615-56

El gel de sílice como puzolana - patron: su enérgica actividad y sus limitaciones

M.ª PILAR DE LUXAN y TOMAS VAZQUEZ

Lcdos. en Ciencias Químicas

Artículo publicado en «II Cemento», vol. 71, n.º 3, págs. 113-130, junio-septiembre 1974

INTRODUCCION

La creciente importancia que las puzolanas tienen dentro del campo de los conglomerantes hidráulicos, plantea la necesidad de un mayor conocimiento de todos los fenómenos físico-químicos relacionados con estos materiales. En forma destacable figura el propio efecto puzolánico.

La vaguedad del concepto de puzolanicidad implica que el primer paso de una investigación progresiva, sea el de reconsiderar la acción que el material puzolánico ejerce sobre la cal.

El componente principal de las puzolanas es el SiO_2 que se presenta bajo diferentes estados y combinaciones. Por consiguiente, el estudio del comportamiento del gel de sílice frente a la cal es primordial y constituye el objeto de este trabajo. En su desarrollo se considerarán los siguientes puntos:

— Influencia de los tratamientos térmicos sobre la muestra de gel de sílice, que se reflejan en:

  — modificaciones en la estructura;

  — diferencias de reactividad frente a la cal;

  — comportamiento de la sílice cristalizada frente a la cal.

Las técnicas empleadas son: análisis químico, ATD, ATG y espectroscopía de absorción infrarroja.

1. ESTUDIO ANALITICO DE LAS MUESTRAS

1.1. Gel de sílice

El gel de sílice elegido se sometió a un proceso de molienda hasta conseguir que todo el material pasase por el tamiz de 40 micras de apertura de malla.

Análisis químico

Para su análisis, la muestra se desecó en estufa a 105°-110°C hasta peso prácticamente constante.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Los resultados obtenidos en dicho análisis fueron los siguientes:

— Contenido en SiO_2 ... ... 92,20 %

— Pérdida por calcinación a 1.000°C ... ... 6,80 %

— Residuo no volátil en HF ... ... 0,97 %

Análisis térmicos

El aparato utilizado es un termoanalizador METTLER.

Todas las curvas fueron obtenidas simultáneamente por distintos canales, y en las siguientes condiciones:

— Peso muestra (gel de sílice) ... ... 0,145 g

— Peso sustancia referencia (Al_2O_3) ... ... 0,145 g

— Crisol ... ... Platino

— Velocidad de calentamiento ... ... 15°C por minuto

— Atmósfera ... ... Aire seco, sin CO_2

— Avance del papel ... ... 30,48 cm por hora

— Sensibilidad del ATD ... ... 20 μV

— TGD ... ... 5 mg por minuto

Análisis termogravimétrico (fig. 1)

Las pérdidas de peso entre 100°C y 1.000°C se producen de un modo constante, siendo destacables los efectos endotérmicos entre 80°-200°C y entre 240°-400°C.

TABLA I

Pérdida de peso (%) del gel de sílice por elevación de la temperatura

Temperatura (°C)	Pérdida de peso (%)
100-200	0,65
100-300	1,86
100-400	3,24
100-500	4,63
100-600	5,54
100-700	6,11
100-800	6,53
100-950	6,76
100-1.000	6,80

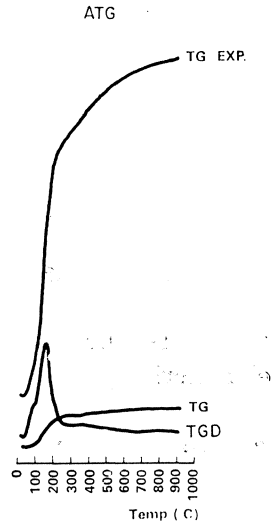


Fig. 1.—ATG del gel de sílice.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Análisis térmico diferencial (fig. 2)

A los 152°C aparece un efecto endotérmico, cuyo máximo es muy pronunciado; corresponde a la pérdida de agua absorbida, localizada en la superficie.

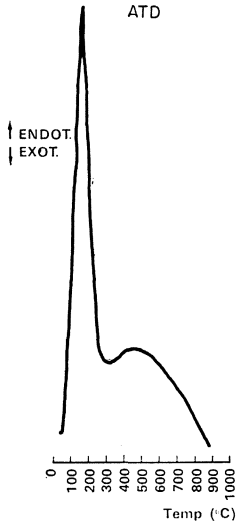


Fig. 2.—ATD del gel de sílice.

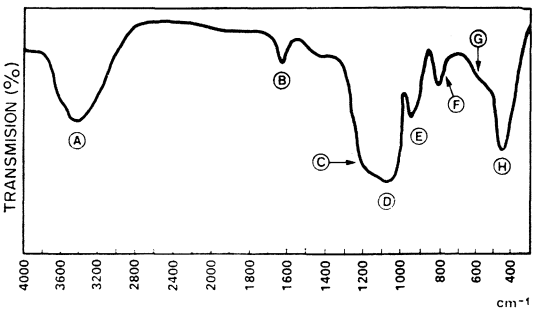


Fig. 3.—Espectro de absorción IR del gel de sílice.

A) vibración de valencia -OH.
B) vibración de deformación del agua.
C) sílice amorfa (parcialmente polimerizada).
D) vibración de valencia Si-O (SiO_4).
E) vibración de Si-OH.
F) grupos atómicos situados en anillos.
G) vibración de Si-OH.
H) vibración de deformación Si-O-Si.

A continuación observamos un efecto exotérmico entre 240° y 400°C, que puede ser debido a un reajuste en la estructura que acaba de perder agua absorbida.

En resumen: los análisis térmicos sobre la muestra de gel de sílice reflejan que:

— no existe ningún cambio de fase definido provocado por tratamiento térmico (0°-1.000°C);

— el agua se presenta bajo diferentes tipos de unión.

Espectroscopía infrarroja

El aparato utilizado es un IR-12-BECKMAN, de doble haz, y provisto de red.

Las condiciones de trabajo, que se mantuvieron constantes en todos los registros espectroscópicos realizados, fueron las siguientes:

— Velocidad ... ... 20 cm^{-1}/min

— Período 1/2

— Ganancia ... ... 1,75 %

— Rendija ... ... STD

Intervalo de frecuencia: desde 300 hasta 4.000 cm^{-1}.

El método de preparación de muestras fue el de pastillas de KBr. Las contidades de KBr y muestra —seca a 105°C— fueron, respectivamente, de 300 y 0,7 mg. El diámetro del disco es de 13 mm.

Espectro del gel de sílice (fig. 3)

Antecedentes

El agua presenta, en la región de 3.000-3.600 cm^{-1}, dos bandas de absorción correspondientes a las vibraciones ν-OH (vibraciones asimétrica y simétrica de valencia). En

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

ocasiones, como en el caso presente, ambas vibraciones se reflejan en una sola banda ancha. La banda de absorción correspondiente a la vibración de deformación del agua aparece alrededor de 1.640 cm^{-1}.

