

Propiedades de la cal en pasta obtenida a partir del tratamiento de fosfoyesos de la industria de fertilizantes

M.I. Romero-Hermida ⁽¹⁾ A. Santos ⁽²⁾, L. Esquivias ⁽³⁾, V. Flores-Alés ⁽⁴⁾ y F.J. Alejandre ⁽⁵⁾

(1) Dpto. de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, España, isaromerohermida@us.es

(2) Dpto. de Ciencias de la Tierra, Universidad de Cádiz, España, alberto.santos@uca.es

(3) Dpto. de Física de la Materia Condensada, Universidad de Sevilla, España, luisesequivias@us.es

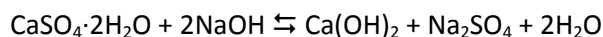
(4) Dpto. de Construcciones Arquitectónicas II, Universidad de Sevilla, España, vflores@us.es

(5) Dpto. de Construcciones Arquitectónicas II, Universidad de Sevilla, España, falejan@us.es

Resumen

El proceso industrial de fabricación de ácido fosfórico tiene como materia prima principal la roca fosforita, compuesta mayoritariamente por apatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$); produciéndose el ácido fosfórico por un lado y por otro un subproducto formado principalmente por sulfato hidratado de calcio, denominado fosfoyeso.

La producción de ácido fosfórico en Huelva (SO España) ha sido objeto de controversia por la formación de balsas de este subproducto, sin suficiente control, en las marismas de la desembocadura del río Tinto. Un grupo de investigadores liderados desde el Dpto. de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla ha desarrollado un procedimiento sencillo y muy eficiente de obtención de portlandita, en forma de pasta de cal, como producto de la reacción química de una disolución de fosfoyesos con una solución de sosa alcalina:



Como es previsible, la portlandita obtenida es susceptible de carbonatación, actuando como sumidero para el secuestro mineral de CO_2 . Esta metodología tiene el potencial de reducir simultáneamente dos problemas ambientales: la gestión de los residuos industriales peligrosos; y las emisiones de gases de efecto invernadero.

Este trabajo presenta la caracterización química, mineralógica, morfología y granulométrica del producto obtenido de cara su potencial utilización en aplicaciones relacionadas con el sector de la construcción, considerando inicialmente sus posibilidades como conglomerante y consolidante.

Palabras clave: Cal en pasta; Fosfoyeso; Residuo; Sosa

Introducción

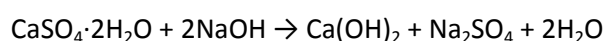
La industria de fabricación de fertilizantes en la provincia de Huelva (España) se basa en una importante producción por vía húmeda de ácido fosfórico a partir del tratamiento con ácido sulfúrico de la roca fosfórica, formada principalmente por el mineral apatito ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) con ácido sulfúrico. Este proceso tiene como resultado la producción de ácido fosfórico y un residuo industrial denominado fosfoyeso, cuya composición básica es un sulfato de calcio hidratado [Chang, 1990]. Los fosfoyesos se llevan a una suspensión con agua y son bombeados a balsas de almacenamiento, donde se produce su decantación y desecación. Actualmente el material almacenado alcanza los 120 millones de toneladas y ocupa un área de 1.200 hectáreas en una zona de marismas próxima al río Tinto [Bolívar et al., 2009] (Figura 1).



Figura 1. Mapa de localización de las balsas de fosfoyeso (Fuente: Google Maps)

Este residuo, en cuya composición aparecen impurezas metálicas tóxicas y radionúcleidos de origen natural, ha sido acumulado a lo largo de años en balsas al aire libre con el consiguiente conflicto social y medioambiental. Las características de estos residuos hacen que en la industria de producción de ácido fosfórico esté considerada como “Naturally Occurring Radioactive Material” (NORM). En el caso particular que nos ocupa, los fosfoyesos resultantes concentran importantes cantidades de isótopos de ^{226}Ra , ^{238}U , ^{230}Th y ^{210}Pb - ^{210}Po , que precipitan con el fosfoyeso por su similitud con el calcio [Pérez-López et al., 2010] y cuya presencia debe ser considerada en su gestión y tratamiento [Periañez et al., 1996; Tayibi et al., 2009].

Resulta crucial encontrar alternativas para una menor gestión de estos residuos. En el marco de la necesidad de avanzar en una tecnología científica que permita su tratamiento como subproducto para otros procesos industriales, se ha desarrollado un procedimiento simple que permite la disolución de los fosfoyesos en una solución de hidróxido sódico obteniéndose sulfato de sodio y un precipitado de hidróxido de calcio (portlandita) [Cárdenas-Escudero et al., 2011; Romero et al., 2014]:



Esta reacción tiene una doble ventaja, por una parte provoca la precipitación de los isótopos presentes en los fosfoyesos [Haridasan et al., 2001] y por otra tiene como resultado un producto, la pasta de cal, con una interesante versatilidad de posibles aplicaciones relacionadas con la industria de la construcción. Resultados previos han demostrado un alto rendimiento en la reacción de precipitación del hidróxido de calcio y la transferencia de los metales pesado al producto sólido, de manera que se consigue un interesante grado de estabilización, frente a la peligrosidad que supone su presencia en estado fluido con el consiguiente riesgo derivado de las lixiviaciones [Contreras et al., 2015]. De acuerdo con las regulaciones de la UE, las muestras de cal en pasta obtenidas son materiales NORM y debe controlarse para cualquier aplicación comercial.

