

Aplicaciones prácticas de la espectroscopía de absorción infrarroja en el estudio de los crudos, del clínker y del cemento portland anhidro

TOMAS VAZQUEZ, Dr. en Ciencias Químicas
I.E.T.C.C.

0. INTRODUCCION

Con la presente publicación se inicia una serie de trabajos que pretenden ofrecer una visión práctica de la espectroscopía IR al aplicarla al estudio de las materias primas y del clínker y cemento portland.

La aplicación principal de la espectroscopía IR se realiza sobre la Investigación dentro del ámbito de la Química del Cemento. Pensamos que la moderna industria del cemento necesariamente tendrá que acudir al empleo de esta técnica: el aumento constante de los precios de las materias primas, la carestía y la evolución de los costes de la energía, etc., lleva a la necesidad del conocimiento exhaustivo de los materiales y de sus procesos de transformación, para conseguir su máximo aprovechamiento.

Este trabajo abarcará en su aspecto práctico el estudio de crudos empleados en la fabricación del clínker (caliza y arcilla), del propio clínker portland, del cemento anhidro con yeso, hemihidrato y/o singenita, de las adiciones inertes y activas (puzolanas, escorias y cenizas volantes) así como del cemento con estas adiciones. Para la comprensión del mismo pensamos que es necesario dar una serie de consideraciones teóricas que se intentará sean lo más escuetas posibles.

1. GENERALIDADES

1.1. Comparación entre rayos X y espectroscopía IR

Las técnicas más comúnmente utilizadas en las fábricas de cemento son: análisis químico vía húmeda, rayos X (difracción y fluorescencia), microscopía, análisis térmicos (gravimétricos y diferenciales), etc.

La espectroscopía IR no sustituiría a ninguna de ellas, sino que sería un complemento. Como ejemplo se transcribe un estudio donde V. C. Farmer [1] expone comparativamente la espectroscopía IR frente a rayos X como sigue:

	Infrarrojo	Rayos X
Coste del equipo	£ 10.000	£ 20.000
Técnica	Rápida y simple	Rápida y simple
Cantidad de muestra	0,05-2 mg	10 mg (difracción)
Tipo de muestra	Cristalina; amorfa; especies adsorbidas; líquidos; gases	Solamente cristales
Identificación:		
a) por comparación	Superposición "huella dactilar"	Superposición "huella dactilar"
b) por tablas	Clasificación química	Identificación si/no
c) nuevos componentes	Pistas estructurales (OH ⁻ ; H ₂ O; CO ₃ ²⁻ , etc.)	Datos cristalográficos.
Estudios estructurales:		
a) sustituciones isomórficas	Sensible	Sensibilidad diversa
b) orden/desorden	Sensibilidad diversa	Sensibilidad diversa
c) situación de los protones	Informa	No informa
Análisis	"Ve" todos los componentes, revela los inesperados	Sólo compuestos cristalinos
Sensibilidad	(0,01)-50 %	1-10 %

Entre estas diferencias hay algunas que, en nuestra opinión, hacen de la espectroscopía IR frente a rayos X una técnica de gran aprovechamiento. En primer lugar las referidas a la capacidad del IR para detectar la presencia de compuestos no cristalinos.

En la Química del Cemento son de la máxima importancia los compuestos o fases amorfas (o pobremente cristalinas). Como ejemplo evidente podríamos referirnos a la fase conocida como "tobermorita", que es el resultado de la hidratación de los silicatos cálcicos del cemento portland y el compuesto de mayor importancia del cemento hidratado. En realidad es la que confiere a aquél su resistencia, su "trabazón". Por difracción de rayos X no se detecta a causa de su naturaleza pobremente cristalina. La espectroscopía IR no solamente la "ve" sino que puede seguir su evolución a lo largo del tiempo y deducir una serie de características (mayor o menor grado de polimerización de silicatos; grado de hidratación; sustituciones isomórficas, etc.) que condicionan al cemento hidratado, con mejores o peores cualidades, para el fin resistente y durable que se pretende.

En el cemento anhidro también hay numerosos casos a los que no da respuesta la difracción de rayos X y, en los cuales, es muy adecuada la aplicación de la espectroscopía IR.

En un clínker "templado" la cristalización de las fases formadas puede ser muy pobre y, por consiguiente, ofrecer dificultad la interpretación del difractograma de rayos X. Hemos estudiado clínkeres que a través de difracción de rayos X carecían aparentemente de C₃A. Por infrarrojo se demostró que esa aparente ausencia respondía a una fase insuficientemente cristalizada.

Las sustituciones isomórficas pueden seguirse con bastante fiabilidad por IR. Los compuestos que sufren ese tipo de fenómenos aparecen en ocasiones también con una cristalinidad muy escasa, y por consiguiente ser casi transparentes a la difracción de rayos X.

