

Microscopía electrónica para el estudio del Na_2SiO_4 en la durabilidad de un compuesto a base de cemento portland y refuerzo de caoba

Analysis of Na_2SiO_4 effect on durability of a portland cement matrix and mahogany reinforcement composite through electron microscopy

Inocente Bojórque*¹, Jorge Acevedo*, Raquel Valera**

* Centro de Estudios de Construcción y de Arquitectura Tropical, ISPIAE, La Habana, CUBA

** Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría, La Habana, CUBA

Fecha de recepción: 19/ 09/ 2007
Fecha de aceptación: 20/ 11/ 2007
PAG. 165 - 172

Resumen

Con la ayuda de la microscopía electrónica, se logra apreciar el trabajo desarrollado por el silicato de sodio como agente mineralizador de las fibras orgánicas en compuestos polifásicos con matriz de cemento Portland Tipo I. El objetivo de este trabajo fue el estudio de la acción del agente en la durabilidad del material, debido a la incompatibilidad química entre el hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y el refuerzo a base de fibras procedentes de la caoba (*Swietenia Macrophylla*), en compuestos con características semejantes pero de tres diferentes edades y en compuestos de la misma edad pero elaborados con dos diferentes fracciones volumétricas del ingrediente orgánico. Los ensayos se realizaron en tres diferentes zonas: matriz, refuerzo y transición, empleando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) mientras que la composición química se hizo con un Analizador de Rayos "X" (EDS); a través del primer equipo se observó el contraste entre las diversas fases del compuesto por la diferencia entre los números atómicos; con el segundo, se analizó la composición química de las zonas de interés. Los resultados mostraron las bondades del agente en la durabilidad del material y, los beneficios del uso de la microscopía electrónica para visualizar el comportamiento microestructural.

Palabras Clave: Microscopía electrónica, agente mineralizador, fibras orgánicas

Abstract

Na_2SiO_4 behavior as a mineralizer agent on organic fibers composites with Type I Portland Cement matrix is possible to observe it through a Scanning Electron Microscope (SEM). The purpose of this research was to study the role of this agent on this material's durability due to the chemical incompatibility between calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and the fiber reinforcement from the mahogany (*Swietenia Macrophylla*), from composites of three different ages and two different fiber volumetric fraction as well. The tests were made in three different zones: matrix, reinforcement and transition zone, using a SEM, whereas the chemical composition was scanned out with an Energy Disperse X-Ray Spectrometer (EDS); through the first equipment the contrast between the different phases was observed; with the second one, the chemical composition of the regions of interest was analyzed. The results showed usefulness of the agent in improving the material durability, as well as the benefits of the use of SEM to visualize the microstructural behavior.

Keywords: Scanning electron microscope, mineralizer agent, organic fibers

1. Introducción

La durabilidad es uno de los indicadores más importantes en el desarrollo de nuevos materiales para la edificación; su comportamiento a través del tiempo, permite ser uno de los factores determinantes en la viabilidad del producto. Trabajos anteriores sobre el comportamiento de fibras de origen orgánico en matriz

de cemento Portland, desarrollados en las distintas latitudes, han mostrado resultados tanto favorables como desfavorables, las causas han sido diferentes y van desde el acomodo y tamaño de las fibras, hasta el sistema de tratamiento para la obtención de un compuesto durable; las experiencias comentadas a continuación muestran la gama de posibilidades para el aprovechamiento de materiales orgánicos en compuestos polifásicos.

¹ Autor de correspondencia / Corresponding autor:
Departamento de Ingeniería, Universidad de Quintana Roo
Boulevard Bahía s/n Esq. I. Comonfort, Col. del Bosque, Chetumal,
Q. Roo, México, CP 77010, E-mail: bojor@uqroo.mx