Una ventaja añadida al proceso es el gran capacidad potencial de carbonatación del hidróxido obtenido, lo que supone un aporte medioambiental positivo por el secuestro mineral de CO₂ a partir de un residuo potencialmente peligroso.

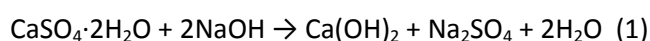
En este trabajo se presenta el estudio de caracterización química, mineralógica, textural y granulométrica de la pasta de cal obtenida por precipitación a partir del tratamiento de fosfoyesos procedentes de la producción de ácido fosfórico mediante su dilución en Na(OH), con el objetivo de comparar sus propiedades con las de las cales en pasta empleadas en construcción y obtenidas mediante el proceso de hidratación del óxido de calcio o cal viva.

Materiales

Síntesis de la cal en pasta a partir de los fosfoyesos

El proceso que se ha utilizado para la obtención de la cal en pasta está basado en el método propuesto por Cárdenas-Escudero [2011]. Se han realizado algunas modificaciones respecto a su metodología inicial debido a la necesidad de un escalado que permitiera pasar de la generación de gramos de subproductos (escala laboratorio) a kilogramos (previa a una planta piloto).

En una primera etapa se han disuelto 300g de fosfoyesos PG (~ 96% en peso de CaSO₄·2H₂O) en 500 ml de H₂O destilada bajo agitación magnética, obteniéndose una suspensión después de la agitación. Por otro lado, a dicha suspensión se le añade una disolución alcalina 9M de Na(OH) (pellets PA-ACS-ISO, PANREAC Química SAU, 98% chemical purity) muy lentamente para favorecer la cristalización de la fase sólida. La mezcla se mantiene a presión y temperatura ambiente bajo agitación magnética durante aproximadamente 10 min. La reacción química asociada a este proceso químico se describe a continuación:



Este proceso da como resultado la disolución del PG y la precipitación de una fase sólida de color blanquecino etiquetada como "C_S" formado por cal en pasta y un líquido sobrenadante transparente designado como "C_L". La fase sólida "C_S" se ha obtenido por centrifugación durante 5 min a 3000 rpm y la fase líquida se ha descartado ya que no es objeto de nuestro estudio (véase esquema del proceso Fig. 2 y Tabla 1).

La muestra “C_S” se ha llevado para su análisis mediante difracción de rayos X (XRD) (Fig.3) y fluorescencia de rayos X (XRF) (Tabla 2). Se tomaron varias muestras de la fase sólida para su estudio. Se secaron en una estufa a 40° C y se mantuvo en ella a esas condiciones para evitar la hidratación y la carbonatación debido a humedad y el CO₂ atmosférico. Dicha muestra fue lavada cinco veces y etiquetada como “C_W”, donde se analizó por XRF (Tabla 2). Además, se hizo un estudio mediante XRD de la pasta de cal sin hacer un secado previo, para determinar si la manipulación previa de la muestra afecta a los parámetros de nuestro estudio. Dicha muestra la etiquetaremos como “C_P”.(Fig. 4)

Precipitación de los sulfatos solubles

Considerando la conocida influencia del sulfato de sodio en el deterioro de los materiales de construcción [Rodríguez-Navarro et al., 2000; Camuffo et al., 2010] se decidió emplear el método del bario [Hansen et al., 2003], como tratamiento complementario al lavado con agua, para precipitar los sulfatos solubles restantes en forma de sulfato de bario (barita) con un K_{sp} = - 9.96 a 25°C. Para esta segunda etapa, se han tomado 600g de muestra de cal en pasta obtenida en la primera etapa con un contenido en agua del 50% y a continuación se le ha añadido una disolución alcalina de hidróxido de bario (Ba(OH)₂·8H₂O, PANREAC) en relación molar Ba²⁺/SO₄²⁻= 1.4 en 700ml de agua destilada.

La mezcla que se obtiene se ha mantenido a temperatura y presión ambiental bajo agitación magnética durante aproximadamente 20 min. De este proceso químico se ha conseguido la precipitación de una fase sólida de color blanquecino que etiquetaremos como “B_S” y un líquido sobrenadante transparente que etiquetaremos como “B_L”. La fase sólida se ha obtenido por centrifugación durante 5 min a 3000 rpm y la fase líquida se descartó (Fig. 2 y Tabla 1). La reacción química asociada a este proceso químico se describe a continuación:



Se tomaron varias muestras para su estudio, se secaron en una estufa a 40°C, donde se mantuvieron para preservar su posible hidratación y carbonatación debido a las condiciones ambientales. La muestra “B_S” fue llevada para su análisis mediante XRD (Fig. 5).

