

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DEL SISTEMA TERNARIO $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ VÍA SOL-GEL MODIFICADO CON SURFACTANTE NO IÓNICO.**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Hurtado A., Adriana C.  
Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DEL SISTEMA TERNARIO $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ VÍA SOL-GEL MODIFICADO CON SURFACTANTE NO IÓNICO.**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Anna Di Prinzio M.Sc

TUTORES INDUSTRIALES: Dr.- Ing. Yibrán Perera M. M.Sc.

Ing. George Quercia M.Sc.

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela

Por la Br. Hurtado A., Adriana C.

Para optar al Título  
de Ingeniero Químico

Caracas, 2008

Caracas, Mayo, 2008

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Adriana C., Hurtado A., titulado:

**“Preparación de partículas nanométricas del sistema ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$   
vía Sol-Gel modificado con surfactante no-iónico”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO**.



Prof. Luis Garcia

Jurado



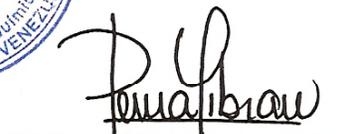
Prof. Trino Romero

Jurado



Prof. Anna Di Prinzio

Tutor Académico



Dr-Ing. Yibrán Perera Msc.

Tutor Industrial

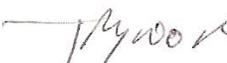


Universidad Central de Venezuela  
Facultad de Ingeniería  
Escuela de Ingeniería Química

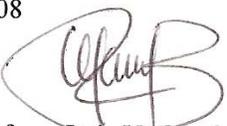
## MENCIÓN HONORÍFICA

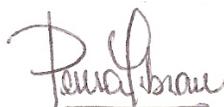
Nosotros los abajo firmantes, integrantes del Jurado Evaluador del Trabajo Especial de Grado titulado **“PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DEL SISTEMA TERNARIO  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  VÍA SOL-GEL MODIFICADO CON SURFACTANTE NO IÓNICO”** realizado por la Bachillera **Adriana Hurtado**., bajo la tutoría de: Dr. Yibrán Perera y el MSc. Ing. George Quercia ambos de INTEVEP y de la Profesora Anna Di Prinzió de la Facultad de Ingeniería., hemos decidido conferirle **Mención Honorífica**, porque el trabajo constituye un gran aporte al conocimiento en la síntesis de partículas nanométricas en un sistema ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  vía sol-gel modificado por surfactante no iónico, contribuyendo de manera significativa al uso de estas nano partículas como aditivos de cemento Portland, para mejorar las propiedades físico-químicas del sistema cementante, lo cual incide en una mayor vida útil del pozo de producción petrolera o gasífera. Adicionalmente, por la excelente presentación, por la elevada calidad y nivel de su contenido.

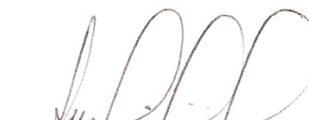
Dado en Caracas a los veintiún días del mes de Mayo de 2008

  
Profesor Trino Romero  
Jurado



  
Profesor Luis V. García B.  
Jurado

  
Dr. Yibrán Perera  
Tutor Industrial

  
Profesora Anna Di Prinzió  
Tutora Académica

## DEDICATORIA

*A las grandes personas de mi vida:*

*A mis padres Flor Acevedo y Adrián Hurtado, por ser ustedes el pilar en el cual me apoyo. Por estar cerca de mí compartiendo las experiencias más importantes de mi carrera. Porque gracias a su apoyo, he realizado una de mis mejores metas. Ustedes, que sin esperar nada, lo dieron todo. Por todo esto, quiero que sientan que el objetivo logrado, también es suyo y que la fuerza que me ayudó a conseguirlo, fue su amor, cariño y admiración. Los quiero Mucho!!*

*A mi tías Maritza y Victoria, que mas que mis familiares han sido mis amigas, compañeras y confidentes a quienes les debo muchísimas cosas, por sus sabios consejos, por sus valores enseñados, por su cuidado, por su infinito cariño y amor que sienten por mi. Muchas Gracias.*

## AGRADECIMIENTOS

A la ilustre Universidad Central de Venezuela, la casa que vence las sombras, por brindarme la oportunidad de estudiar en sus aulas, ser parte de la inmensa familia de la que orgullosamente me puedo llamar Ucevista!!!, por ser fuente de inspiración, retos y experiencias inolvidables durante mi estadía.

A mis tutores industriales Yibrán Perera y George Quercia por brindarme su confianza, amistad y haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo.

A mi tutora académica Anna Di Prinzió quien dedicó su tiempo y me orientó de una manera excepcional en la realización de este trabajo. Muchísimas gracias por su apoyo, amistad y calidad humana que me hizo sentir como en familia y trabajar de forma amena y productiva.

A los profesores: Luis García, Humberto Kum, Mary Luz Alonso, Wadou Baré, Trino Romero, Leonardo Oropeza, José Sorrentino y Andrés Rosales, quienes construyeron los pilares principales de mi formación como ingeniero, sus conocimientos brindados han sido los que hoy en día me han permitido llegar hasta el final de la carrera y que aparte de ser profesores fueron buenos amigos y consejeros. Son ustedes los que hacen que la Universidad Central de Venezuela sea la mejor!!!!!!

A toda mi familia en general por todo el apoyo brindado.

A mi amigo, mi confidente, mi alegría, mi compañero y sobre todo la persona que me ha dado todo su amor y cariño: Raúl. Gracias por llenar cada día de mi vida con tu cariño, apoyarme en los momentos difíciles y hacerme entender que al tener seguridad en mí misma puedo lograr las metas que me propongo en mi vida.

A mis amigos: Cesar, Ramón, Claudia, Carina, Deisy, Esther, Osglimar, Claudio, Miguel, Raquelisa, Norymar, Santiago, Richard, Jolly, Ezequiel, Flavio, quienes son las piezas más importantes de todo lo que he logrado, su amor, su compañía, su colaboración..... 500 páginas de reconocimiento no bastarían para agradecerles tanto. Los aprecio muchísimo.!!!

A PDVSA-Intevep, especialmente a la Gerencia de Exploración y Producción, Departamento de Construcción y Mantenimiento de Pozos por haberme aceptado y contribuido con la realización de este trabajo.

A mis compañeros y amigos de PDVSA-Intevep: Alisandro, Beatriz, Vannesa, Miguel, José Miguel, Jesús, Primitivo, Ezequiel, Albert, Johanna, María José, Pablo, Edward, Domingo, Mayerling, y a todos quienes me brindaron su amistad y apoyo en todo momento, con quienes compartí momentos muy gratos tanto dentro como fuera de Intevep, gracias por toda su confianza y por siempre de una u otra forma estar pendiente de mí... los aprecio muchísimo.

Al personal del Centro de Microscopía ubicado en la Escuela de Ingeniería Metalúrgica en la UCV por todo el apoyo prestado en la realización de mi trabajo.

**A todos MIL GRACIAS!!!!**

Hurtado A., Adriana C.

## PREPARACIÓN DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS DEL SISTEMA TERNARIO $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ VÍA SOL-GEL MODIFICADO CON SURFACTANTE NO IÓNICO

**Tutor Académico:** Prof. Anna Di Prinzio M.Sc. **Tutor Industrial:** Dr-Ing. Yibrán Perera M.Sc. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2008, 101 p.

**Palabras Claves:** Nanopartículas, Cemento Portland, Proceso Sol-Gel, Surfactantes.

**Resumen.** Cada vez son más los materiales ingenieriles requeridos con mejor desempeño, basados en sus propiedades físico-químicas que extiendan la vida útil de los dispositivos donde son empleados, y el cemento Portland no es la excepción. Es por ello que actualmente la industria petrolera, específicamente PDVSA-Intevep tiene entre sus objetivos mejorar las condiciones de vida de pozos petroleros, en este caso a través de una cementación de alta calidad. Por esta razón, en este trabajo se pretende obtener nanopartículas hidráulicas del sistema ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  que puedan a futuro ser empleadas en la cementación de pozos para solucionar ciertos y determinados problemas asociados a la utilización de sistemas cementantes petroleros.

Para lograr la síntesis de las nanopartículas del sistema ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se empleó el método Sol-Gel modificado con surfactante no-iónico, manipulando durante el proceso variables como pH, temperatura y solvente. Posteriormente, se analizó y caracterizó el material resultante mediante Análisis Termogravimétrico, *TGA*; Análisis Térmico Diferencial, *dTGA*; Calorimetría Diferencial de Barrido, *DSC*; Espectroscopia Infrarrojo, *FTIR*; Resonancia Magnética Nuclear, *RMN*; Difracción de Rayos X, *DRX*; Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución, *MET-AR* y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, *EDS*. El desarrollo del sistema sol-gel modificado con surfactante no-iónico indicó que las mejores condiciones de preparación de las nanopartículas del sistema ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  fueron a  $\text{pH} < 2$ , temperatura de  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y usando etanol como solvente de las sales precursoras de calcio y aluminio. Los resultados obtenidos mediante *MET-AR* y *DRX* evidencian la formación de nanopartículas con tamaños que van desde los dos hasta los cientos de nanómetros, en función de la temperatura de calcinación. Finalmente, el material nanoestructurado conformado por las principales fases del cemento Portland, obtenidas a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ , tuvo la capacidad de desarrollar propiedades cementantes (fraguado y endurecimiento) al reaccionar con agua.

---



---

**ÍNDICE GENERAL**

	<b>Pág.</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>	<b>XIV</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....</b>	<b>XVIII</b>
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Planteamiento del Problema.....	1
1.2 Antecedentes .....	3
1.3 Objetivos .....	5
1.3.1 Objetivo General .....	5
1.3.2 Objetivos Específicos.....	5
<b>CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>6</b>
2.1 CEMENTO PORTLAND.....	6
2.1.1 Generalidades.....	6
2.1.2 Precursores del Cemento Portland .....	8
2.1.3 Principales Fases del Cemento Portland .....	9
2.1.3.1 <i>Silicato Tricálcico (C<sub>3</sub>S)</i> .....	10
2.1.3.2 <i>Silicato Dicálcico (C<sub>2</sub>S)</i> .....	11
2.1.3.3 <i>Aluminato Tricálcico (C<sub>3</sub>A)</i> .....	12
2.1.4 Producción del Clinker del Cemento Portland.....	13
2.1.5 Hidratación del Cemento Portland.....	15
2.2 NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA.....	17
2.2.1 Métodos de Formación de Nanomateriales.....	17
2.2.2 Proceso Sol-Gel.....	19
2.2.2.1 <i>Etapas del Proceso Sol-Gel</i> .....	20
2.2.2.2 <i>Sol-Gel en Sistemas de CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	25
2.3 SURFACTANTES.....	29

2.3.1. Propiedades de los Surfactantes .....	31
2.3.2. Uso de Surfactantes en el Proceso Sol-Gel .....	33
2.4. ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS .....	35
2.4.1 Estabilización Electrostática .....	35
2.4.2 Estabilización Estérica .....	36
<b>CAPÍTULO III. MARCO METODOLÓGICO.....</b>	<b>37</b>
3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	37
3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE PREPARACIÓN DE NANOPARTICULAS .....	37
3.2.1 Materiales .....	38
3.2.2 Composición de Fases de Cemento .....	39
3.2.3 Preparación del Gel de $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	39
3.2.3.1 <i>Condiciones de Proceso</i> .....	40
3.2.3.2 <i>Determinación de Concentración Micelar Crítica (CMC)</i> .....	40
3.2.2.3 <i>Matriz Experimental</i> .....	41
3.2.2.4 <i>Preparación del Sol-Gel</i> .....	42
3.2.4 Secado y Tratamiento térmico .....	45
3.3. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN .....	46
3.3.1 Análisis Térmicos .....	46
3.3.2 Espectroscopia Infrarrojo (FTIR) .....	47
3.3.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN) .....	48
3.3.4 Difracción de Rayos X (DRX) .....	49
3.3.5 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) .....	50
3.3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR) .....	51
3.4. PRUEBAS DE FRAGUADO .....	52
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>53</b>
4.1 PREPARACIÓN DE GELES DE $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	53
4.2 ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN .....	62
4.2.1 Análisis de Espectroscopia Infrarrojo (FTIR): .....	62

---

4.2.2 Análisis de Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)....	68
4.2.3 Análisis Térmicos (TGA, dTGA, DSC).....	72
4. 2.4 Análisis de Difracción de Rayos X (DRX).....	75
4.2.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR).....	79
4.2.6 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).....	85
4.3 PRUEBAS DE FRAGUADO.....	87
<b>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>90</b>
<b>CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES.....</b>	<b>92</b>
<b>CAPÍTULO VII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>93</b>
<b>CAPÍTULO VIII. APÉNDICES.....</b>	<b>97</b>
<b>APÉNDICE A. DETERMINACIÓN DE LA CMC UTILIZANDO EL MÉTODO DE WILHELMY (MÉTODO DE LA PLACA).....</b>	<b>97</b>
<b>APÉNDICE B. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA DEL SURFACTANTE PLURONIC P104.....</b>	<b>99</b>
<b>APÉNDICE C. APARIENCIA DE LOS GELES OBTENIDOS VÍA SOL-GEL MODIFICADO CON SURFACTANTE NO-IÓNICO.....</b>	<b>100</b>
<b>APÉNDICE D. DIAGRAMA DE FASES TERNARIO CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>101</b>

---



---

**ÍNDICE DE TABLAS**

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1</b> Principales componentes del cemento Portland.....	10
<b>Tabla 2</b> Polimorfos del silicato tricálcico (C <sub>3</sub> S) .....	11
<b>Tabla 3</b> Polimorfos del silicato dicálcico (C <sub>2</sub> S) .....	12
<b>Tabla 4</b> Especies generadas de silicio, aluminio y calcio en función del pH.....	27
<b>Tabla 5</b> Materiales utilizados en la síntesis de nanopartículas de CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
<b>Tabla 6</b> Composición másica teórica de las fases de cemento Portland a obtener vía Sol-Gel modificado con surfactante no-iónico.....	39
<b>Tabla 7</b> Matriz experimental para la preparación de geles de CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	42
<b>Tabla 8</b> Apariencia de los geles obtenidos en función del pH, temperatura y solvente.....	53
<b>Tabla 9</b> Tiempo de gelificación en función de la temperatura y solvente...	54
<b>Tabla 10</b> Efecto del tiempo de envejecimiento sobre la apariencia de los geles obtenidos.....	60
<b>Tabla 11</b> Parámetros más adecuados para la preparación de geles del sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> vía Sol-Gel usando surfactante no-iónico.....	61
<b>Tabla 12</b> Principales bandas de vibración de los espectros teóricos y experimentales del sistema de geles de CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	62

<b>Tabla 13</b>	Fases identificadas mediante DRX, en geles de $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 700°C, 1200°C y 1350°C.....	79
<b>Tabla 14</b>	Composición atómica teórica y experimental obtenida a partir del análisis elemental por EDS de muestras calcinadas a 1350°C.....	85

## ÍNDICE DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1</b> Preparación del cemento Portland .....	7
<b>Figura 2</b> Polimorfos del silicato dicálcico (C <sub>2</sub> S) .....	12
<b>Figura 3</b> Secuencia de las fases de transformación del clinker del cemento Portland.....	14
<b>Figura 4</b> Etapas del proceso Sol-Gel.....	20
<b>Figura 5</b> Estructura típica de un surfactante.....	30
<b>Figura 6</b> Variación de la tensión superficial en función de la concentración del anfífilo.....	31
<b>Figura 7</b> Cambios en la forma y estructura de las micelas con el incremento de la concentración de surfactante.....	32
<b>Figura 8</b> Representación de la función de los surfactantes en el proceso Sol-Gel.....	34
<b>Figura 9</b> Estabilización electrostática de dos nanopartículas.....	36
<b>Figura 10</b> Estabilización estérica de dos nanopartículas.....	36
<b>Figura 11</b> Resumen esquemático de la metodología experimental empleada en esta investigación.....	38
<b>Figura 12</b> Tensiometro superficial de placa y anillo Dataphysics .....	41
<b>Figura 13</b> Flujiograma de preparación de geles de CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> usando etanol como solvente de las sales de nitratos.....	44

<b>Figura 14</b>	Flujograma de preparación de geles de CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> usando agua destilada como solvente de las sales de nitratos.....	44
<b>Figura 15</b>	Tratamiento térmico a diferentes condiciones de calcinación: (a) 700°C; (b) 1200°C; (c) 1350°C.....	45
<b>Figura 16</b>	Equipo de TGA, Setaram modelo SETSYS 16.....	47
<b>Figura 17</b>	Espectrofotómetro Nicolet modelo Magna IR 760.....	48
<b>Figura 18</b>	Espectrómetro de RMN modelo Bruker .....	49
<b>Figura 19</b>	Difractómetro de Rayos X, modelo Phillips PW3710 Based .....	50
<b>Figura 20</b>	Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución marca Jeol 2010.....	52
<b>Figura 21</b>	Celdas de moldeado de la mezcla agua-polvo calcinado.....	52
<b>Figura 22</b>	Tiempo de gelificación en función de la temperatura de gelificación.....	57
<b>Figura 23</b>	Rigidez del gel durante el envejecimiento del gel obtenido: (a) 1 día; (b) 20 días.....	60
<b>Figura 24</b>	Sinéresis durante el envejecimiento del gel obtenido: (a) contracción; (b) separación de fases.....	60
<b>Figura 25</b>	Modos de vibración del enlace silicio-oxígeno en IR.....	64
<b>Figura 26</b>	Espectro de FTIR del gel de CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 1 día de envejecimiento.....	66
<b>Figura 27</b>	Espectro de FTIR del gel de CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> seco a 80°C a 1 día de envejecimiento.....	66
<b>Figura 28</b>	Espectro de FTIR del gel de CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 20 días de envejecimiento.....	67
<b>Figura 29</b>	Espectro de FTIR del gel de CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> seco a 80°C a 20 días de envejecimiento.....	67

---

<b>Figura 30</b>	Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}$ del gel envejecido: (a) 1 día; (b) 20 días..	68
<b>Figura 31</b>	Unidades estructurales de la sílice en función de los átomos de oxígeno enlazados al silicio.....	69
<b>Figura 32</b>	Espectro de RMN de $^{27}\text{Al}$ del gel envejecido: (a) 1 día; (b) 20 días.	70
<b>Figura 33</b>	Representación esquemática del enrejamiento estructural del gel del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenido.....	72
<b>Figura 34</b>	Espectro del Análisis Termogravimétrico (TGA y dTGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) del gel obtenido.....	73
<b>Figura 35</b>	Patrones de Difracción de Rayos X (DRX) de los geles de $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos después de calcinar a una temperatura de $700^\circ\text{C}$ .....	75
<b>Figura 36</b>	Patrones de Difracción de Rayos X (DRX) de los geles de $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos después de calcinar a una temperatura de $1200^\circ\text{C}$ .....	76
<b>Figura 37</b>	Patrones de Difracción de Rayos X (DRX) de los geles de $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidos después de calcinar a una temperatura de $1350^\circ\text{C}$ .....	76
<b>Figura 38</b>	Fotomicrografía de muestras calcinadas a diferentes temperaturas de calcinación: (a) $700^\circ\text{C}$ ; (b) $1200^\circ\text{C}$ ; (c) $1350^\circ\text{C}$ . Obtenida mediante la técnica de MET-AR.....	80
<b>Figura 39</b>	Fotomicrografías de muestras calcinadas obtenidas mediante la técnica de MET-AR: (a) $700^\circ\text{C}$ ; (b) Detalle de (a); (c) $1200^\circ\text{C}$ ; (d) Detalle de (c).....	81
<b>Figura 40</b>	Fotomicrografías de muestras calcinadas a $1350^\circ\text{C}$ obtenida mediante la técnica de MET-AR: (a) Agregados de partículas; (b) Detalle de (a); (c) partículas nanoestructuradas; (d) Detalle de (c)...	82

<b>Figura 41</b>	Fotomicrografías de muestras calcinadas a 1350 °C obtenidas mediante la técnica de MET-AR: (a) Partículas nanoestructuradas; (b) Zona monocristalina de (a); (c) Ordenamiento cristalográfico en la zona monocristalina y (d) Zona policristalina de (a).....	83
<b>Figura 42</b>	Esquema hipotético de formación de estructuras monocristalinas a partir de la coalescencia de partículas nanoestructuradas.....	84
<b>Figura 43</b>	Análisis elemental por EDS de muestras calcinadas a 1350°C.....	85
<b>Figura 44</b>	Composición atómica teórica y experimental obtenida a partir del análisis elemental por EDS de muestras calcinadas a 1350°C.....	86
<b>Figura 45</b>	Moldes fraguados de polvos calcinados a 1350°C a diferentes relaciones agua/polvo calcinado. (a) Relación 0,50; (b) Relación 0,85.....	87
<b>Figura 46</b>	Fotomicrografías de muestras fracturadas obtenidas mediante la técnica de MEB: (a) Vista general; (b) Vista detallada de la zona más densa de (a); (c) Vista detallada de (b); (d) Difusividad de los bordes de grano de (b).....	89
<b>Figura 47</b>	Tensión superficial en función de la concentración de surfactante Pluronic P104 en medio acuoso.....	99
<b>Figura 48</b>	Apariencia de los geles preparados a diferentes pH: (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4.....	100
<b>Figura 49</b>	Diagrama de fases ternario CaO-SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , mostrando los tres diagramas de fase binario que lo componen: CaO-SiO <sub>2</sub> , CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	101

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

**Å** : angstroms, [1 Å= 1,0x10<sup>-10</sup>m]

**API**: American Petroleum Institute (Instituto Americano de Petróleo)

**ASTM**: American Society for Testing Materials (Sociedad Americana de Ensayos de Materiales)

**CMC**: Concentración Micelar Crítica [mol/m<sup>3</sup>]

**C<sub>2</sub>S**: Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>

**C<sub>3</sub>S**: Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>

**C<sub>3</sub>A**: Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

**C<sub>4</sub>AF**: Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>10</sub>

**DRX**: Difracción de Rayos X

**DSC**: Calorimetría Diferencial de Barrido

**dTGA**: Diferencial de Análisis Termogravimétrico

**EDS**: Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X

**FTIR**: Espectroscopía Infrarrojo, Transformada de Fourier

**MEB**: Microscopía Electrónica de Barrido

**MET-AR**: Microscopía Electrónica de Transmisión- Alta Resolución

**nm**: nano, [ 1nm= 1,0 x10<sup>-9</sup>m]

**RMN**: Resonancia Magnética Nuclear

**T<sub>g</sub>**: Temperatura de gelificación [°C]

**T<sub>c</sub>**: Temperatura de calcinación [°C]

**t<sub>g</sub>**: Tiempo de gelificación [min]

**TGA**: Análisis Termogravimétrico

**σ**: Tensión superficial [mN/m]

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la construcción de un pozo de petróleo o gas, se requiere de la cementación del mismo a fin de proveer un aislamiento zonal entre el revestimiento y la formación, que impida la comunicación de fluidos (como agua y/o gas con el crudo); sirva de protección contra el deterioro del pozo; proteja al revestidor de cargas axiales, de la corrosión y otros.

No obstante, debido a que la cementación está vinculada a la vida del pozo a largo plazo, cualquier posibilidad de deterioro del material cementante y sus propiedades deben ser consideradas. Por esta razón, en la actualidad los principales campos de investigación del grupo de cementación de pozos en PDVSA-Intevep hacen referencia a la síntesis y uso de nuevos materiales como por ejemplo, la producción de nanopartículas cerámicas funcionales del sistema ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  específicamente, fases del cemento Portland que modifiquen ciertas y determinadas propiedades de las matrices de los sistemas cementantes, donde no se impacte al medio ambiente ya sea por el consumo indiscriminado de recursos naturales, o la excesiva liberación de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) al ambiente durante la manufactura actual de materiales de construcción. Otro ejemplo, es que los cementos nanoestructurados pueden ser usados para el posible control de fenómenos como la degradación fisicoquímica experimentada por el cemento por efecto de gases agrios ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y/o su combinación) durante la vida útil de un pozo petrolero y/o gas.

Concretamente, se desean producir y estudiar el comportamiento de cementos nanoestructurados de nueva generación, los cuales sean más fáciles de aplicar, con capacidad de controlar la porosidad del material a nanoescala (millonésima parte de un milímetro) al ubicarse entre los intersticios de las partículas de mayor tamaño del cemento (Li H. *et al.*, 2004), y por lo tanto, incidir sobre el origen del proceso de consolidación de los cementos petroleros, permitiéndoles reaccionar ante cualquier agresión física y/o química de agentes externos.

## 1.2 ANTECEDENTES

Dado que los cementos nanoestructurados pueden mejorar las propiedades y durabilidad del cemento convencional, diversos investigadores han realizado la síntesis de los mismos mediante técnicas sencillas y novedosas que permiten obtener productos de alta calidad y a escala nanométrica. Sin embargo, es el método Sol-Gel quien ha tenido un gran auge en el campo de la Nanotecnología al ser capaz de sintetizar nanomateriales cerámicos del sistema ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  a partir de la formación de un gel, con un alto grado de homogeneidad, pureza, estequiometrías controladas y condiciones de proceso estables y seguras (Cano J., 2007; Nalwa H., 2000).

Por esta razón, este trabajo especial de grado se apoya en publicaciones orientadas hacia el estudio de la producción de partículas nanométricas del sistema en cuestión vía Sol-Gel, tal como se muestra a continuación.

*Borislav S. y Ljiljana R. (1998)*, con la finalidad de obtener geles de alumino-silicatos ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ) altamente homogéneos y cristalinos vía Sol-Gel, estudiaron los efectos de las variables de proceso: (a) dilución, (b) pH, (c) Temperatura y, (d) Tiempo de gelación. La formación del gel fue llevada a partir de la disolución de nitrato de aluminio noahidratado en etanol y mezclado con una solución de alcóxido de silicio (TEOS). Los resultados indicaron que la formación de  $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  debe ser llevada en una mínima cantidad de agua, bajos valores de pH y altas temperaturas ( $60^\circ\text{C}$ ). Por otra parte, el tamaño de partícula determinado a partir de análisis de microscopía (MET) fue cercano a los 500 nm.

*Sinkó K. y Mezei R. (1998)*, investigaron exhaustivamente el efecto del contenido de agua en la formación de geles de alumino-silicatos. Partiendo de los mismos precursores del trabajo anterior, determinaron que el contenido de agua es controversial en la preparación de geles uniformes y cristalinos. Se observó que una baja cantidad de

agua al sistema de reacción aumenta la concentración de los iones de Aluminio  $Al^{3+}$  en solución y por ende mejora su incorporación a la cadena de sílice Si-O-Si.

*Suzuki K. et al. (2004)*, sintetizaron nanopartículas (20-50 nm) de sílice a partir de una mezcla de TEOS y ácido clorhídrico concentrado a temperatura ambiente, utilizando una mezcla de surfactantes catiónico y no-iónico, mediante los cuales lograron el autoensamblaje de las especies de silicio cargadas negativamente con las micelas de surfactante catiónico cargadas positivamente, y la represión del crecimiento de partícula mediante la adición del surfactante no-iónico.

*Huanping W. et al. (2007)*, sintetizaron nanopartículas de  $CaSiO_3$  vía Sol-Gel convencional con un tamaño de 50-60nm después de la calcinación del gel obtenido a partir de nitrato de calcio tetrahidratado y TEOS disuelto en etanol, Agua en baja proporción y polietilenglicol 2000 como surfactante.

Finalmente, *Cano J. (2007)*, siguiendo el esquema propuesto por Suzuki, sintetizó dos sistemas de nanopartículas de  $SiO_2$  usando surfactante no-iónico. En el primero, la concentración de surfactante fue 500 ppm, mientras que en el segundo fue de 1500ppm. El sistema en el cual se empleó 1500 ppm de surfactante presentó un tamaño de partícula menor (20nm) que el sistema con 500 ppm de surfactante (32 nm). Se indicó que los resultados se debieron al efecto estérico que ejerce una mayor cantidad de surfactante en los sistemas de confinamiento micelar, donde se puede rodear de manera más efectiva las especies de Silicio, pudiendo obtenerse así partículas de menor tamaño con una dispersión más estable dentro del solvente durante la síntesis.

## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar partículas nanométricas del sistema ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vía Sol-Gel modificado con surfactante no iónico para posibles aplicaciones en cementación de pozos petroleros.

### 1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar un proceso de producción de nanopartículas del sistema ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vía Sol-Gel modificado con surfactante no iónico a partir de reactivos grado analítico.
- Sintetizar partículas nanométricas del sistema ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleando el método antes expuesto.
- Caracterizar el sistema resultante mediante la determinación de su composición química, tamaño de partícula, estructura cristalina y proporción de fases presentes a través de distintas técnicas de caracterización tales como: Análisis Termogravimétrico, Análisis Térmico Diferencial, Calorimetría Diferencial de Barrido (TGA/dTGA/DSC, siglas en Inglés), Espectroscopia Infrarrojo (FTIR), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión de alta resolución (MET-AR) y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS).

