

617-113

Aplicación de la espectroscopía de absorción infrarroja a la resolución de algunos problemas que surgen en la química de los cementos

TOMAS VAZQUEZ MORENO

Lcdo. en Ciencias Químicas

Sección de Espectrometría

Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento

0. INTRODUCCION

La posibilidad que la espectroscopía infrarroja ofrece dentro del campo de la Química de los cementos, es esperanzadora. Aunque ha sido poco aplicada a la resolución de problemas en este ámbito (o quizás a causa de esto, precisamente), está capacitada para contribuir, hasta en forma espectacular, al desarrollo de esta especialidad. Existen problemas en los conglomerantes hidráulicos a los que difícilmente se podría abordar por otro tipo de técnicas (difracción de rayos X, A.T.D., microscopía tanto óptica como electrónica, R.M.N., etc.) y que el I.R. puede aclarar.

En estos últimos años, el avance técnico en la construcción de espectroscopios hizo posible el estudio de la Química Inorgánica con la espectroscopía I.R. Antes de esos perfeccionamientos, la acotaban casi exclusivamente dentro del amplio recinto de la Química Orgánica.

Concretando al cemento, piénsese hasta qué punto puede llegar esta técnica, si está capacitada para estudiar, no sólo los cuerpos cristalizados, sino los que están en estructura microcristalina e incluso en estado totalmente amorfo. O bien, el que esta técnica pueda decir en qué forma está ligada el agua a las más diversas sustancias. O hacer análisis cinéticos del fraguado y endurecimiento de los cementos.

Lo que se pretende con el presente trabajo es, en lo que se refiere al estudio de los cementos por I.R., crear un "clima" de interés, que no por restringido dejará de ser siempre valioso y positivo.

1. ESTUDIO DE ESPECTROS DE ABSORCION I.R. DE CEMENTOS

1.1. Preparación de muestras

Se ha seguido, para la preparación de muestras, la técnica de los comprimidos de BrK, empleando, aproximadamente, 3 mg de muestra en 660 mg de BrK, en comprimidos de 17 mm de diámetro.

El registro de los espectros de absorción I.R. se ha hecho con un Beckman I.R.-12, espectrofotómetro de red y de doble haz, con un intervalo de frecuencia que comprende desde 4.000 hasta 200 cm^{-1} .

1.2. Estudio del cemento aluminoso

Además del cemento portland, existen una serie de conglomerantes hidráulicos de naturaleza distinta. Entre estos se puede destacar al cemento aluminoso.

El cemento aluminoso se obtiene fundiendo materiales calizos y aluminosos en proporciones adecuadas. El producto resultante se muele para dejarlo en forma de polvo fino.

Las características más importantes de este cemento son: el rápido endurecimiento y su elevada resistencia mecánica a primeras edades.

En la figura 1 se representa el espectro de absorción I.R. del aluminato monocálcico, que es el componente mayoritario del cemento aluminoso. Como cristaliza en el sistema ortorrómbico, tiene dos tipos de coordinaciones: octaédrica y tetraédrica, y los dos grupos de bandas que aparecen entre 650-400 y 850-650 cm^{-1} , respectivamente, pertenecen a grupos AlO_6 y AlO_4 . Las uniones Ca-O parecen ser las responsables de las absorciones producidas por debajo de los 400 cm^{-1} .

En la figura 2 se muestra el espectro de absorción infrarroja del cemento aluminoso anhidro. Tiene un gran parecido con el del aluminato monocálcico; se diferencia de él por tener en su constitución algún otro tipo de aluminato de calcio (posiblemente el $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$), silicatos y algo de Fe_2O_3 (diferencias en zonas inferiores).