Tabla 1. Condiciones experimentales que se han llevado a cabo en ambas etapas.

PRIMERA ETAPA		SEGUNDA ETAPA	
CaSO ₄ ·2H ₂ O+2NaOH→Ca(OH) ₂ +Na ₂ SO ₄ +2H ₂ O		Na ₂ SO ₄ +Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O→BaSO ₄ +2Na(OH)+8H ₂ O	
CaSO ₄ ·2H ₂ O+2NaOH		Ca(OH) ₂ +Na ₂ SO ₄ +Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O	
CaSO ₄ ·2H ₂ O	NaOH	Ca(OH) ₂ +Na ₂ SO ₄	Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O
Masa=300g Vol. H ₂ O= 500mL	Masa= 180g Vol. H ₂ O= 500mL	Masa= 300g [SO ₄ ²⁻]=2,6%	Masa = 36g Vol. H ₂ O= 700mL [Ba ²⁺ /SO ₄ ²⁻] = 1,4

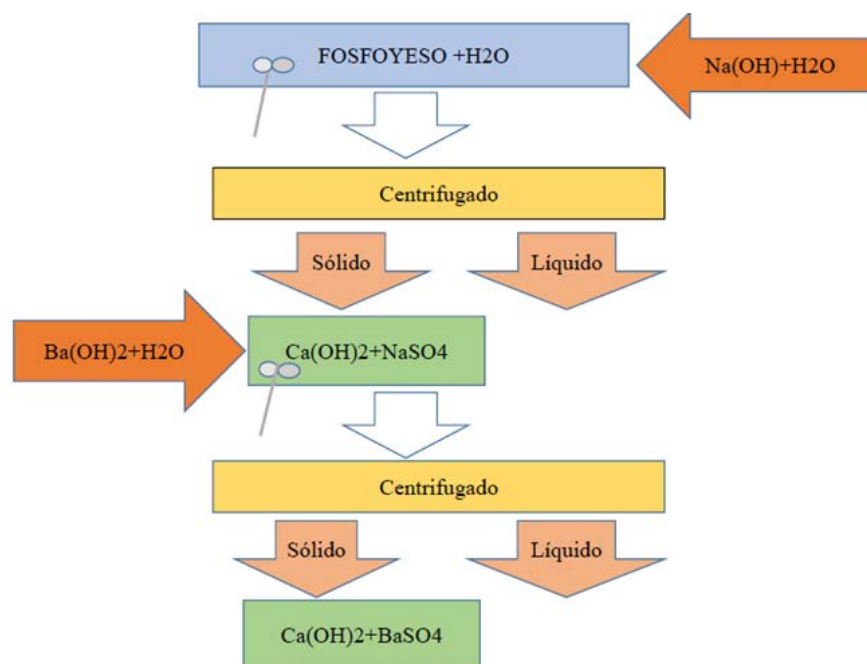


Figura 2.: Esquema del proceso químico para obtener la cal y precipitación de sulfato de sodio

Metodología

Para el análisis químico de las muestras se ha empleado un equipo de FRX marca Panalytical modelo AXIOS con un tubo Rh, que permite el análisis cuantitativo de los elementos químicos mayoritarios y minoritarios.

El estudio de las fases cristalinas y de otros aspectos relacionados con la forma y tamaño de los cristales de la cal, se ha desarrollado mediante XRD con un equipo BRUKER D8-Advance, con radiación Cu-K α , $\lambda_{\alpha 1}$ 0.154 nm, a partir de 10.00° a 70.00°, $\Delta(2\theta) = 0.015^\circ$, y durante un tiempo de 80 s. Este equipo consta de un detector lineal modelo Lynxeye de BRUKER y con montaje con filtro de níquel en el haz incidente para reducir la radiación K β del cobre. El análisis de los resultados se ha utilizado el software X'Pert HighScore y la identificación de las fases se ha realizado por comparación directa de los difractogramas obtenidos con las fichas estándar correspondientes, disponibles en la base de datos de la JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards - International Centre for Diffraction Data). Mediante DRX además de identificar los distintos compuestos cristalinos presentes en la muestra a través de la interpretación del espectro de difracciones producidas, el análisis de la anchura de los picos a mitad de altura nos ofrece información sobre el grado de cristalinidad de las fases cristalinas, aunque además de las diferencias de cristalinidad, influyen otros factores como la forma y tamaño de distintas fases minerales, orientación, manipulación previa de las muestras y también se puede establecer cuáles son los planos cristalográficos desarrollados de forma preferente en las distintas sustancias cristalinas.

