

DESARROLLO DE UN PRODUCTO COSMÉTICO UTILIZANDO UN PIGMENTO NATURAL EXTRAÍDO DE LA FRUTA *Syzygium cumini* (L) Skeels. (PESJUA)

MARÍA LEÓN¹, YURUBI SURUMAY¹, GERMANIA MARQUINA-CHIDSEY¹, DANIEL ARIAS²

¹ Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería, Escuela de Química, Centro de Investigaciones Químicas,
e-mail:germaniamarquina@gmail.com

² Universidad de Carabobo, Facultad de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química, Laboratorio de Servicios
Analíticos e Investigación, e-mail: dariast@yahoo.com

Recibido: junio 2014

Recibido en forma final revisado: diciembre 2014

RESUMEN

En el presente trabajo se expone la extracción y estabilización de las antocianinas, pigmento natural de la fruta *Syzygium cumini* (L) (pesjua), para ser utilizado en la elaboración de un champú, como sustituto de un colorante artificial. El pigmento se extrajo de la pesjua liofilizada con una mezcla de solventes: etanol 95%; ácido clorhídrico 0,1 N (85:15). Se logró extraer un 20% de pigmento, con una concentración de 1865 ppm y el valor total de antocianinas monoméricas resultó 43mg cy-3-gly/100g peso fresco. Luego, se evaluó la estabilidad acelerada tanto del colorante natural como del artificial, rojo No. 40. Las antocianinas resultaron más estables a pH= 3 y a 33 °C, y el rojo 40 resultó más estable a 50 °C. Posteriormente, se elaboró un champú empleando el pigmento extraído, demostrándose que este pigmento puede ser utilizado como sustituto de un colorante artificial. Finalmente se caracterizó el producto elaborado mediante pruebas fisicoquímicas, cumpliendo con la Norma COVENIN.

Palabras clave: antocianinas, champú, colorantes, lixiviación, rojo 40, *Syzygium cumini* (L) Skeels

DEVELOPMENT OF A COSMETIC PRODUCT USING A NATURAL DYE EXTRACTED FROM JAMBOLAN FRUIT (*Syzygium cumini* (L). Skeels)

ABSTRACT

In the present investigation, a process of extraction and stabilization of the anthocyanines, the natural dye in jambolan fruit (*Syzygium cumini* (L). Skeels) was developed to be used in the manufacture of a shampoo as a substitute for artificial colorants. Initially jambolan fruits were collected, frozen, lyophilized, and cold macerated using a solvent mixture: (95% ethanol:0.1 N hydrochloric acid 85:15). 20% of dye was extracted and its concentration was 1,865 ppm and its total monomeric anthocyanin was 43mg cy-3-gly/100 g fresh weight. Then, the accelerated stability of the extracts was evaluated at 33 °C and 50 °C and pH=3 and pH=4, of both the natural colorant and Red No. 40. The anthocyanin were more stable at pH=3 than at pH=4 and at 33 °C than at 50 °C and at the latter temperature red 40 is more stable. Subsequently, a shampoo with the addition of the extracted dye was developed, showing that it can be used as a substitute for artificial colorant. Finally, the finished product was characterized by physicochemical tests, according to COVENIN standards.

Keywords: anthocyanin, shampoo, colorants, lixiviation, red 40, *Syzygium cumini* (L.) Skeels

INTRODUCCIÓN

Desde la antigüedad el hombre ha dado gran importancia al color, incluyéndolo en casi todas sus creaciones a lo largo de la historia y atribuyéndole desde un carácter místico y mágico, hasta la manera como se perciben las cosas. A medida que las civilizaciones han evolucionado, se han industrializado los procesos y sustituido todo tipo de fuentes naturales por productos sintéticos, entre estos, los pigmentos, de los cuales se han logrado sintetizar una gran

variedad. Sin embargo, se tienen reportes (Brouillard, 1982) sobre la seguridad y los efectos nocivos y tóxicos que tienen estos productos artificiales sobre la salud, incrementándose así el interés por productos colorantes de origen natural. Por ejemplo, la investigación científica de los pigmentos antocianínicos se ha incrementado en los últimos años y no sólo por su potencial como colorantes, sino también por sus beneficios a la salud, como la reducción de enfermedades (Brouillard. 1982). Las antocianinas representan el grupo más importante de pigmentos hidrosolubles detectables en

la región visible por el ojo humano y son responsables de la gama de colores que abarcan desde el rojo hasta el azul en muchos productos vegetales. (Garzón, 2008; Giusti et al., 2001; Igoe et al., 2001; y Chaudhary et al. 2013). Uno de estos productos es la pesjua (*Syzygium cumini*L.), una fruta exótica, perteneciente a la familia de las mirtáceas, que crece en diversos países incluyendo a Venezuela, y cuyo color rojizo-violeta debido a las antocianinas puede ser empleado como sustituto de colorantes artificiales como el rojo No. 40, tanto en productos alimenticios como en medicinas y cosméticos (Delgado-Vargas et al., 2000, FDA Agency U.S., 2011. Li et al., 2009). Por ello, el presente estudio tiene como objetivo desarrollar un proceso de extracción y estabilización del pigmento natural presente en la fruta *S. cumini* L. (pesjua).

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Materia prima: Una muestra de árbol de pesjua con hojas y tallo se llevó al herbario de la Universidad Central de Venezuela para realizar el estudio taxonómico, siendo identificado como pesjua (*Syzygium cumini*L.). Por medio de la técnica de vareo se recolectaron 400 g de fruta en el mes de febrero del año 2011 del árbol de pesjua identificado, ubicado en la Universidad de Carabobo, latitud norte 10°, 16,684', y longitud oeste 68°, 0,920', a una altura de 465 msnm. El fruto colectado se lavó, se extrajo la semilla y la pulpa resultante (200 g) se congeló

Extracción del pigmento: Siguiendo el procedimiento de Fuleki. et al., 1968, se liofilizaron 100 g de pulpa de pesjua en el Instituto Biomol de la Facultad de Ciencias de la Salud de la Universidad de Carabobo. Esta se maceró en frío empleando 100 mL de disolvente extractor (etanol 95%, ácido clorhídrico 0,1 N en proporción 85:15), durante 24 h a 4 °C y se filtró el extracto con volúmenes de aproximadamente 50 mL de disolvente extractor, empleando papel Whatman No. 1 en un embudo Büchner al vacío.

Cuantificación del pigmento: por medio del método diferencial de pH, según la AOAC (2005), se determinó la cantidad y concentración de antocianinas expresadas como cianidina-3-glucósido (cy-3-gly), empleando un equipo UV-Vis Perkin Elmer Lambda 25.

Estudio de estabilidad: siguiendo el procedimiento de Lee. et al., 2005, se prepararon soluciones a pH=3 y a pH=4 del colorante natural extraído y soluciones de rojo No. 40 a esos mismos valores de pH, empleando soluciones amortiguadoras de ftalato ácido de potasio-ácido clorhídrico y se estudió la estabilidad de estas a 33

°C y 50 °C, a través de UV-Visible a la longitud de onda de máxima absorbancia, durante dos semanas. Para la evaluación de estabilidad de las antocianinas y del rojo No. 40, se empleó el programa estadístico ANOVA de libre descarga, con un diseño factorial 2² por bloques, con dos factores temperatura y pH, bajo y alto, T1=33°C y T2=50°C y pH1= 3 y pH2=4, respectivamente, durante un período de tiempo, que por considerarlo aleatorio no se considera como variable.

Elaboración del producto cosmético: se elaboró un champú con la composición mostrada en la tabla 1, con el colorante natural extraído y otro de igual composición con colorante artificial rojo 40, con fines comparativos, de acuerdo a COVENIN 2008:1997.

Tabla 1. Ingredientes del champú elaborado

Ingredientes	Porcentaje empleado (%)	Observación
Agua	72	Solvente vehículo
Lauril éter sulfato de sodio	20	Surfactante aniónico.
Cocoamido-propilbetaína	6	Surfactante anfotérico
Cocodietanol-amida	2	Surfactante no-ionico
Cloruro de sodio	2	Agente viscosante
Ácido cítrico	0,3	Dador de acidez
Perfume	0,45	Fragancia floral
Preservantes	0,2	Para evitar contaminación microbiológica
Colorante	0,48	

Caracterización del champú mediante pruebas fisicoquímicas: Al champú con colorante natural se le midieron: pH (con un pH metro), densidad (con picnómetro), viscosidad (con un equipo Brookfield, con una aguja N° 3 a 10 rpm), agente tensoactivo aniónico (COVENIN 1426:1995), acidez libre (COVENIN 1623:1995). Para ambos champús se midieron: aerobios mesófilos, mohos y levaduras (USP. 2011).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el proceso de liofilización se logró retirar el 78% de humedad de la pulpa de pesjua, obteniéndose 21,5631 g de pulpa liofilizada. Posteriormente se determinó el porcentaje de antocianinas extraído el cual fue de 20%. En el estudio de

cuantificación de las antocianinas, la diferencia de color y por lo tanto la diferencia de absorbancia entre las muestras, se debe a que los pigmentos antociánicos pueden describirse como indicadores de pH, es decir, su matiz e intensidad de color cambian con el pH. Como puede observarse en la figura 1, a pH=1,0, la forma predominante es el ion flavilio, que da el color rojo, mientras que a pH=4,5 la muestra es incolora ya que se produce la pseudobase carbinol debido al ataque nucleofílico del ion flavilio por parte del agua. A este valor de pH, las antocianinas monoméricas no poseen absorbancia o presentan un valor muy pequeño que se debe a que una reducida porción de antocianinas poliméricas o degradadas absorben a este pH. Asimismo, una pequeña parte de las antocianinas de acuerdo a Lee. et al. 2005, se encuentra en su forma quinoidal o de ion flavilio, lo que contribuye al valor de absorbancia a dicho pH.