Investigadores como Agopyan (1991) y Savastano (2000) recomiendan que para el estudio de la durabilidad de compuestos de origen orgánico, es conveniente tomar en consideración dos factores determinantes: el ataque alcalino a las fibras y la incompatibilidad física entre fibras y matrices; para inhibir la acción del primero, Savastano recomienda varias acciones, entre ellas la carbonatación acelerada de la matriz y la utilización de agentes bloqueadores a la descomposición de las fibras como silicatos y sulfatos de sodio y magnesio; por su parte Gram (1988), uno de los pioneros en este campo, en sus estudios sobre durabilidad de fibras orgánicas, concluyó que la primera causa de la pérdida de sus propiedades, era debido a la descomposición química de la lignina y de la hemicelulosa presentes en la matriz intercelular debido a la acción del agua bastante alcalina de la matriz. Akers y Studinka (1989) al estudiar el efecto del grado de polimerización de la celulosa y su influencia en la resistencia de las fibras y de los compuestos en donde participa, encontraron que fibras sometidas a ataques alcalinos a altas temperaturas tuvieron un decrecimiento considerable en el grado de polimerización contrastando con una tendencia de aumento en las resistencias a flexión y a la tensión y en el módulo de elasticidad conforme el tiempo, los autores encontraron que este efecto puede estar influenciado por otros factores como la carbonatación de la matriz, que para el caso de compuestos reforzados con fibras puede ser benéfico, dependiendo del tipo de cemento.

MacVicar (1999), sugiere por su parte, que la durabilidad de los compuestos se relaciona directamente con el tipo de fibras y de matriz, con la porosidad del sistema y con las condiciones ambientales donde trabajará el elemento. Otros autores como Oliveira(1992) consiguieron mejoras en los compuestos a base de fibras de malva, después de haber lavado previamente las fibras con detergente común.

Coutts y Kightly (1984) en estudios a base de análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) practicados a compuestos de cemento y fibras de pulpa de madera, encontraron que el hinchamiento de las fibras producto de la elevada absorción de agua, reducía la adherencia a la matriz, por lo que para contrarrestar esta acción recomendaron la aplicación de presión, en estado fresco, con el objeto de que el agua contenida en los poros de la fibra, regresara a la matriz con lo que se obtendría una interfase más densa.

Torelli (1982) estudió el ataque biológico a las fibras debido a la presencia de hongos, lo que puede

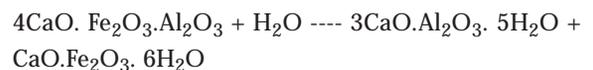
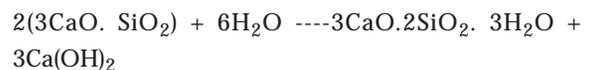
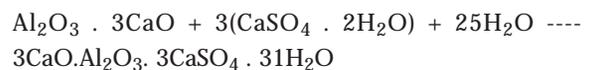
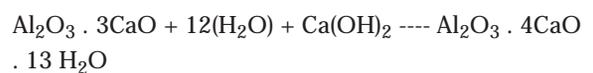
traducirse que en compuestos con matrices de cemento teóricamente no es preocupante, debido a que las matrices de cemento Pórtland presentan un pH alcalino que inhibe su acción.

La mayoría de estas investigaciones coinciden en cuanto a las causas que originan la pérdida de durabilidad en compuestos de origen orgánico y, en la necesidad de seguir investigando con el propósito de encontrar soluciones para contrarrestarla; se coincide también, en que es la zona de transición entre la matriz y el refuerzo la que define el desempeño mecánico del compuesto debido a su porosidad y riqueza en hidróxido de calcio.

El estudio de la durabilidad bajo el esquema de la incompatibilidad química en un compuesto a base de refuerzo de fibras procedentes de la caoba (*Swietenia Macrophylla*) y matriz de cemento Pórtland Tipo I es el objetivo planteado en este documento, cuyos resultados servirán para definir el diseño de elementos constructivos dirigidos a la edificación de vivienda.