La morfología de las muestras se ha caracterizado por microscopía electrónica de barrido con cañón de emisión de campo (SEM-FEG), con un microscopio Hitachi S5200, usando una aceleración de voltaje de 5 kV.

Finalmente, la granulometría por difracción láser mediante un equipo Mastersizer Malvern ha permitido conocer el tamaño de partícula y la distribución granulométrica. Este aparato utiliza una metodología de difracción y dispersión de luz láser. Este fenómeno se produce cuando un haz de luz atraviesa una suspensión de partículas e incide con ellas, produciendo un patrón de dispersión susceptible de ser analizado cuantitativamente. Se ha seguido el siguiente protocolo basado en el de Rosell [2003]:

- a) Todas las muestras se han realizado mediante el análisis vía húmeda.
- b) Una pequeña alícuota de muestra se coloca en vaso de precipitado donde se dispersa en una pequeña cantidad de agua destilada para homogeneizar la muestra.
- c) Seguidamente se coloca en un baño de ultrasonido a intensidad máxima para evitar la aglomeración de partículas. El tiempo de ultrasonido ha sido en nuestro caso de 5, 10 y 15 min en tres experimentos distintos.
- d) Se toma pipeteando una cierta cantidad de muestra ya homogeneizada y se dispersa con un agitador del Mastersizer a una velocidad de 2500 rpm en una cubeta con 100 ml de agua destilada o en otros casos el dispersante considerado.
- e) Una vez estabilizado el sistema se procede a su lectura mediante el software del equipo y se procede a gravar los resultados dos veces o varias veces consecutivas, utilizando como resultado final de la medición el promedio de todas las medidas.

Los parámetros de ajuste del Mastersizer son: a) Dispersante agua con índice de refracción $RI=1.33$, dispersante Propan-2-ol con $RI=1.39$; b) Índice de reflexión: 1.5; c) Índice de absorción: 0.01 d) Tiempos de ultrasonido 5, 10 y 15 minutos y e) Los modelos teóricos en los que se basa son los definidos por Fraunhofer y Mie considerándose que el primero de ellos se ajusta más a modelos teóricos de confirmación de partículas esféricas y el segundo, a partículas alargadas.

Resultados

Análisis químico mediante FRX

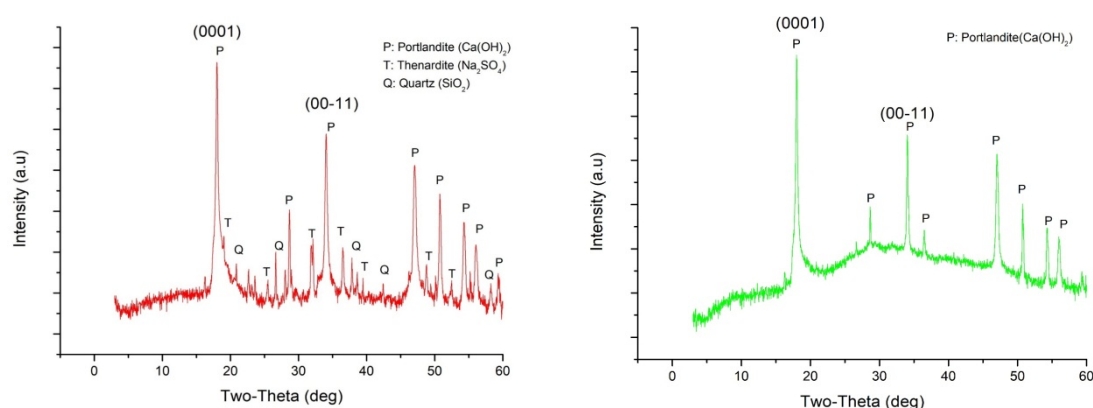
Los resultados obtenidos para el análisis químico de las diferentes muestras se indican en la Tabla 2. En la composición de la cal en pasta C_S obtenida tras la reacción química se puede apreciar la presencia mayoritaria de CaO, atribuible al hidróxido de calcio y la de Na₂O y SO₃ asignable al sulfato de sodio, lo que llevaría a una composición aproximada en torno a un 65% de portlandita y un 30% de sulfato de sodio, con la presencia de impurezas de sílice atribuibles al cuarzo (fig. 3) y de fosfatos (1,02%). En el caso de la muestra de cal en pasta tras varios lavados con agua, se aprecia la disminución del contenido de SO₃ y Na₂O debido a la elevada solubilidad de la thenardita (162 g/l a 20°C) y la baja solubilidad de la portlandita (1.73 g/l a 20°C), lo que llevaría a una composición aproximada de un 88% de hidróxido de calcio y un 3% de sulfato de sodio.