En un trabajo realizado por C. ROCCHICCIOLI (1) se pone de manifiesto que, hacia 3.250, 3.400 y 3.610 cm^{-1}, las bandas de absorción son debidas a agua ligada y agua libre, simultáneamente; y que, por regla general, cuanto más libres son las moléculas, más elevadas son las frecuencias de vibración de valencia.

La absorción de los grupos Si_pO_q se presenta a 900-950 cm^{-1} para los grupos aislados, desplazándose a frecuencias cada vez mayores (hasta 1.200 cm^{-1}), para grupos asociados y condensados a medida que aumenta el grado de polimerización de los tetraedros SiO_4 [(2), (3) y (4)].

La sílice se presenta bajo las siguientes formas atendiendo a su naturaleza: cristalizada o amorfa; anhidra o hidratada, mientras que su composición química es esencialmente la misma, observándose en sus espectros las siguientes diferencias:

— La sílice anhidra o hidratada posee varias bandas de absorción IR comunes a todas sus variedades; entre ellas las que absorben hacia 1.080, 800 y 470 cm^{-1}. La banda a 800 cm^{-1} es netamente menos intensa en el caso de la sílice amorfa, comparada con la sílice cristalizada [(5) y (6)].

— Cada variedad de sílice presenta en su espectro IR otras bandas específicas en función de su naturaleza cristalina: así el de la sílice amorfa presenta una banda hacia 950 cm^{-1} (5).

Interpretación de las bandas de absorción del espectro de gel de sílice a 105°C (fig. 3)

En el espectro de la muestra de gel de sílice ensayada aparecen, a 3.460 y 1.632 cm^{-1}, bandas de absorción que corresponden, respectivamente, a las vibraciones de valencia -OH y de deformación H-O-H.

Las bandas de absorción producidas por la muestra de gel de sílice analizada y que se presentan a 1.070 cm^{-1} y hacia 1.150 cm^{-1}, corresponden a sílice amorfa polimerizada (resultante de las uniones de tetraedros SiO_4). La banda a 1.070 cm^{-1} es debida a las vibraciones de valencia ν_3 en los tetraedros SiO_4 [(3) y (7)].

La banda a 950 cm^{-1} es característica de la sílice amorfa, y debida, probablemente, a vibraciones Si-OH, con constantes de fuerza débiles; la disminución de la intensidad de esta banda indica formación de uniones Si-O-Si a expensas de uniones entre grupos Si-OH.

La banda a 800 cm^{-1} se encuentra asociada a la presencia de grupos atómicos situados en anillos [(6) y (8)]. En todas las estructuras tetraédricas (con excepción de grupos aislados y cadenas simples), tres o más tetraedros se unen a través de los vértices y forman un anillo cerrado [(9) y (10)].

La intensidad de la banda viene influida por la cristalinidad: más intensa en la sílice cristalina y menos en la amorfa.

En la zona de 550 cm^{-1} aparecen bandas muy débiles, probablemente debidas a uniones Si-OH.

La banda que se presenta a 470 cm^{-1} se origina por vibraciones de deformación ν_4 SiO_4 (8).

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

N O T A

Se ha realizado una deuteración parcial en la muestra de gel de sílice sometida a tratamiento térmico a 260°C, para verificar la asignación de las diferentes bandas de absorción infrarroja.

Simultáneamente se ha llevado a cabo una hidratación con H_2O, como término de comparación.

Todas las muestras se registraron con las técnicas de: KBr, parafina líquida, y "fluorolube" entre ventanas de KBr.

Los gráficos parciales correspondientes al gel de sílice deuterado y las técnicas de registro: parafina líquida y "fluorolube" se muestran en la figura 4. (En dicha figura se omite la parte del espectro de absorción infrarroja obtenido con el "fluorolube", comprendida entre 300-1.400 cm^{-1}, dejando exclusivamente la zona de 1.400-4.000 cm^{-1}, y la zona entre 300-1.400 cm^{-1} que figura, pertenece al espectro de la muestra de gel de sílice deuterada, registrado mediante la técnica de la parafina líquida).

Mediante la técnica de KBr, toda señal de deuteración queda destruida (por esto su espectro no figura).

La deuteración ha sido solamente parcial, y exclusivamente en las zonas de vibración de valencia y de deformación del agua; por esto no aparecen bandas del tipo Si-OD.

La banda hacia 950 cm^{-1} es debida probablemente a vibraciones Si-OH, ya que desaparece con la elevación de temperatura en el tratamiento térmico.

1.2. Sílice cristalizada

La sílice cristalizada, empleada en este trabajo, procede de una arena de mina con un contenido en SiO_2 del 98 %. Su análisis por espectroscopía infrarroja y difracción de rayos X revela que se trata de cuarzo alfa.

2. PREPARACION DE LAS MUESTRAS POR TRATAMIENTO TERMICO

— *El gel de sílice* se somete a tratamiento térmico para lo que se utiliza un horno eléctrico, con regulación automática de temperaturas, calibrado previamente.

A la vista del comportamiento térmico del gel de sílice reflejado en la curva ATD (fig. 2), se seleccionaron como temperaturas de calentamiento: 105°, 150°, 260°, 485° y 985°C.

— *La sílice cristalizada se secó a* 105°C.

— *El tiempo* de permanencia de las muestras en el horno o estufa, a cada una de las temperaturas fue de dos horas.

3. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TERMICO SOBRE LA ESTRUCTURA DEL GEL DE SILICE

Los diferentes tratamientos térmicos a los que se somete la muestra de gel de sílice provocarán cambios en su estructura interna. Se puede prever que el aumento de temperatura y posterior enfriamiento conducirá a un reajuste de los átomos, en el sentido

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

de una mayor ordenación, es decir, aumento de cristalinidad de la sustancia, aún cuando persista en ella el carácter amorfo. Debido a esto se ha escogido la espectroscopía infrarroja como técnica base, por su capacidad de estudio de sustancias tanto cristalinas como amorfas.

3.1. Interpretación de las bandas de absorción infrarroja

La interpretación se realiza sobre cada una de las bandas de absorción, conjuntando todas las muestras y manteniendo como variable la temperatura de tratamiento.

En la figura 5 se encuentran los espectros de todas y cada una de las muestras, para su fácil comparación.

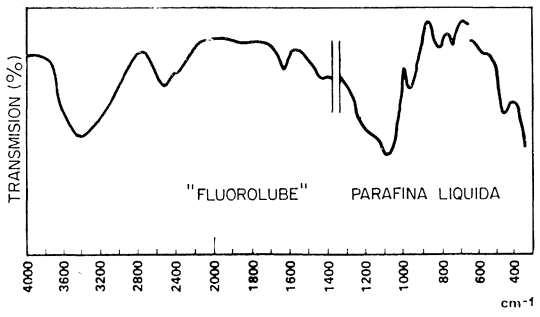


Fig. 4—Espectro IR de gel de sílice deuterado.

