

espectrometría de infrarrojo - Una técnica de estudio en la química de los cementos

TOMAS VAZQUEZ MORENO
Licenciado en Ciencias Químicas

0. GENERALIDADES

Es sobradamente conocido que la espectroscopía de infrarrojo está unida íntimamente al avance en los últimos años de la Química Orgánica. Y tanto en Investigación como en procesos de fabricación, ofrece una ayuda que se puede considerar como imprescindible.

En la Química Mineral, el desarrollo del Infrarrojo no ha sido paralelo al del de la Orgánica. El espectro de infrarrojo de una sustancia inorgánica ofrece hoy unas dificultades, aún no superadas en su totalidad. Las causas son, principalmente, la dificultad de obtener las especies puras que contiene el mineral en estudio, generalmente imprescindibles para una correcta interpretación del espectro IR, y la baja zona espectral en que suelen salir las bandas de absorción de las sustancias inorgánicas. Con los modernos espectroscopios esto último se ha solucionado en gran medida.

Antes de entrar de lleno en el tema principal de este artículo, vamos a recordar las causas que originan los espectros de infrarrojo. Los átomos de una molécula están constantemente vibrando alrededor de sus posiciones de equilibrio. Las frecuencias de estas vibraciones son del mismo orden que las de la radiación infrarroja. Por lo tanto, cuando a través de una molécula se hace pasar un haz de rayos de infrarrojo, si existe una coincidencia de frecuencias, se produce un fenómeno de resonancia. Se absorbe entonces parte de la radiación infrarroja, que es factible detectar con los espectroscopios de IR.

Si al caso más sencillo de vibración molecular (el de una molécula diatómica) le asimilamos a un oscilador lineal armónico, tendremos:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

en la que:

$\bar{\nu}$, es la frecuencia de vibración (seg^{-1}).

k , la constante de fuerza del enlace (dinas/cm).

μ , la masa reducida e igual a:

$$\frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2},$$

siendo m_1 y m_2 las masas, en gramos, de los dos átomos.

Por consiguiente, la frecuencia de las bandas de absorción que se observan en los espectros de infrarrojo depende de la masa de los átomos y de la fuerza de unión entre esos átomos. En moléculas poliatómicas, las vibraciones moleculares son de mucha complicación. Pero se sabe que en realidad son combinaciones lineales de un limitado grupo de vibraciones simples, y, por lo tanto, factibles de conocer. En los espectros de sólidos, las bandas de absorción IR están determinadas por la geometría de la molécula y de la red cristalina, además de estarlo por las masas de los átomos componentes del sólido y de las fuerzas de unión de los átomos entre sí.

El problema que se plantea el espectroscopista se reduce a llegar a conocer las correspondencias entre las vibraciones de la sustancia que se está registrando espectroscópicamente y las bandas de absorción que se observan en el espectro IR registrado. Generalmente no se puede llegar a una conclusión exacta, por lo que hay que tomar soluciones aproximadas, tales como, por ejemplo, relacionar las frecuencias observadas en el espectro no con la totalidad del edificio cristalino, sino con grupos coordinados que existan dentro de la red. Para ello hemos de acudir a lo que P. TARTE llama "vibraciones separadas", que consiste en considerar las vibraciones de los distintos grupos coordinados independientes entre sí.

Siguiendo esta pauta vamos a considerar la aplicación de la espectroscopía de infrarrojo a la química del cemento. Para mayor claridad, expondremos unos ejemplos característicos.

1. SUSTITUCIONES ISOMORFICAS EN LA FASE ALUMINICO-FERRITICA DEL CLINKER (gráficos 1 y 2)

El primitivo concepto de la fase aluminico-ferrítica como un compuesto estequiométrico de fórmula C_4AF , ha quedado superado en el sentido de considerar a aquella fase como un compuesto intermedio entre el C_2F y el C_6A_2F , representándolo por la fórmula genérica $C_2(F_{1-x}, A_x)$, en la que x puede variar desde 0,66 hasta 0. En el supuesto de tomar la x un valor igual a 0,50, tendríamos el C_4AF . En la fórmula anterior, una variación en el valor de la x se reflejaría en los espectros de infrarrojo correspondientes a la sustancia antes y después de su variación, en un cambio en la posición, en la intensidad y en la forma de las bandas, así como, eventualmente, en la aparición de otras nuevas. Según en qué zona espectral ocurran estos cambios hemos de suponer que la sustitución sea en coordinación octaédrica o tetraédrica. Como es lógico, este fenómeno no es aislado, ya que supone una evolución en todo el clínker, y se ha de reflejar tanto en la fase aluminica como en los compuestos silicatados, etc.; todas estas transformaciones se aprecian con claridad mediante la espectroscopía infrarroja.