Tabla 2. Análisis químico elemental de las muestras C_S y C_W

Elementos (%)	C_S	C_W
SiO ₂	4,09	1,1
Al ₂ O ₃	0,12	0,26
Fe ₂ O ₃	ND	0,05
MnO	ND	ND
MgO	ND	ND
CaO	49,41	66,8
Na ₂ O	12,43	1,1
K ₂ O	ND	0,02
TiO ₂	ND	0,03
P ₂ O ₅	1,02	1,1
SO ₃	13,56	2,2
Cl	ND	0,05
F	ND	0,74
SrO	ND	0,15
BaO	ND	ND
PC	19,40	26,30

Análisis mineralógico mediante DRX

Los difractogramas y las fases identificadas en C_S (cal en pasta seca), C_P (cal en pasta) y B_S se muestran en las figuras 3, 4 y 5 respectivamente.



Figuras 3 (izda.) y 4 (dcha). Difractogramas y fases cristalinas en las muestras C_S y C_P

Respecto a C_S se puede apreciar la presencia mayoritaria de portlandita y minoritaria de thenardita y cuarzo, resultados acordes con los del análisis químico y con los productos esperables por la reacción química (1). En el caso de C_W, sólo se ha identificado la presencia de portlandita, al haberse eliminado la mayor parte de thenardita por solubilización en agua, quedando su contenido por debajo del límite de detección de la técnica, resultados concordantes con los del análisis químico. Finalmente, para la muestra B_S se aprecia la formación de barita, compuesto insoluble que precipita y se incorpora a la portlandita tras la reacción química (2).

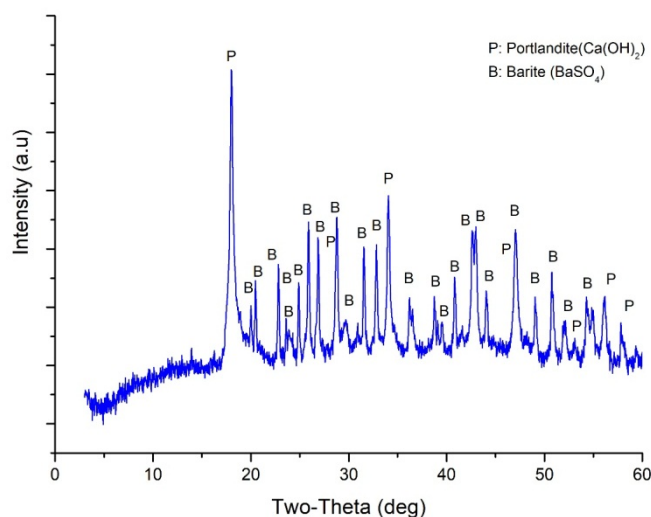


Figura 5. Difractograma y fases cristalinas en la muestra B_S

En el caso de la portlandita los planos más destacados de su estructura cristalina la son los de notación (0001) y (10 $\bar{1}$ 1), siendo comúnmente de mayor intensidad el segundo respecto del primero. Rodríguez-Navarro et al. [1998] establecieron el parámetro $A_{(0001)}$ como indicador de la abundancia de cristales hexagonales tabulares, calculándose según la siguiente fórmula:

$$A_{(0001)} = \frac{I(0001)}{I(10\bar{1}1)}$$

Siendo,

$I(0001)$ intensidad (área integrada de cada pico) de la reflexión a $2\theta = 18^\circ$

$I(10\bar{1}1)$ intensidad (área integrada de cada pico) de la reflexión a $2\theta = 34^\circ$.

Varios autores han indicado que el parámetro $A_{(0001)}$ daba indirectamente un grado de la evolución o envejecimiento de la cal en pasta [Rodríguez-Navarro et al., 1998; Mascolo et al., 2010 y Margalha et al., 2013], de tal forma que mientras más alto es el valor de A, hay más cristales de portlandita con forma de plaquetas, ya que al envejecer los cristales originalmente prismáticos, se separan en placas hexagonales más finas, dicha separación ocurre a lo largo de los planos (0001), que son los planos de exfoliación de dicho mineral.

En nuestro caso para el cálculo del parámetro A se ha realizado la media sobre distintas muestras, tanto en seca como en pasta (Fig. 3 y 4), destacando que los procesos de manipulación y secado no han influido en los resultados obtenidos, obteniéndose un valor medio de $A=3.9$. Como todos los resultados obtenidos arrojan valores mayores que 2 [Rodríguez-Navarro, 1998; Rattazi, 2007] se podría indicar que el método de síntesis seguido favorece el desarrollo de plaquetas hexagonales con preponderancia de los planos (0001) frente a los (10 $\bar{1}$ 1), y que por consiguiente estamos ante la estructura de una cal añeja o envejecida. Sin embargo estudios más recientes [Rosell, 2013] ponen en duda la idoneidad de este parámetro para medir el envejecimiento de una cal.

Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías obtenidas mediante SEM-FEG muestran la abundancia de cristales hexagonales de portlandita muy regulares y bien ordenados de morfología tabular con tamaños en el entorno de $1\ \mu\text{m}$ (Fig. 8A, B y C), apreciándose indicios de laminación en la dirección paralela a (0001) (Fig. 8B). Además se observan plaquetas submicrométricas (Fig. 8C y D) y nanopartículas cristalinas de portlandita (Fig. 8E y F). Las morfologías identificadas guardan similitud con las observadas en las cales en pasta envejecidas [Rodríguez-Navarro et al., 1998; Mascolo et al., 2010; Margalha et al., 2013 y Rosell, 2013], sin embargo, no se aprecian las alteraciones por disolución de aristas y esquinas o fragmentación de cristales descritas por Rosell [2013] producidas durante la evolución de las cales añejas, probablemente por no haber sufrido el proceso de envejecimiento.

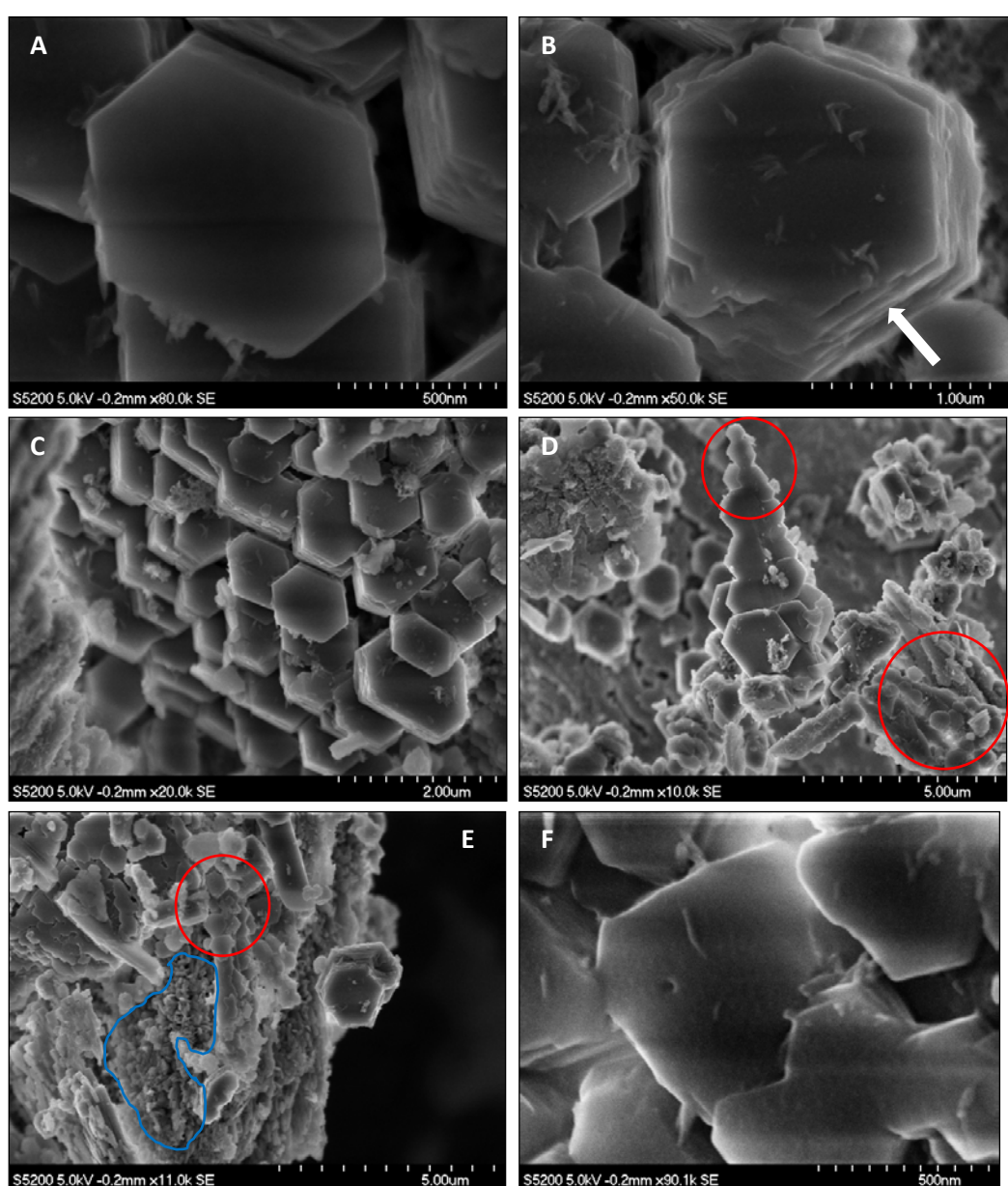


Figura 6. Micrografías de cristales hexagonales de portlandita con hábitos tabulares

Análisis granulométrico

Los resultados del análisis granulométrico con agua y propan-2-ol como dispersante, y con diferentes tiempos de ultrasonidos (0, 5, 10 y 15 min) se muestran en la Fig. 7 y Tabla 3.