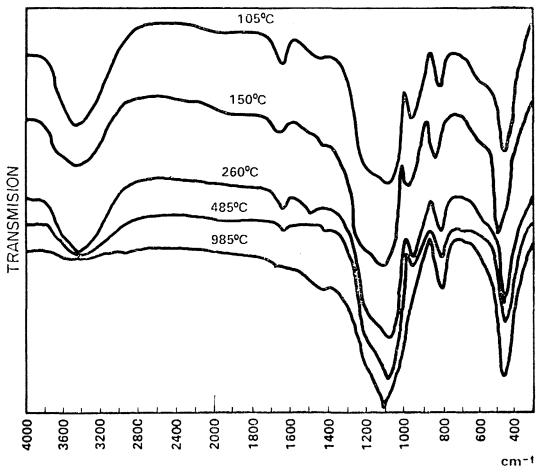


Fig. 5.—Espectro IR de la muestra de gel de sílice sometida a tratamiento térmico.

Banda de vibración de valencia-OH (Zona 3.000-3.600 cm^{-1})

Su intensidad disminuye, como es lógico, al aumentar la temperatura en el tratamiento térmico, llegando a su desaparición prácticamente total en la muestra a 985ºC.

En la posición de las bandas se observa un desplazamiento hacia números de onda menores, lo que indica una fuerza mayor en la unión del agua, al aumentar la temperatura del tratamiento, excepto para la muestra de 260ºC.

TABLA II

Posición de la banda de vibración de valencia OH respecto a la temperatura del tratamiento térmico

Temperatura (ºC)	105	150	260	485	985
Posición (cm^{-1})	3.460	3.400	3.425	3.390	—
Posición (cm^{-1})	—	—	3.380 (*)	3.320 (*)	—

(*) Banda solapada de difícil localización.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Banda de vibración de deformación H-O-H (Zona 1.600-1.650 cm^{-1})

Su intensidad disminuye con el aumento de temperatura, desplazándose también su posición hacia frecuencias menores.

TABLA III

Posición de la banda de vibración de deformación H-O-H *respecto a la temperatura del tratamiento térmico*

Temperatura (°C)	105	150	260	485	985
Posición (cm^{-1})	1.632	1.628	1.625	1.625	—

Se observa que la posición es idéntica para las muestras a 260° y 485°C y que desaparece la banda a 985°C.

Del estudio de estas dos bandas debidas al agua (3.000-3.600 cm^{-1} y 1.600-1.650 cm^{-1}) se deduce la posibilidad de una cierta analogía en la forma estructural de las muestras que presentan absorciones comparables.

Bandas en cuya formación interviene el Si

El resto de las bandas, cuya asignación fue ya detallada en el apartado 1.1., que aparecen en los espectros, corresponden a este tipo de vibraciones:

— La banda que se presenta hacia 1.150 cm^{-1} es muy difusa al estar solapada con la que surge hacia 1.085 cm^{-1}, aunque parece que va disminuyendo de intensidad con el aumento de la temperatura (casi desaparece totalmente en la muestra a 985°C).

Su posición no ofrece variación apreciable con la temperatura.

— La banda hacia 1.085 cm^{-1}, solapada con la anterior, no permite una medida fiable de su intensidad; sin embargo, aparentemente, permanece constante para los espectros IR de las muestras tratadas a 105°, 150°, 260° y 485°C.

Es destacable como su posición sufre un brusco desplazamiento hasta 1.108 cm^{-1} en la muestra tratada a 985°C, mientras que permanece constante en el resto de ellas.

Es también interesante resaltar la forma de la banda, que va agudizándose a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico.

— La banda a 950 cm^{-1}, característica del espectro IR de la sílice amorfa, y debida a vibraciones Si-OH, disminuye conforme se aumenta el tratamiento térmico, hasta su desaparición total a 985°C (fig. 5).

La posición permanece inalterable, así como la forma, en todos los espectros.

— La banda a 800 cm^{-1} se encuentra asociada a grupos atómicos situados en anillo, y su intensidad viene reflejada en las figuras 5 y 6.

— La banda hacia 550 cm^{-1}, de grupos Si-OH, lógicamente desaparece con la elevación de la temperatura.

— La banda a 470 cm^{-1}, cuya intensidad sufre las mismas variaciones que la de 800 cm^{-1} (fig. 6).

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

3.2. Interpretación de la variación de la estructura del gel de sílice en función del tratamiento térmico aplicado

Los efectos que un tratamiento térmico, realizado a temperaturas progresivamente crecientes provoca sobre una muestra de gel de sílice, se pueden englobar en los puntos siguientes:

— pérdida paulatina de agua;

— pérdida de amorfización.

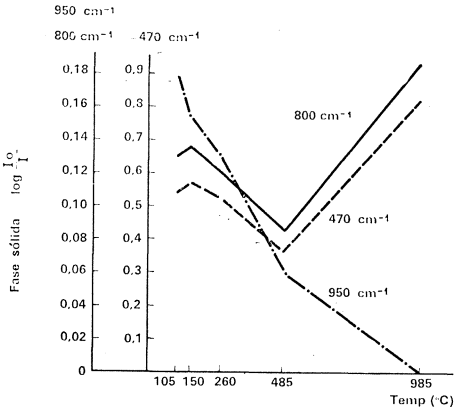


Fig. 6.—Variación de la intensidad de la banda IR a 950, 800 y 470 cm^{-1} de la muestra de gel de sílice en relación al tratamiento térmico aplicado.

La simple observación de las bandas de vibración de valencia y de deformación del agua conduce a la agrupación de las muestras 105° y 150°C, por una parte, y 260° y 485°C, por otra.

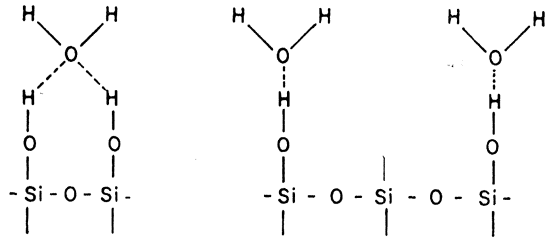
Mientras que la banda de absorción a 950 cm^{-1} (atribuida a las uniones Si-OH) es semejante en los tratamientos a 105°, 150° y 260°C, se distingue en el de 485°C y, por supuesto, en el de 985°C, donde desaparece.

Pérdida de agua

La aplicación de los conceptos de centros activos de primer orden, uniones de los -OH del agua del tipo "puente de hidrógeno", y de segundo orden, unión directa de los -OH a los átomos de silicio o de oxígeno que forman la estructura (11), hace posible interpretar, en parte, estas analogías.