## CAPÍTULO II

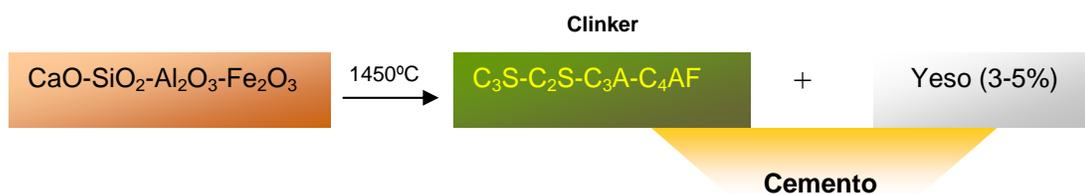
### MARCO TEÓRICO

#### 2.1 CEMENTO PORTLAND.

##### 2.1.1 Generalidades

El cemento Portland es uno de los materiales cerámicos más importantes en términos de calidad, por lo que es usado en diversas operaciones relacionadas al ámbito de la construcción. De acuerdo con la Norma ASTM C-150, el cemento Portland es un material hidráulico el cual consiste esencialmente en una mezcla de silicatos y aluminatos combinados con sulfato de calcio (yeso) que, al mezclarse con agua se transforma en un material con alta resistencia y durabilidad (ASTM C-150, 2002).

La elaboración del cemento Portland se realiza a partir de una mezcla de minerales que aportan sus principales componentes: cal, sílice, alúmina y el óxido de hierro. La roca caliza y la arcilla son las materias primas por excelencia. La primera aporta el CaO y la segunda la sílice, la alúmina y el óxido de hierro. La calcinación de estos materiales a temperaturas cercanas a los 1450°C genera el denominado *Clinker Portland*, el cual contiene las cuatro principales fases de cemento como son: silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S), silicato dicálcico (C<sub>2</sub>S), aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A) y el ferro-aluminato tetracálcico (C<sub>4</sub>AF). Cada fase posee propiedades únicas que en conjunto provee de características físicas y mecánicas específicas al cemento. Obtenido el clinker, el mezclado de este con una porción del 3-5% de sulfato de calcio (CaSO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O) a fin de controlar el fraguado, genera el material cementante tal como se muestra a continuación en la Figura 1 (Hewlett P., 2000).



**Figura 1.** Preparación del cemento Portland

Fuente: Taylor, H.F.W. (1998) "Cement Chemistry" Pp.459.

En cuanto a sus propiedades, el cemento Portland es el ejemplo más común de un material hidráulico. Tal cemento al mezclarse con agua desarrolla una alta resistencia a la compresión como resultado de la hidratación. Este fenómeno involucra una serie de reacciones químicas entre el agua y los componentes del cemento. El desarrollo de la resistencia a la compresión es predecible, uniforme y relativamente rápido, generándose un cuerpo sólido con una baja permeabilidad, e insoluble en el agua, propiedades éstas que le permiten lograr y mantener el aislamiento zonal, que es el objetivo principal de una cementación en pozos petroleros (Hewlett P., 2000).

Dependiendo de su uso, el cemento Portland puede variar sus especificaciones como es el caso de la cementación de pozos petroleros, cuyas condiciones de temperaturas, presión y profundidad difieren significativamente para cada pozo en construcción (Halliburton, 2004). Es por ello, que el *American Petroleum Institute* (API), clasifica al cemento Portland petrolero en 8 clases posibles: A, B, C, D, E, F, G y H de acuerdo con la normativa API, Specification 10A. Esta clasificación se hace en función de las propiedades físicas y químicas del cemento tales como: resistencia a la compresión, composición química y resistencia a los sulfatos. Las clases A, B y C se emplean en zonas geográficas específicas. Las clases D, E y F se usan esporádicamente y son conocidos como cementos retardados. Los API clases G y H son utilizados exclusivamente en la cementación de pozos petroleros debido a la alta resistencia a los sulfatos que posee (API Specification 10A, 1995).

### 2.1.2 Precursores del Cemento Portland

Como se mencionó en un principio, la producción de las fases del cemento Portland requieren de cuatro componentes fundamentales como son: óxido de calcio (CaO), óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A continuación se describe cada uno de ellos:

*El óxido de calcio (CaO)*, comúnmente conocido como cal viva, es el principal precursor del cemento Portland con un 60-68% de la masa precursora requerida. El CaO es un sólido cristalino blanco, cáustico y alcalino. Como producto comercial contiene óxido de magnesio, óxido de silicio y pequeñas cantidades de óxido de aluminio y hierro. El CaO es normalmente producido a partir de la descomposición del carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) contenido en minerales, como lo es la piedra caliza, a temperaturas alrededor de los 680°C. Sin embargo, puede ser obtenido a partir calentamiento del hidróxido de calcio Ca(OH)<sub>2</sub> a 512°C y presión atmosférica (Burda C. *et al.*, 2005).

Por otra parte, el *dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>)*, segundo mineral de importancia para la producción del cemento Portland, es un compuesto constituido por silicio y oxígeno, llamado comúnmente sílice. A nivel comercial el SiO<sub>2</sub> es la fuente elemental de silicio y es usado en grandes cantidades como un constituyente de materiales de construcción, cerámicas y vidrios (Cano J., 2007).

La mayoría de las sílices naturales son insolubles en agua y poseen una geometría altamente ordenada que provee cristalinidad. Por otra parte, la sílice es químicamente resistente a temperaturas ordinarias pero experimenta una variedad de transformaciones químicas bajo condiciones apropiadas. Por ello, el SiO<sub>2</sub> presenta al menos nueve formas de distribución geométrica agrupadas en tres grupos: El *Cuarzo*, la *Tridimita* y la *Cristobalita* que se forman dependiendo de las condiciones de presión y temperatura del proceso al cual está siendo sometido el SiO<sub>2</sub>. Cada grupo posee su propio grupo espacial, sus dimensiones de celda y su morfología característica.

La *alúmina* u óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), es un material cerámico muy versátil, sus propiedades la hacen especialmente apto para aplicaciones en donde la temperatura es un factor crítico, además de su relativa facilidad para adaptarse a diversos trabajos y usos. (Perera Y., 1998).

La alúmina se puede obtener a partir de minerales comunes en la naturaleza, tales como: corindón ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), Diásporo ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ); Gibsita ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) y más frecuentemente en la Bauxita, una forma impura de la Gibsita. Sin embargo, la alúmina alfa ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) es el compuesto de aluminio más estable desde el punto de vista termodinámico. La fase alfa es el producto final de una serie de transformaciones cristalinas durante el tratamiento térmico del hidróxido a altas temperaturas (alrededor de  $1200^\circ\text{C}$ ).

Por último, el *óxido de hierro* ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) es una impureza incluida en los minerales arcillosos, el cual otorga la coloración gris del cemento.

### **2.1.3 Principales Fases del cemento Portland**

Tal como se mencionó, el cemento Portland consta de cuatro componentes principales: silicato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), aluminato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) y ferro aluminato tetracálcico ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ). También se incluyen otros óxidos como cal libre ( $\text{CaO}$ ), óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ) y álcalis y su composición varía dependiendo de la pureza de los materiales precursores (Taylor H.F.W., 1998). La composición típica de cada componente se muestra a continuación en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Principales Componentes del cemento Portland

Compuesto	Formula	Composición (%)
Silicato tricálcico (C <sub>3</sub> S)	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	50
Silicato dicálcico (C <sub>2</sub> S)	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	25
Aluminato tricálcico (C <sub>3</sub> A)	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	10
Ferrito aluminato tetracálcico (C <sub>4</sub> AF)	Ca <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	10
Otros óxidos	-	5

Fuente: Taylor, H.F.W. (1998) "Cement Chemistry" Pp.459

A continuación se presenta una breve descripción de cada una de las fases constituyentes del cemento Portland, haciendo énfasis en su morfología y efecto sobre las principales propiedades del cemento en cuestión.

### 2.1.3.1 Silicato tricálcico (C<sub>3</sub>S)

El silicato tricálcico es el componente principal del cemento Portland en términos cuantitativo (50-70%) y cualitativo (resistencia mecánica). Sin embargo, el C<sub>3</sub>S está presenta como una fase impura en el cemento y es conocida como *Alita*. Las impurezas usualmente encontradas son Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO y sus cantidades dependen de la materia prima y las condiciones de formación del C<sub>3</sub>S. La alita se presenta como cristales incoloros y opacos con estructuras rectangulares o hexagonales. Por otra parte, esta fase presenta una elevada velocidad de hidratación la cual es responsable de la alta resistencia inicial del cemento (1 a 28 días) (Hewlett P., 2000).

En cuanto a su estructura cristalina, el silicato tricálcico puro presenta seis polimorfos los cuales son dependientes de la temperatura y de las impurezas del cristal. Estas estructuras pueden ser triclinica (T), monoclinica (M) y romboédrica (R). La Tabla 2 muestra la variación de los polimorfos del C<sub>3</sub>S puro en función de la temperatura.

**Tabla 2.** Polimorfos del silicato tricálcico ( $C_3S$ )

Temperatura [°C]	Polimorfo	Tipo
1070	R	Romboédrico
1060	$M_3$	Monoclínico
990	$M_2$	Monoclínico
980	$M_1$	Monoclínico
920	$T_3$	Triclínico
620	$T_2$	Triclínico

Fuente: Hewlett P., (2000). "LEA'S Chemistry of Cement and Concrete". Pp.205

De la Tabla anterior, aún cuando la temperatura de formación del clinker es superior a los  $1070^{\circ}C$ , la estructura romboédrica no es estable termodinámicamente y podría descomponerse en silicato dicálcico y CaO. Lo contrario sucede con la estructura del tipo  $M_3$ , encontrada frecuentemente en el clinker, la cual es estable y altamente reactiva en el proceso de hidratación (Hewlett P., 2000).

### 2.1.3.2 Silicato dicálcico ( $C_2S$ )

Es el segundo componente en término cuantitativo y esta presente en el cemento como una fase impura denominada *Belita* donde sus contaminantes usualmente son álcalis y  $Fe_2O_3$ . Los cristales de  $C_2S$  son redondeados o alargados y se encuentran generalmente agrupados; no obstante, también se pueden hallar dispersos en pequeñas cantidades. Por otra parte, la velocidad de reacción del  $C_2S$  con el agua es más lenta comparada con la del  $C_3S$  y es por ello que le confiere al cemento una alta resistencia a largo plazo (Hewlett P., 2000).

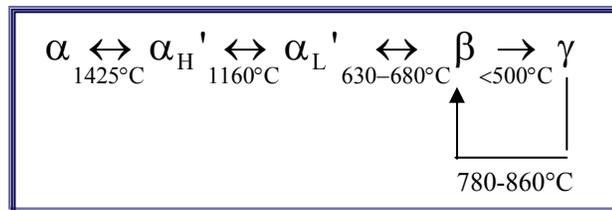
El silicato dicálcico puro presenta cinco polimorfos, distribuidos en formas hexagonales, ortorrómbicas y monoclinicas tal como se muestra en la Tabla 3 en función de la temperatura de transición.

**Tabla 3.** Polimorfos del silicato dicálcico (C<sub>2</sub>S)

Temperatura [°C]	Polimorfo	Tipo
1425	$\alpha$	Hexagonal
1160	$\alpha'_H$	Ortorrónica
780-860 (Calentamiento de $\gamma$ )	$\alpha'_L$	Ortorrónica
690 (Calentamiento de $\beta$ )	$\alpha'_L$	Ortorrónica
630-680 (Enfriamiento de $\alpha'_L$ )	$\beta$	Monoclínico
< 500 (Enfriamiento de $\beta$ )	$\gamma$	Ortorrónica

Fuente: Hewlett P., (2000). "LEA'S Chemistry of Cement and Concrete". Pp.208

De manera esquemática, las transformaciones encontradas durante el calentamiento y enfriamiento del silicato dicálcico se muestran en la Figura 2.



**Figura 2.** Polimorfos del silicato dicálcico (C<sub>2</sub>S)

Fuente: Hewlett, P. (2000). "LEA'S Chemistry of Cement and Concrete" .Pp.208

Durante la producción del clinker, el silicato dicálcico más estable y reactivo hidráulicamente se encuentra de la forma  $\beta$ -C<sub>2</sub>S producido solamente durante la etapa de enfriamiento del clinker. Sin embargo, en algunas ocasiones se encuentran cristales de  $\alpha$  y  $\alpha'$  (Bensted J., 2002).

### 2.1.3.3 Aluminato tricálcico (C<sub>3</sub>A)

El sistema CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se encuentra representado como silicato tricálcico, el componente con mayor cantidad de aluminio en el cemento y además, la fase más reactiva

durante la reacción del cemento con el agua lo cual genera el fraguado en pocos minutos (Hewlett P., 2000).

El  $C_3A$  no posee una estructura cristalina definida dentro del cemento, sin embargo se pueden conseguir modificaciones monoclinicas, cúbicas y ortorrómbicas cuya reactividad al hidratarse con el agua son similares. (Bensted J., 2002).

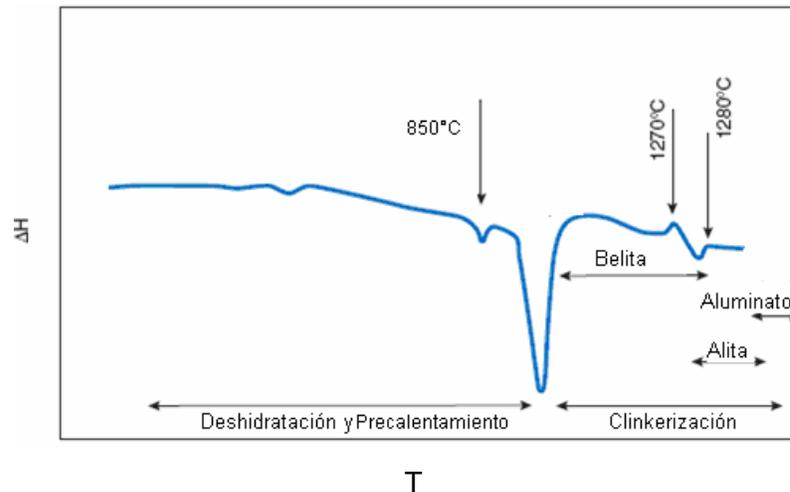
#### **2.1.4 Producción del clinker del cemento Portland**

A nivel industrial, el proceso de formación de las fases del cemento Portland se lleva a cabo en un horno rotatorio dividido en cuatro secciones: La deshidratación, el precalentamiento, la clinkerización y el enfriamiento, de los cuales los dos últimos definen la calidad del producto final. La deshidratación y el precalentamiento son llevados a cabo a fin de acondicionar la materia prima para la producción del clinker (Hewlett P., 2000).

Durante la formación del clinker, las reacciones que ocurren son en su mayoría endotérmicas, en estado sólido y líquido una vez que se alcanza la fundición, requiriendo de altas temperaturas para lograr la combinación entre los óxidos precursores. Esta etapa se inicia cerca de los  $900^{\circ}C$  con la formación del  $C_2S$  a partir de la reacción exotérmica entre el  $CaO$  y  $SiO_2$ . Cerca de los  $1250-1300^{\circ}C$  ocurre la formación de una fase fundente de  $C_3A$  y  $C_4AF$  a través de reacciones endotérmicas entre la alúmina y la ferrita con el óxido de calcio. Finalmente, el silicato dicálcico generado reacciona con el  $CaO$  libre para dar a lugar al silicato tricálcico, el cual se forma aproximadamente a partir de los  $1280^{\circ}C$  hasta los  $1450^{\circ}C$ . A esta temperatura se completa la reacción de clinkerización con la formación de todas las fases cementantes (Hewlett P., 2000). A continuación se indican las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de clinkerización:



Estas transformaciones junto a la etapa inicial del acondicionamiento de la materia prima pueden apreciarse a través de los análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el cual muestra los cambios de energía (endotérmicos o exotérmicos) en función de la temperatura (Figura 3).



**Figura 3.** Secuencia de las fases de transformación del clinker del cemento Portland.

Fuente: Javed I. y Miller N. (2007) "Application of thermal analysis in cement manufacturing"

Pp.1048

El producto final llamado clinker es enfriado inmediatamente a fin de cristalizar el  $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$  y obtener las estructuras más estables y reactivas hidráulicamente de los silicatos (Ej:  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ). En principio, el enfriamiento se realiza lentamente cercano a los  $1250^\circ\text{C}$  seguido de un aumento en la velocidad de enfriamiento (entre los  $18\text{-}20^\circ\text{C}/\text{min}$ ) hasta los  $50^\circ\text{C}$  aproximadamente (Hewlett P., 2000).

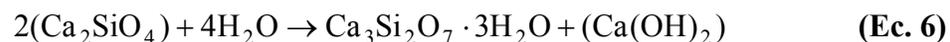
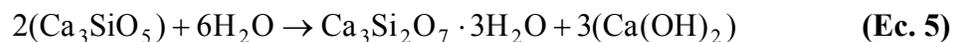
### 2.1.5 Hidratación del cemento Portland

La hidratación del cemento involucra dos mecanismos diferentes: *disolución* y *precipitación*. En el primer mecanismo los compuestos reactivos se disuelven y producen iones en solución, estos iones se combinan y dan lugar a la precipitación de compuestos hidratados. Este proceso es predominante en las primeras edades de la hidratación del cemento Portland. En el segundo mecanismo, las reacciones tienen lugar directamente sobre las superficies de los componentes sin que los mismos se encuentren en disolución, a este tipo de reacción se la conoce bajo el nombre de reacción en estado sólido o topoquímica y ocurre fundamentalmente en las edades más avanzadas de la hidratación (Bensted J., 2002).

Como el cemento Portland está constituido por varios compuestos y su hidratación involucra un gran número de reacciones simultáneas, para facilitar su comprensión puede suponerse que la hidratación de cada compuesto es independiente de los otros que se encuentran en el cemento. Esta simplificación no es totalmente válida, pues la hidratación de ciertos compuestos puede afectar la reacción de otros, pero en la mayoría de los casos es razonable.

#### *Hidratación de C<sub>3</sub>S y C<sub>2</sub>S*

Los mecanismos de hidratación del C<sub>3</sub>S y C<sub>2</sub>S son relativamente similares. La hidratación de C<sub>3</sub>S conduce a la formación de dos productos distintos CSH (silicato de calcio hidratado) y la fase CH (Portlandita).

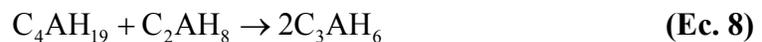


El gel CSH es un material pseudoamorfo que comprende aproximadamente el 70% del cemento Pórtland hidratado y es el principal responsable de las propiedades físicas del cemento (Gmira A., 2003). Contrariamente el hidróxido de calcio, el cual es altamente cristalino y su concentración en el cemento endurecido usualmente se encuentra entre el 15 y el 20% (Hewlett P., 2000).

La cantidad de CSH y de  $\text{Ca(OH)}_2$  formado dependerá esencialmente de la relación agua/ cemento (a/c) y del tiempo de reacción. En promedio una mezcla de cemento hidratado contiene de 50% al 70% de CSH y de 25 –27% de  $\text{Ca(OH)}_2$ . La fase CSH es la fase mayoritaria, y su arreglo mineralógico afectará las características físicas y especialmente las propiedades mecánicas del material. La estructura de CSH no están del todo definida pero todas las observaciones muestran que forman un gel pseudo-cristalino (Bensted J., 2002).

### ***Hidratación de $\text{C}_3\text{A}$***

La hidratación de la fase pura del  $\text{C}_3\text{A}$  se efectúa rápidamente en presencia de agua para formar fases hidratadas hexagonales intermedias ( $\text{C}_4\text{AH}_{19}$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) de estructuras laminares cargadas positivamente, que poseen  $\text{Al(OH)}^-$  y  $\text{OH}^-$  en las regiones de las intercapas que balancean al sistema junto con el agua. Estos hidratos hexagonales son metastables y se convierten en fases de forma cúbica estables de  $\text{C}_3\text{AH}_6$ , de la siguiente manera (Bensted J., 2002):



De una forma general, la hidratación de  $\text{C}_3\text{A}$  esta influenciada por las condiciones y el medio de hidratación. La adición de sulfato de calcio (yeso) permite regular la hidratación de  $\text{C}_3\text{A}$  y así evitar el fenómeno de fraguado rápido del cemento. En este

proceso se forma el trisulfo aluminato de calcio hidratado y la etringita y una vez agotado el yeso la etringita evoluciona hasta una fase de tipo monosulfato de calcio hidratado (Hewlett P., 2000).

## **2.2 NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA**

Es la sinergia entre síntesis, estudio, diseño, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la exploración de fenómenos y propiedades de la materia en tamaño nanométrico ( $10^{-9}$ m). A esta dimensión, las propiedades macroscópicas de los materiales cambian debido a que a medida que las dimensiones de un material se hacen más y más pequeñas, aparecen efectos de tamaño que determinan que las propiedades de un objeto tengan un comportamiento diferente al del material en escala micrométrica y superior (Nalwa H., 2000).

A escala nanométrica, las principales propiedades que se aprovechan son las estructurales y ópticas (luminiscencia y adsorción en el espectro UV- visible e infrarrojo), transporte de carga, propiedades magnéticas y mecánicas estructurales, éstas por mencionar algunas ya que su aplicación es extensa en las diferentes ramas de la ciencia.

### **2.2.1 Métodos de Formación de Nanomateriales**

En la síntesis de nanomateriales, se han desarrollados diversos métodos para la obtención de productos con alta homogeneidad fisicoquímica. Estos generalmente son divididos en dos grandes grupos: métodos físicos y métodos químicos (Nalwa H., 2000). A continuación se hace referencia de cada uno:

### ***Métodos físicos***

Diversos métodos físicos han sido usados para la síntesis de nanomateriales. La primera y más importante técnica empleada se basa en la síntesis de metales y materiales cerámicos (óxidos) a través de la deposición física en fase de vapor (Nalwa H., 2000). En este proceso, un material en estado sólido o líquido es vaporizado en forma de átomos o moléculas para así ser transportado a través de un gas inerte a baja presión (Nitrógeno o Argón) hasta alcanzar una superficie donde se condensa en forma de una película delgada (Rahaman M., 1995).

### ***Métodos químicos***

Considerados como las principales vías de formación de materiales a escala nanométrica debido a los innumerables productos que son posibles sintetizar con alto grado de pureza, homogeneidad y propiedades requeridas para sus aplicaciones. La característica principal de estos métodos es que, la formación de nanopartículas viene dada por reacciones químicas entre los precursores y la manipulación de variables tales como temperatura, presión, pH, tiempo de residencia, entre otros que permitan controlar el tamaño de la partícula (Nalwa H., 2000).

Existe una gran diversidad de métodos químicos para la obtención de materiales nanoestructurados, sin embargo, para la sintetización de nanomateriales cerámicos, los más empleados han sido: *(i) Proceso Sol-Gel*; basado en la formación de una suspensión coloidal y posteriormente la gelación del mismo (Brinker C. y Scherer G., 1990), *(ii) Proceso de Flame Spray Pyrolysis*; caracterizado por la inyección de un material a través de una pistola de propulsión hacia una llama de gas (Pratsinis S., 1998), *(iii) Emulsiones y Microemulsiones*; dispersiones de un líquido en otro líquido, los cuales son inmiscibles entre sí (Arriagada F. J. y Osseo-Asare K., 1995 ) y, *(iv) Proceso de Deposición Química en fase de vapor*; basado en la obtención de un material sólido por condensación del mismo a partir de un vapor (Nalwa H., 2000).

El Proceso Sol-Gel comparado con los otros métodos de obtención de nanopartículas ha sido muy empleado en los últimos años para: sintetizar diferentes tipos de materiales ya sean simples o complejos a temperaturas bajas; obtención de partículas de polvos muy finos y con un estricto control de la distribución de tamaño de partículas; capacidad de mezclar materiales diferentes y modificarse a fin de obtener los productos deseados. Por esta razón y junto sus antecedentes es el proceso que será empleado en el presente trabajo.

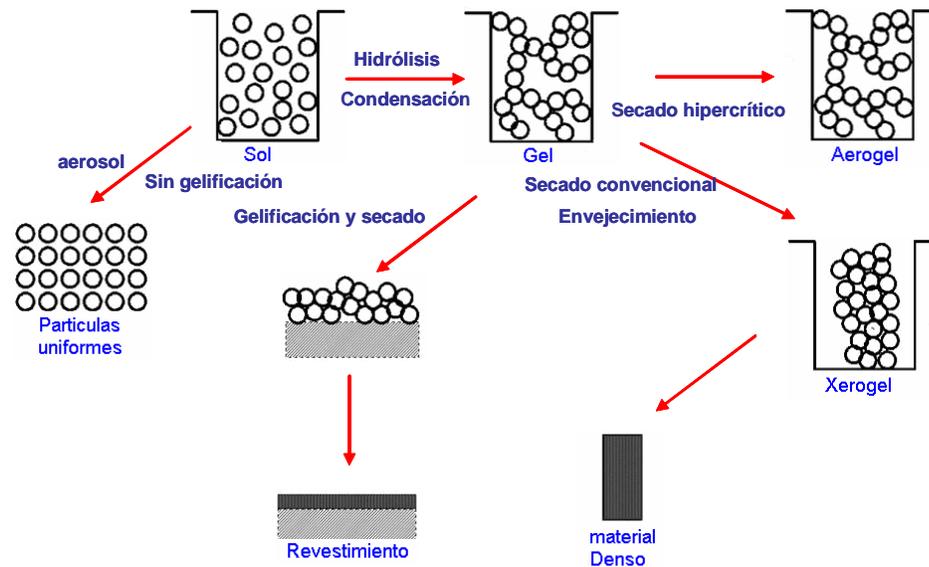
### 2.2.2 Proceso Sol-Gel

El proceso Sol-Gel es usado comúnmente en la preparación de materiales con alto grado de pureza, variedad de estructuras y morfologías. Un *sol* es una dispersión de partículas coloidales en un líquido donde las partículas son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Las partículas coloidales son partículas sólidas con diámetros de 1-100 nm. Un *gel* por su parte, es un sólido consistente de al menos dos fases donde una fase sólida forma una red rígida e interconectada con poros del orden de submicrones ( $10^{-6}$  m), que atrapa e inmoviliza una fase líquida. La formación del gel, se debe principalmente al aumento de la viscosidad de la solución coloidal (Rahaman M., 1995).

El método Sol-Gel se empleó por primera vez en 1845 cuando se sintetizó un alcóxido de silicio, el tetra-etil-ortosilicato ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), por reacción del  $\text{SiCl}_4$  con etanol y se observó que el compuesto gelificaba al ser expuesto a la atmósfera. Luego en 1930 se demostró que los alcóxidos podían utilizarse para preparar películas de óxidos; pero no fue sino hasta 1970 cuando se lograron sintetizar geles inorgánicos a bajas temperaturas y estos fueron convertidos a vidrios sin emplear un proceso de fusión a alta temperatura (Brinker C. y Scherer G., 1990).

### 2.2.2.1 Etapas del Proceso Sol-Gel

El Proceso Sol-Gel está conformado por cuatro etapas (Figura 4), como son: (a) Preparación del sol, (b) Gelificación, (c) Secado y (d) Tratamiento Térmico.



**Figura 4.** Etapas del proceso Sol-Gel.

Fuente: Brinker C. y Scherer G., (1990). "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel". Pp.134.

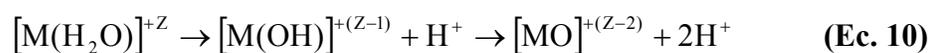
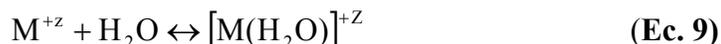
#### a) Preparación del Sol

La formación del sol puede llevarse a cabo a través de dos sistemas: acuosos y orgánicos. En los sistemas acuosos se utilizan como precursores óxidos coloidales, hidróxidos y sales tanto orgánicas (acetatos), como inorgánicas (nitratos); estos compuestos se dispersan o se disuelven en agua. Los sistemas orgánicos se obtienen a partir de alcóxidos disueltos en un solvente orgánico, que generalmente es un alcohol (Brinker C. y Scherer G., 1990).

La etapa de formación del sol experimenta dos tipos de reacciones: **hidrólisis** y **condensación**. En la primera ocurre la solvatación con moléculas de agua y en la condensación ocurren reacciones por sustitución o adición, dependiendo de la electronegatividad de las especies involucradas.