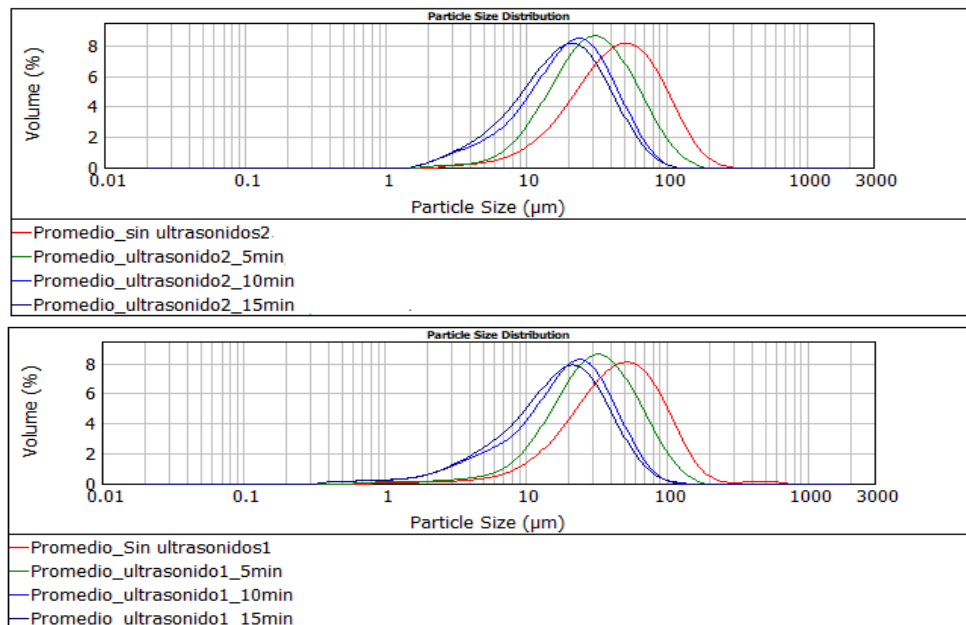


Figura 7. Distribución del tamaño de partículas de la cal con H₂O (sup.) y propanol (inf.)

Tabla 3. Percentiles y tamaños de partícula de la cal dispersa en agua y propanol

Ultrasonidos	H ₂ O Percentil	Propan-2-ol Percentil
0 min	d(0,9)= 99.725µm d(0,5)= 42.584µm d(0,1)=14.926 µm	d(0,9)=108.674µm d(0,5)=45.534µm d(0,1)=15.147µm
5 min	d(0,9)= 72.091µm d(0,5)= 30.516µm d(0,1)=11.353µm	d(0,9)=73.559µm d(0,5)=31.240µm d(0,1)=11.543µm
10 min	d(0,9)=45.614µm d(0,5)=19.686µm d(0,1)=4.856µm	d(0,9)=46.348µm d(0,5)=19.928µm d(0,1)=4.938µm
15 min	d(0,9)=43.493µm d(0,5)=17.902µm d(0,1)=4.847µm	d(0,9)=43.053µm d(0,5)=17.739µm d(0,1)=4.731µm

Los resultados obtenidos indican que no se han producido cambios significativos en la granulometría de la cal cuando el dispersante es propanol en vez de agua. También se puede observar que los tamaños de partícula medidos son muy superiores a los observados mediante SEM-FEG, lo que es indicativo de la existencia de un importante fenómeno de aglomeración de partículas de cal en fase acuosa, hecho que se confirma con el importante descenso del tamaño

de partícula en todos los cuartiles cuando se realiza la medición sin aplicar ultrasonidos o aplicándolos a intervalos de tiempo crecientes.

Conclusiones

En este trabajo se ha realizado la caracterización de una cal en pasta obtenida mediante un novedoso proceso que parte de la reacción de un residuo industrial denominado fosfoyeso con sosa cáustica. Las principales características de la cal en pasta obtenida son:

- Desde el punto de vista químico y mineralógico, la cal en pasta tiene una importante presencia de sulfato de sodio (tenardita) formado como subproducto de la reacción, compuesto que podría ser perjudicial para su aplicación constructiva. Sin embargo, los ensayos de lavado con agua y posterior tratamiento con hidróxido de bario, indican que es posible disminuir su concentración y transformar la cantidad restante en un precipitado de sulfato de bario inerte.
- Mediante DRX se ha calculado el parámetro $A_{(0001)}$ que ha tenido un valor medio de 3.9, indicativo de la preponderancia de los planos (0001) frente a los (10 $\bar{1}$ 1) en los cristales hexagonales de la cal, y que podría ser atribuible a la morfología de las cales en pasta envejecidas.
- El estudio de la textura realizado por SEM-FEG muestra la abundancia de cristales hexagonales de portlandita muy regulares y bien ordenados de morfología tabular con tamaños micrométricos, además se observan plaquetas submicrométricas y nanopartículas cristalinas de portlandita. Las morfologías identificadas guardan similitud con las observadas en las cales en pasta envejecidas.
- Finalmente, el análisis granulométrico muestra la existencia de partículas en el orden de las decenas de micras, que no se corresponden con las observaciones realizadas mediante SEM, y que tienen su justificación en la existencia de un fenómeno de aglomeración. La aplicación de ultrasonidos a las muestras a intervalos de tiempo crecientes han generado una dismiución progresiva de los tamaños de partícula, lo que demostraría la existencia de el citado fenómeno.