2. Metodología de análisis

Para este estudio, se partió del análisis de los mecanismos de hidratación de los compuestos del cemento que proporcionaron las bases para la exploración del comportamiento de la interfase cemento-agregado. Las reacciones de hidratación fundamentales de los compuestos del cemento se muestran a continuación:



Los silicatos de calcio que constituyen alrededor del 73 % por peso del cemento Pórtland son los causantes de las resistencias inicial (C_3S) y final (C_2S); al reaccionar con el agua dan origen al gel de tobermorita (principal



compuesto aglomerante de la pasta) y liberan hidróxido de calcio (portlandita). Farran (1956), uno de los pioneros en los estudios sobre interfases de materiales compuestos con matriz de cemento, observó que los cristales de hidróxido de calcio crecen principalmente en la interfase cemento-agregado, llamada también zona de transición, en donde debido a la gran porosidad se produce una importante concentración de portlandita y acumulación de agua lo que propicia una elevada alcalinidad que provoca una sensible aceleración en la velocidad de degradación. Otro aspecto importante también, es que las fibras orgánicas no constituyen un obstáculo para el crecimiento de los cristales de portlandita por lo que durante el proceso, éstos tienden a pulverizarlas y dejar sin efecto las propiedades que pudieran aportar en la durabilidad del compuesto (Lau, 2002); para contrarrestar esta degradación, el uso del silicato de sodio (Na_2SiO_4) como agente bloqueador, como lo recomienda Savastano (2000), representa una de las soluciones como se aprecia en la siguiente expresión:



El silicato de calcio forma una película alrededor de la fibra que provoca su mineralización o petrificación, como se demuestra en este trabajo, en donde se utilizó, 2% en peso, en mezclas que fueron analizadas a través de microscopía electrónica

Con la microscopía electrónica de barrido, se observó el comportamiento de la fibra, recubierta con el silicato de sodio, en compuestos de tres diferentes edades y, se observó además, la zona de transición entre el refuerzo y la matriz, así como también la zona ocupada por la matriz de cada uno de los especímenes. Los ensayos se realizaron empleando un microscopio electrónico de barrido (MEB) Mca. Philips Modelo XL 20 (1995) como el que se muestra en la Figura 1, y la composición química se hizo a través de un analizador de Rayos "X" (EDS) Marca Oxford, Modelo Link Pentafet; el primer equipo permitió observar el contraste entre las diversas fases del compuesto por la diferencia entre los números atómicos, lo que significa que entre más denso es el material, la imagen es más clara, el segundo analiza la composición química de la zona de interés. Los cuerpos de prueba fueron impregnados con vapor de oro para lograr las interacciones elásticas e inelásticas producidas por la incidencia de electrones sobre las muestras.



Figura 1. Microscopio electrónico de barrido

Los análisis fueron dirigidos a la zona de transición - por sus características diferentes al resto de la matriz y en donde la porosidad y la presencia de portlandita definen el comportamiento del producto-, a la zona ocupada por el refuerzo, para analizar la acción del silicato de sodio en el proceso de petrificación de la fibra y, a la zona de la matriz para observar posibles agrietamientos.

Se trabajó sobre dos tipos de compuestos: V3 y V6, caracterizados por poseer la misma relación agua/fibra, equivalente a 0.5, pero con fracción volumétrica, con respecto a la fibra, de 2% y 1% respectivamente, mismos que estuvieron expuestos a la intemperie durante diferentes períodos de tiempo; del primero se seleccionó una muestra de tres años de edad; y del segundo, las muestras seleccionadas fueron de uno, dos y tres años de edad; el objetivo fue conocer el comportamiento del compuesto a través del tiempo y el comportamiento de dos compuestos con edades semejantes pero con diferente fracción volumétrica de fibra.

3. Resultados y análisis

3.1 Muestra V6 de 1 año de exposición

La Tabla 1 muestra la composición química, obtenida por espectroscopia de Rayos X (EDS) para cada una de las regiones de interés en muestras tipo V6, expuestas a condiciones naturales en exteriores durante 12 meses. Las condiciones naturales estuvieron marcadas por temperaturas promedio de 27°C, Humedad Relativa de 79% y precipitación media de 1500 mm.