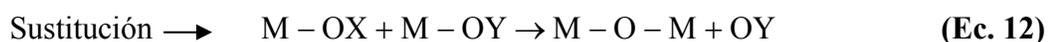
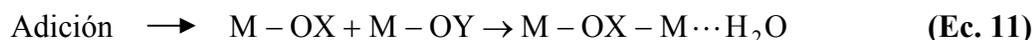
Cuando el precursor (M) es introducido como una sal, éste es solvatado y puede formar enlaces tipo hidróxi, tipo oxi o formar complejos con combinaciones de estas especies.

**Hidrólisis:**



El mecanismo de condensación viene dado por lo siguiente:

**Condensación:**



Donde los ligando OX y OY, representan los grupos  $O^-$ ,  $OH^-$  y  $H_2O$ .

Si la preparación del sol se inicia por un medio orgánico, el alcóxido metálico, de fórmula  $M(OR)_n$  donde M es un ion metálico y R un grupo alquilo, es hidrolizado por adición de agua, seguido por la polimerización mediante la condensación de grupos hidroxilos y/o grupos alcohóxicos. Sin embargo, debido a que el agua y los alcóxidos de silicio son inmiscibles, las reacciones se llevan a cabo en un solvente común, que generalmente es un alcohol. En estos sistemas el alcohol no es un simple solvente ya

que participa en las reacciones de alcólisis y esterificación (esterificación es el reemplazo de un  $H^+$  de un ácido, por un grupo orgánico).

### ***b) Gelificación***

Las reacciones de hidrólisis y condensación, conducen a la formación de agregados (clusters), que se enlazan hasta formar un único agregado gigante llamado gel. En el momento en el que se forma el gel, en el sol hay presentes muchos clusters que se van uniendo entre si, se podría decir que la gelificación ocurre en el momento en que se forma el último enlace. Este enlace no es diferente de los que ocurren antes o después de la gelificación, sin embargo, es responsable de la formación de una fase sólida continua con la consecuente aparición de la elasticidad. En esta transición no está involucrado el desprendimiento de calor latente, pero si ocurre un cambio abrupto de viscosidad (Brinker C. y Scherer G., 1990).

Para alcanzar el punto de gelificación existen dos maneras. El primero, mediante la remoción del solvente el cual obliga a la especie polimérica a compactarse y por tanto se incrementa la probabilidad de entrecruzamiento. Sinkó K. y Mezei R. (1998) demostraron en la síntesis de geles de aluminosilicatos, que la evaporación de solventes orgánicos se incrementa con el aumento de la temperatura, acelerando la condensación y por ende, la formación del gel. En cuanto a la temperatura límite para la gelificación del sistema, ésta es determinada a partir del punto de ebullición del solvente orgánico. Al trabajar sobre la temperatura de ebullición del solvente, ocurre la deformación del gel producto de la evaporación apresurada del componente orgánico en solución (Sinkó K. y Mezei R., 1998).

Y el segundo, mediante el envejecimiento de la solución, lo que permite continuar las reacciones de hidrólisis y condensación hasta que se forma un retículo continuo por eliminación de grupos OH y R. Entre los principales cambios se encuentran la polimerización, la sinéresis y el cambio de fase (Brinker C. y Scherer G., 1990).

La polimerización aumenta la interconexión del esqueleto sólido. En algunos casos, las reacciones de condensación continúan durante meses debido a la elevada concentración de grupos residuales  $\text{OH}^-$  que se presentan en los sistemas. El incremento de la concentración de agua producto de la reacción de condensación, ocasiona que también la hidrólisis continúe. Esta reacción produce la densificación y aumenta la resistencia mecánica del sólido.

La sinéresis es la contracción del esqueleto sólido del gel, acompañada de la expulsión de la fase líquida contenida en los poros. En los geles poliméricos este fenómeno se debe principalmente a la condensación, mientras que en los geles de partículas, la sinéresis se debe principalmente al aumento de fuerzas de Van der Waals.

Los cambios de fase que ocurren adicionalmente a la sinéresis, se observan en sistemas orgánicos, donde el alcóxido que no reaccionó al ser insoluble al agua, se separa tornando al gel opaco.

Las etapas de preparación de sol y gelificación varían significativamente de acuerdo a parámetros como: Temperatura, pH, relación agua/precursor y precursor. A continuación se presentan las características más importantes de las variables antes mencionadas.

**Temperatura:** Tanto las reacciones de hidrólisis-condensación y la gelificación dependen directamente de esta variable de proceso. Un aumento de la temperatura acelera la cinética de las reacciones y se asegura la formación de los compuestos de interés en menor tiempo lo que traduce un mayor rendimiento en la producción. Sin embargo, un exceso de temperatura durante la gelación induce la deformación del gel como se explicó anteriormente.

**pH de la solución:** Brinker C. y Scherer G.,(1990) indicaron que en un medio ácido la hidrólisis es más rápida que la condensación, debido a la repulsión carga-carga

entre cationes del metal hidratado protonado, luego el gel formado es débil y el óxido resultante es de baja área superficial. Los catalizadores ácidos como HCl o HNO<sub>3</sub> son empleados para este medio. A medida que el pH incrementa, producto de la adición de bases como el NH<sub>4</sub>OH, la velocidad de condensación aumenta (incremento de iones OH<sup>-</sup>), expandiendo los enlaces entrecruzados de las cadenas poliméricas, aumentando la porosidad del gel y por ende, incrementa el volumen de los poros y el área superficial del óxido resultante.

**Relación agua/precursor:** Este factor influye directamente sobre las reacciones de hidrólisis y por ende, sobre la estructura y tamaño de los poros del gel. Se ha determinado que una razón de agua/precursor ( $r$ ) menor a uno molar producen soles poliméricos débilmente interconectados. Por su parte, una relación de  $r \gg 1$  eleva la velocidad de hidrólisis, logrando la formación de soles de partículas muy densas.

**Precursor:** Dependiendo del precursor utilizado existe una diferencia enorme entre las velocidades de los procesos de hidrólisis y condensación. Por ejemplo, en algunos casos como para el precursor de Silicio, donde éste es más electropositivo que los metales de transición, las velocidades de hidrólisis y condensación son mucho más lentas (Brinker C. y Scherer G., 1990).

#### **d) Secado**

Una vez que el gel se ha obtenido, este debe ser secado para remover el solvente atrapado en los poros. A medida que el solvente se evapora, se desarrolla una interfase líquido-vapor dentro de un poro, y la tensión superficial empuja las paredes del sólido. A medida que actúa la presión capilar dentro de los poros de diferentes tamaños, la estructura de los poros colapsa durante el secado. Por lo tanto, para mantener el tamaño y volumen de poros dado, se emplean diferentes técnicas para preparar geles con poros uniformes, a través de la reducción de la tensión superficial del líquido, o

remoción de la interfase líquido-vapor mediante secado supercrítico. (Brinker C. y Scherer G., 1990).

#### *e) Tratamiento Térmico*

El cambio físico más notable que experimenta un gel al ser calentado es la contracción, sin embargo, durante el tratamiento térmico ocurren una serie de cambios físicos y químicos que pueden ser medidos mediante análisis termogravimétrico (Brinker C. y Scherer G., 1990). Entre ellos se encuentran:

Cambios que implican pérdida de masa:

- Evaporación de solvente
- Remoción de radicales orgánicos residuales
- Descomposición de sales

También durante el tratamiento térmico o calcinación puede observarse:

- Coalescencia de partículas
- Transformaciones de fase cristalina

#### **2.2.2.2 Sol-Gel en Sistemas de $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$**

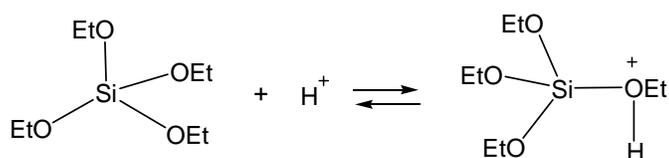
En la preparación de geles multicomponentes, el proceso de Sol-Gel ha sido empleado por ofrecer un alto grado de homogeneidad del producto final. Las etapas del proceso son idénticas a la preparación de un gel simple. Sin embargo, diversos estudios han demostrado que la etapa de hidrólisis y el mezclado de los precursores son puntos fundamentales en la preparación de estos sistemas (Rahaman M., 1995).

Para sistemas  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , generalmente se ha utilizado mezclas de alcóxido de Silicio ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5\text{OH})_4$ ) y sales inorgánicas (nitratos) debido a que estas últimas son

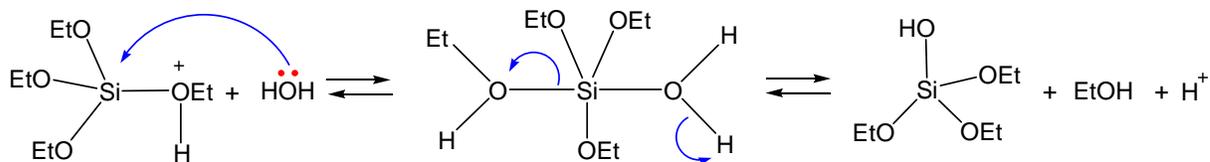
de bajo costos y proporcionan un mayor control en las reacciones que se llevan a cabo. Sin embargo, el uso de las sales se dificulta en la remoción de los aniones  $\text{NO}_3^-$  presentes en los geles formados.

Para la obtención de soles homogéneos de silicatos multicomponentes, usualmente se inicia por la hidrólisis parcial del Alcóxido de Silicio. Este método, propuesto por primera vez por Thomas (1982) y popularizado por Yoldas (1984) en la preparación de Mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), consiste en mezclar los precursores en orden inverso de su velocidad de hidrólisis, efectuando una hidrólisis parcial luego de cada adición. La solvatación con agua genera los siguientes productos:

**Hidrólisis de alcóxido de silicio:** La reacción de hidrólisis ocurre cuando el TEOS y agua se mezclan en un solvente común, generalmente etanol; bajo condiciones ácidas es probable que un grupo alcóxido sea protonado en una primera etapa rápida (Brinker C. y Scherer G., 1990; Iler R., 1979):



La densidad electrónica del átomo de silicio disminuye, haciéndolo más electrofílico y por ende más susceptible a ser atacado por el agua. Esto da lugar a la formación de un estado de transición pentacoordinado mediante una reacción de tipo  $\text{SN}_2$ :

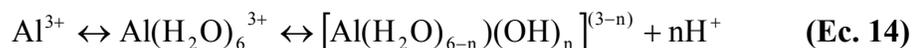


El mecanismo de reacción anterior indica la generación de grupos SiOH, llamados silanoles como producto intermedio de la reacción. La hidrólisis completa del alcóxido da como resultado el ácido silícico (SiOH)<sub>4</sub>, especie más pequeña y estable del silicio en el ambiente.

**Hidrólisis de sales inorgánicas de aluminio y calcio:** Los nitratos de aluminio y calcio al ser solvatados en presencia de agua, se generan reacciones en condiciones ácidas lo que lleva a la formación de especies estables como se describe a continuación:

El aluminio en solución acuosa, es el más fuerte de los iones trivalentes encontrados en la naturaleza y en los sistemas biológicos. Cuando el pH del medio baja de 5, el aluminio actúa como catión Al<sup>3+</sup>, o más correctamente Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>, ya que a causa de su radio iónico y de su carga al Al(III), solvata moléculas de agua muy fuertemente. En condiciones de pH bajo, este complejo acuoso permanece intacto, ya que la actividad de los H<sup>+</sup> es alta (Driscoll, C. y Schecher, W., 1998).

Como muchos otros cationes metálicos, los iones Al(III) solvatados pueden hidrolizarse según la reacción simplificada:



La pérdida del protón de agua es facilitada por la carga positiva del catión metálico. Cuando el pH del medio sube por encima de 5, el aluminio hidroliza moléculas de agua adyacentes. El grado de hidrólisis se incrementa a la vez que se incrementa el pH resultando una serie de complejos de Al-OH. Se entiende pues, que sea el pH del medio el que determine la solubilidad o insolubilidad del aluminio y las distintas especies iónicas predominantes (Ver Tabla 4).

Por su parte, el ion Ca<sup>2+</sup> es un ión poco ácido debido a su gran tamaño. Sin embargo, al aumentar en contenido de protones hasta llegar a pH < 3 a través de la adición por

ejemplo de  $\text{HNO}_3$ , debe disminuir la constante dieléctrica del sistema afectando la estructura interna del agua. En solventes con constante dieléctrica baja la formación de pares de iones es sustancialmente alta (Rodríguez J.E. *et al.*, 2002).

Cuando el pH comienza a aumentar, se genera la formación de complejos intermedios de  $\text{Ca}(\text{OH})^-$  hasta precipitar completamente como  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a  $\text{pH} > 11$  (Ver Tabla 4) y debido a su elevado radio iónico tiene poca tendencia a formar complejos.

**Tabla 4.** Especies generadas de silicio, aluminio y calcio en función del pH

Sistema	pH	Especie que se forma
Silicio (Si)	> 12	$[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{-2}$
	> 7	$[\text{SiO}(\text{OH})_3]^{-1}$
	< 7	$\text{Si}(\text{OH})_4$
Aluminio (Al)	> 7	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$
	4-7	$\text{Al}(\text{OH})_3$
	3-4	$[\text{Al}(\text{OH})]^{+2}$
	1-3	$\text{Al}^{3+}$
Calcio (Ca)	> 11	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
	4-5	$\text{Ca}(\text{OH})^-$
	< 4	$\text{Ca}^{2+}$

Fuente: Brinker C. y Scherer G., (1990). "Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"

Perera Y., (1998). "Síntesis y caracterización de alúmina-alfa a partir de sales de aluminio vía Sol-Gel". Pp4-8

Una vez solvatados cada una de las especies de interés, los pares iónicos se pueden asociar o condensar en una gran variedad de agregados tales como pares y aglomerados mayores (Szwarc M., 1996).

Por otra parte, actualmente se emplean surfactantes en el Proceso Sol-Gel a fin de mantener el tamaño de partícula a escala nanométrica. A continuación se presenta los principales conceptos en relación a estas sustancias y posteriormente el estudio de su efecto en la formación de nanopartículas vía Sol-Gel.

### 2.3 SURFACTANTES

Un surfactante es una sustancia anfifila que posee una doble afinidad, definida desde el punto de vista fisicoquímico como una dualidad polar-apolar. Dado su carácter anfifilo, una molécula de surfactante puede dividirse en dos partes (Salager J., 2002). Una *parte polar*, la cual posee afinidad por solventes polares, particularmente el agua, denominada comúnmente como la *parte hidrófila*. Su estructura generalmente esta constituida por heteroátomos como O, S, N, P, los cuales aparecen en los grupos funcionales del alcohol, tiol, éter, ester, ácido, sulfato, sulfonato, fosfato, amina, amida, etc. Por otra parte el *grupo apolar*, constituido generalmente por un hidrocarburo parafínico, cicloparafínico o aromático, y puede contener eventualmente halógenos. Esta sección de la molécula de surfactante se considera como la *parte hidrofóbica*, o bien lipofílica, por su afinidad por los solventes orgánicos, en particular los hidrocarburos, aceites o grasas. En la figura 5 se muestra una molécula típica de un surfactante: la “cabeza” de la molécula simboliza el grupo polar, mientras que la “cola” representa al grupo no polar (Salager J., 2002).



**Figura 5.** Estructura típica de un surfactante

Fuente: Mwongela S., (1997). "Characterization and application of polymeric surfactants". Pp.1

De manera general, los surfactantes suelen ser clasificados de acuerdo a la estructura de su molécula, o más exactamente, según su forma de disociación en el agua. La clasificación adoptada en la actualidad es (Salager J., 2002):

- **Surfactantes aniónicos:** Se disocian en un anión anfífilo y un catión, el cual es en general un metal alcalino o un amonio cuaternario. Este tipo de surfactantes son los de mayor producción y uso, y son empleados como detergentes, jabones o agentes espumantes.
- **Surfactantes catiónicos:** En solución acuosa se disocian en un catión orgánico anfífilo y un anión generalmente del tipo halogenuro. Este tipo de surfactantes es de uso limitado debido a su alto costo de fabricación. Es empleado en casos específicos como en emulsiones asfálticas y enjuagues capilares.
- **Surfactantes no-iónicos:** Estos surfactantes no se disocian en solución acuosa puesto que posee un grupo hidrofílico del tipo alcohol, fenol, éter o amida. Por otra parte, el grupo hidrófobo está conformado por un radical alquilo o alquilbenzeno, o a veces en particular cuando se requiere una baja toxicidad su estructura es de origen natural como por ejemplo el de un ácido graso. Este tipo de surfactantes ocupan el segundo lugar en orden de importancia.
- **Surfactantes copoliméricos:** Derivados de los surfactantes no-iónicos, de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, siglas en Inglés),

los copolímeros en bloques son sustancias formadas por macromoléculas constituidas por bloques dispuestos en una secuencia lineal.

### **2.3.1. Propiedades de los surfactantes**

Un surfactante posee dos propiedades fundamentales: a) su capacidad para adsorberse en la interfase y b) su tendencia a asociarse para formar estructuras organizadas denominadas micelas. Es bueno destacar que, el término interfase, se refiere a la frontera entre dos fases inmiscibles (Salager J., 2002).

#### ***a) Adsorción***

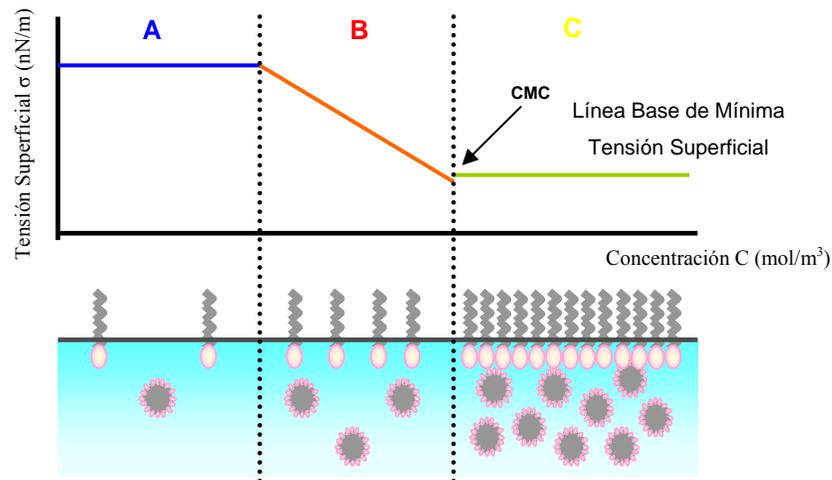
La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en una interfase y satisfacer parcial o totalmente su doble afinidad. Cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase, se dice que se adsorbe. La adsorción de un surfactante en una interfase gas-líquido, sólido-líquido o líquido-líquido, produce en general la reducción de la tensión interfacial o superficial, por lo cual a estas sustancias también se les conoce como agentes tensoactivos. El descenso de la tensión interfacial favorece la deformación y ruptura de la interfase la deformación de sistemas dispersos como emulsiones y espumas, la modificación de la adherencia de una fase líquida sobre un sustrato o una fase gaseosa, entre otras (Antón R. y Salager J., 1990).

#### ***b) Micelas***

Eventualmente, se alcanza una concentración de surfactante, a la cual existen suficientes moléculas para saturar la interfase. Si la interfase se satura a una concentración dada de surfactante, la tensión superficial permanece constante, a pesar de que se produzcan aumentos posteriores de dicha concentración. A partir de esta concentra-

ción, las moléculas que no tienen cabida en la interfase comienzan a formar agregados entre ellas. Estos agregados se conocen como *Micelas*, y la concentración a la cual comienzan a formarse se conoce como *Concentración Micelar Crítica*, (*CMC*). Básicamente, la CMC es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de las micelas (efecto hidrófobo), y dominan a las fuerzas que se oponen a ésta (repulsión entre partes polares) (Salager J., 2002).

Es importante mencionar que la CMC no es en realidad un valor exacto, sino un intervalo de concentración, que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de especies químicas notablemente diferentes entre sí. La CMC se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas. La Figura 6 indica la variación de la tensión superficial en función de la concentración del surfactante y posee todas las características del caso general:



**Figura 6.** Variación de la tensión superficial en función de la concentración de anfífilo.

*Fuente:* Critical micelle concentration: automatic measurement, s.f.

En una solución acuosa la fuerza motriz principal que favorece la formación de micelas es el efecto hidrófobo, es decir, la sustracción de la parte apolar del surfactante del contacto con las moléculas de agua y la formación de un contacto más favorable des-

de el punto de vista energético con las partes apolares de otras moléculas de surfactante.

Finalmente, dependiendo de la concentración, los sistemas micelares pueden cambiar de forma de esféricos a cilíndricos, y de cilíndricos a hexagonales, tras un aumento en la concentración del compuesto anfífilo (Mwongela S., 1997). En la Figura 7 se observan gráficamente estas estructuras.



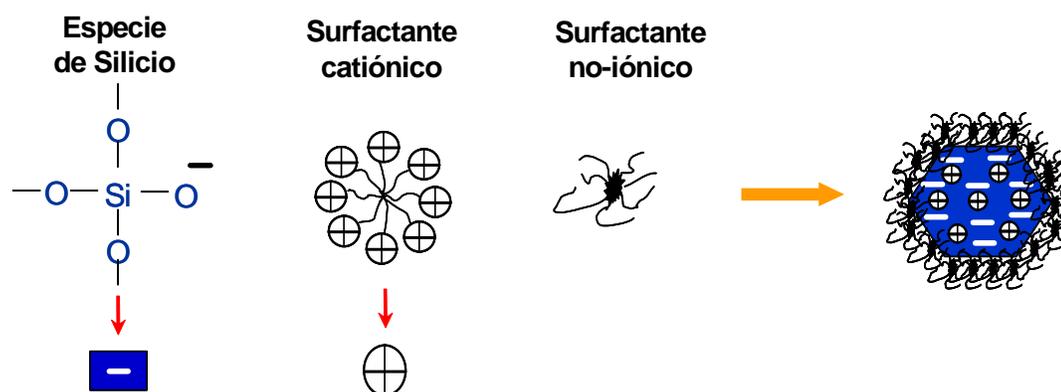
**Figura 7.** Cambios en la forma y estructura de las micelas con el incremento de la concentración de surfactante.

### 2.3.2. Uso de surfactantes en el Proceso Sol-Gel

Con el interés de mantener el tamaño de las partículas a escala nanométricas, los surfactantes son usados en el proceso Sol-Gel para controlar su tamaño y uniformidad. La modificación del proceso de estudio, se basa en la interacción molecular de la partícula con el surfactante. La adición al sol de surfactantes catiónico y no-iónico como plantillas y represores del crecimiento de partícula respectivamente, pueden proporcionar un sistema de nanoconfinamiento y de acuerdo a la cantidad de surfactante añadida se podría presentar un arreglo ordenado de la estructura de las partículas, producido por previa hidrólisis (Cano J., 2007; Suzuki K. *et al.*, 2004).

En la síntesis de nanopartículas de sílice y en silicatos de calcio, se ha demostrado que el crecimiento de las partículas puede ser detenido por la coexistencia de un co-

polímero bloque (Pluronic F127) como surfactante no-iónico, el cual rodea al compuesto con un cierto tamaño, debido a una interacción débil entre los grupos hidrofílicos iónicos y no-iónicos (Figura 8). Así mismo, un surfactante catiónico puede encargarse no sólo de la compensación de la carga iónica de las especies negativas de silicio, sino también de crear estructuras mesoporosas, es decir, con tamaños de poro comprendidos entre 20 a 500 Å (Suzuki K. *et al.*, 2004).



**Figura 8.** Representación de la función de los surfactantes en el proceso Sol-Gel.

Fuente: Suzuki K. *et al.*, (2004). "Synthesis of Silica Nanoparticles Having a Well-Ordered Mesostructure Using a Double Surfactant System". Pp.462

La adición al sol de sólo surfactante no-iónico ha proporcionado estructuras ordenadas de sílice, ya que el mismo puede controlar el tamaño de partícula a través de interacciones de tipo Van der Waals con las especies negativas del silicio y dependiendo de la cantidad de surfactante añadida al sol, también pueden obtenerse estructuras mesoporosas (Léonard A. *et al.*, 2003; Zhao D. *et al.*, 1998).

De las cantidades de surfactante añadidas al sol podría depender el tamaño de partícula obtenido, es de esperar que a mayores concentraciones de surfactante el tamaño de partícula sea menor debido a que se obtendrán dispersiones más estables, al existir mayor cantidad de surfactante el efecto estérico es mayor y por ende podría reprimirse con mayor eficacia el crecimiento de las partículas.

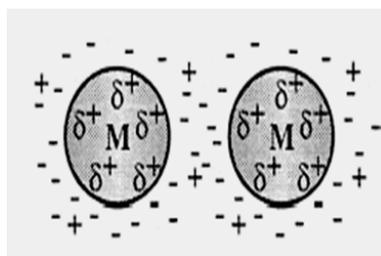
## 2.4. ESTABILIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

A medida que se disminuye el tamaño de partícula, la energía interna de las mismas aumenta considerablemente, por consiguiente se hacen más reactivas, por ello tenderán a aglomerarse hasta alcanzar un tamaño con un estado de mínima energía (Aiken J. y Finke R., 1999).

Las partículas en una dispersión coloidal están separadas por distancias muy pequeñas, por lo que estas son atraídas entre sí por fuerzas de Van der Waals llevando así a la aglomeración de las mismas, para buscar estabilidad termodinámica, y haciendo la dispersión inestable. Por tal motivo, se debe aplicar una fuerza repulsiva que contrarreste esta atracción interpartícula y que permita tener una dispersión estable. Para lograr mantener una dispersión estable, con los tamaños de partícula deseados, se utilizan agentes estabilizantes que se basan en principios electrostáticos o estéricos, que evitan la aglomeración, y por consiguiente la precipitación.

### 2.4.1 Estabilización Electrostática

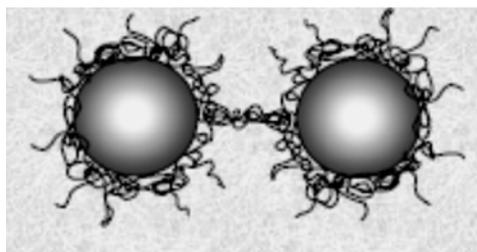
Se basa en la repulsión coulombica entre las partículas causada por la doble capa eléctrica formada por los iones adsorbidos sobre la superficie de las partículas y los correspondientes contra-iones. Si el potencial asociado con la doble capa es suficientemente alto, la repulsión electrostática es capaz de prevenir la aglomeración. Este tipo de estabilización es más efectiva en disolventes con una elevada constante dieléctrica, como por ejemplo el agua; ya que el potencial asociado a la doble capa de la partícula será mayor, por consiguiente habrá menor probabilidad de aglomeración (Aiken J. y Finke R., 1999).



**Figura 9.** Estabilización electrostática de dos nanopartículas.

#### 2.4.2 Estabilización Estérica

Este tipo de estabilización se produce cuando las partículas son rodeadas por un material voluminoso. Estas especies adsorbidas proporcionan una barrera estérica que separa las partículas, evitando el contacto entre ellas y por consiguiente la aglomeración. Entre los principales agentes estabilizantes estéricos utilizados encontramos los *polímeros* y los *surfactantes*. Para que un polímero o un surfactante funcionen efectivamente no sólo tiene que coordinarse a la superficie de las partículas, sino también ser adecuadamente solvatado por el fluido dispersante (Aiken J. y Finke R., 1999)



**Figura 10.** Estabilización estérica de nanopartículas

En general, tanto los agentes estabilizantes electrostáticos como estéricos, proporcionan dispersiones estables en largos períodos de tiempo sin que se observe precipitación ni pérdida de las propiedades fisicoquímicas de las partículas.