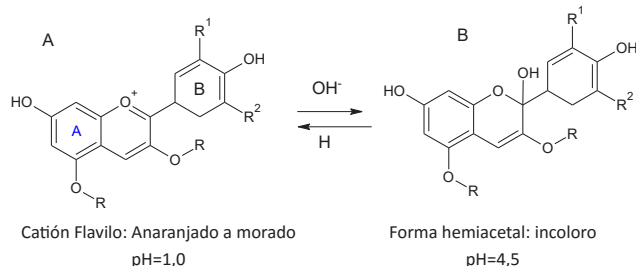


Figura 1. Estructuras del catión flavilio (A) y la forma hemiacetal (B). R=H o sustituyente glicosídico

El método diferencial de pH es aplicable para la determinación de antocianinas monoméricas dentro de un rango de 20-3000 ppm de cy-3-gly. La concentración de antocianinas en la fruta es de (1865 ± 1) ppm, encontrándose dentro del rango estipulado según AOAC (2005). El valor total de antocianinas monoméricas es de 43 ± 2 mg cy-3-gly/22 g peso seco y como los 22 g de fruta seca fueron el resultado de liofilizar 100 g de pulpa fresca de pesjua, el valor total de antocianinas monoméricas equivale a 43 mg cy-3-gly/100 g peso fresco. La cantidad de antocianinas en frutas y vegetales comunes varía entre 2-600 mg/g peso fresco, rango dentro del cual se encuentra el valor obtenido en la muestra en estudio.

Los resultados del diseño experimental considerando la interacción de las variables seleccionadas, se presentan en las figuras 2 y 3. Indicando como P las muestras de extracto de pesjua y como R las muestras de Rojo 40. En la figura 2, se puede observar que la muestra de extracto de pesjua al pH2 y a T1, mantuvo su absorbancia constante durante todo el tiempo de análisis, lo cual no ocurre con esta muestra al pH1, aunque a este valor de pH es más intenso el color. Los valores de absorbancia de la muestra con el colorante

artificial a esa misma temperatura aumentaron, pero estos cambios no fueron significativos.

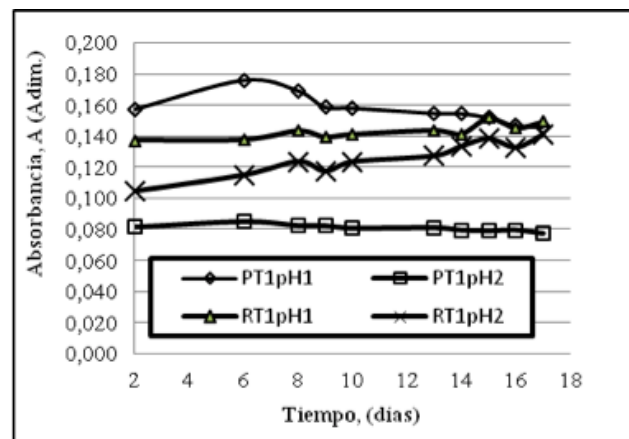


Figura 2. Estudio de Estabilidad. Absorbancia 527 nm, 33°C durante dos semanas

La figura 3 permite observar que el comportamiento de las muestras fue diferente con respecto a T1, observado en la figura 2. La absorbancia aumenta para ambas muestras del colorante artificial con el transcurso de los días, mientras que para las muestras del pigmento natural esta disminuye, del día 2 al 6, además después del sexto día, las muestras con antocianinas presentaron características y un comportamiento diferente al que presentaron al inicio del estudio, con una decoloración hasta hacerse casi incoloras, para luego tornarse amarillo-marrón, aumentando la absorbancia a medida que se intensificaba dicho color (Laleh. et al. 2006).

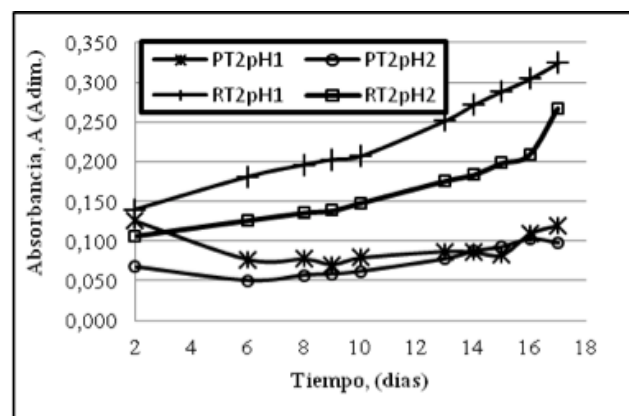


Figura 3. Estudio de Estabilidad. Absorbancia 527 nm, 50°C durante dos semanas

Esto se debe a la oxidación de las muestras, ya que la reacción de las antocianinas con oxígeno generalmente produce un color amarillo-marrón oxidado. Los efectos dañinos del oxígeno en los pigmentos antociánicos pueden

tomar lugar a través de un mecanismo oxidativo directo y/o a través de una oxidación indirecta, donde los componentes oxidados del medio reaccionan con las antocianinas, dando lugar a productos incoloros o amarillo-marrones (Mallea et al., 2004). El mecanismo de degradación de antocianinas es dependiente de la temperatura y estas son rápidamente destruidas por el calor durante su procesamiento y almacenamiento, posiblemente a través de la ruptura del anillo heterocíclico de la pseudobase con formación de chalconas (Correia, 2008). Por otra parte, Igoe (2001) afirma que el colorante rojo No. 40 tiene una buena estabilidad frente a cambios de pH entre 3-8, sin mostrar cambios apreciables, de igual modo tiene una moderada a buena estabilidad al calor pero poca estabilidad a la oxidación. Puede adjudicarse el aumento en la absorbancia del rojo 40 a un proceso de oxidación a ambos valores de pH y de T2.

Se analizaron los resultados por medio del programa estadístico ANOVA, empleando un diseño factorial por bloques. En los diagramas de interacción las líneas no son paralelas, esto indica que la acción conjunta de ambos factores (pH y temperatura) es influyente en el estudio de estabilidad, tanto para el colorante natural como para el rojo 40.

Se preparó un champú con el colorante natural de pesjua y otro con el rojo 40. La muestra preparada con pesjua proporciona una coloración roja un poco diferente al champú, ya que el color de las antocianinas presentes en la pesjua es rojo-violeta y el color del rojo 40 es rojo-amarillento, aunque el aspecto físico del champú elaborado con colorante natural es semejante al champú comercial. A este se le sometió a una prueba de envejecimiento acelerado, encontrando que la duración del mismo sería de 2 meses.

En la tabla 2, se presentan los resultados de las pruebas fisicoquímicas del champú elaborado con colorante de pesjua, el pH de 3,75, lo cual ayuda a mejorar la estabilidad del colorante natural en el producto. Además tiene una densidad de 0,96 g/mL, y posee una viscosidad de 8100±100 Cp, En nuestro país no hay una norma que regule estas propiedades, sin embargo, nuestros valores coinciden con el reportado con una patente de champú, que obtuvo esta viscosidad (Bushman, 1982). También el champú elaborado con colorante natural contiene una concentración de agente tensoactivo aniónico libre en porcentaje de lauril sulfato de sodio de 2,84%, además posee un porcentaje de acidez libre expresada en HCl de 0,14%. Las pruebas microbiológicas realizadas en el champú elaborado tanto con colorante natural como con colorante sintético resultaron negativas, es decir, no hubo presencia de microorganismos aerobios

mésofilos, ni hongos y levaduras (USP, 2011), cumpliendo con lo establecido en la COVENIN 2008:1997 a excepción del porcentaje de acidez libre, que debería ser máximo 0,03% y se obtuvo 0,14%, esto podría ser debido a la pequeña cantidad de muestra utilizada, y a la cantidad de ácidos adicionales al ácido cítrico que se formaron en el momento de la elaboración del champú.

Tabla 2. Características fisicoquímicas del champú elaborado con colorante de pesjua

Característica	Especificación	
	COVENIN 2008:1997	Resultado
pH	3,4-8,0	3,75
Densidad ($\rho \pm 0,00002$) g/mL	-	0,96220
Viscosidad absoluta ($Vis_{abs} \pm 100$) Cp	-	8100
%p/p de la acidez libre expresada en HCl (%p/p _{AL} $\pm 0,00004$)%	0,00-0,03	0,14260
%p/p del agente tensoactivo aniónico libre (%p/p _(A.Tenso) $\pm 0,002$)%	6,0	2,840

CONCLUSIONES

Se extrajo el pigmento de la *S. cumini L.* y se determinó su contenido de antocianinas. Se estudió la estabilidad del colorante natural y se comparó con la del sintético, a través de un diseño factorial 2², encontrándose que el pH, la temperatura y la interacción de ambos factores son las variables que influyen en la estabilidad de ambos, siendo el efecto de la temperatura mayor que el efecto del pH.

El colorante extraído de la fruta *S. cumini L.* puede ser empleado como sustituto de un colorante artificial. El champú elaborado con colorante natural cumple con lo establecido en la norma COVENIN 2008:1997, a excepción de la acidez libre, y de acuerdo a esta norma, puede ser utilizado por niños y adultos.