2. PROCESOS DE HIDRATACION EN LOS CEMENTOS (gráficos 3 y 4)

Un problema importante en la químico-física de los cementos, es su proceso de la hidratación, íntimamente ligado con el agua en todas las formas en que pueda estar presente. La técnica IR ha logrado aclarar considerablemente este proceso.

Se sabe que el agua, como molécula triatómica no lineal, tiene tres modos de vibración, cuyas frecuencias están en las zonas $3.200 - 3.500$ y $1.600 - 1.700 \text{ cm}^{-1}$. Según existan puentos de otras circunstancias, algunas poco condel agua con otras moléculas y según el efectos de hidrógeno, según la fuerza de unión ocidas, las frecuencias oscilarán hacia mayor

σ menor número de onda. Dichos cambios se pueden estudiar en el espectro IR. Si el agua está en forma molecular y líquida se apreciarán en la sustancia en estudio dos zonas distintas de absorción, correspondientes a la vibración de valencia y a la de deformación. Si el agua se combina con otras moléculas y forma grupos OH, con el registro cinético de gráficos sucesivos observaremos una progresiva disminución de la absorción hacia 1.640 cm^{-1} y un aumento de las intensidades de las bandas de absorción correspondientes a la vibración de tensión.

De lo expuesto se deduce, que resulta factible el estudio de procesos cinéticos de tanta complejidad como son el fraguado y el endurecimiento de las pastas de cemento.

3. YESO DIHIDRATO, HEMIHIDRATO Y ANHIDRITA (gráficos 5, 6 y 7)

También ofrece interés en los cementos la distinción espectroscópica de las distintas formas de hidratación del yeso. Como se pueden apreciar en los gráficos correspondientes son muy llamativas las diferencias en las zonas correspondientes a absorciones específicas del agua.

Según nuestras comprobaciones experimentales, las diferencias en los gráficos de absorción infrarroja, entre el yeso dihidrato, el hemihidrato y la anhidrita, estriban en los siguientes valores:

ANHIDRITA	HEMIHIDRATO	Y E S O
Dos picos, uno a 1.156 cm^{-1} de mayor intensidad que el otro situado a 1.122 cm^{-1} .	Tres picos bien diferenciados. Uno de mayor intensidad a 1.153 cm^{-1} y los otros dos a 1.117 y 1.096 cm^{-1} , respectivamente.	Dos picos de parecida intensidad y situados a 1.141 y 1.115 cm^{-1} (aprox.), respectivamente.
Carece, como es lógico, de absorciones debidas a agua.	Tiene ligeras bandas de agua.	Bandas debidas a agua de intensidad muy apreciable.
Entre 590 y 700 cm^{-1} aparecen tres picos bien diferenciados y situados sobre los 673 - 615 y 593 cm^{-1} , respectivamente.	Entre los 590 y 700 cm^{-1} aparecen dos picos bien diferenciados y situados a 660 y 602 cm^{-1} , respectivamente. Otro pico situado a 625 cm^{-1} es de una intensidad muy pequeña.	Entre los 590 y 700 cm^{-1} aparecen dos picos bien diferenciados y situados a 666 y 602 cm^{-1} , respectivamente.

4. ESTUDIO DE BANDAS DE ABSORCION DEBIDAS A CARBONATOS

Los carbonatos absorben principalmente sobre $1.400 - 1.500\text{ cm}^{-1}$, formándose en el gráfico una banda específica y muy característica, que se basta por sí sola para evidenciar la presencia de $\text{CO}_3^{=}$.