Bibliografía

Bolívar, J.P.; Martín, J.E.; García-Tenorio, R.; Pérez-Moreno, J.P.; Mas, J.L. (2009) *Behaviour and fluxes of natural radionuclides in the production process of a phosphoric acid plant*, Appl. Radiat. Isot., 67, 345-356.

Camuffo, D.; Bertolin, C.; Amore, C.; Bergonzini, A.; Brimblecombe, P.(2010) *Thenardite-Mirabilite cycles in historical buildings*, 9th Indoor Air Quality meeting Chalon Indoor Air Quality meeting, 21th-23th April 2010, Chalon-sur-Saone, France

Cárdenas-Escudero, C.; Morales-Flórez, V.; Pérez-López, R.; Santos, A.; Esquivias, L. (2011). *Procedure to Use Phosphogypsum Industrial Waste for Mineral CO₂ Sequestration*. Journal of Hazardous Materials, 196, 431-435.

Chang, Wen F. (1990). *Engineering Properties and Construction Applications of Phosphogypsum*. University of Miami Press.

Contreras Llanes, M.; Pérez López, R.; Gázquez González, M.J.; Morales Flórez, V.; Santos Sánchez, A.; Esquivias, L.; Bolívar J.P. (2015). *Fractionation and fluxes of metals and radionuclides during the recycling process of phosphogypsum wastes applied to mineral CO₂ sequestration*, Waste Management, 45, 412-419.

Haridasan, P.P.; Paul, A.C.; Desai, M.V.M. (2001) *Radionucleidos naturales en el medio acuático de una zona de eliminación de fosfoyesos*, J. Environ. Radioactivo, 53, 155 -165.

Hansen, E.; Doehne, E.; Fidler, J.; Larson, J.; Martin, B.; Matteini, M.; Rodríguez-Navarro, C.; Sebastian Pardo, E.; Price, C.; Tagle, A.; Teutonico, J.M.; Weiss, N. (2003) *A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials*, Reviews in Conservation, nº4, 13-25.

Margalha, M. G.; Silva, A. S.; Do Rosário Veiga, M.; De Brito, J.; Ball, R. J.; Allen, G. C. (2013). *Microstructural changes of lime putty during aging*. Journal of Materials in Civil Engineering, 25 (10), 1524-1532.

Mascolo, G.; Mascolo, M. C.; Vitale, A.; Marino, O. (2010) *Microstructure evolution of lime putty upon ageing*, J. Cryst. Growth, 312(16), 2363–2368.

Pérez-López, R.; Nieto, J.M.; López-Coto, I.; Aguado, J.L.; Bolívar, J.P.; Santisteban, M. (2010) *Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): from phosphate rock ore to the environment*, Appl. Geochem., 25, 705-715

Periáñez, R.; Martínez-Aguirre, A.; García-León M. (1996) *U-and Th-isotopes in an estuarine system in Southwest Spain: tidal and seasonal variations*, Appl. Radiat. Isotopes, 47, 1121–1125.

Rodríguez-Navarro, C.; Doehne, E.; Sebastian, E. (2000) *How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials*, Cement and Concrete Research, 30, 10, 1527-1534.

Rodríguez-Navarro, C.; Hansen, E.; Ginell, W.S. (1998) *Calcium Hydroxide Crystal Evolution upon Aging of Lime Putty*, J. Am. Ceram. Soc., 81, 3032–34.

Romero Hermida, M.I.; Morales Flórez, V.; Santos, A.; Villena, L.A.; Esquivias Fedriani, L.M. (2014) *Technological Proposals for Recycling Industrial Wastes for Environmental Applications*, Minerals, 4, 746-757.

Rattazzi, A. (2007). *Conosci il Grassello di Calce? Origine, produzione, impiego del grassello di calce in architettura, nell'arte e nel restauro*, Monofalcone, Edicom, Italia.

Rosell I Amigó, J.R. (2013) *Aportaciones al conocimiento del comportamiento deformacional de pastas de cal. Tamaño y formas de las partículas y su viscosidad*, Tesis Doctoral, UPC.

Tayibi, H.; Gascó, C.; Navarro, N.; López-Delgado, A.; Alguacil, F.J.; López Gómez, F.A. (2009) *The radiological impact and restrictions on phosphogypsum waste applications*, 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy Madrid, 12-13 November 2009. Editors: F. A. López, F. Puertas, F. J. Alguacil and A. Guerrero: 71-74