AGRADECIMIENTOS

A la empresa Colgate-Palmolive de Venezuela por la donación de los materiales y reactivos empleados y permitir el uso de sus instalaciones. A los profesores y técnicos de

FACYT y del Instituto Biomol, a los Licenciados Víctor Pérez, Josué Guevara, Fernando Cedeño, Henry Peña y a Jeremy Nagle de la Biblioteca Británica de Londres

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS) OFFICIAL METHOD (2005). Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines pH Differential Method, First Action 02
- BAGCHI, D., ROY, S., PATEL, V. (2006). Safety and whole-body antioxidant potential of a novel anthocyanin-rich formulation of edible berries. *Molecular and Cellular Biochemistry* 281, 197–209.
- BAKOWSKA-BARCZAK, A. (2005). Acylated anthocyanins as stable, natural food colorants – a review. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 14/55(2), 107–116.
- BUSHMAN, D. (1982). Shampoo composition. Patente de Estados Unidos N° 4,321,156, pp. 3.
- BROUILLARD, R. (1982). Chemical structure of anthocyanins. In: *Anthocyanins as food colors*. P. Markakis (Ed.). Academic Press. New York.
- CEVALLOS-CASAL, B. A. & CISNEROS-ZEVALLOS, L. (2004). Stability of anthocyanin-based aqueous extracts of Andean purple corn and red-fleshed sweet potato compared to synthetic and natural colorants. *Food Chemistry*, 86, 69–77.
- CHAUDHARY B., MUKHOPADHYAY K. (2013) Solvent optimization for anthocyanin extraction from *Syzygium cumini* L. Skeels using response surface methodology. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. 64 (3): 363-371.
- CORREIA, A. P. (2008). Potencial antioxidante e aspectos químicos e físicos das frações comestíveis (polpa e cascas) e sementes de *Jamelão* (*Syzygium cumini*, L. Skeels). (Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Alimentos). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
- COVENIN (Comisión Venezolana de Normas Industriales) 2008 (1997). Champú para uso cosmético (2da Revisión)
- COVENIN (Comisión Venezolana de Normas Industriales) 1426 (1995). Detergentes sintéticos para uso doméstico. Determinación del tensoactivo aniónico (1era Revisión)
- COVENIN (Comisión Venezolana de Normas Industriales) 1623 (1995). Jabones. Determinación de ácido o álcali libre. (1era Revisión)
- DELGADO-VARGAS, F., JIMÉNEZ, A., PAREDES-LÓPEZ, O. (2000). Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains-characteristics, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 40(3), 173-289.
- FDA. (FOOD AND DRUG ADMINISTRATION). AGENCY U.S. (2011). *Investigations Operations Manual*. Recuperado de: <http://www.fda.gov/ICECI/Inspections/IOM/ucm122525.htm#4.3.2.1>
- FULEKI, T., FRANCIS, F.J. (1968). Quantitative methods for anthocyanins. 1. Extraction and determination of total anthocyanin in cranberries. *J. Food Sci.* 33, 72-78.
- GARZÓN, G. A. (2008). Las antocianinas como colorantes naturales y compuestos bioactivos: Revisión. *Acta biol. Colomb.*, 13(3), 27-36.
- GIUSTI, M., WROLSTAD, R. (2001). Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistr*, F1.2.1-F1.2.13
- IGOE, R., HUI, Y. H. (2001). *Dictionary of food ingredients*. (4a ed.). EEUU: Aspen Publishers.
- JURD, L., ASEN, S. (1966). The formation of metal and “co-pigment” complexes of cyanidin 3-glycoside. *Phytochemistry* 5(6), 1263-1271.
- LAGO, E. S., GOMES, E., DA SILVA, R. (2006). Producción de jalea de pesjua (*cumini lamarck*): procesamiento, parámetros físico – químicos y evaluación sensorial. *Ciênc. Tecnol. Aliment.*, Campinas, 26(4), 847-852.
- LALEH G.H., FRYDOONFAR H, HEIDARY R, JAMEEI R, ZARE S. (2006). The effect of light, temperature, pH and species on stability of anthocyanin pigments in four *Berberis* species. *Pak J Nutr* 5(1), 90-2.
- LEE, J. ET AL. (2005). Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study. *Journal of AOAC International*, 88 (5), 1269-1278.

- LEE, J., WROLSTAD, R., RENNAKER, C. (2008). Correlation of two anthocyanin quantification methods: HPLC and spectrophotometric methods. *Food Chemistry*, 110, 782–786.
- LI, L., ADAMS, L., CHEN, S., KILLIAN, C., AHMED, A., SEERAM, N. (2009). Eugenia jambolana Lam. Berry Extract Inhibits Growth and Induces Apoptosis of Human Breast Cancer but Not Non-Tumorigenic Breast Cells. *J. Agric. Food Chem.*, 57 (3), 826–831.
- MALLEA, A., ZALAZAR, F., BURGOS, F., MORALES, A. (2004). Estudio de la Estabilidad de Extractos Vegetales empleados en Bases Cosméticas mediante análisis Espectrofotométrico. *BIOFARBO XII*, 47-54.
- MAZZA, G., MINIATI, E. (1993). *Anthocyanins in Fruits, Vegetables and Grain*. (1a ed.). Florida, EEUU: CRC Press.
- SARI, P., WIJAYA, C., SAJUTHI, D., SUPRATMAN, U. (2009). Identifikasi Antosianin Buah Duwet (*Syzygium cumini*) Menggunakan Kromatografi Cair Kinerja Tinggi - Diode Array Detection. *Jurnal Teknologi Dan Industri Pangan*, 20(2). 102-108.
- SARNI-MANCHADO, P., FULCRAND, H., SOUQUET, J. M. (1996). Stability and color of unreported wine anthocyanin derived pigments. *J. Food Sci.*, 61, 938-941.
- SOUSA, E., PESSANHA, M. C., ELESBÃO A., R., CARKEET, C., CLEVIDENCE, B. A., NOVOTNY, J. A. (2007). Anthocyanins Present in Selected Tropical Fruits: Acerola, Jambolão, Jussara, and Guajiru. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55, 9389-9394.
- USP, (U.S. PHARMACOPEIAL CONVENTION) (2011). *Standard of Quality. USP-34 NF-29. § 01*
- VEIGAS, J. M., NARAYAN, M. S., LAXMAN, P. M., NEELWARNE, B. (2007). Chemical nature, stability and bioefficacies of anthocyanins from fruit peel of *Syzygium cumini* Skeels. *Food Chemistry*, 105, 619–627.
- WAGNER, G. J. (1982). Cellular and Subcellular Location in Plant Metabolism. In: CREASY L, HRAZDINA G. editors. *Recent advances in Phytochemistry*. New York: Plenum Press, 1-45.
- WROLSTAD, R. (1993). *Color and Pigment Analyses in Fruits Products*. Agricultural Experiment Station. Oregon University, 624, 1-17.
- WU, X., BEECHER, G., HOLDEN, J., HAYTOWITZ, D., GEBHARDT, S. E., PRIOR, R. L. (2006). Concentrations of Anthocyanins in Common Foods in the United States and Estimation of Normal Consumption. *J. Agric. Food Chem*, 54, 4069-4075.

EFFECTOS DE LOS ADITIVOS SOBRE CRISTALIZACIÓN Y LA MORFOLOGÍA DE UN YESO HEMIHDRATADO ALFA

LISBETH MORENO¹, ARNALDO MILLÁN², NELSON CAMACHO³

¹ Universidad Central de Venezuela. Escuela de Ingeniería Química. e-mail: morenovlisbethc@gmail.com

² Instituto Universitario de Tecnología Dr. Federico Rivero Palacio. e-mail: protocebian@hotmail.com

³ Universidad Central de Venezuela. Instituto de Materiales y Modelos Estructurales
e-mail: nelson.camacho@ucv.ve

Recibido: julio 2013

Recibido en forma final revisado: diciembre 2014

RESUMEN

El yeso α es un aglutinante hidráulico que tiene una amplia variedad de aplicaciones; es el material casi exclusivo para la elaboración de modelos odontológicos para la rehabilitación protésica, ortodóntica o para análisis de articulación temporomandibular. En estas aplicaciones, se aprovechan fundamentalmente dos parámetros, la trabajabilidad de la mezcla yeso/agua y el tiempo de fraguado, los cuales dependen directamente y en gran medida de la estructura cristalina, ya que el ordenamiento influirá en las propiedades del producto final. En este sentido, se ha evidenciado que la morfología o hábito cristalino del yeso hemihidratado puede variar o depender del tipo de aditivo con el cual se elabore el yeso. Consecuentemente, en este trabajo se plantea evaluar el efecto de distintos aditivos capaces de modificar la estructura cristalina, forma, aspecto y tamaño de los cristales, para lo cual se realizaron diferentes mezclas y montajes en presencia de una atmósfera saturada bajo tratamientos térmicos y presiones controlados, utilizando yeso mineral con diámetros $\leq 90 \mu\text{m}$ y 4mm en presencia de aditivos orgánicos e inorgánicos. Las muestras obtenidas fueron evaluadas mediante DRx, MEB, MO y medida de densidades reales. El yeso α mejor cristalizado, con una tendencia hexagonal marcada y una estructura cristalina compacta, sin presencia de otras fases, fue el obtenido con CaCl_2 y/o $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ y mayor tiempo de residencia entre los 82 y 88 °C, producido a partir de la mezcla M5 compuesta por CaCl_2 en contacto directo con el yeso natural ($\Phi=4 \text{ mm}$) en el vaso de precipitado, y agua destilada en el recipiente del autoclave, bajo el tratamiento térmico R3, con cinco etapas de calentamiento basado en el tratamiento térmico de referencia.