Los carbonatos, tomados aisladamente, como sustancias puras (gráficos), ofrecen una frecuencia de vibración sobre los 1.420 cm^{-1} . Es una banda muy intensa, ancha y con un único máximo perfectamente detectable. En un cemento, la banda de carbonatos (correspondiente a la zona $1.400 - 1.500\text{ cm}^{-1}$) es doble. Sus máximos de absorción están sobre 1.430 y 1.460 cm^{-1} . Según LEHMANN y DUTZ, esta doble banda es una superposición de dos, y corresponden, la que tiene el máximo a 1.430 a oscilaciones de $\text{CO}_3^{=}$, y la que tiene el máximo a 1.460 cm^{-1} a vibraciones de deformación de moléculas de H_2O fuertemente absorbidas. LEHMANN y DUTZ consideran hipotética esta distribución.

J. VOLANT, en su Tesis Doctoral sobre aluminatos de Calcio hidratados, analiza una banda que denomina "N" en el estudio del carboaluminato. Sitúa esa banda "N" entre unas frecuencias que oscilan desde 1.470 cm^{-1} para el producto más deshidratado, hasta 1.535 cm^{-1} para el de mayor hidratación. Continúa diciendo que la intensidad de la banda es tanto mayor cuanto más carbonatado esté el carboaluminato en estudio. Y de ello deduce que puede tratarse de una banda ligada a la presencia de carbonatos.

Posteriormente J. VOLANT realiza una deuterización de la muestra y observa que la banda "N" se desplaza ligeramente hacia las bajas frecuencias. Con ello insinúa: "si el grupo carbonato responsable de la absorción estará ligado a un hidróxilo".

En definitiva, podemos resumir la interpretación de la zona $1.400 - 1.500\text{ cm}^{-1}$ del espectro de absorción IR de un cemento hidratado como sigue:

La doble banda que se observa en aquella zona es debida a carbonatos. La asignación de la rama que tiene el máximo de absorción alrededor de los 1.420 cm^{-1} es debida a CO_3Ca y sobradamente conocida: vibración de valencia asimétrica del CO de los carbonatos. La banda de absorción que tiene el máximo sobre 1.480 cm^{-1} será debida, asimismo, a carbonatos, pero afectados de hidratación en alguna forma, ya que, —entre otras evidencias—, a medida que la banda de deformación angular del agua disminuye, aumenta la rama en cuestión. Además tanto su intensidad como su máximo de absorción varían con el tiempo de fraguado y endurecimiento de las pastas de cemento. Pensamos que es posible que la absorción esté influida por los carboaluminatos cálcicos hidratados.

Después de esta rápida visión acerca de algunas de las posibilidades que tiene la espectroscopía de Infrarrojo, en la Química del cemento, podemos deducir que esa técnica tiene su campo de acción más eficaz en estudios cinéticos, mediante registros sucesivos de muestras tomadas en diversas edades.

BIBLIOGRAFIA

- P. TARTE: "Discusión de las posibilidades ofrecidas por la espectrometría infrarroja y la difracción de Rayos X, para el estudio de soluciones sólidas". *Bulleting de la Société Française de Céramique*, página 63, octubre-diciembre.
- P. TARTE: "Étude infrarouge du ferrite di calcique $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ et des solutions solides $2\text{CaO}\cdot(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ ". *Revue de Chimie minérale*, t. 1, pág. 425 (1964).
- H. LEHMANN y H. DUTZ: "Die Ultrarotspektroskopie als Hilfsmittel zur Bestimmung des Mineralbestandes und der Mineralneubildung in Roh- und Werkstoffen der Steine- und -Erden-Industrie". *Tonindustrie-Zeitung*, pág. 219, núm. 10 (1959).
- J. VOLANT: Tesis Doctoral, noviembre 1966. París.
- J. MORCILLO y R. MADROÑERO: "Aplicaciones prácticas de la espectroscopía infrarroja". Facultad de Ciencias. Universidad de Madrid (1962).