Además del caso citado respecto al C₃A hemos observado difractogramas de clínkeres en los que no aparecían los picos característicos de la belita, y en los que en el estudio

por espectroscopía infrarroja se ponían de relieve bandas de absorción específicas de ese compuesto, con características que hacían sospechar de inmediato en la existencia de un desorden estructural y de sustituciones isomórficas. Estas características conferirían a la belita una superior capacidad de hidratación a edades cortas.

Finalmente, y en esta línea de posibilidades de trabajo con espectroscopía IR, se deben resaltar las posibles aplicaciones sobre mecanismos de actuación y al conocimiento de las adiciones activas de los cementos, que generalmente se componen en gran parte por compuestos mal cristalizados.

La característica de la espectroscopía IR, a la que Farmer alude denominándola “pistas estructurales”, es de gran interés. En el espectro IR de una sustancia pueden aparecer bandas de absorción que no corresponden a ninguno de los compuestos que previamente se esperaban o intuían. De forma inmediata las frecuencias de vibración de esas bandas orientan eficazmente hacia el conocimiento del compuesto desconocido e inesperado.

Como nota final a estos comentarios, debe quedar bien marcado el hecho de que la espectroscopía IR no sustituiría a ninguna de las técnicas usuales en el estudio de los crudos y clínkeres, sino que complementaría eficazmente las existentes.

1.2. Teoría elemental

Antes de exponer las diferentes aplicaciones vamos a recordar, aunque sea brevemente, algo sobre la teoría de la espectroscopía IR. Para ello recopilamos de Morcillo y Madroño [2] lo que sigue:

Una molécula no es una estructura rígida sino que, a temperatura ordinaria, los átomos que la componen ejecutan constantemente oscilaciones o vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio. Las frecuencias de esas vibraciones son relativamente elevadas (del orden de 10^{13} a 10^{14} ciclos por segundo). Estas frecuencias son del mismo orden de magnitud que las de la radiación infrarroja, por lo que cabe esperar una interacción de éstas con las vibraciones atómicas de una molécula, llamadas corrientemente *vibraciones moleculares*. Si una molécula se ilumina con radiación IR, las vibraciones moleculares que den lugar a una variación en el momento dipolar de las moléculas, llamadas *vibraciones activas en infrarrojo*, absorben, por resonancia, toda o parte de la radiación incidente, cuya frecuencia coincide con la de la vibración. Si un conjunto de moléculas de una muestra de sustancia se irradia sucesivamente por una serie de haces infrarrojos monocromáticos y se registra el porcentaje de radiación transmitida, en función de su frecuencia o de su longitud de onda, se obtiene un *espectro infrarrojo* íntimamente relacionado con las vibraciones atómicas intramoleculares.

Vibraciones moleculares

Son generalmente muy complicadas, de tal modo que una molécula poliatómica puede tener un número infinito de vibraciones diferentes, pero todas ellas pueden obtenerse por superposición o combinación lineal de un número reducido de vibraciones simples independientes, llamadas *vibraciones normales*. Cada vibración normal es independiente de las demás y por ello pueden aparecer en el espectro IR todas las vibraciones normales, cada una con su frecuencia propia. El conjunto de éstas recibe el nombre de *frecuencias fundamentales* y sus correspondientes bandas de absorción en el espectro IR, *bandas fundamentales*.

En una molécula diatómica sólo es posible una forma de vibración, es decir, sólo tiene una vibración normal, en la que los dos átomos se separan y acercan periódicamente. Si se aplica la ecuación del oscilador lineal armónico.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

$\bar{\nu}$ = frecuencia de vibración (seg^{-1}) ($\lambda \bar{\nu} = c$).

K = constante de fuerza del enlace (dinas cm^{-1}).

μ = masa reducida = $\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$; (m_1 y m_2 = masa de átomos en gramos).

De esta ecuación se deduce que la frecuencia crece al aumentar la constante de fuerza del enlace, y disminuye al aumentar la masa de cualquiera de los átomos vibrantes.

1.3. Preparación de muestras

Consideramos que el sistema más adecuado para el registro espectroscópico que nos incumbe es el conocido como de “comprimidos de KBr”. En el caso de moldes que producen comprimidos de 1,7 cm de diámetro (figs. 1A y 1B), se emplearán, aproximadamente, unos 670 mg de KBr (calidad espectroscópica) seco y molido en molino de ágata, y unos 3 mg de muestra.

Una vez molidas ambas sustancias en molino de ágata, y cuando se haya conseguido una buena homogeneización, se introducen en el molde (fig. 1A y 1B). Se hace vacío durante unos 10 minutos y a continuación se somete el molde, en una prensa adecuada, hasta una presión de 25 t libras (aproximadamente) y durante unos 3 minutos.