Palabras claves: Yeso, modelo, odontología, aditivos, temperatura, estructura, cristales

ADDITIVES S EFFECTS UPON THE ALPHA- HEMIHYDRATE PLASTER CRYSTALLINE STRUCTURE DURING THE PRODUCTION

ABSTRACT

The α - Hemihydrate Plaster is a hydraulic binder which has a variety of applications, this material is almost exclusively used for the production of dental models for either prosthetic or orthodontic rehabilitation, and the analysis of temporomandibular joint. The setting time and the mix workability (plaster/water) are the useful properties in this kind of applications, which depends directly and largely on the crystal structure, since the order will interfere in the final product properties. In this regard, it has been demonstrated that the crystal structure of hemihydrate may vary or change depending on the type of additive used in the production process. Consequently, this paper proposes to evaluate the effect of different additives, capable of modifying the crystal structure, the shape, appearance and size of the crystals. To accomplish these characteristics, it was necessary to perform different mixtures and assemblies in presence of a saturated atmosphere under thermal treatments and controlled pressures, using different diameters of raw material ($\leq 90 \mu\text{m}$ and 4 mm) in presence of organic or inorganic additives. The samples obtained were evaluated by XRD, SEM, OM and measure real densities. The α - Hemihydrate better crystallized with a marked hexagonal tendency and compact crystalline structure without the presence of other phases were obtained from CaCl_2 and/or $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ and increased residence time between 82 and 88 °C, produced using mixture "M5", made of CaCl_2 in contact with gypsum ($\Phi=4 \text{ mm}$) under the thermal treatment R3 with five heating stages based on the reference thermal treatment.

Keywords: Plaster, Models, Odontology, Additives, Temperature, Structure, Crystals

INTRODUCCIÓN

El yeso natural, también llamado *gypsum*, es un mineral constituido esencialmente de sulfato de calcio dihidratado con dos moléculas de agua de cristalización. Su aplicación más común es como fertilizante, y para ser utilizado en otras aplicaciones debe ser sometido a un tratamiento térmico, con lo que se obtiene, entre otros productos, el hemihidrato alfa (HH α) (Turco, 1996; Singh *et al.*, 2007). Para obtener este producto del yeso, en algunos casos es necesario someter el mineral a varios procesos, los cuales involucran molienda, para obtener un polvo con una distribución de tamaño de partícula adecuada, y calcinación o deshidratación, para eliminar parcialmente el agua de cristalización de la roca *gypsum*, ya sea en presencia o no de aditivos.

Los aditivos son sustancias químicas que poseen diferentes funciones, las cuales dependerán de la cantidad, forma y etapa del proceso en el cual sean añadidos. Particularmente, si se adicionan en la etapa de producción del hemihidrato, pueden tener efecto tanto en la morfología y el crecimiento de los cristales como en las propiedades del yeso (reología de la mezcla, densidad, dureza, entre otras) (Turco, 1996). La naturaleza de los aditivos bien sean orgánicos o inorgánicos juega un papel importante en los procesos de cristalización. Estos aditivos alteran las propiedades de la superficie de los cristales, conduciendo a cambios en la nucleación y crecimiento, y por lo tanto a cambios en la forma de los cristales (Ridge *et al.*, 1962). Dependiendo del tipo de aditivo, orgánico o inorgánico, estos pueden afectar la estructura cristalina del material transformado positiva o negativamente.

Adicionalmente, en trabajos previos de investigación (Hung, 2008) se ha demostrado que el tratamiento térmico empleado para la producción del yeso alfa hemihidratado influye directamente sobre la nucleación y crecimiento de los cristales, asimismo también se ha demostrado que los aditivos pueden tener un efecto sobre la formación de estos cristales.

En este sentido, y en vista de la poca precisión de la bibliografía sobre este particular, en este trabajo se plantea estudiar el efecto de los aditivos sobre la morfología o hábito cristalino de un yeso hemihidratado alfa, bajo un estricto control de temperatura y presión de operación durante la producción.

PARTE EXPERIMENTAL

Obtención del yeso hemihidratado α

La materia prima utilizada para el desarrollo de esta

investigación proviene de El Morrito, estado Guárico, que por su cercanía, accesibilidad y características mineralógicas y químicas es una de las reservas de yeso más interesantes de Venezuela. Para la obtención del hemihidrato se utilizó el método de deshidratación en presencia de sales o ácidos orgánicos bajo presiones superiores a la presión atmosférica. Las sustancias empleadas en este caso se muestran en la tabla 1. El diagrama de flujo mostrado en la figura 1 corresponde a un esquema general del método utilizado, el cual consiste en introducir la muestra de *gypsum* con el agua y/o la solución salina o ácida (denominadas mezcla, identificadas como “Mn”, donde “n=1, 2, 3,...,11” según corresponda.) en un autoclave, y calentar el conjunto según un tratamiento térmico preconcebido hasta alcanzar presiones del orden de cuatro atmósferas, luego se procede a lavar y secar el yeso sin permitir que se enfríe, obteniendo así el HH α . Este protocolo permite evaluar los distintos tratamientos térmicos, así como los montajes experimentales.

Tabla 1. Aditivos utilizados para la obtención del yeso hemihidratado α

ADITIVOS		Pureza	Estado	Fórmula
Ácidos	Acético	$\geq 99,7\%$	Líquido	$C_2H_4O_2$
	Cítrico	$\geq 95\%$	Granular*	$C_6H_8O_7$
	Oxálico	$\geq 99\%$	Granular*	$C_2H_2O_2$
Sales de	Calcio	99-102 %	Polvo*	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$

*Disueltos en agua antes de agregarlos a la mezcla



Figura 1. Diagrama de flujo del proceso de obtención del yeso HH α

Para obtener el yeso hemihidratado α requerido en esta investigación se ha considerado un tratamiento térmico de referencia denominado TTR, el cual fue sugerido en el año 2008 por Hung como un tratamiento térmico adecuado para la obtención del HH α en presencia de sales y condiciones ambientales. El mismo se describe en la figura 2.

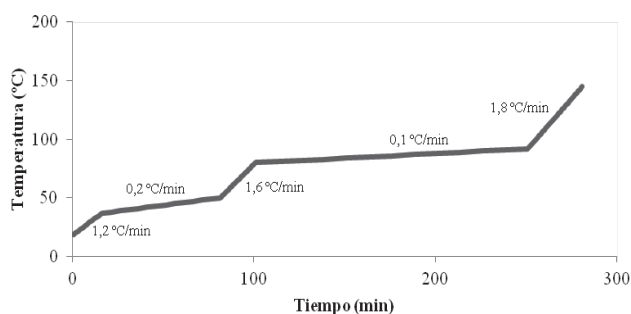


Figura 2. Tratamiento térmico referencial (TTR)

Sobre este TTR se realizaron ciertas modificaciones, (tabla 2), las cuales permiten evaluar el efecto de distintos tratamientos térmicos sobre las diferentes mezclas preparadas, denominados TTRn, donde “n=1,...,5” según corresponda. La disposición o arreglo de las mezclas dentro de la autoclave, así como la composición de las mismas se muestran en la figura 3.

Tabla 2. Tratamientos térmicos evaluados

Tratamiento térmico	Rango de Temperaturas (°C)	Velocidad Promedio (°C/min)
TTR1	28-38	3,03
	39-54	0,95
	55-80	0,87
	81-94	0,76
	95-145	0,74
TTR2	28-38	1,80
	39-51	1,16
	52-80	1,10
	81-92	0,70
	93-145	0,62
TTR3	20-37	4,09
	38-52	0,92
	53-80	0,71
	81-94	0,48
	95-145	0,45
TTR4	19-145	8,00
	145	1,03
TTR5	20-38	3,60
	39-53	1,29
	54-81	1,06
	82-92	0,74
		0,69

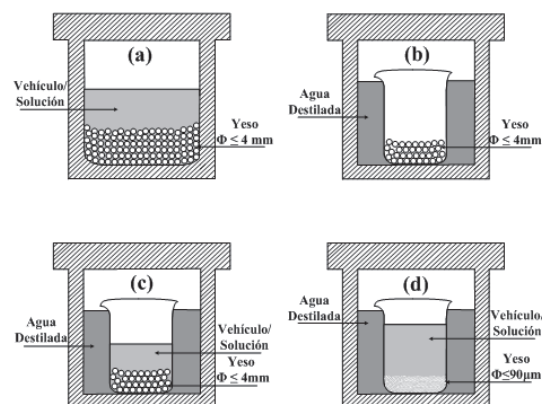


Figura 3. Montaje experimental de las mezclas para producir el hemihidrato α : (a) Vehículo junto al yeso ($\Phi = 4$ mm) directamente en el recipiente, (b) Yeso ($\Phi = 4$ mm) en un vaso de precipitado sin medio acuoso, pero con agua destilada en el recipiente del autoclave, (c) Vehículo y yeso ($\Phi = 4$ mm) juntos en el vaso de precipitado y agua destilada en el recipiente del autoclave, (d) Vehículo y yeso ($\Phi = 90 \mu\text{m}$) juntos en el vaso de precipitado y agua destilada en el recipiente de la autoclave

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La aplicación de esta técnica de caracterización permitió evaluar la morfología o hábito de cristalización del material obtenido. El análisis se realizó con un microscopio electrónico de barrido, marca Philips, modelo XL 30 (USA). Las muestras se fijaron en un portamuestras de aluminio, se recubrieron con níquel mediante la técnica de sputtering, manteniendo el potencial del filamento en 25 kV y aplicando la técnica de detección de electrones secundarios (SEI, por sus siglas en inglés) y detección de electrones retrodispersados (BSEI, por sus siglas en inglés) según lo requiriera la muestra analizada. Se tomaron fotomicrografías a distintos aumentos (200 X, 300 X, 1000 X, 2000 X, 3000 X y 5000 X).