Tabla 1. Análisis químico puntual de rayos X por energía dispersa (EDS) en muestra tipo V6 de 12 meses de exposición en condiciones naturales

ELEMENTOS	FIBRA	ZONA DE TRANSICION	MATRIZ
C	41.14	27.49	20.15
O	45.55	52.39	48.88
Na	0.83	0.69	0.64
Si	0.41	3.53	3.58
S			
K	0.23	0.31	0.49
Ca	11.53	15.80	23.86
Al	0.33	1.46	0.77
Mg		0.37	
Fe	0.38	0.92	0.54

La Figura 2, es una imagen de esta muestra, en donde se aprecia la zona de transición (1) de color claro en el perímetro de la fibra, que de acuerdo a la Tabla 1, registra un porcentaje de carbono cercano a la media entre lo que registra la fibra y la matriz, debido a que el área analizada comprende una combinación de las dos zonas; la fibra identificada por el círculo (2) permanece en muy buenas condiciones después de este tiempo, producto de la capa de silicato de sodio que la envuelve; en la zona (3) correspondiente a la matriz se aprecian algunos cristales de portlandita señalados por las flechas, inmersos en una superficie densa, sin fisuras, que reflejan un material en muy buenas condiciones. La alta relación Ca/Si en todas las zonas, significa que la “superficie verdadera” de la muestra, está constituida por varias capas atómicas que dependen de la energía del haz de electrones, de la densidad y de la inclinación de la muestra, como se explica en la Figura 3; de la misma forma, el bajo porcentaje de Si de la zona de la fibra se debe a la interrelación con las capas inmediatas de matriz y zona de transición; sin embargo, los porcentajes de carbono y oxígeno de la zona de la fibra indican, como se corrobora en la foto, la presencia de una fibra viva.

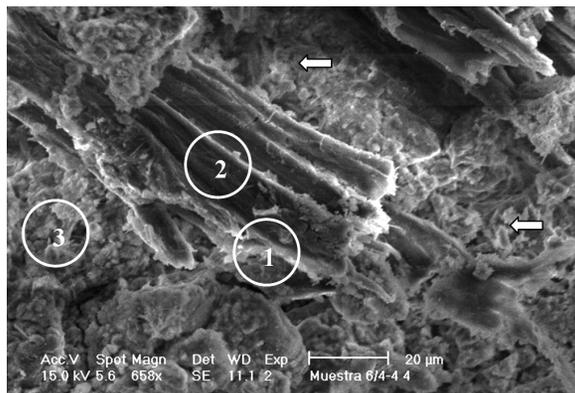
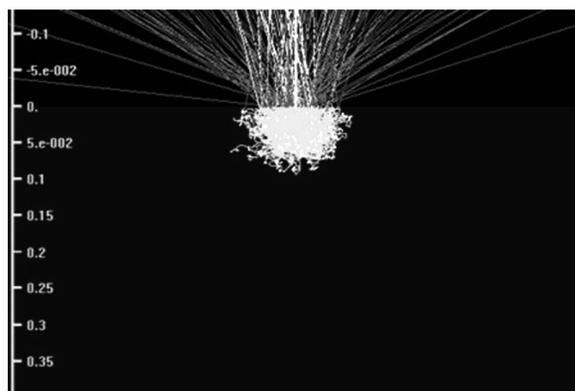
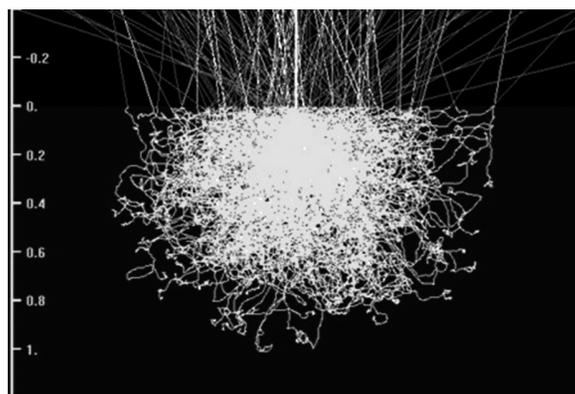


Figura 2. Muestra tipo V6 de 12 meses de exposición



a) Vo = 5KeV



b) Vo = 25 KeV

Figura 3. Energía del haz de electrones primarios, en donde la energía del haz de electrones incidentes o primarios, define la “profundidad de campo” del análisis químico

3.2 Muestra V6 de 2 años de exposición

La Tabla 2 corresponde a la composición química, para cada una de las zonas de interés, en muestras V6 expuestas a condiciones naturales durante 24 meses.