Una vez transcurrido este tiempo se extrae el comprimido formado, el cual (en caso de haber ejecutado correctamente los procesos de secado, molido, vacío, etc.) estará en condiciones de ser registrado espectroscópicamente.

1.4. Estudios cuali y cuantitativos

El espectro infrarrojo de una sustancia se puede considerar como su “huella dactilar”. La forma más sencilla de identificación de un compuesto desconocido se presenta cuando se dispone previamente del espectro del compuesto. Por ello es interesante disponer de una colección —lo más amplia posible— para la identificación de las sustancias problemáticas (*).

En el caso de no disponer del espectro IR de la sustancia en estudio, debe tenerse en cuenta la magnífica orientación que nos da el conocimiento de las frecuencias características de los grupos estructurales.

(*) Al final del presente trabajo se darán, en forma de tablas, las frecuencias y asignaciones correspondientes a los espectros IR, tanto de los compuestos que se van estudiando, como de otros muchos que se consideran de interés. Asimismo se incluirán los respectivos espectros IR.

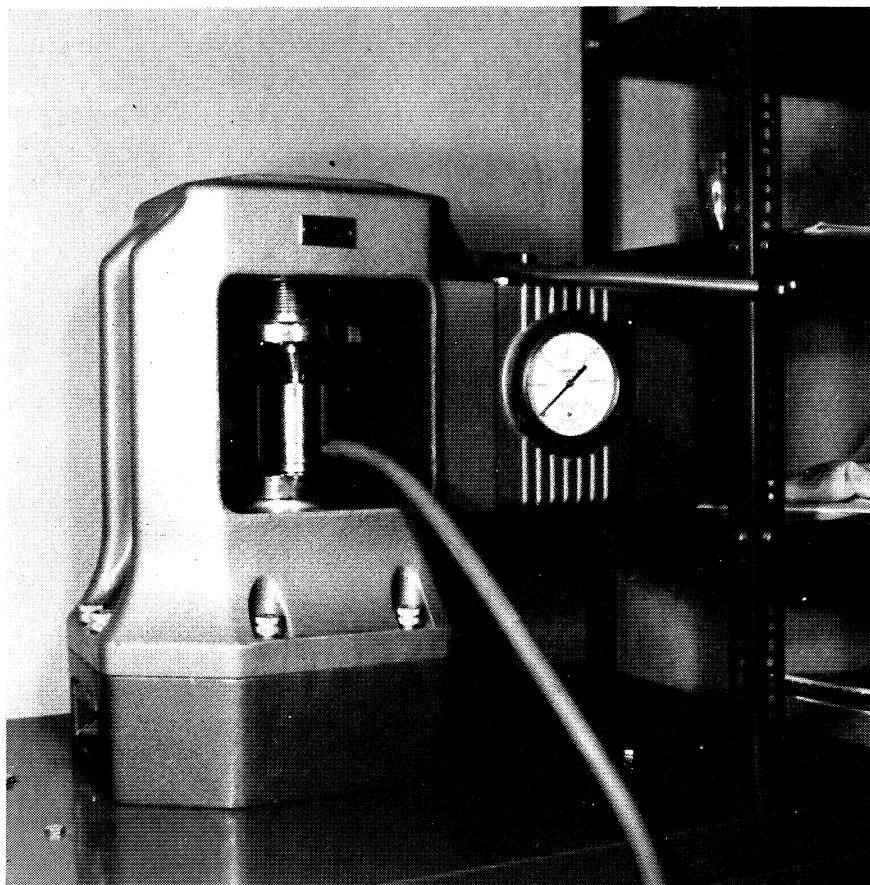


Fig. 1A.—Prensa y molde con toma de vacío.