Microscopía óptica (MO)

Esta técnica de caracterización, junto con MEB, es una de las más utilizadas para la caracterización microestructural de los materiales. Permite la observación y análisis de estructuras morfológicas mediante el uso de diferentes aumentos o magnificaciones de zonas específicas y puede emplearse como técnica de evaluación preliminar a la MEB. Se utilizó un microscopio óptico marca Zeiss con aumentos en el tubo óptico de 5 a 10 X y objetivos de 60, 200 y 400 X.

Difracción de rayos X

Mediante el uso de esta técnica se identificaron las fases cristalinas presentes en el material evaluado, lo cual permitió validar la formación del producto hemihidratado del yeso, así como determinar la pureza del material. Este

ensayo se realizó utilizando un difractor de reflexión marca Philips, modelo PW-1840 (USA), el cual operó con un tubo de rayos x de Cu ($K_{\alpha Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$) a un voltaje de 40 kV y una intensidad de 22,5 mA.

Densidad

La determinación de la densidad o relación masa/volumen de un cuerpo, en combinación con otros parámetros, permite la identificación y clasificación de los materiales mediante el conocimiento de la cantidad de masa contenida en un determinado volumen de material. Este ensayo se realizó mediante picnometría, utilizando etanol como fase líquida, bajo la norma ASTM D2320-98 (2003).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tratamientos térmicos y morfología de los cristales

En la figura 4 se pueden observar los montajes, así como el tratamiento térmico al cual fueron sometidas las mezclas M1, M2 y M3. Adicionalmente, se presentan fotomicrografías que permiten apreciar los cristales de yeso α obtenidos en cada caso.

La mezcla M1 fue procesada con 140 ml de agua, observándose en la fotomicrografía (figura 4) cristales finos y alargados de una longitud y diámetro aproximados de $30 \mu\text{m}$ y $2 \mu\text{m}$, respectivamente, en los cuales no se aprecia una morfología hexagonal desarrollada, predominando los cristales pequeños.

La mezcla M2 se elaboró con la finalidad de evaluar la incidencia de la cantidad de agua utilizada durante la etapa de producción. En este caso, la mezcla fue tratada con 44 ml de agua, logrando cristales en su mayoría de diámetro aproximado de $4 \mu\text{m}$ y longitud igual a la lograda para M1. Como los resultados obtenidos en las muestras tratadas con menos cantidad de agua fueron favorables, se procesó la mezcla M3, en la cual el material no está en contacto directo con el agua. Una vez sometida al tratamiento térmico no se observó homogeneidad en los cristales formados; es evidente la presencia de dos familias, cristales pequeños y cristales medianos de diámetro aproximado de $5 \mu\text{m}$ y longitud de $28 \mu\text{m}$, tal como se observa en la fotomicrografía correspondiente de la figura 4. Por lo tanto, la presencia o ausencia de agua, el contacto directo o indirecto con la muestra y la cantidad que se utilice para llevar a cabo la transformación constituyen un factor importante a la hora de producir el yeso.

De acuerdo a la bibliografía consultada, al utilizar un aditivo como el cloruro de calcio, este promoverá la formación de cristales más definidos (Hung, 2008;

Arias *et al.*, 2010). Para corroborar esta información, se elaboraron y procesaron las mezclas M4 bajo el TTR2 y M5 bajo el TTR3, lo cual se muestra en las figuras 5 y 6, respectivamente. Estos tratamientos poseen cinco etapas similares al TTR, la diferencia yace en que para el TTR2 el tiempo total de tratamiento fue de 200 minutos, y en el caso del TTR3 solo se varían las velocidades de calentamiento de las etapas que conforman el tratamiento.

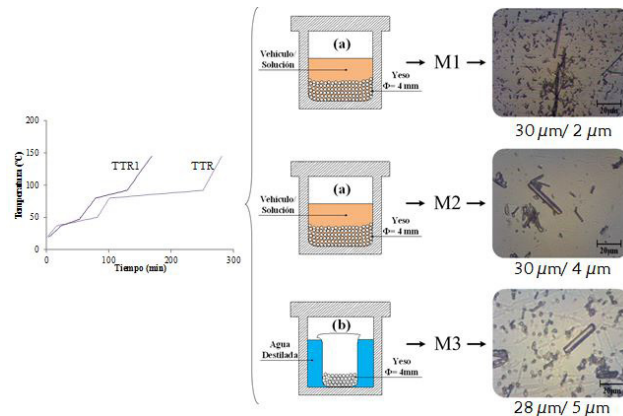


Figura 4. Tratamiento térmico R1 y montaje aplicado a la mezcla M1, M2, M3 con fotomicrografías de las mismas a 200 X luego del tratamiento

Una vez sometidas las mezclas a sus respectivos tratamientos, se observó un cambio notorio en la morfología de los cristales de los yesos obtenidos. En general, ambos yesos están constituidos por cristales grandes y hexagonales, presentan una longitud promedio de $35 \mu\text{m}$ y un diámetro de $9 \mu\text{m}$ en el caso de la M4, y cristales de hasta una longitud de $30 \mu\text{m}$ y un diámetro aproximado de $20 \mu\text{m}$ en la M5. También se puede observar que en la etapa comprendida entre los 80 y $92 \text{ }^\circ\text{C}$, la velocidad de calentamiento es menor y por lo tanto esta etapa es más larga, lo cual según la bibliografía influye positivamente, ya que promueve la nucleación y crecimiento de los cristales de $\text{HH}\alpha$, fenómeno que ocurre entre los 80 y $82 \text{ }^\circ\text{C}$ (Hung, 2008). En el caso de la M5 se puede decir que se logra más rápido la formación de una atmósfera saturada de vapor gracias a la presencia de agua externa, lo que contribuye con un mejor control en la eliminación del agua de cristalización del yeso, y por lo tanto con la formación de cristales con tendencia hexagonal regular, lo cual no ocurre en la M4 ya que el agua que se evapora proviene solo de la solución de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y de la deshidratación del yeso natural. Por lo tanto, se ratifica que la presencia de agua para generar una atmósfera saturada de vapor desde las primeras etapas de calentamiento es esencial en el proceso de producción del $\text{HH}\alpha$.

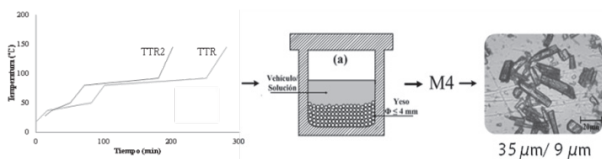


Figura 5. Tratamiento térmico R2 (TTR2) y montaje aplicado a la mezcla M4 con fotomicrografía de la misma a 200 X luego del tratamiento

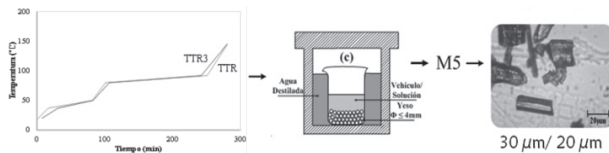


Figura 6. Tratamiento térmico R3 (TTR3) y montaje aplicado a la mezcla M5 con fotomicrografía de la misma a 200 X luego del tratamiento

Luego de comparar los yesos obtenidos a partir de las mezclas procesadas, se considera que el montaje con el cual fue tratada la M5 es el más conveniente para lograr cristales definidos, por lo que se decidió someterla al TTR4, lo que dio como resultado la M6. Este tratamiento posee dos etapas, en la primera la velocidad de calentamiento es muy rápida (6,25 °C/minuto) y en la segunda se mantiene la temperatura constante por 127 minutos, como puede observarse en la figura 7. La fotomicrografía, da indicios de resultados desfavorables ya que los cristales son en su mayoría cristales con longitudes del orden de 24 μm y un diámetro de 4 μm, y no presentan la forma hexagonal esperada. En consecuencia, si la composición de la mezcla evaluada no cambia y lo que se varía son las velocidades de calentamiento, puede inferirse que las etapas de nucleación y crecimiento ocurren muy rápido llegando a un punto de sobresaturación donde, si bien los cristales pequeños dejan de producirse, los cristales hexagonales grandes no se terminan de definir.

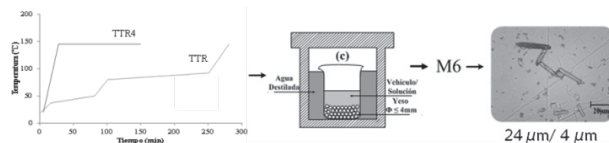


Figura 7. Tratamiento térmico R4 (TTR4) y montaje aplicado a la mezcla M6 con fotomicrografía de la misma a 200 X luego del tratamiento

Para evaluar si los efectos en el yeso eran similares en las partículas de 90 μm de diámetro como en las de 4 mm, se consideró la M7 y se sometió al TTR5. En este caso la presión de operación necesaria (4 atm) no fue lograda espontáneamente en función de la temperatura como en los casos anteriores, por lo cual fue necesario la inducción de 4 atm desde el inicio del ensayo a temperatura ambiental

y mantenerla hasta la temperatura final de la operación. La fotomicrografía correspondiente a la M7 mostrada en la figura 8 evidencia que los cristales que conforman este yeso son en su mayoría cristales con forma hexagonal definida, de aproximadamente 4 μm de diámetro y 18 μm de longitud, pero de tamaño menor que los cristales obtenidos en la M4 y M5. Por lo tanto, como se lograron cristales definidos, se procedió a realizar el mismo ensayo pero utilizando otros aditivos, como el ácido oxálico, cítrico y acético. Resultaron de estos ensayos las mezclas M8, M9, M10 y M11. Para el caso de la M8 se lograron cristales pequeños y cristales medianos de 30 μm de longitud y 2 μm de diámetro, los cuales no presentaron una morfología hexagonal definida. Esto puede deberse a la cantidad de ácido oxálico utilizado en esta mezcla (0,3 % p/p), aunque según la teoría esta cantidad de ácido puede variar desde un rango de 0,001% a 1% de la mezcla total (Klus, 2009).