En esta línea se considera que las muestras de 105° y 150°C poseen centros activos de primer orden con predominio frente a los de segundo orden, mientras que las tratadas a 260° y 485°C mantienen, casi con exclusividad, los de segundo orden, que desaparecen también si la temperatura asciende a 985°C. En forma esquemática, la representación de esta idea podría ser:

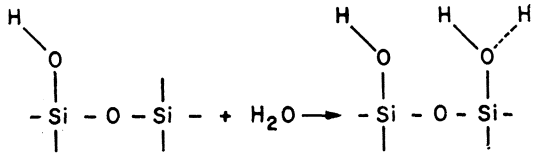
— Centros activos de primer orden en la estructura del gel de sílice:



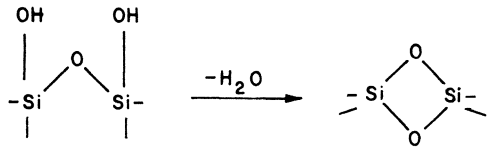
El agua queda, por tanto, enlazada por medio de "puentes de hidrógeno", cuya labilidad hace que por encima de los 200°C, aproximadamente, desaparezca prácticamente esta unión; efecto confirmado por ATD.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

— Centros activos de segundo orden en la estructura del gel de sílice:



La unión se hace directamente a los átomos que forman la estructura, y desaparece cuando el tratamiento térmico se realiza a 985°C, en cuyo caso se puede pensar en pérdida de agua según:



De este modo queda justificada la agrupación de las muestras en 105°C con 150°C; 260°C con 485°C; y 985°C; así como también la disminución de la frecuencia al aumentar la temperatura, ya que el agua está cada vez más fuertemente ligada.

Pérdida de amorfía

Se sabe que la absorbancia o densidad óptica es el logarítmo del cociente entre la intensidad transmitida y la intensidad absorbida.

La relación de absorbancias entre las bandas 800 y 950 cm^{-1}, como se puede observar en la figura 6, es inferior a la unidad en las muestras tratadas a 105°, 150° y 260°C; es superior a la unidad en la muestra tratada a 485°C; y toma valor infinito para la muestra tratada a 985°C.

Se puede, por tanto, deducir que para las temperaturas más bajas existe un equilibrio aparente entre los anillos y los OH ligados a centros de segundo orden. Este equilibrio se rompe a 485°C, temperatura singular, en la que, por una parte, la proporción de uniones Si-O-Si, anillos, respecto a la amorfía es mayor que a temperaturas menores; pero, por otra parte, en dicha muestra respecto a las demás la proporción de anillos es mínima (fig. 6). A 985°C la relación es infinita, ya que la formación de anillos es máxima y la amorfía es mínima.

La muestra tratada a 485°C es "puente": Se provocó una pérdida de amorfía y al mismo tiempo una rotura de anillos.

Así quedan relacionadas las muestras sometidas a 105°, 150° y 260°C, distinguiéndose como independientes las de 485° y 985°C.

En resumen, la interpretación estructural del conjunto de bandas de los espectros IR de las muestras de gel de sílice tratadas térmicamente expresan que con el incremento de temperatura existe una pérdida paulatina de agua y una progresiva polimerización de tetraedros SiO_4, aumentando las uniones Si-O-Si a expensas de la desaparición de enlaces Si-OH y Si-O de oxígeno "no puente".

Esa progresiva polimerización tetraédrica indica un crecimiento sucesivo de ordenación estructural y, por lo tanto, de cristalinidad.

No obstante estas analogías, es necesario considerar a cada muestra con propiedades individuales, (tixotropía, fuerza iónica...), que se reflejarán considerablemente en su actividad (12).

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

4. INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TERMICO SOBRE LA ACTIVIDAD PUZOLANICA DE LAS MUESTRAS PARA DISTINTAS EDADES

4.1. Método operatorio

El método seguido para apreciar este tipo de reactividad, en cada una de las sustancias detalladas en el apartado 2, es el siguiente:

Se pesa 1 gramo de muestra, previo tratamiento térmico correspondiente; se introduce en un bote de polietileno provisto de doble tapa, donde se vierten a continuación 75 m*l* de una solución saturada de cal, cuya temperatura es de 40° ± 1°C. Se agita durante unos segundos y se cierra herméticamente.

Asimismo, se sitúan 75 m*l* de solución saturada de cal en un bote análogo para realizar en su momento el ensayo en blanco.

Los botes se conservarán en una estufa a 40° ± 1°C durante 7, 28 y 90 días.

Finalizado el tiempo prescrito se filtra su contenido, e inmediatamente se recoge el sólido, se seca con alcohol isopropílico y se somete a vacío para la obtención posterior del espectro infrarrojo.

Simultáneamente, del líquido procedente del filtrado se extraen dos fracciones de 20 m*l* para valorar en ellas, respectivamente, la alcalinidad (con ClH 0,1 N utilizando naranja de metilo como indicador) y los iones Ca^{2+} (con EDTA 0,01 M y calceína como indicador).

4.2. Estudio de los líquidos

Resultados analíticos

Los resultados de las valoraciones se encuentran en la Tabla IV y su representación gráfica en las figuras 7, 8, 13, 14 y 15.

TABLA IV

Concentración de iones en las fases líquidas en contacto con cada una de las muestras a las edades de 7, 28 y 90 días

Concentración en la fase líquida / Muestra		mM OH^-/l			mM CaO/*l*		
		7 días	28 días	90 días	7 días	28 días	90 días
Gel de sílice:	105°C	2,04	1,40	1,21	2,12	2,86	8,11
	150°C	2,28	2,27	1,45	2,92	2,92	8,95
	260°C	2,39	2,00	1,51	4,77	2,90	6,00
	485°C	2,57	2,10	1,21	4,86	3,50	8,95
	985°C	7,18	2,17	2,30	6,40	4,00	5,00
Cuarzo:	105°C	32,15	23,00	15,92	16,70	11,10	10,75

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Análisis de resultados

La disminución de la concentración, tanto de los iones OH^- como de los iones Ca^{2+}, se pone totalmente de manifiesto en los líquidos de contacto con las muestras de gel de sílice, respecto a la solución saturada de cal y a las muestras de cuarzo alfa. Esto indica una reactividad de la sílice en estado de gel, mayor que la sílice en estado cristalizado.

Esta suposición se encuentra también corroborada por el hecho, en general, del decrecimiento de actividad de las muestras, conforme se aumenta la temperatura, en el tratamiento térmico, desde 105° hasta 985°C. Como consecuencia de un aumento de la cristalinidad se observa un crecimiento progresivo de la concentración en cal de las soluciones, tanto a 7 como a 28 días (fig. 8).

Al analizar la evolución de la concentración en iones (OH^- y Ca^{2+}) de las fases líquidas, respecto a las diferentes edades, cabe destacar:

Iones OH^- (fig. 7).

