arena standard	20.9	1.1	78	-	680	(17)
Diciclopentadieno +oligómeros	cuarzo grueso	22	1(65/35)	77	51.3	354	(18)
Diciclopentadieno +oligómeros	caliza gruesa	20	1(65/35)	79	73.8	640	(18)
Diciclopentadieno + oligómeros	cuarzo grueso cuarzo fino	15	1(50/50)	84	76.6	500	(18)
Diciclopentadieno +oligómeros	caliza gruesa caliza fina	15	1(50/50)	84	76.6	619	(18)

RESISTENCIA A LA CORROSION

Las piezas de concreto en base a azufre puro tienen buenas propiedades mecánicas iniciales pero se deterioran en tiempos relativamente cortos llegando a su autodestrucción total. El azufre modificado con aditivos químicos mejora su durabilidad y hace posible su aplicación práctica en construcciones. El concreto de azufre modificado es prácticamente inmune a soluciones ácidas y salinas (8)(22)(23).

Empleando 5% de diciclopentadieno y 95% de azufre, se pueden preparar concretos con piedra silícica de alta resistencia química a ácidos, bases y sales en solución. Con calizas la resistencia es alta a las bases y las sales, pero baja a los ácidos.

Los concretos en base a azufre modificado resisten bien la acción de algunos solventes orgánicos como: metanol, éter de petróleo, acetona(17).

La resistencia al medio ambiente está asociada a la no formación de azufre rómbico. Estudios con diciclopentadieno muestran que después de 4 años de envejecimiento no se detecta la presencia de azufre rómbico (12). Después de 18 meses de envejecimiento de concreto preparado con limoneno se tiene: 0%; con estireno 60% y con tiocol LP-33 36% de azufre rómbico(5).

CONCLUSIONES

A partir de 1960 se ha desarrollado a nivel mundial un gran esfuerzo investigativo para obtener materiales de construcción en base a azufre. Frácticamente, la totalidad de estos trabajos se han hecho en países industrializados. Venezuela que posee las reservas de crudos pesados más grandes del mundo será el país en vías de desarrollo más afectado por los excedentes de azufre. Se han obtenido materiales en base a azufre modificado con buenas propiedades para ser empleados como: elementos estructurales, revestimientos, pinturas de carreteras, sustitutos de asfalto. Se han diseñado procesos y equipos a nivel semi industrial para el aprovechamiento de estos nuevos productos. Existe la posibilidad de incluir en las formulaciones materiales de relleno y modificadores que se puedan producir a nivel nacional.

Aún, si se quiere copiar la tecnología desarrollada en los países industrializados, se requiere de un profundo estudio y análisis de la información publicada y de un ambicioso plan de investigación experimental; esto sin contar que la información de las revistas especializadas es incompleta cuando se trata de resultados que puedan tener una proyección económica.

REFERENCIAS

- <1> U.S. DEPARTMENT OF THE INTERIOR; First Annual Report of the Secretary Under the Mining and Mineral Act of 1970, PL 91-631 (1972)
- <2> WRIGHT; U.S. Patent 25074 (1859)
- <3> KOBBE W.H; New uses of sulphur; Ind. Eng. Chem. 16, N°10, 1026-1028 (1924)
- <4> THE SULPHUR INSTITUTE; 1725 K. Street N.W. Washington D.C. 20006 U.S.A.
- <5> RIKE H.L.; Sulphur coating. A review and status report. The Sulphur Institute; New uses for sulphur and pyrites, Madrid Symposium 215-230 (1976)
- <6> PASCAL P.; Nouveau Traité de Chimie Minérale; Vol XII, Masson Ed., Paris (1960)
- <7> MEYER B.; Solid allotropes of sulphur; Chem. Rev. 64, 429-450 (1964)
- <8> McBEE W.S., SULLIVAN T.A.; Development of specialized sulphur concretes; U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Report of Investigations 8346 (1979)

- <9> DALE J.M., LUDWIG A.C.; Determination of the mechanical properties of the allotropic modifications of sulphur; Presented at a colloquium on sulphur allotropes, Berkeley, Ca. of California, USA (1964)
- <10> LUDWIG A.C., GERHARDT B.B., DALE J.M.; Materials and techniques for improving the engineering properties of sulphur; Federal Highway Administration Offices of Research & Development, Materials Division, Washington D.C. 20590, Report. N° FHWA/RD-80/023 (1980)
- <11> DUECKER W.W.; Admixtures improve properties of sulphur cements; Chem and Mat. Eng. 41, N° 11, 583 (1954)
- <12> CURRELL B.R.; The importance of using additives in the development of new applications for sulphur; The Sulphur Institute; New uses for the sulphur and pyrites, Madrid Symposium 105-110 (1976)
- <13> LENTZ H.J., HARRIGAN E.T.; Laboratory evaluation of Sulphlex-233: binder properties and mix design; Federal Highway Administration Offices of Research and Development, Materials Division, Washington D.C. 20590, Report N° FHWA/RD-80/146 (1981)
- <14> NIMER E.L., CAMPBELL R.W.; Sulphur cement-agg-organosilane compositions; U.S. Patent 4,376,830 (1983)
- <15> GILLOT J.E., JORDAAN I.J., LOOV R.R., SHRIVE N.G.; Sulphur concretes, mortars and the like (Sulphur Development Inst. of Canada) Can. Patent 1,089,606 (1980)
- <16> ORTEGA A.; Sulphur concretes in Arabian Desert; Sulphur Research & Development, Vol. 2, 14-14 (1979)
- <17> DIEHL L.; Dicyclopentadiene (DCPD) modified sulphur and its use as a binder, quoting sulphur concrete as an example; BASF A.G., West Germany. The sulphur institute. New uses for sulphur and pyrites, Madrid Symposium, 202-214 (1976)
- <18> McBEE W.C., SULLIVAN I.A., JONG B.W.; Modified sulphur cements for use in concretes, flexible pavings, coatings, and grouts; U.S. Dept of the Interior, Bureau of Mines, Report of investigations RI 8545 (1981)
- <19> SHRIVE N.G., LOOV R.R., GILLOT J.E., JORDAAN I.J.; Basic properties of some sulphur-bound composite materials; Dept of Civil Engineering, The University of Calgary, Canada
- <20> DALE J.M.; Determination of the mechanical properties of elemental sulphur; Materials and Research Standards Vol. 1 N° 1 (1961)
- <21> DALE J.M., LUDWIG A.C.; Sulphur aggregate concrete; Civil Engineering ASCE, 66-92 (1967)
- <22> BRIGHT L., CURRELL B.R., NASH B.J., SCOTT R.A.M., STILLO C.; Preparation and properties of modified sulphur systems; Ch in Advances in Chemistry Series 165. American Chemical Soc. Washington D.C., 13-30 (1978)

- <23> CURRELL B.R., WILLIAM A.J., MOONEY A.J., NASH B.J.; Plasticization of sulphur; Ch. in Advances in Chemistry Series 14G American Chemical Soc. Washington D.C., 1-17 (1975)