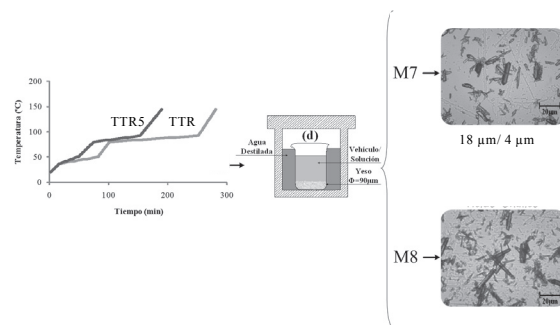


Figura 8. Tratamiento térmico R5 (TTR5) y montaje aplicado a la mezcla M7, M8 con fotomicrografías de las mismas a 200X luego del tratamiento

Según Klus (2009), la mayoría de los ácidos orgánicos tienen un efecto inmediato sobre el yeso, lo que acelera la formación de cristales definidos en menor tiempo. En base a estas observaciones se consideró utilizar el TTR1 para evaluar las mezclas M9, M10 y M11 ya que este tratamiento requiere de menos tiempo para llevar a cabo la producción del hemihidrato.

En la fotomicrografía de la figura 9, correspondiente a la mezcla M9, se puede apreciar cómo el ácido cítrico tiene un efecto diferente al que se observó con los otros aditivos sobre el hemihidrato producido, ya que los cristales obtenidos son de mayor tamaño con diámetros de 18 μm y longitud de 28 μm aproximadamente y vértices muy bien definidos, aunque también se observa la presencia de cristales con formas irregulares, lo cual puede deberse a la transformación incompleta de la M9.

Para evaluar el efecto de la cantidad de ácido utilizado se prepararon las mezclas M10 y M11 (figura 9), los yesos obtenidos de estas mezclas presentaron cristales

en su mayoría medianos y pequeños, con una morfología hexagonal poco definida. En el caso de la M10 las dimensiones promedio de los cristales son del orden de 40 μm de longitud y 9 μm de diámetro, y para la M11 los cristales presentaron un tamaño de 35 μm de longitud y 5 μm de diámetro.

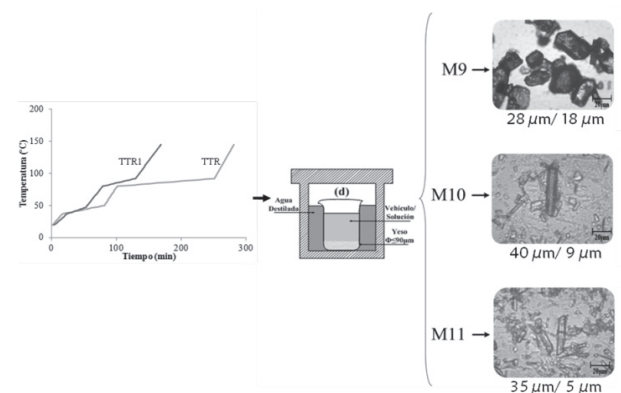


Figura 9. Tratamiento térmico R1 (TTR1) y montaje aplicado a la mezcla M9, M10, M11 con fotomicrografías de las mismas a 200 X luego del tratamiento

De manera general y según los resultados obtenidos, se debe tomar en cuenta no solo la cantidad de compuesto orgánico que se utilice, sino también la composición de estos, como se observa en la tabla 1, ya que una cadena más larga o más corta de carbonos y la cantidad de oxígenos o hidrógenos pueden influir en la transformación y dar como resultados diferentes tamaños y formas del cristal. Es el caso de las mezclas donde se utilizó sales y ácidos, ya que estos actúan sobre la estructura cristalina del hemihidrato favoreciendo o desfavoreciendo la formación de cristales prismáticos bien definidos (Turco, 1996).

Un punto importante a evaluar en esta etapa de producción es el proceso de lavado y secado, ya que si se lava de manera incorrecta, quedarán restos del compuesto utilizado en la producción del hemihidrato, los cuales modificarán las propiedades del mismo (densidad, resistencia, tiempo de fraguado, entre otras). Por otra parte, si el hemihidrato no se seca adecuadamente, puede transformarse y formar dihidratos o anhídros, ya que si dicho hemihidrato se calienta por encima de los 115 °C puede convertirse en anhídrita, pero si se mantiene a temperaturas por debajo de los 100 °C, puede presentarse el fraguado de zonas puntuales de la masa, debido a que la solubilidad del HH α con el agua aumenta a medida que disminuye la temperatura (Klimchouk, 1996).

Densidad de los yesos HH α obtenidos y de referencia

Los yesos HH α obtenidos a partir de las mezclas tratadas se identificaron como “HH α n”, en donde “n” varía según

la mezcla tratada. Así, para el caso de la mezcla tratada M1, el yeso hemihidratado alfa obtenido se identificó como HH α 1. Los valores de densidad obtenidos para las muestras de HH α producidos según el tipo de medio empleado, se presentan en la tabla 3.

Tabla 3. Densidad de los yesos obtenidos y de referencia

Yeso	Densidad promedio (ρ) (g/cm^3)	Vehículo / Solución
HH α 1	2,91 \pm 0,05	Agua destilada
HH α 2	2,98 \pm 0,09	
HH α 3	2,84 \pm 0,02	
HH α 4	2,88 \pm 0,02	Cloruro de calcio dihidratado
HH α 5	2,82 \pm 0,08	
HH α 6	2,68 \pm 0,38	
HH α 7	2,62 \pm 0,12	
HH α 8	2,51 \pm 0,03	Ácido oxálico
HH α 9	2,34 \pm 0,02	Ácido cítrico
HH α 10	2,37 \pm 0,04	Ácido acético
HH α 11	2,58 \pm 0,13	
YPATIII	2,65 \pm 0,02	Yesos comerciales de referencia
YPRTIV	2,65 \pm 0,01	
YM	2,64 \pm 0,02	
YPBTIV	2,64 \pm 0,01	

Según Peyton *et al.* (1964), la densidad del yeso hemihidratado α es de 2.757 gr/cm^3 . Al compararlos con los yesos odontológicos comerciales se observa una pequeña diferencia, lo cual posiblemente se deba a la presencia de impurezas o aditivos, entre ellos partículas de hemihidrato β el cual es comúnmente empleado como aditivo en estos materiales (Morín, 2004; Hung, 2008).

Los yesos HH α 1, HH α 2 y HH α 3 obtenidos utilizando agua, así como los yesos HH α 4 y HH α 5 obtenidos utilizando una solución de cloruro de calcio dihidratado, presentan una densidad mayor a la obtenida para los yesos de referencia y mayor a la reportada en la literatura. Los yesos HH α 6 y HH α 7, presentan una densidad cercana a los yesos de referencia, y a la reportada en la literatura cuando se considera el error de medida. Para los yesos HH α 8 al HH α 11 obtenidos utilizando soluciones ácidas como aditivos, la densidad de las muestras resultaron menores a los valores de densidad de los yesos comerciales y el valor teórico.

De acuerdo a lo reportado, se puede decir que los yesos producidos tienen densidades similares al valor reportado en la literatura, específicamente del HH α 5 al HH α 7; probablemente esto se debe al método de producción

utilizado, ya que la literatura no describe con precisión el proceso de elaboración del HH α en presencia de aditivos. Por lo tanto, solo se puede acotar que posiblemente el HH α de densidad 2,75 gr/cm³ es producido con solución de CaCl₂·2H₂O, y que según el aditivo y la concentración de este utilizada en la fase de producción se obtienen densidades distintas. En general, se observa que los yesos obtenidos presentan una tendencia decreciente de valores de densidad según una secuencia que depende del vehículo utilizado tal como sigue:

$$\rho_{\text{HH}\alpha_0} > \rho_{\text{HH}\alpha\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} > \rho_{\text{HH}\alpha\text{COH}}$$

También existe la posibilidad de que estos resultados estén afectados por el proceso de lavado del yeso obtenido, ya que el método empleado no garantiza la eliminación del remanente del compuesto utilizado para la producción y, por ende, se verá afectada la densidad por la presencia del mismo. Es importante resaltar que la desviación estándar obtenida en la densidad de los yesos de referencia es pequeña en comparación a los yesos obtenidos; este margen de error tan próximo es sinónimo de la estabilidad y homogeneidad que se logra desarrollar en estos yesos.

Microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X de los HH α obtenidos

En la figura 10 se puede observar la fotomicrografía de un yeso hemihidratado alfa de referencia, así como los difractogramas de yesos de referencia evaluados.