GRAFICO 1

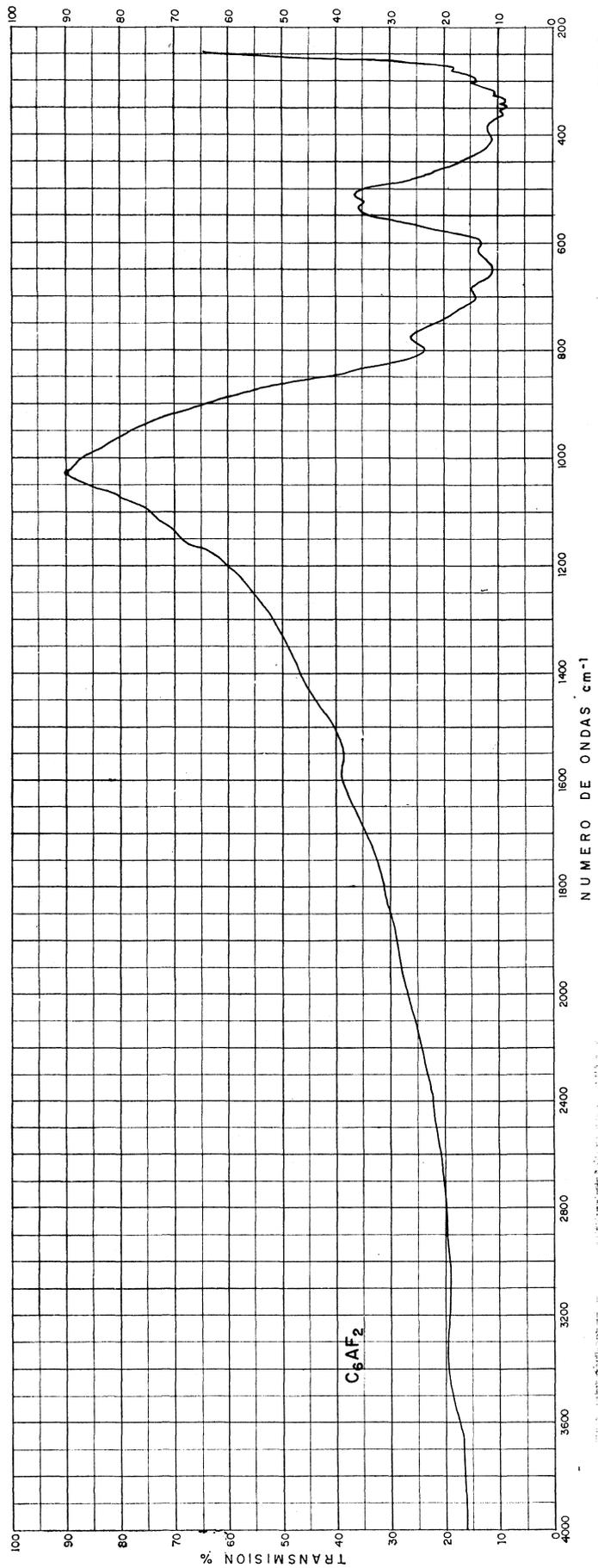


GRAFICO 2