## CAPÍTULO III

### MARCO METODOLÓGICO

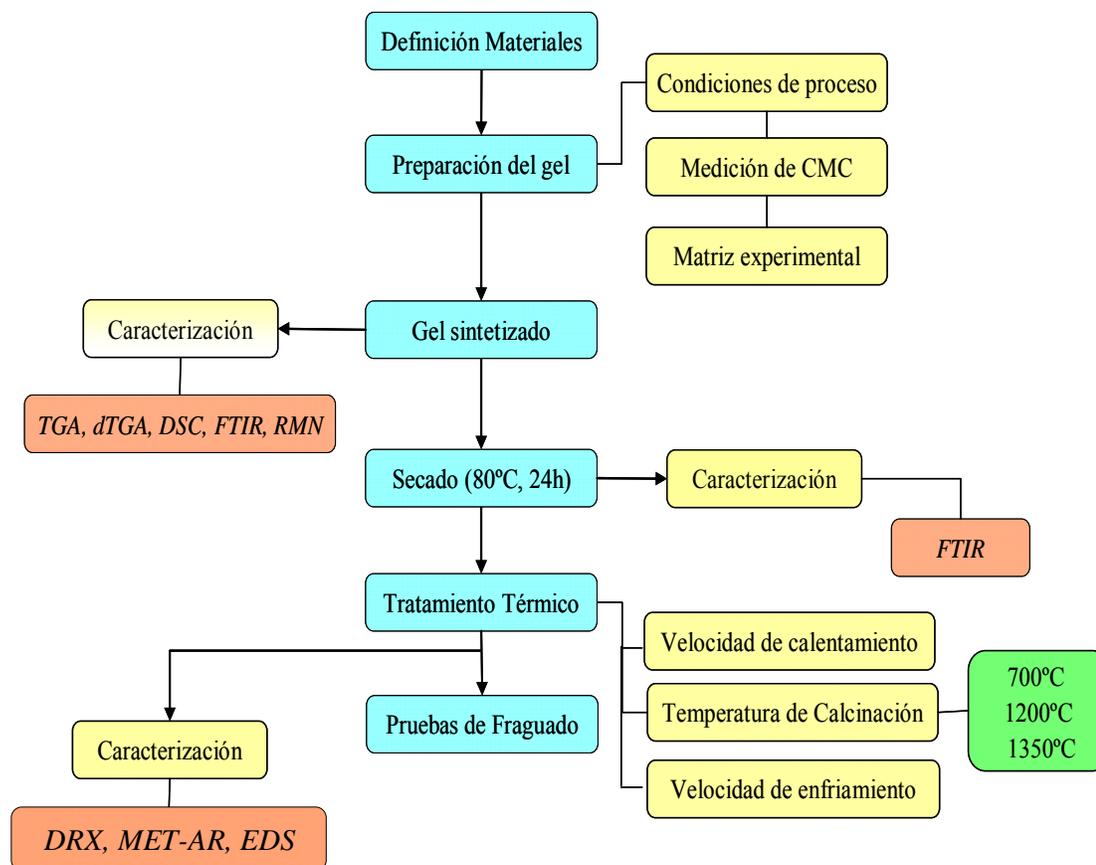
#### 3.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Como una primera fase en la realización de esta investigación, se ha recurrido a la búsqueda de información en diferentes medios, tanto impresos como electrónicos, con la finalidad de ubicar al lector en los principales aspectos relacionados con el Trabajo de Investigación, haciendo énfasis en lo siguiente:

- a) Características generales del cemento Portland, propiedades fisicoquímicas y morfológicas de las fases cementantes e hidratación del mismo.
- b) Estudio de los procesos de formación de nanomateriales, fundamentados en la facilidad del proceso y el tamaño de partículas, con el fin de comparar y verificar el uso del proceso Sol-Gel como método de síntesis de óxidos nanoestructurados.
- c) Investigación del uso de surfactantes en el proceso Sol-Gel y su efecto en la estabilización de nanopartículas.

#### 3.2 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL DE PREPARACIÓN DE NANOPARTICULAS

Con el fin de sintetizar partículas nanométricas del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (fases de cemento) vía Sol-Gel modificado con surfactante no-iónico, se estudió detenidamente cada uno de los trabajos previos relacionados con la materia para así, definir los siguientes procedimientos experimentales que fueron llevados a cabo en esta investigación, los cuales son resumidos en el siguiente diagrama esquemático de la Figura 11:



**Figura 11.** Resumen esquemático de la metodología experimental empleada en esta Investigación.

### 3.2.1 Materiales

Se utilizó una mezcla de precursores de un alcóxido organometálico y sales inorgánicas (nitratos) para la obtención de los óxidos. Se empleó además etanol y ácido nítrico como medio acidificante. Por otra parte, el surfactante utilizado fue del tipo no iónico denominado Pluronic P104 constituido por la mezcla de dos polímeros: polioxipropileno y polioxietileno. La Tabla 5 especifica la fórmula química, grado de pureza y empresa proveedora de cada material.

**Tabla 5.** Materiales utilizados en la síntesis de nanopartículas CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<b>Materiales</b>	<b>Formula Química</b>	<b>Empresa Provedora</b>
Tetra-Etil-Orto-Silicato (TEOS) (98%)	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Aldrich
Nitrato de Calcio Tetrahidratado (99%)	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Riedel-de Haën
Nitrato de Aluminio Nonahidratado (98%)	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Merck
Etanol (99,8%)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Fisher Scientific
Ácido Nítrico (36,5 – 38%)	HNO <sub>3</sub>	Fisher Scientific
Pluronic P104	-	BASF

### 3.2.2 Composición de Fases de Cemento

La composición de cada una de las fases de cemento Portland formada por óxidos de CaO, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> viene dada bajo las normas ASTM C-150. Se debe recordar que el óxido de hierro es otro de los componentes del cemento Portland, sin embargo, para efectos de este trabajo solo se emplearon los elementos responsables de las principales propiedades mecánicas del material cementante en cuestión. La Tabla 6 especifica la composición másica que debe contener el sistema nanométrico resultante.

**Tabla 6.** Composición másica de las fases de cemento Portland a obtener.

<b>Descripción</b>	<b>Formula Química</b>	<b>Composición másica [%]</b>
Silicato Tricálcico	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	68
Silicato Dicálcico	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	22
Aluminato Tricálcico	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	10

### 3.2.3 Preparación del Gel de CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A partir de esta sección se consideraron todas las pruebas a realizar como son: la medición de la concentración micelar crítica del surfactante y la matriz de experimentos que fue empleada a fin de determinar el proceso de producción de nanopartículas de

CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> más adecuado empleando el proceso Sol-Gel modificado con surfactante no-iónico.

### **3.2.3.1 Condiciones de Proceso**

Las condiciones de proceso tomadas de trabajos anteriores (Borislav S. y Ljiljana R., 1998; Cano J., 2007; Huaping W. *et al.*, 2006; Sinkó K. y Mezei R., 1998) fueron las siguientes:

- a) La mezcla del Tetra-etil-orto-Silicato (TEOS), agua y etanol (1:4:4) se debe realizar durante 1 hora y con agitación continua.
- b) Las soluciones de calcio y aluminio serán preparadas a partir de la dilución de las sales en agua o etanol durante 1 hora, afín de obtener las especies Al<sup>3+</sup> y Ca<sup>2+</sup>.
- c) Las reacciones de condensación del sistema resultante se debe llevar a cabo para así asegurar la completa adherencia de los cationes metálicos a la cadena
- d) El gel obtenido deberá ser sometido a un proceso de envejecimiento durante 1 y 20 días.

### **3.2.3.2 Determinación de Concentración Micelar Crítica (CMC)**

En esta etapa se determinó la cantidad mínima necesaria de surfactante no-iónico para la síntesis de nanopartículas de CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de la medición de la tensión superficial de una solución patrón del surfactante Pluronic P104, donde se realizó varias diluciones del mismo para obtener distintas concentraciones y así determinar la concentración de surfactante en la cual la tensión superficial comienza a hacerse constante. El método empleado fue el de Wilhelmy (Método de la placa), que se basa

en la fuerza de capilaridad ejercida sobre un sólido parcialmente sumergido en un líquido (Ning W. *et al.*, 1999).

El equipo usado fue un Tensiómetro Superficial de Placa y Anillo Dataphysics modelo DCAT11 que se encontró disponible en el Laboratorio de Fluido de Perforación I de PDVSA-Intevep. La metodología empleada para la determinación de la CMC usando el Tensiómetro Superficial se encuentra en el apéndice A.



**Figura 12.** Tensiómetro Superficial de Placa y Anillo Dataphysics

### 3.2.2.3 *Matriz Experimental*

La preparación de nanopartículas del sistema ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  estuvo centrada en el desarrollo de una matriz de experimentos donde se estudió el efecto de parámetros del proceso Sol-Gel, como son: disolución de las sales (nitratos), pH y temperatura gelificación. Para ello se realizaron pruebas donde la temperatura de gelificación fue de 25, 50 y 60°C, (Sinkó K. y Mezei R., 1998). La concentración de protones en solución (pH), se varió desde 1 hasta 4 a través de la adición de una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (5%) (Borislav S y Ljiljana R., 1998) y finalmente, para la dilución de los nitratos se usaron dos solventes: agua y etanol. (Huanping W. *et al.*, 2007; Sinkó K. y Mezei R., 1998). De esta forma, la matriz experimental fue la siguiente:

**Tabla 7.** Matriz experimental planteada para la preparación de geles de CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Temperatura de gelificación [°C]			pH de gelificación				Solvente de Nitratos
25	50	60	1	2	3	4	Agua/Etanol

Las demás variables (velocidad de mezclado, tipo de mezclado, tipo de surfactante, materia prima, tiempo de envejecimiento y temperatura de hidrólisis) se mantuvieron constantes.

#### 3.2.2.4 Preparación del sol-gel

Planteada la matriz experimental, la preparación del sol se inició en base a las proporciones estequiométricas de los precursores para obtener las fases de Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> y Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> del cemento Portland convencional.

La preparación del gel se llevó a cabo en tres etapas (Figura 13 y Figura 14), en el cual se siguieron los pasos que se describen a continuación:

- Inicialmente, se preparó una solución de TEOS, etanol y agua a una relación (1:4:4), establecida en las condiciones de proceso. La hidrólisis parcial se llevó a cabo añadiendo muy lentamente la cantidad requerida de agua destilada y se dispuso a la medición del pH.
- La solución antes preparada fue colocada en una plancha de calentamiento con agitación continua y mantenida en reflujo a 60°C. Homogenizada la solución se añadió HNO<sub>3</sub> (1%) hasta alcanzar un pH < 3 permaneciendo a partir de ese momento por una hora en agitación.
- Paralelamente se prepararon dos soluciones: En la primera, se disolvió la sal de nitrato de calcio tetrahidratado con el solvente correspondiente dependien-

do de la matriz realizada en ese instante. La segunda, la sal de nitrato de aluminio nonahidratado fue manipulada bajo las mismas condiciones que la sal de calcio. Ambas soluciones fueron colocadas en planchas de calentamiento a 60°C y con agitación continua, adicionando HNO<sub>3</sub> (1%) hasta alcanzar un pH < 3 si era necesario.

- d) Transcurrida una hora, en la siguiente etapa **(2)** se mezclaron las tres soluciones en orden inverso a su velocidad de hidrólisis bajo agitación continua para así generar la solución coloidal (sol) de interés y manteniendo el pH del sistema en un valor < 3 con adiciones lentas y controladas de HNO<sub>3</sub>. Luego se mantuvo la solución durante 2 horas de reacción.
- e) Se añadió el surfactante no-iónico al sol, previamente disuelto en agua destilada a una temperatura de 40°C durante 30 minutos.
- f) Finalmente en la etapa de proceso **(3)**, el sistema fue ajustado a los valores de la matriz experimental propuesta, variando la temperatura de gelificación a un pH fijo y viceversa con miras de preparar un material homogéneo compuesto de partículas en tamaño nanométrico. Para cada variable manipulada en el sistema de reacción, la experiencia se realizó tres veces para asegurar la reproducibilidad de los resultados.
- g) Lograda la gelificación del sistema, el material obtenido se envejeció a condiciones ambientales durante 1 y 20 días.

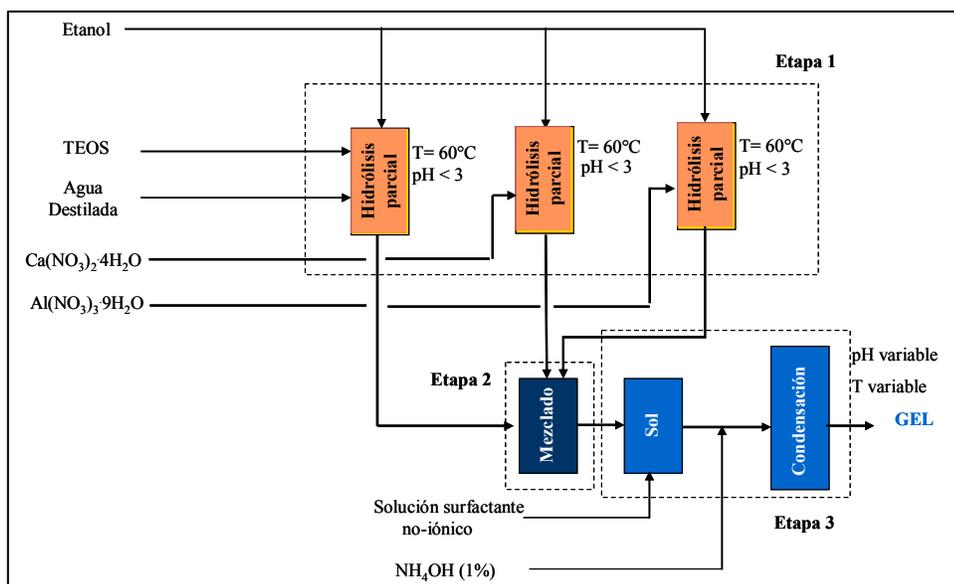


Figura 13. Flujograma de preparación de geles de CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando etanol como solvente de los nitratos.

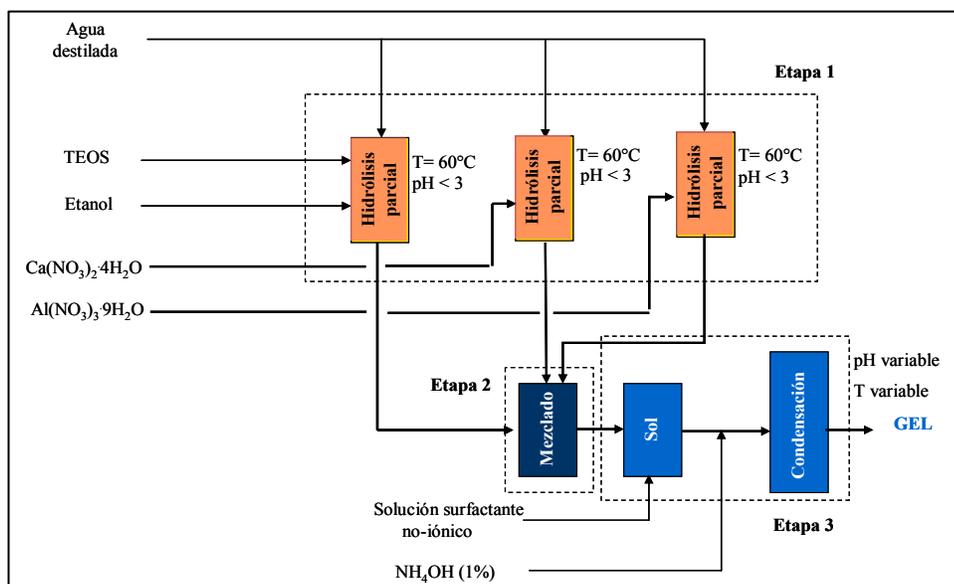
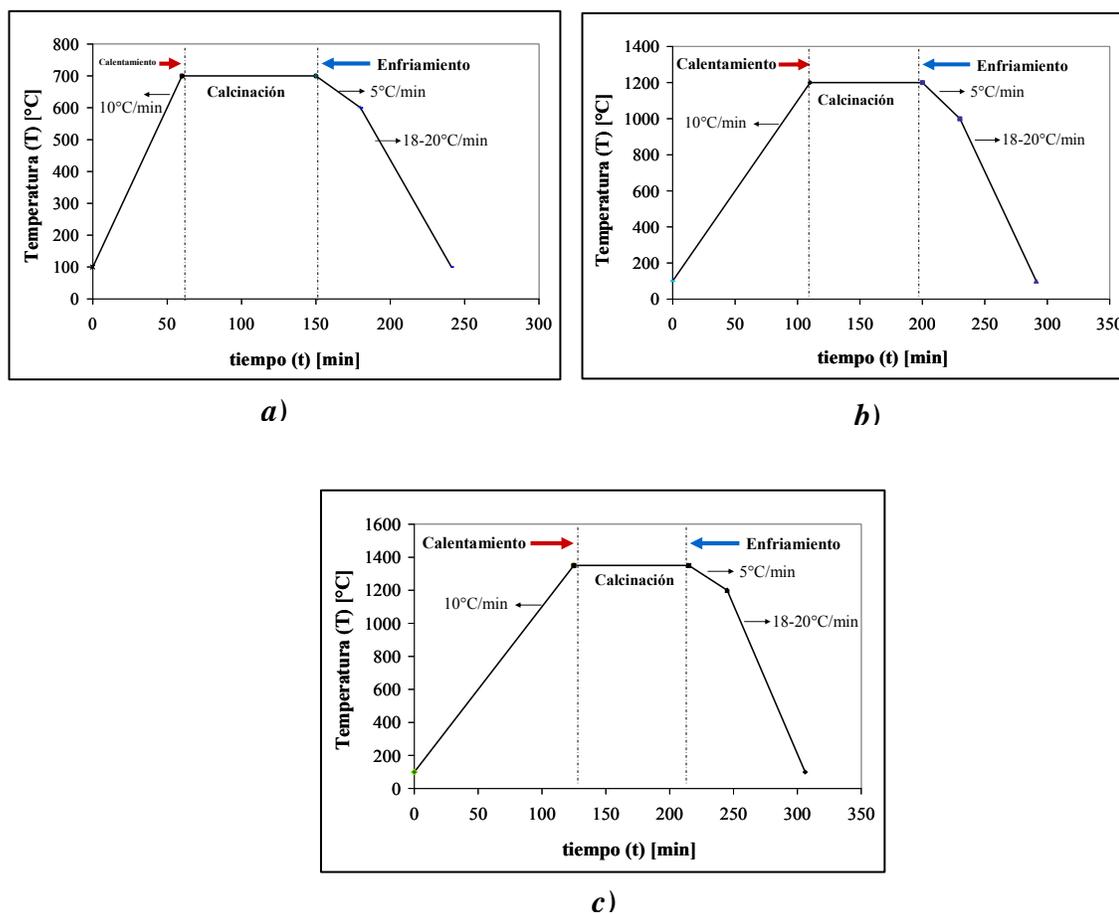


Figura 14. Flujograma de preparación de geles de CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usando agua destilada como solvente de los nitratos.

### 3.2.4 Secado y Tratamiento térmico

Una vez obtenido el gel bajo las condiciones de proceso más adecuadas, se realizó el secado y tratamiento térmico a partir de los resultados obtenidos en los análisis de TGA y DSC. A partir de allí se establecieron tres temperaturas de calcinación: 700°C, 1200°C y 1350°C de manera de estudiar la evolución física y química del material sintetizado. Como se mostrará en la sección de resultados, tales temperaturas fueron seleccionadas por presentarse allí los cambios de energía más significativos, presumiblemente por la formación de las fases de CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que fueron de interés en este trabajo.



**Figura 15.** Tratamiento térmico a diferentes condiciones de calcinación:

a) 700°C, b) 1200°C y c) 1350°C.

El tratamiento térmico tal como se mostró en las Figuras 15.a, 15.b y 15.c, se dividió en cuatro etapas. En la primera, el gel fue sometido a calentamiento a una velocidad de 10°C/min desde 100°C hasta la temperatura de calcinación. En ese punto la calcinación se llevó por un tiempo de 90 min y finalmente se realizó el enfriamiento, el cual se dividió en dos sub-etapas: un enfriamiento lento a 5°C/min y posteriormente un enfriamiento rápido entre 18-20°C/min hasta 100°C aproximadamente de manera que la muestra permaneciera sin húmeda.

### **3.3. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN**

El sistema ternario preparado, fue caracterizado a través de diferentes técnicas de análisis, con el objeto de conocer física, química y estructuralmente el producto obtenido. Las técnicas empleadas se detallan a continuación:

#### **3.3.1 Análisis Térmicos**

##### *3.3.1.1 Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido*

El análisis termogravimétrico (TGA) se fundamenta en la variación de peso de una muestra cuando se somete a un determinado tratamiento térmico en una atmósfera en particular (por ejemplo: O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>). A partir de la representación de variación de peso en función de la temperatura (termograma) se pueden identificar las diferentes transformaciones químicas (cambios de fase, reacciones químicas, descomposiciones térmicas, etc.) que tienen lugar durante el tratamiento térmico, pudiéndose representar sobre la gráfica la derivada de la función (dTGA) que permite diferenciar con más claridad dichas transformaciones (Báez C. *et al.*, 2001).

Por su parte, la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) es una técnica que pone en evidencia diferentes fenómenos exotérmicos y endotérmicos como cristalizaciones y descomposiciones de productos.

Los análisis térmicos fueron realizados al gel obtenido con el fin de estudiar las transformaciones del producto en función de la temperatura. Las curvas de TGA, dTGA y DSC han sido realizadas usando un equipo TGA Setaram modelo SETSYS 16 (Figura 16), ubicado en el Laboratorio de Instituto Universitario de Tecnología, Región Capital. Para ello se utilizaron de 12 a 28 mg de muestra del gel. La velocidad de calentamiento fue de 5°C/min hasta 1580°C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.



**Figura 16.** Equipo de TGA, Setaram modelo SETSYS 16

### 3.3.2 Espectroscopia Infrarrojo (FTIR)

La espectroscopia infrarroja consiste en el estudio de la interacción de la radiación electromagnética con la materia. Dependiendo de la región del espectro en la que se trabaje y por tanto de la radiación utilizada (caracterizada por su longitud o número de onda), solo se toman los cambios entre estados de energía vibracional, lo que hace posible la caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto (Universidad Autónoma de Madrid, 2007).

En este trabajo se realizaron mediciones de absorción infrarroja para así obtener información sobre del tipo de enlaces químicos involucrados en la estructura de Si, Ca y Al. Los espectros de FTIR fueron tomados en un espectrofotómetro Nicolet modelo Magna IR 760, ubicado en la Gerencia de Laboratorios Generales de PDVSA-Intevep (Ver Figura 17) utilizando la técnica KBr, en la cual una pequeña cantidad de muestra sólida es mezclada con Bromuro de Potasio (KBr) y molidos lo más finamente posible. La muestra fue colocada en la trayectoria del ángulo incidente, a longitudes de onda de 400 a  $4000\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 17.** Espectrofotómetro Nicolet modelo Magna IR 760

### 3.3.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

La espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear estudia el comportamiento de ciertos núcleos atómicos (aquellos que poseen spin nuclear distinto a cero) en presencia de un campo magnético externo. El campo magnético aplicado produce un desdoblamiento de los niveles degenerados de energía del spin nuclear, de modo que pueden inducirse transiciones entre ellos como consecuencia de la adsorción de una radiación electromagnética adecuada. Así, la intensidad, la forma y la posición de las señales obtenidas en el espectro de un núcleo determinado estarán íntimamente relacionadas con su estructura molecular. Un análisis detallado del espectro puede proporcionar una valiosa información de la estructura del compuesto que lo origina

(Universidad Autónoma de Madrid, 2007). Por ello, esta técnica fue usada a fin de conocer el tipo de enlaces relacionados con los elementos Al y Si de los geles obtenidos con un tiempo de envejecimiento de 1 y 20 días.

El equipo utilizado es un espectrómetro de RMN modelo Bruker (Figura 18) ubicado en el Laboratorio de RMN del departamento de química en el IVIC (Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas).

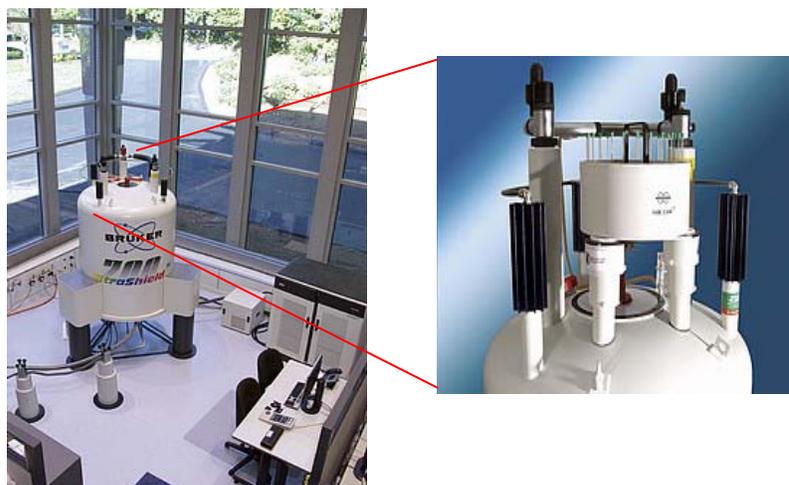


Figura 18. Espectrómetro de RMN modelo Bruker

### 3.3.4 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos x es una técnica que permite determinar las estructuras cristalinas presentes en los materiales evaluados mediante el uso de la ley de *Bragg* ( $n\lambda=2d_{h,k,l}Sen\theta$ ). Esta consiste en irradiar la superficie de las muestras con un haz de rayos X (de longitud  $\lambda$ ) cuya difracción con las posiciones atómicas es analizada permitiendo obtener la distancia interatómica y así la estructura cristalina del material (Delgado G. y Delgado J., 2000).

La caracterización por DRX se realizó a las muestras calcinadas a 700, 1200 y 1350°C, utilizando un Difractómetro de Rayos X, modelo Phillips PW3710 Based mostrado en la Figura 19, ubicado en la Gerencia de Laboratorios Generales de PDVSA-Intevep; realizando un barrido entre 0° y 90° a una velocidad de 2θ/s.



**Figura 19.** Difractómetro de Rayos X, modelo Phillips PW3710 Based

### 3.3.5 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS)

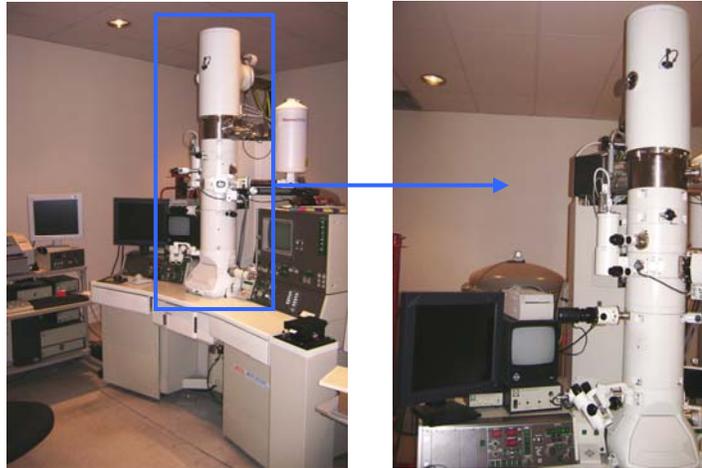
El análisis por EDS se basa en que, en los átomos que componen la muestra, cuando son incididos por un haz de electrones, generan una serie de transiciones electrónicas con desprendimiento de energía, dentro del intervalo de los rayos X, que son característicos de cada elemento, de forma que estos pueden ser identificados, e incluso cuantificados en algunas ocasiones. Para este análisis se utilizó un analizador de energía por energía dispersiva de rayos X acoplado a un microscopio electrónico de barrido marca Phillips, el cual se encuentra ubicado en el Laboratorio de Microscopia de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Central de Venezuela (UCV).

### 3.3.6 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR)

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica de caracterización de gran utilidad que fue empleada para el análisis de materiales a escala nanométrica; debido a su gran resolución se pueden realizar excelentes magnificaciones sobre la muestra analizada, permitiendo observar principalmente el tamaño de las partículas y posiblemente su ordenamiento atómico.

En esta técnica, el haz de electrones acelerados a una gran velocidad al aplicarles una elevada diferencia potencial, atraviesa la muestra, produciéndose la dispersión de los mismos en diferentes trayectorias características de la estructura del material observado. Colocando una barrera física de pequeña apertura angular por debajo del plano de la muestra, los electrones dispersados según ciertos ángulos, son eliminados del haz, siendo la imagen formada menos intensa en aquellas zonas correspondientes a una mayor masa de la misma. La imagen formada es aumentada y proyectada sobre una pantalla fluorescente para su visualización en tiempo real, pudiéndose registrarse digitalmente a través de negativos para su estudio posterior (Universidad Autónoma de Madrid, 2007).

Las muestras analizadas por esta técnica y las de EDS fueron preparadas de la siguiente forma: una pequeña cantidad de la muestra (seca o calcinada) fue suspendida en hexano, la suspensión resultante se llevó a ultrasonido durante 5 minutos aproximadamente, se tomó una gota del líquido sobrenadante, se colocó sobre una rejilla de cobre previamente recubierta con grafito y se dejó evaporar el hexano; si éste no se evapora completamente se termina de secar con la ayuda de papel de filtro. Ya preparadas las rejillas se colocaron sobre el portamuestra del microscopio y se procedió a realizar el análisis. Este análisis se llevó a cabo empleando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución marca Jeol 2010 (Figura 20), ubicado en la Universidad Autónoma de México (UNAM).