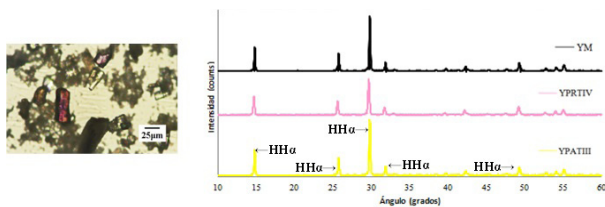


Figura 10. Fotomicrografía y difractograma de los yesos de referencia

En las fotomicrografías (MEB) y difractogramas (DRx) de los yesos HH α 1, HH α 2 y HH α 3, mostrados en las figuras 11, 12 y 13 respectivamente, se observa que los cristales son de aspecto fino y alargados, con un tamaño del orden de 100 μm de longitud y 5 μm de diámetro, para todos los casos los cristales están compuesto esencialmente por varillas o agujas alargadas que semejan un atado de espigas, como lo referencia la bibliografía (Lewry *et al.*, 1994), destacando que para el caso del HH α 3 los cristales presentan una forma hexagonal más definida que para HH α 1 y HH α 2. Al observar los difractogramas obtenidos, estos no revelan presencia de otras fases, sin embargo, presentan una diferencia en cuanto a la intensidad y secuencia de los picos con respecto a los de referencia, debida a un grado de cristalización deficiente.

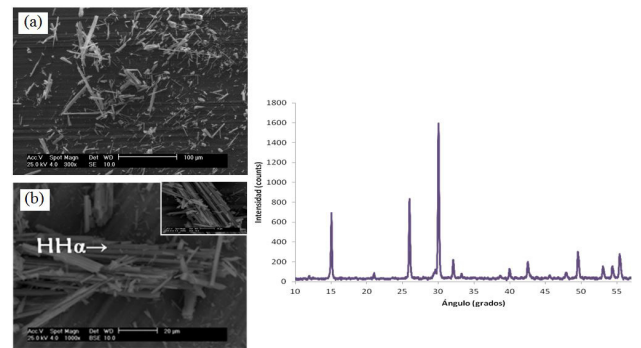


Figura 11. Fotomicrografías y difractograma de los cristales que componen el HH α 1: (a) 300 X, (b) 1000 X

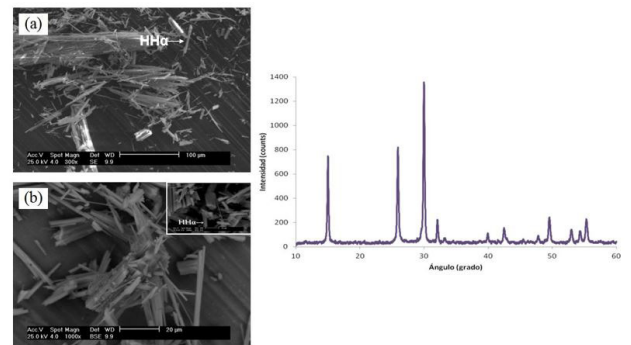


Figura 12. Fotomicrografías y difractograma de los cristales que componen el HH α 2: (a) 300 X, (b) 1000 X

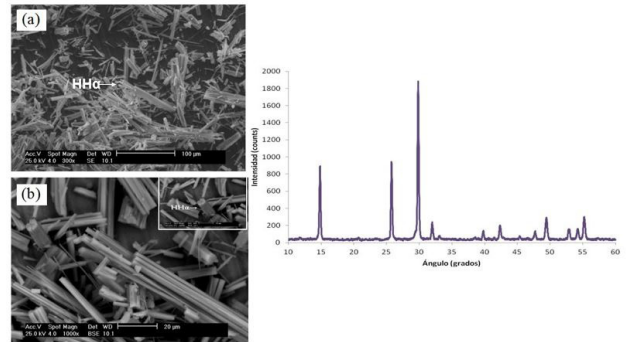


Figura 13. Fotomicrografías y difractograma de los cristales que componen el HH α 3: (a) 300 X, (b) 1000 X

En el caso de los yesos, entre el HH α 4 y el HH α 7, según las fotomicrografías y difractogramas correspondientes mostradas en las figuras 14 a 17, se puede observar que, según el DRx, no existe evidencia de otras fases. Pero al comparar el difractograma de los yesos HH α 4 y HH α 5 con los de referencia, se observa un patrón similar, siendo el HH α 5 el que presenta características prácticamente idénticas al YPATIII, mientras que el HH α 4 es similar al YPRTIV, lo cual implica una buena cristalización. Los yesos HH α 6 y HH α 7 presentan una diferencia en cuanto a la intensidad y secuencia de los picos con respecto a los de referencia, esta se debe a un grado de cristalización deficiente; el HH α 6 es el yeso que presenta un grado de cristalización muy diferente a la de un HH α . Estos resultados coinciden con

los obtenidos en las fotomicrografías, ya que se observa que los yesos están compuestos por cristales hexagonales bien definidos, con una distribución granulométrica bastante uniforme y estructura cristalina más compacta, con excepción del HH α 6.

En las figuras 14a y 16a se observa que los yesos HH α 4 y HH α 6, aunque tienen una forma hexagonal, presentan un aspecto leñoso, mientras que en la fotomicrografía superpuesta en la figura 15b se observa que el yeso HH α 5 está conformado por cristales compactos y bien definidos. Una tendencia similar pero no tan marcada se aprecia en la figura 17a correspondiente al yeso HH α 7.

Respecto al tamaño de los cristales, el HH α 4 está compuesto en su mayoría de cristales hasta de 100 μ m de longitud (figura 14a) y 19 μ m de diámetro (micrografía superpuesta en la figura 14b). El HH α 5 presenta cristales de hasta 120 μ m de longitud (figura 15a) y 75 μ m de diámetro (figura 15b). En el caso del HH α 7, los cristales están bien formados pero son más pequeños, presentan dimensiones de 25 μ m de longitud (figura 17a) y 7 μ m de diámetro (micrografía superpuesta en la figura 17c). Caso contrario ocurre con el HH α 6, el cual presenta cristales compuestos por estructuras con forma de varillas que están agrupadas a semejanza de un hexágono de longitud aproximada a 50 μ m y diámetro de 25 μ m (figura 16b).

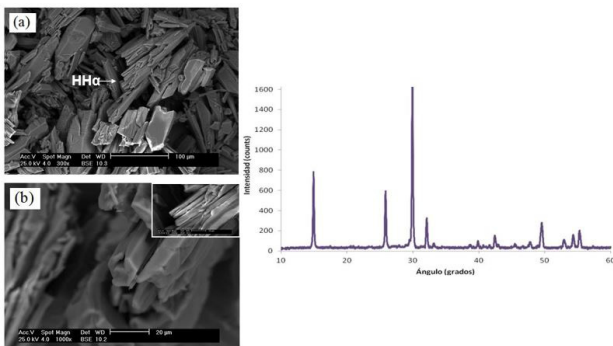


Figura 14. Fotomicrografías y difractograma de los cristales que componen el HH α 4: (a) 300 X, (b) 1000 X

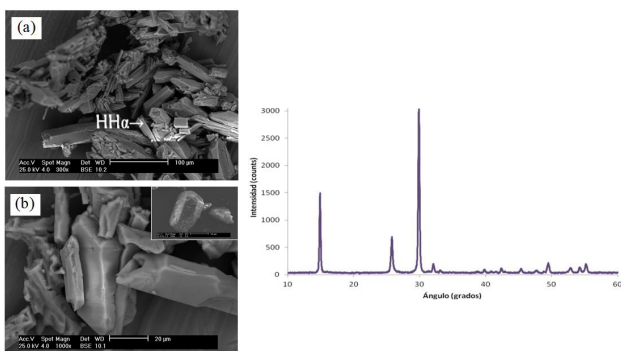


Figura 15. Fotomicrografías y difractograma de los cristales que componen el HH α 5: (a) 300 X, (b) 1000 X

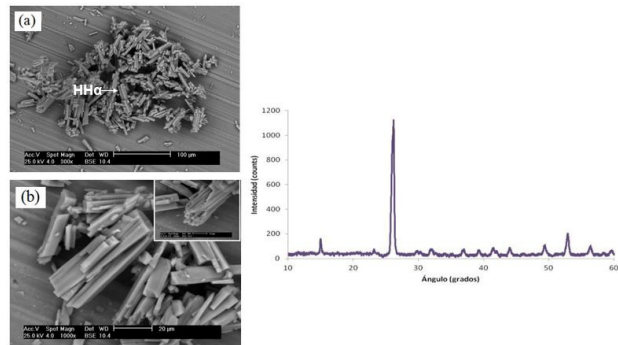


Figura 16. Fotomicrografías y difractograma de los cristales que componen el HH α 6: (a) 300 X (b), 1000 X

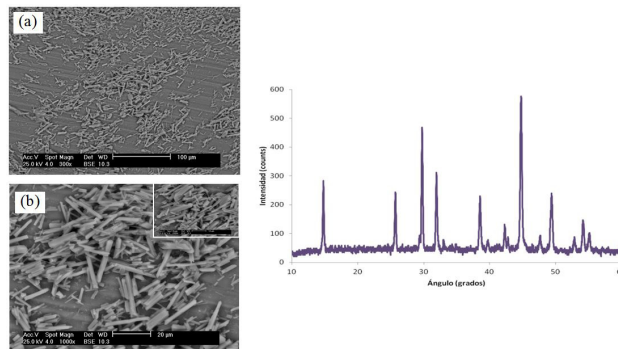


Figura 17. Difractograma y fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 7: (a) 300 X, (b) 1000 X

De igual manera, en las figuras 18 a la 21, se observan los difractogramas y las fotomicrografías tomadas a diferentes magnificaciones de los yesos HH α 8 al HH α 11, respectivamente. En estos se pueden notar diferencias sustanciales con los yesos de referencia, en principio existe la presencia de otros picos en los difractogramas, los cuales no corresponden a los de un hemihidrato alfa, lo que sugiere la presencia de otras fases o bien una transformación incompleta. Por tanto, se puede deducir que al utilizar ácidos como aditivos en la fase de producción y en la concentración empleada para la obtención del hemihidrato, el dihidrato no se transforma totalmente en hemihidrato bajo las condiciones de trabajo empleadas. Al correlacionar estos resultados con los respectivos valores de densidad, se observa que estos yesos presentan una densidad distinta a la reportada en la bibliografía para el hemihidrato alfa, se encuentra entre el valor reportado para el *gypsum* (2,31 gr/cm³) y el reportado para el HH α (2,757 gr/cm³). Por su parte, las micrografías tomadas presentan signos de transformación parcial, ya que se lograron pocos cristales hexagonales definidos. En la figura 18b se observa que la longitud aproximada de los cristales del yeso HH α 8 es de 14 μ m y 4 μ m de diámetro. Una tendencia distinta a esta se observa en el caso del HH α 9, donde existen cristales de aspecto compacto, con vértices y aristas definidas, con longitudes de hasta 56 μ m (figura 19b) y diámetro de 17 μ m

(micrografía superpuesta en la figura 19b).

