

**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE SILICATOS DE CALCIO UTILIZANDO
COMO PRECURSOR DE SILICE LA CASCARILLA DE ARROZ**



LINA MARIA AHUMADA DAZA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2005**

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SILICATOS DE CALCIO UTILIZANDO
COMO PRECURSOR DE SILICE LA CASCARILLA DE ARROZ**

LINA MARIA AHUMADA DAZA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al titulo de:

QUIMICA

Director

**Dr. JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ PÁEZ
PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Asesora

**Dr. OLGA LUCIA HOYOS
PROFESORA TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN**

2005

NOTA DE ACEPTACIÓN

Director

Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez

Jurado

McS. Germán Cuervo Ochoa

Jurado

Dr. Oscar Bermúdez Castillo

Fecha de sustentación: Popayán, 15 de Abril 2005

A mis padres

Miguel y Mireya

A mis hermanas

Natalia y Juliana

Mis tesoros más preciados

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Miguel y Mireya que han sido un ejemplo para mi vida, gracias por permitirme hacer realidad mis sueños, por que siempre me han apoyado y ayudado en las decisiones importantes en mi vida, me siento muy orgullosa de tener unos padres como ustedes.

A mis hermanitas Natalia y Juliana por todo el amor que me han brindado, por su cariño y amistad incondicional, por todos los momentos alegres que hemos compartido.

A mi gran amiga y colega Maria Patricia Zuluaga por su apoyo incondicional durante toda mi carrera.

A mi director el Doctor Jorge Enrique Rodríguez, por todo el apoyo que recibí desde que ingrese al grupo CYTEMAC, por creer en mi y por toda la confianza que me brindo durante el desarrollo de este trabajo, por sus enseñanzas y orientaciones.

A mi asesora la Doctora Olga Lucia Hoyos por su valioso tiempo para orientarme en este proyecto, como por los aportes brindados durante este período universitario.

A mis jurados el McS. German Cuervo Ochoa y el Doctor Oscar Bermúdez Castillo, por la disposición para evaluar mi trabajo, por todos sus aportes y sugerencias realizadas para culminar a feliz termino este proyecto de investigación. Al profe German además de todas sus enseñanzas y orientaciones a lo largo de esta carrera.

A la Unidad de microscopia electrónica, en especial a la Licenciada en Biología Patricia Mosquera por toda su colaboración y gran disposición para el trabajo.

A los profesores del Departamento de Química que me orientaron durante toda mi carrera, especialmente a la profesora Isabel Bravo por que me infundo desde el inicio de mi carrera el amor a la química, al porfe Alfonso Ramírez, por toda su colaboración, sus conocimientos aportados y su amistad.

A los profesores del Departamento de Ingeniería Física, que me brindaron toda su colaboración y ayuda durante mi formación profesional, en especial a la profesora Sonia Gaona que siempre me brindó su amistad y orientación, a la profesora Claudia Villaquiran por que me enseñó a ver la física desde otra perspectiva y por su amistad, al profesor Servio Tulio Pérez por todos sus aportes, consejos y a la profesora Esperanza Betancourt por su gran amistad y aprecio.

Al grupo de investigación CYTEMAC de la Universidad del Cauca por que me brindó la oportunidad de conocer la investigación, la cual más adelante me permitió desarrollar mi trabajo de grado, a los profesores que lo integran por todos sus aporte en este campo de los materiales.

A mis compañeros de grupo, en especial a Fernando Londoño (Fer), Claudia Arcos, Alejandra Montenegro (aleja), Adolfo Mosquera, Ester Julia Andrade (jullius), Andrés y Carlos por todos los gratos momentos que compartimos.

A mis amigas y compañeras de con quienes compartí buenas experiencias durante toda mi carrera quienes siempre me brindaron su amistad: a Claudia Patricia Idrobo, Zuly Piedad Rodríguez, Marcela Moreno, Aura Yelitza Rosero.

Al grupo de investigación en Catálisis de la Universidad del Cauca y en especial a Manuel Amezcua por la toma de los espectros y a Yeimi Franco.

A los funcionarios del ICA, por toda la ayuda y colaboración recibida.

A COLCIENCIAS por la fianaciación de este trabajo mediante la aprobación del proyecto número

Finalmente quiero agradecer a la Universidad del Cauca, que me abrió las puertas para ingresar a mis estudios, para empezar a conocer la Química.

Con cariño,

Lina Maria Ahumada Daza

CONTENIDO

RESUMEN.....	xx
OBJETIVOS.....	21
General	21
Específicos	21
INTRODUCCIÓN	23
1.1 Características Físico-químicas del silicio y la sílice	24
1.1.1 Aspectos generales	24
1.1.2 Cascarilla de arroz como precursor de silicio	29
1.2 Características Físico-químicas del calcio y la calcita.....	30
1.3- Naturaleza de los silicatos de calcio	32
1.3.1 Propiedades físicas y químicas de los silicatos de calcio	38
1.4 Aplicaciones de los silicatos	39
1.5 Métodos de obtención de los silicatos de calcio.....	40
1.5.1 Métodos convencionales	40
1.5.2 Método de precipitación controlada (MPC).....	42
1.5.3 El método Pechiní o precursor polimérico	43
1.6 Referencia Bibliografías	45
2.1 Reactivos y Equipos.....	50
2.2 Obtención del SiO ₂ a partir de la cascarilla de arroz	51
2.3 Método de Coprecipitación.....	52
2.3.1 Conformación de las soluciones de sílice y calcio	52
2.3.2 Curvas de Valoración Potenciométrica-Conductimétrica del sistema SiO ₂ -CaO.....	53
Valoración Potenciométrica	53
Valoración Conductimétrica	53
2.3.3 Obtención de la fase sólida.....	54

2.4 Método de precursor polimérico o pechiní modificado	56
2.5 Caracterización del sólido obtenido por los métodos de síntesis empleados	58
2.5.1 Fluorescencia de Rayos X	58
2.5.2 Análisis Térmicos TG/ATD.....	59
2.5.3 Difracción de rayos X.....	60
2.5.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	61
2.5.5 Microscopía electrónica de transmisión	61
2.6. Referencias bibliográficas	63
3.1 Caracterización del SiO ₂ obtenido de la cascarilla de arroz	65
3.1.1 Caracterización de la Cascarilla de arroz	65
3.1.2 Caracterización de la sílice obtenida de la Cascarilla de arroz.....	68
3.2. Curvas de valoración Potenciométrica –Conductimétrica	72
3.2.1 Método de Coprecipitación	72
3.2.2 Método Pechini Modificado.....	85
3.3 Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos.....	86
3.3.1 Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimetría (TG).....	87
3.3.2 Fases Cristalinas presentes en los sólidos	93
3.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo	125
3.3.4 Morfología y tamaño de partícula de los silicatos de calcio obtenidos.....	147
3.3.5 Referencias bibliográficas.....	152
4. CONCLUSIONES	156
5. BIBLIOGRAFIA	159
6. ANEXOS	164

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Datos Físicoquímicos del silicio	24
Tabla 2. Datos Físico-químicos del calcio	30
Tabla 3. Datos cristalográficos del β -CS	33
Tabla 4. Clasificación de las Tobermoritas	37
Tabla 5. Propiedades físicas y químicas de la wollastonita	39
Tabla 6. Cantidad en gramos de los precursores de acetato de calcio y sílice, empleadas en la síntesis, para las diferentes relaciones de CaO/SiO_2	52
Tabla 7. Bandas de transmisión de los espectros de infrarrojo correspondientes a la cascarilla de arroz sin ningún tratamiento químico ni térmico.....	67
Tabla 8. Ensayos Método de fluorescencia de Rayos X	70
Tabla 9. Bandas de IR correspondientes al óxido de silicio obtenido de la cascarilla de arroz,	71
Tabla 10. Fases cristalinas presentes en el sistema 70/30 de CaO/SiO_2 sin ácido, secada a 60°C y luego tratada a 1100°C , precipitadas con NH_4OH y NaOH	95
Tabla 11. Fases cristalinas presentes en el sistema 70/30 de CaO/SiO_2 con ácido, secada a 60°C y tratada a 1100°C , precipitadas con NH_4OH y NaOH	98
Tabla 12. Fases cristalinas presentes en el sistema 70/30 de CaO/SiO_2 sin ácido y con ácido HNO_3 , secadas a 60°C y tratadas a 500, 1000 y 1100°C (precipitante utilizado NaOH).....	102
Tabla 13. Fases cristalinas presentes en el sistema 75/25 de CaO/SiO_2 , sin ácido y con ácido HNO_3 , secadas a 60°C y tratadas a 500, 1000 y 1100°C (precipitante utilizado NH_4OH).....	109
Tabla 14. Fases cristalinas presentes en los sistemas 58/42 y 75/25 de CaO/SiO_2 , sin ácido, secadas a 60°C y tratadas a diferentes temperaturas (precipitante el NH_4OH).....	113

Tabla 15. Fases cristalinas presentes en los sistemas 58/42 y 75/25 de CaO/SiO ₂ , con HNO ₃ , secadas a 60°C y tratadas a diferentes temperaturas (precipitante el NH ₄ OH).....	116
Tabla 16. Fases cristalinas presentes en los sistemas 65/35 y 75/25 de CaO/SiO ₂ , precalcinadas a 300°C y sintetizadas utilizando la ruta 1 del proceso.....	119
Tabla 17. Fases cristalinas presentes en muestras obtenidas por la ruta 1 y ruta 2, relación 75/25 de CaO/SiO ₂ , precalcinadas a 300°C y posteriormente tratadas térmicamente a 1000°C.	121
Tabla 18. Fases cristalinas presentes en muestras, obtenidas por la ruta 2, para diferentes relaciones de CaO/SiO ₂ (58/42, 65/35 y 75/25), precalcinadas a 300°C y posteriormente tratadas térmicamente a 1000°C.....	123
Tabla 19. Bandas de transmisión de los espectros de infrarrojo correspondientes al acetato de calcio hidratado.	126
Tabla 20. Bandas de los espectros IR de muestras con concentración 75/25 utilizando NaOH y NH ₄ OH como precipitante.....	129
Tabla 21. Bandas de IR correspondientes a diferentes concentraciones de CaO/SiO ₂ 58/42, 65/35 y 75/25, secadas a 60°C..	132
Tabla 22. Bandas de IR correspondientes a diferentes concentraciones de CaO/SiO ₂ 58/42, 65/35 y 75/25 y tratadas térmicamente a 1000°C durante 5 minutos.	137
Tabla 23. Asignación a las bandas de los espectros de los grupos funcionales presentes en muestras con concentraciones 75/25, 65/35 y 58/42 de CaO/SiO ₂ obtenidas a través de la ruta 1 de síntesis.....	141
Tabla 24. Asignación a las bandas presentes en los espectros de grupos funcionales que existen en las muestras obtenidas a través de la ruta 2 del método pechini modificado y que contienen diferentes concentraciones de CaO/SiO ₂ (75/25, 65/35 y 58/42).....	143
Tabla 25. Bandas correspondientes a muestras con concentración 58/42, 65/35 y 75/25, sintetizadas utilizando la ruta 2 y tratadas térmicamente a 1000°C.....	146

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Reacción propuesta para la disolución de la sílice en agua.	27
Figura 2. Rango de disolución de la sílice amorfa en función del pH.....	28
Figura 3. Estructura de la parawollastonita proyectada sobre un plano perpendicular al eje c.....	33
Figura 4. Proyección de la estructura del β -C ₂ S	35
Figura 5. Parte de una lámina Ca-O de una capa simple de Tobermorita 11,3 Å.	38
Figura 6. Esquema del proceso de precipitación controlada.	43
Figura 7. Diagrama de flujo empleado en la obtención del precursor de silicio	51
Figura 8. Esquema de las diferentes etapas del proceso de síntesis, utilizando en método de coprecipitación.....	55
Figura 9. Esquema de las rutas empleadas para la síntesis, por el método de Pechiní modificado.	57
Figura 10. Aspecto general de la cascarilla de arroz	65
Figura 11. Fotografía tomada, utilizando microscopía óptica, de la estructura de un corte transversal del tejido de una muestra de cascarilla de arroz sin tratamiento químico y/o térmico.....	66
Figura 12. Espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz sin ningún tipo de tratamiento químico y/o térmico.....	67
Figura 13. Curva del análisis térmico diferencial, ATD, realizado a una muestra de cascarilla de arroz sin tratamiento químico.....	68
Figura 14. Curva termogravitacional de pérdida de peso (TG), para una muestra de cascarilla de arroz sin tratamiento químico y otra tratada con una solución 0.1M de HCl durante 4 horas.....	69

Figura 15. Espectro Infrarrojo del polvo de óxido de silicio obtenido de la cascarilla de arroz.....	70
Figura 16. Difractograma de rayos X del oxido de silicio obtenido de la cascarilla de arroz.....	71
Figura 17. Fotografía de las partículas de sílice, utilizando un microscopio electrónico de transmisión.	72
Figura 18. Curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema 75/25 CaO/SiO ₂ sin ácido usando como precipitante: (a) NH ₄ OH y (b) NaOH 0.5M.....	73
Figura 19. Curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema 75/25 CaO/SiO ₂ con HNO ₃ 0.1M usando como precipitante: (a) NH ₄ OH y (b) NaOH 0.5M.....	75
Figura 20. Curvas del sistema CaO/SiO ₂ para distintas relaciones de los óxidos, 58/42, 65/35 y 75/25, precipitadas con hidróxido de amonio, utilizando HNO₃ 0.1M: (a) curvas conductimétricas y (b) curvas potenciométricas.	77
Figura 21. Curvas del sistema CaO/SiO ₂ para distintas relaciones de los óxidos 58/42, 65/35 y 75/25, precipitadas con hidróxido de amonio y sin ácido ; (a) curvas conductimétricas y (b) curvas potenciométricas.....	77
Figura 23. Gráfico de disolución de la sílice amorfa en función del pH. La pendiente punteada entre un pH 3 y 5 es aproximadamente proporcional a la concentración de iones hidroxilo.....	81
Figura 24. Solubilidad de la sílice amorfa en función del pH a diferentes temperaturas.....	84
Figura 25. Análisis térmico de la muestra A1S: (a) curva de TG y (b) curva de ATD	87
Figura 26. Análisis térmico de la muestra A1C: (a) curva de TG y (b) curva de ATD	88
Figura 27. Análisis Térmico de la muestra A3S: (a) curva de TG y (b) curva de ATD	89
Figura 28 Análisis Térmico de la muestra A3C: (a) curva de TG; (b) curva de ATD	89

Figura 29 Curvas de Termogravimetría (TG), para muestras con distintas relaciones de CaO/SiO ₂ , sintetizadas utilizando la ruta 1.....	91
Figura 30. Curvas de Termogravimetría (TG), para muestras con distintas relaciones CaO/SiO ₂ , sintetizadas utilizando la ruta 2.....	92
Figura 31. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO ₂ -Ca (CH ₃ COO) ₂ -H ₂ O-NH ₄ OH, con una relación 70/30 de CaO/SiO ₂ , secada a 60°C (A2S60) (a) y tratada térmicamente a 1100°C (A2S1100) (b).	94
Figura 32. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO ₂ -Ca (CH ₃ COO) ₂ -H ₂ O-NaOH, con una relación 70/30 de CaO/SiO ₂ , secada a 60°C (B2S60) (a) y tratada térmicamente a 1100°C(B2S1100) (b).	96
Figura 33. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO ₂ -Ca(CH ₃ COO) ₂ -HNO ₃ -NH ₄ OH, con una relación 70/30 de CaO/SiO ₂ : secada a 60°C (A2C60) (a) y tratada térmicamente a 1100°C (A2C1100) (b).	97
Figura 34. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO ₂ -Ca(CH ₃ COO) ₂ -HNO ₃ -NaOH, con una relación 70/30 de CaO/SiO ₂ : secada a 60°C (B2C60) (a) y tratada térmicamente a 1100°C (B2C1100) (b).	98
Figura 35. Esquema del proceso de adsorción del calcio sobre las partículas de sílice y su posterior difusión hacia el interior de las mismas.....	100
Figura 36. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO ₂ -Ca(CH ₃ COO) ₂ -H ₂ O -NaOH, con una relación 70/30 de CaO/SiO ₂ , secada a 60°C (B2S60) (a) y tratada térmicamente a 500°C (B2S500) (b), 1000°C (B2S1000) (c) y 1100°C (B2S1100) (d).	103
Figura 37. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO ₂ -Ca(CH ₃ COO) ₂ -HNO ₃ -NaOH, con una relación 70/30 de CaO/SiO ₂ , secada a 60°C (B2C60) (a) y tratada térmicamente a 500°C (B2C500) (b), 1000°C (B2C1000) (c) y 1100°C (B2C1100) (d).....	104
Figura 38. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO ₂ -Ca(CH ₃ COO) ₂ -H ₂ O -NH ₄ OH, con una relación 75/25 de CaO/SiO ₂ , secada a 60°C (a) y tratada térmicamente a 500°C (b), 1000° C (c) y 1100°C (d).....	107

Figura 39. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - HNO_3 - NH_4OH , con una relación 75/25 de CaO/SiO_2 , secada a 60°C (A3C60) (a) y tratada térmicamente a 500°C (A3C500) (b), 1000°C (A3C1000) (c) y 1100°C (A3C1100) (d).....	108
Figura 40. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - H_2O - NH_4OH , con una relación 58/42 y 75/25 secadas a 60°C (a) y tratadas térmicamente a 500°C (b) y 1000°C (c).....	115
Figura 41. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - HNO_3 - NH_4OH , con una relación 58/42 (A1C) y 75/25 (A3C), secadas a 60°C (a) y tratadas térmicamente a 500°C (b) y 1000°C (c).....	118
Figura 42. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, utilizando la ruta 1 para la síntesis y precalcinaadas a $\sim 300^\circ\text{C}$, para relaciones de CaO/SiO_2 de (a) 65/35 y (b) 75/25.....	120
Figura 43. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, con una relación 75/25 de CaO/SiO_2 precalcinaadas a 300°C y posteriormente tratadas a 1000°C , sintetizadas a través de: (a) ruta 1 y (b) ruta 2.	122
Figura 44. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ empleando la ruta 2 de síntesis, precalcinaadas a 300°C y posteriormente tratadas térmicamente a 1000°C , con composiciones: (a) 58/42, (b) 65/35 y (c) 75/25.....	124
Figura 45. Espectro Infrarrojo del acetato de calcio empleado como precursor de calcio.	125
Figura 46. Espectros IR correspondientes a muestras, precipitadas con hidróxido de sodio: (a) B3S y (c) B3C, y con hidróxido de amonio: (b) A3S y (d) A3C.	127
Figura 47. Espectros IR de muestras con diferente concentración: a) A1S60, b) A4S60 y c) A3S60	130
Figura 48. Espectros de IR correspondientes a las muestras: a) A1C60, b) A4C60, y c) A3C60.....	131

Figura 49. Espectros de IR correspondientes a las muestras: (a) A1S1000, (b) A4S1000 y (c) A3S1000.	133
Figura 50. Espectros de IR correspondientes a las muestras: (a) A1C1000, (b) A4C1000 y (c) A3C1000.	136
Figura 51. Espectro infrarrojo del ácido cítrico.	138
Figura 52. Espectros infrarrojos de muestras sólidas sintetizadas a través de la ruta 1 y que contienen diferentes relaciones CaO/SiO ₂ : a) 58/42, b) 65/35 y c) 75/25.	140
Figura 53. Espectros infrarrojos correspondientes a muestras sólidas sintetizadas utilizando la ruta 2 del método Pechini y que contienen diferentes concentraciones de CaO/SiO ₂ : a) 58/42, b) 65/35 y c) 75/25.	142
Figura 54. Espectros infrarrojos correspondientes a muestras sólidas obtenidas utilizando la ruta 2 del método Pechini modificado, tratadas a 1000°C durante 2 horas, y que contienen diferentes concentraciones de CaO/SiO ₂ : a) 58/42, b) 65/35 y c) 75/25.	145
Figura 55. Fotografías obtenidas por MET de partículas sintetizadas del sistema 75/25 de CaO/SiO ₂ con (a) NH ₄ OH y (b) NaOH como precipitante (sin ácido).	147
Figura 56. Partículas del sistema 75/25 de CaO/SiO ₂ obtenidas utilizando NH ₄ OH como precipitante y que corresponden a sistemas: (a) con HNO ₃ y (b) sin ácido.	148
Figura 57. Fotografías obtenidas por MET de sistemas con distintas relaciones CaO/SiO ₂ , precipitadas con NH ₄ OH y que contienen las siguientes relaciones: (a) concentración 58/42; (b) 65/35 y (c) 75/25.	149
Figura 58. Fotografías de las partículas obtenidas por el método pechini modificado, empleando para su síntesis, la ruta 1 y la ruta 2: (a) relación 58/42 (ruta 1); (b) relación 58/42 (ruta 2); (c) 65/35 (ruta 1); (d) 65/35 (ruta 2); (e) 75/25 (ruta 1) y (f) 75/25 (ruta 2).	151

GLOSARIO

Abrasivos: sustancias que se utilizan para afilar y pulir objetos por fricción o desgaste de su superficie. Normalmente son sustancias muy duras que se aplican divididas en trozos muy pequeños.

Actividad hidráulica: es la propiedad que presentan algunos materiales, que al ser finamente divididos, fraguan y endurecen en presencia de agua, formando compuestos estables.

Agregados: materiales inertes de forma granular, naturales o artificiales, que aglomerados por el cemento en presencia de agua forman un mortero.

Aleaciones: sustancias compuestas por dos o más metales. Las aleaciones, al igual que los metales puros, poseen brillo metálico y conducen bien el calor y la electricidad.

Anfíboles: minerales del grupo de los silicatos que se caracterizan porque la unidad estructural fundamental, el tetraedro de silicio y oxígeno (Si O_4), forma cadenas dobles. La fórmula característica general es $\text{X}_{2-3}\text{Y}_5\text{Z}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, donde X puede ser Na, Ca o K; Y: Mg, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al o Ti; Z: Si o Al; el hidroxilo puede ser parcialmente sustituido por O, F o Cl.

Anortita: tipo de aluminosilicato de calcio puro con fórmula $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

Aragonita: forma del carbonato de calcio, y contribuye de modo importante a la formación de arrecifes.

Clinker: material resultante en el proceso de fabricación del cemento, la materia prima se muele y se mezcla en un horno a 1450°C , donde funde parcialmente formando bolas.

Cornalina: mineral de sílice, SiO_2 , que es a su vez una variedad del cuarzo. Tiene dureza de 7 y densidad relativa de 2,65. Su color varía entre el amarillo y el rojo intenso. La cornalina se corta y pule para utilizarla en joyería.

Ductilidad: propiedad de un metal, una aleación o cualquier otro material que permite su deformación forzada, en hilos, sin que se rompa o astille.

Endurecimiento: fenómeno que ocurre después del fraguado del cemento.

Feldespatos: grupo extenso de minerales compuesto por aluminosilicatos de potasio, sodio, calcio o, a veces, bario. Se encuentran como cristales aislados o en masas y son un constituyente importante de muchas rocas.

Fraguado: se refiere al paso de la mezcla agua/cemento de un estado fluido o plástico a un estado sólido.

Granulometría: distribución de los tamaños de las partículas que constituyen un masa de agregados; se determina mediante el análisis granulométrico que consiste en dividir una muestra representativa del agregado en fracciones de igual tamaño de partícula, la medida de la cuantía de cada fracción se denomina como granulometría.

Hidrólisis: reacción química que consiste en la adición de agua a una sustancia compleja, con una subsiguiente división de esta en otra más sencilla.

Hormigón: material artificial utilizado en ingeniería que se obtiene mezclando cemento Portland, agua, y algunos agregados naturales como la grava y otros refinados, y una pequeña cantidad de aire.

Limo: las partículas del suelo se clasifican como arena, limo y arcilla. Las partículas de limo tienen un tamaño entre 0,05 y 0,002 mm.

Micas: las micas son silicatos complejos de aluminio cuyo color varía con el arreglo en su composición. Su dureza va de 2 a 4, y su densidad relativa de 2,7 a 3,2. Las micas más importantes son la moscovita, la flogopita, la lepidolita y la biotita.

Mortero: producto compacto obtenido de la mezcla de un material puzolanico, un agregado fino y agua.

Polimórficas: sustancia que tiene la misma fórmula empírica pero estructuras cristalinas diferentes, y que se presenta cuando son posibles dos o más disposiciones de los átomos o iones, que tengan energías libres suficientemente similares.

Polimerización: proceso químico por el cual pequeñas moléculas, monómeros, se combinan para dar origen a otras de alto peso molecular, los polímeros.

Precipitación: formación de fase sólida en un sistema acuoso.

Turmalina: mineral con composición química compleja y un tanto variable apreciado como gema cuando es transparente y se talla. Los constituyentes

principales son la sílice y la alúmina en proporciones casi iguales, formando unos tres cuartos del total. El resto se compone de ácido bórico, óxido ferroso, magnesia, cal, sosa, potasa y litio, aunque nunca están todos presentes en una misma muestra.

TABLA DE CONVENCIONES

A continuación se presentan las convenciones que se emplearan en el presente trabajo:

CS: CaSiO_3

β' -**CS:** parawollastonita (wollastonita 2M)

β -**CS:** wollastonita (wollastonita 1T)

C₂S: Ca_2SiO_4

C₃S: Ca_3SiO_5

Sin estructura cristalina definida: **SEC**

Monoclínica: **M**

Triclínico: **T**

Ortorrómbica: **O**

Romboédrica: **R**

Cúbica: **C**

Hexagonal: **H**

RESUMEN

Los silicatos de calcio hidratados consideran a los compuestos del sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-H}_2\text{O}$, con composición química más o menos definida, que pueden presentar tanto una buena o mala cristalización. La utilización industrial de estos compuestos se ha incrementado a medida que se ha ido conociendo más sobre su naturaleza y propiedades. Los silicatos de calcio tienen diferentes aplicaciones. Se utilizan para la fabricación de ladrillos de cal y arena, en la industria del cemento, como material de relleno así como en las industrias de productos de pinturas y plásticos y en la fabricación de porcelanas dieléctricas, entre otros posibles usos. Muy recientemente se comenzaron a utilizar en la fabricación de vidrios bioactivos.

En este trabajo de grado se utilizó la cascarilla de arroz, subproducto agro-industrial que se produce en altos volúmenes en zonas donde se siembra y se procesa la planta de arroz, como fuente de silicio para la obtención de silicatos de calcio. Los métodos químicos que se utilizaron para la obtención de los silicatos de calcio fueron: coprecipitación controlada y método Pechini modificado. El objetivo de este proyecto se centró en determinar las condiciones óptimas de síntesis para obtener silicatos de calcio con una composición y distribución de tamaño de partícula definida.

Se realizó un cuidadoso análisis de los fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante los procesos de síntesis y se realizó un estudio del efecto de ciertos parámetros de síntesis como la concentración de los precursores, naturaleza de los precipitantes y la temperatura. Se estudió la evolución de las fases cristalinas del producto final, al someterlo a tratamientos térmicos, utilizando difracción de rayos X (DRX). Además se emplearon otras técnicas de caracterización como: Espectroscopia Infrarroja (FTIR) para determinar los grupos funcionales presentes en las diferentes muestras, análisis térmico, ATD/TG para conocer el comportamiento del sólido ante, tratamientos térmicos, y Microscopia Electrónica de Transmisión para determinar morfología y tamaño de las partículas.

OBJETIVOS

- **General**

Sintetizar silicatos de Calcio por los métodos de coprecipitación y Pechini modificado, utilizando como precursor de sílice la cascarilla de arroz, estudiando el efecto de diferentes variables como la naturaleza y concentración de los precursores, sus propiedades y caracterización del producto final.

- **Específicos**

- Sintetizar silicatos de calcio por los métodos de coprecipitación y Pechini modificado utilizando diferentes concentraciones de dióxido de silicio y del precursor de calcio.
- Determinar el efecto que produce los diferentes parámetros involucrados en cada uno de los métodos de síntesis de los silicatos de calcio, sobre las características del material obtenido.
- Caracterizar el producto obtenido utilizando difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, análisis térmicos ATD/TG, y microscopia electrónica de transmisión.

1. MARCO TÉORICO

INTRODUCCIÓN

Desde el comienzo de la civilización, los materiales, junto con la energía, han sido utilizados por el hombre para mejorar su calidad de vida. La producción de materiales y el procesamiento de los mismos hasta convertirlos en productos acabados siempre han constituido un aspecto importante de la tecnología; es por esto que la búsqueda de nuevos materiales con nuevas o mejores propiedades es de gran interés hoy en día.

Los materiales cerámicos son materiales inorgánicos constituidos por elementos metálicos y no metálicos ligados principalmente mediante enlaces iónicos y/o covalentes [1,2]. La composición química varía considerablemente desde compuestos sencillos hasta aquellos que presentan combinación de varias fases. Sus propiedades dependen fuertemente de los enlaces presentes. En general son duros y frágiles, con baja tenacidad y ductilidad. Se comportan usualmente como buenos aisladores eléctricos y térmicos debido a la ausencia de electrones de conducción. Normalmente poseen temperaturas de fusión relativamente altas y una alta estabilidad química debido a la naturaleza de sus enlaces. Las propiedades que presentan los materiales cerámicos son muy importantes en muchos de los diseños de dispositivos que se realizan en ingeniería [2]. El conocimiento sobre estos materiales se ha incrementado a medida que se ha ido adquiriendo más información sobre sus características y propiedades. Los materiales cerámicos son importantes por sus amplios usos y entre ellos los silicatos de calcio tales como la wollastonita (SiCaO_3), la rankinita ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), el silicato dicálcico, belita ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$), el silicato tricálcico y alita ($\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$), entre otros.

1.1 Características Físico-químicas del silicio y la sílice

1.1.1 Aspectos generales

El silicio, (Si), es un elemento semimetálico electropositivo y el más abundante de la corteza terrestre; es un metaloide con marcado lustre metálico y sumamente quebradizo. Fue aislado por primera vez de sus compuestos en 1823 por el químico sueco Jöns Jakob Berzelius [3]. Por lo regular es tetravalente en sus compuestos, aunque algunas veces es divalente, y es netamente electropositivo en su comportamiento químico. Además, se conocen compuestos de silicio pentacoordinados y hexacoordinados [4].

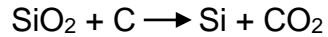
En su forma más pura, el silicio es un semiconductor intrínseco, aunque la intensidad de su semiconducción se ve enormemente incrementada al introducir pequeñas cantidades de impurezas. De acuerdo con su carácter, más bien metálico, forma iones tetrapositivos y diversos compuestos covalentes; aparece como un ion negativo sólo en unos pocos siliciuros y como un constituyente positivo de oxiácidos o aniones complejos [3,4]. El silicio no existe en estado libre, sino que se encuentra en forma de dióxido y en variaciones de silicatos naturales. En la tabla 1 se indican algunos datos fisicoquímicos del silicio.

Tabla 1. Datos Fisicoquímicos del silicio [4]

Punto de fusión	1410°C
Punto de ebullición	2680°C
Densidad relativa	2.336 g/cm ³
Electronegatividad	1.8
Energía de ionización	8.15 eV
Radio atómico	117.6 Å
Radio iónico	26 Å
Entalpía de vaporización	383 kJ/mol
Entalpía de fusión	50.6 kJ/mol

Los minerales que contienen silicio constituyen cerca del 40% de todos los minerales comunes, incluyendo más del 90% de los minerales que constituyen las rocas volcánicas. El mineral cuarzo, junto con sus variedades (cornalina, crisoprasa, ónice, pedernal y jaspé) y los minerales de cristobalita y tridimita son las formas cristalinas más comunes en la naturaleza. El dióxido de silicio es la componente principal de la arena; los silicatos, en especial los de aluminio, calcio y magnesio, son los componentes principales de la corteza terrestre y se encuentran en forma de feldespatos, anfíboles, piroxenos, micas y zeolitas, y de piedras semipreciosas como el olivino, granate, circón, topacio y turmalina [5].

El silicio comercial se obtiene a partir de sílice de alta pureza en un horno de arco eléctrico reduciendo el óxido con electrodos de carbono a temperatura superior a 1900°C:



El silicio líquido se acumula en el fondo del horno de donde se extrae y se enfría; el silicio producido por este proceso se denomina metalúrgico y tiene una pureza superior al 99%. Para la construcción de dispositivos semiconductores es necesario un silicio de mayor pureza, silicio ultrapuro, que puede obtenerse por métodos físicos o químicos [5].

Los **métodos químicos**, utilizados actualmente, emplean un compuesto de silicio fácil de purificar descomponiéndolo tras la purificación para obtener el silicio; los compuestos comúnmente usados son el triclorosilano (HSiCl_3), el tetracloruro de silicio (SiCl_4) y el silano (SiH_4) [6].

En el proceso Siemens, las barras de silicio de alta pureza se exponen a 1150°C al triclorosilano, gas que se descompone depositando silicio adicional en la barra según la siguiente reacción [6].



El silicio producido por éste y otros métodos similares se denomina silicio policristalino y típicamente tiene una fracción de impurezas de 0,001ppm o menor.

El silicio es ampliamente utilizado en aleaciones, en la preparación de siliconas, material refractario, fabricación de vidrio, en la industria cerámica y debido a que es un material semiconductor muy abundante, tiene un interés especial en la industria electrónica y microelectrónica como material básico para la fabricación de chips y una gran variedad de circuitos electrónicos. El silicio es un elemento vital en numerosas industrias. El dióxido de silicio, es un importante constituyente del hormigón y los ladrillos y se emplea además en la producción de cemento Portland [6,7].

El dióxido de silicio o sílice, SiO_2 , en su forma pura solamente se presenta en varias formas, cuarzo, cristobalita y tridimita. En el óxido, el silicio siempre está enlazado a cuatro átomos de oxígeno y los enlaces tienen un considerable carácter iónico. La sílice es relativamente poco reactiva con respecto al Cl_2 , H_2 , ácidos y la mayor parte de los metales a temperaturas normales o ligeramente

elevadas, pero es atacado por el fluor, HF acuoso, hidróxidos alcalinos, carbonatos fundidos, etc. [3].

Debido a que la metodología utilizada en este trabajo, considera la dispersión del SiO₂ en agua, es necesario tratar con un poco más de detalle el proceso de disolución del SiO₂ en un solvente, para conocer los fenómenos fisicoquímicos que pueden ocurrir dada la interacción solvente-fase sólida (sílice).

La solubilidad de la sílice es una función de la temperatura, presión, estructura, tamaño de partícula y pH. La sílice se solubiliza hidratándose, formando un ácido silícico monomérico. Fournier and Rowe [8] midieron la solubilidad de la sílice amorfa bajo condiciones hidrotermales en autoclave. Esta solubilidad (S_r) esta relacionada con el radio (r) de la partícula, según la ecuación Ostwald-Freundlich [9]:

$$S_r = S_o \exp [(2\gamma_{SL} V_m) / RT_r]$$

Donde S_o = solubilidad de una superficie lisa o partícula de radio r.

V_m = Volumen molar (2.72 x 10⁻⁵ m³/ mol para la sílice amorfa)

γ_{SL} = Energía libre de la superficie interfacial (kJ/ m²)

R = constante de gases (8.31x10⁷ kJ/mol K)

T = temperatura (K)

r = radio de curvatura (m)

La sílice amorfa disuelta en agua, forma una disolución saturada y según la literatura, autores propusieron la reacción indicada en la figura 1, donde se requiere un ion hidroxilo como catalizador para que se forme la sílice monomérica [8]. Esta reacción es completamente reversible y los OH⁻ pueden ser depositados sobre la superficie de las partículas de sílice. La figura 1 ilustra la acción catalítica del OH⁻; químicamente este ion es adsorbido sobre la superficie incrementando el número de coordinación del átomo de silicio en más de cuatro, lo que ocasiona que el enlace Si-O se debilite en la superficie. Después de la adsorción del ion OH⁻ el átomo de silicio se incorpora dentro de la solución como un ion silicato, si el pH esta por debajo de 11, el ion silicato se hidroliza formando el ácido silícico monomérico Si(OH)₄ e iones OH⁻ [8].

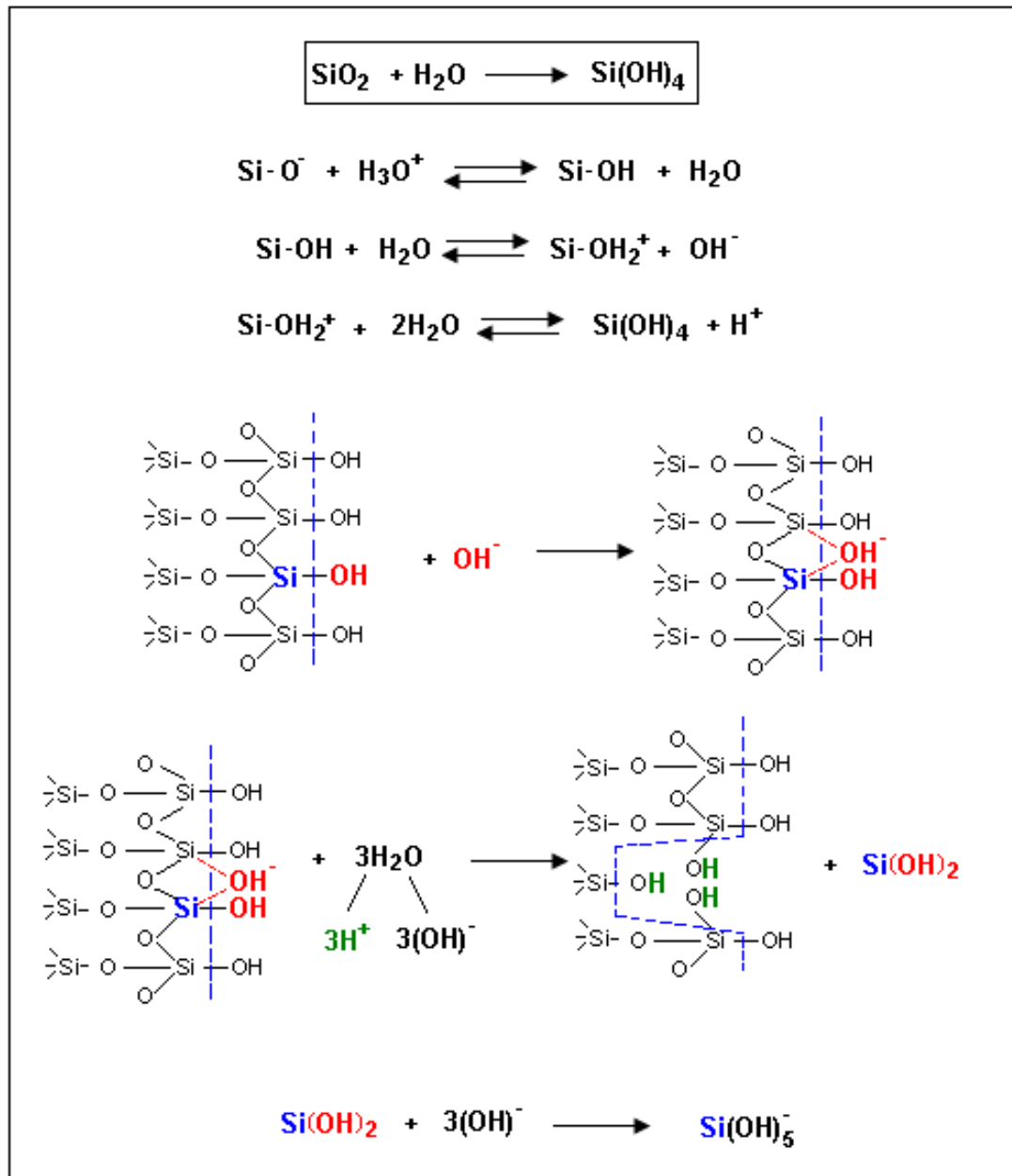


Figura 1 Reacción propuesta para la disolución de la sílice en agua, considerando la presencia de iones hidroxilo [9].

La figura 2 muestra que por debajo de un pH 3 la disolución de la sílice es escasa, debido a que la concentración de catalizador (iones OH^-) es muy baja [9]. En el rango de pH 3 y pH 6, la disolución de la sílice es proporcional a la concentración del ion hidroxilo y finalmente por encima de un pH 6, la disolución del SiO_2 se

incremente fuertemente produciéndose el desprendimiento del ácido silícico de la superficie de la partícula.

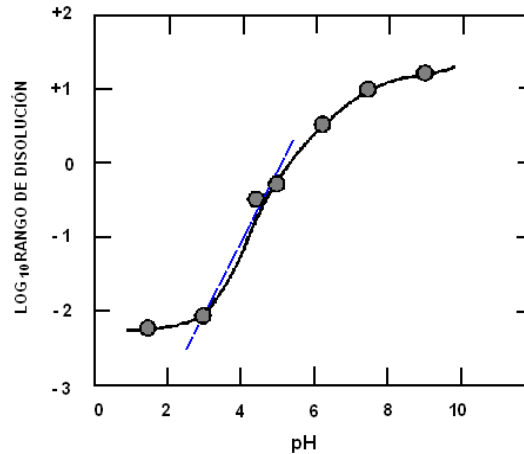


Figura 2. Rango de disolución de la sílice amorfa en función del pH.

El ion OH^- en estas condiciones puede encontrar dificultad para ser quimisorbido sobre la superficie porque la carga negativa de la partícula se incrementa con el pH. Estudios realizados han demostrado que a una alta temperatura, por encima de 90°C , la sílice presenta mayor solubilidad; si se trata en una solución acidificada de HNO_3 7M la solubilidad es de 30ppm y en agua es aproximadamente de 400ppm. El mismo estudio fue realizado pero a una temperatura de 36°C , reportando 8 ppm para la sílice disuelta en ácido y 160ppm para la sílice en agua [9]

Considerando los **usos industriales** de la sílice, estos surgen por sus importantes propiedades físicas y químicas, destacándose especialmente su dureza, resistencia química, alto punto de fusión, piezoelectricidad, piroelectricidad y transparencia [6]. Es la materia prima fundamental para la fabricación del vidrio (aproximadamente el 70 % de su composición es de sílice) y la porcelana. Sus arenas son utilizadas, especialmente como lecho filtrante para depuración y potabilización de las aguas porque permite la retención de los flóculos de tamaños muy pequeños que no son separados por decantación, y por su dureza son empleadas para la fabricación de lejías, abrasivos industriales y arenadas. Es una materia prima muy importante para la composición de fórmulas de detergentes, pinturas, hormigones y morteros especiales, así mismo son la base para la fabricación de refractarios de sílice y arenas de moldeo, por su alto punto de fusión.

Por lo mencionado anteriormente, a partir de las arenas silíceas se pueden producir fracciones granulométricas específicas destinadas a segmentos industriales tan diversos como; filtros de agua, perforaciones, fundición, vidrio, morteros, plantas potabilizadoras, arenados, pisos de cerámica, pinturas, resinas, loza, epoxi, entre otras [7].

1.1.2 Cascarilla de arroz como precursor de silicio

La cascarilla de arroz es un subproducto agroindustrial que se obtiene en grandes volúmenes donde se siembra y se procesa la planta de arroz. Científicamente es denominado *Orizac sativa*, perteneciente a la familia de las gramíneas; el arroz/cáscara esta constituido por cuatro componentes principales: a) el germen, que es la parte más rica en nutrientes, ácidos grasos, aminoácidos y enzimas, constituyendo la parte germinal que da lugar al crecimiento del grano; b) el endospermo, que representa alrededor del 70% del volumen del grano y constituye al final del proceso el producto denominado arroz blanco; c) la cutícula o polvillo, el cual alcanza un 6.8% en volumen en el grano de arroz, utilizado como alimento para animales por su alto contenido de grasas y d) la cáscara o pajilla, que constituye aproximadamente 20% en peso del grano y es separado en el proceso de pilado [10], formando verdaderas montañas de cascarilla al costado de los molinos, ocasionando problemas de espacio por lo que normalmente se incineran para reducir su volumen, generando humos contaminantes. Como combustible, genera calor debido a su alta energía calorífica (aproximadamente 16720 kJ/kg). La ceniza resultante contiene un porcentaje en sílice superior al 90%, lo cual lo hace potencialmente utilizable para la obtención de materiales puzolánicos, especialmente en la obtención de fases cementantes en donde se utiliza como un aditivo en la fabricación de cemento, concreto, arcilla, caolín y yeso [11, 12]. Además se utiliza para la síntesis de materiales cerámicos, fundamentándose en la obtención de sílice, para posteriormente tratarla dependiendo del material final a sintetizar [11, 13]. Los componentes principales de la cascarilla de arroz son: la sílice y el carbono, que a su vez son la materia principal para la producción de silicio; esto ha generado un gran interés por estudiar este desecho industrial como fuente biológica de silicio. Las principales impurezas que se encuentran son: calcio, potasio, magnesio y manganeso y como secundarias aluminio, hierro (10-20ppm), boro y fósforo. (1-40 ppm). Para obtener una sílice de alta pureza, es necesario eliminar estas impurezas y tener un control sobre ellas [11].

Los principales constituyentes orgánicos de la cascarilla de arroz son: celulosa (38%), lignina (22%), ceniza (20%), pentosa (18%) y otros compuestos orgánicos (2%), el porcentaje que presenta la cascarilla de cada uno de estos compuestos dependerá de la naturaleza del suelo y puede cambiar de una muestra a otra [11,

12]. Si se somete la cascarilla de arroz a ataques químicos y térmicos es posible obtener una ceniza con alto contenido de sílice. En el presente trabajo, el objetivo de utilizar este desecho fue emplear la sílice contenida en la ceniza de la cascarilla, para posteriormente usarla como fuente de silicio en la síntesis de silicatos de calcio. De esta manera se le podría dar un valor agregado a los productos obtenidos de este desecho agroindustrial.

1.2 Características Físico-químicas del calcio y la calcita.

El calcio, Ca de número atómico 20 es el quinto elemento, y el tercer metal, más abundante en la corteza terrestre, pero no se encuentra en estado puro en la naturaleza. Está presente en varios compuestos muy útiles tales como el carbonato de calcio (CaCO_3), compuesto presente en la calcita, el mármol, la piedra caliza y la marga; el sulfato de calcio (CaSO_4), que forma parte del yeso; el fluoruro de calcio (CaF_2), en la fluorita; el fosfato de calcio o roca de fosfato ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) y otros diversos silicatos; los compuestos de calcio mencionados constituyen el 3.64% de la corteza terrestre [14].

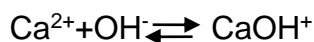
El calcio es menos reactivo químicamente que los metales alcalinos y que los otros metales alcalinotérreos. Este elemento es esencial para la vida de las plantas y animales, ya que está presente en el esqueleto de los animales, en los dientes, en la cáscara de los huevos, y en muchos suelos. El cloruro de calcio se halla en el agua del mar en un 0.15% [14, 15]. En la tabla II se indican las principales características fisicoquímicas del calcio.