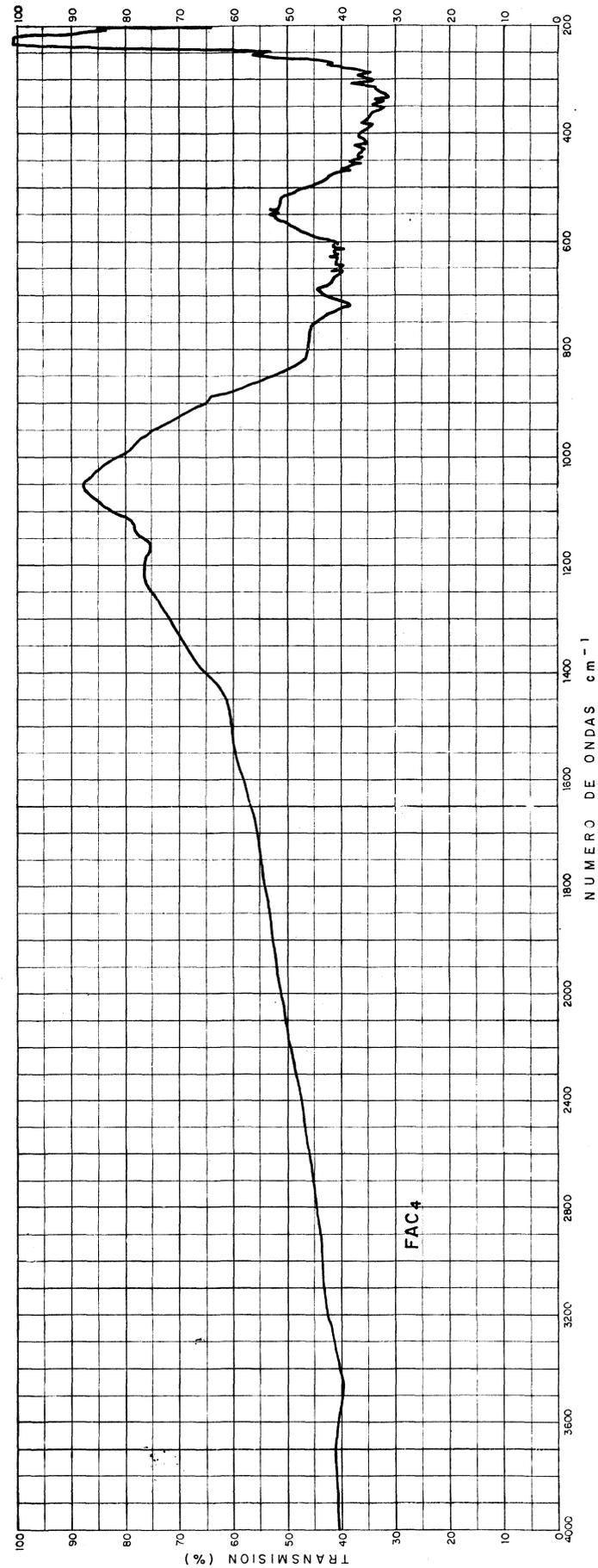


GRAFICO 3

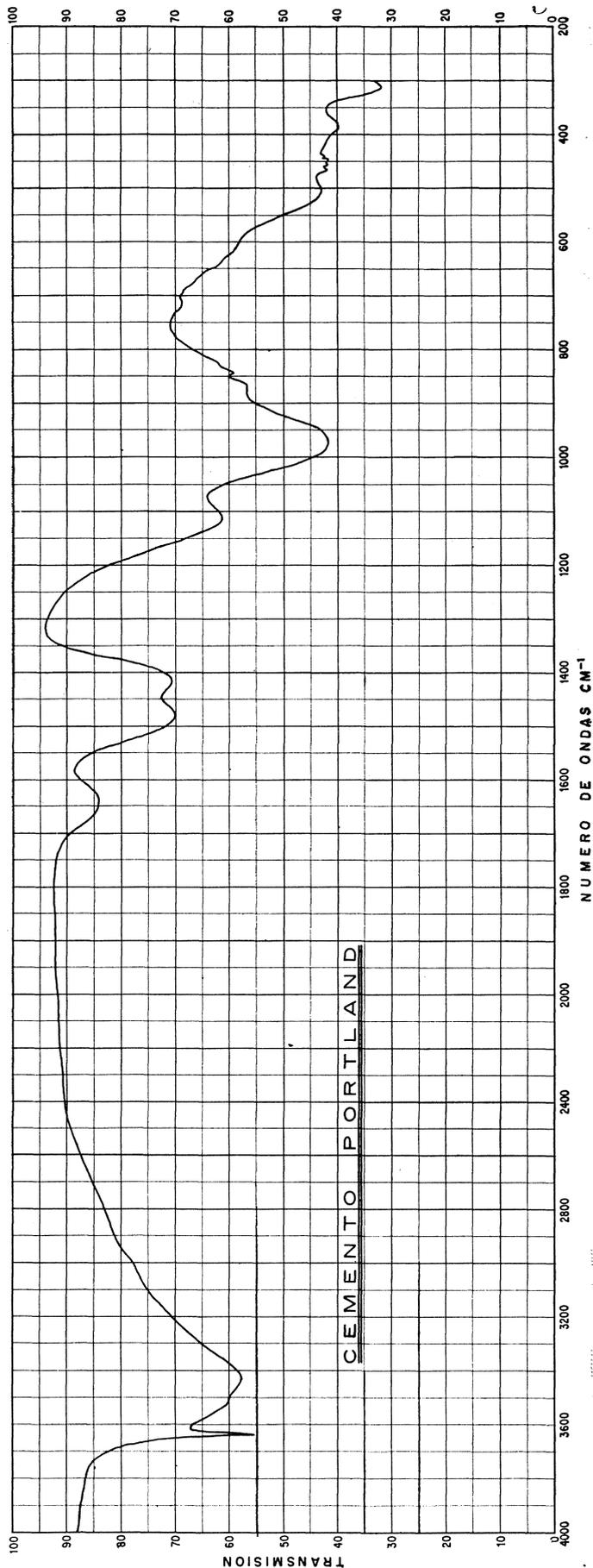