En el caso de los yesos HH α 10 y HH α 11, estos fueron obtenidos utilizando el mismo tratamiento térmico pero con distinta concentración de ácido acético, lo que aparentemente incide en la formación de cristales distintos. Probablemente, el hecho de utilizar mayor cantidad de aditivo produjo una alta sobresaturación, lo que conlleva a una mayor formación de núcleos y por ende a la formación de cristales pequeños en forma de varillas (figura 21b) en vez de presentar una forma compacta (micrografía superpuesta en la figura 20c). En ambos casos se obtuvieron tamaños de aproximadamente 35 μ m de longitud y 9 μ m de diámetro.

Al comparar las dimensiones de los cristales obtenidas mediante MO y MEB, se puede observar la diferencia sustancial en las longitudes reportadas para los yesos HH α 1 hasta el HH α 8, lo cual puede deberse a la fractura de los cristales al momento de la preparación de la muestra, ya que para evitar aglomerados esta debe distribuirse sobre el portamuestras mediante el deslizamiento de un portamuestra sobre otro que sirve de base, lo que causa la fractura de los mismos.

Los resultados presentados en este punto junto con los

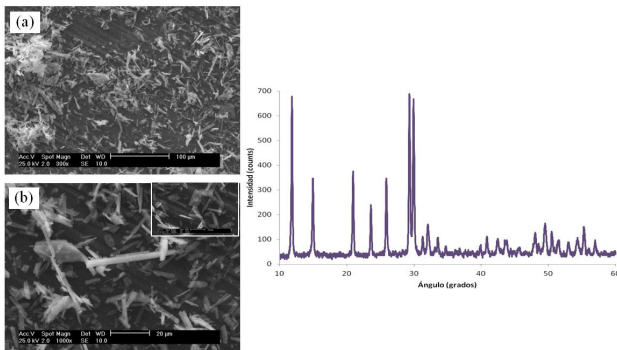


Figura 18. Difractograma y fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 8: (a) 300 X, (b) 1000 X

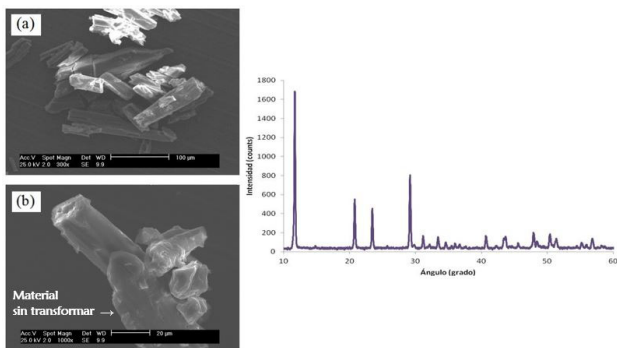


Figura 19. Difractograma y fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 9: (a) 300 X, (b) 1000 X

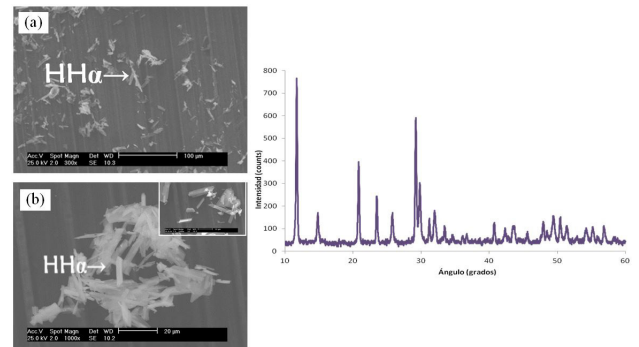


Figura 20. Difractograma y fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 10: (a) 300 X, (b) 1000 X

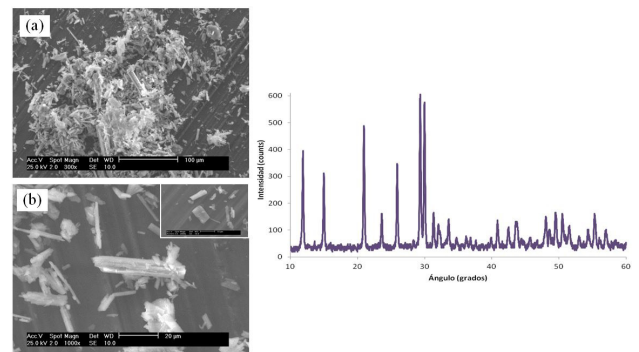


Figura 21. Difractograma y fotomicrografías de los cristales que componen el HH α 11: (a) 300 X, (b) 1000 X

resultados de los otros ensayos realizados, permitieron considerar que la mezcla M5 es la más conveniente para obtener el yeso alfa hemihidratado, ya que este presenta la densidad más cercana a la reportada por la bibliografía y cristales hexagonales de tamaño aceptable y morfología definida.

Es importante señalar que, aunque el proceso de obtención del yeso hemihidratado alfa es un proceso en esencia sencillo, deben tomarse en cuenta factores claves como lo es la granulometría del material a procesar y los aditivos a utilizar, ya que como se pudo observar estos afectan directamente en la estructura y cristalización del producto final.

CONCLUSIONES

El tratamiento térmico N° 3 de velocidades menos variables y tiempo de exposición mayor, junto con la mezcla 5, constituida por solución de cloruro de calcio y *gypsum* en contacto directo en un vaso de precipitado y agua destilada a su alrededor, dentro de la autoclave, sugieren que estas son las condiciones más adecuadas para la obtención del hemihidrato α , ya que en el producto final se observan cristales con un tamaño aceptable, con una tendencia hexagonal marcada y una estructura cristalina compacta,

sin presencia de otras fases cristalinas, lo que sugiere la total transformación del dihidrato.

Con el ácido cítrico o el cloruro de calcio como aditivos, se obtienen cristales hexagonales claramente definidos. El ácido cítrico, entre los ácidos orgánicos estudiados, es el que mejor promueve la formación de cristales bien definidos y de mayor tamaño.

El lavado y secado del material obtenido son considerados etapas claves en el proceso de producción del hemihidrato alfa obtenido.

Presiones del orden de las 4 atm durante el proceso de obtención del hemihidrato, garantiza la formación de una atmósfera adecuada para la salida controlada del agua de constitución del material y promueve la formación de cristales definidos y de tamaño aceptable.

La distribución granulométrica del material debe ser uniforme para evitar la formación de aglomerados, los cuales, aunados al carácter higroscópico del yeso, pueden afectar el proceso de beneficio del yeso y la producción del mismo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARIAS T., RICAURTE M. (2010). Obtención del yeso α en autoclave en presencia de sales a partir de materia prima nacional. Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas Venezuela.

HUNG Y. (2008). Producción de yeso alfa a partir de materia prima nacional. Informe final de cursos en cooperación, Universidad Simón Bolívar, Sartenejas Venezuela.

KLIMCHOUK A. (1996). The dissolution and conversion of

gypsum and anhydrite. International Journal of Speology. XXV(25); pp. 3-4, 21-46.

KLUS D. (2009). Process for producing alpha-hemihydrate *gypsum*. Georgia-Pacific *Gypsum* LLC. Patent Number: 20090208392.

LEWRY A.J., WILLIAMSON J. (1994). The settings of *gypsum* plaster. Part II: the development of microstructure and strength. Journal of Materials Science. XXIX (29); pp. 5524-5528.

MORÍN G. (2004). Estudio comparativo entre dos tipos de yeso utilizados para el conformado de piezas sanitarias. Trabajo Especial de Grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas Venezuela.

PEYTON F., ANTHONY D., ASGAR K., CHARBENEAU G., CRAIG R. Y MYERS G. (1964). Materiales dentales restauradores. Buenos Aires: Editorial Mundi. 183-216.

SINGH N. Y MIDDENDORF B. (2007). Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to *gypsum* crystallization. Progress in crystal growth and characterization of materials. 53 (1); pp. 57-77.

RIDGE M.J., SURKEVICIUS H. (1962). Influence of some conditions of calcination on the reactivity of calcium sulphate hemihydrate. Journal of Applied Chemistry. XII(12); pp. 425-432.

TURCO T. (1996). Il Gesso Lavorazione trasformazione impieghi. Milano:Ulric