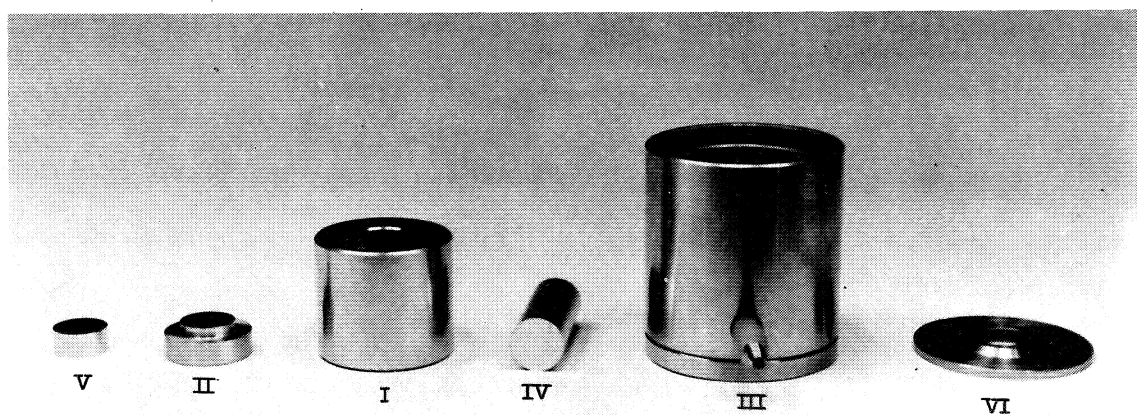
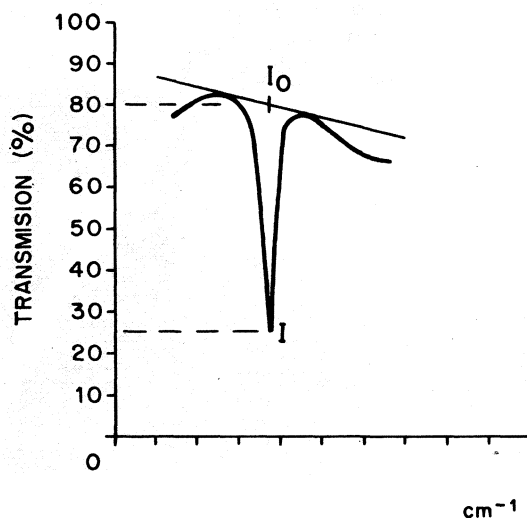


Fig. 1B.—Diversas piezas de que consta el molde.

El análisis cuantitativo en una mezcla de un determinado mineral o compuesto es más delicado. Se realiza midiendo la intensidad de una banda de absorción seleccionada previamente. Esta "banda clave" ha de presentar un mínimo de interferencias con bandas debidas a otros compuestos. Preferentemente debe tener una absorción comprendida entre valores del 25 al 60 %.

El método de trabajo se puede describir, a grandes rasgos, como sigue (*):

Una vez escogida la banda clave se traza una línea recta entre los mínimos de absorción (máximos de transmisión), a derecha e izquierda de la banda (fig. 2). Esta línea puede también trazarse entre dos frecuencias, a ambos lados de la banda, que no coincidan con los mínimos de absorción.



$$A = \text{Log } 1/T = \text{Log } I_0/I = \text{Log } 80/25 = \text{Log } 3,20 = 0,50$$

Fig. 2.—Medida de la densidad óptica de una banda de absorción.

En la práctica se realiza una curva patrón a partir de diversas concentraciones de la sustancia que deseamos cuantificar. La densidad óptica obtenida sobre la sustancia problema se lleva a aquella curva patrón, representada en un eje de coordenadas en las cuales las abscisas dan concentraciones y las ordenadas densidades ópticas. Se puede obtener así con facilidad la concentración desconocida de la sustancia en estudio.

2. ESTUDIO DE LOS MATERIALES EMPLEADOS EN LA FABRICACION DEL CLINKER PORTLAND

Como se sabe, esencialmente el clínker se fabrica a partir de caliza y arcilla, con la adición eventual de minerales de aluminio y de hierro.

(*) El análisis cuantitativo por IR se basa en la Ley de Lambert-Beer, que se puede expresar:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot b \cdot c$$

$$\left(A = \log \frac{100}{T \%} \right)$$

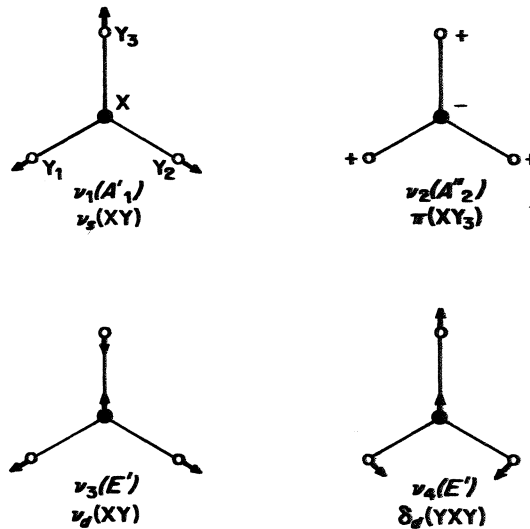
A = Absorbancia (o densidad óptica).
 T = Transmisión en %.
 I_0 = Intensidad de la radiación incidente
 I = Intensidad de la radiación emitida.
 ϵ = Coeficiente de extinción molar.
 b = Espesor de la célula.
 c = Concentración.

Aquí vamos a estudiar tan sólo caliza y arcilla. En el anexo y entre un amplio número de espectros IR incluimos también los de diversos carbonatos CO_3Mg , $(\text{CO}_3)_2\text{CaMg}$, $(\text{CO}_3)_2\text{CaK}_2$, $(\text{CO}_3)_2\text{CaNa}_2$, etc.