GRAFICO 4

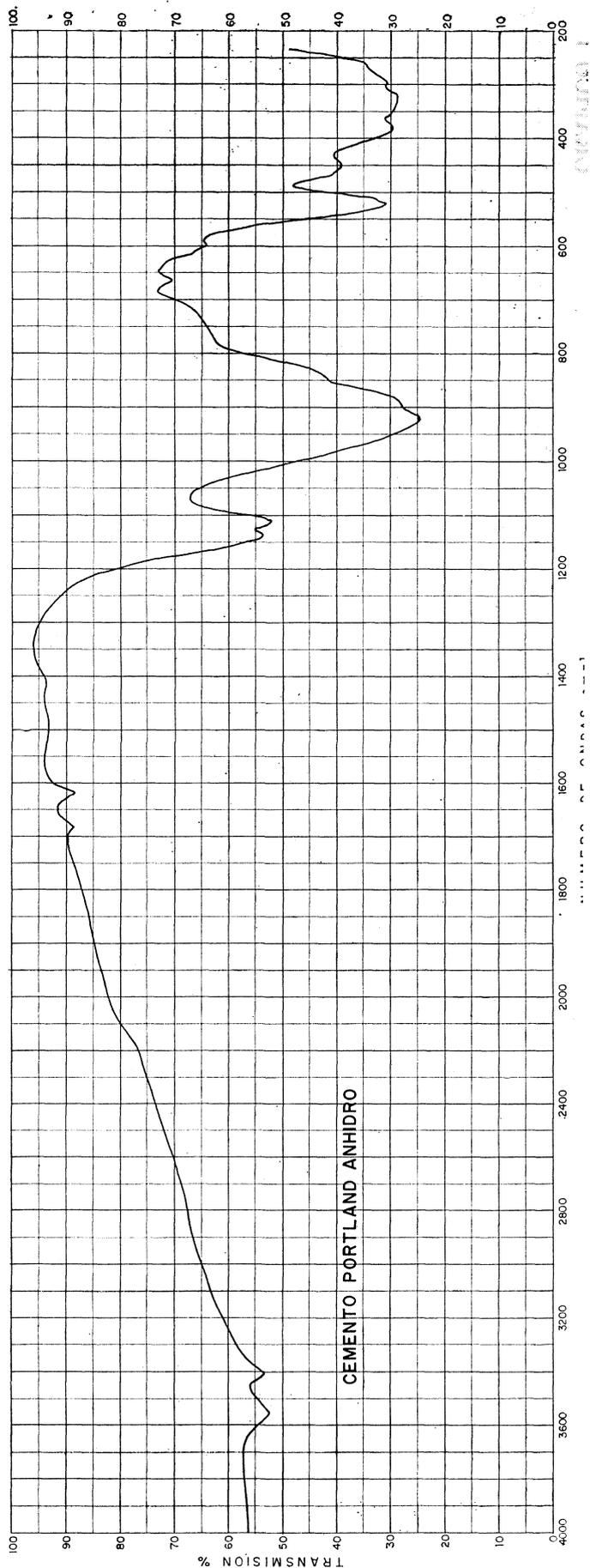


GRAFICO 5