Tabla 2. Datos Físico-químicos del calcio [15]

Punto de fusión	839°C
Punto de ebullición	1484°C
Densidad relativa	1.54 g/cm ³
Electronegatividad	1.0
Energía de ionización	1145 kJ/mol
Radio atómico	1.97 Å
Radio iónico	100 Å
Entalpía de vaporización	383 kJ/mol
Entalpía de fusión	50.6 kJ/mol

El calcio es un catión poco ácido debido a su gran tamaño. Observando su diagrama logarítmico de concentración en función del pH [15], el hidróxido de calcio se forma difícilmente y comienza a precipitar a $\text{pH} > 11$. Debido a su elevado radio iónico tiene poca tendencia a formar complejos y cuando los forma, los más estables son los que conforma con el citrato, el polifosfato y sobretodo con los ácidos poliaminocarboxílicos (EDTA y análogos). Algunos reactivos considerados como generales, por ejemplo amoníaco, hidróxidos alcalinos y carbonatos no reaccionan con el Ca^{2+} o lo hacen débilmente (ligera precipitación con hidróxidos fuertes) con estos cationes. La presencia de un exceso de NH_4^+ , ácido débil, es suficiente para aumentar notablemente la solubilidad o impedir la precipitación total de compuestos de calcio [15].

A pesar de la abundancia del calcio en la corteza terrestre y la gran importancia que tiene en los procesos de la naturaleza y en la conformación del hombre, estudios sobre su hidrólisis no son muy abundantes. Se ha realizado un cuidadoso estudio de la asociación del hidróxido de calcio acuoso para conformar pares iónicos de acuerdo a la reacción [16]:



En un rango de temperatura entre 0 y 40°C, ésta formación de pares iónicos de OH^- y Ca^{2+} aumenta la solubilidad del calcio.

El calcio metálico se prepara en la industria por electrólisis del cloruro de calcio fundido; éste compuesto se obtiene tratando los minerales de carbonato de calcio con ácido clorhídrico. El metal puro puede ser mecanizado en torno, hilado, serrado, extruido; se le puede convertir en alambre, prensar y artillar en placas. El calcio forma una película fina de óxido y nitruro en el aire, la cual lo protege de ataques posteriores. El metal producido en forma comercial reacciona fácilmente con agua y ácidos, produciéndose hidrógeno que contiene cantidades notables de amoníaco e hidrocarburos como impurezas [3,14]. El calcio, combinado químicamente, está presente en la cal (hidróxido de calcio), el cemento y el mortero, en los dientes y los huesos (como hidroxifosfato de calcio), y en numerosos fluidos corporales (como componente de complejos proteínicos) esenciales para la contracción muscular, la transmisión de los impulsos nerviosos y la coagulación de la sangre [14].

Por otro lado el hidróxido de calcio, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tiene muchas aplicaciones. En el proceso de obtención de la cal apagada, el volumen del $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ se aumenta al doble que el de la cantidad de cal viva inicial (CaO), hecho que lo hace útil para utilizarse como un excelente absorbente del dióxido de carbono en la producción de carbonato, compuesto que es muy insoluble.

Otro compuesto importante es el carbonato de calcio puro el cual existe en tres formas cristalinas: la *calcita*, con estructura cristalina trigonal, la aragonita, romboédrica y la vaterita con estructura cristalina hexagonal. Los carbonatos naturales son los minerales de calcio más abundantes y sus colores son muy variados predominando las tonalidades, incoloras y blanquecinas. Tiene gran demanda como material de construcción. Aunque el carbonato de calcio es muy poco soluble en agua, tiene una solubilidad considerable cuando el agua contiene dióxido de carbono disuelto, ya que en estas soluciones forma el bicarbonato al disolverse. Este hecho explica la formación de cavernas, donde los depósitos de piedra caliza han estado en contacto con aguas ácidas [14].

1.3- Naturaleza de los silicatos de calcio

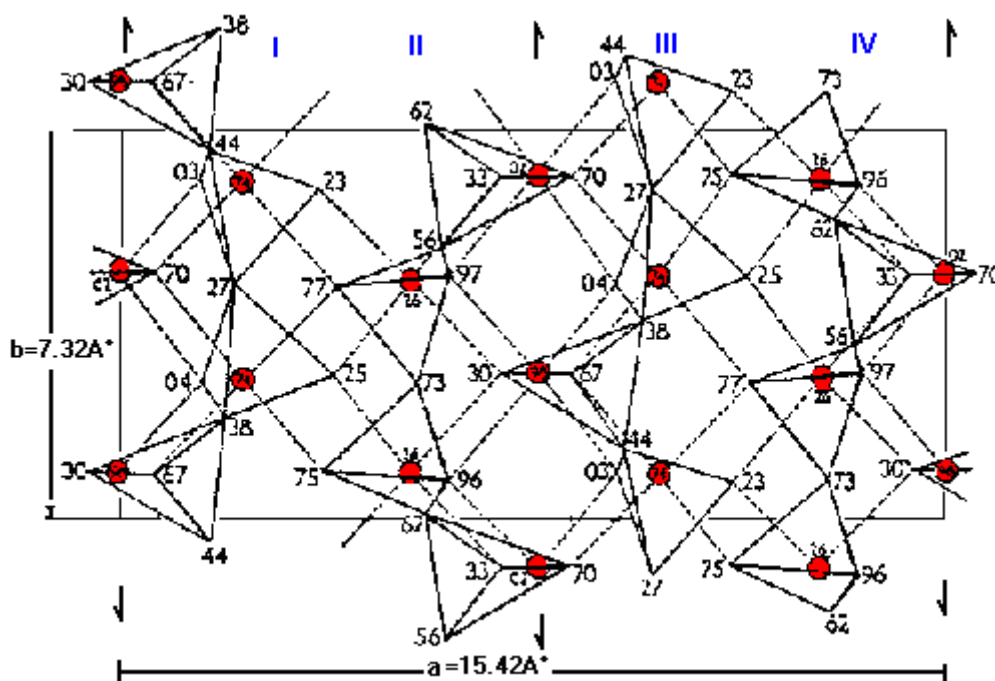
Los silicatos de calcio son compuestos del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, destacándose entre ellos la wollastonita, la cual se origina principalmente de procesos hidrotermales de sedimentos de calizas mezcladas con sílice o en procesos metamórficos, como consecuencia del aporte de sílice desde una roca ígnea en contacto con la masa calcárea; en este último caso la sílice se difunde en la masa calcárea dando origen al depósito de wollastonita y a la liberación de CO_2 [17, 18]. Esto explica por qué la wollastonita natural se encuentra en pequeñas cantidades, altamente contaminada con otros minerales como diopsita, calcita, dolomita, cuarzo, hedenbergita y granates. La roca natural contiene cerca del 20% de wollastonita pura la cual es separada del resto del mineral por flotación; el mineral obtenido finalmente por este proceso contiene residuos orgánicos en su superficie los cuales son eliminados por tratamiento térmico. La wollastonita formada pudo evolucionar para formar periclasa y monticellita [18,19].

La wollastonita es un monosilicato de calcio con una composición teórica de 48.25% de CaO y 51.75% de SiO_2 [19]. La wollastonita, o meta silicato de calcio, presenta normalmente dos formas polimórfica: una de alta (α - CaSiO_3) y una de baja temperatura (β - CaSiO_3). La de alta temperatura tiene una estructura cristalina triclinica, pseudo ortorrómbica mientras que la de baja temperatura suele presentar dos modificaciones: una forma monoclinica o parawollastonita (wollastonita 2M) o una forma triclinica (wollastonita 1T). La última forma se

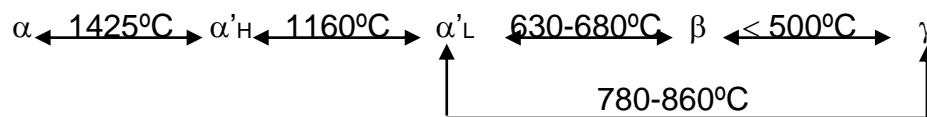
presenta en depósitos masivos naturales de β -silicatos de calcio. Las celdas unitarias, tabla 3, están unidas y la separación del ángulo α del valor de 90° en la forma triclínica no es probablemente significativa [19, 20]. En la estructura que se muestra en la figura 3, proyectada sobre un plano normal al eje c, se observan cuatro cadenas de tetraedro silicio-oxígeno cruzando la celda elemental en la dirección b, repitiéndose las posiciones cada tres tetraedros de la cadena. Las cadenas están unidas por los átomos de calcio, cada una de los cuales está en un agrupamiento octaédrico irregular de seis átomos de oxígeno.

Tabla 3. Datos cristalográficos del β -CS [20].

PARAWOLLASTONITA β -CS MONOCLINICA	WOLLASTONITA β -CS TRICLINICA
a= 15.42	a= 7.94 $\alpha = 90^\circ 02'$
b= 7.32 $\beta = 95^\circ 24'$	b= 7.32 $\beta = 95^\circ 22'$
c= 7.07	c= 7.07 $\gamma = 103^\circ 20'$



Cada átomo de calcio forma cuatro enlaces a átomos de oxígeno, aproximadamente, en el plano de proyección. Los otros dos enlaces van a átomos de oxígeno que pertenecen a los tetraedros situados inmediatamente encima y debajo de los átomos de calcio; la distancia normal del enlace Ca-O es de 2,38Å. Las cadenas enumeradas I, II, III y IV en la figura 1.3 son idénticas en forma y la estructura tiene ejes de simetría paralelos a *b* [20, 22]. Otros silicatos de calcio de importancia son el dicálcico ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ o C_2S) y el tricálcico ($\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ o C_3S), los cuales son fases importantes del cemento. El primero puede presentar cuatro formas polimórficas α , α' , β y γ y las transformaciones ocurren a las temperaturas que se indican a continuación [22]:



Todas estas estructuras incluyen iones Ca^{2+} y SiO_4^{4-} . El arreglo estructural de estos iones desde la primera hasta la cuarta modificación, todos son derivados del α - C_2S y las estructuras polimórficas se originan por una disminución progresiva de simetría, ocasionada por cargas en la orientación del tetraedro SiO_4^{4-} y pequeñas alteraciones en las posiciones de los iones Ca^{2+} . La estructura γ - C_2S (trigonal) es algo diferente, favoreciéndose la estabilidad, ella es termodinámicamente estable a temperatura ambiente por la presencia de pequeñas cantidades de otros iones; las modificaciones α , $\alpha'H$, $\alpha'L$ (α' es ortorrómbica) de alta temperatura y la β - C_2S (con estructura cristalina monoclinica) son inestables termodinámicamente a cualquier temperatura. El C_2S se produce por la reacción en estado sólido entre el CaO y el SiO_2 a alta temperatura. El β - C_2S se origina durante el enfriamiento y es metaestable con relación al γ - C_2S . La transformación $\beta \rightarrow \gamma$ ocurre con un gran aumento de volumen lo que ocasiona la destrucción del material; este fenómeno se conoce con el nombre de pulverización espontánea [20,22]. Las transiciones de fase ocurren en la secuencia α , $\alpha'H$, $\alpha'L$, β y γ , sin embargo la transformación es usualmente incompleta y la mezcla de β y γ modificados es obtenida como resultado de los procesos de enfriamiento. Los cristales de β - C_2S son muy pequeños, la transformación $\beta \rightarrow \gamma$ puede ocurrir a una temperatura por debajo de 500°C . El β - C_2S muestra una marcada variación de su actividad hidráulica dependiendo de la fase polimórfica de la cual ha sido estabilizado [22]. Con el fin de estabilizar la fase β del silicato dicálcico (C_2S) se han utilizado ciertos óxidos. De los óxidos empleados para estabilizar la fase β se destacan el MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , B_2O_3 , Cr_2O_3 , Na_2O y K_2O y en el clinker del cemento Portland, el C_2S normalmente contiene suficientes impurezas que permiten conservar la fase β [18, 22, 23]. Todos los polimorfos de alta temperatura del disilicato de calcio pueden ser estabilizados incorporando iones dentro de las

estructuras cristalinas; la cantidad de iones requeridos para la estabilización generalmente se incrementa a lo largo de α a β - C_2S . El ion dopante reemplaza al Ca^{2+} o al Si^{4+} , en la estructura cristalina del C_2S , y de este modo se estabiliza el C_2S modificado, debido a las distorsiones y deformaciones que generan vacancias en la estructura cristalina [22]; la figura 4 muestra la estructura del β - C_2S estabilizado con 0.5% de B_2O_3 , determinada por Midgley en 1952 y que está basada en una celda unitaria monoclinica con los siguientes valores de parámetros de red [20]:

$$a=5.48, b= 5.76, c= 9.28\text{\AA}; \beta=94^{\circ}33'$$

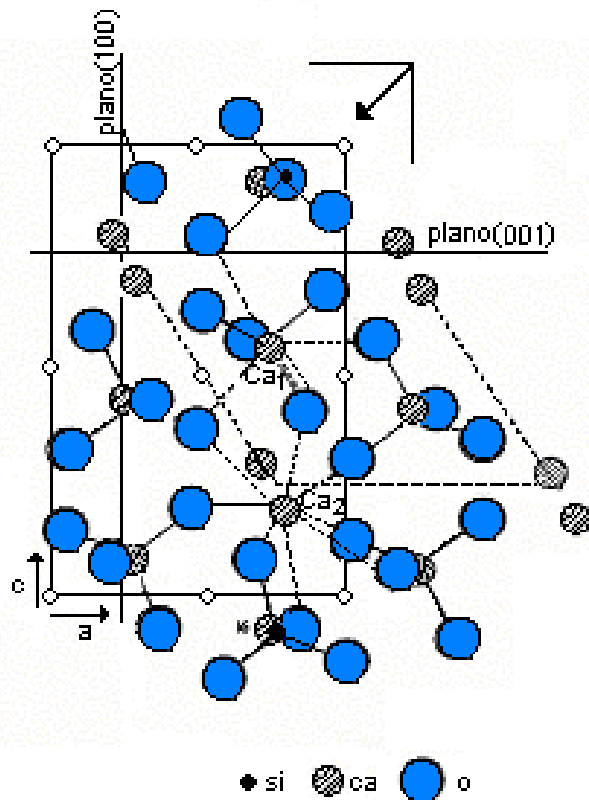
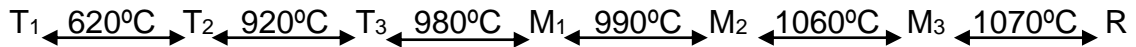


Figura 4. Proyección de la estructura del β - C_2S sobre un plano perpendicular al eje b . Los enlaces $Si-O$ son representados por líneas continuas y los enlaces $Ca-O$ con líneas a trazo [20].

La forma usual del silicato dicálcico en el clinker, producto formado industrialmente por la reacción de la caliza y la arcilla a una temperatura de $1450^{\circ}C$, es la forma Ca_2SiO_4 , β - C_2S , que como se indicó es inestable y que a temperatura ambiente se transforma a la fase γ [22, 24] que es la termodinámicamente estable a esta temperatura; la fase γ es poco reactiva y no presenta ninguna importancia en la química de los cementos [24].

Otro compuesto importante en el cemento es el silicato tricálcico (C_3S). Este silicato de calcio contiene en su estructura cationes Ca^{2+} combinados con SiO_4^{4-} y aniones O^{2-} en una razón de 3:1:1. Durante el calentamiento, o enfriamiento, el silicato tricálcico experimenta una serie de transiciones de fase reversibles [22]:



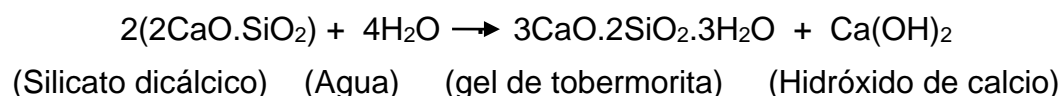
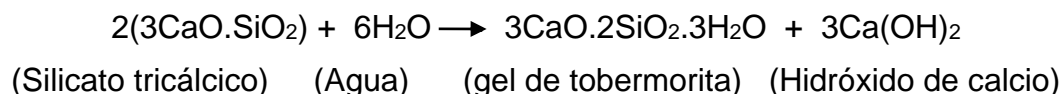
(T= triclinica; M= monoclinica; R= romboédrica)

Las estructuras de las fases del silicato tricálcico son similares y se diferencian únicamente en la orientación espacial del tetraedro SiO_4 . En la industria del clinker, el C_3S es dopado con otros átomos, también presentes en la materia prima inicial, para prevenir la conversión del C_3S de alta temperatura en T_1 ; usualmente el C_3S M_1 o M_3 dopado es conocido como *alita*. [20, 22].

El C_3S puro presenta una estructura cristalina triclinica pero en solución sólida, cuando contiene pequeñas cantidades de otras sustancias como Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO y/o CaO , puede transformarse en monoclinico o trigonal. El silicato tricálcico es termodinámicamente estable entre $1250^\circ C$ y $2150^\circ C$ y funde incongruentemente por encima de esta última temperatura [20]. Por debajo de $1250^\circ C$, el C_3S es termodinámicamente inestable con relación al C_2S y al CaO . En contacto con el agua, el C_3S se hidrata produciendo un silicato de calcio amorfo hidratado, fase C-S-H, e hidróxido de calcio como producto de hidratación [24]. Los silicatos tricálcicos que se encuentran en el cemento endurecen rápidamente y son los que favorecen el fraguado inicial y el rápido endurecimiento de la pasta. En general, la resistencia prematura del cemento es mayor al aumentar los porcentajes de C_3S en la composición inicial [24, 25].

Los silicatos de calcio mencionados anteriormente, β - C_2S y C_3S , desempeñan un papel esencial en las reacciones de hidratación de la mayoría de los cementos. Como consecuencia de estas reacciones se originan varios compuestos y entre ellos se destaca la tobermorita, que es un silicato de calcio hidratado responsable de la formación del gel de tobermorita, principal producto formado de la reacción del cemento Portland y el agua, componente que determina en alto grado la resistencia mecánica final del cemento; el endurecimiento y la estabilidad del concreto dependen principalmente de los silicatos dicálcicos y tricálcicos [18,20, 22, 24]. El gel tiene una estructura coherente, muy finamente dividida, y su gran superficie específica ($3'000.000 \text{ cm}^2/\text{g}$) que es la que le suministra la fuerza de

atracción superficial que ocasiona la gran adherencia entre las partículas; las reacciones químicas que se desarrollan en el sistema son las siguientes [20]:



El gel de S-C-H está formado estructuralmente por capas, sin embargo su estructura no ha sido exactamente determinada aun por la falta de cristalinidad de sus largas cadenas. Las tobermoritas incluyen compuestos cristalinos y productos mal cristalizados, tal como se indica en la tabla 4 [20,25].

Tabla 4. Clasificación de las Tobermoritas [20]

SUBDIVISIONES PRIMARIAS	SUBDIVISIONES SECUNDARIAS	COMOPOSICIÓN	ASPECTO AL MICROSCOPIO ELECTRONICO
Cristalinas	Tobermorita 14 Tobermorita 11.3 Tobermorita 9.3, Tobermorita 12.6 Tobermorita 10	$\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_9$ $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{0-2}$ (?) (?)	Láminas planas o listadas usualmente bien cristalizadas
Semicristalinas	S-C-H (I) S-C-H (II)	$\text{Ca/Si} < 1.5$ $\text{Ca/Si} \geq 1.5$	Escamas arrugadas Normalmente fibras
Casi amorfas	Gel de tobermorita	Ca/Si probablemente ≥ 1.5	Láminas irregulares o escamas, fibras (?)

S-C-H indica silicato de calcio hidratado ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)

El nombre de tobermorita 11.3 se da por el espesor de sus capas elementales en su estructura cristalina, figura 5, que en su mayoría son láminas delgadas de un espesor considerablemente mayor al de una sola capa; son irregulares o de formas cristalinas, a veces con elongación en una dirección. La tobermorita bien

cristalizada es bastante similar en muchos aspectos a los minerales arcillosos tipo vermiculita o motmorillonita, aunque carece prácticamente de su simetría hexagonal; su composición química aproximada es $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ abreviada $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$. Estos compuestos se forman como productos intermedios en la mayoría de las reacciones en que entran en contacto iones calcio y silicio en solución acuosa [20, 22, 24]

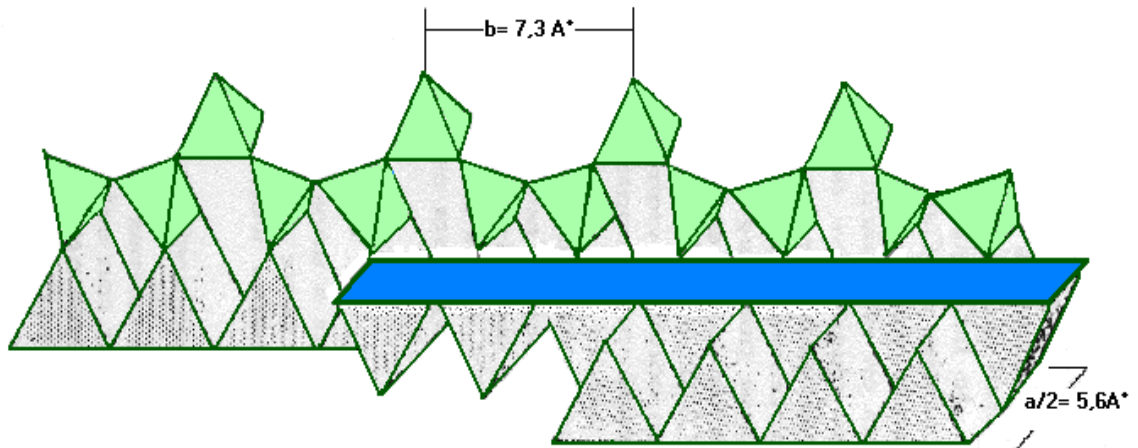


Figura 5. Parte de una lámina Ca-O de una capa simple de Tobermorita $11,3 \text{ \AA}$. Se muestran partes de tres hileras de poliedros CaO_6 dentro de la lámina [20].

1.3.1 Propiedades físicas y químicas de los silicatos de calcio

A continuación se presentan algunas de las características generales de la wollastonita con una estructura cristalina triclinica:

Tabla 5. Propiedades físicas y químicas de la wollastonita [19, 21]:

Etimología	W.H. Wollaston; mineralogista inglés (1768-1828)
Composición	48.3% CaO; 51.7% SiO ₂ ; (% P/P)
Masa molecular	116 g/mol
Densidad	2.8-2.9 g/cm ³
Punto de fusión	1544° (presión atmosférica)
Solubilidad en H ₂ O	0,0095 g/cm ³ a 20°C
Índice de refracción	1.616-1.631
Morfología	Cristales agregados, hojosos y fibrosos
Color	Generalmente blanco, a veces gris

1.4 Aplicaciones de los silicatos

Las aplicaciones más importantes de los silicatos se encuentran en la industria cerámica, donde su presencia le confiere a la mezcla una buena resistencia mecánica, baja contracción y facilita la cocción rápida minimizando la producción de gases; se emplea desde un 60 a 70% de las cantidades extraídas. Además, la wollastonita puede influir sobre la humedad, expansión y contracción de los cuerpos porosos; la adición de este material reduce la ignición (o fuego) y la contracción aumentando la cantidad de calor generado por el cuerpo. Para preparar un cerámico de baja porosidad se utiliza para ello la anortita (feldespato triclinico) que es el CAS₂, se parte de mezclas de wollastonita sintética-arcilla o escorias silico-calcicas-arcillas, que se queman a 1200°C. Posteriormente se mezclan el inerte (50%) con un compuesto reactivo de 70% de arcilla caolinitica y 30% de wollastonita sintética. A través de un tratamiento térmico, a 1150°C-1200 °C, se obtienen productos de elevada resistencia mecánica que experimentan poca contracción por secado y cocción; se han preparado porcelanas y loza sanitaria a partir de arcilla (70%), feldespato (10-30%) y wollastonita. Estas mezclas permiten conformar cuerpos densos, en tiempos de 1 o 2 horas, con características similares a la de la porcelana convencional. Los materiales porosos basados en wollastonita poseen coeficientes de expansión térmica bajos lo que mejora la resistencia al choque térmico, favorece un comportamiento dilatometrico regular, tanto durante el calentamiento como en el enfriamiento [18,21].

También se destaca su uso en la fabricación de cerámicas tenaces y biocerámicas; se emplea en fundiciones metalúrgicas como aditivo fundente o simplemente como carga o recubrimiento. Además se utiliza la wollastonita en la

fabricación de porcelanas dieléctricas, pinturas y, muy recientemente, en vidrios bioactivos [19]. En la conformación de resinas y plásticos (poliéster, polivinilo, nylon y polipropileno) contribuye como material reforzante mejorando las propiedades físicas, químicas y eléctricas del producto acabado [20].

1.5 Métodos de obtención de los silicatos de calcio

1.5.1 Métodos convencionales

- **Reacción en estado sólido:** La wollastonita se puede obtener industrialmente por reacción en estado sólido de una mezcla homogénea de limo y finos granos de sílice (cuarzo). J.A. Hedvall determinó que reacción entre estos dos componentes ocurría a una temperatura entre 700 y 800°C. La reacción actual utilizada para obtener la wollastonita fue determinada por W. Jander y W. Scheele y se desarrolló en el punto de contacto del limo y la sílice, la cual por difusión extiende a toda la estructura cristalina. El compuesto final que se obtiene depende de las proporciones utilizadas en la mezcla inicial de 3CaO ; SiO_2 ; 2CaO-SiO_2 ; $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ y $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. El ortosilicato es el primer silicato de calcio que se forma a una temperatura de 1200°C [18, 19, 21].
- La condición más favorable para la formación de wollastonita, por reacción en estado sólido se da cuando los componentes iniciales de CaO y SiO_2 tienen alta superficie específica, lo que les confiere un área de contacto mayor y capas más delgadas del producto formado. Esto exige por lo tanto una muy fina trituración de las materias primas, especialmente el cuarzo, hasta obtener superficies específicas superiores a $2 \text{ m}^2/\text{g}$ (BET), aproximadamente, lo que requiere un elevado consume energético durante la molienda, incrementando el costo en la producción. Para hacer más viable esta síntesis, se han utilizado fuentes de sílice de elevada superficie específica, como el gel de sílice, y escasa o nula cristalinidad como, ópalo o tierras diatomáceas, a temperaturas próximas al punto de transformación en pseudowollastonita.
- Otra posibilidad es que la reacción ocurra a una temperatura que permita la aparición de una fase líquida en equilibrio con las fases sólidas. Para ello se prepara una mezcla homogénea de calcita y cuarzo molido, en una relación $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ 1:1, y se somete a una temperatura cercana al punto de fusión de la wollastonita, donde aparece una fase líquida debido a impurezas de las materias primas y por que se adiciona un agente fundente. Durante el

enfriamiento, cristaliza la pseudowollastonita que puede transformarse parcialmente en wollastonita en presencia de determinados mineralizadores, como el catión Li^+ [21]. Este procedimiento exige un riguroso control de la temperatura del horno ya que los gradientes térmicos llevan a la coexistencia de materiales que aun no han reaccionado con los completamente fundidos, los cuales forman vidrio al salir de la zona de sinterización, esto ocasiona frecuentes paradas en la operación del horno.

- Otros métodos alternativos empleados para la síntesis de estos compuestos son los siguientes:
- **El método hidrotermal:** Este método, como su nombre lo indica, consiste en realizar un proceso térmico, bajo presión de una solución acuosa. Este proceso de síntesis presenta como variables importantes la temperatura de vapor y la presión utilizada, que se definen dependiendo del silicato de calcio que se quiera obtener; finalmente el producto es deshidratado en un horno rotatorio. Por ejemplo para la obtención de la xonotlita de forma reproducible se toma un material de partida de suficiente reactividad, con una relación Ca/Si de 1:1, y se trata a la presión de vapor saturado, entre 150°C y la temperatura crítica del agua (374°C). Posteriormente se presenta una descomposición térmica de los silicatos de calcio hidratados a 650°C o a una mayor temperatura. En el caso de la tobermorita 11.3 \AA , ésta se ha sintetizado, en condiciones hidrotermales, sometiéndola a una presión de vapor de agua saturada entre 110 y 275°C ; por tratamiento térmico ésta se convierte en tobermorita 9.3 \AA , a 300°C , y a 800°C se forma la wollastonita. También se han obtenido cristales del tipo tobermorita a través de una reacción hidrotermal entre el hidróxido de calcio y escoria o por un tratamiento hidrotermal del cemento [17, 18, 21,26].
-
- **El método o procedimiento vitrocerámico:** Este método consiste en fusionar una mezcla homogénea de materias primas, cuarzo y carbonato de calcio, a temperaturas mayores de 1500°C , posteriormente el fundido es enfriado bruscamente y sometido a molienda. Un tratamiento térmico posterior conduce a una cristalización controlada y el producto final se lleva a la granulometría deseada, entre 10 y $200 \mu\text{m}$; el silicato monocálcico obtenido se utiliza básicamente en la conformación de pastas cerámicas [18,21].
- **El método Sol-Gel:** este método se viene utilizando para la preparación principalmente de vidrios, de gran pureza química, a bajas temperaturas de

conformado; la densificación de algunos vidrios del sistema CaO-SiO₂ da lugar a la formación de wollastonita [18, 21,27]. En este método se utiliza como precursor el tetraetil ortosilicato, TEOS, el cual se mezcla con una disolución acuosa de nitrato de calcio en presencia de ácido acético y de 2-propanol [21]. Los soles gelifican después de someterlos tres días a una temperatura de 60°C; una vez seco el gel se realiza un tratamiento térmico a 900°C favoreciéndose la cristalización de la wollastonita. Aunque el método sol-gel es claramente ventajoso en lo relativo a las temperaturas de tratamiento requeridas, sus principales inconvenientes son el costo de los precursores utilizados, normalmente compuestos metal orgánicos y el gran contenido de agua residual en el gel que debe ser eliminada en etapas progresivas: un lento secado inicial, a unos 200°C para eliminar el agua molecularmente adsorbida, y un posterior tratamiento a 500°C, para eliminar el agua enlazada químicamente en forma de grupos silanoles es el procedimiento más adecuado [21, 27].

- **Síntesis a partir de sales fundidas:** este método de obtención se lleva a cabo mediante reacciones de intercambio en sales fundidas. Diferentes concentraciones de CaO y SiO₂ se ponen en contacto con NaCl fundido, a 850 °C durante 3 horas, y los productos resultantes de la reacción se lavan con agua hasta eliminar los cloruros obteniéndose cristales de wollastonita con tamaños típicos de 2 a 10 μm [18, 21].

1.5.2 Método de precipitación controlada (MPC): Este método se desarrolló con el fin de obtener partículas con tamaño adecuado y diseño morfológico, garantizando además la reproducibilidad del proceso. Este método permite el control de las características indicadas a través de los procesos de nucleación y crecimiento. Es uno de los procesos que presenta más posibilidades de implementación industrial para la síntesis de polvos, si se logran optimizar algunos aspectos del mismo [28]. En la figura 6 se muestra un esquema general del proceso. Aunque actualmente se sigue trabajando en la determinación de los principales fenómenos físico-químicos que gobiernan el desarrollo del MPC, se pueden definir tres etapas importantes del proceso. En la primera etapa se forman compuestos intermedios metaestables del catión cuyo óxido se quiere obtener, mediante la adición de una base (hidróxido de amonio o hidróxido de sodio) a una disolución del precursor, por ejemplo acetato de calcio y sílice. En la segunda etapa, a través de los procesos de filtrado y redispersión en agua o etanol, se produce una liberación del catión de interés, por ejemplo el Ca²⁺. En esta etapa se favorece la transformación de fase de los compuestos intermedios o la recrystalización con formación de nuevas fases. La tercera etapa está relacionada con los tratamientos térmicos a que se debe someter el polvo cerámico para obtener el producto deseado. En el MPC, la formación de los complejos intermedios metaestables del catión se controla utilizando la información que

brindan los ensayos de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema y las características de las fases sólida y líquida que existen en la suspensión coloidal que se obtiene. Con base en las curvas de valoración se determinan las principales etapas del proceso, durante la adición del precipitante, conocimiento que permite garantizar la reproducibilidad y confiabilidad del mismo.

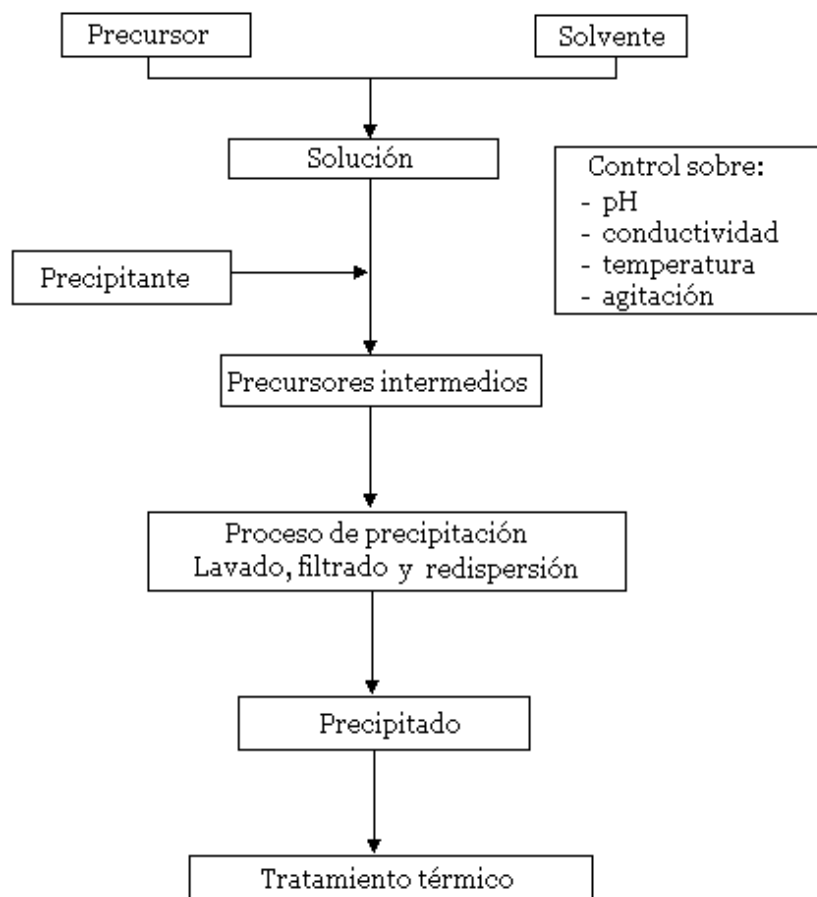


Figura 6. Esquema del proceso de precipitación controlada.

1.5.3 El método Pechini o precursor polimérico. Para tratar de obtener un sistema más homogéneo, y con mejor distribución de los dopantes, se utiliza el método de precursor polimérico [29]. En este método se favorece la formación de los citratos de los cationes de interés y la posterior poliesterificación del sistema [30, 31, 33]. Los reactivos que normalmente se utilizan son un polialcohol, etilenglicol y un ácido orgánico, ácido cítrico. Esta mezcla se calienta entre 80 a 110°C, hasta obtener una solución clara, la cual se mezcla con los precursores de los cationes de interés, y con una agitación constante [33, 34]. Durante el

calentamiento a una temperatura moderada, ocurre la poliesterificación, el exceso de agua es eliminado, resultando una resina polimérica. Posteriormente esta resina se somete a un proceso de precalcínación entre 250 y 350°C.

Para obtener el producto deseado, el sólido que se obtiene al final de la precalcínación se somete a un adecuado tratamiento térmico, normalmente entre 550 y 650°C, para eliminar totalmente la fase orgánica [30]. Con este método de síntesis se superan los problemas de segregación o precipitación en la solución, debido a la fijación de los cationes a la resina, permitiendo tener un mayor control de la estequiometría del compuesto que se desea obtener. Por lo anterior, se pueden sintetizar óxidos mixtos multicomponentes con las siguientes características: una pureza tan alta como la de los materiales de partida, homogeneidad a escala atómica y tamaño de partícula muy pequeño, del orden de cientos de Å [34].

1.6 Referencia Bibliográficas

[1] MARI, Eduardo A. Los materiales cerámicos. Aplicaciones estructurales, funcionales y artísticas [on line]. Ebookmall, [cited. Oct. 15, 2003] Available from internet: <http://www.ebookmall.com/alpha-titles/l-titles/Los-Materiales-Ceramicos-Aplicaciones-estructurales-funcionales-y-artisticas.htm>

[2] SMITH, William F. Fabricación de piezas cerámicas [no line]. [cited. nov. 1, 2003]. Available from internet : [http://web.frm.utn.edu.ar/cmateriales/Trab.%20Inves.\(alum\)/materiales%20ceramicos .htm](http://web.frm.utn.edu.ar/cmateriales/Trab.%20Inves.(alum)/materiales%20ceramicos .htm)

[3] COTTON, F.A. and WILKINSON, G. Química inorgánica avanzada. México: Limusa, 1996. p. 472

[4] MANKU, G.S. Principios de Química Inorgánica. México : Ed. Limusa, 1988. p. 294-297

[5] Enciclopedia Wikipedia [on line]. [Cited Feb. 12, 2005]. Available from internet: <http://www.prodigyweb.net.mx/deqcorp/Quimica/Silicio.htm#top>

[6] Enciclopedia Wikipedia [on line]. [Cited Ene. 5, 2005]. Available from internet: <http://es.wikipedia.org/wiki/silicio>

[7] HONG, M. and MALHOTRA, M., High- Performance concrete incorporating rice husk ash a supplementary cementing matter. En : *Material Journal*. (Nov. Dic 1996).

[8] OTTERSTEDT, J.E and BRANDRETH, D. Small Particles Technology. New York : Plenum Press, 1998. p. 32, 33, 35

[9] ILER, Ralph. The Chemistry of Silica. : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. New York : A Wiley – Interscience Publication, 1979. p. 51, 63, 65

[10] GUTIERREZ, R. La cascarilla de arroz como fuente energética. En : Instituto Colombiano de productores de Cemento I.C.P.C, Centro de documentación. (1998)., p. 4-9

[11] RODRIGUEZ, J.E., VIVAS, G. y MONTALVO, L. Fuentes Biológicas de Silicio: Cascarilla de arroz. En : Unicauca Ciencia. s.f., p. 1-4

[12] TREVIÑO, B. y GOMEZ, I. Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales. En : *Ciencia UNAL*. Vol 5, No. 2. (abr-jun 2002)., p. 190-196.

[13] DELLA, V.P., KÜHN, I. and HOTZA, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. En : *Materials letters*. Vol. 57. (Dec. 2002)., p. 818-821.

[14] Enciclopedia Wikipedia [on line]. [Cited Ene. 5, 2005]. Available from internet: <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Ca.htm>

[15] GREENWOOD, N.N and EARNSHAW, A. Chemistry of the elements. Butterworth – Heinemann Ltd, 1995. p. 23, 122.

[16] BAES, Charles., MESMER, Robert. The hydrolysis of cations. A Willey_ intersciencie publication. New York : John Wiley & Sons,1976. p.98-103.

[17] CHEN, Jeffrey et al. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. En : *Cement and Concrete Research*. Vol 20. (apr. 2004)., p. 1-21

[18] KURCZYK, H.G. and WUHRER, J. Synthetic Wollastonite and its Use in ceramic Boodles. En : *J. Soc. Chem.* (1978)., p.1-6

[19] KOTSIS, I. and BALOGH, A. Synthesis of Wollastonite. En : *Ceramics International*. Vol. 15. (feb. 1989)., p. 79-85.

[20] TAYLOR, H.F. La química de los cementos. España : Urmo de Ediciones, 1978. Vol. I. p. 161-63, 167

- [21] IBÁÑEZ, A. y SANDOVAL, F. La Wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones cerámicas. En : *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* Vol.32, No. 6. (nov. dic 1993)., p. 349-361.
- [22] OLDER, I. *Special Inorganic Cements*. Ed. 1. New York : E&FN SPON, 2000. 384 P.
- [23] GOVES, G.W. Phase transformations in dicalcium silicate. En : *Journal of Materials Science*. Vol. 18. (1983)., p. 1615-24.
- [24] RIVERA, G.A. *Concreto Simple*. Popayán : Universidad del Cauca, 1992. p. 12,27
- [25] WEST, A.R. *Solid State chemistry and its Applications*. John Wiley & Sons, 1984. p. 639-47
- [26] TSUNEMATSU, S. and INOUE, K. Improvement of acid resistance of calcium silicate hydrate by thermal treatment. En : *Cement and Concrete Research*. Vol. 34. (2004)., p. 717-720
- [27] MESSING, G. and HIRANO, S. *Ceramic Processing Science and Technology*. United States of America : Ceramic Transactions, 1995. Vol.51. p. 550-553
- [28] RODRIGUEZ, J.E. Synthesis of nanoparticles of ZnO powders by controlled precipitation. En : *Ceramic processing science*. Vol 83. (1998)., p. 19-25
- [29] LEE, E.J et al. Preparation and properties of ferroelectric BaTiO₃ thin films produced by the polymeric precursor method. En : *Journal of Materials Science Letters*. Vol. 19, (2000)., p. 1457-1459
- [30] LESSING, P. Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors. En : *Ceramic Bulletin*. Vol 68, No.5. (1989)., p. 1002-1003.

[31] KUMAR, S. and MESSING, G. L. Synthesis of Barium Titanate by a basic pH Pechini Process. En : *Materials Research Society*. Vol 271. (1992)., p. 95-98.

[32] KUMAR, S., MESSING, G.L. and WHIFE, W.B. Metal Organic Resin Derived Titanate: I, Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate. En : *Journal of American Ceramic Society*. Vol 76, No. 3. (Oct. 1993). p. 617-621.

[33] THOMPSON, M.S. and WISEMAN, G.H. Synthesis and Microestructure of Gel-derived Varistor Precursor Powders. En : *Ceramic International*. Vol 15. (Aug. 1989)., p. 281-288.

[34] KAKIHANA, M et al. Polymerized Complex Route to the Synthesis of Multicomponent Oxides. En : *Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 55. s.f., p. 65-76.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos y Equipos

A) Reactivos

- Ácido clorhídrico (HCl 37%), marca *Mallinckrodt*
- Hidróxido de amonio (NH₄OH 28-30%), marca *Mallinckrodt*

- Hidróxido de sodio (NaOH 98.7%), marca *Mallinckrodt*
- Acetato de calcio (Ca(CH₃COO)₂ 99%), marca *Carlo Erba*
- Acido nítrico (HNO₃ 65%), marca *Carlo Erba*
- Etilenglicol, marca *Carlo Erba*
- Acido cítrico, marca *Mallinckrodt*

B) Equipos

- Docimat *Metrohm 775*
- Conductímetro, *Metrohm 712*
- *TA Instruments 1600TA*: para los análisis de ATD. Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Antioquia.
- Difractómetro *Siemens D-5000 Erlangen – Germany* : para toma de DRX. Ingeominas – sede Cali.
- Espectrómetro Infrarrojo *ST Termo Nicolette*: para toma de espectros FTIR. Facultad de Ciencias, Universidad del Cauca.
- Microscopio electrónico de transmisión marca JEOL – 1200 EX. Unidad de Microscopía Electrónica, Universidad del Cauca.

2.2 Obtención del SiO₂ a partir de la cascarilla de arroz

Para la obtención del SiO₂, a emplear en la síntesis de los silicatos de calcio, se utilizó un desecho industrial, la cascarilla de arroz, el cual fue proporcionado por las industrias arroceras, especialmente las que se encuentran en Jamundí (Valle del Cauca). En la figura 7 se indica el procedimiento experimental que se utilizó para la obtención de la sílice. Inicialmente la cascarilla se sometió a un lavado con agua para quitar posibles residuos sólidos grandes y posteriormente se secó al medio ambiente. La cascarilla seca se sometió a reflujó en una disolución de HCl 0.1M por varias horas con el fin de eliminar posibles impurezas. Esta concentración se utilizó con base en estudios reportados en la literatura [1].

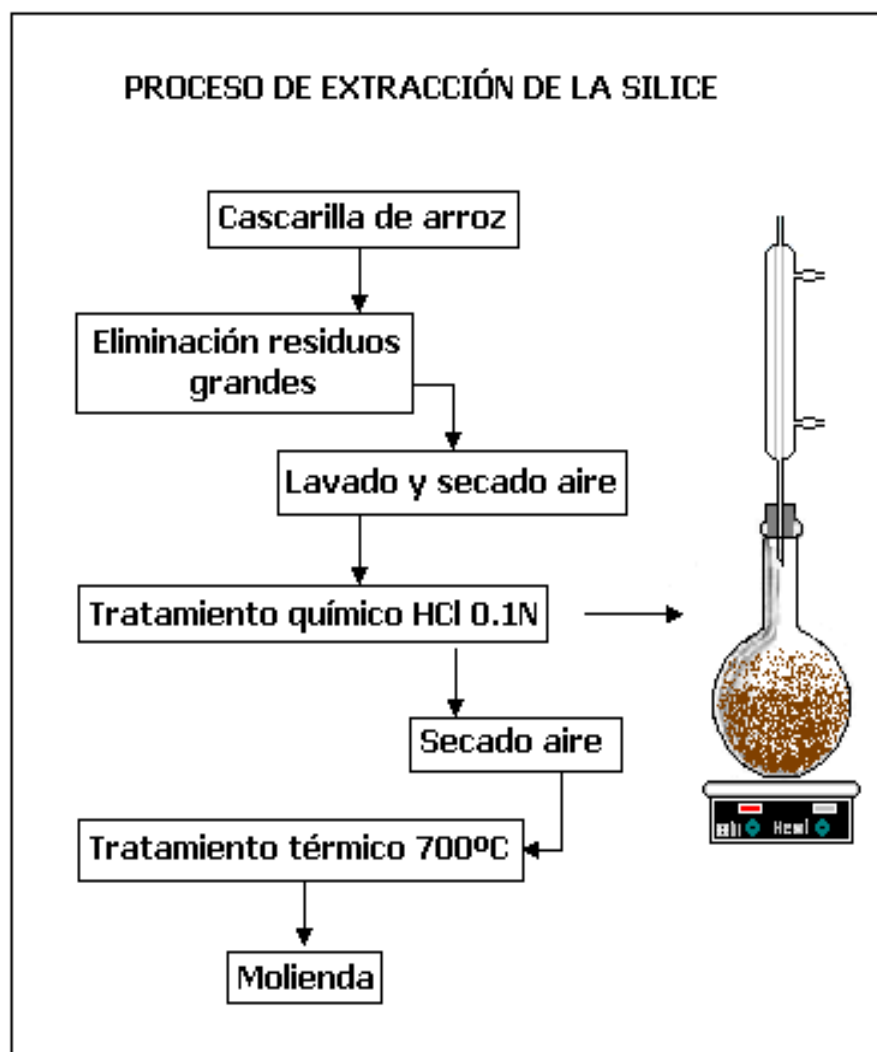


Figura 7. Diagrama de flujo empleado en la obtención del precursor de silicio

Al terminar el proceso, la cascarilla se secó nuevamente al medio ambiente y posteriormente se trató térmicamente a 700°C durante 6 horas. Al finalizar el tratamiento, el producto sólido, de color blanco, se sometió a molienda utilizando un molino de bolas. La sílice que se obtuvo se caracterizó con fluorescencia de rayos X, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, termogravimetría (TG), y microscopia electrónica de transmisión (MET).