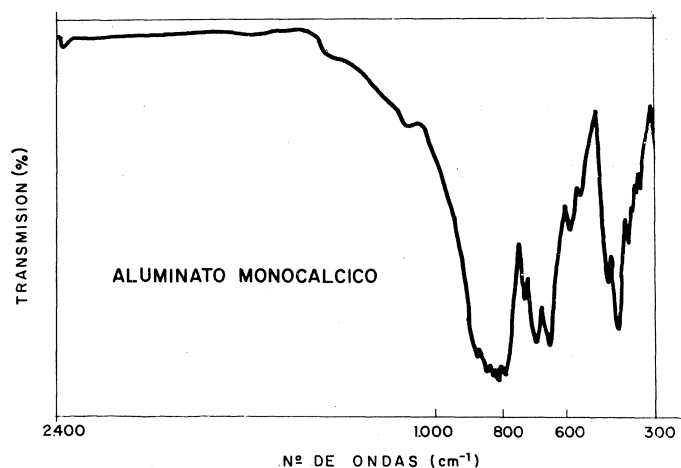


Fig. 1

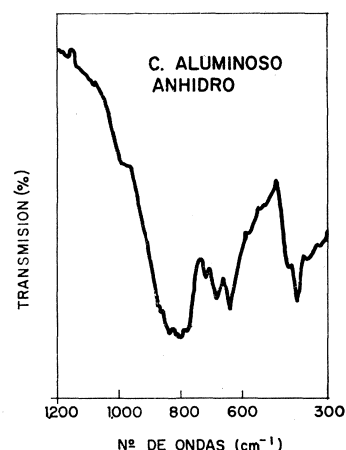


Fig. 2

En la figura 3 se ve el espectro del cemento aluminoso ya hidratado. Se observa respecto al espectro del anhidro, un cambio radical de la forma y hasta de la posición de las bandas de absorción. Se justifica, ya que aquella hidratación conduce a la formación de una fase coloidal. Como se sabe, este tipo de sustancias produce un espectro de esas características; es decir: bandas anchas, desdibujadas —con máximos de difícil apreciación—, y normalmente desplazadas con respecto al cuerpo cristalino.

La posibilidad que el I.R. ofrece en el estudio del cemento aluminoso estriba en el “envejecimiento” de ese gel, de una manera lenta, para llegar a un estado de cristalización perfecta. Existen, asimismo, cambios de cristalización (bajo ciertas condiciones) que pueden afectar a la resistencia y a la durabilidad de los hormigones realizados con el cemento aluminoso (cambios de aluminatos cálcicos hidratados, cristalizados en el sistema hexagonal, al sistema cúbico).

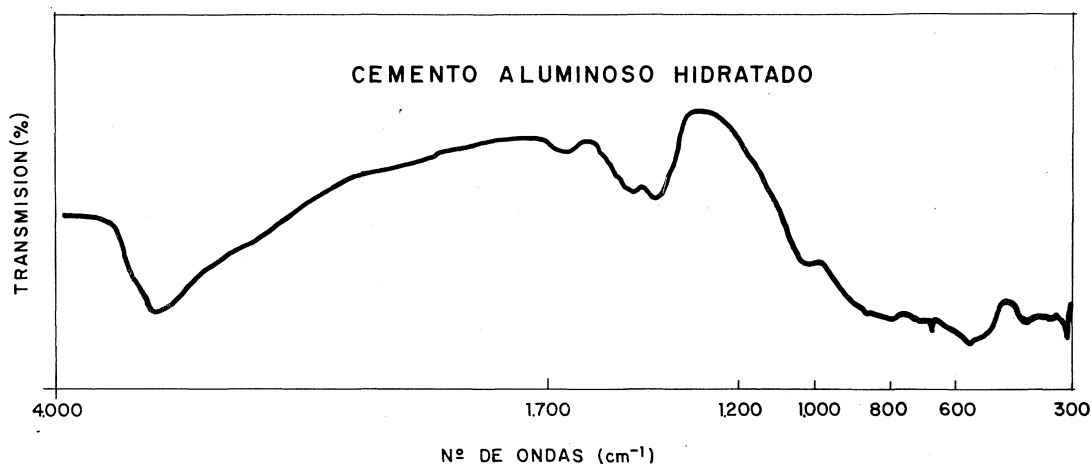


Fig. 3

1.3. Espectros de absorción I.R. del cemento portland

El cemento portland es una mezcla de clínker con yeso. El clínker es el resultado de calinar, a alta temperatura, arcilla y caliza con dosificación y finura adecuadas.

Las principales especies que se forman en la clinkerización del portland son:

- silicato tricálcico ($\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$);
- silicato bicálcico ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$);
- fase ferrítica [$2\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$];
- aluminato tricálcico ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$).

La proporción en que se mezcla el yeso con el clínker molido es de un 5 % aproximadamente.

En la figura 4 vemos los espectros de absorción de un cemento portland anhidro e hidratado. En el gráfico correspondiente al cemento anhidro, las bandas que aparecen hacia 1.120 y 1.140 cm^{-1} y las más débiles a 666 y 602 cm^{-1} son debidas al grupo SO_4^{2-} .

La zona de mayor absorción del espectro se encuentra entre 850 y 1.000 cm^{-1} , lo cual es lógico por contener el cemento una gran cantidad de silicatos (bi y tricálcico). Al silicato tricálcico ($\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$) se le asigna la absorción hacia 935 cm^{-1} y al bicálcico ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$) el máximo situado hacia 990 cm^{-1} .

El aluminato tricálcico es el responsable de la absorción producida hacia 740 cm^{-1} .

La fase ferrítica, que es una disolución sólida de fórmula genérica $2\text{CaO}(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ produce las bandas observadas hacia 720 y 840 cm^{-1} , así como la serie de bandas por debajo de 470 cm^{-1} .