**Figura 20.** Microscopio electrónico de transmisión de alta resolución marca Jeol 2010.

### 3.4. PRUEBAS DE FRAGUADO

Finalmente, como complemento al desarrollo experimental de esta investigación, estuvieron enmarcadas diversas pruebas de fraguado con la finalidad de constatar si el producto obtenido a las condiciones más adecuadas poseía características de endurecimiento, común de un material cementante. Para lograrlo, el material calcinado fue mezclado con agua en proporciones agua/calcinado de 0,5 y 0,85 respectivamente, siendo la primera relación típica de un cemento Portland convencional (Halim S. *et al.*, 2007; Maile A., 2006). Después del mezclado, los sistemas se transfirieron a una celda metálica mostrada en la Figura 21, donde fueron moldeados a presión atmosférica y temperatura de 38 °C, por un tiempo de curado de 24 horas.



**Figura 21.** Celdas de moldeado de la mezcla agua-polvo calcinado.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 PREPARACIÓN DE GELES DE CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

De acuerdo a lo descrito en la sección de metodología de este trabajo, la realización de una matriz de experimentos con variables del proceso Sol-Gel está orientada a la producción de geles de alta calidad: homogéneos, constituidos de partículas nanométricas necesarias para la formación de fases de C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S y C<sub>3</sub>A y con una alta productividad en menor tiempo. Por consiguiente, se presenta en las Tablas 8 y 9, los principales resultados de los geles obtenidos a diversas condiciones de preparación.

**Tabla 8.** Apariencia de los geles obtenidos en función del pH, temperatura y solvente.

pH	Temperatura (T <sub>g</sub> ) [°C]	Apariencia del gel	
		Disolvente: Agua	Disolvente: Etanol
1	25	Transparente, gel frágil	Transparente, gel rígido
2		Turbio	Turbio
3		Opaco / precipitados	Opaco / Precipitados
4		Blanco / Precipitados	Blanco / Precipitados
1	50	Transparente, gel frágil	Transparente, gel rígido
2		Turbio	Turbio
3		Opaco / Precipitados	Opaco
4		Blanco / Precipitados	Blanco / Precipitados
1	60	Transparente, gel frágil	Transparente, gel rígido
2		Turbio	Semi-transparente
3		Precipitados	Semi-opaco
4		Blanco / Precipitados	Precipitados

En la Tabla 8 se observa que para todas las temperaturas evaluadas, en presencia de cualquiera de los solventes, el incremento del pH después del mezclado de las soluciones precursoras, generó los siguientes cambios en los sistemas en estudio: a pH = 1, se obtuvieron geles transparentes donde las partículas eran lo suficientemente pequeñas para permitir el paso de la luz (Figura 47.a del apéndice C); a pH = 2, el gel presentó cierta turbidez, debido a la presencia de partículas de mayor tamaño formando el gel (Figura 47.b del apéndice C); y finalmente a pH entre 3-4, ocurrió separación de fases, en la cual coexistían el sol y las partículas de mayor tamaño, que otorgan a los sistemas una coloración blanca, y a medida que aumentaba el pH precipitaban en el recipiente (Figura 47.c y 47.d del apéndice C).

Cuando se usó etanol como solvente de las sales de nitratos, se observó la producción de un material con mayor rigidez, transparente y con un tiempo de gelificación (Tabla 9) inferior a los obtenidos en los sistemas acuosos. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Borislav S. y Ljiljana R. (1998) quienes expresaron que geles de aluminosilicatos usando un solvente orgánico y en medio ácido generan geles altamente homogéneos y transparentes.

**Tabla 9.** Tiempo de gelificación en función de la temperatura y solvente.

Temperatura (T <sub>g</sub> ) [°C]	Tiempo de gelificación (t <sub>g</sub> ) [min.]	
	Disolvente: Agua	Disolvente: Etanol
25	12960	10080
50	480	300
60	300	180

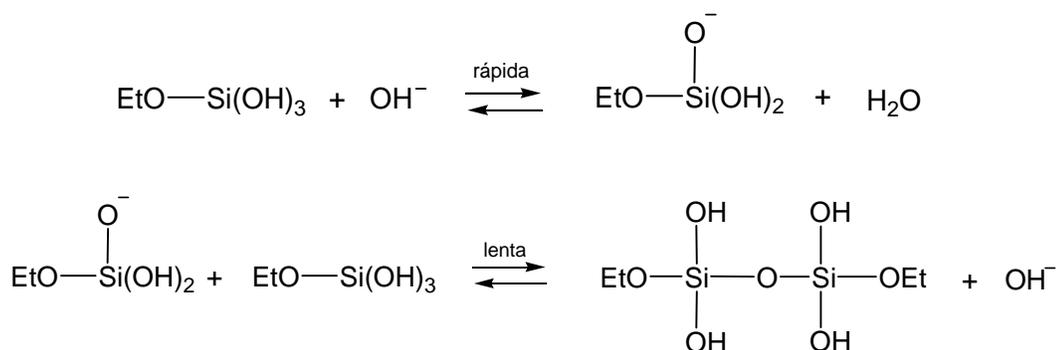
En la Tabla 9 también se puede apreciar el efecto significativo de la temperatura sobre el tiempo de gelificación, el cual disminuyó a medida que se incrementó la temperatura, independientemente del solvente usado para la disolución de los precursores.

A continuación se estudia de manera detallada el efecto de cada una de las variables mostradas en las tablas antecesoras.

- **Efecto del pH en la formación del gel**

Tal como se observó, la variación del pH modificó la apariencia de los geles obtenidos, esto puede deberse a los distintos mecanismos de reacción ocurridos durante el aumento de pH; los cuales son descritos a continuación:

A condiciones ácidas ( $\text{pH} < 2$ ) las reacciones de condensación se llevan a cabo una vez que se generan las especies  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Los monómeros de esta especie reaccionan entre si por medio de reacciones de adición y sustitución para formar las especies polimerizadas ( $\text{Si-O-Si}$ ) de transformación desde dímeros, trímeros hasta llegar a la formación de oligómeros respectivamente (Cano J., 2007; Iler R., 1979):



No obstante, la presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  modifican la polimerización antes descrita. El ion calcio es menos electrofílico que el ion aluminio. Sin embargo, como el calcio está en mayor proporción, tiende a enlazarse primero al átomo de oxígeno libre de la especie  $\text{Si-O}^-$  a través de la reacción irreversible mostrada en la Ec. 15 (Narotam B., 1990), hasta generar la última especie polimérica del tipo  $\text{Si-O-Ca}$ . Paralelamente, el  $\text{Al}^{3+}$  que se encuentra como ion libre permanece en solución sin precipitar,

(manteniendo la homogeneidad del gel) o se condensa con las especies libres de  $\text{SiO}^-$  que aún no se han enlazado.



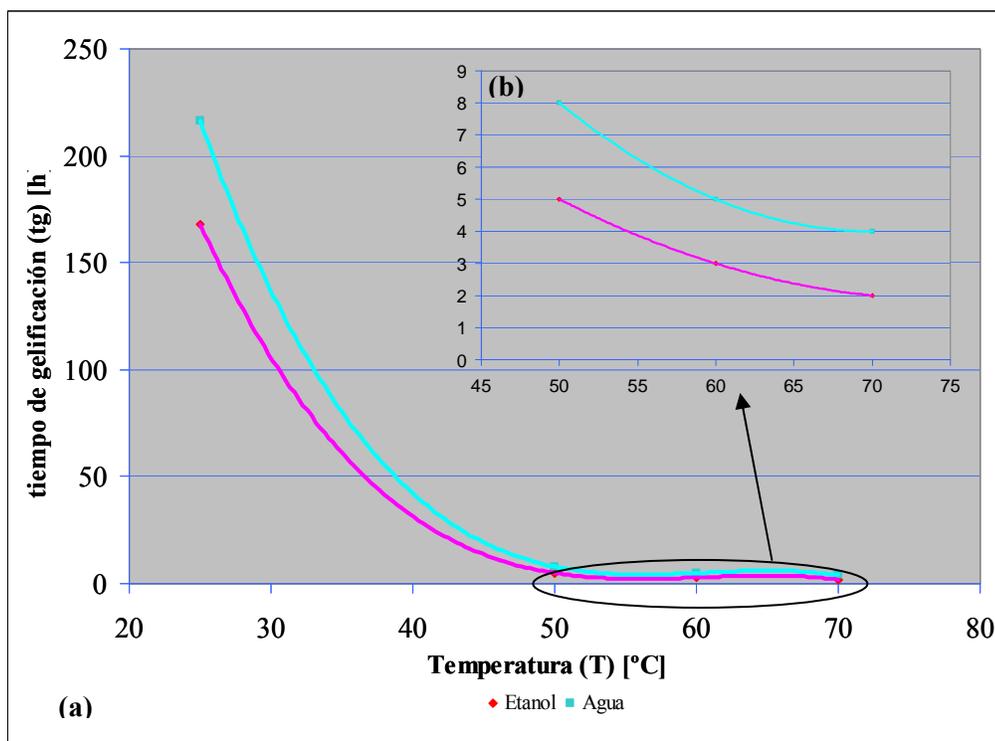
Al aumentar el  $\text{pH} \geq 3$ , los iones  $\text{Al}^{3+}$  que no se enlazaron con las especies  $\text{Si-O}^-$  reaccionan con los iones hidróxilo ( $\text{OH}^-$ ) formando especies polinucleares del tipo  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  que predominan entre valores de  $\text{pH}$  3,5 y 4,5 (Rodríguez J. *et al.*, 2001). La condensación de los policationes induce a la formación de grandes agregados que precipitan a  $\text{pH}$  mayores.

Por otra parte, un cambio del proceso sol-gel convencional es introducido cuando se emplean surfactantes para el control del tamaño de partículas, en el presente trabajo se utilizó un sistema de nanoconfinamiento con surfactante no-ionico, donde la repulsión electroestérica ejercida por el mismo impide el crecimiento de las partículas restringiendo el fenómeno sol-gel a un entorno aislado por micelas.

Como es bien sabido, al aumentar el  $\text{pH}$  se promueve que las especies de los elementos involucrados en estos sistemas de síntesis incrementen sus tamaños debido a los procesos de hidrólisis y condensación. Para los sistemas en estudio se observó que a medida que aumenta el  $\text{pH}$  también se incrementa la turbidez de los sistemas hasta obtener colores blancuzcos a los mayores  $\text{pH}$  estudiados en el presente trabajo, lo que indica efectivamente un incremento del tamaño de las partículas. Este efecto de crecimiento puede estar asociado a la posible pérdida del fenómeno de nanoconfinamiento por surfactante del sistema, cuando las partículas aumentan abruptamente de tamaño.

- *Efecto de la temperatura en la formación del gel*

La Figura 22 muestra la variación del tiempo de gelificación en función de la temperatura, obtenida de los resultados expuestos en la Tabla 9.



**Figura 22.** (a)Tiempo de gelificación en función de la temperatura de gelificación, (b) Sección amplificada del gráfico (a).

De la Figura anterior, se observa una disminución exponencial del tiempo de gelificación respecto al aumento de temperatura en ambos solventes utilizados para las sales de los precursores de calcio y aluminio. Esto presumiblemente se debe a que, al incrementar la energía del sistema en forma de calor, acelera la velocidad de reacción y aumenta la remoción del solvente orgánico (etanol) alcanzando así el punto de gelificación en tiempos menores. Adicionalmente; esta liberación de etanol conlleva a que el sistema gelificado tenga menos solvente atrapado en la estructura del gel, lo que le otorga mayor rigidez.

Para una temperatura constante, por ejemplo a  $T = 60^{\circ}\text{C}$  se observa la influencia del uso de un determinado solvente. A esa temperatura se logró la gelificación usando etanol en un tiempo de 180 min., mientras que con agua el sistema geló en 300 min. Esto es debido principalmente a la diferencia entre los puntos de ebullición de los solventes. Finalmente, con el fin de obtener una estructura homogénea y rígida del gel, se determinó que un aumento de temperatura sobre los  $80^{\circ}\text{C}$  genera la formación de burbujas que deforman el gel debido a la ebullición del solvente, ya sea etanol o agua.

- ***Efecto de la disolución de las sales de nitratos sobre la formación del gel***

Usando como solvente el agua para la disolución de las sales de aluminio y calcio, se observó la formación de geles frágiles y con mayor tiempo de gelificación como se discutió anteriormente. Por otra parte, el emplear alcohol como solvente, restringió la existencia de  $\text{OH}^-$  en el sistema, lo que aportó un mayor control de las especies de aluminio y calcio, promoviendo así su condensación e integración a las especies de silicio y evitando así la precipitación de agregados.

Estos resultados son similares a los obtenidos por Sinko K. y Mezei R. (1998), quienes al basarse en la suposición que el  $\text{Al}^{3+}$  se asociaba a la cadena de la sílice en la forma  $\text{Al-OH-Si}$ , emplearon un lavado a fin de conocer la cantidad de la especie de aluminio monomérico que quedaba en solución para sistemas de agua y 1-propanol. Allí determinaron que para un alto contenido de agua, la especie monomérica del aluminio se encontró en un 54% más en el sol, comparado con el contenido en el sistema de 1-propanol.

Usando etanol, la hidrólisis vino dada por los cristales de agua contenido en las sales inorgánicas (recuérdese que las sales son hidratadas) disminuyendo así la cantidad de agua en solución. Esto se realizó ya que algunas literaturas científicas (Borislav S. y Ljiljana R. 1998; Mezei R., 1996; Sinkó K. y Mezei R., 1998; Tsuchiya T. *et al.*,

1989) han determinado que el contenido de agua es controversial en la formación de aluminosilicatos y silicatos de calcio ya que a bajo contenido de agua en el sol también se incrementa la concentración de los compuestos solvatados y por ende, se favorecen las reacciones de condensación (adición y sustitución entre las especies).

Adicionalmente, el bajo contenido de agua decrece la polaridad de la solución (Sinkó K. y Mezei R., 1998). La baja polaridad induce a la remoción de las moléculas de  $\text{HNO}_3$  presentes en el sol durante la gelación y el tratamiento térmico. Con el escape de los iones nitratos, la condensación se ve favorable y se generan las especies de interés (Ej. formación de sílice por condensación de los silanoles, Si-OH).

Tomando en cuenta los resultados obtenidos y lo indicado por los autores en trabajos similares, se puede concluir que la efectividad de las reacciones de condensación y por ende la estabilidad del gel viene dada por el uso del etanol como solvente de las sales inorgánicas de agua y aluminio.

- ***Efecto del tiempo de envejecimiento***

Con el fin de estudiar los posibles cambios ocurridos producto de las reacciones de polimerización, sinéresis y separación de fases durante la etapa de gelificación, se procedió al envejecimiento de los geles producidos a las condiciones más adecuadas de pH, temperatura y solvente (pH < 2, 60 °C, solvente: Etanol) 1 y 20 días tal como lo realizó Cano J. (2007) en la síntesis de nanopartículas de sílice vía Sol-Gel usando surfactantes. En la Tabla 10 se indica las características de los geles envejecidos en función del tiempo de envejecimiento.

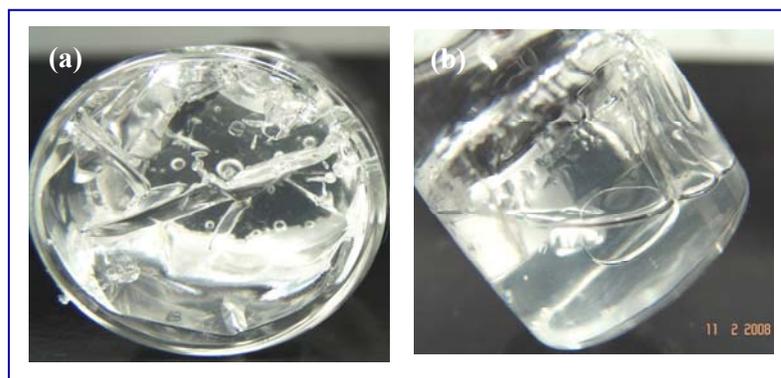
**Tabla 10.** Efecto del envejecimiento sobre la apariencia del gel.

Tiempo de envejecimiento ( $t_e$ )	Característica del gel
1 hora	Gel blando fácilmente desmoronable al sacarlo del recipiente.
1 días	Mayor firmeza del gel pero difícil de manipular.
20 días	Gel denso, compacto y fracturado producto de la contracción.

A partir de la Tabla 10 se observa que un gel húmedo requiere de un tiempo dado para que los agregados reaccionen y el solvente se remueva para así lograr una mayor densificación del gel como se observa en la Figura 23.



**Figura 23.** Rigidez del gel durante el envejecimiento del gel obtenido: (a) 1 día y (b) 20 días



**Figura 24.** Sinéresis durante el envejecimiento del gel obtenido: (a) Contracción y (b) Separación de fases.

La Figura 24 por su parte, representa la etapa típica del proceso de sinéresis durante el envejecimiento, representado por la contracción (Figura 24.a) y expulsión de la fase líquida contenida en los poros del gel (Figura 24.b).

A partir de las figuras anteriores se ratifica el hecho que el envejecimiento mejora la interconexión del esqueleto sólido y la rigidez del gel. Tales resultados fueron similares a los obtenidos en la formación de nanopartículas de sílice, donde Cano J. (2007) determinó que para este sistema a medida que incrementa el tiempo de envejecimiento de los geles la pérdida de masa es menor, debido al proceso de evaporación del excedente de etanol a condición ambiental, evidenciando una alta contracción y fractura del sólido.

A partir de los resultados antes expuestos, las mejores condiciones experimentales para la preparación de un gel de nanopartículas del sistema ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con apariencia homogénea y transparente, son las siguientes (ver Tabla 11).

**Tabla 11.** Parámetros más adecuados para la preparación de geles del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vía sol-gel usando surfactante no-iónico.

Parámetros	Valores
pH del sistema de Si	2
pH del sistema de Ca	< 2
pH del sistema de Al	1-3
pH del sol C-S-A	1
pH del gel C-S-A	1
Temperatura de gelación (T) [°C]	60
Tiempo de gelación (t <sub>g</sub> ) [min]	180
Tiempo de envejecimiento (t <sub>e</sub> ) [días]	1 y 20
Solvente de las sales de Ca y Al	Etanol

## 4.2 ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN

### 4.2.1 Análisis de Espectroscopía Infrarrojo (FTIR):

Los análisis por FTIR fueron realizados a los geles y muestras secas a 80°C, con el fin de determinar mediante la posición y el ancho de las bandas, los enlaces relacionados a los átomos de silicio, calcio y aluminio para tiempos de envejecimiento de 1 y 20 días. En la Tabla 12 se resumen las posiciones de las principales bandas de los espectros de absorción infrarroja y su asignación correspondiente para las especies químicas que la caracterizan.

**Tabla 12.** Principales bandas de vibración del FTIR del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Banda	Frecuencia	Frecuencia	Grupo
	Teórica [cm <sup>-1</sup> ]	Experimental [cm <sup>-1</sup> ]	
1	3000-3750	3200-3700	O-H (Si-OH, Al-OH y H <sub>2</sub> O)
2	2830-3000	2600-2970	C-H
3	~1650	1620-1654	H <sub>2</sub> O (B)
4	~1500	~1515	C-H
5	~1380	1375-1400	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
6	1000-1200	~1040-1210	Si-O-Si (EA)
7	950-990	~952	Si-O-Ca y Al-OH-Al
8	~ 820	~ 815-821	Si-O-Si (ES)
9	~550	~552	Si-O-Al
10	~ 450	~ 440	Si-O-Si (B)

En los espectros de FTIR (Figuras 26-29), la banda de absorción entre 3200 y 3700 cm<sup>-1</sup> (**1**) corresponde a las vibraciones fundamentales de estiramiento de los diferentes grupos hidrófilos, tales como: Al-OH, Si-OH y O-H. Dicha banda está compuesta de una superposición de los siguientes modos de estiramiento: 3200-3450 cm<sup>-1</sup> asociado a los enlaces Al-OH; 3400-3500 cm<sup>-1</sup> corresponde a agua adsorbida; alrededor

de  $3540\text{ cm}^{-1}$  asociado a los grupos silanoles ligados a agua molecular a través de enlaces de hidrógeno;  $3660\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a pares de Si y OH superficiales mutuamente ligados por enlace de hidrógeno y finalmente en  $3700\text{ cm}^{-1}$  vinculado a los Si-OH libres sobre la superficie del gel (Martines J.R. y Ruiz F., 2002).

Una pequeña banda cercana a los  $2970\text{ cm}^{-1}$  (**2**), esta asociada a la presencia de grupos C-H del etanol residual el cual tiende a desaparecer luego del secado. Esto es relacionado con la presencia del pico situado seca de  $1515\text{ cm}^{-1}$  localizado en la banda (**4**), el cual es asignado a la vibración de balanceo de  $\text{CH}_3$ . De igual manera se observa que al aumentar el tiempo de envejecimiento de los xerogeles, la banda (**2**) tiende a desaparecer, lo cual podría evidenciar el proceso conocido como sinéresis del gel. Resultados similares obtuvo Cano J. (2007) con un envejecimiento de 15 y 30 días en la preparación de nanopartículas de sílice.

La región vibracional entre  $1620\text{-}1654\text{ cm}^{-1}$  (**3**) corresponde a la deformación de agua molecular y resulta de las deformaciones angulares de O-H en  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta banda tiende a desaparecer una vez que el gel se ha secado a  $80^\circ\text{C}$  debido a la remoción de las moléculas de agua a esa temperatura. Por su parte, la banda de absorción (**6**) en  $\sim 1375\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de los iones nitratos  $\text{NO}_3^-$  los cuales permanecen en la estructura aún cuando el gel se ha secado.

Las bandas localizadas cerca de  $450$  (**6**),  $850$  (**8**) y  $1080$  (**10**)  $\text{ cm}^{-1}$ , corresponden a las vibraciones típicas de enlaces silicio-oxígeno-silicio (Si-O-Si) y pueden ser clasificadas por el tipo de movimiento del átomo de oxígeno, respecto al átomo de silicio en balancín, flexión y estiramiento, respectivamente (Figura 25) (Martines J.R. y Ruiz F., 2002).



**Figura 25.** Modos de vibración del enlace Silicio-Oxígeno en IR

*Fuente:* Martines J.R. y Ruiz F., (2002). “Mapeo estructural de silica xerogel utilizando espectroscopía infrarroja”. Pp.142-149.

La banda con frecuencia entre  $1040$  y  $1210 \text{ cm}^{-1}$  (**6**) esta asociada con el movimiento de estiramiento asimétrico O-Si-O donde los átomos adyacentes de oxígeno se mueven mutuamente en fase. Esta vibración tiende a aumentar una vez que el gel se ha secado, debido a la polimerización de los grupos silanoles que no habían reaccionado para formar nuevos enlaces Si-O-Si. Para el envejecimiento de 20 días se observa un leve desplazamiento de esta banda hacia un número de onda más bajo, llegando a solapar con la banda de  $950 \text{ cm}^{-1}$  y así generar una señal mas ancha. Esta situación presumiblemente se debe a la condensación de las especies de calcio y aluminio con los silanoles Si-OH, la cual disminuye la cantidad de sílice (Si-O-Si) formada. Saravanapavan P. y Hench L. (2003) reportaron el desplazamiento de la banda (**6**) para diferentes composiciones de calcio y silicio.

Cerca de  $950 \text{ cm}^{-1}$  (**7**), se observa la presencia de sub-bandas las cuales pueden ser la superposición de los siguientes modos de vibración: a  $990 \text{ cm}^{-1}$  asociados a los enlaces Al-OH-Al y a  $952 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración de los enlaces Si-O-Ca formado a partir de de la incorporación del ion calcio a la cadena polimérica de la sílice como se expresa en la Ecuación 16. Tal aseveración viene dada por Saravanapavan P. y Hench L. (2003) quienes en la preparación de silicatos de calcio determinaron que a una baja concentración de calcio, éstos se encuentran débilmente enlaza-

dos con el oxígeno. Sin embargo, cuando el contenido de calcio es aumenta, el  $\text{Ca}^{2+}$  se enlaza a la cadena polimérica de la sílice, formando la especie Si-O-Ca.

Cerca de  $815\text{-}821\text{cm}^{-1}$ , aparece la banda **(8)** correspondiente al movimiento de estiramiento simétrico de Si-O-Si. También es posible apreciar una pequeña banda en  $715\text{cm}^{-1}$  perteneciente a la especie polimérica de Al-OH-Al la cual se intensifica después de 20 días de envejecimiento. Esto concuerda con lo observado en  $^{27}\text{Al}$ -RMN, como se discutirá en la siguiente sección, donde la aparición del pico  $-7\text{ppm}$  en 20 días de envejecimiento es asociado a la formación de las especies poliméricas de Si-OH-Al.

Cerca de  $550\text{ cm}^{-1}$  **(9)**, se observa la banda correspondiente a las vibraciones Si-O-Al, la cual se intensifica durante el envejecimiento, posiblemente por la condensación del ion aluminio con el silanol previamente condensado. Finalmente, la banda en  $440\text{cm}^{-1}$  **(10)** corresponde al enlace Si-O-Si donde el movimiento del átomo de oxígeno respecto al átomo de silicio es del tipo balancín.

Los espectros de infrarrojo para los geles envejecidos a 1 y 20 días se muestran a continuación en las Figuras 26, 27, 28 y 29.

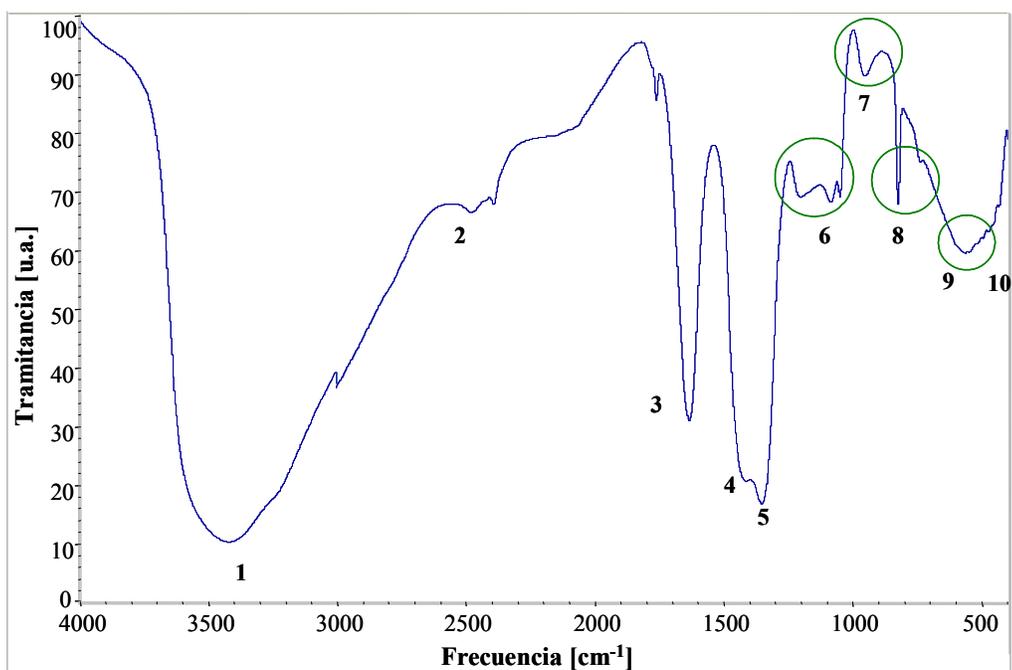


Figura 26. Espectro FTIR del gel a 1 día de envejecimiento.

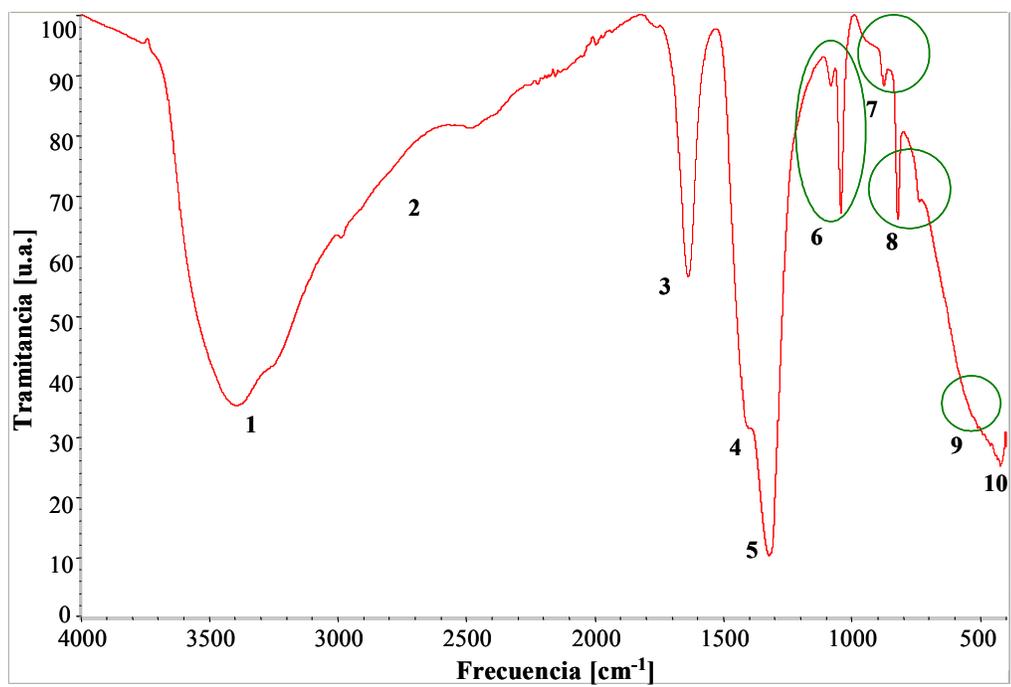


Figura 27. Espectro FTIR del gel seco a 80°C con 1 día de envejecimiento.