2.3 Método de precipitación controlada

Este fue uno de los métodos empleados para la síntesis de los silicatos de calcio dado su potencial escalado a proceso industrial, que ha mostrado en la obtención de otras materias primas.

2.3.1 Conformación de las soluciones de sílice y calcio

Las relaciones porcentuales de silicio y calcio empleadas, se escogieron con base en el diagrama de fases binario CaO-SiO₂ [3]. Considerando el interés por ciertos silicatos de calcio de gran interés tecnológico y que se encuentra reportados en la literatura [2,3]; se escogieron porcentajes en peso de relaciones CaO/SiO₂ de 58/42, 65/35 y 75/25, tabla 6, ya que con estas proporciones se pueden obtener las fases cristalinas β-C₂S, C₃S y CS (wollastonita o parawollstonita) [3]. Según la concentración empleada, se determinó el porcentaje en peso de los precursores para obtener 10 g de producto final (silicatos de calcio).

Tabla 6. Cantidad en gramos de los precursores de acetato de calcio y sílice, empleadas en la síntesis, para las diferentes relaciones de CaO/SiO₂

CaO/SiO ₂ % p/p*	58/42	65/35	75/25
Ca(CH ₃ COO) ₂ /g	16.37 g	18.35 g	21.17g
SiO ₂ /g	4.20 g	3.50 g	2.50 g

* Indica el porcentaje peso a peso

2.3.2 Curvas de Valoración Potenciométrica-Conductimétrica del sistema SiO₂-CaO

Valoración Potenciométrica

Mediante esta técnica se determinaron las principales etapas del proceso de síntesis, durante la adición del precipitante, hidróxido de sodio o hidróxido de amonio, y para establecer un medio de control para garantizar la reproducibilidad del método. Lo anterior se llevó a cabo analizando el comportamiento de la curva de valoración potenciométrica, que se obtuvo para cada sistema, con diferente relación CaO/SiO₂. Esta técnica es apropiada para estudiar reacciones ácido-base, oxidación-reducción, precipitación y formación de complejos. Básicamente consiste en medir la variación del potencial de un electrodo indicador, con relación a un electrodo de referencia, a medida que se adiciona un volumen determinado de una solución básica o ácida. El potencial del electrodo indicador cambia con la variación de la concentración de la especie para la cual se ha diseñado (para el presente caso cambios en la actividad de H⁺). El electrodo de referencia se mantiene a un potencial conocido y constante, siendo inerte a los cambios de concentración [4,5].

Valoración Conductimétrica

Las curvas de valoración conductimétrica, obtenidas en este trabajo, también se utilizaron para determinar las etapas que ocurren durante la adición del precipitante y para establecer un registro que permitiera controlar el proceso y por lo tanto la reproducibilidad del mismo.

Esta técnica se basa en la conducción eléctrica de iones en una disolución. Para ello dos electrodos separados por una distancia "d", y de área "A", se sumergen en una disolución iónica y se les aplica una diferencia de potencial, lo cual genera un movimiento neto de iones hacia los electrodos favoreciéndose, por lo tanto, la conducción de corriente eléctrica a través de la disolución. En la disolución los cationes se mueven hacia el electrodo cargado negativamente mientras los aniones lo hacen hacia el positivo. Esta migración es un proceso de transporte iónico influido por una diferencia de potencial en un disolvente. En la valoración conductimétrica se mide el cambio de la resistencia eléctrica de la solución mediante un puente de *Wheatstone* a medida que se agrega un compuesto que afecte dicho transporte iónico. Con esta técnica se pueden determinar las

constantes de equilibrio y se pueden estudiar las velocidades de reacciones que implican iones [4].

2.3.3 Obtención de la fase sólida

Para obtener los silicatos de calcio, de interés para este trabajo, se utilizaron como fuente de silicio el dióxido de silicio obtenido de la cascarilla de arroz y como precursor de calcio el acetato de calcio. Con el fin de monitorear el avance del proceso de síntesis, durante la adición del precipitante, se obtuvieron simultáneamente las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica. Para ello se utilizó un Docimat, que permitió la adición controlada de la base, y un pHmetro para medir la variación del pH del sistema. Para determinar las variaciones de la conductividad específica se utilizó un conductímetro; el sistema con los equipos se dispusieron como se indica en la figura 8. El hidróxido de amonio, NH_4OH concentrado o la solución de hidróxido de sodio, NaOH 0.5 M se adicionó lentamente a una suspensión de SiO_2 con ácido, 0.1N de HNO_3 o sin ácido, $\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$, donde también se disolvió el $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; el montaje de la figura 8 permitió registrar simultáneamente las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica.

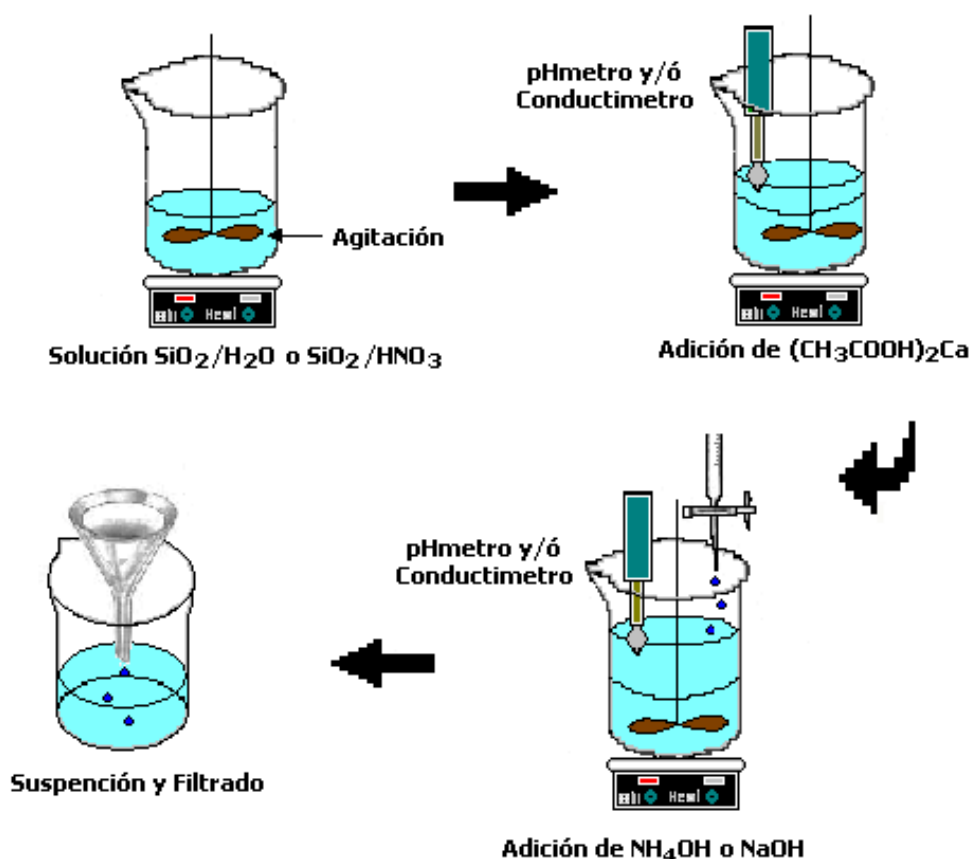


Figura 8. Esquema de las diferentes etapas del proceso de síntesis, utilizando en método de coprecipitación.

Para estudiar la síntesis de los silicatos de calcio se tomaron como variables: la concentración de los precursores, naturaleza del precipitante (hidróxido de amonio e hidróxido de sodio), presencia o no de HNO_3 en el sistema, pH del sistema (entre 9-12) y temperatura (60°C). La suspensión con ácido o sin ácido precipitada con NH_4OH o NaOH a un pH dado, se dejó en reposo unas horas, se decantó y finalmente se secó en una estufa a 60°C con el fin de obtener un polvo cerámico. El sólido obtenido se caracterizó con el fin de conocer las fases cristalinas presentes, los grupos funcionales existentes y las características físicas del polvo cerámico, tales como el tamaño y la morfología de las partículas.

Posteriormente las muestras obtenidas para las diferentes condiciones de síntesis, se analizaron utilizando las curvas de termogravimetría (TG) y el análisis térmico diferencial (ATD); con base en este estudio se procedió a seleccionar el tratamiento térmico más adecuado para la obtención del producto deseado, silicatos de calcio. El producto obtenido de la precipitación, luego del secado, se

sometió a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas definidas de los resultados del análisis térmico (ATD/TG).

Para determinar las transformaciones de fases que experimenta el sólido, al ser sometido a los tratamientos térmicos, se utilizó difracción de rayos X (DRX), con espectroscopia infrarroja (FTIR) se determinaron los grupos funcionales presentes en las muestras y con microscopía electrónica de transmisión (MET) se pudo conocer la morfología y el tamaño de las partículas del polvo cerámico obtenido.

2.4 Método de precursor polimérico o Pechini modificado

El método de Pechini modificado fue el otro método de síntesis utilizado en este trabajo para obtener los silicatos de calcio. Se empleó este procedimiento por la mezcla íntima que se puede lograr de los cationes y porque se evita la segregación de fases. Esta técnica está basada en la formación de complejos metálicos a partir de disoluciones concentradas de ácidos orgánicos polifuncionales, sales u óxidos de los cationes necesarios para la formación de óxidos mixtos [6,7]. El proceso consiste en adicionar las sales, en la proporción estequiométrica deseada, a una solución viscosa de un ácido hidroxicarboxílico, como el ácido cítrico, y un poli-alcohol, el etilenglicol. Posteriormente se mezclan, con agitación continua, obteniéndose finalmente una disolución líquida. Como en el sistema se encuentran presentes cationes se pueden conformar quelatos polibásicos, ácidos que posteriormente por calentamiento, pueden experimentar reacciones de polimerización, dando origen a una resina viscosa. La descomposición de esta resina comúnmente amorfa, se realiza por calcinación a temperaturas inferiores a 450°C [7].

Para el presente trabajo, se emplearon soluciones o suspensiones de los distintos óxidos en proporciones p/p de CaO/SiO₂ 58/42, 65/35 y 75/25; se utilizaron dos rutas para adicionar los precursores y, en la figura 9 se indica la secuencia empleada en cada ruta.

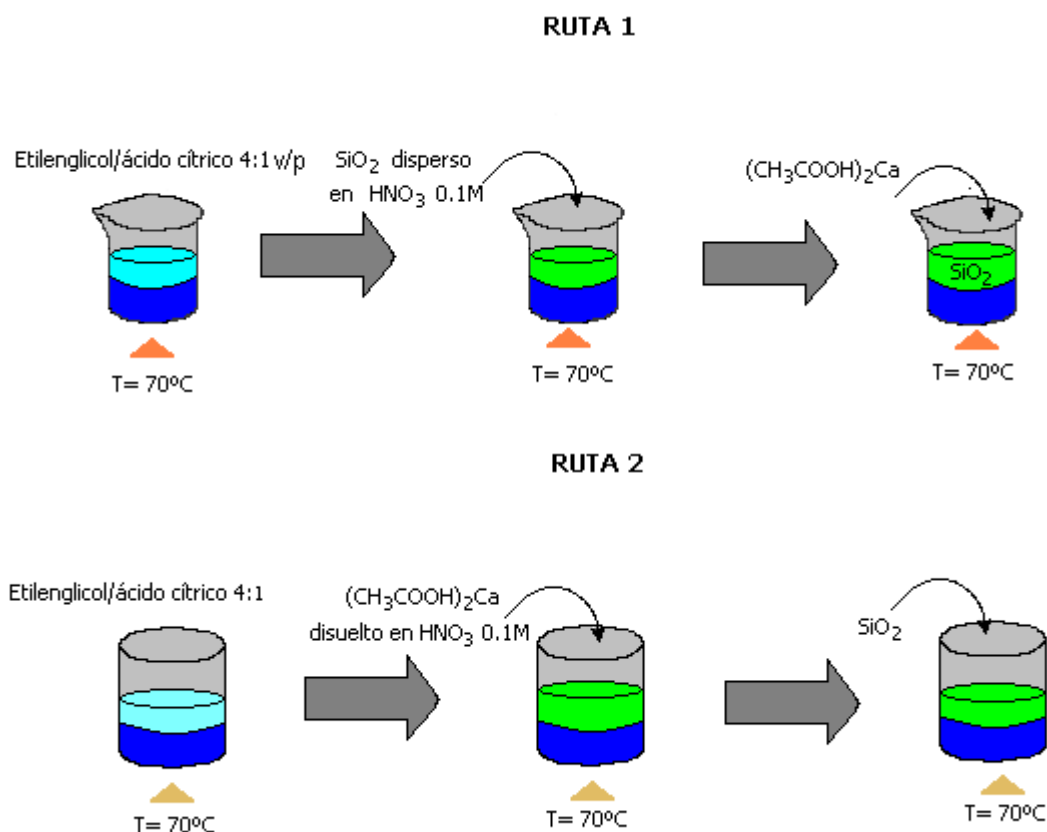


Figura 9. Esquema de las rutas empleadas para la síntesis, por el método de pechini modificado.

En la ruta 1 se adicionó la sílice dispersa, en una solución acidificada de HNO_3 0.1M, a una mezcla de etilenglicol/ácido cítrico 4:1 en continua agitación y en seguida se incorporó el acetato de calcio al sistema. A diferencia de la ruta 1, en la ruta 2 se adicionó primero el acetato disuelto, en una solución acidificada de HNO_3 0.1M, a la mezcla de etilenglicol/ácido cítrico y posteriormente se suministró la sílice. La mezcla de etilenglicol/ácido cítrico se preparó calentando el etilenglicol a una temperatura de 70°C para que el ácido cítrico, que posteriormente se le adiciona, se disuelva completamente en el polialcohol, obteniéndose al final una solución viscosa transparente. La mezcla obtenida de etilenglicol/ácido cítrico y precursores se llevó a temperatura ambiente para adicionarle lentamente NH_4OH y establecer una condición básica en el sistema. Después de la adición de la base, el sistema se calentó a 140°C por varias horas para favorecer la formación de una resina viscosa que posteriormente se dejó enfriar. La resina obtenida se trató térmicamente a una temperatura de 200°C para obtener un polvo gris fino, el cual se sometió a tratamientos térmicos a distintas temperaturas entre 250 - 1000°C para obtener una curva de pérdida de peso del sistema durante el tratamiento térmico.

2.5 Caracterización del sólido obtenido por los métodos de síntesis empleados

Las muestras sólidas, obtenidas a través de los dos métodos de síntesis, se caracterizaron utilizando las siguientes técnicas: Difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), Análisis térmico diferencial (ATD), Termogravimetría (TG) y Microscopia Electrónica de transmisión (MET). La sílice obtenida de la cascarilla de arroz se caracterizó, además, con la técnica de Fluorescencia de rayos X.

2.5.1 Fluorescencia de Rayos X

Esta técnica se basa principalmente en la excitación de una muestra con un haz de rayos X proveniente de un tubo de rayos X o una fuente radioactiva. La muestra absorbe los rayos X produciéndose excitaciones electrónicas que al volver a su estado fundamental, mediante transiciones electrónicas, emiten rayos X de mayor longitud de onda (fluorescencia); estas transiciones implican electrones con alta energía.

Las componentes de los instrumentos de fluorescencia son básicamente una fuente, un dispositivo para seleccionar la longitud de onda a utilizar (monocromador por ejemplo), un soporte para la muestra, un detector de radiación o transductor, un procesador de la señal y un dispositivo de lectura [5]. Este método analítico es ampliamente utilizado para la identificación cualitativa y cuantitativa de muestras. Es un método no destructivo y por lo tanto se utiliza para el análisis de materiales cementantes, magnéticos y electrónicos en industrias como la petroquímica, farmacéutica, agrícola entre otras, sin causar daño a la muestra [4]. La identificación de los picos en los espectros de fluorescencia de rayos X, se realiza utilizando tablas de referencia de líneas de emisión de los elementos.

En el presente trabajo se empleó la técnica de fluorescencia para determinar cuantitativamente la composición de la sílice obtenida por el procedimiento indicado en la figura 7, a partir de la cascarilla de arroz y utilizada como fuente de sílice para la obtención de los silicatos de calcio.

2.5.2 Análisis Térmicos TG/ATD

La termogravimetría es una técnica utilizada para medir el cambio de peso de una muestra en función de la temperatura. Una poca cantidad de muestra es calentada a velocidad constante en el rango de 1 a 20°C.min⁻¹. Inicialmente la muestra tiene un peso constante W_i pero cuando comienza a descomponerse, a una temperatura T_f , adquiere un valor W_f . Bajo estas condiciones de calentamiento, la descomposición tiene lugar usualmente sobre un rango de temperatura de T_i a T_f .

El análisis térmico diferencial (ATD) es una técnica en la cual la temperatura de una muestra se compara con la temperatura de un material inerte, de referencia, mientras se realiza un cambio programado de temperatura. La temperatura de la muestra y la de la referencia es la misma hasta que algún evento térmico ocurra en la primera, tal como la fusión, la descomposición, o el cambio en la estructura del cristal. Los cambios pueden atrasar (cambio endotérmico) o adelantar la temperatura (cambio exotérmico) de la muestra, con respecto a la temperatura de referencia, generando una diferencia de temperatura. Por medio de esta técnica se puede determinar a qué temperatura ocurren los cambios más importantes dentro de la muestra en estudio cuando es sometida a un tratamiento térmico. El análisis térmico se emplea para estudiar reacciones en el estado sólido, descomposiciones térmicas, transiciones de fase y para determinar diagramas de fase [8].

En este trabajo se utilizaron las técnicas de ATD/TG para determinar las distintas reacciones endotérmicas y exotérmicas, que ocurren en las muestras sólidas obtenidas y si ellas involucraban pérdida de peso. Con el fin de obtener una curva de pérdida de peso en función de la temperatura, se realizaron tratamientos térmicos a diferentes temperaturas. Para esto se tomó un gramo de polvo cerámico, se pesó (w_i) y se llevó a una temperatura determinada a una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto. Cuando el programa de calentamiento alcanzó la temperatura final, ésta se mantuvo por espacio de cinco minutos y transcurrido este periodo se inició el enfriamiento del horno a una velocidad de 5 °C por minuto. Con la muestra a temperatura ambiente, ésta se pesó (w_f) y se graficó la diferencia de peso (w_f-w_i) en función de la temperatura a la que se realizó el tratamiento térmico. Las temperaturas utilizadas para este análisis fueron: 250, 500, 800 y 1000°C para el método de precipitación controlada; y de 250, 300, 350, 400, 450, 500, 800 y 1000°C para el método Pechini.

2.5.3 Difracción de rayos X

Los rayos X corresponden a la radiación electromagnética con longitud de onda alrededor de 1 \AA , que se encuentra entre los rayos gamma y los rayos ultravioleta o sea que va desde 10 nm hasta 0.0001 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$); cuanto menor es la longitud de onda de los rayos X mayor es su energía y poder de penetración. Cuando los rayos X atraviesan un cristal, los átomos dispuestos de una manera regular y periódica se comportan como una red de difracción lo que ocasiona la desviación de los rayos dando origen a imágenes regulares. Los registros fotográficos de esta difracción suministran a los científicos una base para deducir muchos datos relativos a la naturaleza del cristal. La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de las fases cristalinas presentes en una muestra.

La difracción tiene como base las interferencias ópticas que ocurren cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. En 1923 Bragg observó que las condiciones para que ocurriera interferencia constructiva de los rayos X se podían deducir considerando lo que sucedía cuando un plano simple reflejaba los rayos X (reflexión especular); cada plano está rotulado con una tripleta de números denominada índices de Miller. Para que haya interferencia constructiva es necesario que las ondas que interfieran tengan la misma frecuencia y estén en fase, lo que lleva a la ley de Bragg [5]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, $\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$ para una fuente de Cu, “d” es el espaciamiento entre planos, θ el ángulo de incidencia de la radiación y “n” el orden de la difracción y normalmente se toma $n = 1$. La difracción de rayos X ha sido un instrumento muy útil para entender la estructura de los sólidos. La red de átomos en un cristal funciona como una serie de barreras y aberturas que difractan los rayos X que lo atraviesan, los rayos X difractados forman un diagrama de interferencia, difractograma, que se puede utilizar para determinar la distancia entre los planos cristalinos [5].

En el presente trabajo se utilizó DRX para determinar las fases cristalinas presentes en las muestras sólidas sintetizadas por los métodos de precipitación controlada y el Pechini modificado, y la evolución de las fases cristalinas al someter los sólidos a diferentes tratamientos térmicos.

2.5.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

El término espectroscopía infrarroja se refiere a la descomposición óptica, en sus diferentes longitudes de ondas, de la radiación infrarroja. Es una técnica muy utilizada para estudiar los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en una muestra. Esta técnica utiliza luz infrarroja, longitud de onda entre 0.78 y 300 μm , para irradiar la muestra y su interacción pone en evidencia los modos vibracionales relacionados con las deformaciones angulares, los estiramientos de los enlaces y sus rotaciones, de parejas o grupos de átomos que son excitados con la absorción de la radiación a una frecuencia apropiada. La frecuencia de la radiación incidente se varía con el fin de obtener un espectro. Este espectro, por lo tanto, es el resultado de las transiciones entre dos niveles de energía vibracional lo que proporciona información sobre la estructura del compuesto; se obtiene un gráfico de la intensidad de radiación absorbida o transmitida por la muestra en función de la frecuencia o número de onda de la radiación incidente. Esta técnica espectroscópica con transformada de Fourier permite obtener espectros con buena resolución en pocos minutos, ya que al tratar los datos con transformada de Fourier se aumenta el cociente señal/ruido [5].

En el presente trabajo se utilizó la técnica de FTIR para estudiar muestras de la ceniza de cascarilla de arroz, así como muestras obtenidas por el método de coprecipitación y por Pechini modificado, con diferentes condiciones de síntesis y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas; el objeto de este estudio fue el de determinar los grupos funcionales presentes en las muestras.

2.5.5 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica permite estudiar la microestructura de láminas o partículas pequeñas, dando además una rápida información de la morfología de los elementos que componen la muestra, Para ello utiliza microscopios que disponen de un cañón que emite electrones, que chocan contra el espécimen, dando lugar a una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones ya que las lentes convencionales de los microscopios ópticos no se pueden utilizar con los electrones. El sistema de vacío es una parte importante del microscopio electrónico ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire. Esto exige que se tenga que realizar un alto vacío en el interior de un microscopio. Dado que los electrones tienen una longitud de onda de 0,5 Å mucho menor que la más corta de la luz visible (4.000 Å), se pueden observar estructuras que tengan

un tamaño menor que la longitud de onda de la luz visible. Hay dos tipos básicos de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (*Transmission Electron Microscope*, TEM) y el microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM). En el TEM se dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea observar, parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada del mismo. [5,8].

En este trabajo se utilizó MET para observar la morfología y el tamaño de las partículas de los polvos cerámicos sintetizados y tratados térmicamente a diferentes temperaturas. La muestra a analizar se disolvió en etanol para posteriormente recogerla en una rejilla recubierta con una membrana para su análisis.

2.6. Referencias bibliográficas

[1] CHAKRAVERTY, A., MISHRA, P. and BANERJEE, H.D. Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica. En : *Journal of Materials Science*. Vol. 23. (1988)., p. 21-24.

[2] TREVIÑO, B. y GOMEZ, I. Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales. En : *Ciencia UNAL*. Vol 5, No. 2. (abr-jun 2002)., p. 190-196.

[3] TAYLOR, H.F. La química de los cementos. España : Urmo de Ediciones, 1978. Vol. I. p. 68-70, 161-63, 167.

[4] HARRIS, D. Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Iberoamericana, 1992. p. 385-394, 418, 436-443

[5] SKOOG, D. and LEARY, J. Análisis Instrumental. México: McGraw-Hill, 1994. p. 297-339, 418-449, 600-01.

[6] LESSING, P. Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors. En : *Ceramic Bulletin*. Vol 68, No.5. (1989)., p. 1002-1007.

[7] KAKIHANA, M et al. Polymerized Complex Route to the Synthesis of Multicomponent Oxides. En : *Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 55. s.f., p. 65-76.

[8] WEST, A.R. Solid State chemistry and its Applications. John Wiley & Sons, 1984. p. 639-47

3.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del SiO₂ obtenido de la cascarilla de arroz

Debido al interés en estudiar la posibilidad de usar la cascarilla de arroz para obtener sílice y emplear esta ceniza inorgánica como precursor de silicio en la síntesis de los silicatos de calcio, se caracterizó la ceniza utilizando fluorescencia de rayos X, para determinar cuantitativamente los elementos presentes en el polvo obtenido después del tratamiento químico y térmico, espectroscopía de infrarrojo (FTIR) para conocer los grupos funcionales presentes y microscopía electrónica de transmisión (MET) para determinar el tamaño y morfología de las partículas.

3.1.1 Caracterización de la Cascarilla de arroz

Aunque en la literatura se encuentra una descripción completa y análisis de la cascarilla de arroz, en este numeral se hará un recuento sobre el tema, para justificar el uso de este producto de naturaleza biológica como fuente de SiO₂. En la figura 10 se observa el aspecto general de la cascarilla de arroz como se aprecia bajo el microscopio óptico [1].



Figura 10. Aspecto general de la cascarilla de arroz.

En la figura 11 se muestra la estructura interna de la misma obtenida por microscopía óptica; la cascarilla no fue sometida a ningún tratamiento químico y/o térmico. En ella se distinguen tres tipos de tejido. El tejido de la superficie interna o endocarpo, región 3 en la figura 11, es un tejido uniestructificado con células delgadas y alargadas. En la parte intermedia o mesocarpo, región 2 en la figura 11, se presenta un tejido biestratificado con células de pared gruesa en la mayor parte del él. Por ultimo, la superficie externa o exocarpo, región 1 en la figura 11, presenta un tejido uniestructificado con proyecciones de sílice que forman crestas epidérmicas [1].

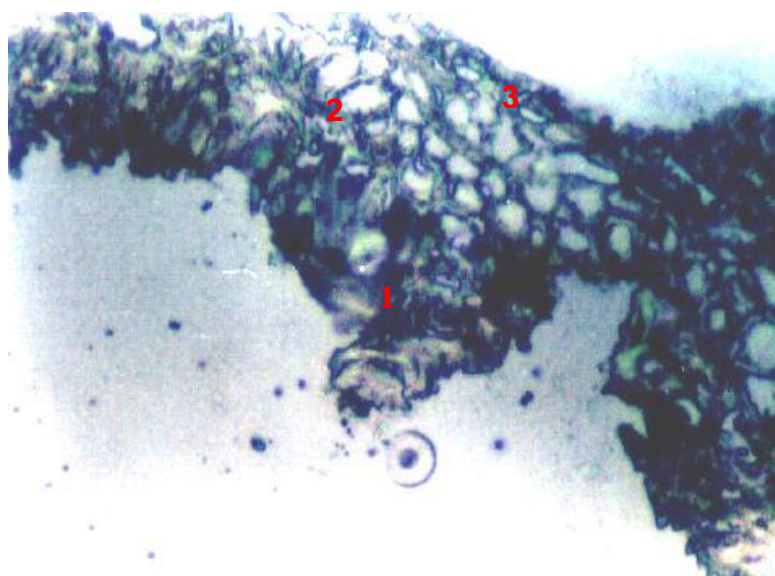


Figura 11. Fotografía tomada, utilizando microscopia óptica, de la estructura de un corte transversal del tejido de una muestra de cascarilla de arroz sin tratamiento químico y/o térmico. El número 1 corresponde al exocarpo; el número 2 al mesocarpo y el 3 al endocarpo. Aumento 20x [1].

En la figura 12 se muestra el espectro de FTIR obtenido para una muestra de cascarilla de arroz sin tratamiento químico ni térmico, destacándose en este dos regiones importantes: una por encima de los 1000 cm^{-1} en la cual se encuentran, principalmente bandas correspondientes a grupos funcionales orgánicos, y otra por debajo de los 1000 cm^{-1} , donde predominan las bandas de los grupos inorgánicos. En la tabla 7 se indica la asignación de bandas realizada con base en las referencias bibliográficas consultadas [2,3]. En la parte inorgánica se destacan tres bandas significativas relacionadas con el SiO_2 , donde la más importante es la que se ubica alrededor de 1089 cm^{-1} y que indica la existencia de tetrámeros de siloxanos cíclicos [3]; la presencia de estos tetrámeros es reiterada por la banda ubicada alrededor de 799 cm^{-1} . Con respecto a la parte orgánica, las bandas que presenta el espectro se deben en general a las vibraciones de la parte aromática y alifática, correspondientes a enlaces hidrógeno-oxígeno, carbono-oxígeno y

carbono-hidrógeno, todas ellas de los compuestos orgánicos que conforman la cascarilla, como por ejemplo carbohidratos de celulosa, hemicelulosa y lignina [4, 6].

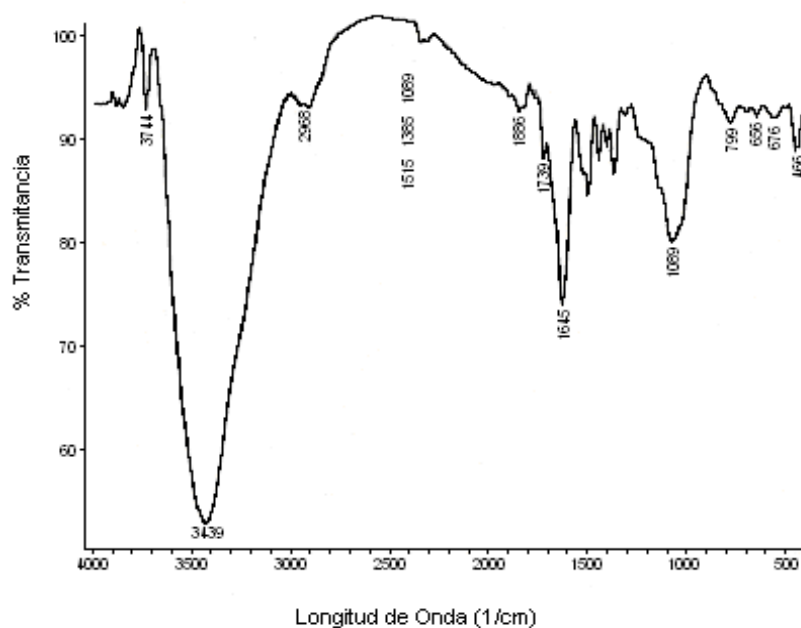


Figura 12. Espectro infrarrojo de la cascarilla de arroz sin ningún tipo de tratamiento químico y/o térmico.

Tabla 7. Bandas de transmisión de los espectros de infrarrojo correspondientes a la cascarilla de arroz sin ningún tratamiento químico ni térmico [1,3, 5].

(cm ⁻¹)	GRUPOS FUNCIONALES
3744	Si-OH, Silanoles
3439	O-H
2968	-
1866	Región de sobretonos , aromáticos
1739	C=O tensión, aldehído
1645	C=C tensión. alifático y aromático
1515	C=C tensión, alifático y aromático
1461	C-H deformación
1424	C-H deformación, aldehídos y aromáticos
1385	C-H deformación en el plano, aldehídos
1337	C-H deformación en el plano, aldehídos
1090	Tetrámeros siloxanos cíclicos
799	Si-C, tracción de compuestos cíclicos
668	C=C, Ar-H deformación fuera del plano
466	Si-O-Si, deformación [4]

Del análisis térmico diferencial (ATD), realizado a una muestra de cascarilla sin ningún tratamiento, figura 13, se observan dos intervalos de temperatura muy importantes en los cuales ocurren procesos relacionados principalmente con la descomposición orgánica de la cascarilla de arroz. El primer pico exotérmico ocurre a los 339°C y el segundo alrededor de los 444°C; estos picos corresponden a reacciones de oxidación de la parte orgánica de la cascarilla y a la conformación del SiO₂ amorfo que se obtiene al finalizar el tratamiento térmico.

3.1.2 Caracterización de la sílice obtenida de la Cascarilla de arroz

En la figura 7, se mostró el esquema del proceso utilizado para obtener SiO₂ de la cascarilla de arroz. Con el fin de determinar la temperatura más adecuada a la que se debe someter la cascarilla para obtener el SiO₂, se utilizó la información del ATD de la figura 13 y se realizó una curva de pérdida de peso tanto para la cascarilla sin tratar químicamente como para la tratada con HCl

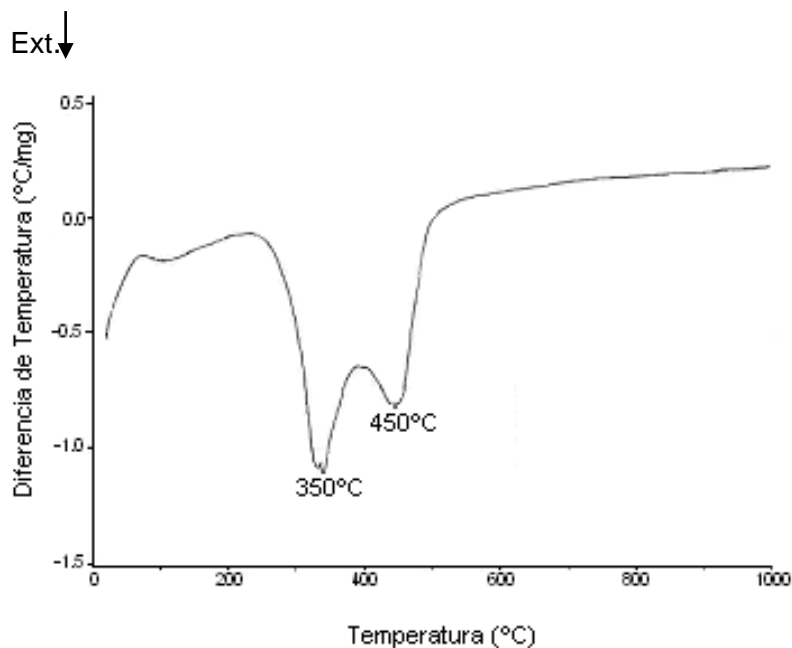


Figura 13. Curva del análisis térmico diferencial, ATD, realizado a una muestra de cascarilla de arroz sin tratamiento químico.

La curva de pérdida de peso, figura 14, muestra un comportamiento similar, para ambos tratamientos, observándose que el peso empieza a ser constante a partir de los 450°C y adquiere un valor de aproximadamente un 20% del peso inicial de la cascarilla, la máxima pérdida de masa ocurre entre los 200 y ~ 500°C donde debe presentarse, principalmente, la oxidación de la parte orgánica de la cascarilla.

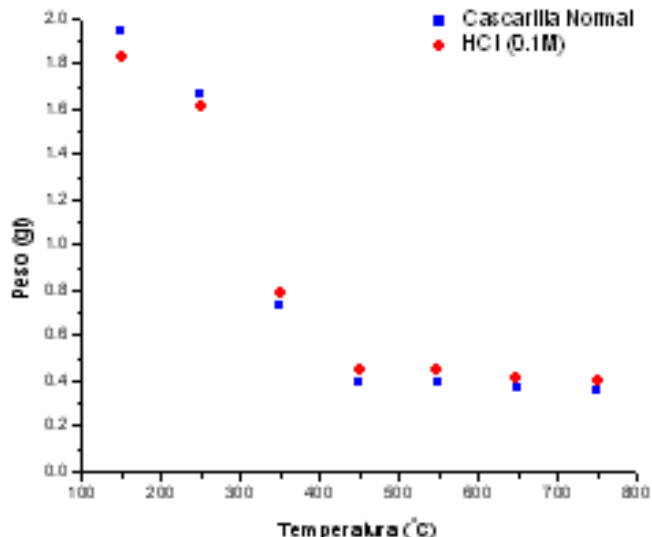


Figura 14. Curva termogravimétrica de pérdida de peso (TG), para una muestra de cascarilla de arroz sin tratamiento químico y otra tratada con una solución 0.1M de HCl durante 4 horas.

La sílice obtenida de la cascarilla de arroz a través de un tratamiento químico y luego térmico, se analizó con varias técnicas de caracterización como fluorescencia de rayos X, FTIR, DRX, y MET con el fin de observar su composición y estructura.

Con el objetivo de determinar la composición química cuantitativa de la ceniza obtenida de la cascarilla de arroz producida en las plantaciones de este grano, en las regiones de Santander de Quilichao y Jamundi (Valle del Cauca), se realizó un análisis de fluorescencia de rayos X; los datos obtenidos de este ensayo se encuentran reportados en la tabla 8. La muestra de cascarilla 1 fue tomada en la región de Jamundi y la 2 en Santander de Quilichao.

La componente principal de las cenizas es SiO_2 y las principales impurezas calcio, potasio, magnesio, manganeso, aluminio, hierro, boro y fósforo [6,7]. El porcentaje de impurezas que presenta la cascarilla de arroz depende de la naturaleza del suelo donde se cultive el arroz, variando de una muestra a otra; para obtener una sílice de alta pureza es necesario eliminar estas impurezas.

Tabla 8. Ensayos Método de fluorescencia de Rayos X

PARÁMETRO (%)	CASCARILLA 1	CASCARILLA 2
SiO ₂	90.13	97.02
Al ₂ O ₃	0.10	0.10
Fe ₂ O ₃	0.16	0.08
CaO	0.28	0.19
MgO	0.08	0.03
Na ₂ O	0.24	0.21
K ₂ O	0.05	0.04
SO ₃	0.05	0.01
Mn ₂ O ₃	0.02	0.02
P ₂ O ₅	0.08	0.25
TiO ₂	0.01	0
P.I.	5.57	2.02
Cal libre	0	0

El espectro FTIR de la ceniza obtenida al tratar química y térmicamente la cascarilla se indica en la figura 15. En él se observa una banda ancha alrededor de 1100 cm⁻¹, característica del enlace (ν_s -Si-O), además de las bandas a 799, 468 y 3462 cm⁻¹ que corresponden a enlaces de silicio-oxígeno o silicio-hidrógeno; en la tabla 9 se indica la asignación de bandas realizada con base al espectro.

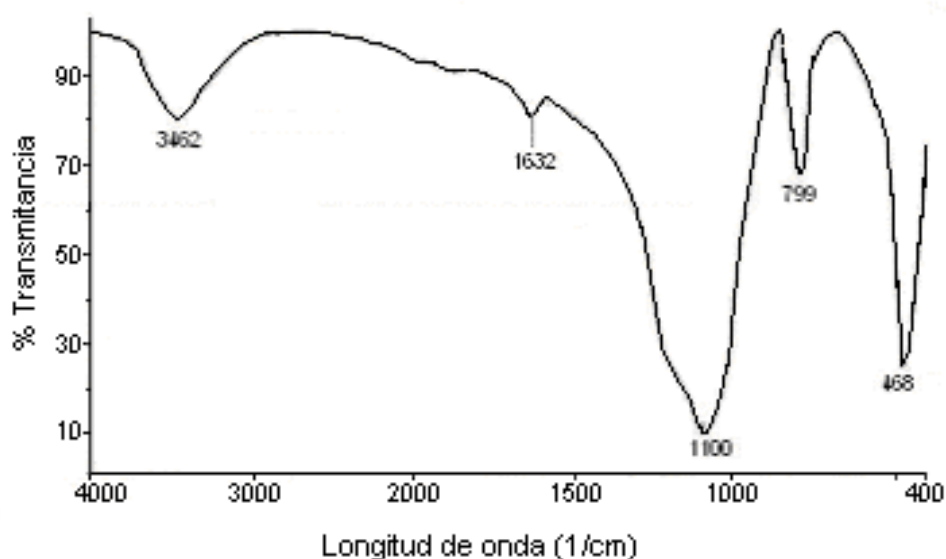


Figura 15. Espectro Infrarrojo del polvo de óxido de silicio obtenido de la cascarilla de arroz.

Tabla 9. Bandas de transmisión de los espectros de infrarrojo correspondientes al óxido de silicio obtenido de la cascarilla de arroz, [3].

λ SiO ₂ (cm ⁻¹)	BANDAS
468	Si – O – Si, Deformación
799	[SiO ₄]
1100	Si – O – Si, tracción simétrica* y asimétrica** (Cadenas lineales)
3462	Si – OH

ν_s : vibración de estiramiento simétrica

ν_{as} : Vibración de estiramiento asimétrica

El difractograma de rayos X de la sílice obtenida de la cascarilla de arroz, figura 16, muestra que la estructura del sólido es amorfa. Por otro lado, observando con MET la muestra en polvo de SiO₂, se ve que las partículas no presentan ningún tipo de morfología definida y que su tamaño es nanométrico, figura 17.

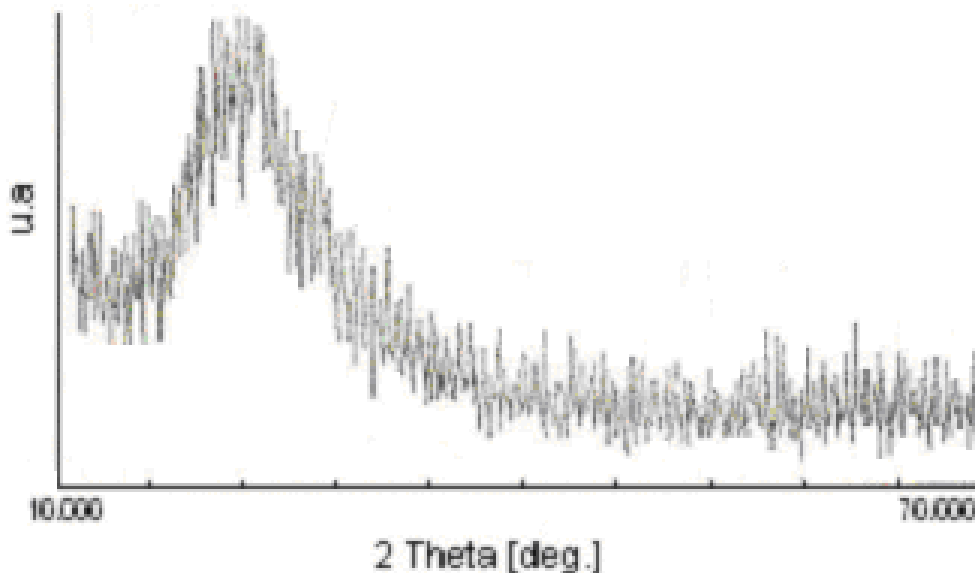


Figura 16. Difractograma de rayos x del oxido de silicio obtenido de la cascarilla de arroz



Figura 17. Fotografía de las partículas de sílice, utilizando un microscopio electrónico de transmisión ($\times 200\text{nm}$).

3.2. Curvas de valoración Potenciométrica –Conductimétrica

Obtenido el precursor de silicio se procedió a la síntesis de los silicatos de calcio utilizando las dos rutas químicas indicadas: coprecipitación y precursor polimérico.

3.2.1 Método de Coprecipitación

Con el objetivo de determinar las diferentes etapas que ocurren durante el proceso de síntesis de los silicatos de calcio, concretamente durante la adición del precipitante, y dado que el valor pH del sistema es una variable muy importante para la definición de las propiedades finales del polvo cerámico, se registraron los cambios de pH y conductividad específica de los sistemas $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$ y $\text{SiO}_2 - \text{HNO}_{3(\text{ac})} - \text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$ durante la adición de NH_4OH o del NaOH . Se realizaron valoraciones potenciométricas y conductimétricas para diferentes concentraciones de $\text{SiO}_2 - \text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$ y con base en ellas se determinó el comportamiento del sistema durante la adición del precipitante, NH_4OH o NaOH , que debe favorecer las reacciones de hidrólisis, policondensación y neutralización del sistema $\text{SiO}_2 - \text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$. Además, estas curvas contienen información sobre los fenómenos fisicoquímicos que ocurren durante el proceso y se pueden utilizar como medio de control para garantizar la reproducibilidad del proceso de síntesis.

Efecto del precipitante

En la figura 18, se muestran las curvas, tanto potenciométricas como conductimétricas, correspondientes al sistema $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ cuya razón es 75:25, cuando se utiliza como precipitante NH_4OH , figura 18(a) o NaOH , figura 18(b). En la figura 18(a) la curva conductimétrica es algo irregular, presentándose en la región I fluctuaciones en los valores de conductividad lo que indica la inestabilidad del sistema en esta zona. En la región II, se presenta una disminución suave de la conductividad, los OH^- se deben adsorber sobre las partículas de sílice para catalizar la disolución del óxido. En la zona III se debe presentar la precipitación del calcio y la saturación del sistema con la base débil. La curva de valoración conductimétrica correspondiente al sistema precipitado con NaOH , figura 18 (b), tiene un comportamiento distinto a la de la figura 18 (a), y se pueden definir 3 regiones aproximadamente lineales en la curva.

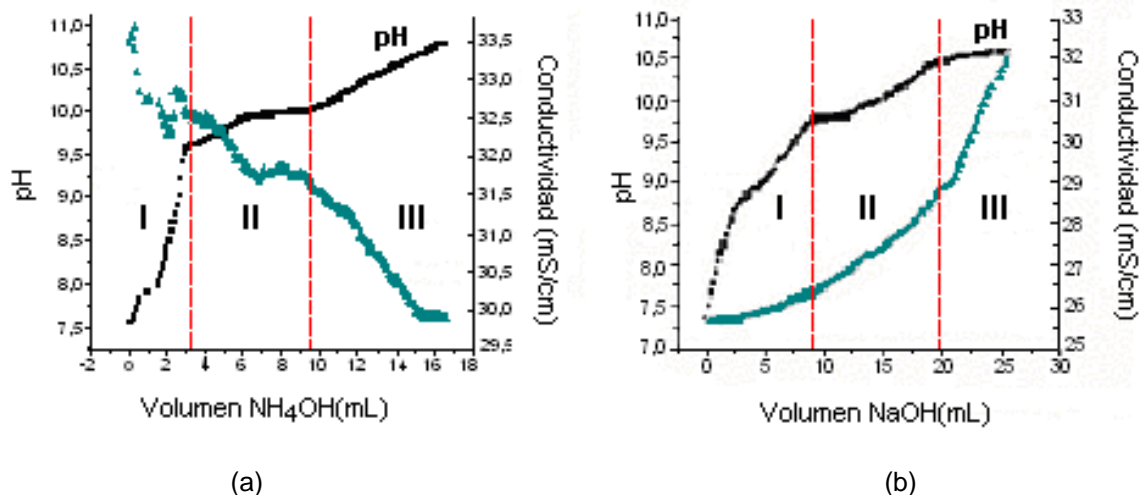


Figura 18. Curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema 75/25 CaO/SiO_2 sin ácido usando como precipitante: (a) NH_4OH y (b) NaOH 0.5M.