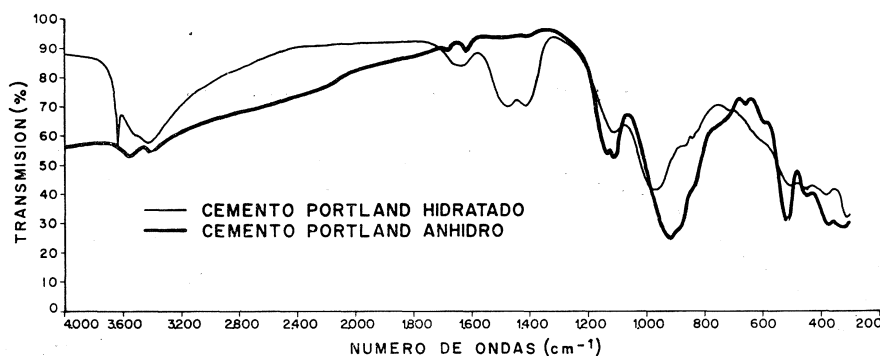


Fig. 4

La banda que aparece a 540 cm^{-1} está originada, probablemente, por la suma de absorciones debidas a silicatos y aluminatos.

Una vez hidratado el cemento se observa una serie de cambios en el espectro del cemento, y que en resumen son: la aparición de una banda aguda hacia 3.640 cm^{-1} debida a la vibración de valencia del grupo OH del $\text{Ca}(\text{OH})_2$, y de dos bandas anchas hacia 3.500 y 1.600 cm^{-1} originadas por las vibraciones de valencia y de deformación del agua.

En la zona de 1.100 cm^{-1} se aprecia un cambio radical, que corresponde a la transformación del yeso en compuestos de fórmula compleja, como puede ser la ettringita ($3\text{SO}_4\text{Ca} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) o el monosulfoaluminato tetracálcico hidratado.

Una zona de gran interés es la correspondiente a los silicatos. El silicato tricálcico tiene estructura hexagonal, constituida a partir de tetraedros SiO_4 independientes. En la hidratación del cemento hay un desplazamiento del máximo de absorción debido al silicato tricálcico, desde 935 hasta 958 cm^{-1} , aproximadamente. Este desplazamiento significa el comienzo de una reticulación que no puede dar lugar a cuerpo cristalino alguno. La reticulación viene dada por una polimerización de los tetraedros SiO_4 . Es destacable, además, del desplazamiento de la banda, el cambio progresivo de su forma. Estos cambios del silicato tricálcico con la hidratación significan la formación de un gel llamado *tobermorita*, que es silicato cálcico hidratado de baja basicidad.

Actualmente, en el Instituto Eduardo Torroja se están llevando a cabo estudios de la tobermorita del cemento relacionándola con diversas variables, tales como: relación agua/cemento, grado de hidratación, dosificación de crudos, etc. ...

Y, volviendo al estudio de la figura 4, observamos la permanencia del máximo de absorción correspondiente al silicato bicálcico, lo que era de esperar, dada la lentísima hidratación de este compuesto.

Asimismo se modifican las zonas correspondientes al aluminato tricálcico y a la fase ferrítica.

1.4. Estudio de la meteorización de los cementos

Las propiedades del cemento portland varían mucho con las condiciones de conservación del conglomerante antes de su empleo. La exposición al aire, humedad y carbónico afectan a las condiciones intrínsecas de este material. Hemos efectuado una serie de trabajos en los que se aplica la técnica de la espectroscopía infrarroja, al estudio de esas variaciones. Se puede ver en los espectros de absorción de la figura 5, la transformación (que afecta a varias fases del conglomerante) que, a lo largo de la exposición al aire, sufre el cemento.