Tabla 2. Análisis químico puntual de rayos X por energía dispersa (EDS) en muestra V6 de 24 meses de exposición en condiciones naturales

ELEMENTOS	FIBRA	ZONA DE TRANSICION	MATRIZ
C	44.51	18.67	14.13
O	45.32	52.85	49.72
Na	0.47	0.25	0.31
Si	0.98	3.68	3.99
S			
K	0.24	0.41	0.73
Ca	6.82	19.99	28.70
Al	0.16	0.69	0.93
Mg		0.20	0.23
Fe		0.75	0.46

En la Figura 4 se aprecian las mismas zonas de micrografía de la figura 2, con una mayor presencia de la matriz (3) con gran incidencia de cristales de portlandita, indicados por las flechas, alrededor de una fibra (2) en buen estado como lo define la presencia de carbono del análisis químico de la Tabla 2; la zona de transición (1) es densa, se aprecia una mayor presencia de silicio, producto de la influencia del silicato de calcio que cubre la fibra.

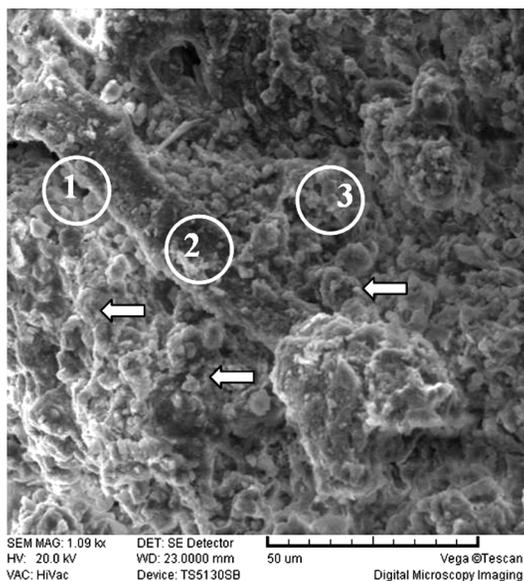


Figura 4. Muestra del vértice 6 de 24 meses de exposición

3.3 Muestra V6 de 3 años de exposición

La tabla 3 está referida al análisis químico puntual de rayos X por energía dispersa de una muestra V6 expuesta a condiciones naturales durante 36 meses.

Tabla 3. Análisis químico puntual de rayos X por energía dispersa (EDS) en muestra V6 de 36 meses de exposición en condiciones naturales

ELEMENTOS	FIBRA	ZONA DE TRANSICION	MATRIZ
C	41.72	12.36	13.11
O	47.15	50.24	51.23
Na	0.40	0.45	0.43
Si	1.04	4.09	6.95
S			
K	0.13	0.25	0.37
Ca	8.74	25.79	25.08
Al	0.28	0.72	0.84
Mg		0.35	0.35
Fe		0.75	0.91

La foto de la Figura 5, expone en primer plano una sección de la fibra (2) en excelentes condiciones, inmersa en una matriz densa (3); la fibra después de 36 meses muestra una estructura sólida, con buen amarre

en la zona de transición (1). Los elementos encontrados en la fibra muestran la presencia de un porcentaje elevado de carbono y un contenido de silicio más elevado que en las muestras de edades tempranas; la relación Ca/Si (3.61) de la matriz indica ausencia de alta concentración de cal libre cerca de la fibra.