La región inicial presenta un leve aumento de la conductividad, comportamiento que contrasta con el suministro de NaOH al sistema lo que ocasionaría el incremento de la concentración de iones OH^- aumentando la conductividad; además se pueden formar pares iónicos CaOH^+ así como la adsorción del OH^- sobre las partículas de SiO_2 . En la región II aumenta más la conductividad, lo que indicaría la presencia de OH^- en la solución. La zona III, se produce la precipitación del calcio, la formación de especies como CaOH^+ en el sistema y la saturación del mismo con la base fuerte.

En la curva de valoración potenciométrica de la figura 18 (a) se observan tres regiones. En la primera región se presenta un aumento progresivo del pH hasta 9.5, aquí podría presentarse la formación de $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, enriqueciéndose el sistema con especies OH^- en solución lo que ocasionaría el aumento del pH. La región II, a partir de un $\text{pH} > 9.5$, se podría dar además de la formación de los pares iónicos CaOH^+ otros complejos de calcio. Finalmente, en la región III, se origina la precipitación del calcio a un $\text{pH} > 10.5$, proceso que se evidenció por la formación de un sedimento en el fondo del recipiente. La curva de valoración potenciométrica para el sistema precipitado con NaOH , figura 18 (b), también presenta tres regiones. En la región I, podría darse la formación de pares iónicos $\equiv\text{SiO}^- \text{Na}^+$, sobre la superficie de las partículas de silicio, quedando iones OH^- en solución, generando el aumento del pH. En la región II, el pH sigue aumentando lentamente, se podría formar, además de especies $\equiv\text{SiO}^- \text{Na}^+$, pares iónicos CaOH^+ , parte de los OH^- provenientes de la base se depositarían sobre la superficie de las partículas de sílice quedando algo de iones OH^- en solución, lo que ocasionaría un aumento del pH; en la región III, ocurriría la precipitación del calcio y la saturación del sistema por adición de una base fuerte.

En las curvas de valoración conductimétrica obtenidas para el sistema CaO/SiO_2 que contienen HNO_3 , figura 19(a), se observan tres regiones bien definidas. En la región I, inicio del proceso, se ve un aumento abrupto de la conductividad con solo 0.2mL de base, ya que tardaría un tiempo en reaccionar hasta que posteriormente se estabiliza la conductividad. En la región II ocurre una disminución de la conductividad posiblemente debida a la neutralización de los iones H^+ del ácido nítrico, por los OH^- provenientes de la base, la conformación del CH_3COOH y la adsorción del OH^- sobre la superficie de la sílice para catalizar su disolución. La región III presenta una saturación del sistema con los OH^- , con la posible formación de especies como CaOH^+ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, que se evidencia experimentalmente por la formación de un sedimento en el fondo del recipiente a un pH cercano a 10; la formación de estas especies disminuye la cantidad de iones OH^- en solución.

En la figura 19 (b), correspondiente al sistema precipitado con NaOH , se presentan tres regiones en la curva de conductividad específica; la región I muestra una disminución de la conductividad generada por el proceso de neutralización de las especies disponibles en solución, como los H^+ provenientes del ácido nítrico por los OH^- provenientes del hidróxido de sodio. En la región II hay un incremento de la conductividad que puede ser debido a la adsorción de iones OH^- sobre la superficie de las partículas de sílice y formación de pares iónicos CaOH^+ que son especies de lenta movilidad, en la región III se representa la saturación del sistema por el exceso de base adicionada. En esta región, el

calcio comienza a precipitar conformándose especies del tipo CaOH^+ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que generan en el fondo del recipiente la formación de un sedimento.

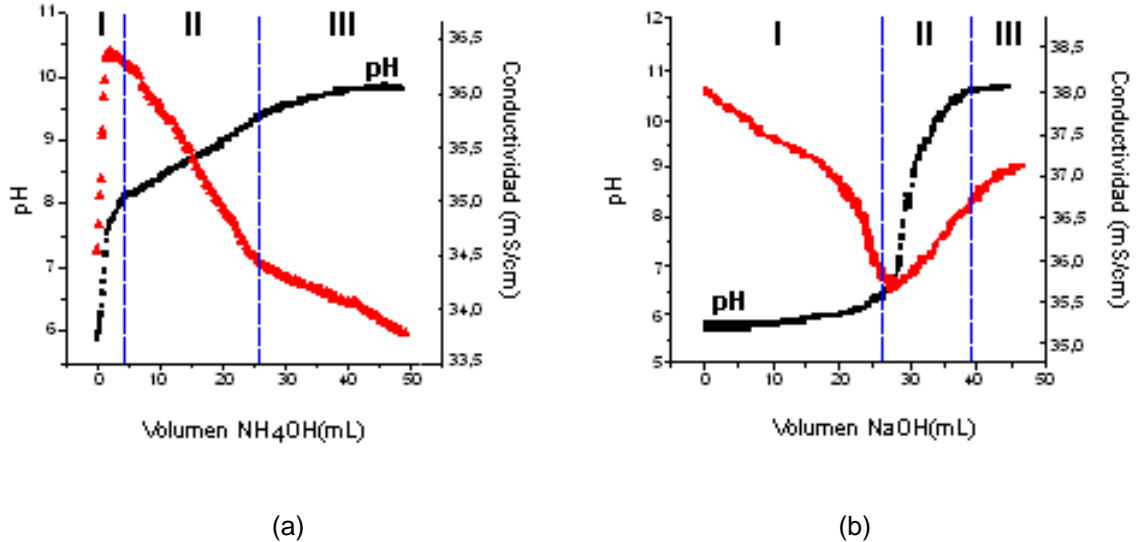


Figura 19. Curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica del sistema 75/25 CaO/SiO_2 con HNO_3 0.1M usando como precipitante: (a) NH_4OH y (b) NaOH 0.5M.

La curva de valoración potenciométrica de la figura 19 (a) presenta inicialmente un cambio abrupto, un aumento del pH de 5.5 a 7.5, con la adición de 0.7mL de hidróxido de amonio. Este incremento se puede deber, principalmente a la conformación del CH_3COOH utilizando los iones H^+ presentes en solución y el CH_3COO^- procedente de la disociación del acetato de calcio. Posteriormente, el pH aumenta lentamente hasta un pH 10, este comportamiento se puede justificar considerando la adsorción del OH^- sobre la superficie de la sílice y la conformación de las especies de calcio, CaOH^+ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ principalmente, y a un pH mayor a 10 el calcio debería precipitar.

En la curva de valoración potenciométrica de la figura 19 (b) se observan tres regiones: en la región I se mantiene el pH prácticamente constante hasta la adición de 20mL lo que indica que ocurren reacciones que consumen gran cantidad de OH^- , reacciones como la neutralización de los OH^- provenientes del NaOH , y la hidrólisis del ion acetato para producir el CH_3COOH . En la zona II se observa un aumento abrupto del pH, lo que indica el consumo de OH^- es mucho menor que en la zona I ya que se ha dado el proceso de neutralización del HNO_3 . Finalmente, en la zona III se presenta una variación muy suave del pH y representa la saturación del sistema con posible precipitación de compuestos de calcio.

Variación de la concentración

Otro parámetro que se estudió en el sistema CaO/SiO₂ fue el efecto de la concentración de los precursores de silicio y acetato de calcio sobre las características del producto final, para lo cual se utilizaron además las relaciones de CaO/SiO₂ 58/42, 65/25 y 75/25, en sistemas que contenían o no ácido nítrico y precipitados con NH₄OH. Se realizaron tanto las curvas potenciométricas como conductimétricas para estas soluciones y los resultados obtenidos se muestran en las figuras 20 y 21.

En la figura 20(a) se observa que las curvas de valoración conductimétricas presentan una tendencia similar a la de la figura 19 (a), inicialmente hay un aumento abrupto en la conductividad, seguida de una disminución rápida y otra más leve, la concentración 65/35 presenta al final cambios en las variaciones de la conductividad lo que representaría la inestabilidad del sistema en esta zona. Además, para estos sistemas, las curvas de valoración potenciométricas obtenidas, figura 20 (b) son similares, a la indicada en la figura 19 (a), independiente de la relación CaO/SiO₂ utilizada, presentando un incremento abrupto en el pH al adicionar una poca cantidad de base.

En la figura 21 (a), el comportamiento de las curvas de valoración conductimétrica es muy parecido al de la curva de la figura 18 (a). Para las relaciones CaO/SiO₂ 65/35 y 58/42 se observan tres regiones: un aumento de la conductividad del sistema en la primera región, una disminución moderada de la conductividad en la segunda, lo que indicaría que se están formando especies dentro de la solución, y finalmente una región III que representa la saturación del sistema con formación de las especies de calcio anteriormente mencionadas. Por otro lado, la curva de conductividad para la relación 75/25, figura 21 (a), presenta tres regiones con pendiente negativa, con un lento decrecimiento, lo que puede indicar que desde un inicio se da la formación de acetato de amonio, pares iónicos CaOH⁺ u otros complejos de calcio en el sistema. No hay que olvidar que este sistema presenta variaciones en la conductividad lo que indicaría un comportamiento inestable del sistema en esta región. Las curvas potenciométricas para estos sistemas también son similares figura 21 (b); el pH inicial tiene un valor mayor a 6.0 y presentan un apreciable incremento de este parámetro al adicionar pequeños volúmenes de NH₄OH.

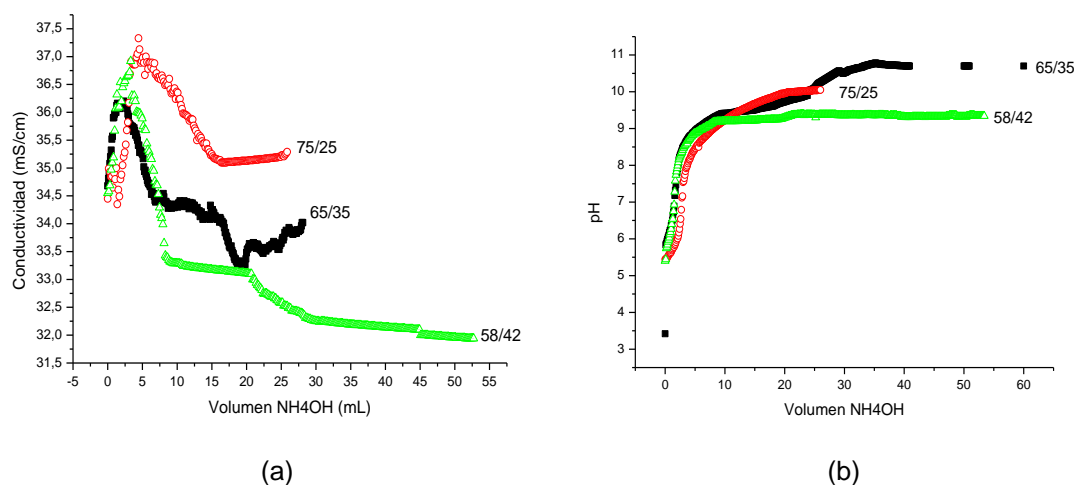


Figura 20. Curvas del sistema CaO/SiO_2 para distintas relaciones de los óxidos, 58/42, 65/35 y 75/25, precipitadas con hidróxido de amonio, utilizando HNO_3 0.1M: (a) curvas conductimétricas y (b) curvas potenciométricas.

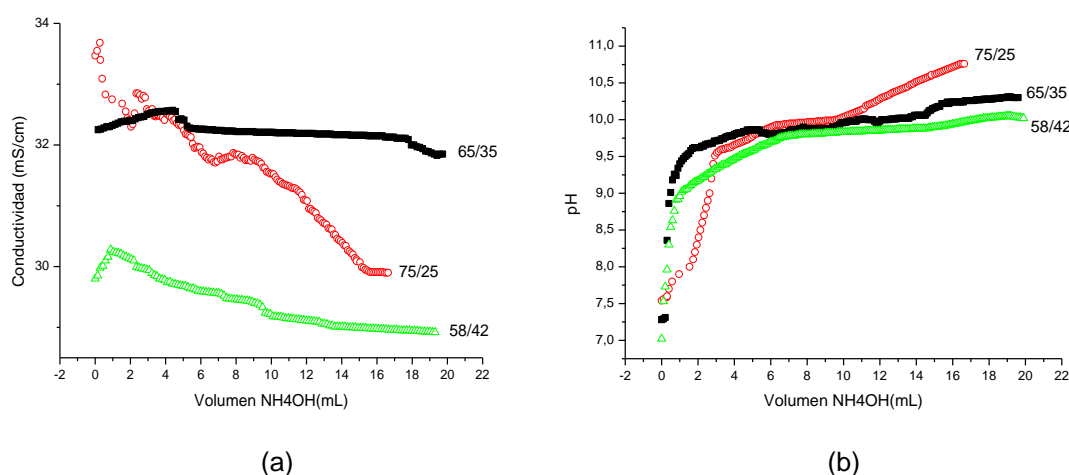


Figura 21. Curvas del sistema CaO/SiO_2 para distintas relaciones de los óxidos 58/42, 65/35 y 75/25, precipitadas con hidróxido de amonio y **sin ácido**; (a) curvas conductimétricas y (b) curvas potenciométricas.

A. Principales reacciones que ocurren en el sistema $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$ durante la adición del NH_4OH

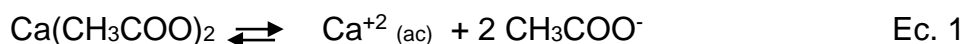
Con base en las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica, la información bibliográfica y las observaciones de lo que sucedió durante la síntesis de los silicatos, se proponen algunas reacciones que permiten justificar fenómenos fisicoquímicos que ocurren en el sistema. Las propuestas realizadas se

corroboraron y verificaron haciendo uso de los resultados del análisis de las muestras sólidas con DRX, ATD, TG y FTIR que posteriormente se indican.

Inicialmente se tiene en el sistema SiO_2 suspendido en agua, o agua con HNO_3 , y acetato de calcio disuelto. Se puede comenzar analizando la disolución de la sílice “amorfa” en el solvente, agua. La sílice amorfa no se solubiliza completamente ya que es poco reactiva [9]. La solubilidad de la sílice amorfa, a valores de pH menores de 8, está en el rango de los 100 a 150ppm a 20°C y esta se incrementa con la temperatura [8]. La disolución del SiO_2 ocurre a través de reacciones de hidratación por medio de las cuales se forma el monómero ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_4$, u otra especie soluble de sílice. Esta reacción requiere de la presencia del ion hidroxilo OH^- como catalizador para favorecer la formación del monómero de sílice, figura 1.

Los OH^- químisorbidos incrementan el número de coordinación del átomo de silicio superficial en más de cuatro, ocasionando que el enlace Si-O en la superficie se debilite y se desprenda un ion silicato, $\text{Si}(\text{OH})_5^-$. De acuerdo con la literatura [8], para valores de $\text{pH} < 3$ la disolución del SiO_2 es muy poca porque la concentración de OH^- es muy baja, al incrementar la cantidad de OH^- presentes en el sistema se aumentaría la disolución de la sílice amorfa, siempre que no se dificulte la salida del $\text{Si}(\text{OH})_5^-$ así como la adsorción del OH^- al aumentar la carga superficial del SiO_2 por el incremento del pH en el sistema. Lo anterior se corrobora experimentalmente ya que al disociarse el H_2O , en iones H^+ y OH^- , los hidroxilos se adsorberán sobre la superficie de las partículas de sílice, quedando los H^+ en solución, lo que ocasiona una disminución en el pH del sistema acuoso; el pH final del sistema que contenía el SiO_2 disperso fue de 4.48 diferente a $\sim \text{pH} 7$ correspondiente al agua destilada, utilizada como solvente.

Al adicionar el acetato de calcio a la dispersión se produjo un aumento del pH hasta alcanzar un valor de 7.48 debido a que el acetato se disuelve completamente dado el carácter iónico que presenta esta sal [10]. Una reacción que ocurre previamente, antes de comenzar el suministro del NH_4OH , es la disociación del acetato de calcio que se puede representar así:

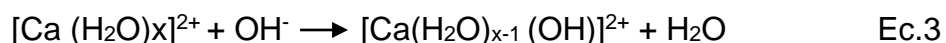


Para obtener la razón de concentraciones 75/25 de CaO/SiO_2 , en una solución de 200mL de agua, se adicionó 42.3 gramos de acetato de calcio lo que llevo a conformar una solución con una concentración de 2.5M. Esta alta concentración

de acetato ocasionó un aumento apreciable del pH debido a la reacción del CH_3COO^- con el agua para formar ácido acético e iones hidroxilo lo que produjo un aumento del pH en el sistema:



Ya durante la adición del precipitante, y dada la gran cantidad de base NH_4OH o NaOH suministrado al sistema, es posible que se forzara la hidrólisis de las especies acuo del calcio que contiene en su esfera de coordinación x moléculas de agua, a través de la siguiente reacción:



Pero dadas las características fisicoquímicas del calcio, carga efectiva baja y gran radio iónico, estas reacciones de hidrólisis del calcio tienen muy baja probabilidad de que ocurran. Lo que reporta la literatura como posible reacción que ocurre durante la hidrólisis del calcio es la siguiente [11]:



Por otro lado, el diagrama de carga formal Z , en función del pH, figura 22, presenta tres regiones correspondientes a especies acuo, hidroxilo e iones oxo. Este diagrama explica de manera cualitativa porque la hidrólisis de cationes con valencias bajas ($z < 4$) producen compuestos acuo, hidroxilo o complejos acuo-hidroxilo dependiendo del pH en el que se encuentren, mientras que cationes con valencias altas ($Z > 5$) dan origen a la formación de complejos oxo o oxo-hidroxilo. De ahí que el calcio en solución con valencia +2, debería presentar en todo el rango de pH el complejo acuo como especie predominante y solo a valores de pH mayores que 10 se podría esperar algún complejo acuo-hidroxilo de calcio, como el que se formaría a través de la reacción de la ecuación 3.

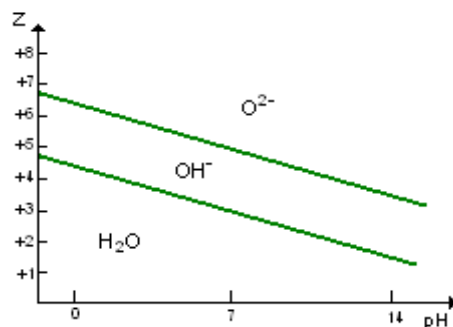
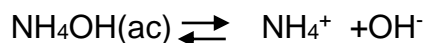


Figura 22. Diagrama de carga formal en función del pH [12]

Las reacciones 1,2 y 4 ocurrirían simultáneamente con la disolución inicial de sílice. Por lo tanto se esperaría que el acetato de calcio disuelto en agua diera origen a especies acuó de calcio $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$, CH_3COO^- y CaOH^+ .

Precipitante NH_4OH

Para considerar el efecto de la adición del hidróxido de amonio al sistema es necesario tener en cuenta que es una base débil que se disocia en amoníaco e iones hidroxilo según la reacción de equilibrio [9]:



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.81 \times 10^{-5} \quad (\text{p}K_b = 4.75) \quad \text{Ec.5}$$

De acuerdo a esta reacción, el NH_4OH que se adicionó al sistema genera en él especies NH_4^+ y OH^- aumentando notablemente el pH, lo cual se ve reflejado en el incremento en las curvas de valoración potenciométrica, generando una saturación del sistema a $\text{pH} > 9$; después de esto el amonio se volatiliza fácilmente debido a que es higroscópico y que existe como líquido solo a temperaturas bajas [10]. Incorporados los iones NH_4^+ y OH^- en el sistema se esperaría que se formaran especies como las que se indican en las reacciones de las ecuaciones 3 y 4, principalmente.

Debido a la existencia de especies $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ en el sistema, es posible que el ion hidroxilo desplace a un grupo acuó de la esfera de coordinación para ingresar como ligante y formar nuevas especies. Sin embargo este proceso es difícil de que ocurra ya que el agua es un ligante mucho más fuerte que el hidroxilo, según la serie espectroquímica de los ligantes reportada en la literatura [10], lo que ocasiona que estas especies hidrolizadas difícilmente estén presentes en el sistema.

Durante la adición de NH_4OH , él se disocia produciendo especies OH^- y NH_4^+ en el sistema a través de la reacción de la ecuación 5. Observando las curvas de valoración potenciométrica de la figura 18 (a), inicialmente presentan una variación abrupta del pH, de 7.5 a 8.0, región donde la sílice presentaría su zona de mínima solubilidad, figura 23, por lo que es relativamente baja la adsorción de los OH^- por parte del SiO_2 quedando muchos hidroxilos en solución. Por otro lado, los iones NH_4^+ provenientes del precipitante pueden reaccionar con el ion acetato existente

en el sistema para formar $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$. Para valores de $\text{pH} > 9$, el sistema se satura y el amonio se volatiliza fácilmente. [10].

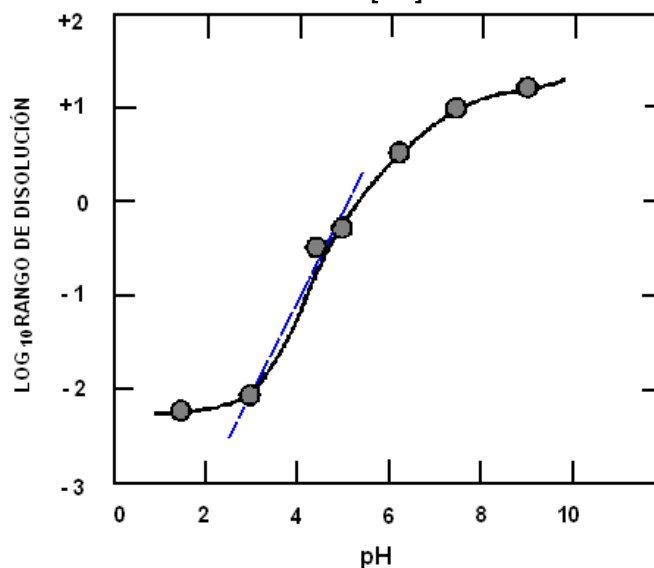
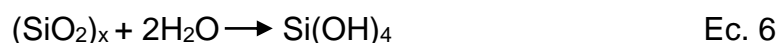
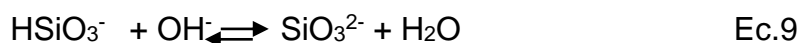
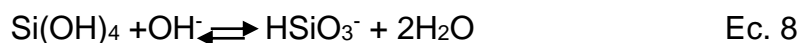


Figura 23. Gráfico de disolución de la sílice amorfa en función del pH. La pendiente punteada entre un pH 3 y 5 es aproximadamente proporcional a la concentración de iones hidroxilo.

A un pH entre 8 y 9.5, todo el OH^- suministrado a través del precipitante estaría en solución, favoreciendo la disolución de la sílice con el desprendimiento de $\text{Si}(\text{OH})_4$; este proceso se incrementaría al alcanzar el sistema un valor de pH entre 9.5 y 10.75 donde la siguiente reacción llegaría a ser muy importante [8]:



Si se considera el producto obtenido en la reacción anterior, es posible que se conformen otros iones silicato a través de las siguientes reacciones [13]:



Lo anterior justificaría la disminución de la conductividad específica que se observa en la figura 18 (a), ya que ocurre un cambio de potadores: del OH^- , muy rápido, por iones silicato que son más lentos. Por lo tanto para altos valores de pH,

las especies de silicio presentes en la solución serían: $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{HSi}_2\text{O}_5^{2-}$ y SiO_3^{2-} . Al tener un sistema de silicio – calcio, como es nuestro caso, debería existir en el sistema además el $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ (ion disilicato) que debería promover la formación de complejos de iones disilicato en los cuales los enlaces Si-O-Ca están involucrados, tal como lo indica la literatura [13].

Precipitante NaOH

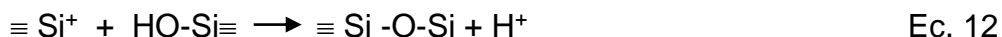
Cuando se utiliza el mismo sistema de silicio-calcio, pero se emplea el NaOH como precipitante, las reacciones que ocurren antes de la adición de la base serían las mismas que se describieron anteriormente, ecuaciones 1 y 2. Al adicionar el precipitante, en este caso hidróxido de sodio, se encontrarían en el sistema especies Na^+ y OH^- ; según lo reportado en la literatura para altas concentraciones de NaOH se favorece la coagulación de las partículas existentes en el sistema [8], pero como la concentración utilizada en el presente trabajo fue de 0.5M de NaOH, este efecto no sería muy evidente salvo que favorezca la coagulación de las partículas de SiO_2 en suspensión.

Observando las curvas de pH en función de volumen de precipitado, tanto para el NH_4OH como para el NaOH figura 18, no se presentan variaciones apreciables en ellas, solo para valores altos de pH donde se observa un menor consumo de OH^- en el sistema precipitado con NaOH. Esto se puede justificar considerando la formación de pares iónicos $\equiv\text{SiO}^-\text{Na}^+$, sobre la superficie de las partículas de sílice, lo que favorecería la estabilización de la superficie [8] y la poca adsorción de OH^- en el sistema precipitado con NaOH.

B. Reacciones que ocurren en el sistema $\text{SiO}_2 - \text{HNO}_3 - \text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$ durante la adición del NH_4OH

Precipitante NH_4OH

Inicialmente se conforma el sistema SiO_2 y HNO_3 0.1M y debido a la presencia de este ácido es de esperar que la solubilidad de la sílice amorfa disminuya tal como se indica en la literatura [13]. Pero dada la baja concentración que se utilizó de este ácido, el efecto no debe ser tan marcado y por esto el comportamiento de este sistema debe ser muy parecido al del sistema $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2$ descrito anteriormente. Según la literatura [13], cuando se disuelve la sílice en ácido en un rango de pH de 1.5-2, se presenta una reacción catalizada por el ácido donde el ion Si^+ se utiliza como especie intermedia:



La reacción entre la sílice y el ácido nítrico se da con la liberación de protones en solución generando una disminución del pH hasta un valor de 1.5.

El acetato que se adiciono al sistema, se disoció según la Ec. 1 y reaccionó con los H^+ existentes en el sistema según la reacción Ec. 2, produciendo ácido acético. Esto se justifica utilizando la metodología de reactivo límite donde el ácido nítrico cumpliría esta función dado que su concentración (0.1M) es menor que la del acetato de calcio (0.54M); realizando los cálculos se obtiene que, después de adicionar el acetato, la concentración de ácido en el sistema es de 0.02M; el valor final del pH se incremento hasta un valor de 5.48 menor que el de pH 7.8 que se obtuvo para el sistema sin ácido. Por lo tanto, el pH inicial del sistema antes de adicionar el precipitante es determinado por la cantidad de acetato presente en el sistema.

Al adicionar el hidróxido de amonio al sistema, los iones H^+ existentes en solución neutralizan los OH^- provenientes de la base, además se requiere poca cantidad de OH^- para neutralizar el 0.02M de ácido y formar especies como NH_4NO_3 , el cual se volatiliza a temperaturas moderadas [9], como las utilizadas en el presente trabajo, en un rango de 60 a 70°C, condición que seguramente permitió el desarrollo de la siguiente reacción:



Esta temperatura de trabajo favorece que el nitrato de amonio se disocie completamente formando amoniaco y ácido nítrico que se volatilizan. En esta primera región de la curva potenciometrica, figura 19 (a) no se consume mucho OH^- , quedando gran parte de este ligando en solución originando un incremento abrupto del pH, comportamiento que se observa en la curva; lo anterior también permite justificar el incremento inicial de la curva de conductividad especifica (figuras 19 (a) y 20 (a)).

La disolución de la sílice a un pH > 8, a una temperatura entre 60 y 70°C a la cual se trabajó, debe aumentar tal como lo indica la figura 24. Los iones OH⁻ son depositados sobre la superficie de las partículas de sílice, incrementando o catalizando su disolución, y por otro lado el tamaño de partícula también influye sobre este proceso ya que se sabe que partículas mas pequeñas se disuelven más fácilmente que las grandes, (el tamaño de partícula que presenta el SiO₂ utilizado en este trabajo es nanométrico como lo indica la figura 17).

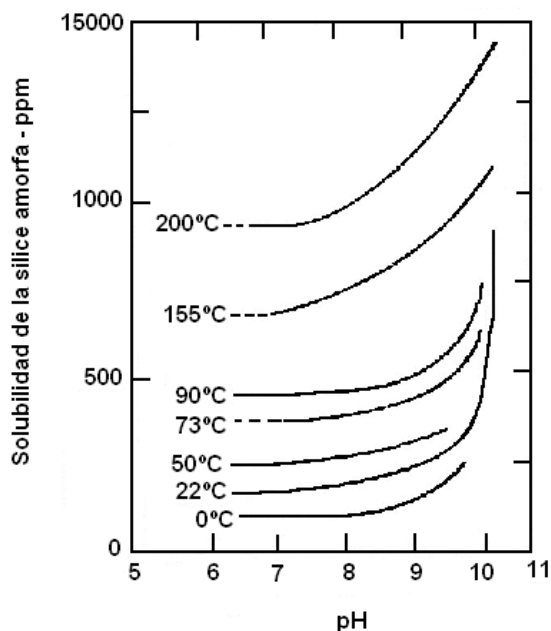


Figura 24. Solubilidad de la sílice amorfa en función del pH a diferentes temperaturas [8].

Por lo anterior se favorecerían las reacciones que se indican en las ecuaciones 7 al 10. Estas reacciones permiten justificar el alto consumo de OH⁻ indicado en la curva de valoración.

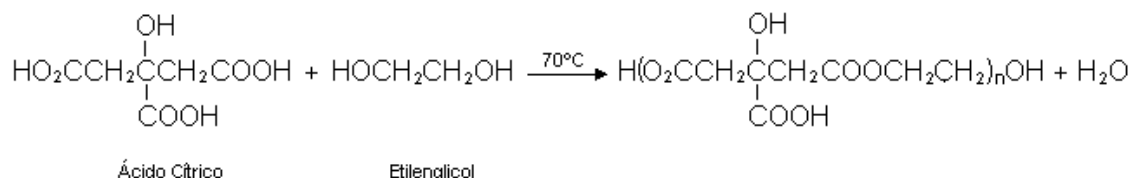
Precipitante NaOH

Cuando se utiliza el mismo sistema SiO₂ - NHO₃ - Ca(OCOCH₃)₂, pero empleando NaOH como precipitante, se tienen en la suspensión, además de las especies anteriormente descritas, iones Na⁺ y OH⁻. En un pH entre 5.5 y 6.0 se podrían formar especies de NaCH₃COO y el OH⁻ se adsorbería sobre la superficie de las partículas de sílice ocasionando una disminución en la concentración de los iones hidroxilo en solución y el desprendimiento de iones silicato, tal como se indica en el esquema de la figura 1.

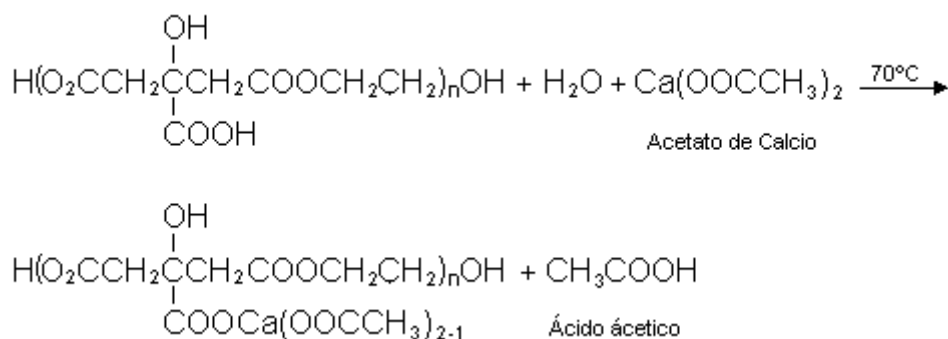
Para valores de pH mayores a 6 se presentaría algo muy similar a lo que se indicó para el sistema $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{OCOCH}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH}$. Observando las curvas de la figura 20 (b), inicialmente se presenta un incremento abrupto del pH, poco consumo de OH^- quedando este en solución; para el intervalo de pH de esta primera región la disolución del SiO_2 es muy baja (figura 24). Finalmente, a un $\text{pH} > 10$, el sistema se satura y las especies de calcio $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_x]^{2+}$ y CaOH^+ dan origen a especies polinucleares, favoreciéndose la precipitación del calcio, y además en este rango de pH, la disolución del SiO_2 generaría los complejos de silicio $\text{Si}(\text{OH})_5^-$, HSiO_3^- , SiO_3^{2-} y $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ (ver las reacciones que se indican en las ecuaciones 7 a 10).

3.2.2 Método Pechini Modificado

Las muestras obtenidas por este método se sintetizaron utilizando tanto la ruta 1 como la ruta 2, descritas en el numeral 2.4 del capítulo 2 del procedimiento experimental. En la primera etapa de síntesis, mezcla del etilenglicol – ácido cítrico y precursores ocurren las reacciones de esterificación y la formación de un quelato metálico [14,15]. En el presente estudio este metal es el calcio y la ecuación siguiente representa la esterificación del ácido cítrico y el etilenglicol:



Ec.15



Ec.16

Aunque la quelación del acetato de calcio por el polímero puede ocurrir a través de las anteriores reacciones, en la práctica no se ha podido determinar si estas ocurren simultáneamente o en secuencia [14]. Después de mezclar el etilenglicol y el ácido cítrico, a 70°C , adicionar el NH_4OH y calentar el sistema a 140°C ,

comenzó a incrementar su viscosidad indicando el avance de las reacciones de poliesterificación dando como resultado un sólido polimérico, “resina” [15]; los cationes deberían estar uniformemente distribuidos sobre toda la estructura polimérica evitándose así una segregación de fases. La resina viscosa obtenida se precalcinó a una temperatura $< 300^{\circ}\text{C}$ para eliminar totalmente el agua y favorecer la formación de compuestos oxi-carbonosos de silicio y calcio. Con el fin de eliminar la parte orgánica del sistema, y transformar los compuestos de Si-Ca existentes en silicatos de calcio, se trató térmicamente el sistema a una temperatura mayor a los 500°C ; la cual podría dar lugar a que el calcio difundiera al interior de las partículas de sílice amorfa, favoreciendo las reacciones químicas entre la sílice y el calcio para formar estos compuestos.

3.3 Caracterización de los polvos cerámicos obtenidos

Los polvos cerámicos obtenidos por los métodos de coprecipitación y Pechini modificado, se caracterizaron utilizando técnicas como ATD/TG, DRX, FTIR y MET

Para facilitar la identificación de las muestras, se utilizará en el presente trabajo la siguiente nomenclatura:

LXNT

donde **L**: indica el precipitante utilizado

A: hidróxido de amonio NH_4OH

B: hidróxido de sodio NaOH

X: indica la relación de la concentración de los óxidos de calcio y silicio

1: 58/42 de CaO/SiO_2

2: 70/30 de CaO/SiO_2

3: 75/25 de CaO/SiO_2

4: 65/35 de CaO/SiO_2

N: Indica si la muestra se obtuvo de una solución con ácido (**C**) o sin ácido (**S**)

T: indica la temperatura a la que se trató el polvo cerámico al que se le realizó la caracterización.

3.3.1 Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimetría (TG)

a) Método de precipitación

Con el fin de determinar el efecto de los tratamientos térmicos sobre las muestras sólidas del sistema CaO-SiO₂ sin y con HNO₃, con composiciones 58/42 y 75/25 y utilizando como precipitante el NH₄OH, se realizaron ensayos de ATD y de TG (figura 25).

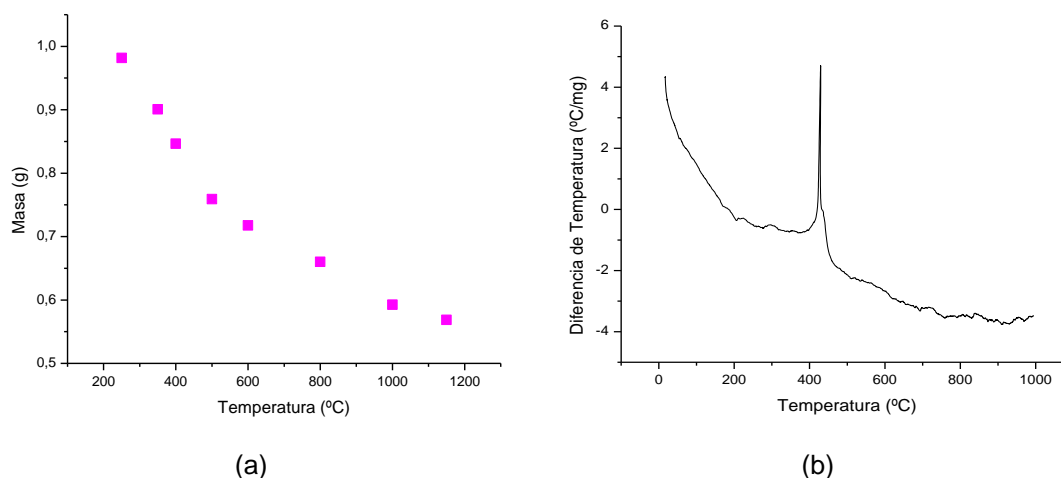


Figura 25. Análisis térmico de la muestra A1S: (a) curva de TG y (b) curva de ATD

En la curva de TG para la muestra A1S, figura 25 (a), se observa que en todo el intervalo de duración del programa de calentamiento la muestra pierde peso; la mayor pérdida de peso ocurre entre 200 y 500°C, a partir de allí la pérdida de peso ocurre a una velocidad menor.

En la curva de ATD, figura 25 (b), el pico exotérmico a 429°C representaría la descomposición del Ca(CH₃COO)₂ que existe aún en la muestra secada a 60°C, como lo justifican los resultados de DRX que se enunciarán más adelante. Muy cerca de este pico exotérmico, a continuación del mismo, hay un pequeño hombro que puede contener información de las transformaciones de fase que ocurren en la muestra A1S tal como se indicará más adelante al estudiar las transformaciones de fase que experimenta esta muestra, figura 40.

En la curva de TG de la muestra A1C, figura 26(a), se observa una gran pérdida de peso entre 250 y 500°C; por encima de esta temperatura la muestra continúa perdiendo peso, pero a una menor velocidad, tal que a partir de los 800°C el peso de la muestra es aproximadamente constante.

La curva de ATD, correspondiente a la muestra A1C, figura 26 (b), presenta un pico exotérmico, muy bien definido, a 438°C pero ya no se observa el hombro que aparecía en el ATD de la muestra A1S. Este pico daría información tanto de la descomposición del acetato, que aún existe en la muestra secada a 60°C, así como de las transformaciones de fase que presenta la muestra A1C durante su calentamiento. Aproximadamente a 670°C se observa una pequeña variación de la pendiente en la línea de base que puede representar una transformación de fase que experimenta la muestra. Según la literatura [17], al precalentar una muestra que contenga β -C₂S, la curva ATD debería presentar un pequeño pico endotérmico alrededor de 700°C que representaría la transformación de fase $\beta \rightarrow \alpha'$ -C₂S.

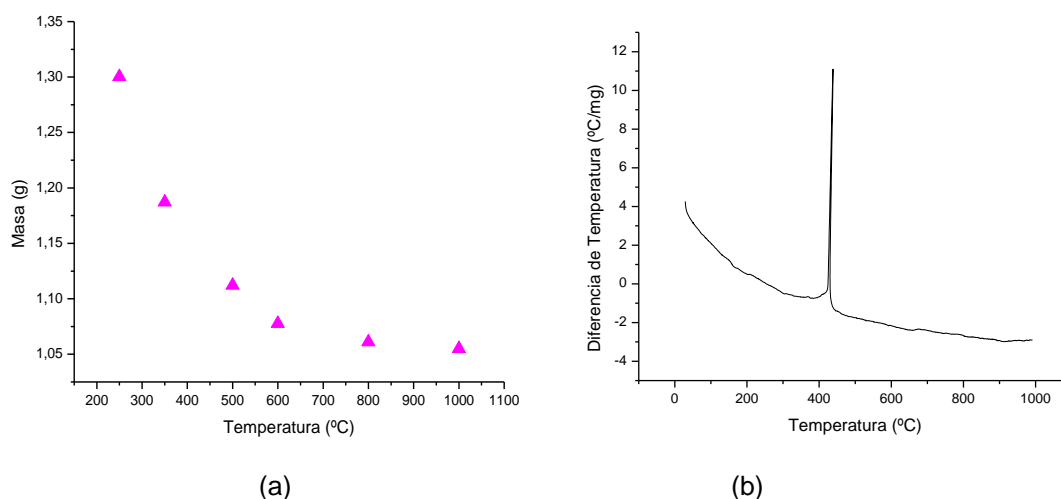


Figura 26. Análisis térmico de la muestra A1C: (a) curva de TG y (b) curva de ATD

En las curvas de TG de la muestra A3S, figura 27, se observa una pérdida continua de peso desde los 250 hasta 1000°C. De igual forma, la curva de ATD para esta muestra presenta un pico exotérmico a 443°C, similar al de la muestra A1C, figura 26 (b), el cual debe representar la descomposición del acetato de calcio presente en la muestra. Además se evidencia la variación de pendiente de la línea base a 670°C.

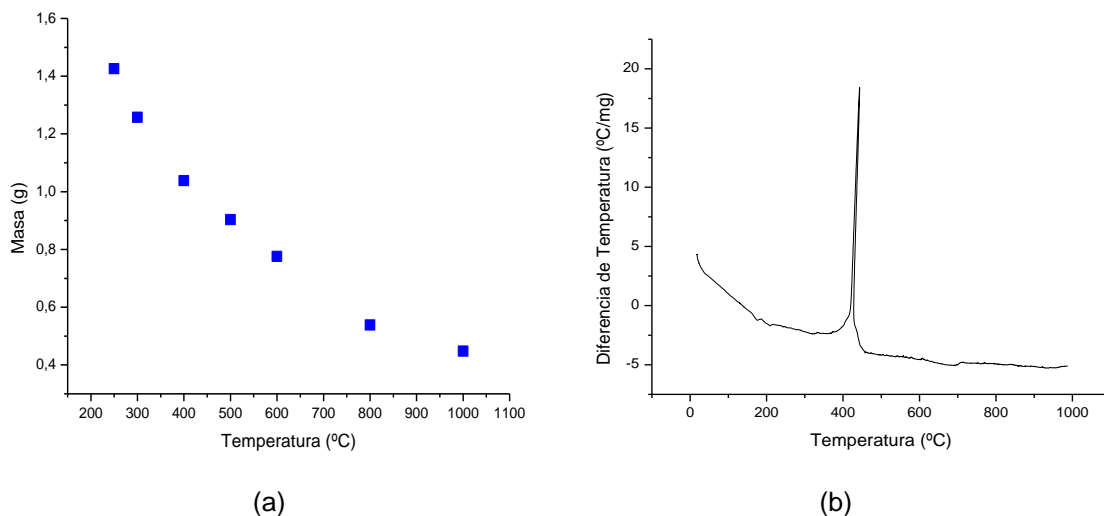


Figura 27. Análisis Térmico de la muestra A3S: (a) curva de TG y (b) curva de ATD

Para el sólido obtenido de un sistema similar al anterior, pero con ácido (muestra A3C), se observa en la curva de TG que la muestra experimenta la mayor pérdida de peso entre 250 y 350°C y posteriormente, entre 450 a 1000°C, la velocidad de la pérdida de peso es más lenta, figura 28.

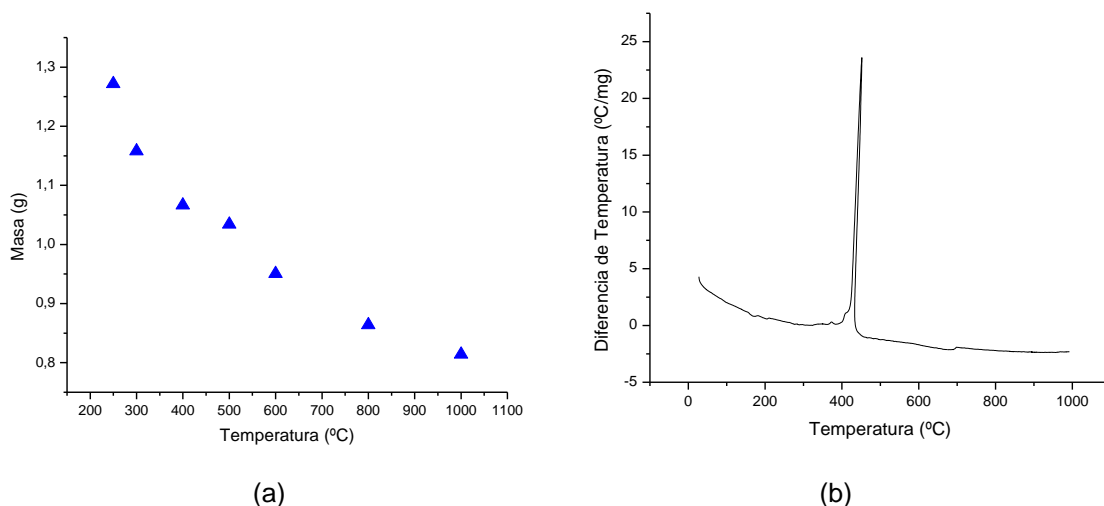


Figura 28 Análisis Térmico de la muestra A3C: (a) curva de TG; (b) curva de ATD

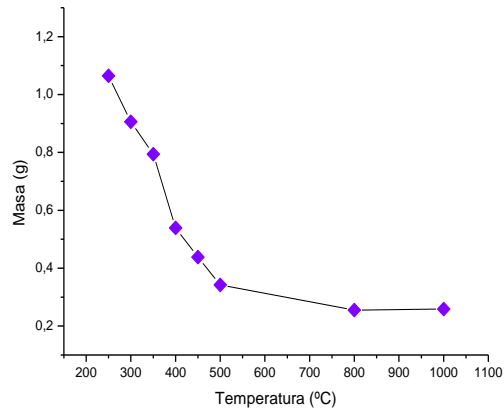
La curva de ATD correspondiente a la muestra A3C, figura 28 (b), es similar a las curvas correspondientes a las muestras A1C y A3S. Se observa un pico exotérmico bien definido a 451°C que debe representar, principalmente, la descomposición del acetato, así como un pequeño hombro a aproximadamente 440°C que puede tener información sobre una transformación de fase y a 700°C el

cambio de pendiente de la línea de base que puede indicar otra transformación de fase.