2.1. CaCO_3

Los espectros de la calcita, aragonito y vaterita se dan en la figura 3.

El grupo planar XY_3 (al que pertenece el ion CO_3^{2-}) posee los siguientes 4 modos normales de vibración [2]:



De estos 4 modos de vibración, los ν_2 , ν_3 y ν_4 son activos al infrarrojo. El grupo de simetría al que pertenece la calcita es el D_{3h} , mientras que el aragonito es C_s . En éste la vibración ν_1 se hace activa y las ν_3 y ν_4 se dividen en dos bandas cada una.

Como se puede observar en la figura 3, tanto en la calcita, como en el aragonito y en la vaterita (*), hay tres grupos de bandas que aparecen en las mismas regiones espectrales: alrededor de $1.400\text{-}1.500\text{ cm}^{-1}$ (ν_3), 870 cm^{-1} (ν_2) y 700 cm^{-1} (ν_4).

La determinación del CaCO_3 (en cualquiera de sus formas polimórficas) se realiza con la espectroscopía infrarroja en forma precisa y rápida, comparando los espectros de las muestras en estudio con los respectivos espectros o también a través de las longitudes de onda (e intensidades relativas) de las bandas de absorción producidas por la sustancia problema con las clasificadas en este mismo trabajo.

la medida de la densidad óptica de la banda aguda debida al modo de vibración ν_2 . Es decir, se puede precisar la riqueza en CaCO_3 de la caliza empleada en la fabricación del clínker a partir de esta técnica instrumental.

(*) Las formas en que aparece el CaCO_3 en el cemento portland a causa de su eventual meteorización (y por supuesto de su hidratación) son de gran interés. Nos referiremos a ello en el apartado correspondiente al estudio por IR del cemento portland anhidro.