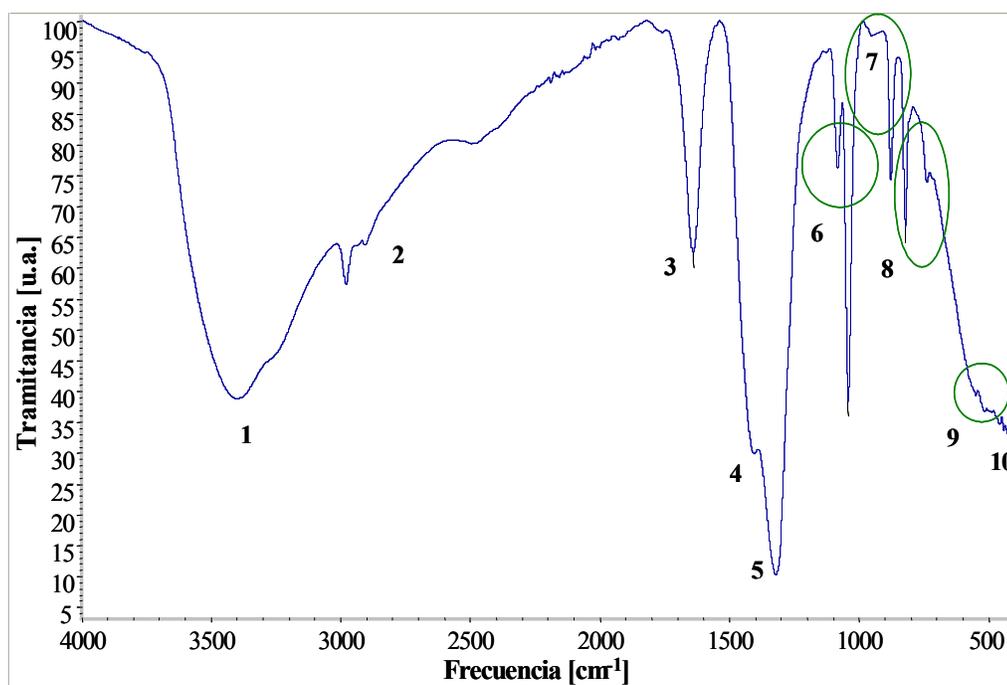


Figura 28. Espectro FTIR del gel a 20 días de envejecimiento

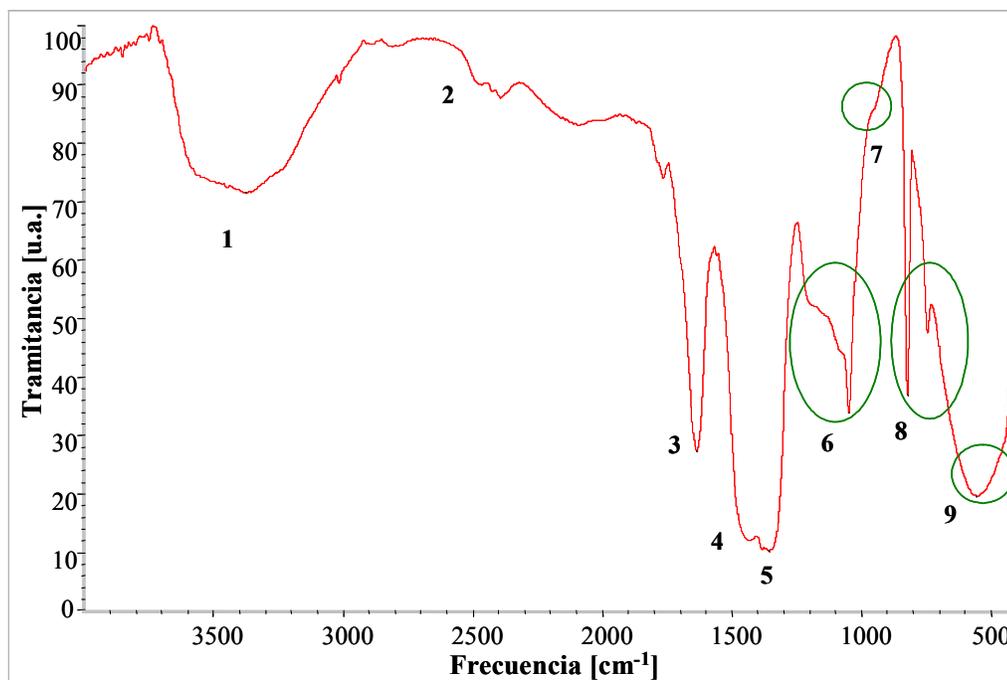
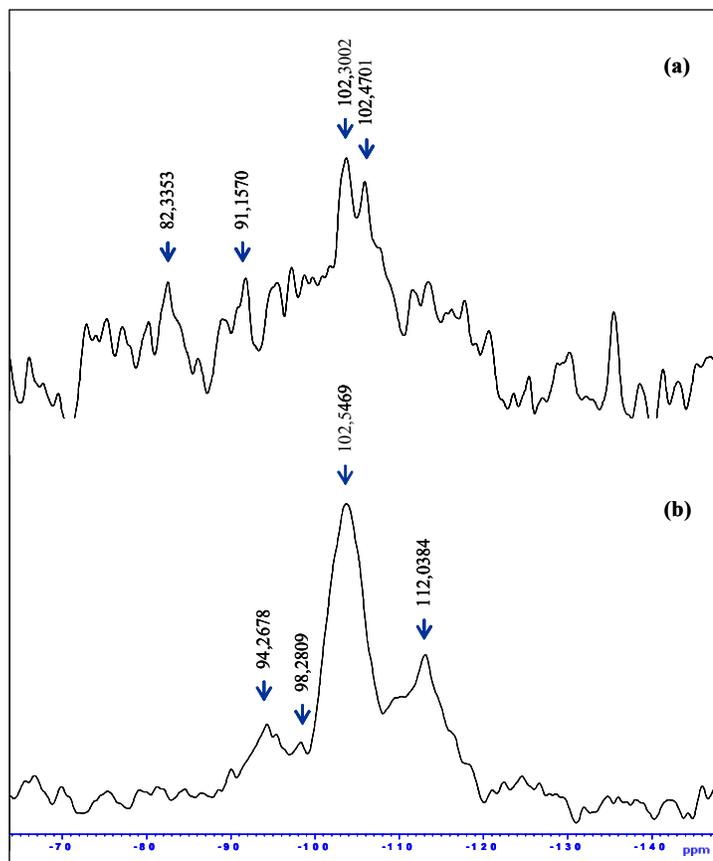


Figura 29. Espectro FTIR del gel seco a 80°C con 20 días de envejecimiento.

#### 4.2.2 Análisis de Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

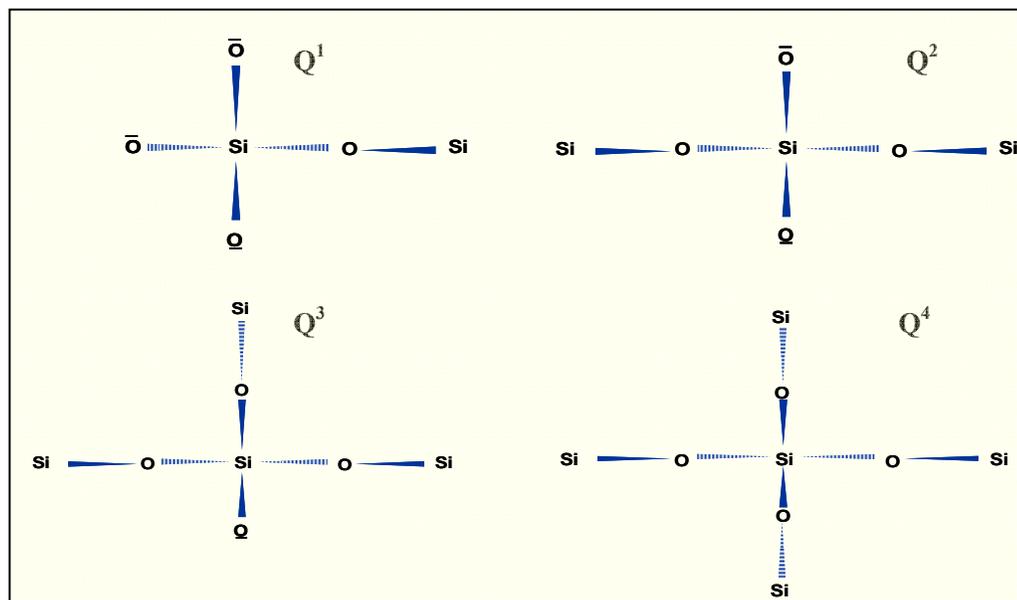
Los espectros de resonancia magnética nuclear para el  $^{29}\text{Si}$  y  $^{27}\text{Al}$  se muestran en las Figuras 30 y 32 para el gel con un tiempo de envejecimiento de 1 y 20 días, con el propósito de analizar las transformaciones entorno al átomo de silicio y aluminio.



**Figura 30.** Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  del gel envejecido a: (a) 1 día y (b) 20 días.

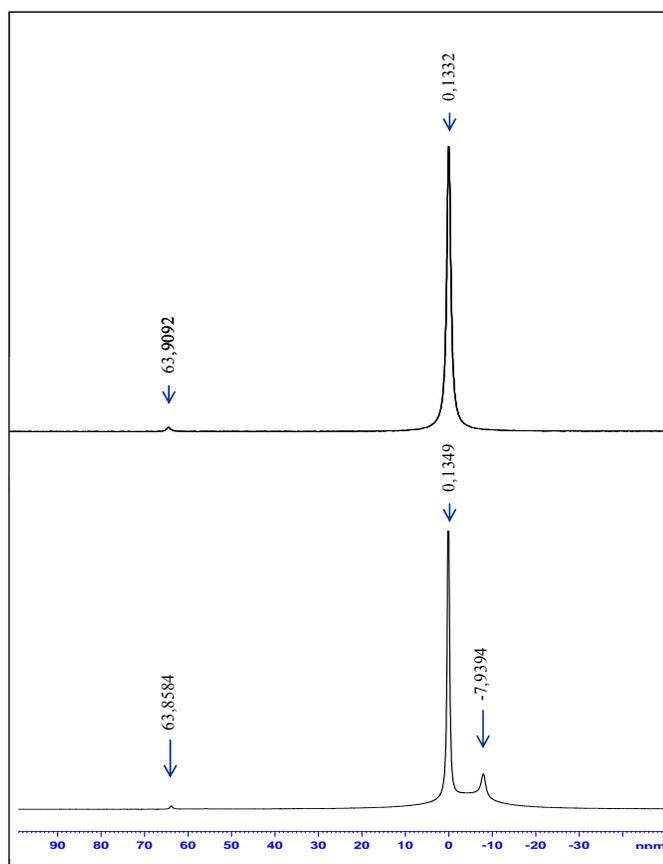
En los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$ , cinco tipos de unidades tetraédricas de la sílice (ver Figura 31) pueden ser observadas e identificadas como  $Q^n$ , donde  $n$  se refiere al número de átomos de oxígeno que se encuentran enlazados al átomo de silicio asociados a los siguientes valores típicos, como son:  $Q^0 = -72$  a  $-82$  ppm;  $Q^1 = -82$  a  $-89$  ppm;  $Q^2 = -91$  a  $-96$  ppm;  $Q^3 = -97$  a  $-104$  ppm; y  $Q^4 = \sim 110$  ppm (Cong X. y Kirkpatrick R.J., 1996; Engelhardt G. *et al.*, 1987; Knight C.T.G. *et al.*, 1987). A partir de estas condi-

ciones, la Figura 30.a presenta bandas de intensidad variable en: -82,3353 ppm; -91,1570 ppm; -102,3004 ppm y -102,4071 ppm correspondiente a los entornos de silicio del tipo  $Q^1$ ,  $Q^2$  y  $Q^3$  respectivamente. Después del envejecimiento de 20 días, se puede observar claramente señales pertenecientes a las estructuras  $Q^2$ ,  $Q^3$  y  $Q^4$ , siendo las dos últimas las más predominantes en el gel.



**Figura 31.** Unidades estructurales de la sílice en función de los átomos de oxígeno enlazados al silicio.

Comparando los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$ , se tiene la policondensación durante el envejecimiento permitió la transformación de los entornos  $Q^1$  (razón por la que desaparece en el espectro de la Figura 30.b) trayendo como resultado el aumento de intensidad de las bandas pertenecientes a las especies de  $Q^3$  y  $Q^4$  respectivamente.



**Figura 32.** Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  del gel envejecido a: (a) 1 día y (b) 20 días.

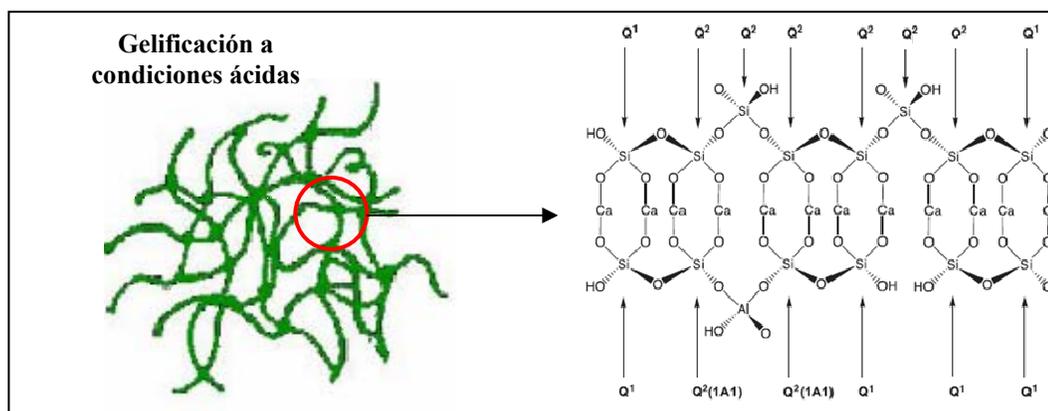
Por su parte, los espectros de RMN del  $^{27}\text{Al}$  (Figura 32.a y 32.b) permitieron distinguir tres regiones de diferentes intensidades: La primera corresponde a valores próximos a cero ppm, asociado a la presencia de la especie monomérica del aluminio, incluyendo las especies  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  y  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{3+}$  (coordinación octaédrica) con una intensidad menor a medida que transcurrió el envejecimiento (1 día = 0,1349; 20 días = 0,1332). La segunda región, cercana a los 63 ppm esta representada por la presencia especies tetraédricas del aluminio  $\text{AlO}_4$  incluidos en los polimeros  $\text{Al}_{13}$  los cuales se incrementaron en un 13% durante la gelificación. Finalmente, el gel envejecido a 20 días muestra una pequeña banda de área menor (-7ppm) en relación con la banda principal de la especie monomérica, lo que puede ser debido a la formación de especies tetraédricas como  $\text{Al-O-OH}$  y  $\text{Al-O-Si}$ . Las especies determinadas vienen

referenciadas de diversas literaturas científicas como son: Abdolraouf S. *et al.*, 2005; Dressler M. *et al.*, 2007; Kyyoshi O. *et al.*, 2007; Shan Li W. *et al.*, 2002.

La aparición de la banda cercana a los -7 ppm permite constatar las reacciones de condensación entre el aluminio y las especies en solución. Sin embargo, el incremento presentado no fue suficiente debido a la baja concentración de las especies de aluminio en solución. Resultados similares fueron obtenidos por Abdolraouf S. *et al.*, (2005) quienes indicaron que a una misma concentración de silicatos, el ataque de los iones aluminatos a fin de reemplazar un átomo de Si por uno de Al depende principalmente de la concentración de aluminio, generando a bajas concentraciones entornos de silicio del tipo  $Q^4(1Al)$ , es decir, la sustitución de un átomo de silicio por uno de aluminio.

En este trabajo, los resultados obtenidos también son confirmados por Sinkó K. y Mezei R. (1998), quienes determinaron a través de los espectros de RMN del  $^{27}Al$ , la condensación del aluminio a la red Si-O-Si. Para señales cercanas a los 0 ppm, el aluminio se encontraba libre en solución; mientras que en el intervalo de 0 y -10 ppm se observó la presencia de dobles picos, indicativos de los enlaces Al-O-H-Si y Al-O-Si.

Los resultados obtenidos mediante las técnicas de RMN y FTIR permiten representar esquemáticamente la posible estructura básica del gel del sistema ternario con un envejecimiento de 20 días (Figura 33) de acuerdo a los diferentes modelos propuestos por Davidovits N. (1994); Li D. (2004); Morten D. *et al.*, (2004) el cual estaría conformado principalmente por Si-O-Si, Si-O-Ca, Si-OH, Al-OH.



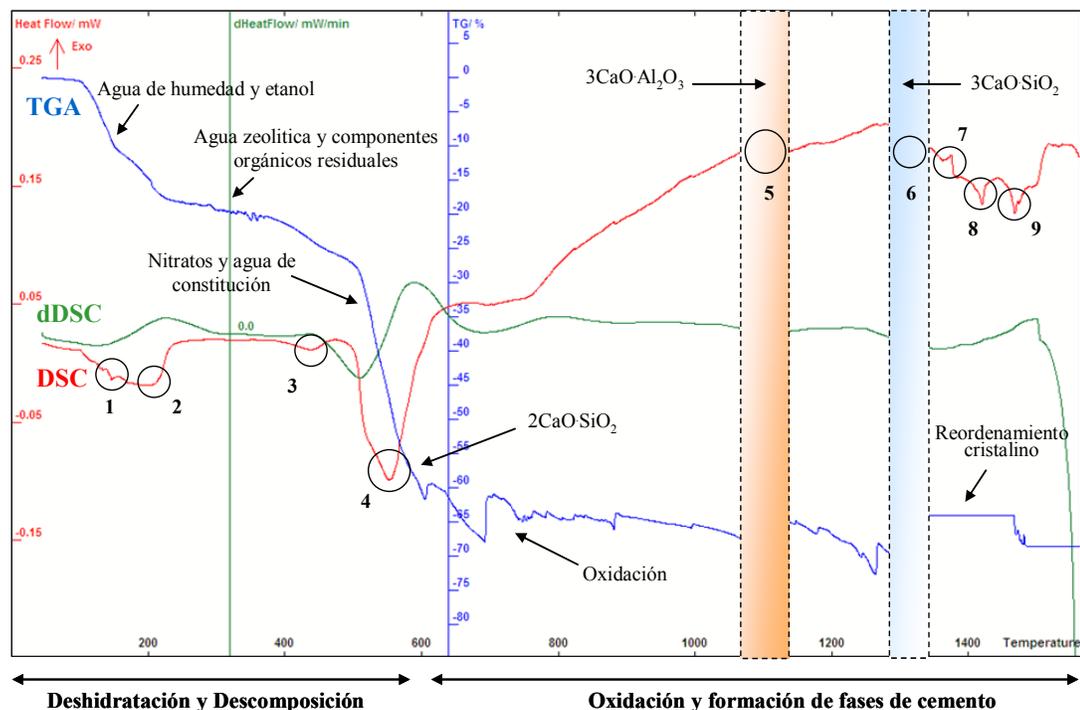
**Figura 33.** Representación esquemática del enrejamiento estructural del gel obtenido.

*Fuente:* Morten D. *et al.*, (2004). “Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H by  $^{27}\text{Al}$  y  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy.

#### 4.2.3 Análisis Térmicos (TGA, dTGA, DSC).

A continuación se presentan los resultados referentes a los análisis termogravimétricos y de calorimetría diferencial de barrido para el gel envejecido a 20 días.

Basado en el principio termogravimétrico (variación de peso de una muestra como resultado del incremento de la temperatura a la que es sometida), se observa en la Figura 34 aproximadamente un máximo de pérdida del 65% en masa, como consecuencia de una serie de transformaciones químicas asociadas a cambios endotérmicos y exotérmicos tal como se describe a continuación:



**Figura 34.** Espectro de análisis termogravimétrico (TGA y dTGA) y Calorimetría diferencial de Barrido (DSC) del gel obtenido.

Inicialmente se observa una pérdida de masa en un 17% desde 60°C hasta 200°C atribuido a los procesos endotérmicos (1) y (2), por evaporación de agua de humedad (agua retenida por atracción residual en la superficie del gel) y del etanol de la muestra inicial. La pérdida gradual continúa durante la segunda etapa de calentamiento entre 200-475°C, donde se observa un tercer pico endotérmico cerca de los 450°C, atribuido a la eliminación de agua zeolítica y componentes orgánicos que se encuentran entre las cavidades del gel. Seguidamente, desde los 470°C hasta 700°C, la pérdida drástica en la masa del material es de un 35% y se debe presumiblemente a la ocurrencia de una serie de cambios químicos, como son: la remoción de los nitratos y la evaporación del agua de constitución, la cual proviene de los grupos hidróxilos de las distintas posibles estructuras del material. En este intervalo se genera la primera fase cementante de interés, como es el silicato dicálcico, el cual presenta un pico endotérmico (4) cercano a 580°C. Resultados similares obtuvo Chrysafi R. *et al.*, 2006

en la preparación del silicato dicálcico vía sol-gel. A temperaturas mayores a los 700°C la pérdida de masa del sistema es menor con una variación de un  $\pm 5\%$ . Esta variación viene acompañada de la liberación de energía progresiva desde 0,05 hasta 0,17 mW debido a las reacciones que se llevan a cabo a dichas temperaturas.

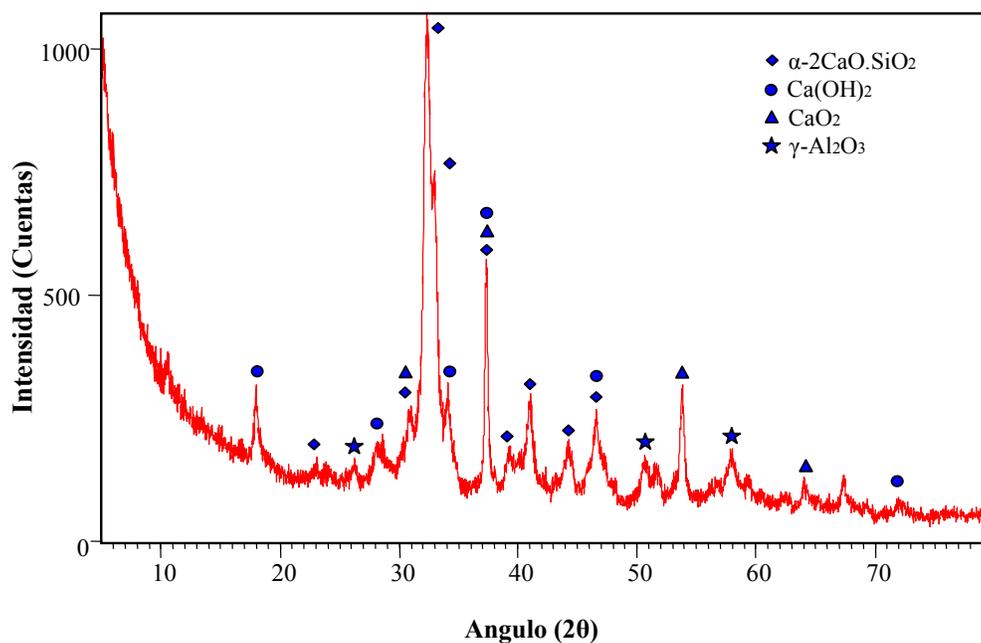
Durante la formación del clinker, en el proceso de producción convencional del cemento Portland los cambios de energía observados hasta 1580°C corresponde a la formación de los silicatos y aluminatos las cuales están asociadas a las altas temperaturas del diagrama ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 49 del apéndice D). Para el caso del presente trabajo, se estima que las transformaciones de obtención de fases cementantes de altas temperaturas sean muy similares, a pesar de que el sistema precursor no es el mismo:

- A 1110°C se observa un pico endotérmico **(5)**, asociado a la formación de la fase de aluminato tricálcico, quien se genera primero.
- Cercano a los 1280°C, la absorción de calor del pico endotérmico **(6)** presumiblemente se debe a la reacción entre el óxido de calcio y el silicato dicálcico (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) para formar el silicato tricálcico.
- Formada la primera fase cristalina del silicato tricálcico (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>), a partir de 1280°C se evidencian transformaciones polimórficas de este material hasta 1480°C observándose en la curva de DSC ciertos eventos endotérmicos **(8)** **(9)** y exotérmicos **(7)**, sin ganancia o pérdida de masa como lo indica el análisis termogravimétrico a dichas temperaturas.

A partir de los espectros obtenidos de TGA y DSC se establecieron tres temperaturas de calcinación: 700°C, 1200°C y 1350°C a fin de estudiar la evolución física y química del material sintetizado. Tales temperaturas fueron seleccionadas por presentarse allí los cambios de energía más significativos, probablemente por la formación de las fases cementantes de mayor interés en el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4. 2.4 Análisis de Difracción de Rayos X (DRX).

Mediante el análisis por difracción de rayos X (DRX) se pudo identificar las estructuras cristalinas que constituyen al material calcinado a distintas temperatura (700°C, 1200°C y 1350°C), generando así los espectros que se muestran a continuación en las Figuras 35, 36 y 37.



**Figura 35.** Patrones de difracción de rayos X (DRX) de geles de CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenidos después de calcinar a una temperatura de 700°C

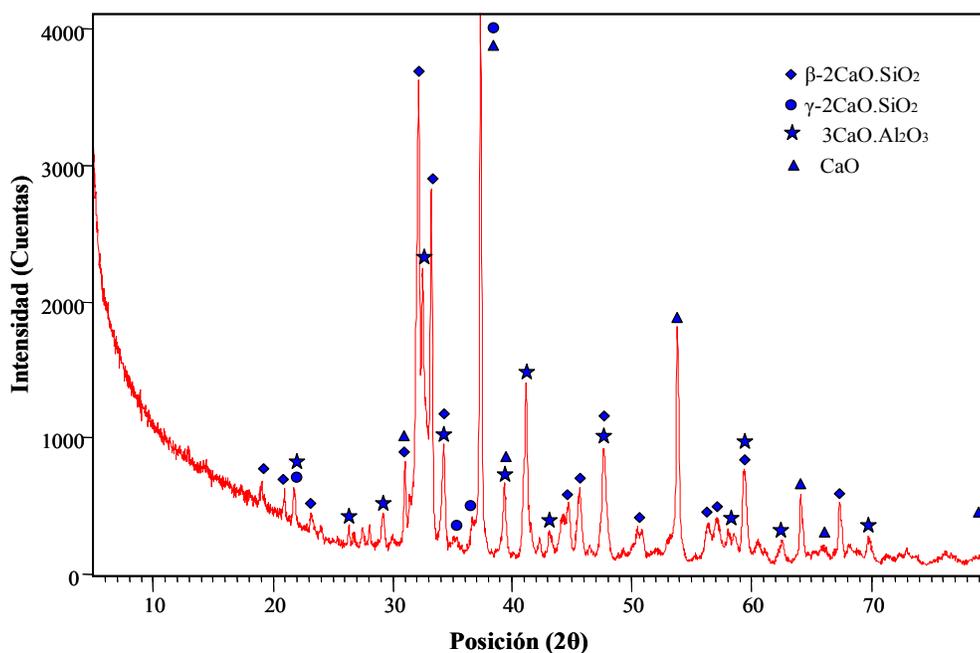


Figura 36. Espectros de difracción de rayos X (DRX) de geles de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenidos después de calcinar a una temperatura de  $1200^\circ\text{C}$

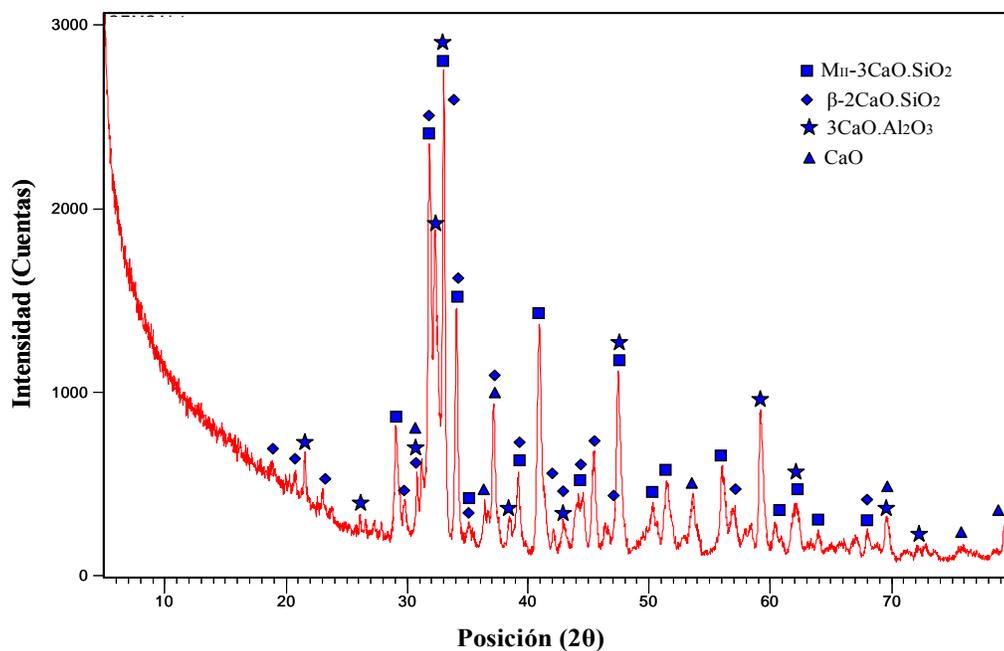


Figura 37. Espectros de difracción de rayos X (DRX) de geles de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtenidos después de calcinar a una temperatura de  $1350^\circ\text{C}$

De manera general, los espectros de difracción muestran que a medida que aumenta la temperatura de calcinación disminuye el ancho de los picos, como consecuencia del mayor grado de cristalización alcanzado.