Para todas las soluciones en contacto con las diferentes muestras de gel de sílice, las concentraciones, en milimoles de OH^- por litro, alcanzan valores semejantes, estando comprendidos entre 1, 2 y 2, 6, salvo en el caso de la tratada a 985°C, para la edad de 7 días, en la que se acusa una mayor inactividad (7,18 $mMOH^-/l$).

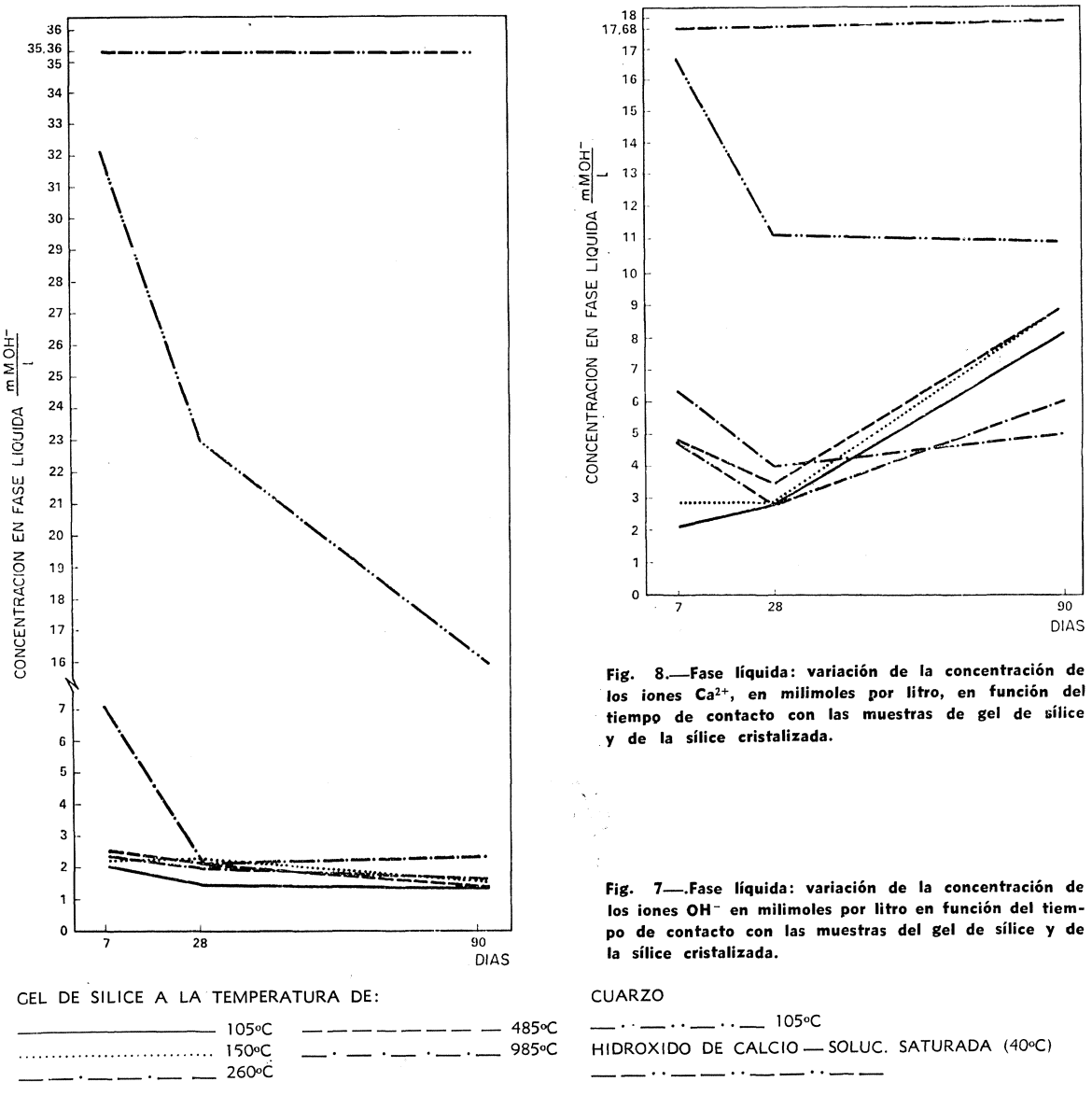


Fig. 7—.Fase líquida: variación de la concentración de los iones OH^- en milimoles por litro en función del tiempo de contacto con las muestras del gel de sílice y de la sílice cristalizada.

Fig. 8.—Fase líquida: variación de la concentración de los iones Ca^{2+}, en milimoles por litro, en función del tiempo de contacto con las muestras de gel de sílice y de la sílice cristalizada.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

La evolución de la concentración de iones OH^- en la fase líquida con la edad, desde 7, 28, hasta 90 días, ya sea para una muestra o consideradas en conjunto, indica la absorción continua de estos iones por la muestra de gel de sílice.

Queda claramente patente la marcada inactividad del cuarzo alfa, especialmente a la edad de 7 días, ya que el valor de la concentración coincide prácticamente con el de la solución saturada de cal. Sin embargo, la actividad no es nula y se ve muy aumentada en el transcurso del tiempo.

Iones Ca^{2+} (fig. 8)

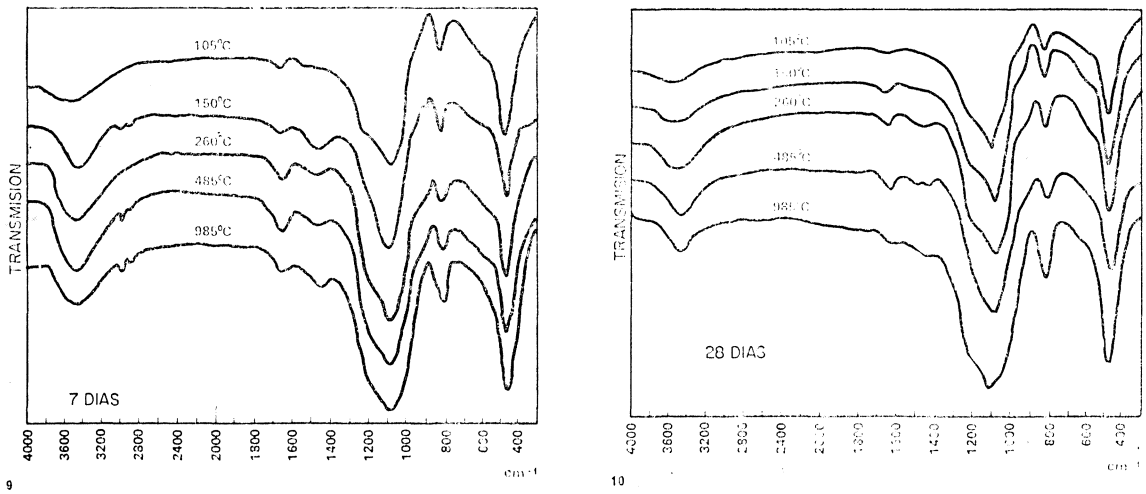
Las absorciones de cal por las muestras de gel de sílice son inversamente proporcionales a la temperatura de tratamiento de dichas muestras para las edades de 7 y 28 días; no así para las de 90 días.