TRANSMISION

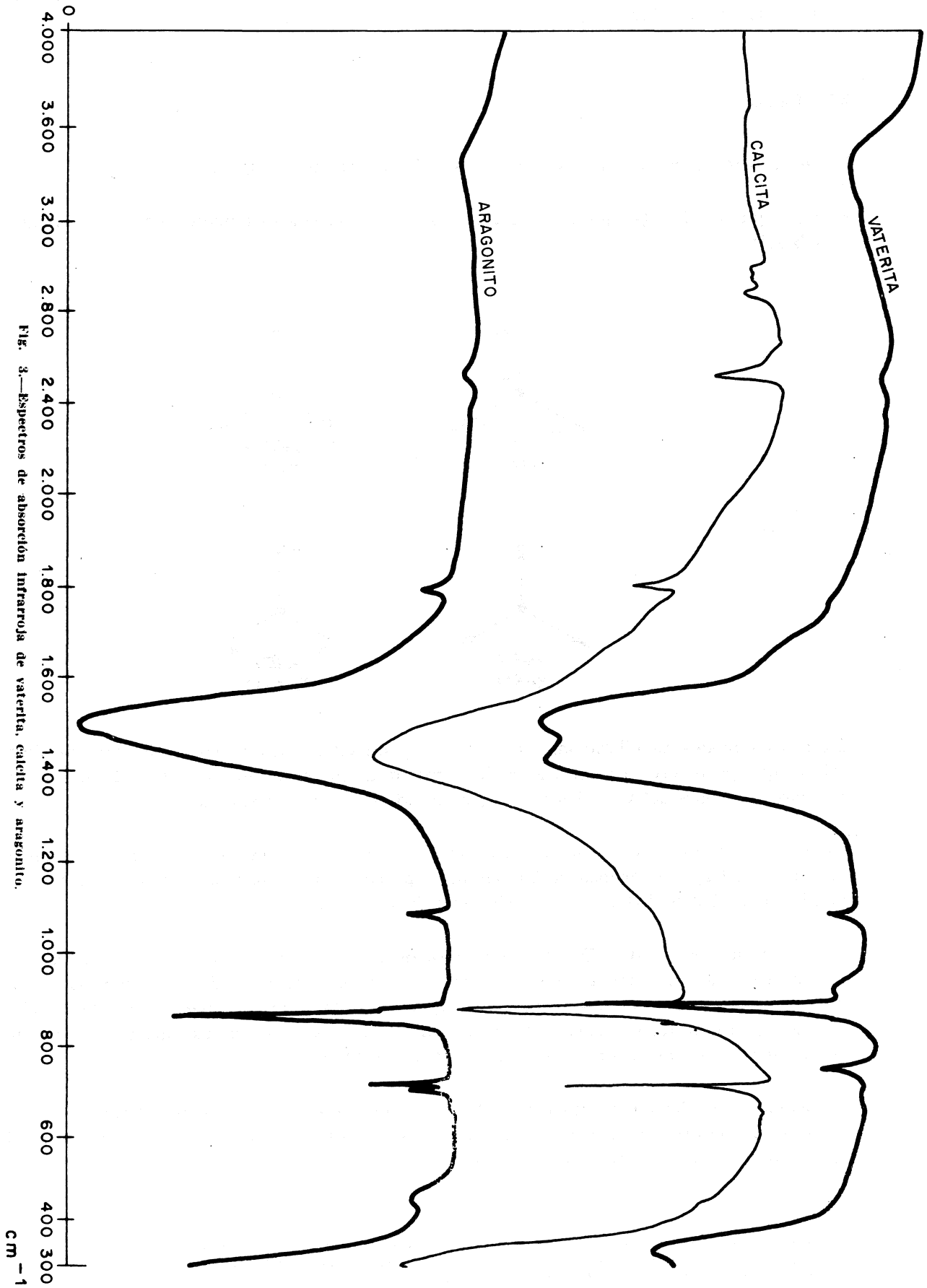


Fig. 3.—Espectros de absorción infrarroja de vaterita, calcita y aragonito.

2.2. Arcillas

Los minerales de la arcilla son “un conjunto de silicatos aluminicos hidratados, algunos de ellos con magnesio o hierro sustituyendo al aluminio entera o parcialmente y con metales alcalinos o alcalinotérreos como constituyentes esenciales en algunos casos; siempre, en partículas muy finas, forman la fracción arcillosa de los suelos y son los componentes de los yacimientos arcillosos, bentonitas, vermiculitas industriales, etc. Todos ellos pertenecen a los FILOSILICATOS, agrupándose de acuerdo con el tipo de estratos y el modo de unirse éstos en la estructura. Sus propiedades van ligadas al esquema estructural de cada grupo” (M. Font-Altaba [3]). También se deben de considerar las eventuales sustituciones de AlO_4 por SiO_4 .

El estudio de arcillas mediante la espectroscopía infrarroja está muy extendido. En lo que sigue se va a dar unas ideas generales, con un mayor énfasis en lo que se considera de interés. Además de nuestra experiencia personal, el estudio que sigue está tomado sustancialmente de trabajos de Chaussidon [4], Tarte [5], Hidalgo [6], Farmer [7] y Eitel [8].

Del concepto dado de arcillas se deduce que las unidades fundamentales para su estudio por IR son:

- Tetraedros de Si.
- Octaedros de Al.
- Grupos H-O-H y OH.

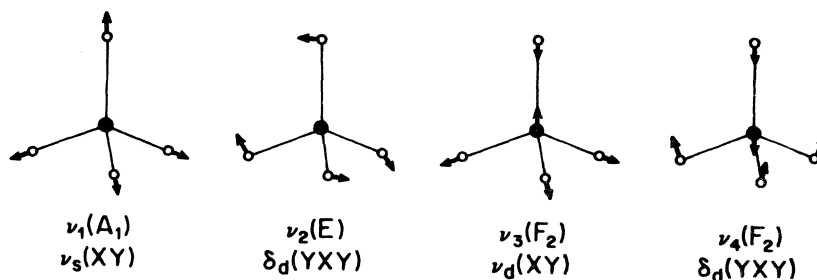
2.2.1. Tetraedros SiO_4

“Las propiedades cristaloquímicas de las arcillas (como de todos los silicatos) se deben fundamentalmente a las especiales características del grupo SiO_4 y al tipo de armazón que resulte de sus uniones.

La unión del Si con el O es de naturaleza casi totalmente covalente, estando los oxígenos dispuestos en el vértice de un tetraedro de 2,6 Å de arista y en cuyo centro está el Si, a 1,6 Å” (Font-Altaba [3]).

“En los filosilicatos están unidos tres vértices de cada tetraedro con los vértices de los vecinos. En la forma más sencilla de unión se produce una red plana hexagonal de SiO_4 ; dos de estas capas pueden unirse entre sí por medio de cationes, de manera que queden enlazadas fuertemente formando un estrato, que se unen (en la arcilla) por moléculas de agua”. (Font-Altaba).

La molécula tetraédrica regular presenta 4 modos normales de vibración:



de ellos, tan sólo ν_3 y ν_4 son activos al IR.