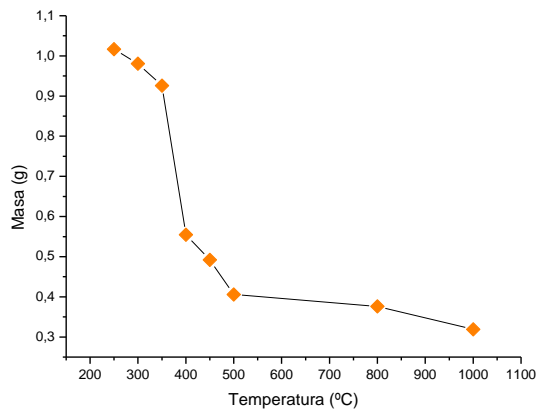
b) Método Pechini modificado

El análisis termogravimétrico se utilizó para caracterizar también las muestras obtenidas por este método, utilizando tanto la síntesis por la ruta 1 como por la ruta 2. El fin de aplicar esta técnica a estas muestras fue el de determinar a qué valores de temperatura ocurrían los cambios más importantes de descomposición de las muestras analizadas.

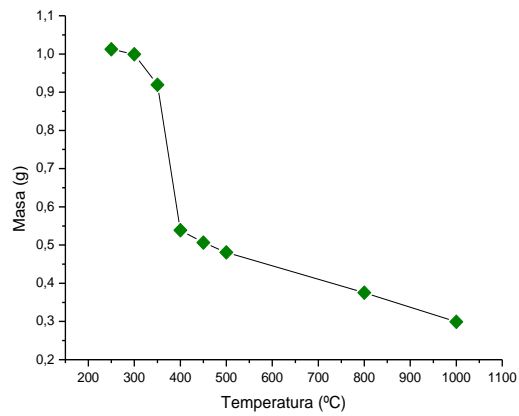
En la figura 29 se observan los TG obtenidos para diferentes relaciones de CaO/SiO₂ utilizando la ruta 1 para la síntesis de los silicatos. Se puede observar claramente que las muestras presentan una gran pérdida de peso por encima de 350°C y hasta ~ 500°C. Para las muestras obtenidas por la ruta 2, figura 30, los TG son muy similares presentando una mayor pérdida de peso entre 250 y 500°C, para la muestra con una composición de CaO/SiO₂ de 75/25, y entre 300 y 450°C para las muestras 65/35 y 58/42



(a)

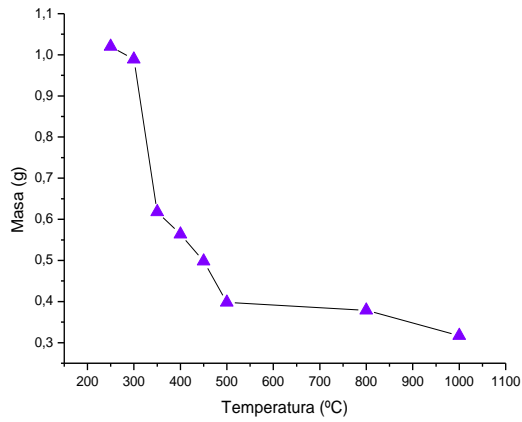


(b)

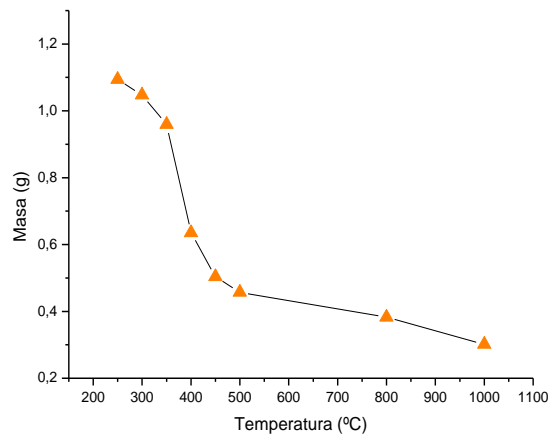


(c)

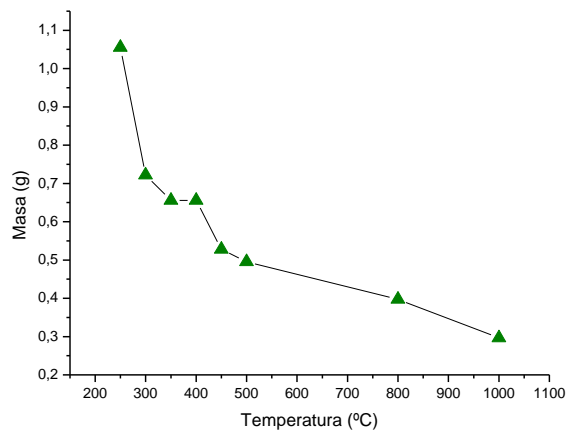
Figura 29 Curvas de Termogravimetría (TG), para muestras con distintas relaciones de CaO/SiO₂, sintetizadas utilizando la ruta 1: a) 58/42, b) 65/35 y c) 75/25.



(a)



(b)



(c)

Figura 30. Curvas de Termogravimetría (TG), para muestras con distintas relaciones CaO/SiO₂, sintetizadas utilizando la ruta 2: a) 58/42, b) 65/35 y c) 75/25.

3.3.2 Fases Cristalinas presentes en los sólidos

A) Método de precipitación

Como se mencionó en capítulos previos, esta técnica se utilizó para caracterizar los polvos cerámicos obtenidos, tanto por el método de coprecipitación como por el método pechini tratadas a diferentes temperaturas, para determinar las fases cristalinas presentes y su evolución. La identificación de los picos presentes en los difractogramas, se realizó utilizando una base de datos que contiene los difractogramas patrones de una gran cantidad de materiales sólidos (cartas). Esta base permitió determinar las fases cristalinas presentes en las muestras obtenidas por los dos métodos de síntesis empleados, se asignó a cada difractograma analizado, la carta patrón (PDF) correspondiente a la fase cristalina identificada.

Efecto del precipitante

En la figura 31 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas al secar a 60°C la suspensión coloidal del sistema $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$, en una relación 70/30 de CaO/SiO_2 (muestra A2S60), y de tratarlo térmicamente a 1100°C durante una hora (muestra A2S1100). El difractograma correspondiente a la muestra A2S60, figura 31 (a), indica que el sólido es amorfo y la forma del mismo coincide con el del SiO_2 obtenido de la cascarilla de arroz [1]. Al tratar el sólido a 1100°C, figura 31 (b), su difractograma muestra la presencia de Ca_2SiO_4 (ortorrómbico) y Ca_3SiO_5 (rombohedral y monoclinico), fases cristalinas de la familia de las que presentan propiedades cementantes; en la tabla 10 se indican las fases identificadas en los difractogramas de la figura 31.

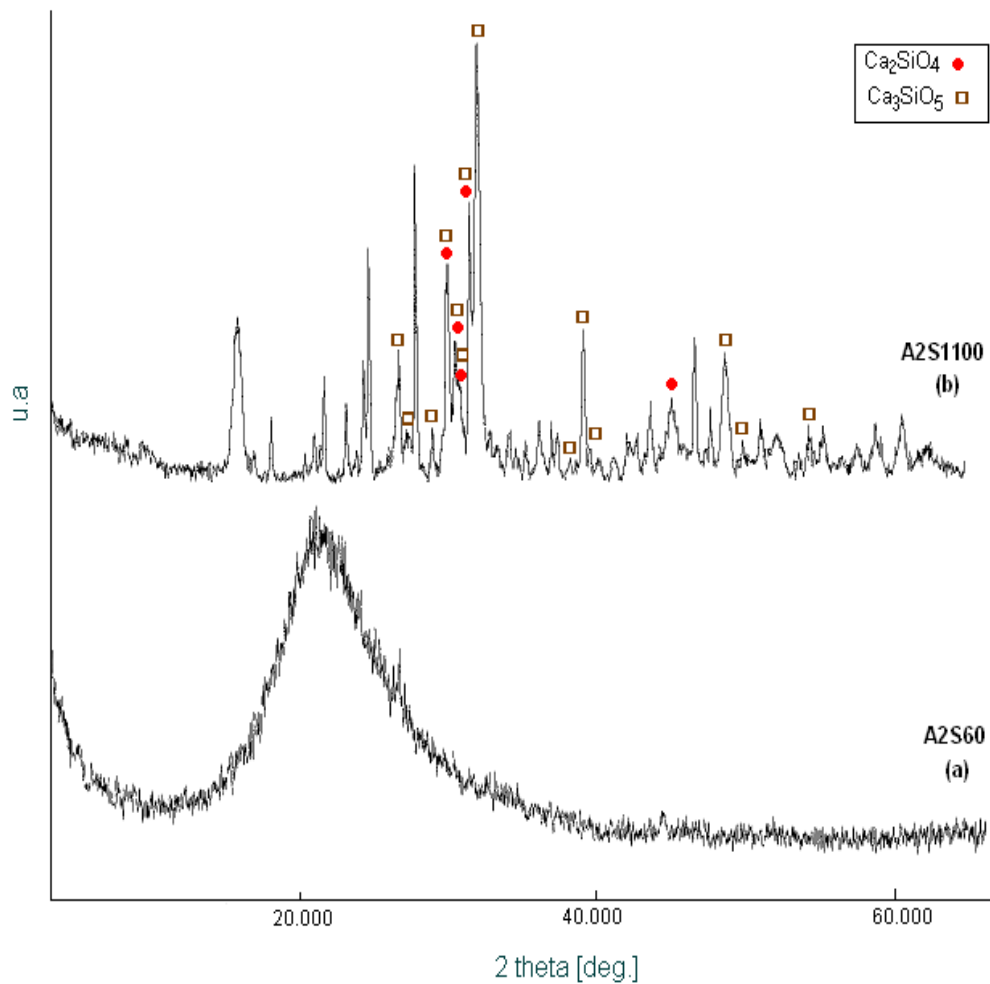


Figura 31. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$, con una relación 70/30 de CaO/SiO_2 , secada a 60°C (A2S60) (a) y tratada térmicamente a 1100°C (A2S1100) (b).

En la muestra A2S, la fase amorfa que se tiene a los 60°C se transforma, a través del tratamiento térmico a 1100°C durante 1 hora, en α' - C_2S (fase que predomina por encima de los 600°C y que es el resultado de la transformación $\beta \rightarrow \alpha'$ al calentar la muestra[17]) y en las fases monoclinica y romboédrica del C_3S que son estables a temperaturas mayores de 1000°C [18]; considerando estos resultados se puede concluir que en la muestra A2S1100 se han estabilizado fases de alta temperatura, tanto del C_2S y el C_3S , y no existen las que deberían predominar a temperatura ambiente, la γ - C_2S y la fase triclinica del C_3S .

Tabla 10. Principales fases cristalinas presentes en las muestras sólidas obtenidas del sistema 70/30 de CaO/SiO₂ sin ácido, secada a 60°C y luego tratada a 1100°C, precipitadas con NH₄OH y NaOH

TEMPERATURA MUESTRA	60°C	1100°C
A2S	Amorfa	Ca ₂ SiO ₄ -Ortorrónica (PDF 330333) Ca ₃ SiO ₅ - Romboédrica (PDF 160906), Monoclínica (PDF 420551)
B2S	Ca ₂ SiO ₄ (SEC)- (PDF 310302), hexagonal (PDF 231045) CaSiO ₃ (SEC) (PDF 450156) Ca ₈ Si ₅ O ₁₈ ortorrónica (PDF 290368) Acetato de calcio hidratado (PDF 390529-190200)	CaSiO ₃ (SEC) (PDF 460044), monoclínico (PDF 270088) Ca ₂ SiO ₄ ortorrónica (PDF 200237-360642) Ca ₃ SiO ₅ rombohedral -(PDF 160406)

SEC: estructura cristlina sin identificar.

Cuando se utilizó NaOH como precipitante, en el sistema de sílice y acetato de calcio con una relación 70/30 de CaO/SiO₂, ya desde el secado a 60°C (muestra *B2S60*, figura 32 (a)) se obtienen fases cristalinas de silicatos de calcio: CaSiO₃ sin estructura definida, Ca₂SiO₄ (hexagonal y otra con estructura cristalina sin identificar) y Ca₈Si₅O₁₈ (ortorrónica), además de acetato de calcio hidratado. Al tratar térmicamente la muestra a 1100°C (muestra *B2S1100*, figura 32 (b)), las fases mencionadas anteriormente se transforman y se obtienen las siguientes: CaSiO₃ (monoclínica y con estructura cristalina sin identificar), Ca₂SiO₄ (ortorrónica) y Ca₃SiO₅ (romboédrica); en la tabla 10 se indican las fases presentes en las muestras *B2S60* y *B2S1100*.

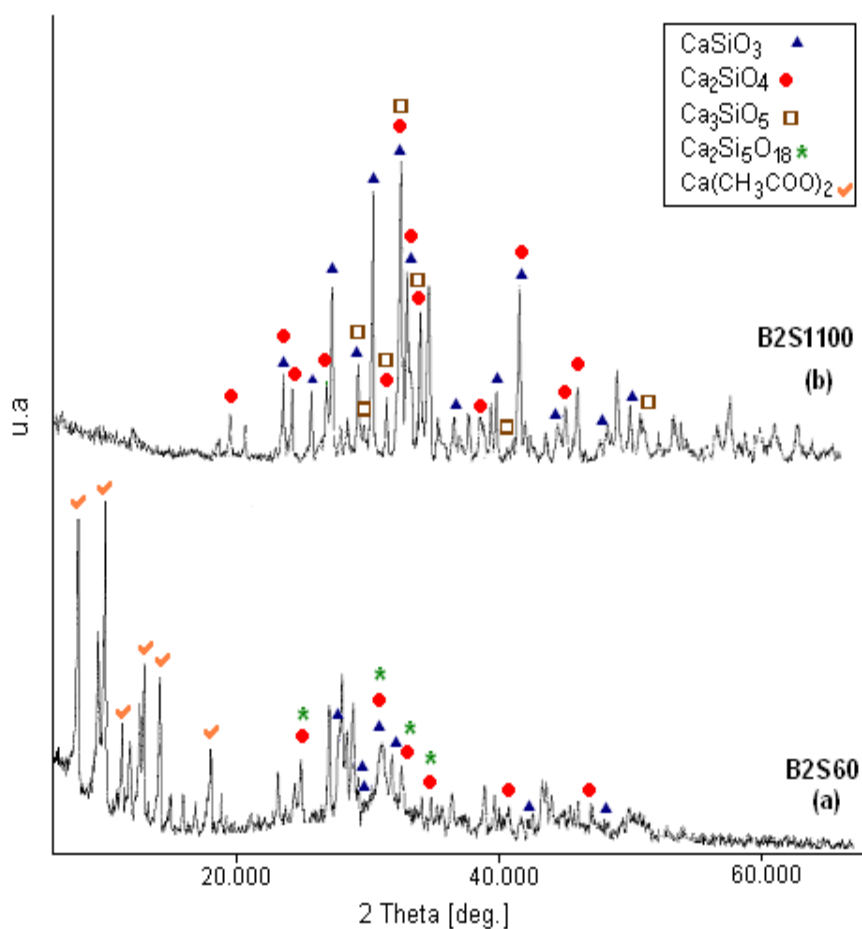


Figura 32. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O-NaOH}$, con una relación 70/30 de CaO/SiO_2 , secada a 60°C (B2S60) (a) y tratada térmicamente a 1100°C (B2S1100) (b).

En resumen, la muestra *B2S* presenta a temperatura ambiente, después de secar a 60°C la suspensión, CS y la fase estable del C₂S para esta condición (la fase $\gamma\text{-C}_2\text{S}$), el $\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$ y acetato de calcio hidratado. Si esta muestra se trata a 1100°C , durante 1 hora, se obtiene para-wollastonita ($\beta'\text{-CS}$ que es una fase de baja temperatura), $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ (estable por encima de los 600°C) y la fase romboédrica del C₃S (estable a $T > 1000^\circ\text{C}$); por lo tanto en esta muestra también se han estabilizado a temperatura ambiente dos fases de alta temperatura, del di y trisilicato de calcio, después de someterla a un tratamiento a 1100°C .

En la figura 33 se muestran los difractogramas correspondientes a sólidos del sistema CaO:SiO_2 con una relación 70/30 (con HNO_3 0.1M), precipitadas con amonio, y en la figura 34 el de los sólidos obtenidos utilizando como precipitante NaOH; en la tabla 11 se resume las fases presentes en estas muestras.

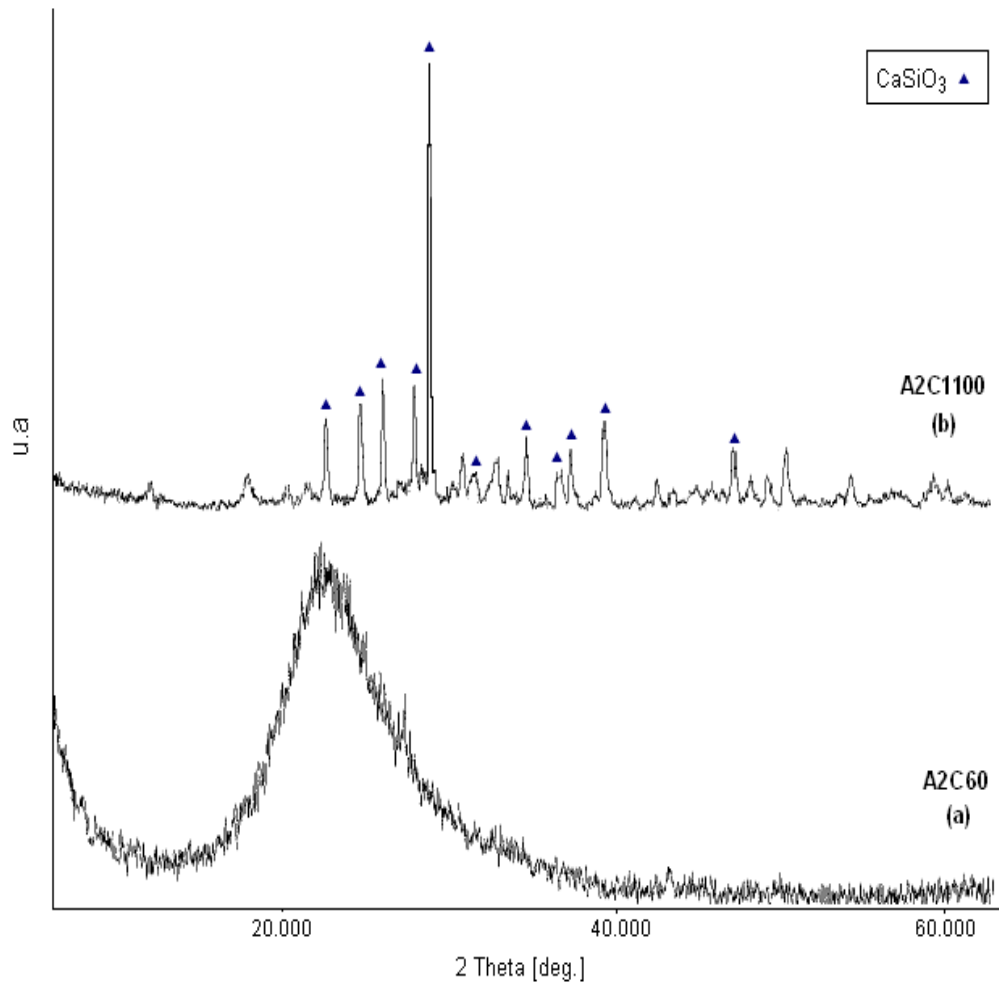


Figura 33. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - HNO_3 - NH_4OH , con una relación 70/30 de CaO/SiO_2 : secada a 60°C (A2C60) (a) y tratada térmicamente a 1100°C (A2C1100) (b).

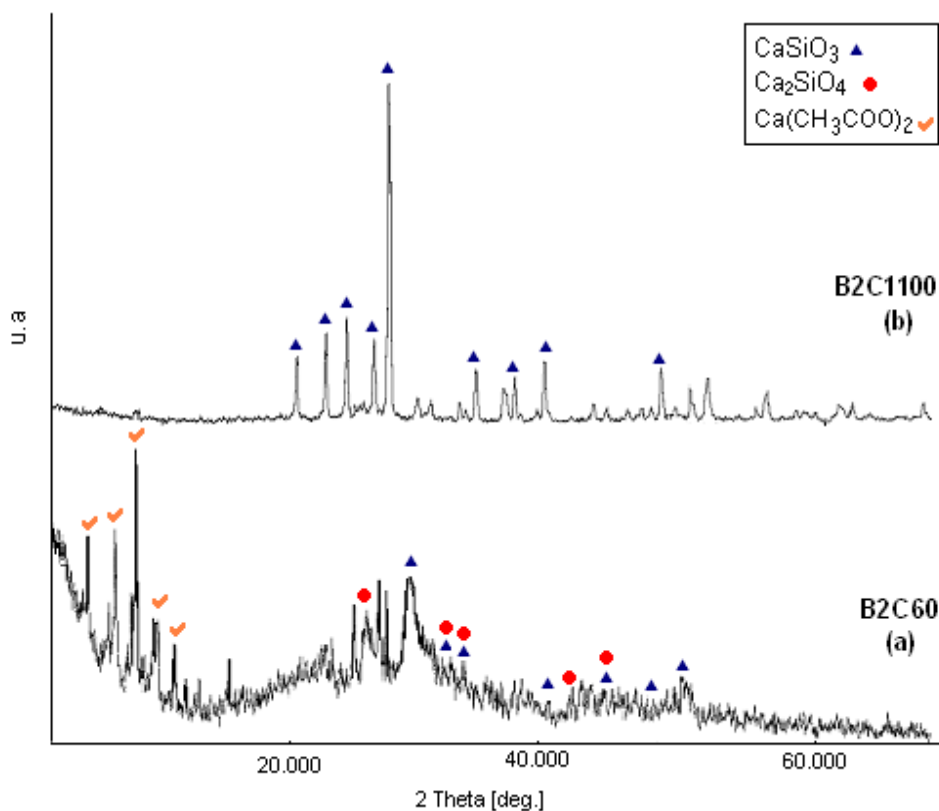


Figura 34. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-HNO}_3\text{-NaOH}$, con una relación 70/30 de CaO/SiO_2 : secada a 60°C (B2C60) (a) y tratada térmicamente a 1100°C (B2C1100) (b).

Tabla 11. Principales fases cristalinas presentes en muestras sólidas obtenidas del sistema 70/30 de CaO/SiO_2 con ácido, secada a 60°C y tratada a 1100°C , precipitadas con NH_4OH y NaOH .

TEMPERATURA	60°C	1100°C
MUESTRA		
A2C	Amorfa	CaSiO_3 -Triclínico (PDF 290372), Monoclínica (PDF 270088- 431460)
B2C	CaSiO_3 (cúbico) (PDF 180306)- (SEC) (PDF 450156) Ca_2SiO_4 ortorrómbico (PDF 200237) Acetato de calcio dihidratado (PDF390529-190200)	CaSiO_3 triclínico (PDF 290372-420550-420547)- Monoclínico (PDF 431460)

SEC: estructura cristalina sin identificar.

Comparando los resultados de la tabla 10, sistema sin ácido, y la tabla 11, sistema con ácido, se encuentra que para las muestras secadas a 60°C las fases cristalinas son similares: amorfas para las que se precipitaron con NH₄OH (muestras *A2S* y *A2C*) y CaSiO₃ y Ca₂SiO₄, con diferentes estructuras cristalinas, para las muestras precipitadas con NaOH (muestras *B2S* y *B2C*). La variación más notable se observa en las muestras tratadas a 1100°C: mientras que para la precipitada con NH₄OH existen las fases Ca₂SiO₄ y Ca₃SiO₅, tabla 10, en los sólidos obtenidos de los sistemas precipitados con NH₄OH y NaOH, en ácido, solo está presente el CaSiO₃, tabla 11.

Por lo tanto, la fase amorfa que existe a 60°C en la muestra *A2S* se transforma, a 1100°C, en β-CS (wollastonita) y β'-CS (para-wollastonita), mientras que la muestra *B2C*, tratada a 60°C y que presenta CS (fase cúbica) y α'-C₂S (fase de alta), se transforma en β-CS y β'-CS a 1100°C.

Observando los difractogramas de las muestras precipitadas con NH₄OH, figuras 31 y 33, y concretamente las tratadas a 60°C (*A2S60* y *A2C60*), es evidente la amorficidad de las mismas. Pero dado que la forma del difractograma es similar al del SiO₂ obtenido de la cascarilla de arroz, figura 16 y fuente de silicio para el presente trabajo, la primera impresión que se puede tomar es que no hay compuestos de calcio en el sólido. Esta incertidumbre se elimina cuando se tratan las muestras a 1100°C donde se hacen evidentes los picos del CaSiO₃, Ca₂SiO₄ y Ca₃SiO₅. Para explicar esta evolución de las fases se puede considerar que al inicio se tienen partículas de SiO₂, figura 35, cubiertas con complejos de calcio debido a una precipitación superficial; dado que el "core" de cada partícula es sílice, el difractograma indicará la presencia de este óxido y no detectará la presencia de compuestos de calcio debido al pequeño espesor que debe tener el recubrimiento. Al calentar el sistema, y más a una temperatura de 1100°C, el calcio difundirá de la superficie de la partícula hacia el interior de la sílice favoreciendo la reacción del calcio con el silicio y la formación de los silicatos de calcio mencionados anteriormente.

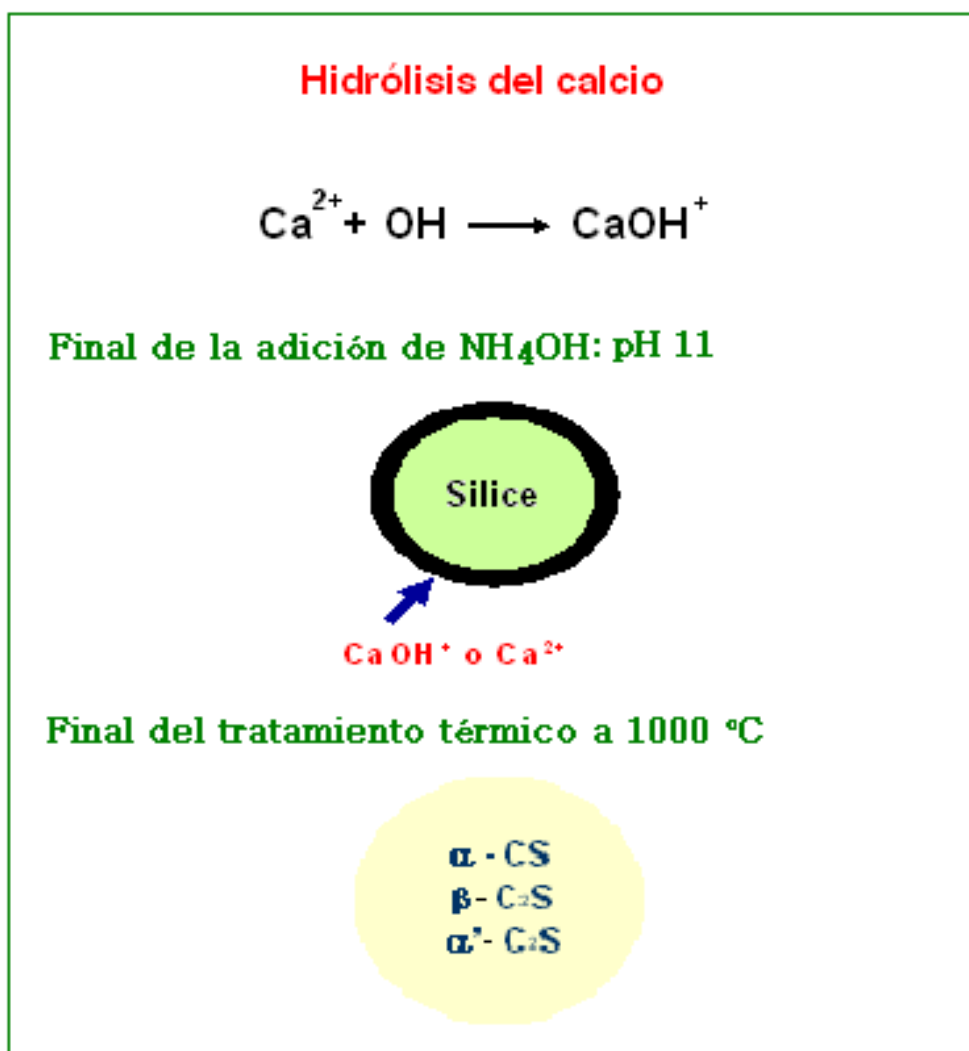


Figura 35. Esquema del proceso de adsorción del calcio sobre las partículas de sílice y su posterior difusión hacia el interior de las mismas.

Otro aspecto que hay que resaltar, para los sistemas precipitados con NaOH, es que ya después del secado de la muestra, a 60°C, se tengan silicatos de calcio. Este resultado indica que el SiO_2 reacciona con el calcio a muy bajas temperaturas en este sistema lo que pone en evidencia la alta reactividad de la sílice dada su amorficidad y alta superficie específica.

De los resultados obtenidos hasta el momento se puede concluir lo siguiente con relación al efecto de la naturaleza del precipitante:

- La única muestra donde no hay CS a 1100°C es en la A2S.

- Las principales fases del CS que se presentan a 1100°C en las muestras, independientes del precipitante, son la wollastonita (β -CS) y para-wollastonita (β' -CS).
- En la muestra A2C no hay C_2S ni C_3S .
- Para las muestras que contienen C_2S a 60°C, las fases presentes son γ - C_2S y α' - C_2S (fase estable a $T > 600^\circ\text{C}$).
- A 1100°C, la fase cristalina del C_2S es la α' - C_2S , independiente de la naturaleza del precipitante.

Las estructuras cristalinas que presenta el C_3S , en las muestras tratadas a 1100°C, son la romboédrica (A2S) y la monoclinica (A2S y B2S), fases de alta temperatura.

De acuerdo a estos resultados, las muestras más promisorias para obtener β - C_2S y C_3S , fases cementantes, son la A2S y B2S. Por otro lado se observa que es posible tener a temperatura ambiente, de manera estable, fases de alta temperatura tanto del C_2S como del C_3S ; el pequeño tamaño de partícula debe justificar este resultado.

Efecto de la temperatura de tratamiento

En la figura 36 se muestran los difractogramas de rayos x correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - H_2O , sin ácido y con una relación 70/30 de CaO/SiO_2 , secada a 60°C (B2S60) y tratadas térmicamente a 500°C (B2S500), 1000°C (B2S1000) y 1100°C (B2S1100), durante 1 hora. Por otro lado, en la figura 37 se indican los difractogramas obtenidos de muestras sólidas del sistema con ácido y sometidos a los mismos tratamientos térmicos que las muestras anteriores; el precipitante utilizado para obtener las muestras anteriores fue NaOH. En la tabla 12 se resume las fases cristalinas presentes en estas muestras.

Tabla 12. Principales fases cristalinas presentes en muestras sólidas obtenidas del sistema 70/30 de CaO/SiO₂ sin ácido y con ácido HNO₃, secadas a 60°C y tratadas a 500, 1000 y 1100°C (precipitante utilizado NaOH).

TEMPERATURA MUESTRA	60°C	500°C	1000°C	1100°C
B2S	Ca ₂ SiO ₄ – (SEC) (PDF 310302), hexagonal (PDF 231045) CaSiO ₃ – (SEC) (PDF 450156) Ca ₈ Si ₅ O ₁₈ - ortorrómbica (PDF 290368) Acetato de calcio dihidratado (PDF 390529-190200)	CaSiO ₃ – (SEC) (PDF 450156) Ca ₈ Si ₅ O ₁₈ - ortorrómbica (PDF 290368)	CaSiO ₃ monoclinico (PDF 431460-270088), triclinico (PDF 420547-420550-290372), (SEC) (PDF 460044) Ca ₃ SiO ₅ - romboédrica (PDF 160406) ortorrómbico (PDF 160407) Ca ₂ SiO ₄ - ortorrómbico (PDF 240034, 290369),	CaSiO ₃ – (SEC) (PDF 460044), monoclinico (PDF 270088) Ca ₂ SiO ₄ ortorrómbica (PDF 200237-360642) Ca ₃ SiO ₅ - rombohedral (PDF 160406)
B2C	CaSiO ₃ – (cúbico) (PDF 180306), (SEC) (PDF 450156) Ca ₂ SiO ₄ - ortorrómbico (PDF 200237) Acetato de calcio (PDF 390529-190200)	CaSiO ₃ – monoclinico (PDF 270088) Ca ₈ Si ₅ O ₁₈ - ortorrómbica (PDF 290368)	CaSiO ₃ – monoclinico (PDF 431460), triclinico (PDF 290372) Ca ₂ SiO ₄ - ortorrómbico (PDF 200237), (SEC) (310302)	CaSiO ₃ – triclinico (PDF 290372-420550-420547), Monoclinico (PDF 431460)

SEC: estructura cristlina sin identificar.

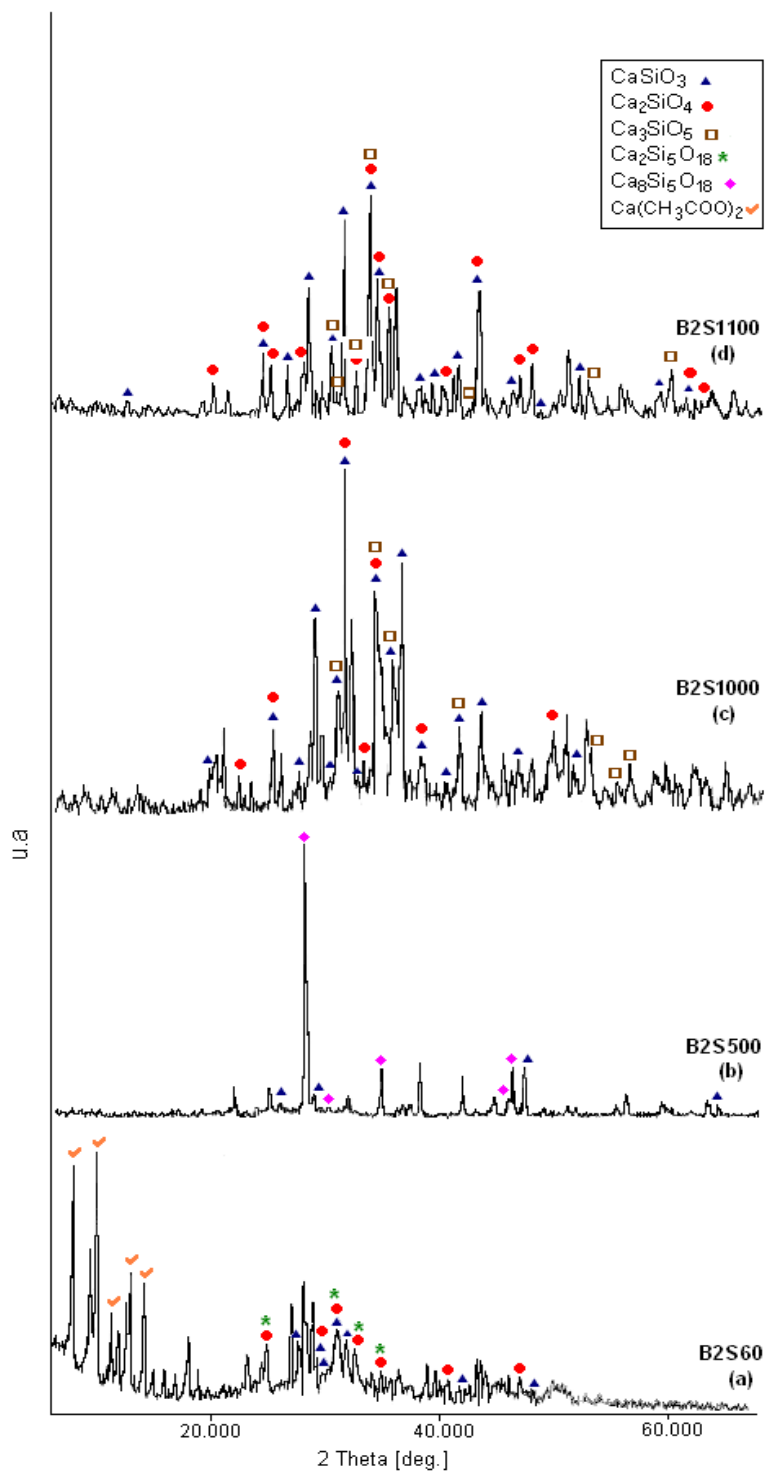


Figura 36. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO₂ -Ca(CH₃COO)₂ -H₂O -NaOH, con una relación 70/30 de CaO/SiO₂, secada a 60°C (B2S60) (a) y tratada térmicamente a 500°C (B2S500) (b), 1000°C (B2S1000) (c) y 1100°C (B2S1100) (d).

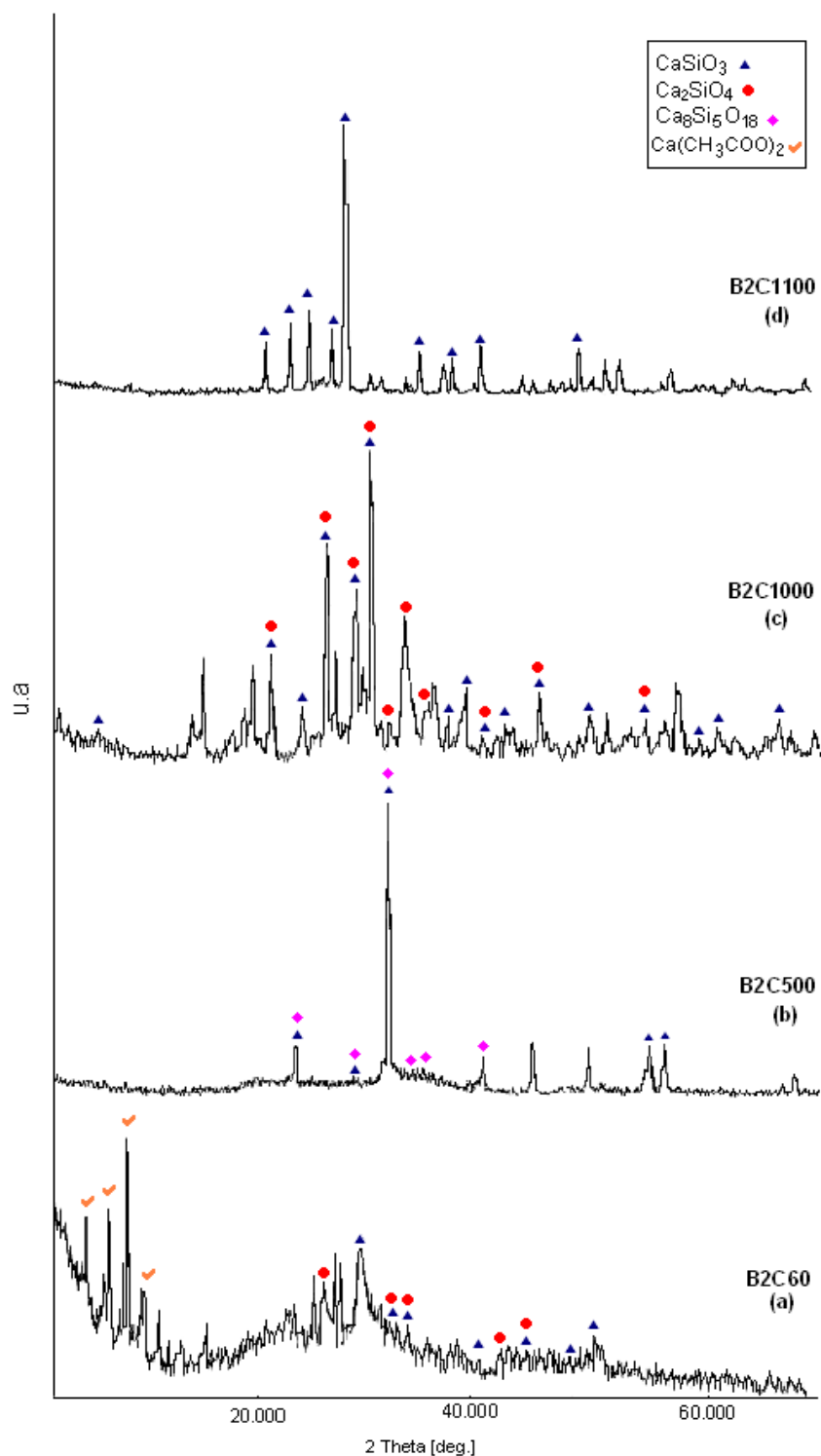


Figura 37. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - HNO_3 - NaOH , con una relación 70/30 de CaO/SiO_2 , secada a 60°C (B2C60) (a) y tratada térmicamente a 500°C (B2C500) (b), 1000°C (B2C1000) (c) y 1100°C (B2C1100) (d).

Observando los resultados de la tabla 12 se puede apreciar que las siguientes transformaciones de fase ocurren al tratar térmicamente las muestras de silicato de calcio sólidas.

Muestra B2S:

(i) CS

SEC $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ SEC $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$ M(wollastonita 2M), T(wollastonita 1T), SEC $\xrightarrow{1100^{\circ}\text{C}}$ SEC, M(wollastonita 2M)

En la muestra tratada a 1000°C se tiene wollastonita (β -CS) y para-wollastonita (β' -CS) que se transforman en una fase sin estructura cristalina definida, y se mantiene la β' -CS, cuando se trata la muestra a 1100°C durante 5 minutos.

(ii) C_2S

SEC, H(γ - C_2S) $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ No hay $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$ O(α' - C_2S) $\xrightarrow{1100^{\circ}\text{C}}$ O(α' - C_2S)

El C_2S que existe presenta una fase de alta temperatura, α' - C_2S , en sólidos tratados a 1000 o 1100°C durante 5 minutos y luego llevados a temperatura ambiente.

(iii) C_3S

No hay $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ No hay $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$ O, R $\xrightarrow{1100^{\circ}\text{C}}$ R

Para el caso del C_3S se estabiliza una fase de alta temperatura, romboédrica, a temperatura ambiente después de tratar la muestra a 1000 o 1100°C , durante 5 minutos. El sólido tratado a 1000°C presenta una fase cristalina del C_3S , la ortorrómbica, que la literatura no la relaciona con los cementos [14,15].

Muestra B2C:

(i) CS

C, SEC $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ M(wollastonita 2M) $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$ M(wollastonita 2M), T(wollastonita 1T) $\xrightarrow{1100^{\circ}\text{C}}$ M(wollastonita 2M), T(wollastonita 1T)

En esta muestra, salvo las fases cúbica y sin estructura definida del CS que existen en la que se seco a 60°C , las tratadas a diferentes temperaturas presentaron como principales fases cristalinas la para-wollastonita (β' -CS) y la wollastonita (β -CS), aun en el sólido tratado a 1100°C durante 5 minutos.

(ii) C_2S

$O(\alpha'-C_2S) \xrightarrow{500^\circ C} \text{No hay} \xrightarrow{1000^\circ C} O(\alpha'-C_2S), \text{SEC} \xrightarrow{1100^\circ C} \text{No hay}$

La fase α' del C_2S , estable a temperaturas mayores de $600^\circ C$, es la que existe cuando este silicato de calcio está presente en el sólido secado a $60^\circ C$ y tratado térmicamente a $1000^\circ C$.

En la tabla 13 se indican las fases cristalinas presentes en las muestras sólidas obtenidas del sistema 75/25 de CaO/SiO_2 precipitadas con NH_4OH , sin ácido (figura 38) y con ácido (figura 39), y posteriormente tratadas térmicamente a diferentes temperaturas durante 5 minutos. Analizando los resultados de la tabla 13, la variación más notable se observa en las muestras del sistema con ácido, secada a $60^\circ C$ y posteriormente tratadas térmicamente a $500^\circ C$ y $1000^\circ C$ (figura 39): los difractogramas, figura 39, presentan una parte amorfa no así los que corresponden a muestras obtenidas de un sistema sin ácido.

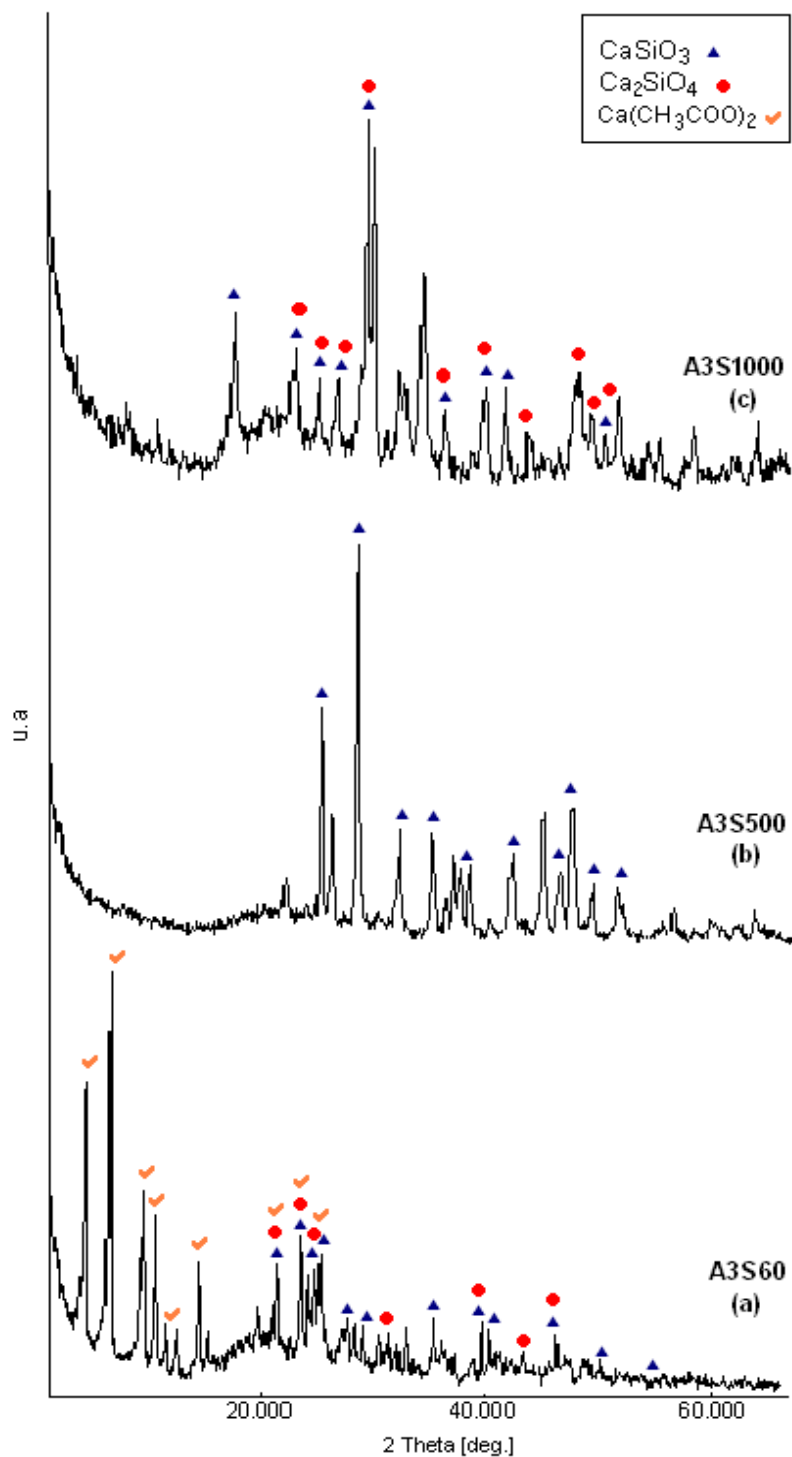


Figura 38. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - H_2O - NH_4OH , con una relación 75/25 de CaO/SiO_2 , secada a 60°C (A3S60) (a) y tratada térmicamente a 500°C (A3S500) (b), 1000°C (A3S1000) (c) y 1100°C (A3S1100) (d).