A los 700°C, el espectro de la Figura 35 muestra un conjunto de picos de difracciones de intensidad y anchura variable. La de mayor intensidad corresponde al polimorfo  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. También aparecen otros picos de menor intensidad correspondiente al  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>, CaO y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que han sido identificados con sus símbolos respectivos en la Figura 35.

Observando el diagrama ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 49 del apéndice D), se tiene que a esta temperatura se deben formar las fases de  $\alpha$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, CaO y Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Sin embargo, la presencia del aluminio como  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los resultados obtenidos indica que la cinética de transformación del aluminato tricálcico es aún lenta a esta temperatura.

En este punto es importante resaltar los resultados obtenidos por Chrysafi R. *et al.*, (2007) en la preparación de silicatos vía sol-gel. Ellos afirmaron que cerca de los 600°C el  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> se había formado, sin embargo, presentó una cantidad significativa de Ca(OH)<sub>2</sub> dado que este último no reaccionó por completo con la atmósfera de oxígeno para producir CaO y así generar el silicato en cuestión.

Tras el segundo calentamiento a 1200°C, se puede observar en el patrón de difracción de la Figura 36 la aparición de un mayor número de picos cristalinos asociados a la presencia de fases de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S) y ( $\gamma$ -C<sub>2</sub>S), Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> y CaO. Como puede observarse, a esta temperatura desaparecen algunos de los picos de difracción característicos a 700°C.

Respecto al Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, la presencia de dos polimorfos que son obtenidos durante el enfriamiento (Bensted J., 2002), presume el efecto de la última etapa de proceso de

tratamiento térmico. Por otra parte, es de notar que el pico de  $\text{SiO}_2$  no aparece en los espectros de difracción de  $700^\circ\text{C}$  y  $1200^\circ\text{C}$ , dado que este se consume completamente para la formación de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , tal como observa en el diagrama ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Por último, la aparición de la fase de  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  a los  $1200^\circ\text{C}$ , indica el aumento de la cinética de formación de esta fase que a  $700^\circ\text{C}$  no se encontró en el patrón de difracción.

Finalmente, el tratamiento térmico a  $1350^\circ\text{C}$  (Figura 37) trajo como consecuencia la formación del  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ , siendo su polimorfo la estructura  $\text{M}_{\text{III}}$ . La aparición de esta fase cementante en el difractograma de la Figura 37 indica la transición de  $\text{C}_2\text{S}$  en  $\text{C}_3\text{S}$  entre  $1200^\circ\text{C}$  y  $1350^\circ\text{C}$ , siendo esto congruente con los análisis térmicos observados en la Figura 34, donde se puede afirmar que el pico (6) del espectro de DSC está asociado a esta transformación. Luego, estos resultados son congruentes con los estudios realizados por Bensted J., (2002), en el que basado en el diagrama de la Figura 49 del apéndice D, indica que tal transformación se realiza cerca de los  $1250^\circ\text{C}$ .

Otras fases encontradas a esta temperatura fueron  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ),  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  y  $\text{CaO}$ . En la primera, aun cuando el diagrama ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  indica la presencia del polimorfo  $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$  obtenido a altas temperaturas, se debe tomar en cuenta que la muestra una vez calcinada fue enfriada inmediatamente, lo que sugiere que éste silicato sufrió de transformaciones alotrópicas (ver Figura 2 de la sección de Marco Teórico) originando una fase  $\beta$  reactiva hidráulicamente.

En el caso del  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , la estructura cristalina asociada al patrón de difracción de la Figura 37 es del tipo cúbico dado que su grupo espacial  $\text{Pa}\bar{3}$  que es el que representa a ese arreglo atómico. Algunas literaturas científicas (Bensted J. y Barnes P., 2002; Takeuchi *et al.*, 1980) indican, que a nivel industrial un contenido de 0-1,9% de  $\text{Na}_2\text{O}$  genera un material cúbico mientras que para 4,6-5,9% de  $\text{Na}_2\text{O}$  la estructura del  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  es monoclinica. Finalmente, el  $\text{CaO}$  libre puede deberse a que la temperatu-

ra de 1350°C o el tiempo de residencia de 90 min. no fue suficiente para reaccionar con las fases de silicatos y aluminatos presentes.

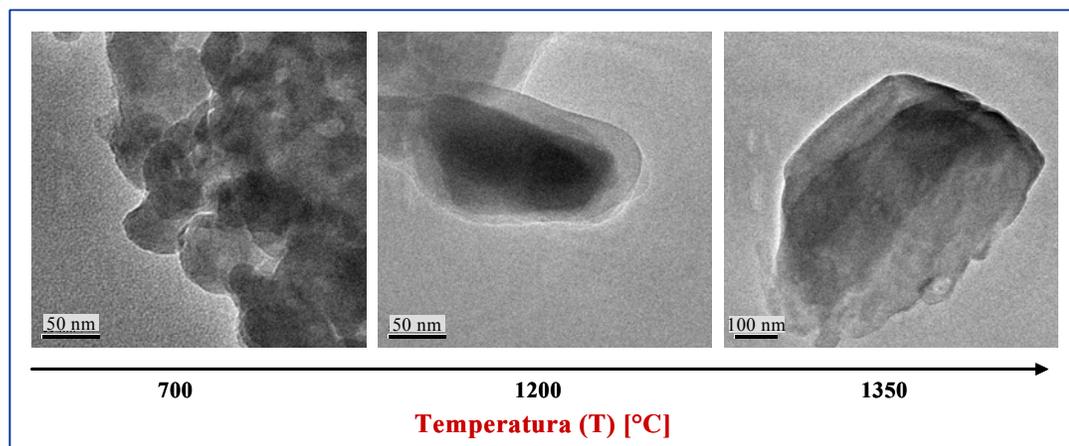
Un resumen de las estructuras presentes a las diferentes temperaturas de calcinación se muestra en la Tabla 13.

**Tabla 13.** Fases identificadas mediante DRX, en los geles de CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, calcinados a 700°C, 1200°C y 1350°C

Temperatura de calcinación (T <sub>k</sub> ) [°C]		
700	1200	1350
α-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	M <sub>II</sub> -Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>
Ca(OH) <sub>2</sub>	γ-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
CaO	CaO	CaO

#### 4.2.5 Análisis por Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (MET-AR).

A través de la técnica de MET-AR, se realizaron las observaciones del tamaño, morfología y ordenamiento cristalográfico de las partículas a diferentes temperaturas de calcinación: 700°C, 1200°C y 1350°C. A partir de las fotomicrografías, se evidenció la presencia de partículas sub-micrométricas y nanométricas, las cuales varían con la temperatura como se observa en la Figura 38.



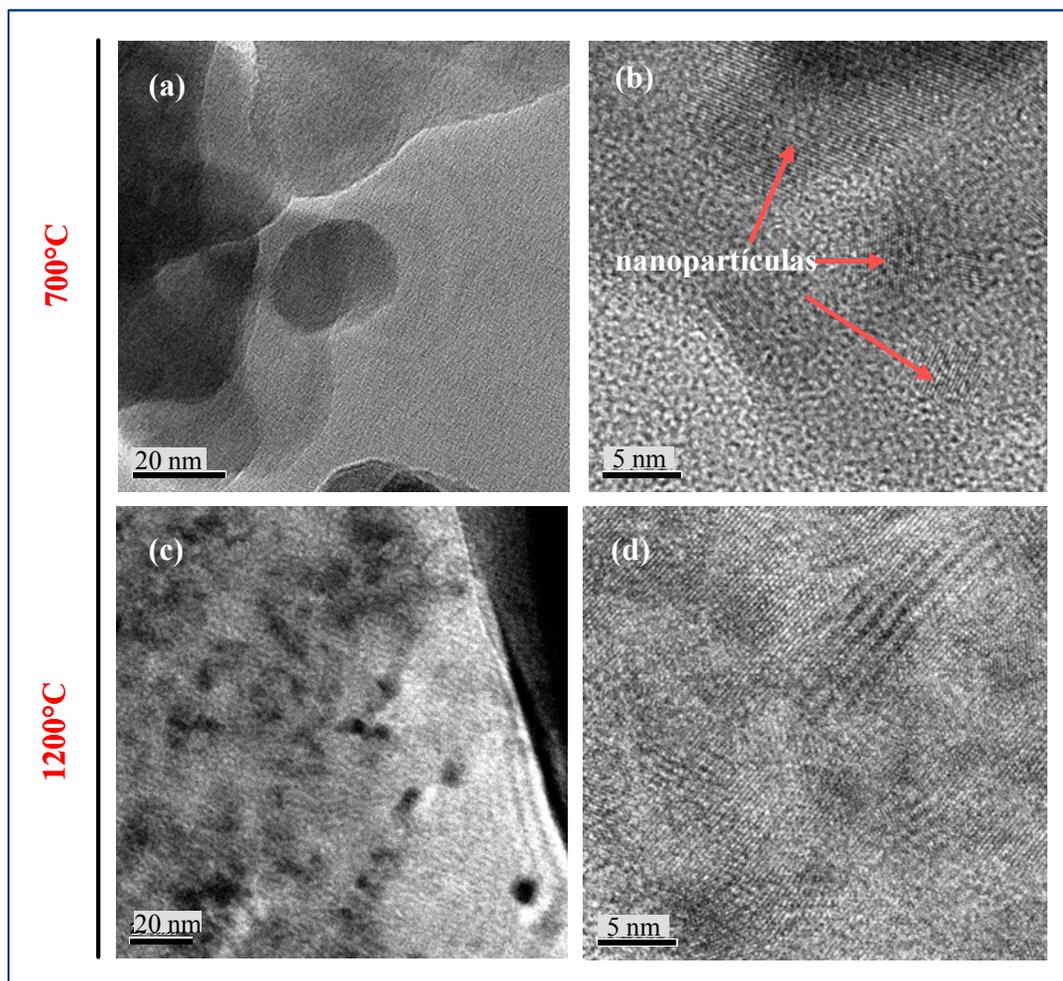
**Figura 38.** Fotomicrografías de muestras calcinadas a diferentes temperaturas de calcinación obtenida mediante la técnica de MET-AR: (a) 700°C, (b) 1200°C y (c) 1350°C.

En líneas generales, la Figura 38 muestra claramente el efecto del tratamiento térmico sobre el tamaño de partícula: a 700°C, se observan agregados de partículas de morfología redondeada, con una distribución de tamaño de partícula variable. Luego, a medida que aumentó la temperatura, se evidenció la coalescencia de las partículas que dan paso a la formación de partículas de mayor tamaño que van desde los 50 nm a cientos de nanómetros con morfologías variadas.

Como se mencionó en principio, a 700°C fue posible observar partículas dispersas con diámetros menores a los 50 nm aproximadamente (Figura 39.a) e igualmente agregados con tamaños mayores a los 50 nm. Sin embargo, durante el análisis de las partículas de mayor tamaño se detallan zonas con orientaciones cristalográficas diversas, lo cual indica que las partículas más grandes están posiblemente constituidas por nanopartículas que se fusionaron debido al tratamiento térmico.

Las zonas cristalográficas antes mencionadas están constituidas de planos organizados linealmente y paralelos entre sí (Figura 39.b) encontrándose partículas con diámetros promedios entre 5-8 nm. Este efecto de variabilidad del tamaño de las zonas cristalinas dentro de las partículas más grandes se repite de igual manera en las mues-

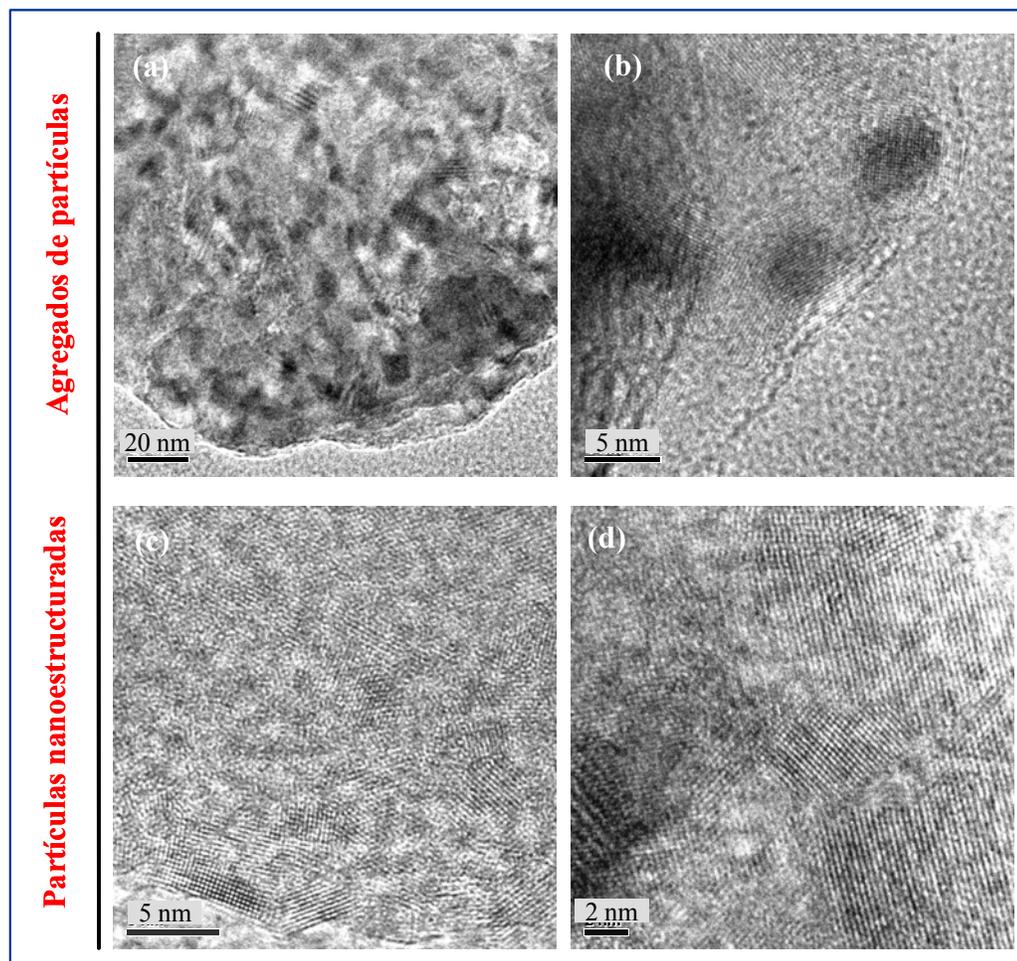
tras calcinadas a 1200°C, tal como se aprecia en las fotomicrografías de las Figuras 39.c y 39d. Esto indica que el tratamiento térmico empleado en este estudio condujo a la síntesis de polvos constituidos por partículas nanoestructuradas, compuestas por las fases cristalinas identificadas por los métodos de caracterización anteriormente expuestos.



**Figura 39.** Fotomicrografías de muestras calcinadas obtenidas mediante la técnica de MET-AR: (a) 700°C; (b) Detalle de (a); (c) 1200°C; (d) Detalle de (c).

A 1350°C las partículas de menor tamaño colapsan, y las de mayor tamaño crecen a expensas de las más pequeñas, ya que por estar en intervalos nanométricos, las partí-

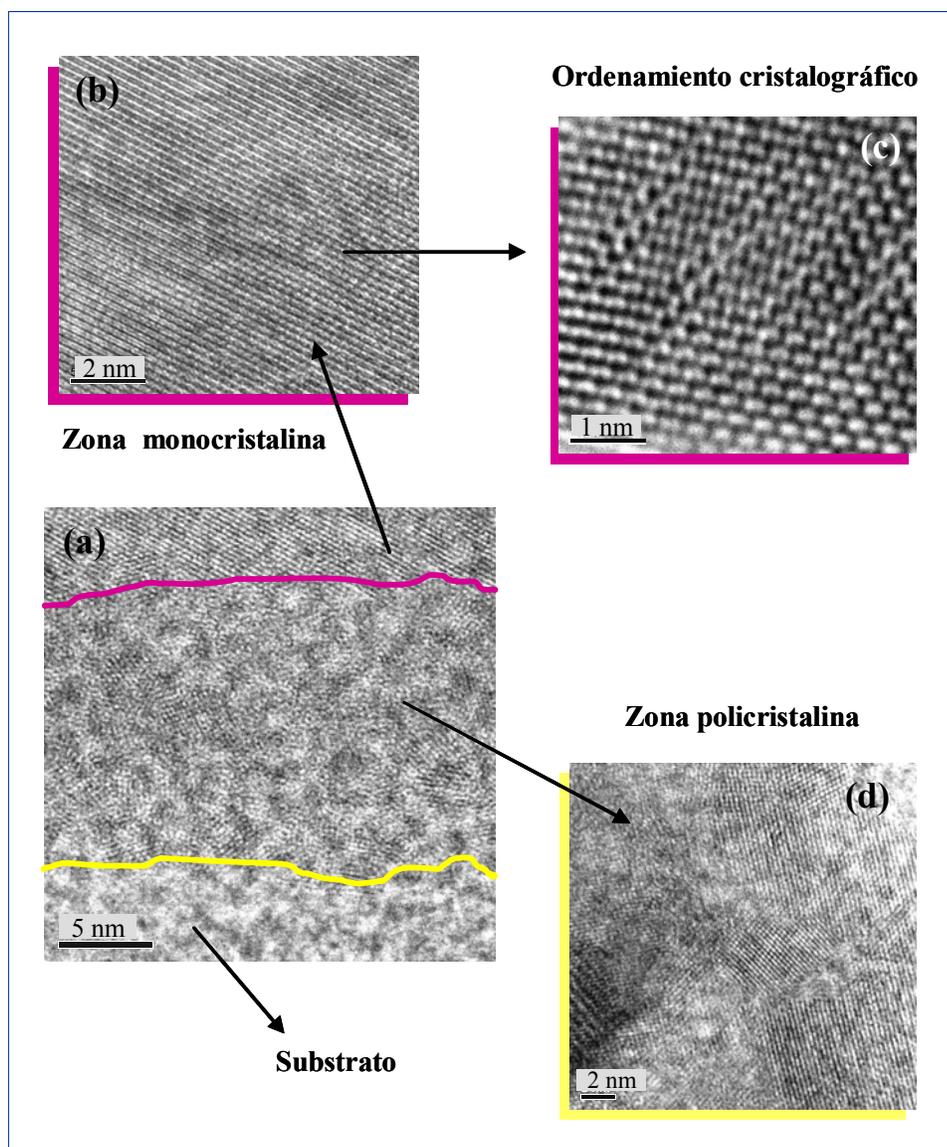
culas son más activas energéticamente, generando agregados tal como se observa en la Figura 40.a y 40.b.



**Figura 40.** Fotomicrografías de muestras calcinadas a 1350°C obtenida mediante la técnica de MET-AR: (a) Agregados de partículas; (b) Detalle de (a); (c) Partículas nanoestructuradas; (d) Detalle de (c).

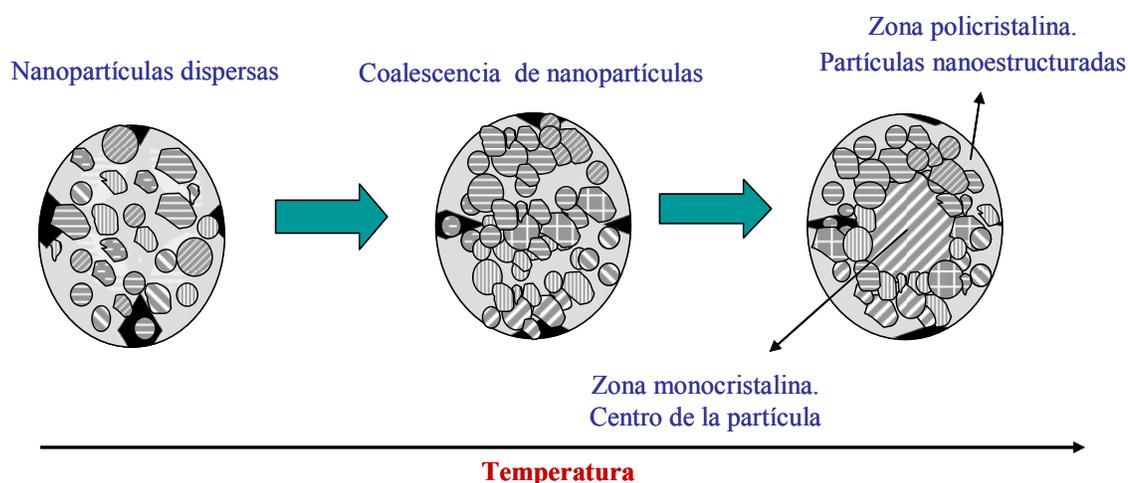
Las Figuras 40.c y d., evidencian con mayor detalle la nanopolicristalinidad de las partículas constituyentes de los polvos sintetizados. Las zonas policristalinas de escala nanométrica indican que las mismas poseen tamaños cercanos a los 5 nm.

La Figura 41 representa la fotomicrografía detallada de la constitución cristalográfica general del material nanoestructurado sintetizado en este trabajo. Es así como se observan las zonas tanto policristalinas como las monocristalinas y su frontera de separación.



**Figura 41.** Fotomicrografías de muestras calcinadas a 1350 °C obtenidas mediante la técnica de MET-AR: (a) Partículas nanoestructuradas; (b) Zona monocristalina de (a); (c) Ordenamiento cristalográfico en la zona monocristalina y (d) Zona policristalina de (a).

Las partículas finales se caracterizaron por tener un centro monocristalino con una superficie rodeada de nanopartículas orientadas en diversas direcciones (Figura 41.a). Lo antes expuesto, puede deberse efectivamente al proceso de sinterización que se evidenció en los sistemas durante las altas temperaturas a las que fueron expuestos. Produciendo que las primeras partículas agregadas a temperaturas inferiores pasaran a formar el centro de las partículas de mayor tamaño a temperaturas superiores, teniendo así una coraza compuesta por nanopartículas del sistema en estudio que fueron adicionándose a medida que aumentaba la temperatura (Figura 42).

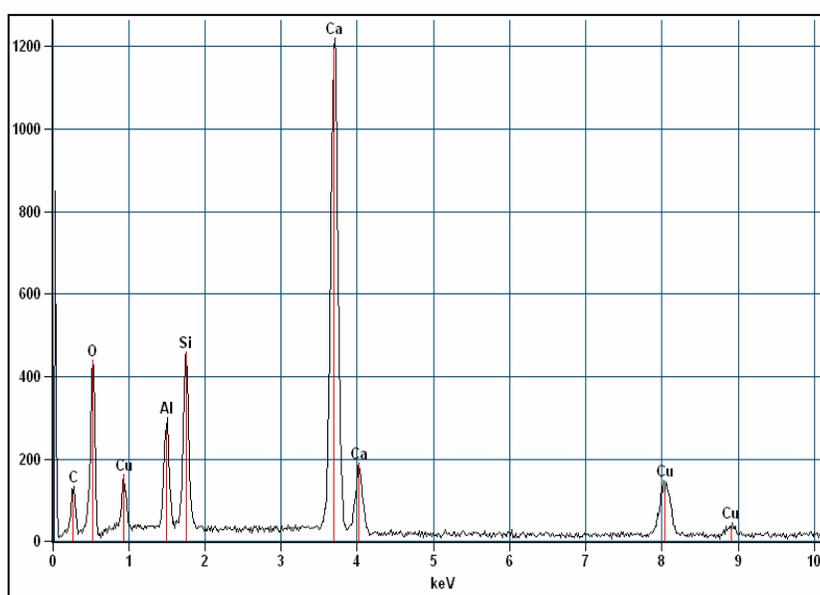


**Figura 42.** Esquema hipotético de formación de estructuras monocristalinas a partir de la coalescencia de partículas nanoestructuradas.

De lo antes expuesto se evidencia que dos fenómenos ocurren simultáneamente (Figura 41.a), el primero es el ordenamiento cristalográfico (Figura 41.b y 41.c) del centro de las partículas previamente sinterizadas a temperaturas inferiores, como efecto de los procesos tanto termodinámico como cinético de difusión atómica a altas temperaturas. Y un segundo fenómeno es el crecimiento superficie de las partículas de mayor tamaño debido a la coalescencia de otras nanopartículas (Figura 41.d).

#### 4.2.6 Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS).

A través del análisis por EDS, se lograron identificar todos los elementos característicos de las muestras calcinadas a 1350°C. Los resultados mostrados en la Figura 43 indican que los elementos encontrados son: calcio (Ca), silicio (Si), aluminio (Al), oxígeno (O), cobre (Cu) y carbono (C). El cobre y el carbono pertenecen a la placa donde fue colocada la muestra para su estudio.



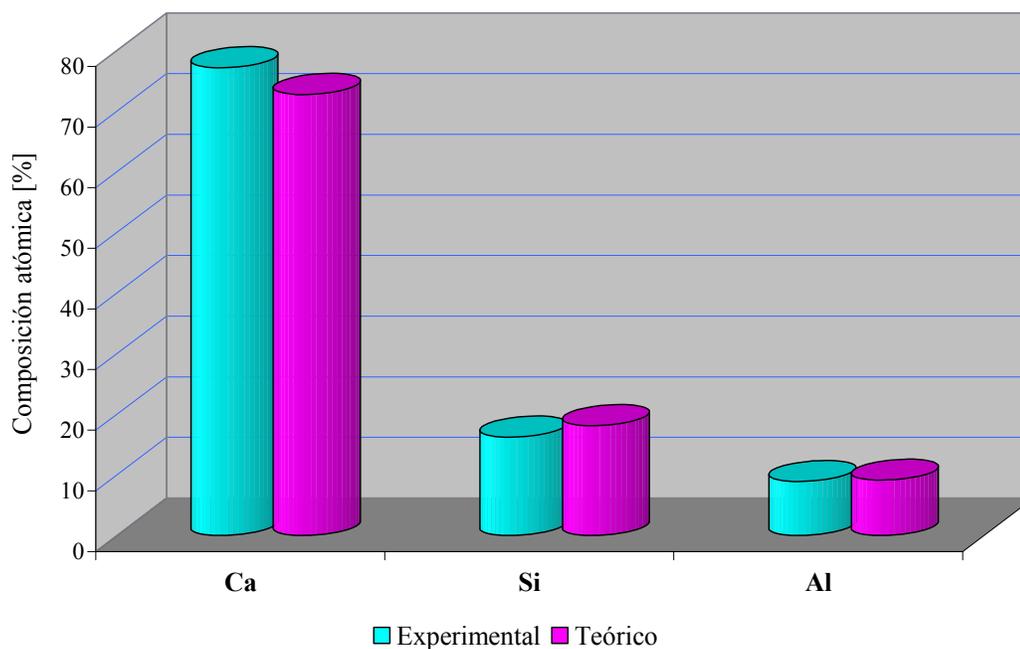
**Figura 43.** Análisis elemental por EDS promedio de las muestras calcinadas a 1350°C.