Para una misma muestra, la evolución con la edad es la siguiente: las muestras tratadas a 105° y 150°C desprenden cal constantemente (7, 28 y 90 días), mientras que el resto (260° y 985°C) toman cal de 7 a 28 días, desprendiéndola a los 90 días. Este desprendimiento es máximo para las muestras 105°, 150° y 485°C, y mínimo para 260° y 985°C (fig. 8).

En suma, del estudio de los líquidos se deduce que las muestras tratadas a 105° y 150°C, por un lado, y las tratadas a 260° y 485°C, por otro, tienen un comportamiento semejante a las edades de 7 y 28 días; mientras que a la edad de 90 días se pueden agrupar las muestras 105°, 150° y 485°C, distinguiéndose independientemente la de 260°C, aunque en cierto modo se podría relacionar con la de 985°C.

4.3. Estudio de los sólidos por espectroscopía infrarroja

Este estudio se realiza sobre los espectros de absorción en IR de los sólidos correspondientes al tratamiento con cal de cada una de las muestras de gel de sílice (figs. 9, 10 y 11) y de la sílice cristalizada (cuarzo alfa) (fig. 12), considerando las distintas edades de tratamiento.



Figs. 9 y 10.—Espectros IR de la fase sólida resultante del tratamiento con cal de las diversas muestras de gel de sílice, a 7 y 28 días, respectivamente.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

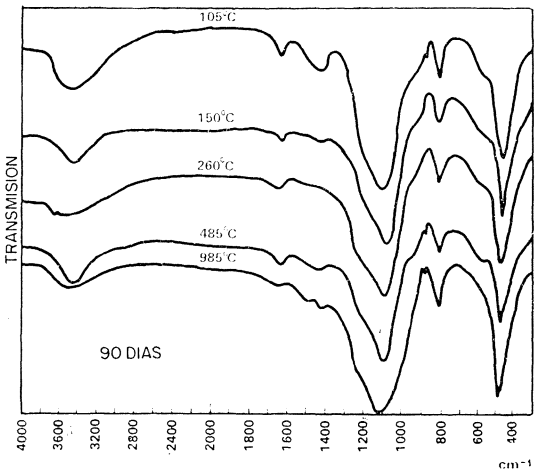


Fig. 11.—Espectros IR de la fase sólida resultante del tratamiento con cal de las diversas muestras de gel de sílice, a 90 días.

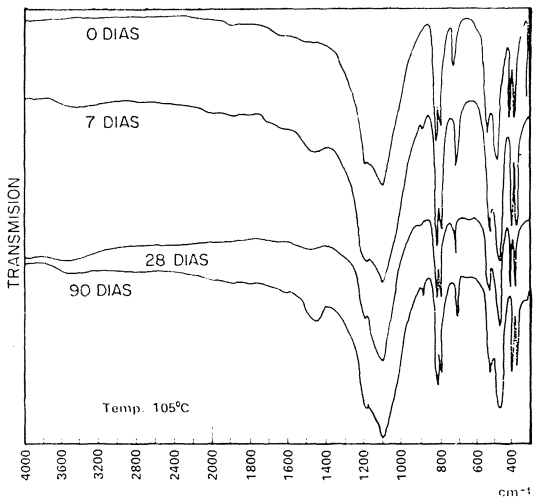


Fig. 12.—Espectros IR de la muestra de sílice cristalizada, antes y después del tratamiento con cal a 7, 28 y 90 días.

Gel de sílice: Consideraciones previas

Antes de comentar los espectros obtenidos nos detendremos en algunas consideraciones de interés. Es sabido que una molécula del tipo XY_4 no lineal ha de tener 2n — 1 vibraciones fundamentales, es decir, 9. Sin embargo en dicha molécula tetraédrica aparecen 4 vibraciones, de las cuales tan sólo 2 son activas al infrarrojo: 625 y 1.050 cm^{-1} (7).

En el caso del SiO_4 (tetraédrico), si idealmente todos sus enlaces fueran equivalentes, tendríamos solamente dos bandas degeneradas. Como ocurre que las valencias Si-O no son de la misma longitud surge una división de las bandas degeneradas, con el resultado de que en el espectro aparecen mayor número de bandas, y de bastante anchura, lo que indica, a su vez, un mayor desorden en la estructura.

Por consiguiente, el hecho de que de un espectro a otro de la sílice, en los que la única variable es el tiempo de permanencia en la disolución inicialmente saturada de cal, se muestren diferencias y evoluciones en las bandas, como por ejemplo la "tendencia" a formar una sola banda en la zona de los 1.100 cm^{-1}, y el de que esa banda se agudice, supone una reestructuración interna de la sustancia, en el sentido de que los enlaces Si-O van teniendo distancias similares y, como consecuencia de ello, un mayor orden en la estructura.

Para las medidas cuantitativas por espectroscopía infrarroja es importante escoger bandas adecuadas, y sobre todo aquéllas que no estén solapadas por otras, para no falsear el resultado. En los espectros estudiados en el presente trabajo, tan sólo dos bandas son aceptables en este sentido: las que aparecen a 470 y a 800 cm^{-1}. En consecuencia, estas dos bandas son las únicas medidas cuantitativamente en todos los casos.

Interpretación de los espectros: Bandas de vibración de valencia -OH *y deformación* H-O-H *de los sólidos*

La intensidad de estas bandas crece con el aumento de la temperatura de tratamiento. En algunas de las muestras aparece tan sólo un máximo de absorción en la zona de los 3.000-3.600 cm^{-1}, mientras que en otras se aprecian dos bandas.

En lo que se refiere a la zona del dominio de vibración de deformación H-O-H, 1.600-1.650 cm^{-1}, la frecuencia sufre ligeros desplazamientos en algunas de las muestras.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

En principio se ha de pensar en una similitud de comportamiento de las muestras con semejanza de bandas. Teniendo en cuenta esto, las muestras se pueden agrupar de la siguiente manera:

Por un lado, las tratadas a 105°C con las de 150°C.

Por otro lado, las tratadas a 260°C con las de 485°C.

Se exceptúa la de 485°C a 90 días, que se relacionaría con las tratadas a 105° y 150°C. Por esto, merecen comentario aparte las muestras mantenidas 90 días, por la excepción antes apuntada y porque la intensidad de las bandas de vibración de valencia-OH aumentan con la temperatura para las edades de 7 y 28 días, no haciéndolo a los 90 días.

Como ya se ha dicho, la elevación de temperatura en el tratamiento térmico rebaja la actividad de las muestras. La permanencia en contacto con la disolución inicialmente saturada de cal, hace que las tratadas a mayor temperatura y mayor tiempo sean comparables a las tratadas a menor temperatura y un tiempo de contacto más reducido.