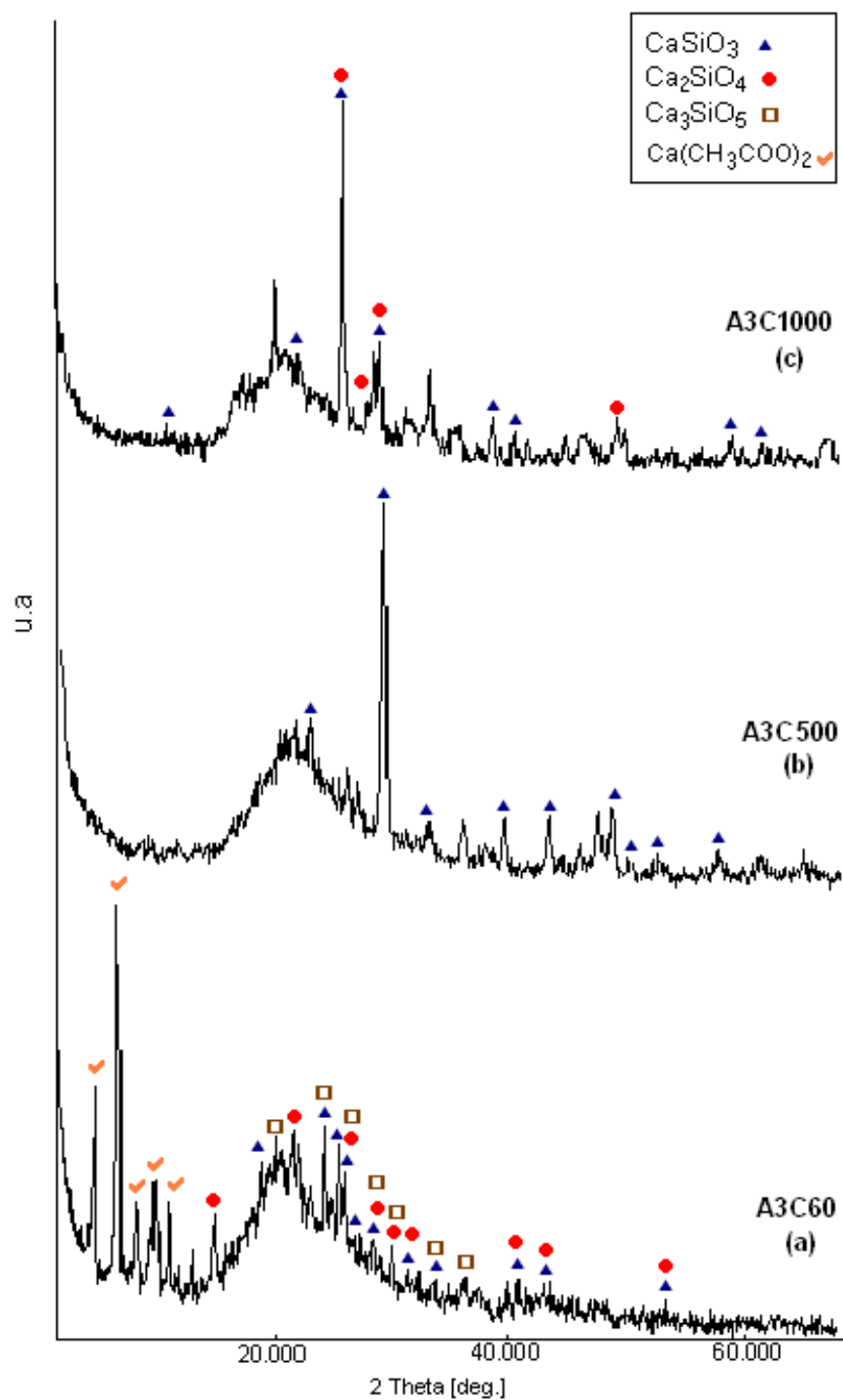


Figura 39. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - HNO_3 - NH_4OH , con una relación 75/25 de CaO/SiO_2 , secada a 60°C (A3C60) (a) y tratada térmicamente a 500°C (A3C500) (b), 1000°C (A3C1000) (c) y 1100°C (A3C1100) (d).

Tabla 13. Principales fases cristalinas presentes en muestras sólidas obtenidas del sistema 75/25 de CaO/SiO₂, sin ácido y con ácido HNO₃, secadas a 60°C y tratadas a 500, 1000 y 1100°C (precipitante utilizado NH₄OH).

TEMPERATURA MUESTRA	60°C	500°C	1000°C
A3S	<p>CaSiO₃ -monoclínica (PDF 270088), triclínico (PDF 420547), (SEC) (PDF 460044)</p> <p>Ca₂SiO₄ -ortorrómbica (PDF 200237),(SEC) (PDF310302), hexagonal (PDF 231042)</p> <p>Acetato de calcio hidratado (CH₃COO)₂Ca 0.5H₂O – (PDF 140792, 190199)</p>	<p>CaSiO₃ - triclínico (PDF 420550-420547-290372), ortorrómbica (PDF290368)</p>	<p>CaSiO₃ - monoclínico (PDF 431460-270088), triclínico (PDF 420547)</p> <p>Ca₂SiO₄ - ortorrómbico (PDF 200237-310299-240234- 310297-310298), monoclínico (PDF 330302)</p>
A3C	<p>Parte amorfa</p> <p>CaSiO₃ -monoclínico (PDF 431460), triclínico (PDF 290372-310300)</p> <p>Ca₂SiO₄ - ortorrómbico (PDF 240234- 200237-240034), hexagonal (PDF 231042), monoclínico (PDF 330302)</p> <p>Ca₃SiO₅ - ortorrómbico (PDF 160407)</p> <p>Acetato de calcio hidratado CH₃COO)₂Ca 0.5H₂O (PDF 140792, 190199)</p>	<p>Parte amorfa</p> <p>CaSiO₃ - triclínico (PDF 290372-420547-420550), (SEC) (PDF 450156)</p>	<p>Parte amorfa</p> <p>CaSiO₃ - monoclínica (PDF 431460)</p> <p>Ca₂SiO₄ - (SEC) (PDF 310302)</p>

SEC: estructura cristlina sin identificar.

Observando los resultados de la tabla 13 se ve que las siguientes transformaciones de fase ocurren al tratar térmicamente las muestras precipitadas con NH₄OH:

Muestra **A3S**:

(i) CS

SEC, M(wollastonita 2M), T(wollastonita 1T) $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ T(wollastonita 1T) $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$
 M(wollastonita 2T), T(wollastonita 1T)

Las fases del CS que están presentes en esta muestra, independiente de la temperatura de tratamiento, son la wollastonita 1T (β -CS) y/o la wollastonita 2M (β' -CS).

(ii) C₂S

O(α' -C₂S), H(γ -C₂S) $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ No hay $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$ O(α' -C₂S), **M(β -C₂S)**

En la muestra A3S, salvo para la tratada a 500 °C, siempre esta presente el C₂S principalmente como fases de alta temperatura (α' -C₂S y β -C₂S, está última de interés para los materiales cementantes); solo en la muestra secada a 60 °C está presente la fase estable a temperatura ambiente (γ -C₂S).

Para la muestra **A3C**

(i) CS

M(wollastonita 2M), T(wollastonita 1T) $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ SEC, T(wollastonita 1T) $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$
 M(wollastonita 2M)

La fase del CS que predomina en las muestras tratadas a altas temperaturas es la para-wollastonita (β' -CS).

(ii) C₂S

O(α' -C₂S), **M(β -C₂S)**, H(γ -C₂S) $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ No hay $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$ SEC

En la muestra secada a 60°C existe una mezcla de fases del C₂S entre las que se encuentran las estables a altas temperaturas, α' -C₂S y β -C₂S, y la estable a temperatura ambiente (γ -C₂S).

(iii) C₃S

O $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ No hay $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$ No hay

Solo en la muestra secada a 60°C existe C₃S y presenta una estructura cristalina ortorrómbica. Tanto para la muestra A3S60 y A3C60, se observa la presencia de Ca(CH₃COO)₂ en el sólido secado a 60°C.

Los resultados obtenidos del estudio del efecto del tratamiento térmico al que se sometieron las muestras de interés, permiten concluir:

Las principales estructuras cristalinas del CS, para las muestras secadas a 60°C independiente de la naturaleza del precipitante, son: cúbica (B2S), monoclinica/ para-wollastonita (A3S, A3C) y triclinica/ wollastonita (A3S y A3C). Por otro lado, para las muestras tratadas térmicamente a altas temperaturas las fases cristalinas β-CS y β'-CS son las más importantes.

Para las muestras que contienen C₂S, después de ser secadas a 60°C, se presentan, principalmente, las siguientes fases cristalinas: γ-C₂S (B2S, A3S, A3C), α'-C₂S (B2C, A3S, A3C) y β-C₂S (A3C).

Para las muestras tratadas a altas temperaturas, el C₂S presenta las siguientes fases cristalinas: α'-C₂S (B2S, B2C, A3S) y β-C₂S (A3S).

La única muestra que contiene C₃S a 60°C es la rotulada con A3C pero los tratamientos térmicos posteriores eliminan la presencia de esta fase cristalina en la muestra.

La muestra B2S no presenta C₃S a 60°C pero tratándola a 1000°C, durante 1 hora, se forma la fase ortorrómbica y a 1100°C la fase romboédrica de este compuesto.

La diferencia entre las muestras A2S, A2C (tablas 10 y 11) y A3S, A3C (tabla 13) no solo es el valor de la relación CaO/SiO₂ sino la duración del tratamiento térmico, una hora para la razón de composición 70:30 y cinco minutos para las de razón 72:25. Lo anterior justifica la diferencia que hay entre las tablas 10 y 11 (A2S y A2C) con la tabla 13 (A3S y A3C). De las muestras estudiadas, las más promisorias para obtener las fases cementantes son: A3S, A3C y B2S. Para un trabajo futuro hay que realizar un estudio más cuidadoso sobre las transformaciones de fase que experimenta una muestra al variar el tiempo de duración del tratamiento a la temperatura definida previamente.

Efecto de la concentración

Para determinar el efecto de la relación de las concentraciones de los óxidos CaO/SiO₂, sobre las fases que se obtienen a diferentes temperaturas, se consideraron las razones 58/42 y 75/25, valores definidos del diagrama de fase SiO₂-CaO [18], para sistemas sin y con ácido y precipitadas con NH₄OH. En la tabla 14 se indican las fases presentes en las muestras del sistema sin ácido y en tabla 15 los datos de las muestras con ácido. Los difractogramas de los que se obtuvieron los datos resumidos en las tablas se ilustran en las figuras 40 y 41.

Analizando los resultados indicados en la tabla 14, y observando los difractogramas de la figura 40, se observan las siguientes transformaciones de fase en los sólidos obtenidos del sistema sin ácido:

Muestra A1S:

(i) CS

M (wollastonita 2M), T(wollastonita 1T) $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ M(wollastonita 2M), T(wollastonita 1T), C $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$ M(wollastonita 2M), T(wollastonita 1T)

Las principales fases del CS, en las muestras tratadas a diferentes temperaturas, son la wollastonita (triclínica) y la para-wollastonita (monoclínica).

(ii) C₃S

T,R $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ No hay $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$ No hay

Las fases del C₃S, presentes en la muestra secada a 60°C, corresponden a una de alta temperatura, romboédrica, y a otra que es estable a temperatura ambiente, la triclínica.

Muestra A3S:

(i)CS

M (wollastonita 2M), T(wollastonita 1T), SEC $\xrightarrow{500^{\circ}\text{C}}$ O(pseudo wollastonita), T(wollastonita 1T) $\xrightarrow{1000^{\circ}\text{C}}$ M(wollastonita 2M), T(wollastonita 1T)

(iii) C₂S

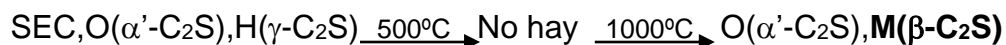
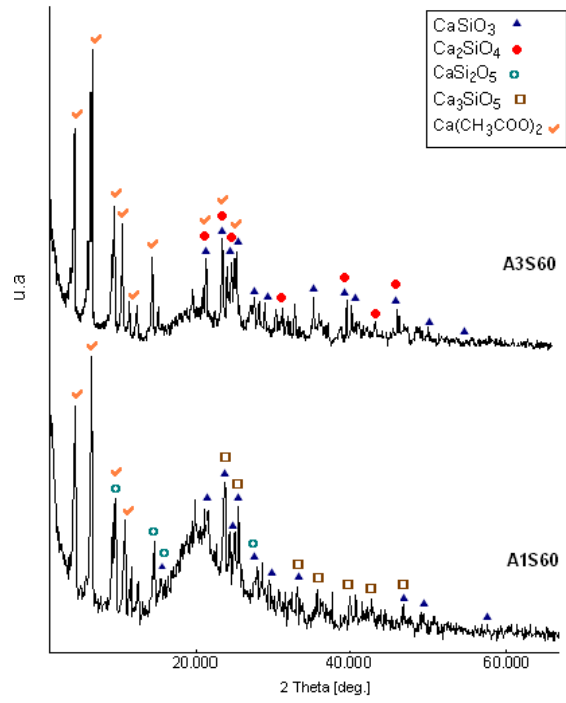


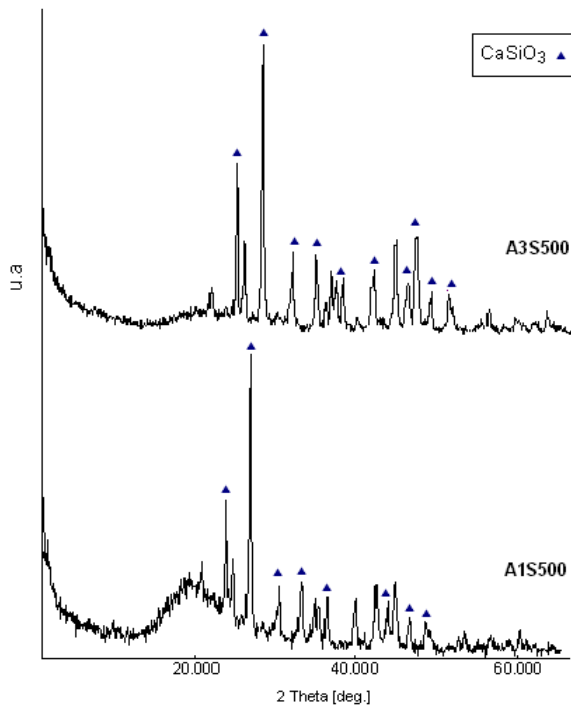
Tabla 14. Principales fases cristalinas presentes en muestras sólidas obtenidas del sistema 58/42 y 75/25 de CaO/SiO₂, sin ácido, secadas a 60°C y tratadas a diferentes temperaturas (precipitante el NH₄OH).

TEMPERATURA MUESTRAS	60°C	500°C	1000°C
A1S	Fase amorfa CaSiO ₃ Monoclínico (PDF 270088) triclinico (PDF 420547, 290372, 310300) CaSi ₂ O ₅ (SEC) (PDF- 150130) Ca ₃ SiO ₅ triclinico (PDF- 310301), rombohedral (PDF-160406)	Fase amorfa CaSiO ₃ Monoclínico (PDF 431460), triclinico (PDF- 420550, 420547), cúbico(PDF-180306)	CaSiO ₃ Monoclínico (PDF 431460, 270088) triclinico (PDF 420550, 290372, 420547)
A3S	CaSiO ₃ Monoclínico (PDF 270088) triclinico (PDF 420547) (SEC) (PDF 460044) Ca ₂ SiO ₄ ortorrómbico (PDF- 200237) (SEC) (PDF-310302), hexagonal (PDF- 231042) Acetato de calcio hidratado Ca(CH ₃ COO) ₂ · 0.5H ₂ O (PDF 140792, 190199)	CaSiO ₃ triclinico (PDF- 420550, 420547, 290372). ortorrómbico (PDF 290368),	CaSiO ₃ Monoclínico (PDF 431460, 270088) triclinico (PDF - 420547) Ca ₂ SiO ₄ ortorrómbico (PDF- 200237, 310299, 310298, 240234, 310297) monoclinico (PDF-330302)

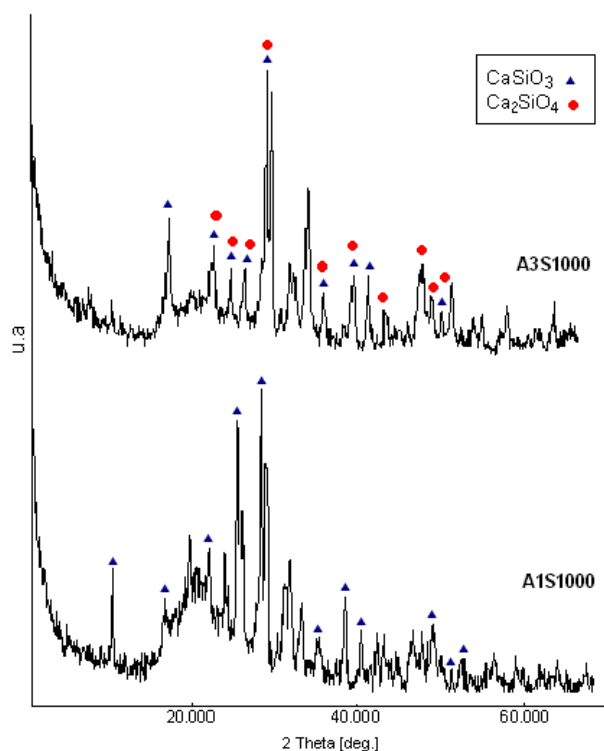
SEC: estructura cristlina sin identificar.



(a)



(b)



(c)

Figura 40. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 -Ca $(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - H_2O - NH_4OH , con una relación 58/42 y 75/25 secadas a 60°C (a) y tratadas térmicamente a 500°C (b) y 1000°C (c).

En la tabla 15 se encuentran resumidas las fases cristalinas presentes en los sistemas con 58/42 y 75/25 de CaO/SiO_2 , con ácido, secadas a 60°C y tratadas térmicamente a 500°C y 1000°C , durante 5 minutos. Con base en estos datos y de los difractogramas de la figura 40, se pueden determinar las siguientes transformaciones de fase para estos sólidos:

Muestra A1C:

(i) CS

SEC, M(wollastonita 2M), T(wollastonita 1T) $\xrightarrow{500^\circ\text{C}}$ M(wollastonita 2M), T(wollastonita 1T), C $\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$ C

Las principales fases del CS presentes en estas muestras son la para-wollastonita monoclinica y la wollastonita -triclinica.

(ii) C_2S

SEC, H(γ - C_2S) $\xrightarrow{500^\circ\text{C}}$ No hay $\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$ SEC

Las fases del C₂S presentes en estas muestras son la γ -C₂S y aquella que no tiene una estructura cristalina definida (para la muestra secada a 60°C).

Muestra A3C:

(i) CS

M(wollastonita 2M), T(wollastonita 1T) $\xrightarrow{500^\circ\text{C}}$ SEC, T(wollastonita 1T) $\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$ M(wollastonita 2M)

(ii) C₂S

M(β -C₂S), O(α' -C₂S), H(γ -C₂S) $\xrightarrow{500^\circ\text{C}}$ No hay $\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$ SEC

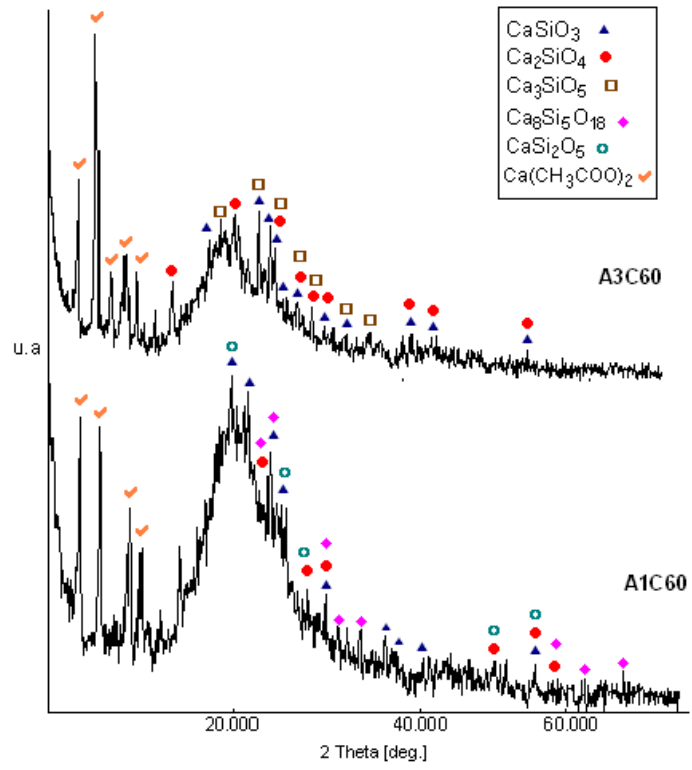
(iii) C₃S

O $\xrightarrow{500^\circ\text{C}}$ No hay $\xrightarrow{1000^\circ\text{C}}$ No hay

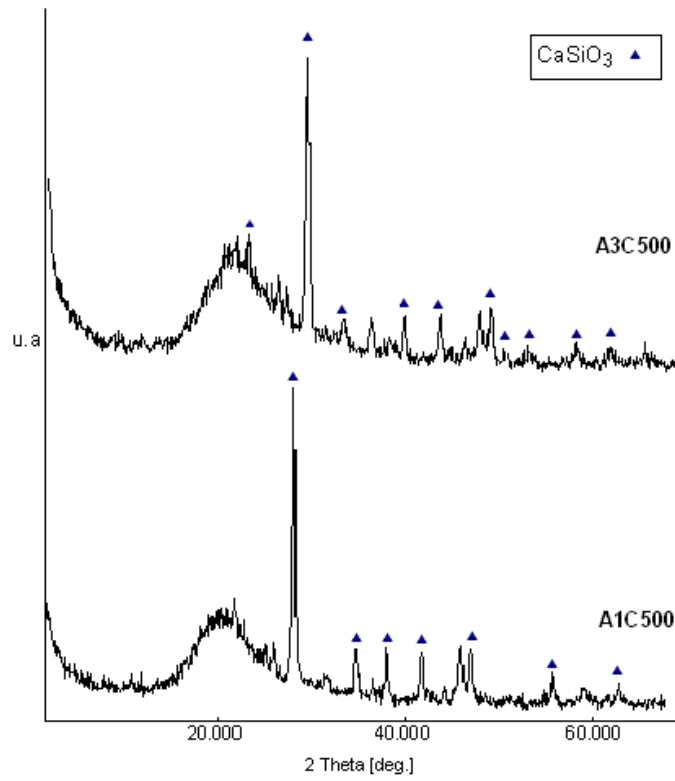
Tabla 15. Principales fases cristalinas presentes en muestras sólidas obtenidas del sistema 58/42 y 75/25 de CaO/SiO₂, con HNO₃, secadas a 60°C y tratadas a diferentes temperaturas (precipitante el NH₄OH).

TEMPERATURA MUESTRAS	60°C	500°C	1000°C
A1C	CaSiO ₃ Monoclínico (PDF- 270088) triclinico (PDF- 420547) (SEC) (PDF-150130). Ca ₂ SiO ₄ (SEC) (PDF- 310302), hexagonal (PDF- 231045). Ca ₈ Si ₅ O ₁₈ ortorrómbico (PDF-290360).	Fase amorfa CaSiO ₃ Monoclínico (PDF 270088), triclinico (PDF- 420547, 420550), cúbico (PDF-180306).	CaSiO ₃ cúbico (PDF 180306) Ca ₂ SiO ₄ (SEC) (PDF- 310302)
A3C	CaSiO ₃ Monoclínico (PDF- 431460) triclinico (PDF 290372, 310300). Ca ₂ SiO ₄ ortorrómbico (PDF- 200237, 240034, 240234), monoclinica (PDF 330302) hexagonal (PDF- 231042). Ca ₃ SiO ₅ ortorrómbico (PDF-160407) Acetato de calcio hidratado Ca(CH ₃ COO) ₂ 0.5H ₂ O (PDF 140792, 190199)	Fase amorfa CaSiO ₃ triclinico (PDF- 290372, 420547). (SEC) (PDF 450156),	Fase amorfa CaSiO ₃ Monoclínico (PDF 431460) Ca ₂ SiO ₄ (SEC) (PDF- 310302)

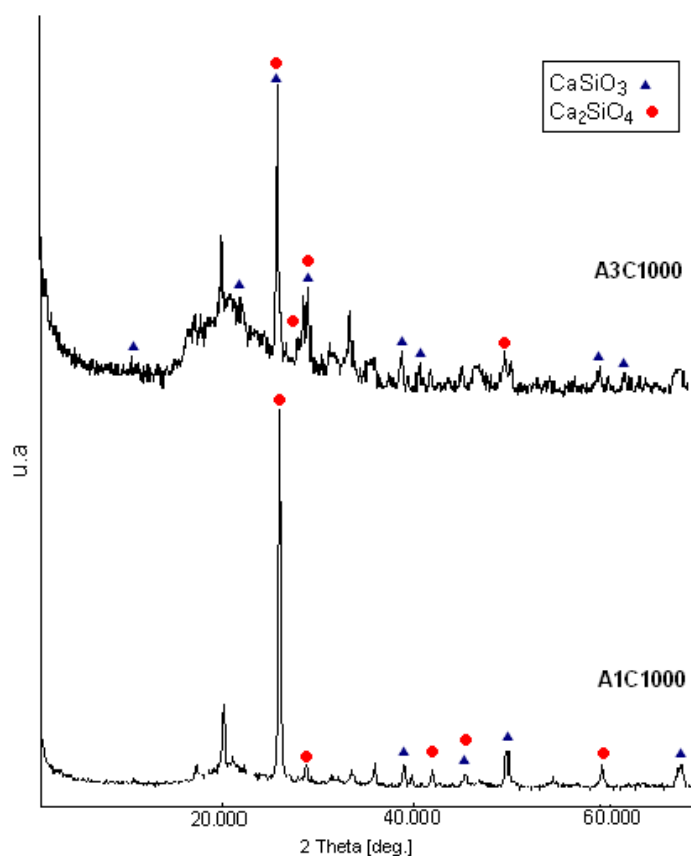
SEC: estructura cristlina sin identificar.



(a)



(b)



(c)

Figura 41. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - HNO_3 - NH_4OH , con una relación 58/42 (A1C) y 75/25 (A3C), secadas a 60°C (a) y tratadas térmicamente a 500°C (b) y 1000°C (c).

A partir de los datos obtenidos considerando el efecto de la concentración de los precursores, sobre las fases cristalinas presentes en las muestras, se puede concluir lo siguiente:

- Aunque las muestras obtenidas de sistemas sin ácido, A1S y A3S, presentan algunas diferencias cuando son secadas a 60°C , al tratar los sólidos a 1000°C , durante 5 minutos, se obtienen las mismas fases: CS (monoclínica y triclinica) y C_2S (monoclínica y ortorrómbica). Algo similar ocurre para las muestras obtenidas de sistemas con ácido, salvo que a 1000°C el CS que existe en el sólido A1C presenta una estructura cristalina cúbica y el de la muestra A3C monoclinica.

B) Método Pechini Modificado

Al igual que para las muestras obtenidas por coprecipitación, la difracción de rayos X se empleó para determinar las fases cristalinas presentes en los compuestos sólidos obtenidos de la síntesis por pechini, sometidos a una precalcificación a aproximadamente 300°C; los resultados de este estudio se indican a continuación.

Efecto de la concentración

Para determinar el efecto que produce la relación de los precursores de calcio y sílice, sobre las fases cristalinas que se obtienen a la temperatura de 300°C, se consideraron las razones 58/42, 65/35 y 75/25; inicialmente se empleó la ruta 1 descrita en el numeral 2.4 del procedimiento experimental, capítulo 2, como método de síntesis.

Los difractogramas de las muestras sólidas obtenidas para las diferentes concentraciones CaO/SiO₂ estudiadas, y calcinadas a 300 °C, se indican en la figura 42; las principales fases cristalinas presentes en las mismas se reportan en la tabla 16.

Tabla 16. Principales fases cristalinas presentes en las muestras sólidas obtenidas del sistema 65/35 y 75/25 de CaO/SiO₂, precalcificadas a 300 °C y sintetizadas utilizando la ruta 1 del proceso.

MUESTRAS RUTA 1	
65/35	75/25
CaSiO ₃ -Monoclínico (PDF 840655 - 760925)	CaSiO ₃ -Monoclínico (PDF 840655 - 760925)
Ca ₄ Si ₂ O ₆ (CO ₃) (OH) ₂ - (SEC) (PDF 290308)	Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ .4H ₂ O
Ca ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ .4H ₂ O - Monoclínico (PDF 251568, 010088, 282003)	Monoclínico (PDF 251568, 010088, 282003)

SEC: estructura cristlina sin identificar.

Analizando los resultados indicados en la tabla 16, y observando los correspondientes difractogramas, se observa que para las dos concentraciones las fases cristalinas obtenidas son muy similares: CaSiO₃ (wollastonita 2M) y citrato de calcio hidratado. Además, en la muestra 65/35 de CaO/SiO₂ que contiene más

existe un oxicarbonato básico de silicio y calcio, $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$, que es natural que se forme durante el proceso de calcinación.

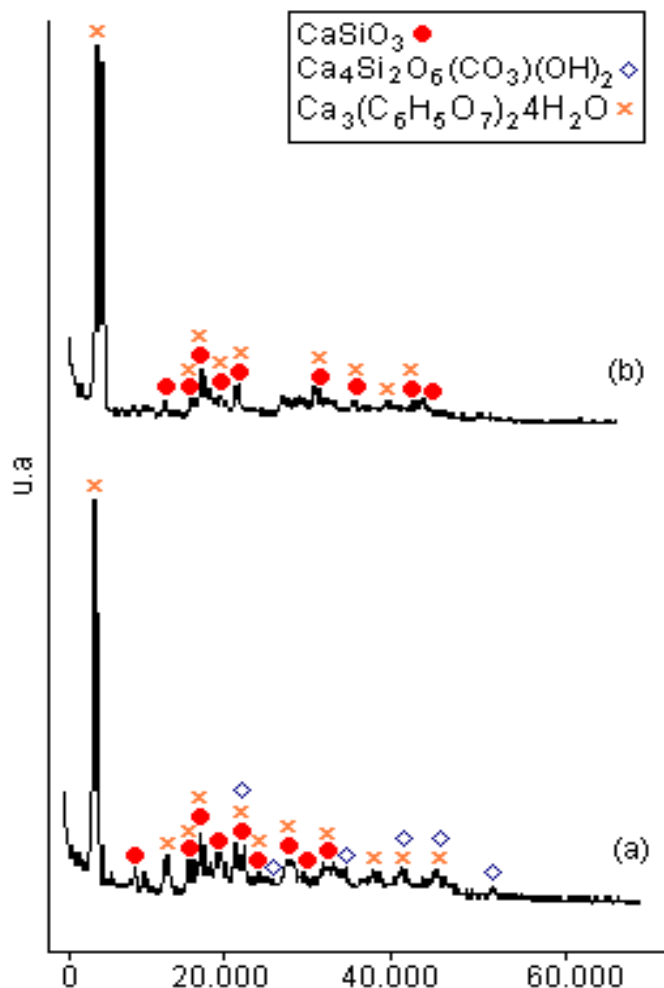


Figura 42. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, utilizando la ruta 1 para la síntesis y precalcinadas a $\sim 300^\circ\text{C}$, para relaciones de CaO/SiO_2 de (a) 65/35 y (b) 75/25.

Efecto de la ruta de síntesis

Para determinar el efecto de utilizar la ruta 1 o la ruta 2 de síntesis, sobre las fases cristalinas presentes en los sólidos que se obtienen al final del proceso, se analizaron los difractogramas de rayos X de la figura 43 obtenidos para la muestra con concentración 75/25 de CaO/SiO_2 , precalcinada a 300°C y tratada

posteriormente a 1000°C. Las fases cristalinas presentes en los sólidos se reportan en la tabla 17

Tabla 17. Principales fases cristalinas presentes en las muestras sólidas obtenidas por la ruta 1 y ruta 2, para una relación 75/25 de CaO/SiO₂, precalcinadas a 300°C y posteriormente tratadas térmicamente a 1000°C.

MUESTRA 75/25 DE CaO/SiO₂	
Ruta1	Ruta 2
Ca ₂ SiO ₄ -Monoclínico (PDF 830465, 830464)	3Ca ₂ SiO ₄ 2H ₂ O-(SEC) (PDF 030728)
β-Ca ₂ SiO ₄ -Monoclínico (PDF 090351)	α-Ca ₃ Si ₂ O ₇ - Monoclínico (PDF 090327)
Ca ₃ SiO ₅ -Ortorrómbico (PDF 170445, 160407, 130209)	

SEC: estructura cristlina sin identificar

Observando los difractogramas obtenidos para las muestras sintetizadas a través de las dos rutas (figura 43), para una concentración 75/25 de CaO/SiO₂, es evidente la presencia de fases muy similares, destacándose en la ruta 1 la existencia de la fase monoclinica β-C₂S, fase muy importante en la composición de los materiales cementantes.

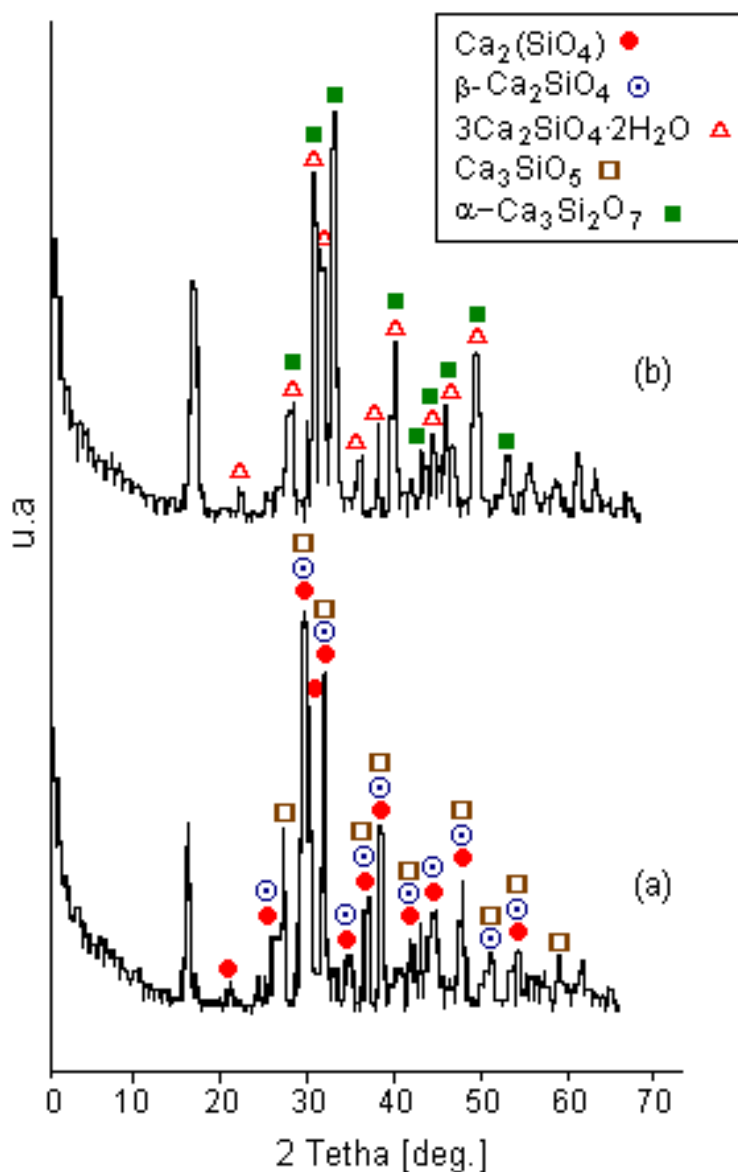


Figura 43. Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, con una relación 75/25 de CaO/SiO_2 precalcinadas a 300°C y posteriormente tratadas a 1000°C , sintetizadas a través de: (a) ruta 1 y (b) ruta 2.

Con el objetivo de determinar el efecto de la relación CaO/SiO_2 , sobre las fases cristalinas presentes en el producto final, se eligió la ruta 2 de síntesis para observar las fases presentes en cada composición, ya que ésta permite obtener un menor tamaño de partícula y una mejor distribución de tamaño de partícula, tal como se vera en el estudio de MET que se indicará más adelante. En la tabla 18, se indican las fases cristalinas presentes en muestras con diferente relación

CaO/SiO₂, sintetizadas utilizando la ruta 2, y cuyos difractogramas se muestran en la figura 44.

Tabla 18. Principales fases cristalinas presentes en las muestras sólidas, obtenidas por la ruta 2, para diferentes relaciones de CaO/SiO₂ (58/42, 65/35 y 75/25), precalcinadas a 300°C y posteriormente tratadas térmicamente a 1000°C.

RUTA 2		
58/42	65/35	75/25
Ca ₂ SiO ₄ - (PDF 830465, 830464)	Ca ₂ SiO ₄ - (PDF 830465, 830464)	3Ca ₂ SiO ₄ 2H ₂ O - (SEC) (PDF 030728)
Ca ₃ Si ₂ O ₇ - Monoclínico (PDF 760623)	β-Ca ₂ SiO ₄ - Monoclínico (PDF 090351)	α-Ca ₃ Si ₂ O ₇ - Monoclínico (PDF 090327)
	Ca ₃ SiO ₅ - (SEC) (PDF 130209)	

SEC: estructura cristlina sin identificar.

Comparando los resultados obtenidos en la tabla 18 se puede concluir que, para las tres relaciones CaO/SiO₂, las fases cristalinas presentes en los sólidos son muy similares, obteniéndose fases como C₂S, C₃S y Ca₃Si₂O₇ tal que para la composición 65/35 existe la fase β- C₂S, fase de alta temperatura muy importante en los materiales con propiedades cementantes, y una fase C₃S con estructura cristalina sin identificar.

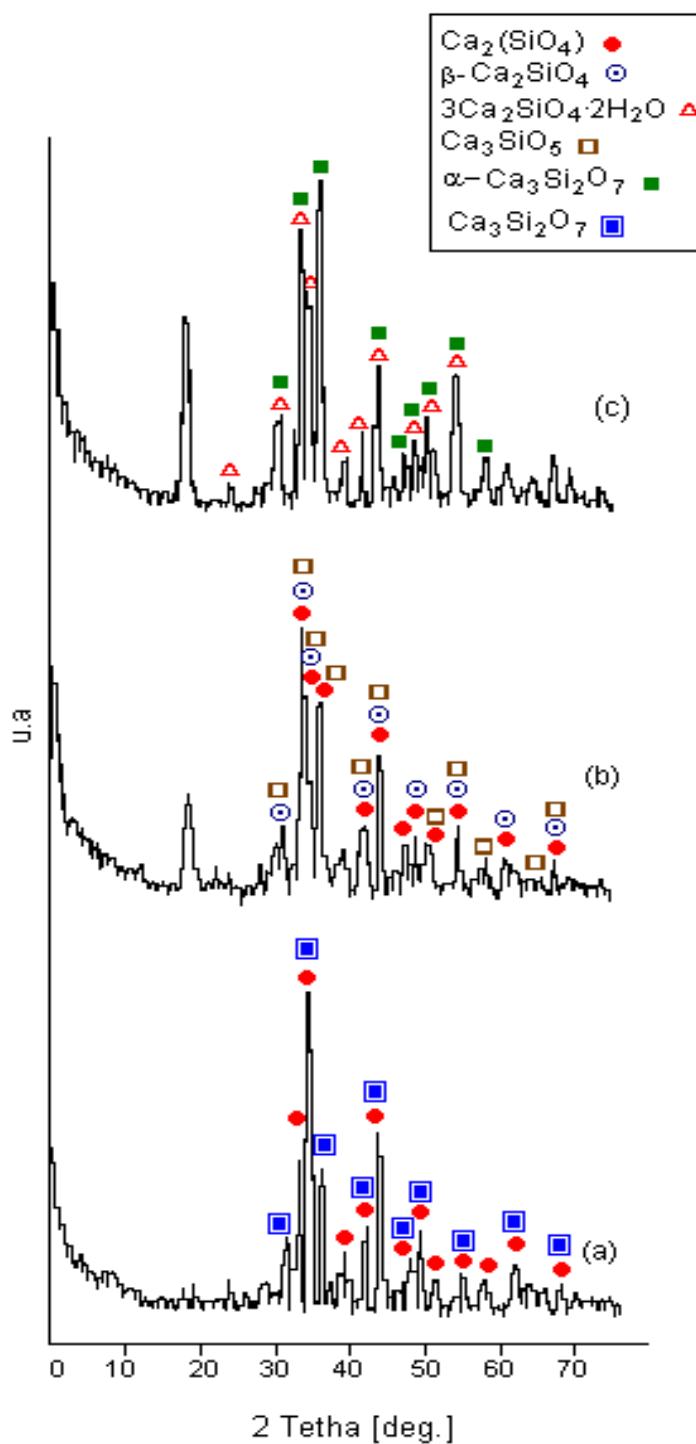


Figura 44. Difractogramas de rayos X correspondientes a muestras sólidas obtenidas del sistema SiO_2 - $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ empleando la ruta 2 de síntesis, precalcinadas a 300°C y posteriormente tratadas térmicamente a 1000°C , con composiciones: (a) 58/42, (b) 65/35 y (c) 75/25.

Comparando los resultados de DRX obtenidos para las muestras sintetizadas a través del método de precipitación y por Pechini modificado, y considerando la temperatura de tratamiento utilizado, se puede concluir que por coprecipitación las muestras más promisorias para obtener las fases cementantes son las A3S, A3C y B2S, a una temperatura de 1100°C. Por otro lado, con el método Pechini modificado y con un tratamiento térmico a 1000°C, las muestras presentan principalmente las fases β -C₂S y C₃S. Además, independiente de la relación de CaO/SiO₂ que se utilice, se obtienen fases que son importantes para la obtención de materiales con propiedades cementantes.

3.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo

a) Método de Coprecipitación

Mediante espectroscopia FTIR se determinaron los principales grupos funcionales presentes en los sistemas CaO/SiO₂, sin ácido y con ácido, utilizando como precipitante el NH₄OH.

En la figura 15 se muestra el espectro infrarrojo del dióxido de silicio obtenido de la cascarilla de arroz que se utilizó como precursor de silicio en el proceso, y en la figura 45 el del acetato de calcio, usado como precursor de calcio. En la tabla 19 se indican las bandas de IR correspondientes al acetato de calcio hidratado, figura 45, así como la asignación de las mismas a grupos funcionales y modos vibracionales que se indican en la literatura [19, 20].

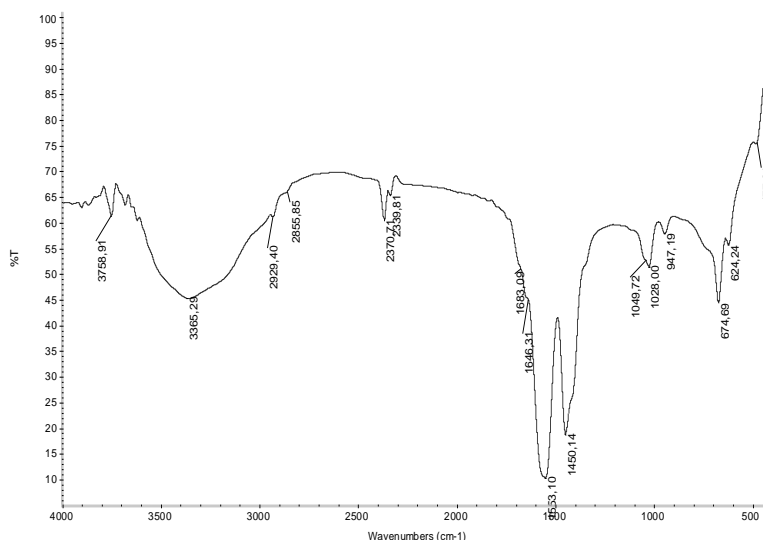


Figura 45. Espectro Infrarrojo del acetato de calcio empleado como precursor de calcio.

Tabla 19. Bandas de transmisión de los espectros de infrarrojo correspondientes al acetato de calcio hidratado [5,20].

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$ λ (cm^{-1})	BANDAS
624	π (-COO)
674	δ (COO) deformación en el plano
947	γ_2 acetato de calcio
1049	γ_1 deformación $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$
1028	γ_1 deformación $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$
1450	γ_3 deformación $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$
1533	γ_3 deformación $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$
2370	γ deformación (C-H)
2929	-C-H vibraciones tensión
3365	O-H vibraciones tensión

γ : Vibraciones de flexión o deformación fuera del plano

Efecto del precipitante

En la figura 46 se muestran los espectros de infrarrojo correspondientes a muestras sólidas obtenidas utilizando como precipitante el NaOH, *B3S60* y *B3C60*, y NH_4OH , *A3S60* y *A3C60*. Los resultados más destacados de este análisis se indican a continuación. Comparando los espectros de los sistemas sin ácido y diferente precipitante (*B3S* y *A3S*), figuras 46 (a) y (b), se observa una banda centrada en $\sim 3450\text{cm}^{-1}$ que es más ancha para la muestra precipitada con NH_4OH debido a la presencia de "aminas", provenientes del hidróxido de amonio, adicional a los OH asociados al agua. Además, las bandas entre $1400 - 1700\text{cm}^{-1}$ están más definidas en la muestra *B3S* precipitada con NaOH. Sin embargo en el espectro de la muestra *A3S*, es evidente una banda a 960cm^{-1} la cual puede corresponder a un silicato de calcio intermedio entre el C_3S , 940cm^{-1} , y el $\beta\text{-C}_2\text{S}$, 999cm^{-1} . Finalmente también aparecen bandas a 880 y 854cm^{-1} , para la muestra *A3S*, donde la banda a 880cm^{-1} se puede asociar a un enlace que involucra al calcio.