En principio, es importante resaltar que los resultados obtenidos son el promedio de los análisis realizados en distintas regiones de cada muestra. A partir de allí se tiene que el elemento encontrado en mayor proporción fue el calcio y en menor proporción el aluminio (Tabla 14), lo cual es congruente con la composición másica descrita teóricamente, donde el calcio está presente en el  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ . Tales resultados concuerdan con los obtenidos a partir de los análisis por DRX a 1350°C donde se indica la presencia de tales fases cristalinas además de una proporción de CaO libre.

**Tabla 14.** Composición atómica teórica y experimental obtenida a partir del análisis elemental por EDS de muestras a 1350°C.

Elemento	Masa Experimental [%]	Masa Teórica [%]	Desviación [%]
Al K	8,86	9,09	6,08
Si K	16,20	18,08	10,39
Ca K	77,14	72,72	6,08
Total	100,00	100,00	-

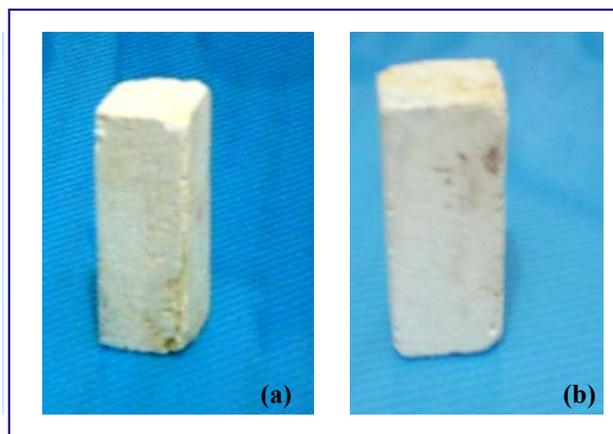
Finalmente, la Figura 44 se realizó a partir de los valores mostrados en la Tabla 14, donde se evidencia con mayor claridad las diferencias entre los valores teóricos y los valores experimentales. Se debe recordar que la técnica de EDS es semi-cuantitativa por lo que los resultados arrojados son muy cercanos a los reales.



**Figura 44.** Composición atómica teórica y experimental obtenida a partir del análisis elemental por EDS a muestras a 1350°C.

### 4.3 PRUEBAS DE FRAGUADO

Un aspecto importante para evaluar las posibles aplicaciones de las nanopartículas obtenidas del sistema ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , es determinar su capacidad de fraguado al reaccionar con agua, la cual es la propiedad más referenciada en la literatura para el uso de nanopartículas en cemento (Halim S. *et al.*, 2007; Hui Li *et al.*, 2004; Tobón J., *et al.*, 2006). Para esto se mezclaron las nanopartículas producidas a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  (dado que a esta temperatura se obtuvo las fases principales de cemento Portland) con agua a una relación de 0,50 y 0,85. Es importante acotar que durante el mezclado se liberó calor dado las paredes del recipiente de mezclado aumento su temperatura rápidamente. Esto confirmó la rápida hidratación al inicio de la reacción.



**Figura 45.** Moldes fraguados de polvos calcinados a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  a diferentes relaciones agua/polvo calcinado. (a) Relación 0,50; (b) Relación 0,85

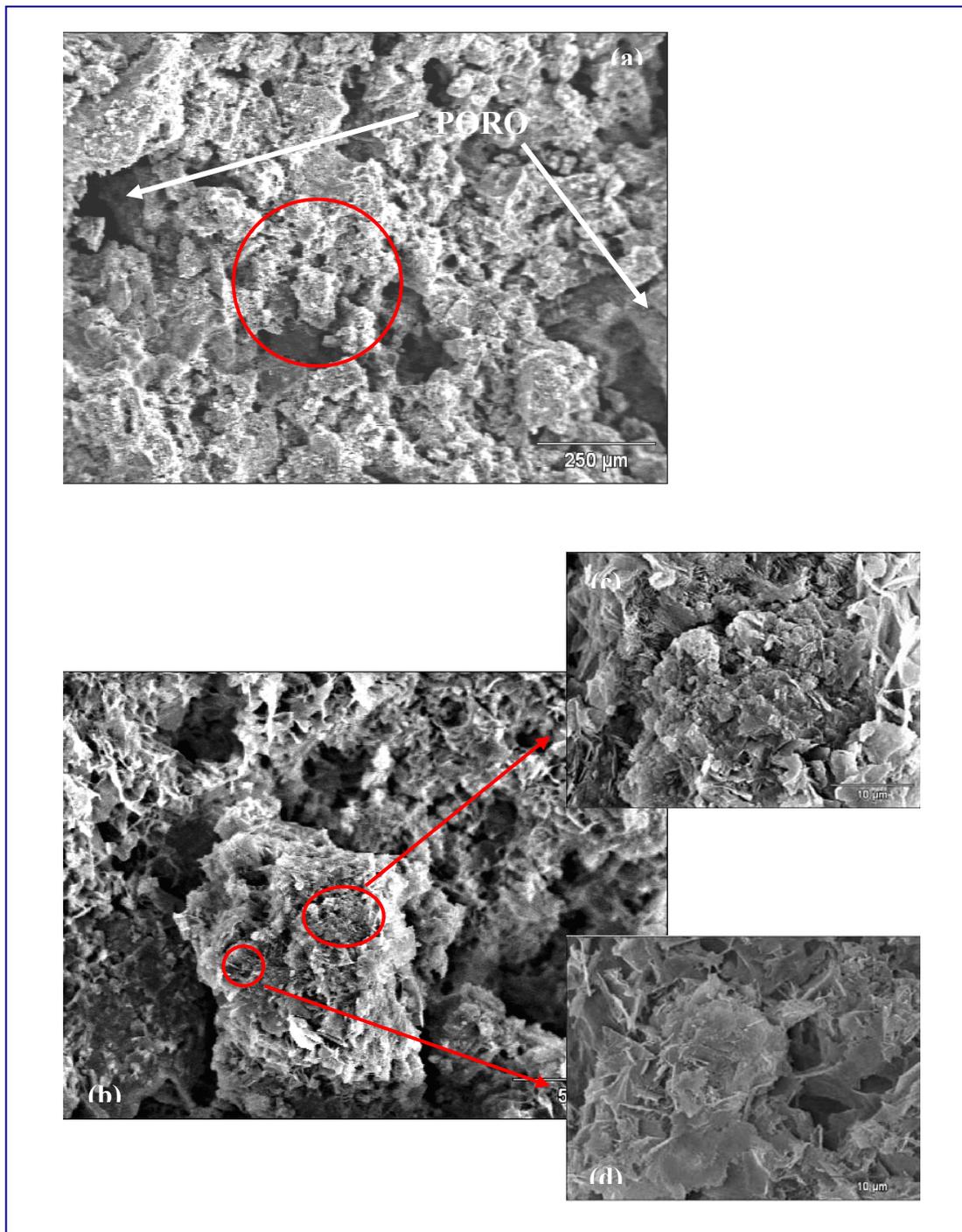
Los resultados obtenidos muestran que para ambas relaciones se obtuvieron materiales fraguados en 1 día de curado. Sin embargo, con una fragilidad menor que la mostrada a los 7 días de curado al observarse que fracturaba con un menor esfuerzo. En cuanto su apariencia, los moldes obtenidos (Figura 45) fueron homogéneos en toda su superficie, no obstante para la relación 0,5 (utilizada en el cemento convencional) se observaron gránulos sin hidratar, lo cual puede deberse a la necesidad de mayores

cantidades de agua para materiales nanoestructurados debido a su elevada área superficial. Resultados similares fueron obtenidos por Halim S. *et al.*, (2007), quienes emplearon una relación agua/ nanopartículas cementantes de 0,2 y 1,25 con un tiempo de curado de 1 y 7 días.

En la Figura 46.a se muestra una fotomicrografía representativa, obtenida mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido, de una muestra fracturada de polvo manométrico, a 1350 °C hidratado, con su respectiva vista detallada de zonas de interés. El aspecto poroso fue similar en todas las muestras. Además, la microestructura obtenida revela que a un día de hidratación, no se formó un material compacto totalmente, confirmando la necesidad de un mayor tiempo de curado. Halim S. *et al.*, (2007) también señalan que la porosidad en materiales nanoestructurados esta relacionada fundamentalmente con la cantidad de agua utilizada, dado que si es insuficiente se limita la reacción en algunas zonas de la matriz de nanopartículas cementantes como se discutió anteriormente.

La vista detallada de la Figura 46.a (Figura 46.b) permite confirmar la fotomicrografía anterior, donde existe la aglomeración en algunas zonas del material hidratado. En las Figuras 46.c y 46.d se observa la difusividad que adquieren los bordes de los granos a medida que se va consumando la hidratación, de forma tal que estos granos a través de sus bordes difusos comienzan a interactuar entre si formando una red cada vez más densa y resistente.

Finalmente, los resultados muestran que afin de disminuir la porosidad y aumentar la resistencia de las nanopartículas hidratadas, se debe aumentar al tiempo de fraguado para así obtener un mayor desarrollo de las propiedades hidráulicas y ser utilizadas a futuro como posibles aditivos al cemento Portland para pozos petroleros.



**Figura 46.** Fotomicrografías de muestras fracturadas obtenidas mediante la técnica de MEB: (a) Vista general; (b) Vista detallada de la zona más densa de (a); (c) Vista detallada de (b); (d) Difusividad de los bordes de grano de (b).

## CAPÍTULO V.

### CONCLUSIONES

En esta sección se presentan las conclusiones obtenidas al realizar este Trabajo Especial de Grado.

- Se obtuvieron nanopartículas del sistema ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante el desarrollo experimental de un innovador proceso Sol-Gel modificado con surfactante no-iónico.
- El desarrollo del sistema sol-gel modificado con surfactante indicó que las mejores condiciones de preparación de las nanopartículas del sistema ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vía Sol-Gel con surfactante no-iónico fueron a pH < 2, temperatura de 60 °C y usando etanol como solvente de las sales precursoras de calcio y aluminio
- Se logró evidenciar el seguimiento de las reacciones de condensación a los geles envejecidos durante 1 y 20 días mediante las técnicas de RMN y FTIR.
- Se logró evidenciar el proceso de sinéresis a través de la observación óptica, el cual tiene lugar durante los primeros 20 días de envejecimiento de los geles.
- Los resultados obtenidos a partir de difracción de rayos X, muestran las subsecuentes transformaciones de fases cristalinas a medida que se incrementa la temperatura de calcinación.
- A una temperatura de calcinación de 1350°C se obtuvieron las principales fases del cemento Portland, a saber: Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> (C<sub>3</sub>S), Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (C<sub>2</sub>S), Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (C<sub>3</sub>A) y una porción libre de CaO.

- Las microestructuras observada por MET-AR, muestran que las partículas poseen formas redondeadas y los tamaño varían de 2-5 nm a la temperatura de calcinación (Tc) de 700°C; de 5-10 nm a Tc= 1200°C y de 15-400nm a Tc= 1350°C.
- El material nanoestructurado a 1350°C presentó propiedades cementantes de forma cualitativa al reaccionar con agua a condiciones atmosféricas.

## CAPÍTULO VI.

### RECOMENDACIONES

- Realizar la síntesis de nanopartículas del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , haciendo un barrido de condiciones de preparación del sol-gel distintas a las usadas en este trabajo afin de lograr un mayor control del tamaño (para así obtener una distribución más estrecha) y la morfología de las nanopartículas.
- Realizar un estudio más detallado de todos los sólidos sintetizados por MET-AR.
- Probar la síntesis del sistema nanométrico  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizando surfactantes no-iónicos diferentes a los utilizados en este trabajo, para así observar como influyen éstos en el control del tamaño de partícula y la morfología obtenida.
- Modificar el proceso de calcinación (tratamiento térmico) usando otros métodos como microondas de manera de obtener un mayor control en la aglomeración de las nanopartículas producto de su coalescencia.

## CAPÍTULO VII.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdolraouf S., Naser G., Hossein N. (2006) *Aluminium-27 NMR Investigation of the 2-Hydroxyethyl(trimethyl ammonium aluminosilicate solution*. The Chemical Society of Japan 79. Pp. 276-281
- Aiken J., Finke R. (1999). *A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis*. J. Mol. Catal. A: Chemical 145. Pp. 1-44.
- American Petroleum Institute (API) (1995). *Specification for Cements and Materials for Well Cementin*. API Specification 10A, Washintong
- American Society for Testing and Materials (ASTM) (2002). *Portland Cement Specifications*. ASTM C-150, Washintong
- Anton, R y Salager, J. (1990). *Surfactantes*. Cuaderno FIRP # 300. Universidad de los Andes. Mérida-Venezuela.
- Arriagada F. J., Osseo-Asare K. (1995). *Synthesis of Nanosize Silica in Aerosol OT Reverse Microemulsions*. J. Coll. Interf. Sci. 170. Pp. 8-17.
- Báez C., Sáenz M., Rodríguez G. (1997). *Estudio de las condiciones de reacción para la obtención de Sílica Gel Adsorbente (SGA)*. Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, Departamento de Ingeniería Química
- Bensted J. (2002). *Structure and Perfomance of Cements*. Londres: Editorial Spon Pre ss. 2<sup>da</sup> Ed.
- Borislav S., Ljiljana R. (1998). *Low Temperature Transformation of Alumino-Silicate gels*. Ceramic International 24. Pp. 553-557
- Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M. (2005). *Chemistry and Properties of Nanocrystals of different Shapes*. Chem. Rev. 105. Pp.1025-1102.
- Brinker C. J., Scherer G. W. (1990). *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Londres: Editorial Academic Press Inc.

- Cano J. (2007). *Síntesis y caracterización de nano-partículas de sílice empleando surfactante s vía Sol-Gel*. Trabajo Especial de Grado. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- Chrysafi R., Perraki Th., Kakali G. (2007). *Sol-Gel preparaction of 2CaO·SiO<sub>2</sub>*. Journal of the European Ceramic Society 27. Pp. 1707-1710
- Delgado G., Delgado J. (2000). *Curso de Técnicas de Rayos X: Caracterización de materiales cristalinos mediante técnicas de difracción de rayos X. Una Introducción General*. Universidad de Los Andes. Facultad de Ciencias. Departamento de Química. Mérida-Venezuela
- Hewlett P. (2000). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. New York: Editorial Elsevier. 4<sup>ta</sup> Ed.
- Huanping W, Qilong Z., Hui Y. (2007). *Synthesis and microwave dielectric properties if CaSiO<sub>3</sub> nanopodwer by the sol-gel process*. Ceramic International 56. Pp 1-4
- Hui Li, Hui-gang Xiao, Jin-ping Ou. (2004). *A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials*. Cement and Concrete. Res. 34. Pp. 435–438
- Javed I., Miller N. (2007). “*Application of thermal analysis in cement manufacturing*” (Documento en línea). Disponible: [www.cement.org/bookstore/profile.asp?itemid=CD400](http://www.cement.org/bookstore/profile.asp?itemid=CD400) (Consulta: 2007, Noviembre 12)
- Kiyoshi O., Megumi S., Yoshikazy K., Akira N., Kenneth J.D. (2007) *Simultaneous uptake of Ni<sup>2+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> and PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> by amorphous CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> compounds*. Journal of Colloid and Interface Science (305). Pp. 229-238
- Léonard A., Blin J., Jacobs P., Grange P., Su B. (2003). *Chemistry of silica at different concentrations of non-ionic surfactant solutions*. Microp. and Mesop. Mat. 63. Pp. 59-73.
- Maile A. (2006). *The Chemistry and Physics of Nano-Cement*. (Documento en línea). Disponible: <http://www.nsfreu/nanocement.pdf> (Consulta: 2007, Abril 12).
- Martinez J.R., Ruiz F. (2001). *Mapeo structural de la silica xerogel utilizando espectroscóia infrarroja*. Revista Mexicana de Física 48. Pp. 142-149

- Morten D., Hans J., Jorgen S. (2004). *Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy*. Cement and Concrete Research 34. Pp. 857-868
- Mwangela, S. (1997). *Synthesis, Characterization and application of polymeric surfactants in micellar electrokinetic chromatography: Use of ionic liquids as modifiers*. Universidad de Nairobi, Kenya. Pp.1 - 2.
- Nalwa H. (2000). *Handbook of Nanostructure Materials and Nanotechnology*. Mexico: McGraw Hill. 1<sup>ra</sup> ed. Vol.1
- Ning W., Jialin D., Fortunato J. (1999). Dynamic Surface Tension Measurement with a Dynamic Wilhelmy Plate Technique. J. of Coll and Interf. Sci. 215. Pp. 258-269
- Perera Y. (1998). Síntesis y caracterización de alúmina-alfa a partir de sales de aluminio vía sol-gel. Trabajo Especial de Grado. Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
- Pratsinis, S.E. (1998). *Flame Aerosol synthesis of ceramic powders*. Progress in Energy and Combustion Science, 24. Pp. 197-219
- Salager J-L. (2002). “*SURFACTANTES Tipos y Usos*”. Cuaderno FIRP S300-A. Universidad de Los Andes. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Mérida-Venezuela.
- Shan Li W., Ming K., Yu Min T. (2003). *Effect of temperatures on formation and transformation of Hydrolytic aluminium in aqueous solutions*. Colloids and Surfaces 231. Pp. 143-157
- Sinkó K. y Mezei R. (1998). *Preparation effects on sol-gel aluminosilicate gels*. J. Non-Cryst. Solids 231. Pp 1-9
- Suzuki K., Ikari K., Imai H. (2004). *Synthesis of Silica Nanoparticles Having a Well-Ordered Mesostructure Using a Double Surfactant System*. J. Am. Chem. Soc. 126. Pp. 462-463.
- Taylor, H. (1998). *Cement Chemistry*. Londres: Editorial Telford. Pp. 459
- Universidad Autónoma de Madrid. (2007). *Publicación de manual del Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI)*. Madrid: Autor.

- Vilà T., *Estabilización de Nanopartículas*. (Documento en línea). Disponible: [http://www.tdx.cesca.es/TESIS\\_UAB/AVAILABLE/TDX1021103171552/svl2de4.pdf](http://www.tdx.cesca.es/TESIS_UAB/AVAILABLE/TDX1021103171552/svl2de4.pdf). (Consulta: 2007, Junio 12).
- Zhao D., Huo Q., Feng J., Chmelka B., Stucky G. (1998). *Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Silica Structures*. J. Am. Chem. Soc. 120. Pp. 6024-6036.
- Zhiru B., Gregory T., Eyring E., Ernst R., Pugmire R. (2007). *Solid state NMR investigation of silica aerogel supported Fisher-Tropsch catalysts*. Fuel Processing Technology 88. Pp. 29-33

## CAPÍTULO VIII

### APÉNDICES

#### APÉNDICE A. DETERMINACIÓN DE LA CMC UTILIZANDO EL MÉTODO DE WILHELMY (MÉTODO DE LA PLACA)

El procedimiento experimental seguido para medir la tensión superficial se presenta a continuación:

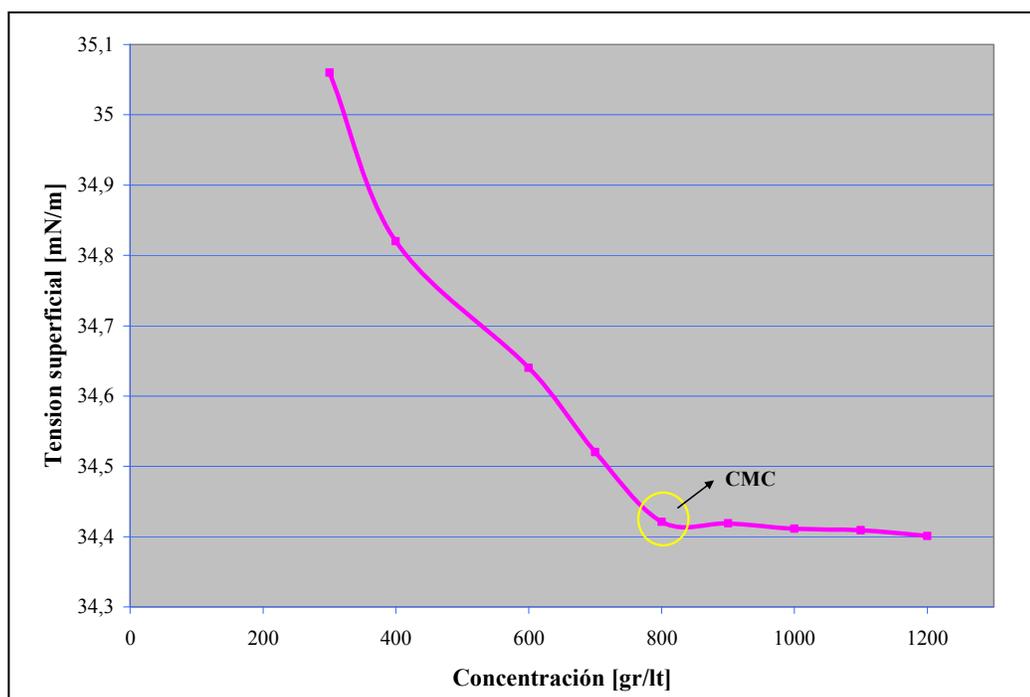
- A partir de una solución patrón del surfactante Pluronic P104 se prepararon diez soluciones de concentraciones desde los 100ppn hasta los 1000ppm. Se preparó adicionalmente una solución de 1500ppm y 2000ppm.
- Para la primera solución, se tomaron 50 mL y se vertieron en un contenedor de vidrio para tensiometros de placa, se tapó la muestra con un vidrio reloj.
- Se tomó con una pinza la placa y se flameó con un mechero tipo Buchner hasta alcanzar un color rojo vivo, se retiró inmediatamente y se dejó que la placa alcanzara la temperatura ambiente.
- Se realizó el acondicionamiento de la temperatura de trabajo en el baño termostático.
- Se encendió el equipo, se colocó en el portamuestra del equipo el contenedor de vidrio con los 50 mL de solución de surfactante.
- Para la utilización del método se empleó una placa de platino de dimensiones conocidas y superficie con rugosidad del orden de la micra a fin de otorgar buenas propiedades de mojado. El ángulo de contacto sólido-líquido es nulo ya que los líquidos mojan perfectamente la placa, obteniéndose la tensión superficial del líquido directamente de la tensión de adhesión registrada. A partir de allí, se inser-

tó la placa en el detector del equipo, el cual debe calzar suavemente en la muesca o canal que el mismo posee. Posteriormente se cerraron las compuertas del equipo.

- Se siguieron las instrucciones dadas por el software para comenzar la medición de la tensión superficial.
- Culminadas cada una de las instrucciones del asistente de diálogo, inmediatamente se inició el proceso de medida de tensión superficial donde se observó la gráfica de tensión superficial en función del tiempo, se esperó a que dicho valor se estabilizara, y se detuvo la medición, luego se tomó el valor de tensión superficial arrojado por el equipo.
- Se realizó el mismo procedimiento con las diferentes concentraciones de surfactante preparadas, y luego con los valores de tensión superficial obtenidos para cada concentración se realizó una gráfica de tensión superficial vs. concentración de surfactante.
- El valor tomado para calcular la CMC del surfactante, fue el valor de tensión superficial a partir del cual la misma se hace casi constante.

## APÉNDICE B. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA DEL SURFACTANTE PLURONIC P104.

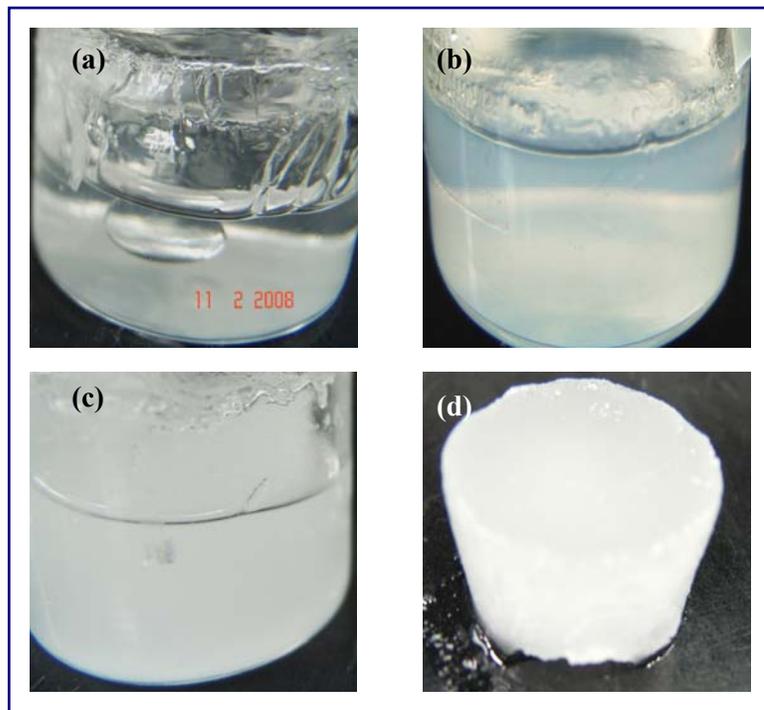
A continuación se presenta en la Figura 47, la variación de la tensión superficial con la concentración de surfactante no-iónico en medio acuoso con el fin de determinar la concentración micelar crítica del surfactante Pluronic P-104.



**Figura 47.** Tensión superficial en función de la concentración de surfactante Pluronic P104 en medio acuoso.

La concentración micelar crítica del surfactante, corresponde al mínimo de tensión superficial que se observa en la Figura 46, este ocurre a una concentración de surfactante igual a  $0,80 \pm 0,01$ g/lit. Una vez alcanzada la CMC del surfactante la tensión superficial permanece constante, acorde a lo predicho por la teoría.

**APÉNDICE C. APARIENCIA DE LOS GELES OBTENIDOS VÍA SOL-GEL MODIFICADO CON SURFACTANTE NO-IÓNICO.**



**Figura 48.** Apariencia de los geles preparados a diferentes pH. (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4

APÉNDICE D. DIAGRAMA DE FASES TERNARIO CAO-SIO<sub>2</sub>-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

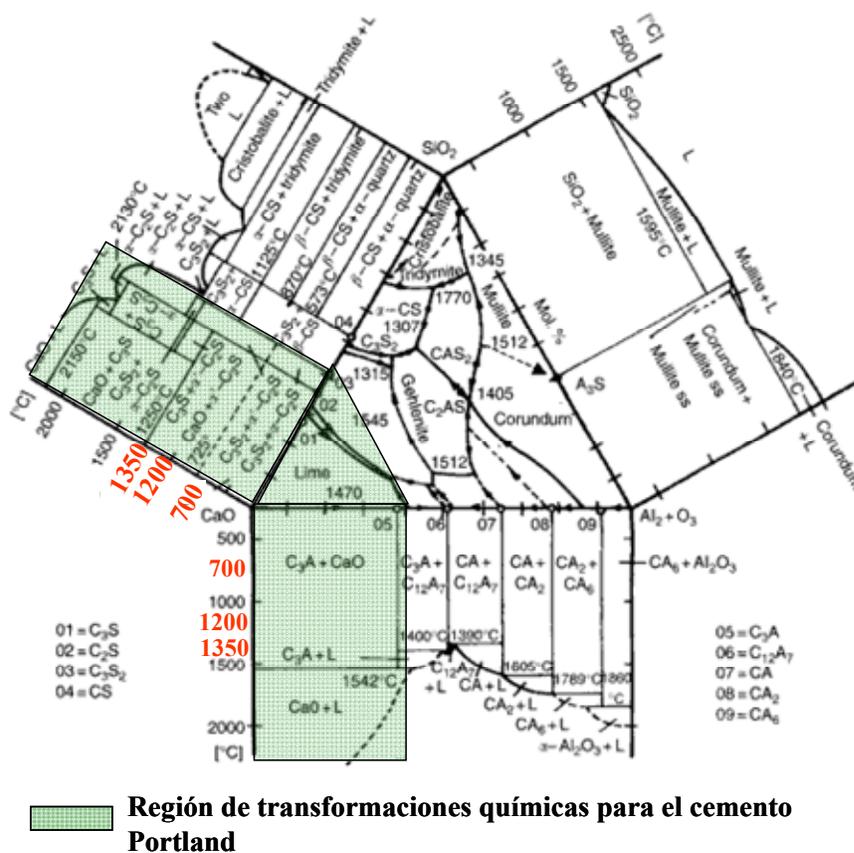


Figura 49. Diagrama de fases ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrando los tres diagramas de fase binario que lo componen: CaO-SiO<sub>2</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fuente: Bensted J. y Barnes P., (2002). "Structure and Performance of Cement". Pp.26