Sin embargo, se ha puesto de relieve que la muestra tratada a 260°C mantiene una cierta independencia respecto a las demás, lo cual lleva a considerar a esa temperatura como "crítica" en cuanto a su efecto sobre la actividad de la muestra.

Bandas en los espectros IR de los sólidos en las que interviene el Si

Hacia 1.150 cm^{-1} aparece una banda débil que, aunque difícil de medida, tanto en intensidad como en localización exacta, se desplaza ligeramente hacia frecuencias menores, al aumentar el tiempo de permanencia con cal.

En las muestras ensayadas a 7 y 28 días, la intensidad de la banda disminuye al aumentar la temperatura de tratamiento de las muestras. A la edad de 90 días la evolución es diferente: en las muestras tratadas a 105° y 150°C la intensidad es débil; bastante más intensa y con un desplazamiento hacia mayores frecuencias en la tratada a 260°C; vuelve a disminuir en la de 485°C, y desaparece, prácticamente, en la de 985°C.

La banda a 1.090 cm^{-1} sufre un desplazamiento brusco hacia mayores frecuencias (hasta 1.110 cm^{-1}, aproximadamente) en la muestra tratada a 985°C, y a todas las edades.

La banda a 950 cm^{-1} va disminuyendo paulatinamente, hasta su total desaparición en las muestras tratadas a 985°C.

Las evoluciones cuantitativas en las bandas a 800 y 470 cm^{-1} se encuentran representadas en las figuras 13, 14 y 15 y su comentario se hará más adelante.

El comportamiento de la banda a 1.150 cm^{-1} lleva a la misma conclusión, en lo que a la analogía de muestras se refiere, que la ya mencionada al estudiar las bandas de vibración de valencia -OH y deformación H-O-H: diferencia de la muestra tratada a 260°C y a 90 días de edad, con relación a las demás.

La reordenación estructural progresiva con la edad, observada en esta banda de 1.150 cm^{-1}, se extiende a la banda de 1.090 cm^{-1}, en la que se acusa una temperatura (985°C) en la que hubo ya una polimerización tetraédrica fuerte. Esta disminución de amorfía se observa también en la banda de 950 cm^{-1}e indica una desaparición de uniones Si-OH.

Sílice cristalizada

En el caso de las muestras de cuarzo alfa, la espectroscopía de absorción IR no detecta cambios destacables en los distintos espectros (fig. 12).

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

5. CONSIDERACIONES FINALES

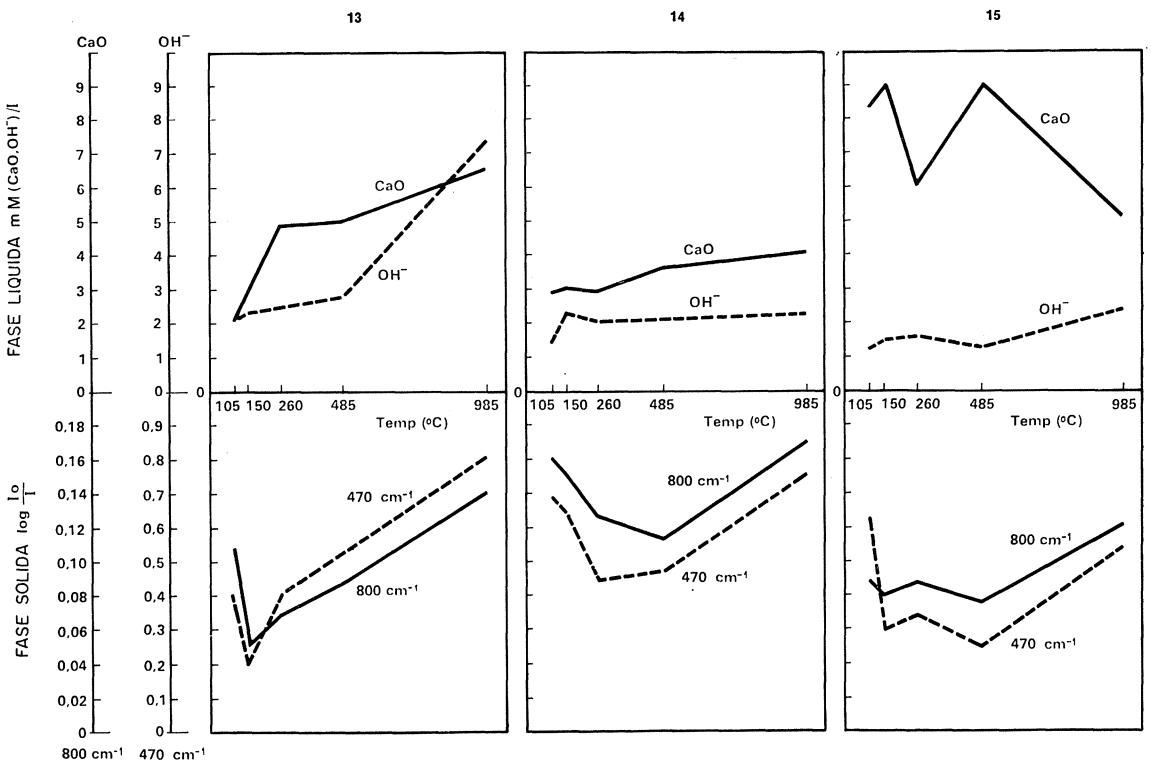
La absorción de cal por las muestras de gel de sílice no se realiza de un modo continuo con el transcurso del tiempo, sino que, por el contrario, entre las edades de 28 y 90 días hay en todos los casos un desprendimiento de cal, incluso a partir de 7 días, para aquéllas en las que el tratamiento térmico es sólo a 105° y 150°C, tal como se detalla en el apartado 4.2.

Este hecho ha de tener una justificación teórica, bien en la estructura de cada una de las muestras iniciales, que es determinante de su actividad, bien en la estabilidad de los compuestos que éstas forman con la cal, cuya evolución con el tiempo tenderá a la mínima energía del sistema.

Así pues, es fundamental encontrar esta relación fase sólida-fase líquida para cada uno de los casos en particular.

Fijación de iones Ca^{2+}

En esta línea se ha observado que, para una misma edad, las evoluciones de las curvas: temperatura de tratamiento térmico/milimoles de CaO por litro, valorados en el líquido de contacto y temperatura de tratamiento térmico/absorbancia de la banda a 800 cm^{-1} del espectro infrarrojo del sólido correspondiente, guardan una estrecha relación, en el sentido de que sus pendientes son opuestas, lo que se puede expresar como una proporcionalidad directa entre la cal contenida en el sólido y su absorción espectral a dicha frecuencia (figs. 13, 14 y 15).