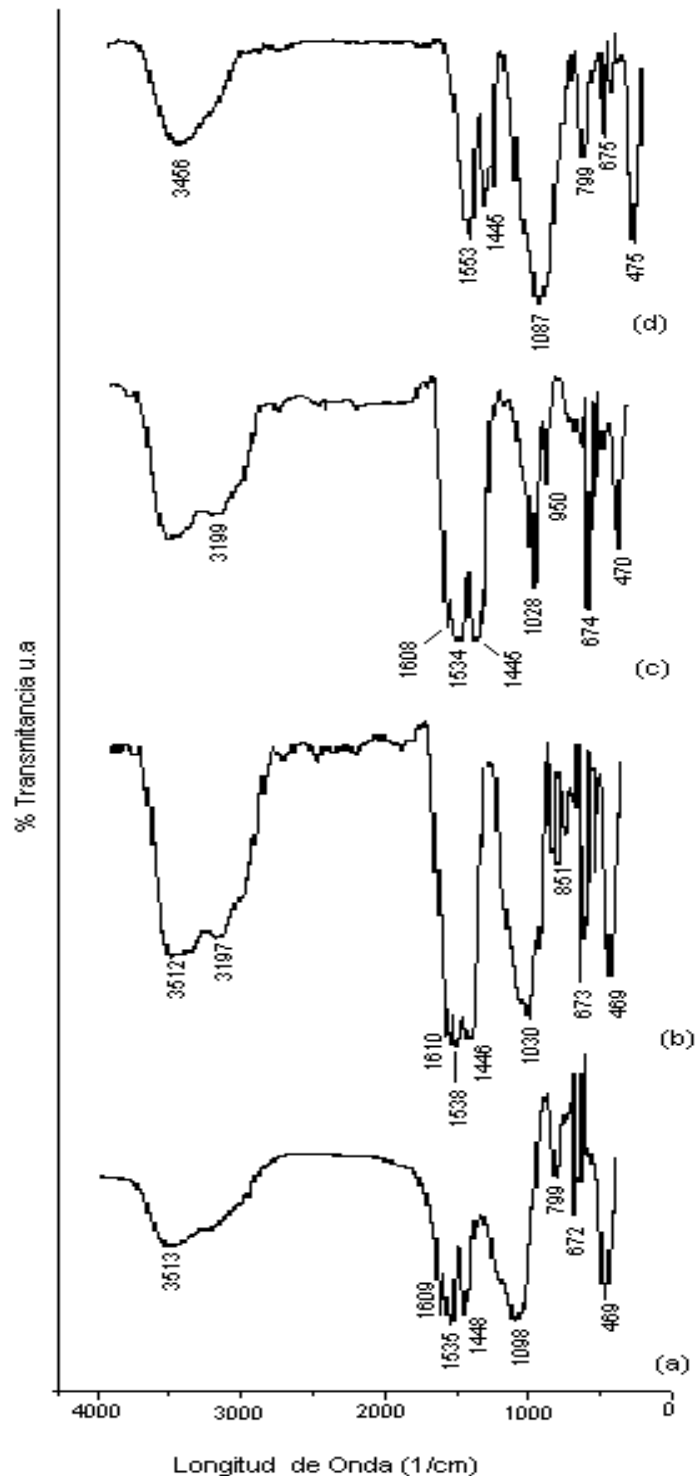


Figura 46. Espectros IR correspondientes a muestras, precipitadas con hidróxido de sodio: (a) B3S y (c) B3C, y con hidróxido de amonio: (b) A3S y (d) A3C.

Para los sistemas con ácido y diferente precipitante, figuras 46 (c) y (d), se observa en el espectro de la muestra *B3C* una banda a 3800cm^{-1} que indica la presencia de grupos silanoles Si-OH [21]. En el espectro de la muestra *A3C* aparecen dos bandas a 2927cm^{-1} y 2857cm^{-1} que corresponden al γ a (C-H) y al γ s (C-H). En la región entre $1300 - 1700\text{cm}^{-1}$ se presenta una gran variación entre los espectros, siendo mayor la cantidad de bandas presentes en el espectro correspondiente a la muestra *B3C* que en el de la *A3C*.

Otro cambio apreciable está relacionado con la banda a 1100cm^{-1} . Mientras en el espectro de la muestra *A3C* están muy bien definidas las bandas del SiO_2 (1100cm^{-1} , 803cm^{-1} y 471cm^{-1}), en la muestra *B3C* no ocurre lo mismo, en ella aparece una banda a 1050cm^{-1} , asociada al NO_3^- , otra a 1028cm^{-1} que corresponde al δ (CH_3), un hombro a 800cm^{-1} y una banda a 470cm^{-1} que estaría asociada a un modo vibracional del SiO_2 [22]. En la muestra *A3C* se observa claramente la presencia del SiO_2 , utilizado como precursor, algo similar ocurre con otras muestras (*A1S*, *A1C*, *A3S* y *A3C*) poniendo en evidencia que la reacción entre el SiO_2 y el calcio es incipiente. De acuerdo con las características del espectro, la muestra *B3C*, figura 46 (c) ha experimentado un mayor avance en las reacciones entre el SiO_2 y el compuesto de calcio; esta afirmación se puede corroborar observando los difractogramas correspondientes a estas muestras, figuras 38 y 39, donde es evidente la presencia de una fase amorfa, posiblemente perteneciente al SiO_2 , los picos del acetato de calcio que aún existe en las muestras y picos correspondientes a los silicatos de calcio allí indicados que serían el producto de las reacciones. De acuerdo a estos resultados, y a la descripción de la reacción que ocurre entre el SiO_2 y los compuestos de calcio (figura 35), se propone que las reacciones entre los compuestos de calcio y el SiO_2 , que conducen a la formación de los silicatos de calcio, durante el proceso de síntesis ocurren principalmente en la superficie de las partículas de sílice.

A diferencia de los espectros de las muestras sin ácido, figura 47, en los correspondientes a las muestras *A3C* y *B3C* aparecen las bandas del NO_3^- , que forman compuestos, a 1384 , 1056 y 772cm^{-1} y las del ion NO_3^- libre a 1477 , 1295 y 1040cm^{-1} . En la tabla 20, se indica la asignación de las principales bandas correspondientes a las muestras analizadas en este numeral; para ello se utilizó información de la literatura [20,22].

Tabla 20. Bandas de los espectros IR de muestras con concentración 75/25 utilizando NaOH y NH₄OH como precipitante. [20, 22].

B3S	B3C	A3S	A3C	GRUPOS FUNCIONALES Y MODOS VIBRACIONALES
	3800			
			3749	Si-OH silanoles
3513	3512	3512	3456	O-H libre
			3442	NH ₃ ⁺ de aminas
2925			2927	ν_a (C-H) vibraciones tensión
2860			2857	
	2250	2300	2364	CO ₂ ambiente
1608	1607	1609		ν_a (CO), δ (H-O-H) y NH ₃ ⁺ >1600
1535	1534	1538	1550	ν_a (COO ⁻)
1448	1444	1445	1450	ν_s (COO ⁻)
1030	1028	1029		δ (CH ₃)
1098			1100	Tetrámeros siloxanos cíclicos
	949			Modo vibracional que involucra calcio
			803	Si-O vibraciones de tensión
799	797			
672	674	673	675	δ (COO) Deformación en el plano
	646			
616	614	618	620	π (COO) Deformación fuera del plano
469	468	488	471	δ (Si-O-Si) Deformación en el plano

Efecto de las concentraciones

Comparando las bandas de los espectros infrarrojo, figuras 47 y 48, obtenidos para diferentes relaciones de CaO/SiO₂ (75/25, 65/25 y 58/42), utilizando como precipitante hidróxido de amonio, y que están resumidas en la tabla 21, hay una banda ancha por encima de los 3000 cm⁻¹ que indica la presencia de aminas, provenientes del hidróxido de amonio, y grupos OH del agua. A diferencia de los espectros de las muestras sin ácido, figura 47, los correspondientes a las muestras con ácido presentan una pequeña banda a 2857cm⁻¹ que se puede asociar al enlace C-H del acetato. Los espectros de las muestras A4S60 y A3S60, presentan bandas a 955cm⁻¹ y 880cm⁻¹ que corresponden a modos vibracionales que involucran enlaces con el calcio; esto se confirma observando el difractograma de DRX de la muestra A3S60, figura 38 donde se evidencia la presencia de las fases α' -C₂S y γ -C₂S. En la tabla 21, se indican las principales bandas que aparecen en los espectros de las figuras 47 y 48, con su asignación a ciertos modos vibracionales de grupos funcionales referenciados en la literatura [19, 20].

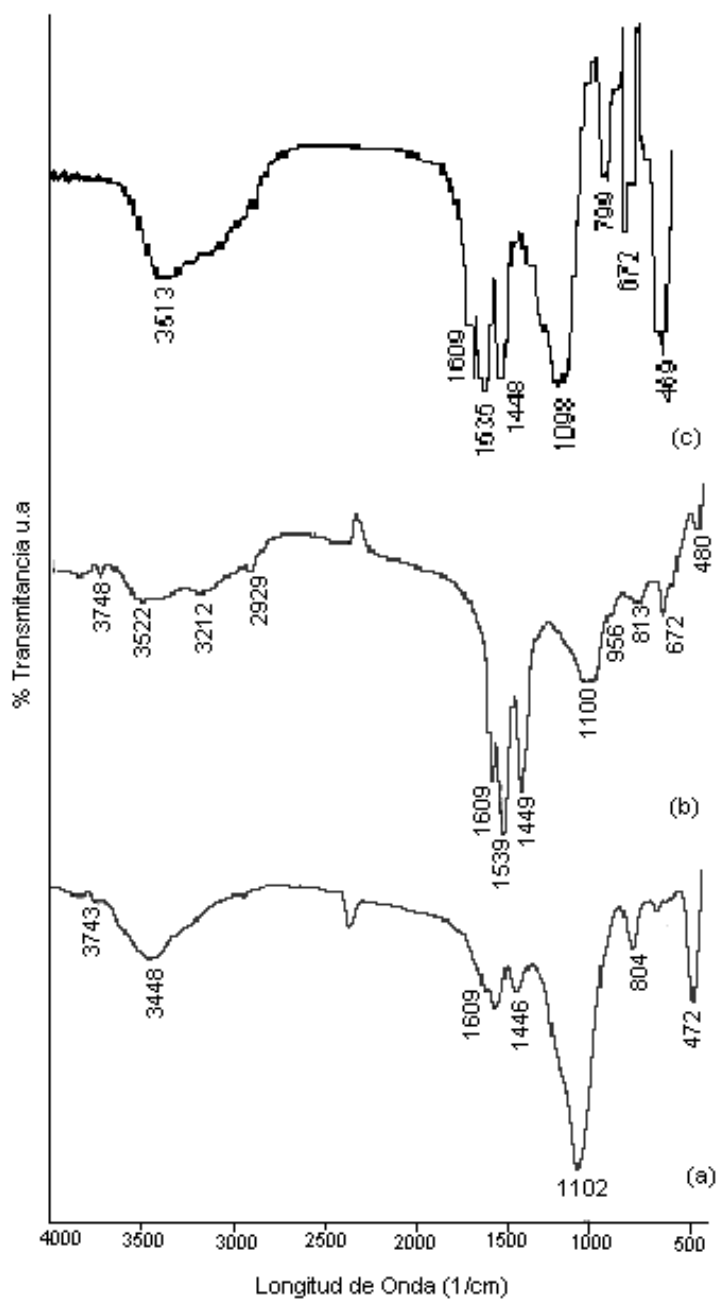


Figura 47. Espectros IR de muestras con diferente concentración: a) A1S60, b) A4S60 y c) A3S60.

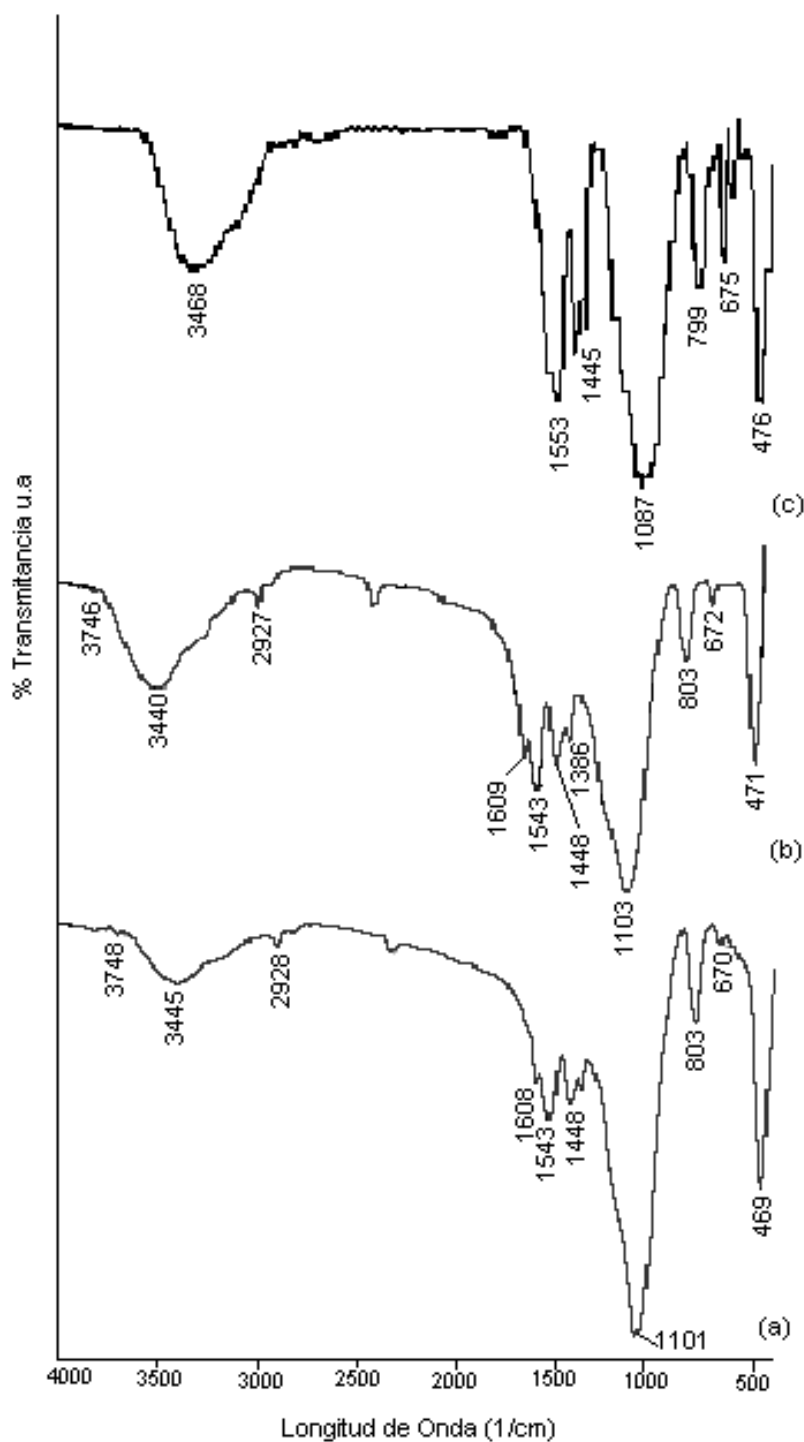


Figura 48. Espectros de IR correspondientes a las muestras: a) A1C60, b) A4C60, y c) A3C60.

Tabla 21. Bandas de IR correspondientes a diferentes concentraciones de CaO/SiO₂ 58/42, 65/35 y 75/25, secadas a 60°C, durante dos días [20,22].

A1S60	A1C60	A4S60	A4C60	A3S60	A3C60	GRUPOS FUNCIONALES Y MODOS VIBRACIONALES
3862	3862	3864	3864			
3743	3748	3748	3746		3749	Si-OH silanoles
		3521		3512		O-H enlace hidrogeno
	2927	2928	2927		2927	-C-H vibración de tensión
	2857		2857		2857	
2358	2364	2397	2359	2300	2364	CO ₂ ambiente
1608	1608	1608	1608	1609		$\gamma_a(\text{CO})$, $\delta(\text{H-O-H})$ y $\text{NH}_3^+ > 1600$
1554	1543	1539	1542	1550	1538	$\gamma_a(\text{COO}^-)$
1445	1448	1448	1447	1445	1450	$\gamma_s(\text{COO}^-)$
	1385		1385		1389	$\delta(\text{CH}_3)$
				1029		$\delta(\text{CH}_3)$
1102	1101	1099	1103		1100	Tetrámeros siloxanos cíclicos
				880		Modo vibracional que involucra calcio
803	803	803	803		803	Si-O vibraciones tensión.
672	670	671	671	673	675	$\delta(\text{COO})$ Deformación en el plano
		623	618	618	620	$\pi(\text{COO})$ Deformación fuera del plano
471	469	479	471	488	471	Si-O-Si Deformación*

* Además contiene información de los enlaces relacionados con el calcio.

En la figura 49 se observan los espectros de IR obtenidos para los anteriores sistemas tratados térmicamente a 1000°C; para todos los sistemas se observa por encima de 3000cm⁻¹ una banda ancha, más pronunciada para la muestra A4S100, y una banda aguda a 3642cm⁻¹.

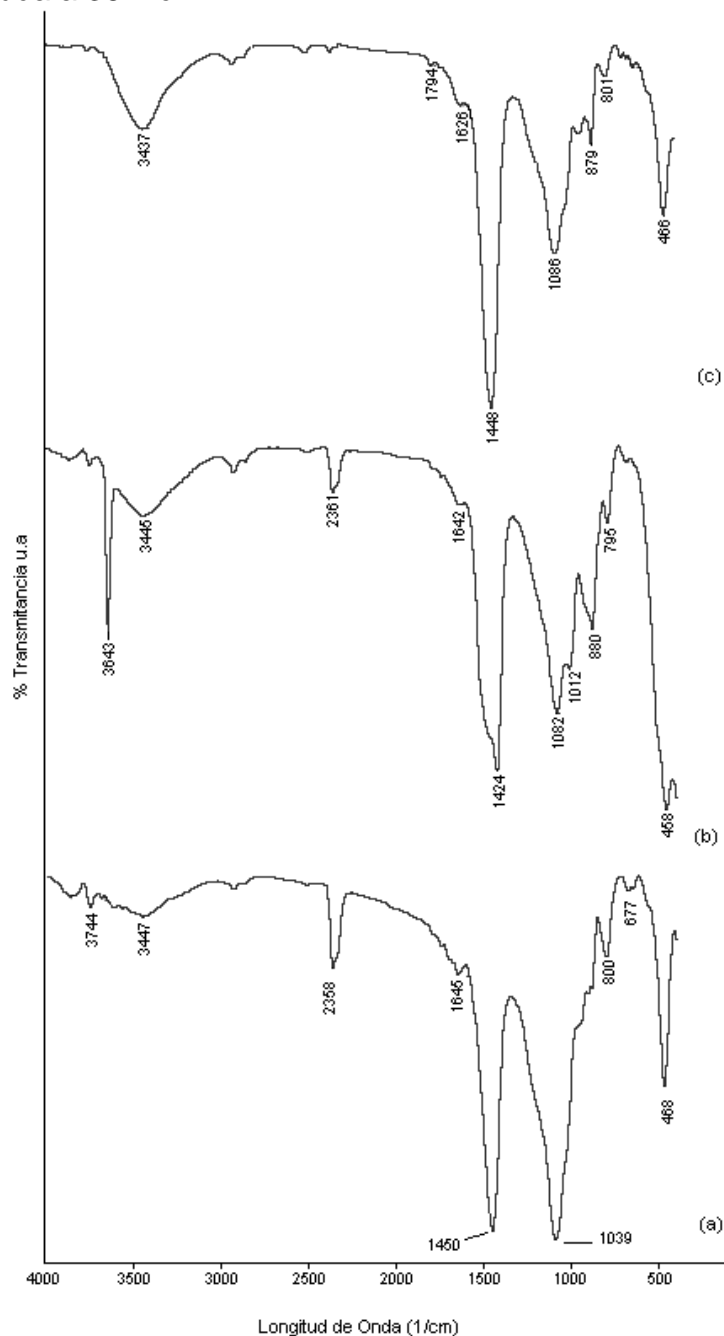


Figura 49. Espectros de IR correspondientes a las muestras: (a) A1S1000, (b) A4S1000 y (c) A3S1000.

Comparando las bandas contenidas en el espectro de la muestra *A1S60*, figura 47 (a) y el de *A1S1000*, figura 49 (a), se puede observar que para la muestra *A1S60* son evidentes las bandas asociadas al SiO_2 (1102 , 804 y 742 cm^{-1}) ya que este sistema presenta una relación $58/42$ de CaO/SiO_2 , bastante rica en sílice. Además se observan bandas asociadas al acetato (1554 y 1446 cm^{-1}), que justifican el resultado obtenido con DRX de esta muestra, figura 40 (a), donde es evidente la presencia de picos pertenecientes al acetato de calcio y la existencia de una fase amorfa. Por otro lado, comparando los espectros de la figura 47, la intensidad de la banda a $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, asociada al SiO_2 , con la de las dos bandas alrededor de 1500 cm^{-1} , propias del grupo funcional COO^- del acetato, en la muestra *A1S60* es mucho más grande la asociada a la sílice, situación que se invierte para las otras dos muestras, *A4S60* y *A3S60*.

En el espectro de la muestra *A1S1000*, figura 49, aparece una banda muy intensa a 1448 cm^{-1} y otra 1039 cm^{-1} , donde la primera esta asociada al enlace Ca-OH y la última presenta la misma forma de la banda del SiO_2 a 1100 cm^{-1} ; esta banda debe proporcionar información tanto del enlace Si-O-Si como del Si-O-Ca indicando que los enlaces se fortalecen ya que la banda se desplaza hacia valores bajos de número de onda.

Lo anterior se puede corroborar observando el difractograma de DRX obtenido para la muestra *A1S1000*, figura 40 (c), en el cual se evidencia un lomo representativo de la fase amorfa y los picos del CaSiO_3 . Estos resultados indican que los cinco minutos a 1000°C , a que fue sometida la muestra, no son suficientes para que se desarrolle la reacción completa entre el SiO_2 y los compuestos de calcio, por lo tanto en futuros trabajos hay que tomar como variable adicional del proceso, el tiempo del tratamiento térmico al que hay que someter la muestra.

Comparando los espectros de las muestras *A1C60*, figura 48 y *A1C1000*, figura 49, se puede observar que en el primero, *A1C60*, son evidentes las bandas del SiO_2 (1103 , 803 y 469 cm^{-1}) dada la alta concentración de este óxido en la muestra. Aparecen también bandas de acetato, a 1543 y 1448 cm^{-1} , y una banda a 1386 cm^{-1} correspondientes al modo ν_3 del nitrato que se justifica por el uso de ácido nítrico durante la síntesis de la muestra. Estos resultados son coherentes con lo que se observa en el difractograma de DRX de esta muestra, figura 41, donde es evidente la presencia de la fase amorfa y los picos pertenecientes al acetato de calcio. Para la muestra *A1C1000*, aparece una banda de intensidad mediana a 1452 cm^{-1} y una banda intensa a 1037 cm^{-1} , similar a lo que se observó para la muestra *A1S1000*, figura 49, estas bandas deben suministrar información del enlace Ca-OH y Si-O-Si respectivamente; la última banda se ha desplazado hacia bajos valores de número de onda, indicando que el enlace Si-O-Ca también esta presente en la muestra y que se fortalecen los enlaces. El difractograma de la

figura 41 (c) justifica lo anterior, destacándose las fases CS-cúbico y C₂S con estructura cristalina no definida.

Por otro lado, el espectro de la muestra A3S60 figura 46 (b), es muy similar a los de las muestras A1S60 y A4S60, además de las bandas del SiO₂ (1100, 800 y 468 cm⁻¹), se encuentran las bandas correspondientes al acetato a 1538 y 1445, y los modos vibracionales del silicato de calcio asociados con las bandas a 1445, 960 y 880 cm⁻¹. Estos resultados justifican lo que se observa en el difractograma de DRX de la figura 38 correspondiente a la muestra A3S60, donde es evidente la presencia de una fase amorfa, silicatos de calcio (CS, C₂S) y acetato de calcio.

El espectro de la muestra A3S1000, figura 49, presenta una banda muy intensa a 1448cm⁻¹, asociada al enlace Ca-OH, una banda de intensidad media a 1086cm⁻¹, que presenta la misma forma de la banda a 1100cm⁻¹ característica del enlace Si-O-Si; esta última banda, puede contener además información del enlace Si-O-Ca. El difractograma de la muestra A3S1000, figura 38 (c), justifica estos resultados; en él se evidencia la presencia de las fases CS y C₂S de los silicatos de calcio y muy poca fase amorfa.

El espectro de la muestra A3C60, figura 48, presenta una banda bien definida a 1100cm⁻¹, correspondiente a los enlaces Si-O-Si, fracción simétrica y antisimétrica de tetrámeros siloxanos y entre 1400-1600cm⁻¹ se observan dos bandas uno a 1551 y 1450cm⁻¹, pertenecientes al acetato. Estos resultados son corroborados por lo que se observa en el DRX obtenido para esta muestra, figura 39 (a), donde se observa una parte amorfa, perteneciente al SiO₂, picos del acetato de calcio y picos asociados a fases del CS, C₂S y C₃S.

En el espectro de la muestra A3C1000, figura 39 (c), se observa una banda ubicada a 1093cm⁻¹, banda típica del dióxido de silicio, además en esta banda se encuentra solapado un pico a 999cm⁻¹ que es característico del β-C₂S [19]. Estos resultados son justificados observando el difractograma de DRX obtenido para esta muestra, figura 39 (c), donde es evidente la presencia de una fase amorfa y de fases cristalinas de CS, C₂S y C₃S.

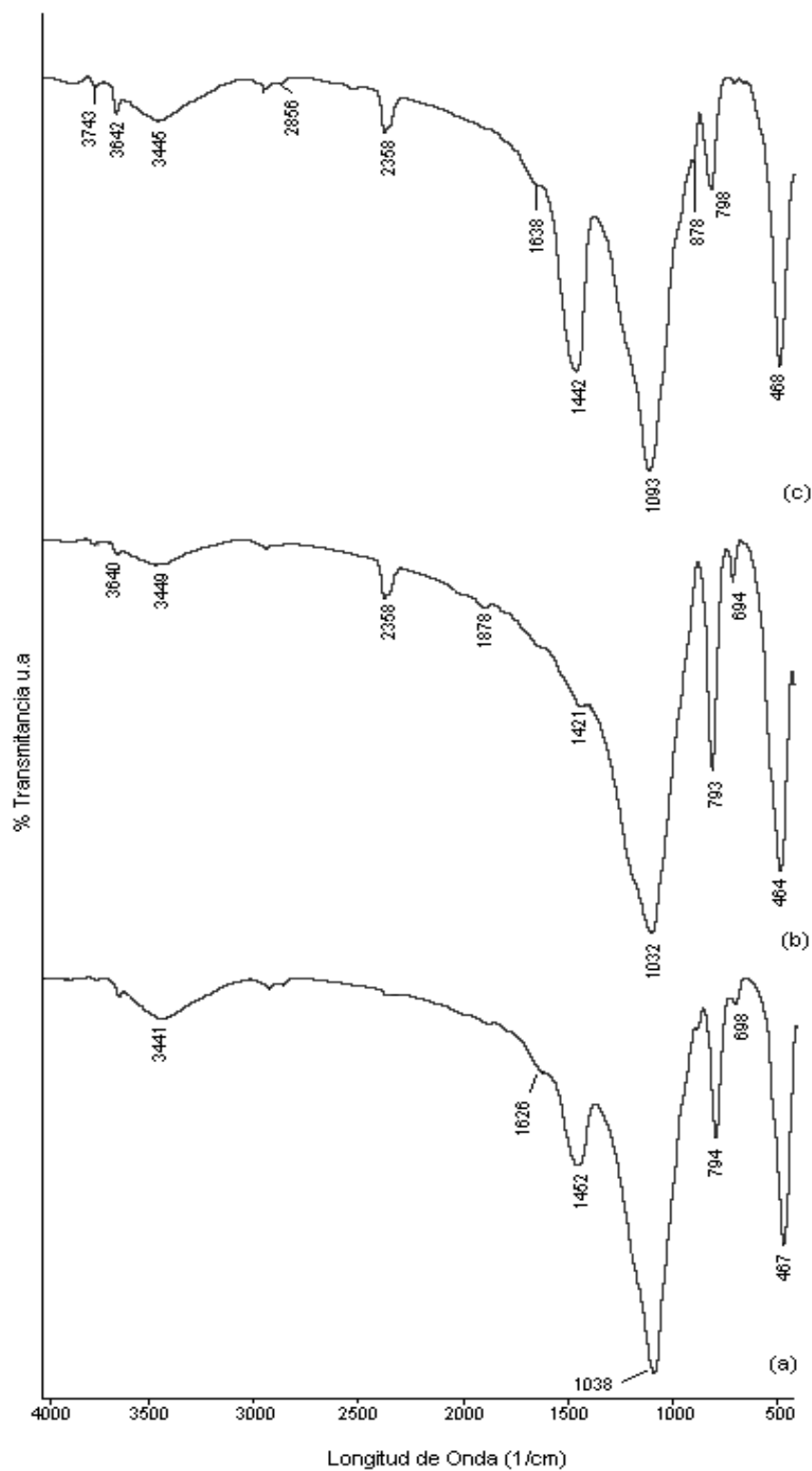


Figura 50. Espectros de IR correspondientes a las muestras: (a) A1C1000, (b) A4C1000 y (c) A3C1000.

En la tabla 22 se resume las bandas observadas en los espectros de las figuras 49 y 50, su asignación a ciertos grupos funcionales, y modos vibracionales, de acuerdo a los datos de la literatura [20].

Tabla 22. Bandas de IR correspondientes a diferentes concentraciones de CaO/SiO₂ 58/42, 65/35 y 75/25 y tratadas térmicamente a 1000°C durante 5 minutos.

A1C	A1S	A4S	A4C	A3C	A3S	GRUPOS FUNCIONALES Y MODOS VIBRACIONALES
			3865			
	3856					
	3744	3749	3749	3742		Si-OH silanoles
3640		3639	3642	3641		
3440	3447	3448	3445	3445	3437	O-H vibraciones tensión
2925	2927	2927	2926	2921	2928	-C-H vibraciones tensión
2851			2859	2885		C-H acetato
2362	2358	2358	2360	2358		CO ₂ ambiente
		1877			1794	
	1645		1642	1638		>1600 amonio*
1625					1625	
1451	1449			1442		Ca-OH
		1420	1423		1418	
			1081	1093	1086	
1037	1038	1032				δ- CH ₃
			1012			
					956	Modo vibracional
880			880	878	879	del calcio, β-C ₂ S
	800				801	Si-O vibraciones
793		792	794	797		de tensión
					710	
697		694	691			
	676				641	
467	468	464		467	466	Si-O-Si deformación

*puede estas quimisorbido dentro de la estructura

Un aspecto que es necesario resaltar, observando los diferentes espectros de IR obtenidos, es que cuando el sólido se obtiene de sistemas que contienen HNO₃ siempre la intensidad de la banda asociada al Si-O-Si, ubicada ha ~ 1100 cm⁻¹ o por debajo de este valor, es la mayor en el espectro (independiente de la relación CaO/SiO₂ y del tratamiento térmico). Esto no sucede cuando no está presente el ácido nítrico. En este caso hay otras bandas que tiene mayor intensidad: las asociadas al COO⁻, alrededor de 1500 cm⁻¹ para las secadas a 60°C, o la ubicada a ~ 1450 cm⁻¹, asociada al enlace Ca-OH, para muestras tratadas a 1000°C (esto no se cumple cuando la muestra tiene alto contenido de silicio o sea para la

relación 58/42). Este resultado indica que la presencia de HNO_3 en el sistema dificulta la disolución de la sílice y de allí la gran intensidad de las bandas asociadas al SiO_2 (~ 1100 , ~ 800 y 470 cm^{-1}), lo que se observa en los espectros IR de los sólidos obtenidos del sistema $\text{SiO}_2\text{-Ca}(\text{CH}_3\text{COOH})_2\text{-NH}_4\text{OH- H}_2\text{O-HNO}_3$. Por otro lado, en el sistema sin HNO_3 , se presenta una mayor disolución de las partículas amorfas de SiO_2 .

Aunque se estudiaron más cuidadosamente los espectros IR de muestras con mayor posibilidad de presentar características cementantes, A1S-A1C-A3S y A3C, los espectros IR correspondientes a las muestras A4S y A4C secadas a 60°C y tratadas a 1000°C durante 5 minutos, presentan la misma tendencia y comportamiento de las muestras A1 y A3, con todas sus variantes, tal como se indica en las tablas 21 y 22.

b) Método Pechini modificado

Los polvos cerámicos obtenidos por pechini, también se caracterizaron con FTIR y se determinaron los principales grupos funcionales presentes en los sistemas CaO/SiO_2 , de naturaleza básica debido a la adición de NH_4OH . A continuación se presentan los espectros infrarrojos obtenidos del ácido cítrico, figura 51, y de las muestras sólidas obtenidas a través de las rutas 1 y 2 de síntesis.

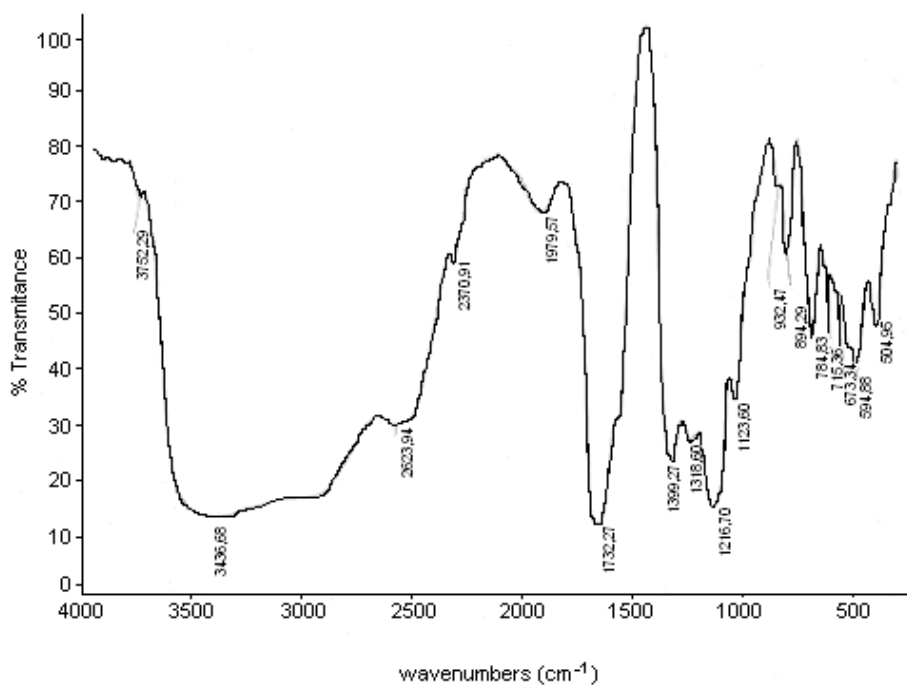


Figura 51. Espectro infrarrojo del ácido cítrico.

Efecto de las concentraciones

En la figura 52, se muestran los espectros FTIR correspondientes a muestras sólidas con diferentes relaciones CaO/SiO_2 , sintetizadas utilizando la ruta 1. La asignación de bandas se encuentra resumida en la tabla 23. Se puede observar para las tres concentraciones que existe una banda ancha, por encima de los 3000 cm^{-1} , perteneciente a los grupos silanoles Si-OH (ver el espectro de la sílice, figura 15) y que posee además información del enlace N-H proveniente del hidróxido de amonio y de los modos vibracionales del grupo O-H del etilenglicol. A diferencia de las concentraciones 58/42 y 65/35, el espectro de la concentración 75/25 presenta una banda intensa a 840 cm^{-1} perteneciente al modo vibracional Si-O de la sílice. Por otro lado, a diferencia de las concentraciones 65/35 y 75/25, la concentración 58/42 presenta en su espectro una banda ancha a 1080 cm^{-1} que puede contener información, de los modos vibracionales del etilenglicol y del enlace Si-O; lo anterior se puede justificar considerando que en la relación 58/42 de CaO/SiO_2 es alta la concentración de sílice con relación a las otras concentraciones, lo cual se ve reflejado en la intensidad de esta banda.

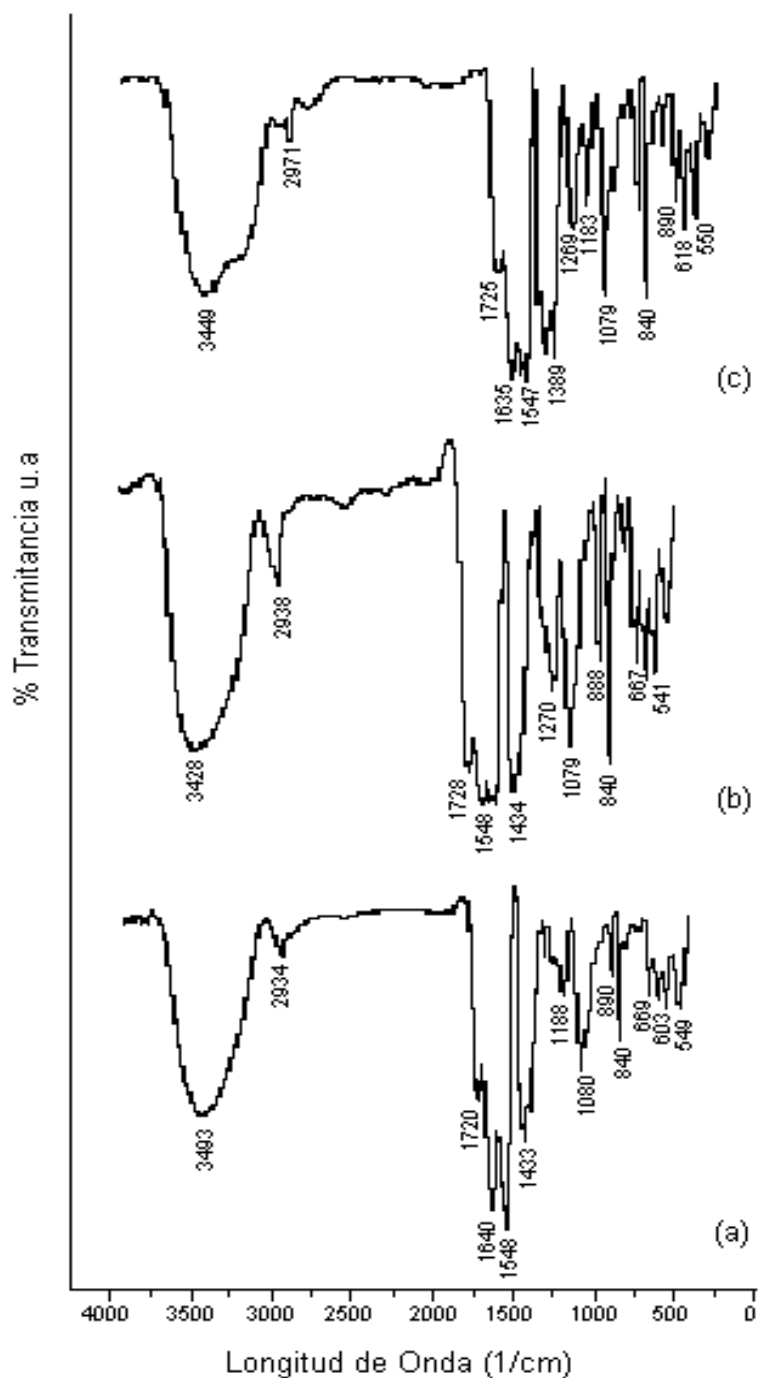


Figura 52. Espectros infrarrojos de muestras sólidas sintetizadas a través de la ruta 1 y que contienen diferentes relaciones CaO/SiO₂: a) 58/42, b) 65/35 y c) 75/25.

Tabla 23. Asignación a las bandas de los espectros de los grupos funcionales presentes en muestras con concentraciones 75/25, 65/35 y 58/42 de CaO/SiO₂ obtenidas a través de la ruta 1 de síntesis.

FRECUENCIAS (cm ⁻¹)			GRUPOS FUNCIONALES
75/25	65/35	58/42	
-	-	3492	Si-OH tensión silanoles,
3449	-	-	N-H tensión, aminas
-	3428	-	O-H tensión etilenglicol
2971	-	-	O-H vibraciones de tensión
-	2937	2933	-C-H tensión etilenglicol
1725	1728	1720	C=O tensión etilenglicol C=O tensión ácido cítrico
1640	1625	1640	NH ₃ deformación asimétrica
1546	1547	1549	γ _a (COO ⁻) acetato
1445	1460	-	γ _s (COO ⁻) acetato, etilenglicol
1430	1433	1433	O-H deformación, etilenglicol
1389	1380	1380	C-O tensión, ácido Cítrico
-	1300	-	Banda del etilenglicol*
1310	-	1320	Banda del ácido cítrico
1269	1270	1280	C-O tensión del etilenglicol**
1183	1200	1188	O-H flexión, etilenglicol
1079	1079	1080	□ (Si-O-Si) del SiO ₂
1150	1150	-	Banda formación de citratos
1050	-	1050	C-O tensión etilenglicol* y banda de calcio
980	-	980	Banda de calcio
960	-	950	relacionado con
940	-	-	SiO ₂
890	888	890	C-H deformación ácido Cítrico y etilenglicol
840	840	840	Si-O vibraciones deformación
730	749	750	O-H Deformación fuera plano, etilenglicol. Modo vibracional calcio
675	670	675	δ (COO) acetato
618	-	603	π (COO) acetato
550	541	549	Etilenglicol**
470	470	470	δ (Si-O-Si), además modo vibracional relacionado Calcio

* indica la existencia de una estructura dentro del sistema

** Etilenglicol en estado sólido.

Los espectros FTIR de la figura 53 corresponden a muestras sólidas obtenidas para diferentes concentraciones de silicio y calcio a través de la ruta 2 de síntesis de pechini modificado; la asignación a las bandas de grupos funcionales presentes en el sistema se resume en la tabla 24; este proceso se realizó utilizando datos de

la bibliografía [20, 23]. La banda ancha por encima de los 3000cm^{-1} , que presentan las tres concentraciones, pone en evidencia la existencia del enlace N-H proveniente del hidróxido de amonio, de los grupos O-H del etilenglicol y de modos vibracionales correspondientes a grupos silanoles Si-OH.

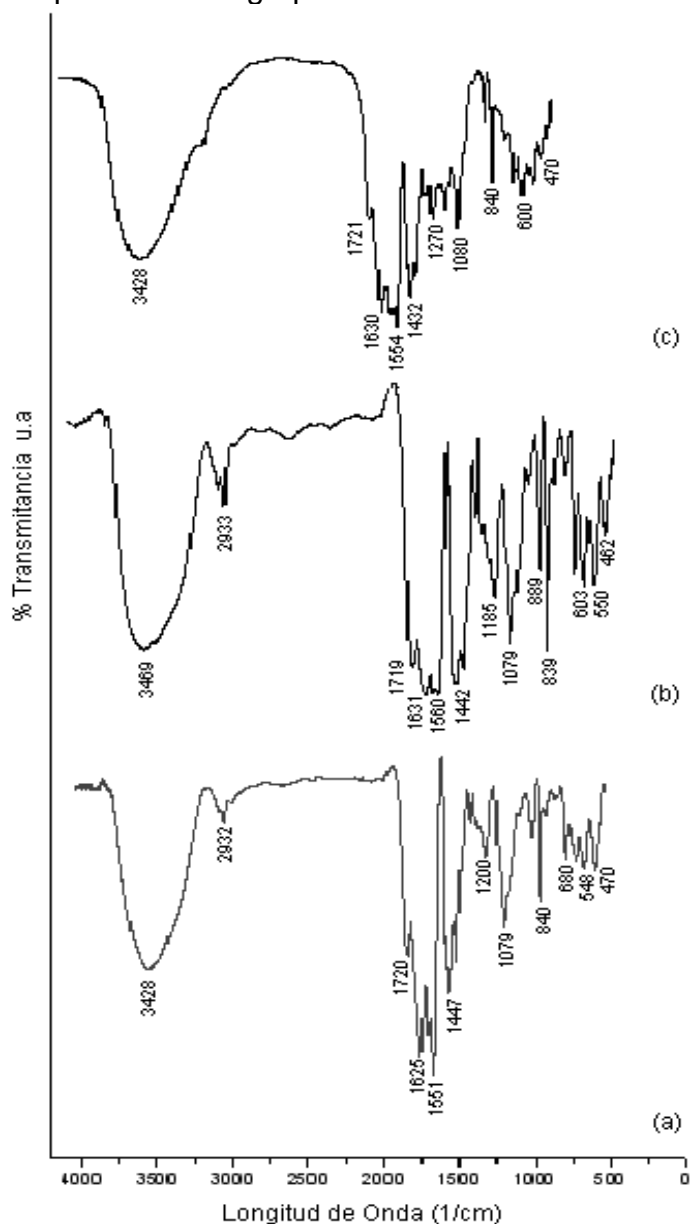


Figura 53. Espectros infrarrojos correspondientes a muestras sólidas sintetizadas utilizando la ruta 2 del método Pechini y que contienen diferentes concentraciones de CaO/SiO₂: a) 58/42, b) 65/35 y c) 75/25.

Tabla 24. Asignación a las bandas presentes en los espectros de grupos funcionales que existen en las muestras obtenidas a través de la ruta 2 del método Pechini modificado y que contienen diferentes concentraciones de CaO/SiO₂ (75/25, 65/35 y 58/42) [23].

FRECUENCIAS (cm ⁻¹)			GRUPOS FUNCIONALES
75/25	65/35	58/42	
-	3468	-	Si-OH tensión silanoles,
3428	-	3428	N-H tensión aminas O-H tensión etilenglicol
2900	2933	2932	O-H vibraciones tensión C-H tensión etilenglicol
1720	1719	1720	C=O tensión etilenglicol C=O tensión ácido cítrico
1630	1631	-	NH ₃ deformación asimétrica
1629	-	1626	COO ácido carboxílico
1553	1560	1550	γ _a (COO) acetato
1432	1442	1446	γ _s (COO) acetato, etilenglicol
1390	1390	1390	C-O tensión ácido cítrico
1310	1320	1310	Banda del etilenglicol * Banda relacionada ácido cítrico
1270	1280	1200	C-O tensión del etilenglicol **
1190	1186	-	O-H deformación plano etilenglicol □ Si-O-Si de sílice
1150	-	-	Banda formación citratos
1080	1079	1079	O-H deformación en el plano Etilenglicol, además □(Si-O-Si) de SiO ₂
1040	-	1050	C-O tensión etilenglicol* y banda de calcio.
980	980	-	Banda de calcio
890	889	890	C-H deformación ácido cítrico y etilenglicol
840	839	840	Si-O vibraciones deformación.
749	760	-	O-H deformación fuera plano del etilenglicol, Modo vibracional del Calcio
675	667	680	δ (COO) acetato
599	602	600	π (COO) acetato
548	550	548	Etilenglicol**
470	465	470	δ (Si-O-Si), además modo vibracional del calcio.