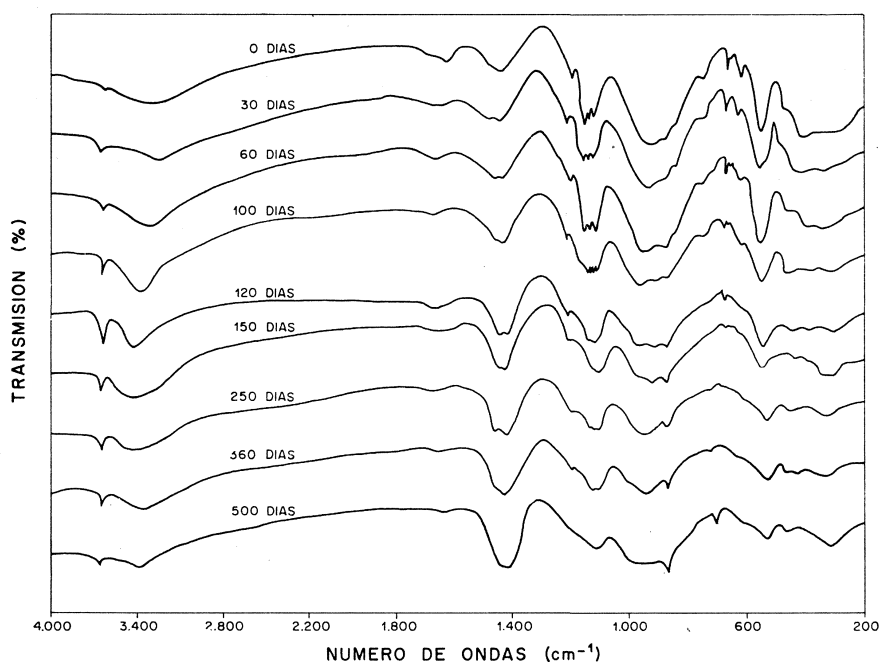


Fig. 5

Del estudio de los espectros de absorción I.R. hemos deducido que:

- la meteorización parece consistir en una cadena de reacciones topoquímicas, en la que la cal libre —si la hay—, los aluminatos, las fases ferríticas, el sulfato de calcio y los silicatos —sobre todo el tricálcico—, por un lado, y la humedad y el anhídrido carbónico del aire, por otro lado, reaccionan entre sí, dando lugar a la formación de portlandita $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$, de ettringita, de tobermorita y de carbonato de calcio.

De la transformación de los espectros de absorción I.R. de los cementos sometidos a meteorización, puede deducirse las siguientes conclusiones:

- los cementos meteorizados dan resistencias tanto más débiles cuanto más dura la exposición al aire;

- de la misma forma, los calores de hidratación disminuyen;
- la meteorización tiende a estabilizar los cementos, desde el punto de vista de la expansión;
- la meteorización modifica casi siempre las condiciones de fraguado normal de los cementos, pero en forma imprevisible.

1.5. Estudio del agua en los cementos: Exposición de un problema

Recordemos que el agua, en sus diversas formas (de absorción, cristalización, composición ...), absorbe en dos zonas distintas del espectro: hacia $3.200-3.600\text{ cm}^{-1}$ y $1.600-1.700\text{ cm}^{-1}$, a consecuencia de las vibraciones de valencia y de deformación.

Según la forma en que el agua esté presente en el cemento, las bandas de absorción se desplazarán hacia más o menos altas frecuencias dentro de unos ciertos límites; además, la forma de sus bandas varía de acuerdo con diversas circunstancias anejas al tipo de agua presente. Nosotros hemos observado que, en un mismo cemento si se toman muestras a distintas edades, existe un desplazamiento de los máximos de absorción hacia mayor o menor frecuencia, según se trate de la zona de valencia o de deformación del agua. Todo ello está de acuerdo con las consideraciones teóricas, que indican que cuanto más ligada esté el agua con una sustancia, absorbe a mayor frecuencia en la zona de deformación y a menor en la de valencia.

Otra circunstancia digna de estudio, en conjunto o como complemento de lo anterior, es el hecho comprobado de que en la zona correspondiente a los carbonatos ($1.400-1.500\text{ cm}^{-1}$) existe una variación, tanto en la intensidad como en la frecuencia, de un máximo respecto al otro (de los dos correspondientes a esta zona), según el grado de hidratación de los cementos.

Aprovechando esas circunstancias, se intenta efectuar un estudio cinético que nos aclararía en las primeras edades del cemento el paso del agua "libre" a las diversas formas en que se une a los constituyentes del conglomerante.

Lógicamente ese estudio ha de ser paralelo a las transformaciones que suceden en otras zonas espectrales, tales como las debidas a la ya citada tobermorita, a los diversos sulfatos hidratados, etc. ...

BIBLIOGRAFIA

GARCIA DE PAREDES, P. CALLEJA, J. VAZQUEZ, T. Y CEBRIAN, J. L. "Materiales de Construcción. Ultimos avances, n.º 136". Diciembre, 1969.

LEHMANN, H. Y DUTZ, H. "Tonindustrie-Zeitung, 10", 219, 1959.

ROCCHICCIOLI, C. "Chimie Analytique. Vol. 46 n.º 9". Septiembre, 1964.

TARTE, P. "Spechtrochimica Acta, 23A", 2.127, 1967.

VAZQUEZ, T. "Materiales de Construcción. Ultimos Avances". Julio, Agosto y Septiembre, 1969.

VAZQUEZ, T. "Cuaderno de Investigación n.º 22" del I.E.T.c.c. Julio, 1969.