Figs. 13, 14 y 15.—Variación de las concentraciones de CaO y OH^- de las fases líquidas para cada edad, comparadas con la absorción IR hacia 800 y 470 cm^{-1} de las respectivas fases sólidas, en relación con la temperatura del tratamiento térmico de gel de sílice, a 7, 28 y 90 días, respectivamente.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc)
http://materconstrucc.revistas.csic.es

Esto es así para la edad de 90 días; para 28 días la muestra de 985°C es excepción, y para 7 días lo son las tratadas a 260°, 485° y 985°C (se entiende por excepción el que las pendientes de ambas curvas sean del mismo signo).

La interpretación de esta correlación se basa en:

— La dependencia que existe entre los grupos atómicos situados en anillo y la banda de absorción infrarroja que aparece a 800 cm^{-1}.

— La relación directa entre la evolución correspondiente de la intensidad de la banda a 800 cm^{-1} y el desarrollo de la curva que representa los milimoles de CaO por litro contenidos en la disolución, al considerar las diferentes muestras de gel de sílice para cada edad.

— La variación con el tiempo, tanto de los anillos como de la cal, en el conjunto de las muestras.

En definitiva, la acción puzolánica del gel de sílice, es decir la absorción de cal, se halla directamente relacionada con la existencia de anillos, y ésta depende, a su vez, del tratamiento térmico realizado, y del tiempo de permanencia en contacto con la solución inicialmente saturada de cal.

Con estas ideas se expondrán los efectos que producen sobre la actividad de la muestra de gel de sílice:

— la elevación de temperatura del tratamiento térmico;

— el tiempo de permanencia en la disolución.

Los efectos que provoca en la actividad una *elevación de temperatura en el tratamiento térmico* se reflejan en una desactivación creciente en las muestras, conforme se aumenta dicha temperatura.

De esta manera, las muestras tratadas a 105° y 150°C son las más activas; por tanto toman más cal inicialmente y, por ello, el proceso de desprendimiento de dicha cal en el sólido comienza ya a partir de los 7 días. La muestra a 985°C es la más desactivada, tiene un desprendimiento prácticamente nulo de 28 a 90 días, y en esta última edad el contenido en cal es aún mayor que a 7 días, aunque inferior que a 28 días.

La muestra tratada a 260°C, a 90 días de edad, es singular: son máximos el contenido en cal y en anillos, asemejándose a la de 985°C. En esta fase sólida singular se ha podido comprobar la existencia de silicato cálcico hidratado del tipo CSH-I, mediante difracción de rayos X.

El efecto que ejerce *el tiempo de contacto del gel de sílice con la disolución* es el de reactivar a aquellas muestras a las que se sometió a mayor temperatura, de tal modo que las hace comparables a las de menor tratamiento térmico y menos tiempo de contacto con dicha solución.

En un principio, la cal se une selectivamente a los anillos, produciendo su rotura y formando cadenas de polímeros; así ocurre a los 7 días, donde la proporción de aquéllos es menor respecto a su estructura inicial para cada una de las muestras (figs. 6 y 13). De este modo se justifican las excepciones, anteriormente referidas, puesto que a 7 días la absorción de cal supone rotura de anillos. A 28 días la proporción de anillos en la estructura de las muestras alcanza su valor máximo, en comparación con las edades de 7 y 90 días, e incluso con las muestras iniciales, excepto la de 985°C. A esta edad la absorción de la cal por el gel de sílice es también máxima. Las estructuras a esta edad son también inestables, y evolucionan hacia un menor contenido en cal y en anillos. La desactivación producida por el tratamiento térmico a 985°C hace que aún a 28 días se mantenga, aunque en menor escala, el mismo efecto que a 7 días.

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es

A 90 días la relación cal/sílice de la fase sólida disminuye con respecto a 28 días, haciéndolo también de una manera proporcional los anillos que en ella se encuentran.

En suma, la elevación de temperatura en el tratamiento térmico produce una desactivación creciente de la muestra.

El tiempo de permanencia en contacto con la solución inicialmente saturada de cal hace evolucionar a las fases sólidas hacia un menor contenido en anillos en su estructura, y hacia una relación cal/sílice más baja, habiéndose producido reajustes intermedios.

Fijación de iones OH^-

De un modo análogo se ha tratado de relacionar la banda de absorción IR a 470 cm^{-1} de la fase sólida, con su contenido de iones OH^- procedentes de la fase líquida. En las figuras 13, 14 y 15 se representan las concentraciones en iones OH^- de las fases líquidas, para cada edad, comparadas con la absorción IR a 470 cm^{-1} de las fases sólidas respectivas, en función de la temperatura de tratamiento de la muestra de gel de sílice.

En todos los casos, excepto a la temperatura de 105°C, ambas curvas mantienen la pendiente del mismo sentido. Esto indica lógicamente la estrecha relación entre los iones OH^- y este tipo de vibraciones Si-O-Si, en el sentido de que cuantos más OH^- son absorbidos por el sólido, menor es la intensidad de la banda hacia 470 cm^{-1}.

La gran cantidad de iones OH^- que en la muestra a 105°C están ligados por puentes de hidrógeno, unido a su mayor desorden estructural, aclara el comportamiento opuesto que estas muestras presentan.

BIBLIOGRAFIA

(1) Rocchiccioli, C.: Chimie Analytique, vol. 46, n.° 9, pág. 452. (1964).

(2) Alexanian, C., Morel, P., Le Bouffant, L.: Bulletin de la Société Française de Ceramique, n.° 71, págs. 3-38, (1966).

(3) Kocsis, G.: Epitoanyag, vol. XX, pág. 18. (1968).

(4) Markin, E. P. Obukhov-Denisov, V. V., Siderov, T. A., Sobolev, N. N., Cheminesov, V. P.: Proceedings of the Third All-Unión Conference on the Glassy State. Nov. 1969 (Leningrado). Consultants Bureau. New York, pág. 180. (1970).

(5) Dutz, H.: Ber. Dtsch. Keram. Ges. Vol. 46. H. 2, pág. 75. (1969).

(6) Sanchez Conde, C.: Bol. Soc. Esp. Cerám., vol. 7, n.° 6, pág. 633. (1968).

(7) Hunt, C. H.: Proceedings of the Fourth International Symposium of Chemistry of Cement. Vol. I. Página 299. Washington, 1960.

(8) Boffe, M., Groagaert, J., Caron, V.: Silicates Industriels, págs. 137. (1969).

(9) Eitel, W.: Silicates Science. Academic Press. New York and London. Vol. I. Pág. 14. 1964.

(10) Zoltai, T., Buerger, H. J. Z.: Crist. Vol. 114, pág. 1-8. (1960).

(11) Ksandr, Z., Holzbecher, J.: Acad. Cien. Checos. Praga. Vol. 12, n.° 2, págs. 177-188. (1968).

(12) Rio, A., Saini, A.: L'industria Italiana del Cemento. Vol. XXIX, n.° 12, pág. 867 (1969).

© Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Licencia Creative Commons 3.0 España (by-nc) http://materconstrucc.revistas.csic.es