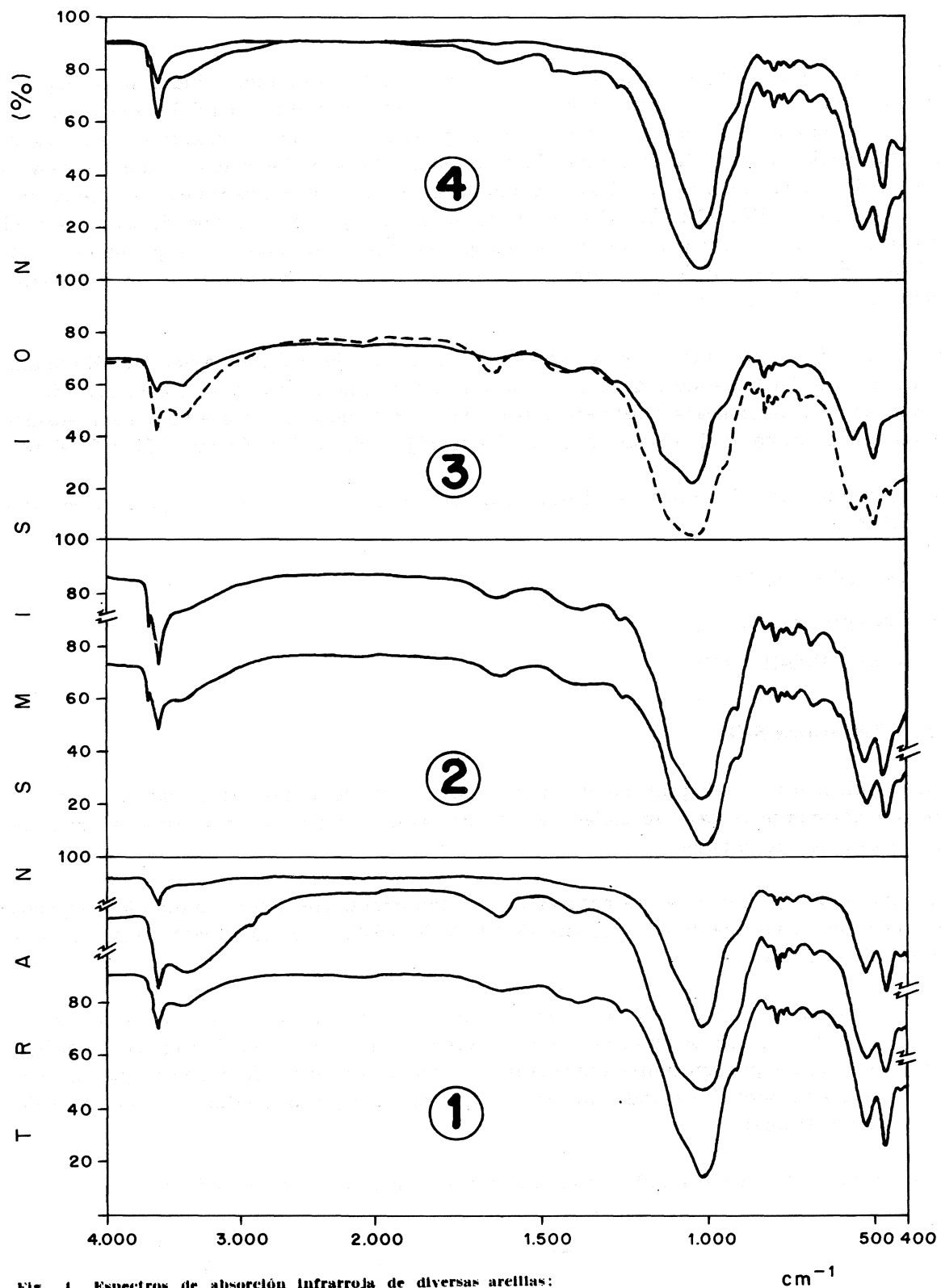


Fig. 4.—Espectros de absorción infrarroja de diversas arcillas:

- 1) Del río Ebro.
- 2) Del río Jalón.
- 3) Del río Gállego.
- 4) Del río Huerva.

(De M. C. Rodríguez-Pascual y E. Martínez Reyes. *Anales de Edafología y Agrobiología*. Tomo XXIX, números 5-6. Mayo-Junio, 1970)

Tres de las vibraciones son degeneradas (ν_3 y ν_4 triplemente y ν_2 doblemente). Si el tetraedro está suficientemente distorsionado para que las bandas degeneradas se dividan y las no activas al IR aparezcan, entonces se encontrarán 9 bandas de absorción.

Por la hipótesis de las vibraciones separadas de P. Tarte, se considera que los distintos grupos coordinados de una sustancia vibran aisladamente. Por lo tanto la asignación de frecuencias es sencilla si se cumple que los tetraedros SiO_4 estén precisamente aislados. Un ejemplo de esto lo da el $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, de estructura olivina. En el caso de tetraedros no "aislados", sino "condensados" (que tienen uno o más oxígenos unidos entre sí formando cadenas o capas) la hipótesis de las vibraciones separadas no es aplicable estrictamente. Este es el caso de los filosilicatos. Sin embargo constituye una aproximación válida, que se aplica en el presente trabajo.