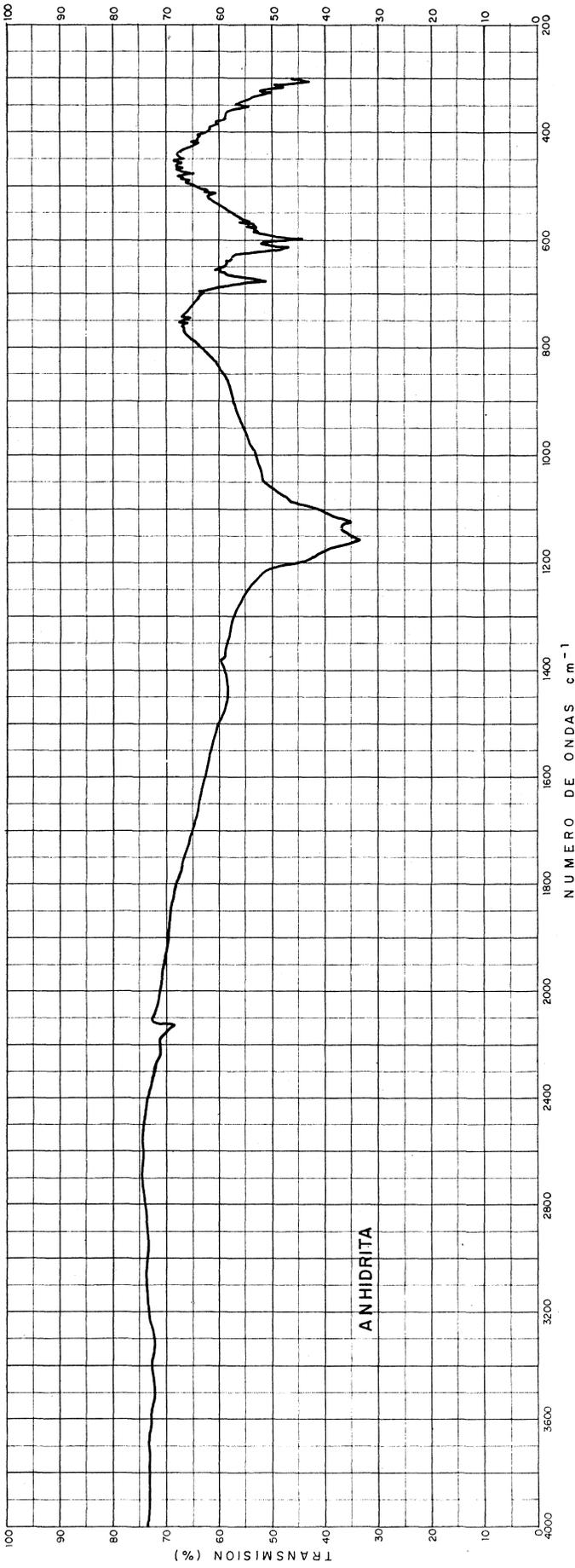


GRAFICO 6

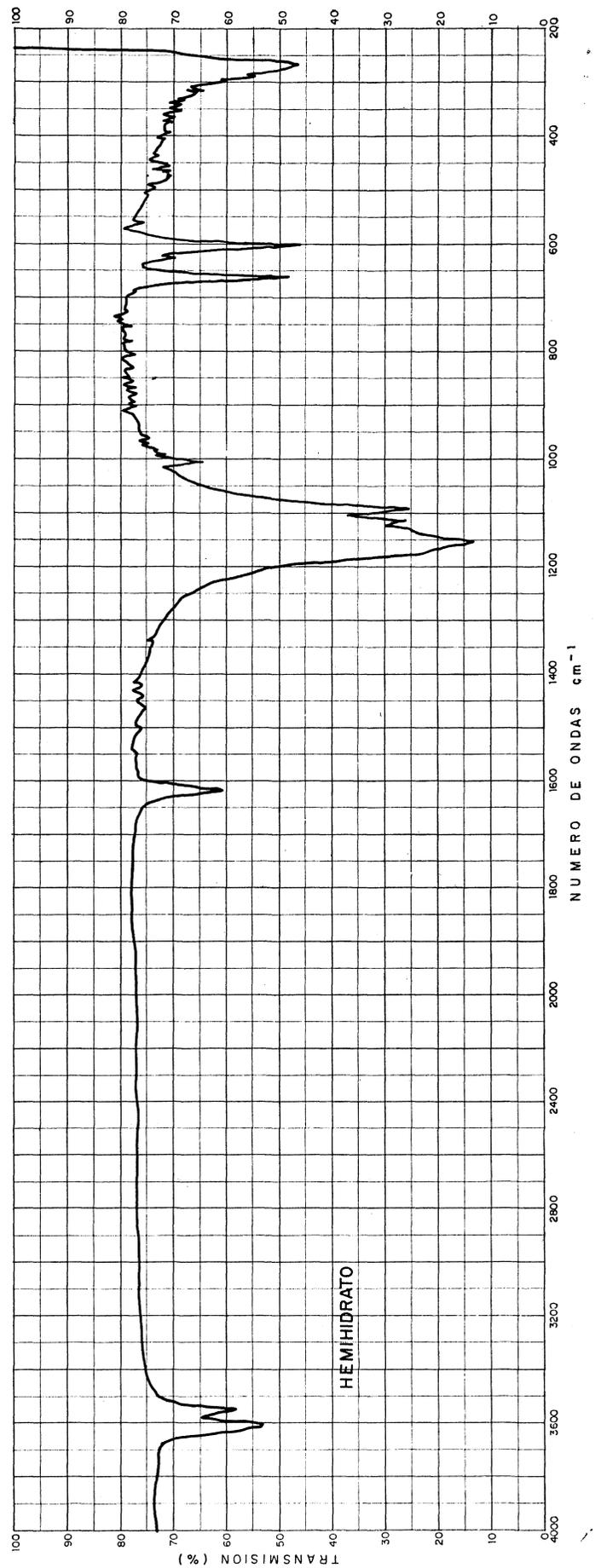