* indica la existencia de una estructura dentro del sistema

** indica que el sistema tiene una cierta estructura

γ_a: tensión asimétrica en el plano; γ_s: tensión simétrica fuera del plano

A diferencia de las concentraciones de 58/42 y 75/25, el espectro correspondiente a la concentración 65/35 presenta una banda intensa a 889 cm⁻¹ perteneciente al etilenglicol y al ácido cítrico, otras a 1079 cm⁻¹ y 1186cm⁻¹ pertenecientes al ν(Si-

O-Si) de la sílice y al modo vibracional C-H del etilenglicol, respectivamente, y una banda ancha entre 1500 y 1720cm^{-1} que contiene información, entre otros de un modo vibracional del C=O del acetato.

Comparando los espectros obtenidos para las muestras sintetizadas a través de la ruta 1, figura 52, y la ruta 2, figura 53, se observa la existencia de bandas a 1310 , 1079 y 1050cm^{-1} relacionadas con el ácido cítrico, figura VII. 43, y el etilenglicol. Además, aparecen otras bandas que se pueden asociar al etilenglicol, a 730 y 550cm^{-1} , y que se aproximan más a bandas del espectro característico del etilenglicol “sólido” [23]. Lo anterior lleva a considerar la posibilidad de existencia de citratos, o en general de compuestos oxicarbonosos de los cationes presentes en el sistema, resultado del proceso de poliesterificación entre el etilenglicol y el ácido cítrico.

Ya que las bandas de los espectros obtenidos de muestras sintetizadas tanto por la ruta 1 como por la ruta 2 son muy similares, figuras 52 y 53, y con base en los resultados obtenidos por DRX y MET para estas muestras, se determinó que las muestras sintetizadas por la ruta 2 presentan mejores resultados en cuanto a forma y tamaño de partícula, se definió que para el estudio del comportamiento de las muestras ante tratamientos térmicos se deberían utilizar estas muestras. En la figura 54 se presentan los infrarrojos obtenidos y en la tabla 25 los grupos funcionales asignados a cada banda; para realizar este proceso de asignación de bandas se utilizó la información de la literatura [19, 24].

En la figura 54, se observa la presencia de bandas asociadas a las fases cementantes [19], especialmente del C_2S , ubicadas a ~ 1000 , ~ 880 y 515cm^{-1} ; la fase C_3S presenta una banda ancha entre 800 y 1000cm^{-1} . Además, comparando los espectros de las muestras tratadas a 1000°C con los espectros tomados para dos tipos de cemento, anexo 1, y para espectros que contienen las principales fases del cemento, anexo 2, reiteran la presencia de estas fases en las muestras obtenidas, ratificando los resultados de DRX (figura 44) donde se evidenciaba la presencia de la fase $\beta\text{-C}_2\text{S}$ en estas muestras, principalmente para la composición 65/35.

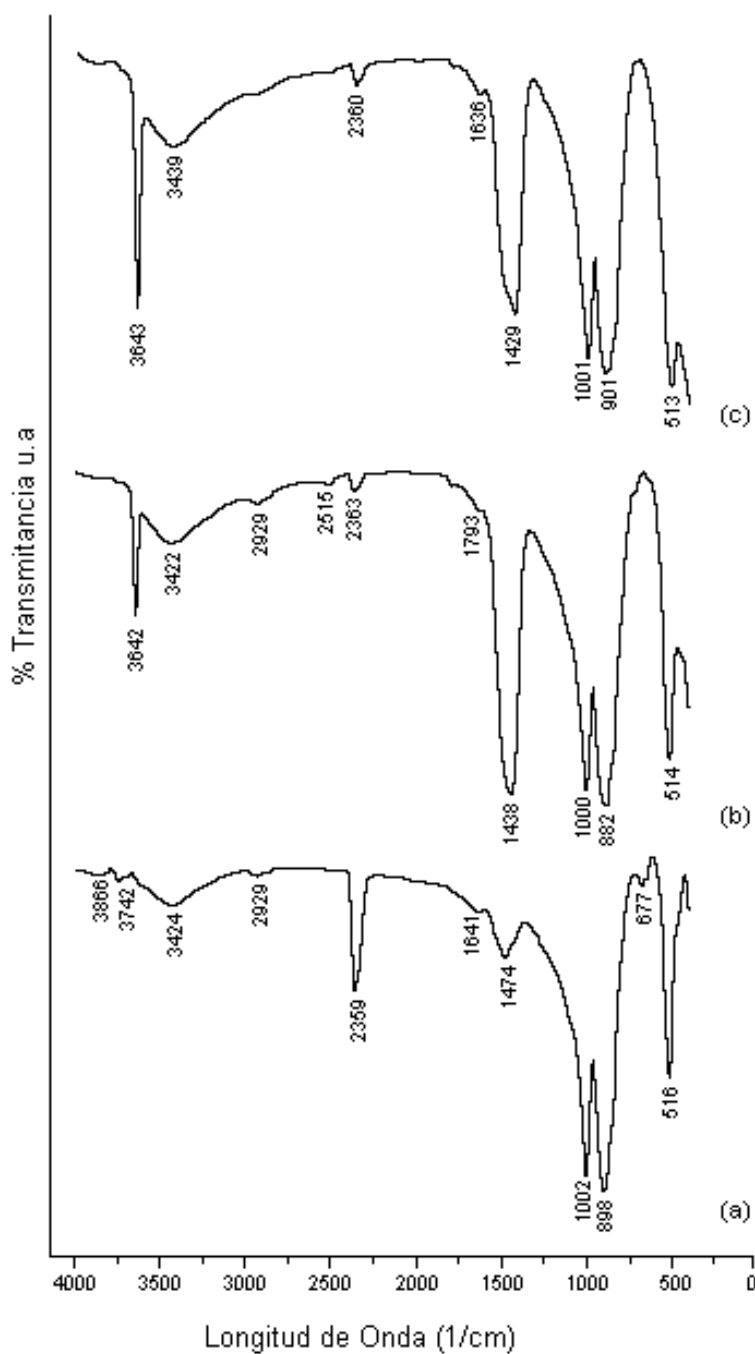


Figura 54. Espectros infrarrojos correspondientes a muestras sólidas obtenidas utilizando la ruta 2 del método Pechini modificado, tratadas a 1000°C durante 2 horas, y que contienen diferentes concentraciones de CaO/SiO₂: a) 58/42, b) 65/35 y c) 75/25.

Tabla 25. Bandas correspondientes a muestras con concentración 58/42, 65/35 y 75/25, sintetizadas utilizando la ruta 2 y tratadas térmicamente a 1000°C.

FRECUENCIAS (cm ⁻¹)			GRUPOS FUNCIONALES
75/25	65/35	58/42	
3866	-	-	
3742	-	-	Si-OH tensión, silanoles
-	3643	3643	
-	3439	-	O-H , N-H tensión
3424	-	3422	
2929	-	2929	
-	-	2515	
2359	2360	2363	CO ₂ ambiente
-	-	1793	
1641	-	-	
-	1636	-	
1474	-	-	
-	1429	1439	Ca-OH, además γ_s (Si-O-Si)
1002	1001	1000	Banda relacionada con calcio
898	-	-	Si-O vibraciones deformación.
-	-	882	
677	-	-	
516	513	514	Banda relacionada con el Ca

γ_s :Tensión simétrica

Comparando los espectros reportados en la literatura de las fases β -C₂S y C₃S y los del cemento Pórtland, anexo A, con los obtenidos por el método Pechini, las bandas correspondientes a muestras sintetizadas por este método están más definidas, observándose muy claramente una separación entre la banda a 1000cm⁻¹, banda importante en la fase C₂S, y la de 880 cm⁻¹. Con base en lo anterior se puede concluir que por el método Pechini modificado se obtiene una fase más pura y a menor temperatura (1000°C). Analizando las diferentes composiciones estudiadas, y tomando como base los resultados de DRX y FTIR, se puede concluir que la composición 65/35 (ruta 2) es la muestra más promisoría para obtener materiales cementantes, aunque no hay que descartar la muestra con composición 75/25, sintetizada por la ruta 1, ya que en los resultados preliminares presentó fases de interés.

Considerando los resultados expuestos hasta el momento sobre la caracterización de las muestras obtenidas a través de los dos métodos de síntesis, coprecipitación y pechini modificado, es este último el que permite obtener las fases β -C₂S y C₃S más puras y a baja temperatura.

3.3.4 Morfología y tamaño de partícula de los silicatos de calcio obtenidos

La técnica de Microscopía Electrónica fue empleada para determinar la forma y el tamaño de las partículas de los polvos cerámicos obtenidos por los métodos de coprecipitación y Pechiní modificado.

Efecto del precipitante

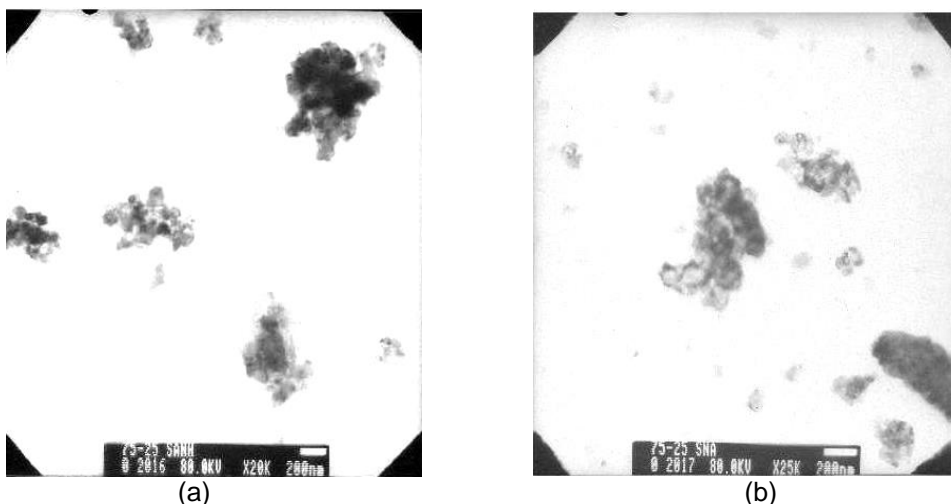


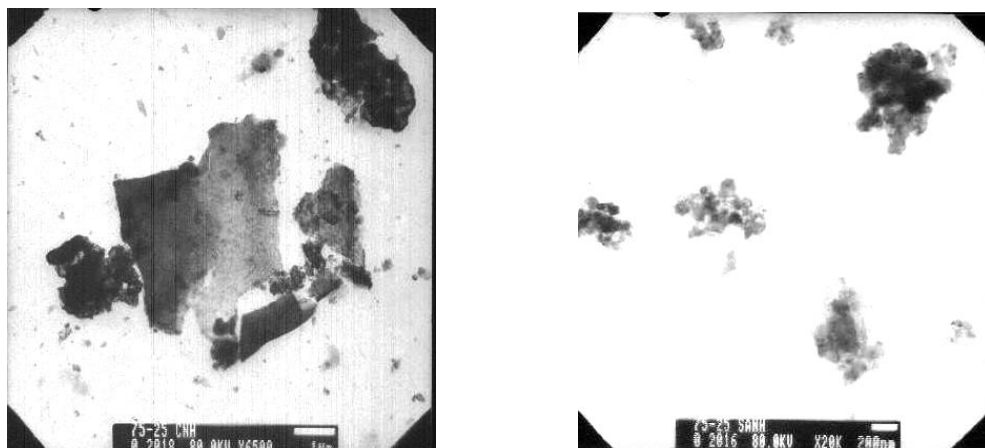
Figura 55. Fotografías obtenidas por MET de partículas sintetizadas del sistema 75/25 de CaO/SiO_2 con (a) NH_4OH y (b) NaOH como precipitante (sin ácido).

La figura 55 muestra las fotografías del sólido obtenidas del sistema CaO/SiO_2 a través del método de coprecipitación utilizandando como precipitante hidróxido de amonio, figura 55 (a), e hidróxido de sodio, figura 55 (b). Se Observa, en estas fotografías que el tamaño de las partículas es nanométrico, $\sim 200\text{nm}$, y conforman aglomerados.

Efecto de la presencia de ácido

El efecto de la presencia de HNO_3 en el sistema, sobre el tamaño y morfología de las partículas del sistema CaO/SiO_2 obtenidas de un sistema en el que se utilizó como precipitante hidróxido de amonio, se puede observar en la figura 56. La figura 56 (a) muestra partículas del sistema 75/25 de CaO/SiO_2 con ácido y la figura 56 (b) partículas del mismo sistema pero sin ácido. En las fotografías se observan pequeñas partículas de forma irregular formando aglomerados que presentan un tamaño del orden de los nanómetros (200 nm) para el sistema sin

ácido, figura 56 (b), y de micras ($\sim 1\mu\text{m}$) para el sistema con ácido, figura 56 (a). Comparando las dos fotografías se puede observar que el sistema con ácido presenta, además de los aglomerados, pequeñas partículas dispersas de forma alargada o esférica. Por lo anterior se puede concluir que la presencia de ácido en el sistema favorece la formación de pequeñas partículas que conforman grandes aglomerados duros.



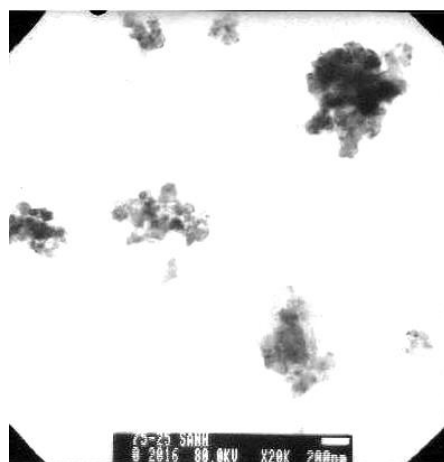
(a)

(b)

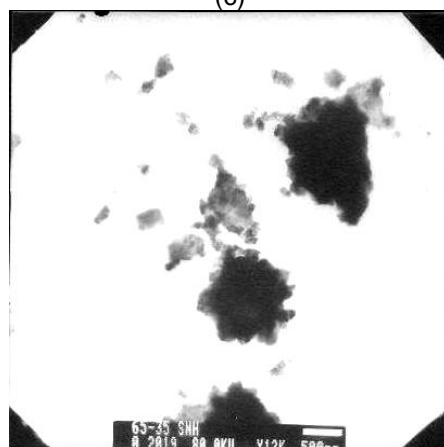
Figura 56. Partículas del sistema 75/25 de CaO/SiO_2 obtenidas utilizando NH_4OH como precipitante y que corresponden a sistemas: (a) con HNO_3 y (b) sin ácido.

Efecto de la concentración

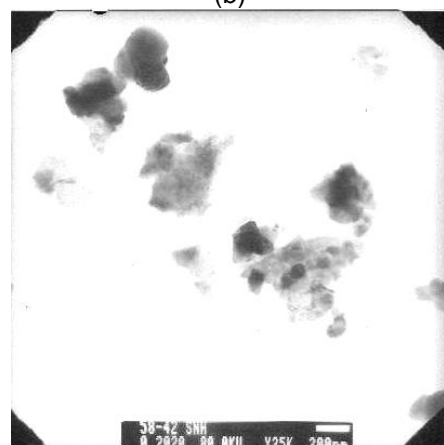
El efecto de la concentración de CaO/SiO_2 en los sistemas estudiados en el presente trabajo, sobre el tamaño y morfología de las partículas, se indica en la figura 57. Se observa en todas las muestras pequeños aglomerados conformados por partículas nanométricas; aún estos aglomerados presentan un tamaño del orden de los nanómetros. No se observa una gran diferencia en el tamaño y la morfología de las partículas para las diferentes concentraciones estudiadas por lo que se puede concluir que, para estas concentraciones, la relación CaO/SiO_2 no tiene un efecto apreciable sobre estos parámetros.



(c)



(b)



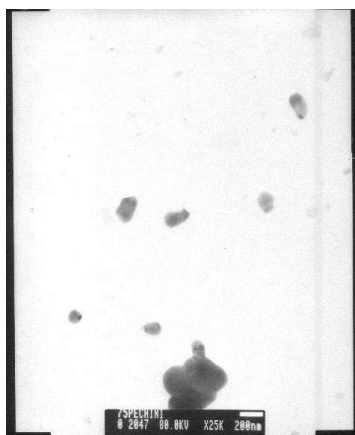
(a)

Figura 57. Fotografías obtenidas por MET de sistemas con distintas relaciones CaO/SiO_2 , precipitadas con NH_4OH y que contienen las siguientes relaciones: (a) concentración 58/42; (b) 65/35 y (c) 75/25.

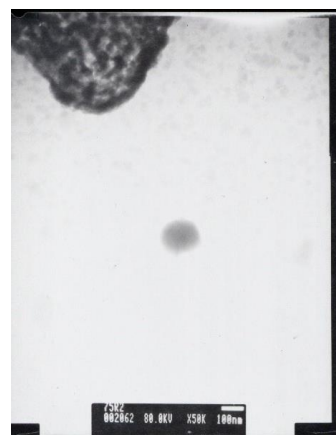
Efecto del método de síntesis

Las fotografías obtenidas con MET de los polvos cerámicos del sistema CaO/SiO₂, sintetizados por el método pechini modificado, utilizando tanto la ruta 1 como la ruta 2, se muestran en la figura 58; las figuras 58 (a), (b) y (c) corresponden a la ruta 1 y las figura 58 (d), (e) y (f) a la ruta 2. Se puede observar que a través de este método de síntesis también se obtienen partículas de tamaño nanométrico, menor a 200 nm. Comparando las fotografías de las partículas correspondientes a las diferentes concentraciones estudiadas del sistema CaO/SiO₂, utilizando la primera ruta de síntesis, se puede indicar que tanto la muestra 58 (c) y (e) presentan partículas nanométricas esferoidales muy separadas, mientras que en la muestra 58 (a) se observan partículas pequeñas pero con bordes bien definidos. Empleando la ruta 2 de síntesis, las partículas obtenidas presentan aparentemente un tamaño menor que las obtenidas a través de la ruta 1; las partículas de las figuras 58 (b) y (d) presentan tamaño de partícula menor a 100 nm, mientras que las de la figura 58 (f) presentan un tamaño de aproximadamente 200 nm conformando aglomerados. Para la relación 58/42 de CaO/SiO₂, independiente de la ruta empleada, la morfología y el tamaño de partícula obtenida es muy similar; ambas muestras presentan partículas de forma esferoidal que forman aglomerados.

Comparando los resultados obtenidos por MET, tanto para las partículas obtenidas por el método de coprecipitación como por el método pechini modificado, se puede observar que a través del método pechini se sintetizan partículas de menor tamaño para las concentraciones de 75/25 y 65/35 de CaO/SiO₂ que para las mismas relaciones pero obtenidas por el método de coprecipitación. Por otro lado, las partículas correspondientes a la relación 58/42 de CaO/ SiO₂ obtenidas por el método pechini, figuras 58 (a) y (b), presentan gran aglomeración.



(e)



(f)

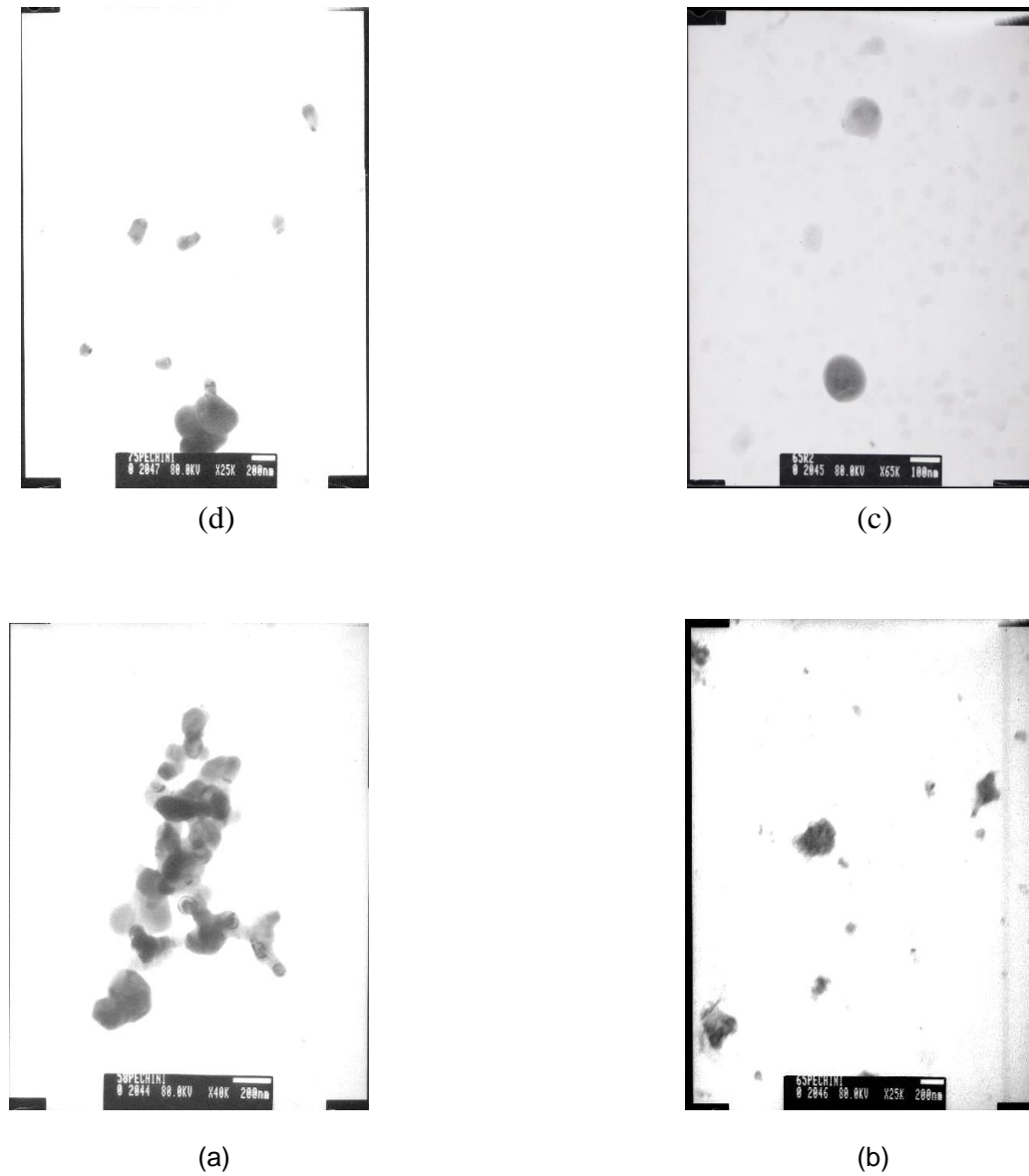


Figura 58. Fotografías de las partículas obtenidas por el método pechini modificado, empleando para su síntesis, la ruta 1 y la ruta 2: (a) relación 58/42 (ruta 1); (b) relación 58/42 (ruta 2); (c) 65/35 (ruta 1); (d) 65/35 (ruta 2); (e) 75/25 (ruta 1) y (f) 75/25 (ruta 2).

3.3.5 Referencias bibliográficas

[1]. ARCOS, Claudia. "Obtención biomimética de películas delgadas a partir de las monocapas moleculares de langmuir blodgett". Popayán. 2004., p. 103. Trabajo de grado. (Ingeniera Física). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación.

[2] CHEN, Jeffrey et al. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. En : *Cement and Concrete Research*. Vol 20. (apr. 2004)., p. 1-21.

[3] JAMES, J. and SUBBA, R. Characterization of Silica in Rice Husk Ash. En : *Am. Ceram. Soc Bull.* Vol. 65, No. 8. (1986)., p. 1177-80.

[4] FARMER, C. The Infrared Spectra of minerals. Mineralogical Society. S.n, 1974. p.453, 449

[5] MORRISON, B. and BOYD, R. Química Orgánica. E.U : Ed. Addison- Wesley Iberoamericana, 1996. p.626, 657-659, 814-818.

[6] TREVIÑO, B. y GOMEZ, I. Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales. En : *Ciencia UNAL*. Vol 5, No. 2. (abr-jun 2002)., p. 190-196.

[7.] RODRIGUEZ, J.E., VIVAS, G. y MONTALVO, L. Fuentes Biológicas de Silicio: Cascarrilla de arroz. En : Unicauca Ciencia. s.f., p. 1-4

[8] OTTERSTEDT, J.E and BRANDRETH, D. Small Particles Technology. New York : Plenum Press, 1998. Cap. 2.

[9] COTTON, F.A. and WILKINSON, G. Química inorgánica avanzada. México: Limusa, 1986. p. 369,472, 508-509.

[10] MANKU, G.S., Principios de Química Inorgánica. Ed. Limusa. México ; Mc Graw –Hill, 1988. p. 276,352

[11]. BAES, Charles., MESMER, Robert. The hydrolysis of cations. A Wiley_ intersciencie publication. New York : John Wiley & Sons,1976. p.98-103.

[12]. GREENWOOD, N.N and EARNSHAW, A. Chemistry of the elements. Butterworth – Heineman Ltd, 1995. p. 23, 122.

[13] ILER, Ralph. The Chemistry of Silica. : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. New York : A Wiley – Interscience Publication, 1979. 787 P.

[14] THOMPSON, M.S. and WISEMAN, G.H. Synthesis and Microestructure of Gel-derived Varistor Precursor Powders. En : *Ceramic International*. Vol 15. (aug. 1989)., p. 281-288.

[15] LESSING, P. Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors. En : *Ceramic Bulletin*. Vol 68, No.5. (1989)., p. 1002-1007.

[16] KAKIHANA, M et al. Polymerized Complex Route to the Synthesis of Multicomponent Oxides. En : *Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 55. s.f., p. 65-76.

[17] OLDER, I. Special Inorganic Cements. Ed. 1. New York : E&FN SPON, 2000. 384 P.

[18] TAYLOR, H.F. La química de los cementos. España : Urmo de Ediciones, 1978. Vol. I. p. 68-70, 161-63, 167.

[19] FARMER, C. The Infrared Spectra of minerals. Minerological Society. S.n, 1974. p.453, 449

[20] NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. Ed. 5. New York : John Wiley & sons, 1986.

[21] SOCRATES, G. Infrared Characteristic Group Frecuencies. John Wiley & Sons, 1994.

[22] PING, Yu et al. Structure of calcium Silicate Hydrate (C-S-H) : Near-Mid, and Far-Infrared Spectroscopy. En : J.Am. Ceramic. Soc. Vol. 86, No.3. (1999)., p. 742-748.

[23]. HIROATSU, M. and MIYAZAWA, T. Infrared Spectra and Molecular Vibrations of Ethylene Glycol and Deuterated Derivatives. En : *Bolletin of the chemical society of Japan*. Vol. 40. (feb. 1967)., p.85-94

[24] MESSING, G. and HIRANO, S. Ceramic Processing Science and Technology. United States of America : Ceramic Transsactions, 1995. Vol.51. p. 550-55.

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo de grado se puede concluir lo siguiente:

1. Las curvas de valoración potenciométrica, obtenidas para los sistemas estudiados, sirvieron como medio de control para garantizar la reproducibilidad del método, además de que en ellas está contenida información sobre la evolución de las diferentes reacciones que ocurren durante el proceso de síntesis. Las curvas de valoración conductimétrica obtenidas para el sistema $\text{SiO}_2\text{-Ca}$ (CH_3COOH), tanto con HNO_3 como sin ácido, sirvieron como medio para registrar los cambios que ocurren en el sistema, ya que ellas pueden justificar los procesos fisicoquímicos que se proponen para describir el comportamiento de las curvas potenciométricas.
2. Al utilizar el método de coprecipitación, partiendo de los sistemas $\text{SiO}_2\text{-(CH}_3\text{COO)}_2\text{Ca}$ estudiados bajo diferentes condiciones de síntesis, siempre se obtuvieron silicatos de calcio al tratar térmicamente el sólido que resulta al finalizar la adición del precipitante. Para las muestras precipitadas con NaOH , la fase sólida a temperatura ambiente presentó como fases cristalinas acetato de calcio y silicatos de calcio. Por otro lado al precipitar con NH_4OH la muestra sólida a temperatura ambiente presentó una fase amorfa, acetato de calcio y silicatos de calcio. Concretamente para esta última, durante la adición de NH_4OH , las especies de calcio que se formaron se adsorbieron sobre las partículas de sílice, dando origen a la formación de silicatos de calcio, entre ellos los C_2S y C_3S . Además, los sistemas precipitados con NaOH no fueron los más adecuados, ya que el ion Na^+ entraría a formar parte de la estructura de los silicatos originando impurezas en el sistema.
3. Los resultados de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos por el método de coprecipitación, utilizando diferente precipitante ya sea NH_4OH o NaOH , indican la presencia a temperatura ambiente de silicatos de calcio que son estables a alta temperatura, especialmente fases de los compuestos C_2S y C_3S . Esta estabilización se puede justificar considerando que las partículas tienen tamaño pequeño, son nanométricas (~200 nm), como lo indican las fotografías tomadas con TEM. Las muestras tratadas a altas temperaturas presentan las fases $\beta\text{-CS}$ y $\beta'\text{-CS}$, $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ y C_3S ;

los tratamientos térmicos a alta temperatura (500, 1000 y 1100°C) se realizaron durante un corto tiempo por lo tanto este parámetro, la duración del mismo y en general el programa de calentamiento, es muy importante considerarlo en trabajos futuros para estudiar la estabilización de las fases.

4. Utilizando el método de pechini modificado se obtuvieron muestras que, después de la precalcinación a 300°C, presentaban silicatos de calcio, oxicarbonatos de silicio y calcio y citratos de calcio, principalmente. Al tratar térmicamente las muestras a 1000°C, las únicas fases cristalinas presentes fueron C₂S, β-C₂S, C₃S y α-C₃S que, en los procesos convencionales, algunas de ellas se obtienen a temperaturas mayores de 1200°C utilizando dopantes para estabilizarlas a temperatura ambiente. En el método pechini es el tamaño pequeño de partícula, y la íntima cercanía de los cationes silicio y calcio, lo que permite obtener estas fases a más baja temperatura y que además sean estables a temperatura ambiente.
5. La técnica de FTIR permitió identificar los grupos funcionales presentes en las muestras obtenidas durante el proceso de síntesis. Además, esta técnica de caracterización corroboró la presencia de fases cementantes en las muestras tal como lo indicó la difracción de rayos X.
6. De los resultados obtenidos por DRX y FTIR, tanto de las muestras sintetizadas por coprecipitación como por pechini modificado, el método que presentó mejores resultados fue éste último proporcionando fases β-C₂S y C₃S a temperaturas bajas.
7. Las partículas de silicatos de calcio obtenidas, tanto por el método de precipitación como el de precursor polimérico, tuvieron tamaños de orden nanométrico, tal como lo indican las micrografías obtenidas por MET. Por el método de Pechini modificado se obtuvieron partículas de menor tamaño (~100 nm), que las obtenidas por precipitación (~200 nm) lo que justificó los mejores resultados en la obtención de los silicatos de calcio al utilizar este método.

5. BIBLIOGRAFIA

5. BIBLIOGRAFIA

ARCOS, Claudia. "Obtención biomimética de películas delgadas a partir de las monocapas moleculares de Langmuir-Blodgett". Popayán. 2004., p. 103. Trabajo de grado. (Ingeniería Física). Universidad del Cauca. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación.

BAES, Charles., **MESMER**, Robert. The hydrolysis of cations. A Wiley-Interscience publication. New York : John Wiley & Sons, 1976. p.98-103.

BRINKER, Jeffrey and **SCHERER**, George. Sol-Gel Science. : The physics and chemistry of Sol-Gel Processing. Printed in the United States of America : Academic Press, 1990. p.23.

CHAKRAVERTY, A., **MISHRA**, P. and **BANERJEE**, H.D. Investigation of combustion of raw and acid-leached rice husk for production of pure amorphous white silica. En : *Journal of Materials Science*. Vol. 23. (1988)., p. 21-24.

CHEN, Jeffrey et al. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. En : *Cement and Concrete Research*. Vol 20. (apr. 2004)., p. 1-21

COTTON, F.A. and **WILKINSON**, G. Química inorgánica avanzada. México: Limusa, 1986. p. 369,472, 508-509.

DELLA, V.P., **KÜHN**, I. and **HOTZA**, D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production. En : *Materials Letters*. Vol. 57. (dec. 2002)., p. 818-821.

FARMER, C. The Infrared Spectra of minerals. Mineralogical Society. S.n, 1974. p.453, 449

GOVES, G.W. Phase transformations in dicalcium silicate. En : *Journal of Materials Science*. Vol. 18. (1983)., p. 1615-24.

GREENWOOD, N.N and **EARNSHAW**, A. Chemistry of the elements. Butterworth – Heineman Ltd, 1995. p. 23, 122.

GUTIERREZ, R. La cascarilla de arroz como fuente energética. En : Instituto Colombiano de productores de Cemento I.C.P.C, Centro de documentación. (1998)., p. 4-9

HARRIS, D. Análisis Químico Cuantitativo. Ed. Iberoamericana, 1992. p. 385-394, 418, 436-443.

HIROATSU, M. and **MIYAZAWA**, T. Infrared Spectra and Molecular Vibrations of Ethylene Glycol and Deuterated Derivatives. En : *Bolletín of the chemical society of Japan*. Vol. 40. (feb. 1967)., p.85-94

HONG, M. and **MALHOTRA**, M., High- Preformase concrete incorpotating rice huso ash a supplementary cementing materia. En : *Material Journal*. (nov. dic 1996).

IBAÑEZ, A. y **SANDOVAL**, F. La Wollastonita: propiedades, síntesis y aplicaciones ceramicas. En : *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* Vol.32, No. 6. (nov. dic 1993)., p. 349-361.

ILER, Ralph. The Chemistry of Silica. : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. New YorK : A Wiley – Interscience Publication, 1979. 787 P.

JAMES, J. and **SUBBA**, R. Characterization of Silica in Rice Husk Ash. En : *Am. Ceram. Soc Bull.* Vol. 65, No. 8. (1986)., p. 1177-80.

KAKIHANA, M et al. Polymerized Complex Route to the Synthesis of Multicomponent Oxides. En : *Sol-Gel Science and Technology*. Vol. 55. s.f., p. 65-76.

KOTSIS, I. and **BALOGH**, A. Synthesis of Wollastonite. En : *Ceramics International*. Vol. 15. (feb. 1989)., p. 79-85.

KUMAR, S. and **MESSING**, G. L. Synthesis of Barium Titanate by a basic pH Pechini Process. En : *Materials Research Society*. Vol 271. (1992)., p. 95-98.

KUMAR, S., **MESSING**, G.L. and **WHIFE**, W.B. Metal Organic Resin Derived Titanate: I, Formation of Barium Titanium Oxycarbonate Intermediate. En : *Journal of American Ceramic Society*. Vol 76, No. 3. (oct. 1993)., p. 617-621.

KURCZYK, H.G. and **WUHRER**, J. Synthetic Wollastonite and its Use in ceramic Bodies. En : *J. Soc. Chem.* (1978)., p.1-6

LEE, E.J at el. Preparation and properties of ferroelectric BaTiO₃ thin films produced by the polymeric precursor method. En : *Journal of Materials Science Letters*. Vol. 19, (2000)., p. 1457-1459

LESSING, P. Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors. En : *Ceramic Bulletin*. Vol 68, No.5. (1989)., p. 1002-1007.

MANKU, G.S., *Principios de Química Inorgánica*. Ed. Limusa. México : Mc Graw-Hill, 1988.

MESSING, G. and **HIRANO**, S. *Ceramic Processing Science and Technology*. United States of America : Ceramic Transactions, 1995. Vol.51. p. 550-553.

MORRISON, B. and **BOYD**, R. *Química Orgánica*. E.U : Ed. Addison- Wesley Iberoamericana, 1996. p.626, 657-659, 814-818.

NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Ed. 5. New York : John Wiley & sons, 1986.

OTTERSTEDT, J.E and **BRANDRETH**, D. *Small Particles Technology*. New York : Plenum Press, 1998. Cap. 2.

OLDER, I. Special Inorganic Cements. Ed. 1. New York : E&FN SPON, 2000. 384 P.

PING, Yu et al. Structure of calcium Silicate Hydrate (C-S-H) : Near-Mid, and Far-Infrared Spectroscopy. En : J.Am. Ceramic. Soc. Vol. 86, No.3. (1999)., p. 742-748.

RIVERA, G.A. Concreto Simple. Popayán : Universidad del Cauca, 1992. p. 12,27

RODRIGUEZ, J.E., **VIVAS**, G. y **MONTALVO**, L. Fuentes Biológicas de Silicio: Cascarilla de arroz. En : Unicauca Ciencia. s.f., p. 1-4

RODRIGUEZ, J.E. Synthesis of nanoparticles of ZnO powders by controlled precipitation. En : *Ceramic processing science*. Vol 83. (1998)., p. 19-25

SKOOG, D. and **LEARY**, J. Análisis Instrumental. Mexico : McGraw-Hill, 1994. p. 297-339, 418-449, 600-01.

SOCRATES, G. Infrared Characteristic Group Frecuencias. John Wiley & Sons, 1994.

TAYLOR, H.F. La química de los cementos. España : Urmo de Ediciones, 1978. Vol. I. p. 68-70, 161-63, 167.

THOMPSON, M.S. and **WISEMAN**, G.H. Synthesis and Microestructure of Gel-derived Varistor Precursor Powders. En : *Ceramic International*. Vol 15. (aug. 1989)., p. 281-288.

TREVIÑO, B. y **GOMEZ**, I. Obtención de fases del cemento utilizando desechos agrícolas e industriales. En : *Ciencia UNAL*. Vol 5, No. 2. (abr-jun 2002)., p. 190-196.

TSUNEMATSU, S. and **INOUE**, K. Improvement of acid resistance of calcium silicate hydrate by thermal treatment. En : *Cement and Concrete Research*. Vol. 34. (2004)., p. 717-720

WEST, A.R. Solid State chemistry and its Applications. John Willey & Sons, 1984. p. 639-47

MARI, Eduardo A. Los materiales ceramicos. Aplicaciones estructurales, funcionales y artisticas [on line]. Ebookmall, [cited. Oct. 15, 2003] Available from internet : <http://www.ebookmall.com/alpha-titles/l-titles/Los-Materiales-Ceramicos-Aplicaciones-estructurales-funcionales-y-artisticas.htm>

SMITH, William F. Fabricación de piezas ceramicas [on line]. [cited. nov. 1, 2003]. Available from internet : [http://web.frm.utn.edu.ar/cmateriales/Trab.%20Inves.\(alum\)/materiales%20ceramicos.htm](http://web.frm.utn.edu.ar/cmateriales/Trab.%20Inves.(alum)/materiales%20ceramicos.htm)

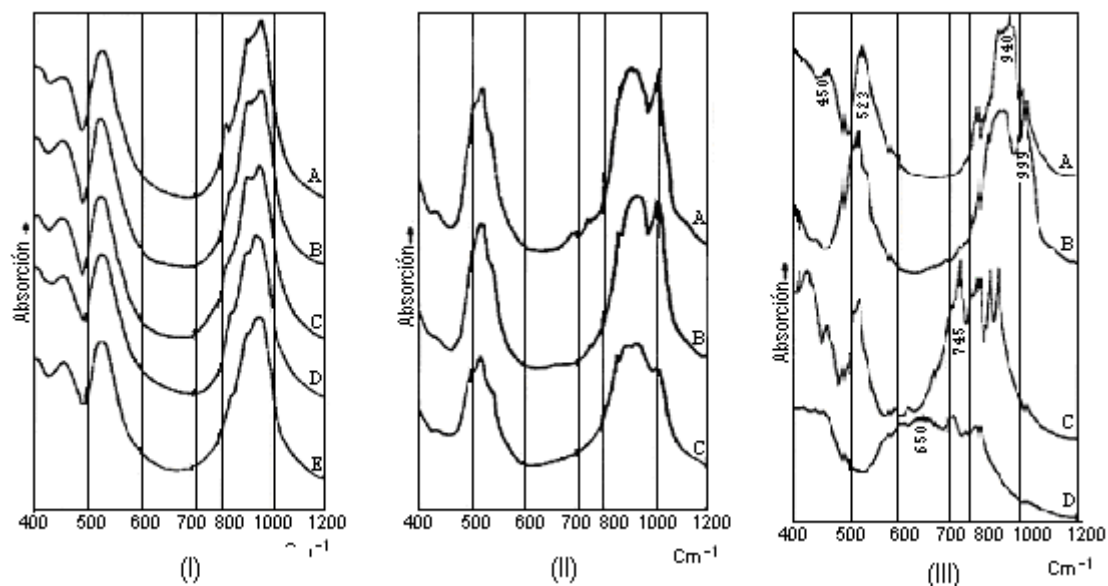
Enciclopedia Wikipedia [on line]. [cited feb. 12, 2005]. Available from internet : <http://www.prodigyweb.net.mx/deqcorp/Quimica/Silicio.htm#top>

Enciclopedia Wikipedia [on line]. [cited ene. 5, 2005]. Available from internet : <http://www.lennotech.com/espanol/tabla-peiodica/Ca.htm>

6. ANEXOS

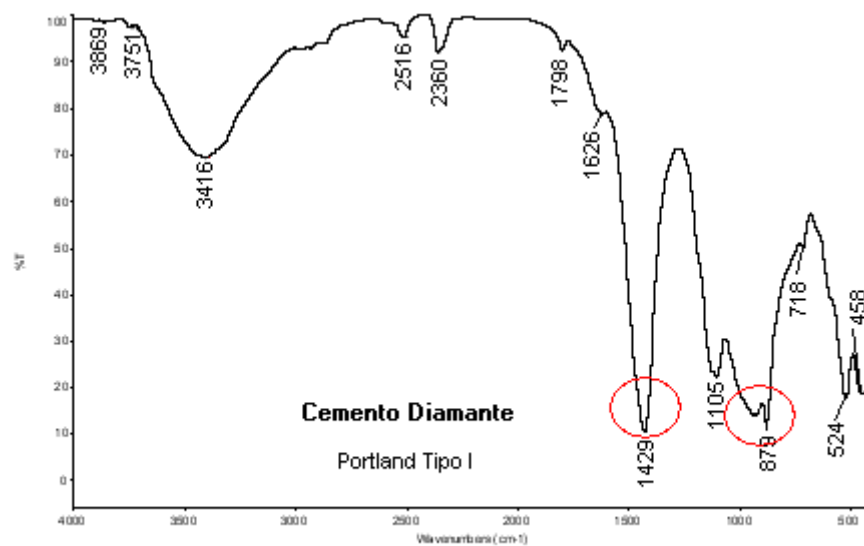
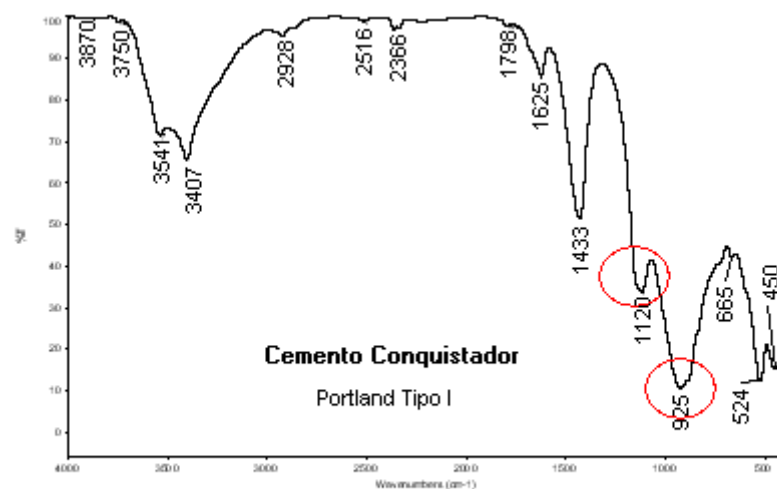
Anexo A

A continuación se presentan los espectros de infrarrojo correspondientes a muestras de cemento:



Anexo A: (I) Espectros correspondientes al silicato tricálcico con varias impurezas; (a) C₃S puro, (b) C₃S + 1% MgO, (c) C₃S + 1% Al₂O₃, (d) C₃S + 2% MgO, (e) C₃S + 1% de cada una de las impurezas MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃; (II) Espectro de β-C₂S con varias impurezas; (a) β-C₂S + 1% Cr₂O₃; (b) β-C₂S + 1% B₂O₃; (c) β-C₂S + 1% de cada uno de CaO, Al₂O₃ y Fe₂O₃. (III) Espectro de las principales fases del clinker del cemento Pórtland: (a) C₂S; (b) β-C₂S; (c) C₃A; (d) C₄AF

Anexo B



Anexo B. Espectros de Infrarrojo de muestras de cemento comerciales.

Anexo C

Propuestas para futuros trabajos

Optimizar el tratamiento térmico de las muestras. Con el fin de obtener mejores resultados en la obtención de las fases cristalinas estables a cierta temperatura, se podría hacer un estudio más detallado del tiempo de tratamiento térmico al que se debe someter la muestra. Además, se deberían realizar tratamientos a temperaturas más altas.

Determinar otros precursores que puedan utilizarse en lugar del acetato de calcio para disminuir los costos generados por el uso de este precursor, por ejemplo se podría emplear cal, aunque el sistema a estudiar sería más complejo, sin embargo acercaría los resultados del proyecto a un ambiente más real desde el punto de vista industrial.

Determinar reactivos alternos que puedan cumplir la función del ácido cítrico y etilenglicol, dentro del proceso Pechini, para abaratar los costos del mismo. Esta motivación surge de los buenos resultados que proporcionó este método tanto en la naturaleza de las fases cristalinas obtenidas como en el tamaño de partícula de los silicatos de calcio.

Hacer un análisis detallado del grado de hidratación de los compuestos obtenidos por los métodos de coprecipitación y pechini modificado. Este permitiría determinar las propiedades cementantes del producto sintetizado y la interacción de estos silicatos de calcio con el agua.

Emplear estos silicatos de calcio a nivel industrial ya sea para mejorar un producto o como materia prima para la elaboración de otro material.

Estudiar la utilización industrial de los silicatos de calcio sintetizados a través de los métodos empleados en este trabajo. Indudablemente hay que realizar las modificaciones requeridas para que el proceso sea viable en este ámbito.