En el caso de los filosilicatos, en los cuales la sustitución Al-Si es escasa, los espectros resultantes dan bandas (características de vibraciones SiO_4) generalmente bien resueltas y poco deformadas. No obstante se ha de tener en cuenta que el número de vibraciones de un cristal y su análisis teórico es mucho más complejo que el de una molécula aislada.

En la fig. 4 se representan los espectros de algunas arcillas. Como se puede comprobar estos espectros son de cierta complejidad.

El número de bandas de absorción que producirían los tetraedros SiO_4 serían tan sólo de dos en el caso de cumplirse, entre otras, las condiciones:

- a) Tetraedros aislados y regulares.
- b) Carencia de sustituciones isomórficas.

En las arcillas no se cumplen ni una ni otra de las dos premisas expuestas. Es por ello por lo que aparecen numerosas bandas con una asignación muy difícil.

En todo caso, según Chausson, para filosilicatos con escasas sustituciones Al-Si, las vibraciones de valencia Si-O aparecen cerca de 1.120, 1.080, 1.040 y 1.020 cm^{-1} .

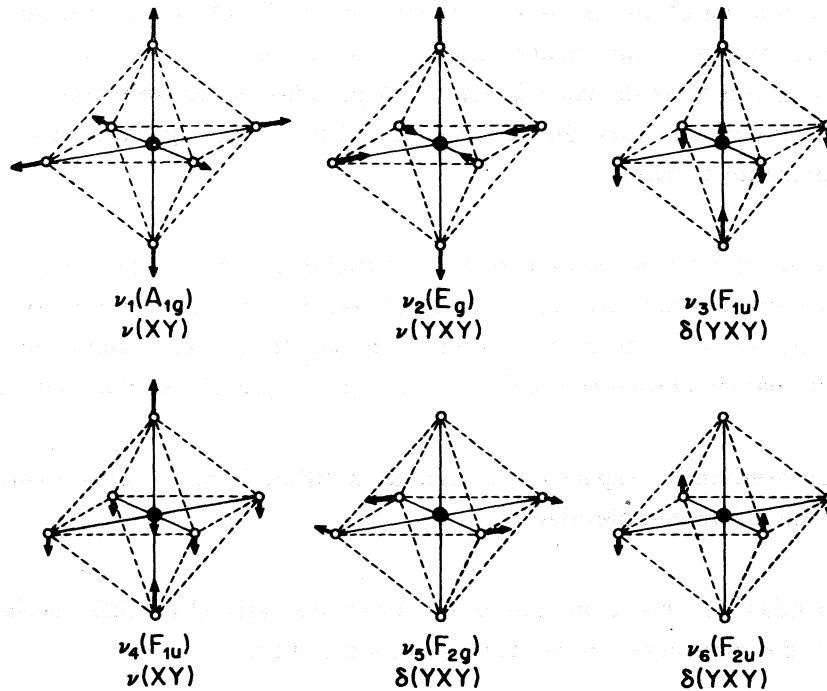
Las vibraciones de deformación Si-O-R y las de torsión R-OH aparecen alrededor de las frecuencias de 550, 470 y 430 cm^{-1} . En minerales magnésicos, la vibración de valencia Mg-O da una banda en 450 cm^{-1} .

Las sustituciones isomórficas $\text{AlO}_4\text{-SiO}_4$ producen un ensanchamiento de las bandas de valencia Si-O, que es tanto mayor cuanto más se avanza en el porcentaje de sustitución. El extremo hipotético sería una sustitución total de Al por Si, lo que supondría la desaparición de las bandas correspondientes al tetraedro SiO_4 y la aparición de las del tetraedro AlO_4 .

2.2.2. Octaedros AlO_6

En las arcillas el Al (que no sustituye al Si en los tetraedros SiO_4) está considerado octaédricamente.

Los modos normales de una molécula octaédrica son los siguientes:



De estos 6 modos de vibración 5 son degenerados (ν_3 , ν_4 , ν_5 y ν_6 triplemente y ν_2 doblemente). En el octaedro regular tan sólo ν_3 y ν_4 son activos en infrarrojo. Pero (de la misma manera que en el tetraedro) si el octaedro se encuentra deformado pueden aparecer las vibraciones prohibidas y desdoblarse las degeneradas.

Respecto a las zonas de aparición de las bandas características del AlO_6 , ha de tenerse en cuenta consideraciones similares a las que se hacían para el tetraedro SiO_4 , respecto a que estén "aislados" o "condensados" los octaedros AlO_6 .

En general, y según Tarte [9] puede decirse que los octaedros AlO_6 "condensados" se caracterizan por bandas de absorción fuertes en la región de $680\text{-}500\text{ cm}^{-1}$.

Los AlO_6 "aislados", de acuerdo con Tarte, se caracterizan por bandas de absorción fuerte en la región $530\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

(Continuará)