GRAFICO 7

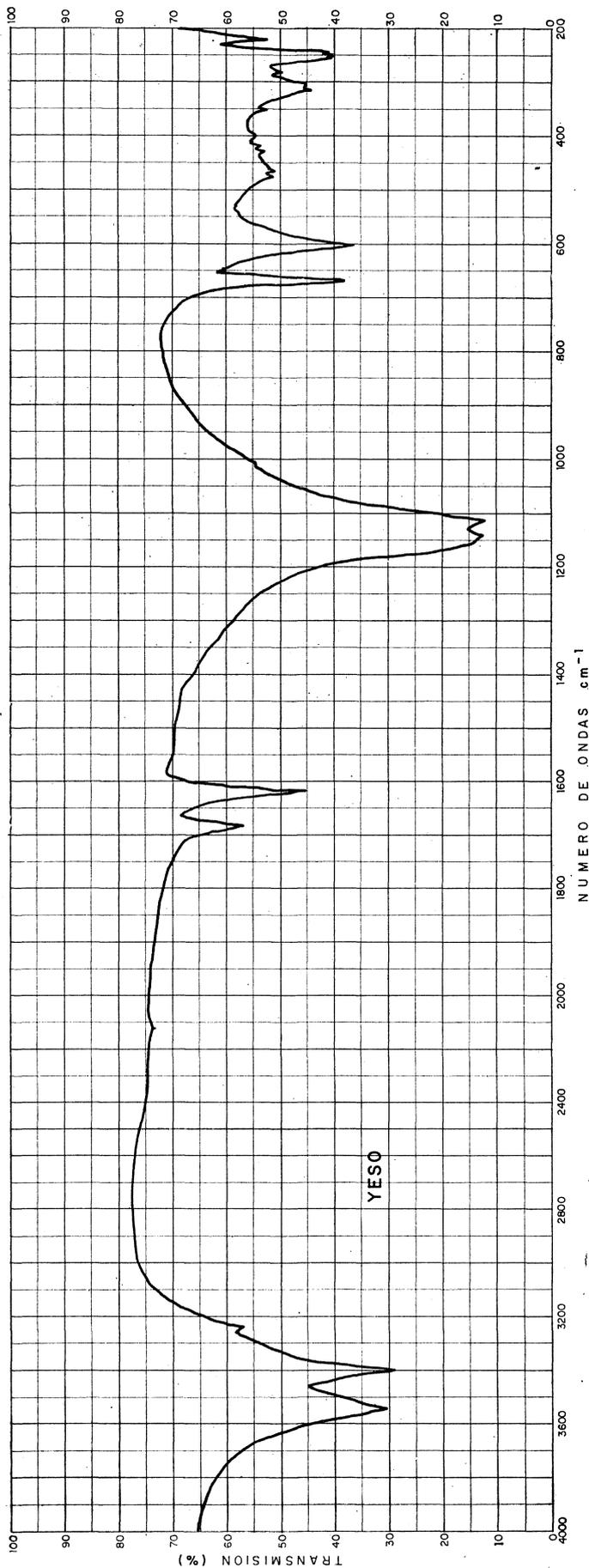


GRAFICO 8