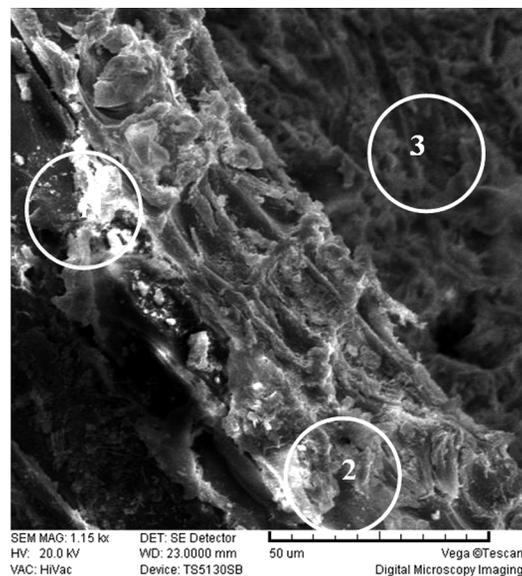


Figura 5. Muestra V6 de 36 meses de exposición

3.4 Muestra V3 de 3 años de exposición

En esta muestra la única variación con respecto a la inmediata anterior es la fracción volumétrica de la fibra, aspecto que pudiera incidir en el comportamiento del compuesto; sin embargo, la Figura 6 muestra una fibra (2) con buen amarre en la zona de transición (1), misma que se aprecia densa y heterogénea como las anteriores. De la misma forma, la matriz presenta una relación Ca/Si de 4.9 lo que indica en esta también, ausencia de alta concentración de cal libre cerca de la fibra.

Tabla 4. Análisis químico puntual de rayos X por energía dispersa (EDS) en muestra V3 de 36 meses de exposición a condiciones naturales

ELEMENTOS	FIBRA	ZONA DE TRANSICION	MATRIZ
C	48.13	22.43	8.74
O	43.38	47.41	32.43
Na	0.24	0.29	0.36
Si	1.08	3.85	7.38
S			
K	0.16	0.14	0.24
Ca	5.79	20.10	36.24
Al	0.13	0.50	0.78
Mg	0.03	0.07	0.24
Fe		0.56	1.58

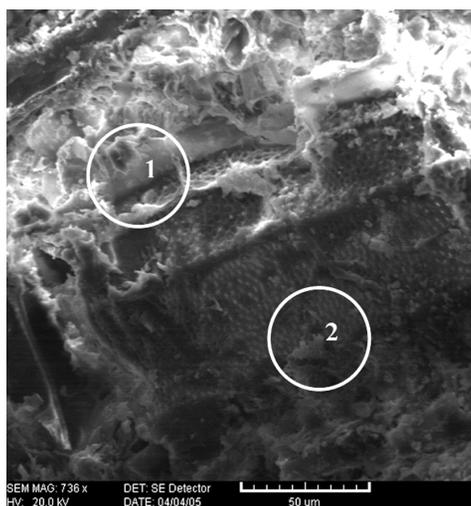


Figura 6. Muestra V3 de 36 meses de exposición

4. Conclusiones

El uso de silicato de sodio, como solución para la mineralización de fibras orgánicas, queda demostrado a través de los resultados mostrados en el apartado anterior.

La utilización de la microscopía electrónica para el estudio de durabilidad de compuestos de origen orgánico es una herramienta necesaria que ayuda a visualizar la interacción entre las tres zonas que componen el conjunto, como se aprecia en la Tabla 5, donde se muestra un comparativo entre los elementos químicos, en cada una de ellas, de los dos tipos de muestras expuestas a condiciones naturales durante 36 meses. En ella se puede observar que el contenido de carbono de la fibra es proporcional a la fracción volumétrica, sucediendo lo mismo con el Si y el Ca; en ambas muestras, la fibra está petrificada y fuertemente adherida a la matriz. La relación Ca/Si de 3.60 de la V6 y de 4.9 de la V3, muestran una matriz sana; los contenidos de Mg y Fe tanto en la zona de transición como en la matriz, indican la posible existencia de brucita $Mg(OH)_2$.

Tabla 5. Comparativo de contenidos de elementos en cada una de las zonas entre dos compuestos de 36 meses de exposición con diferente fracción volumétrica

ELEMENTOS	FIBRA		ZONA DE TRANSICION		MATRIZ	
	V6	V3	V6	V3	V6	V3
C	41.72	48.13	12.36	22.43	13.11	8.74
O	47.15	43.38	50.24	47.41	51.23	32.43
Na	0.40	0.24	0.45	0.29	0.43	0.36
Si	1.04	1.08	4.09	3.85	6.95	7.38
S						
K	0.13	0.16	0.25	0.14	0.37	0.24
Ca	8.74	5.79	25.79	20.10	25.08	36.24
Al	0.28	0.13	0.72	0.50	0.84	0.78
Mg		0.03	0.35	0.07	0.35	0.24
Fe			0.75	0.56	0.91	1.58

Las Figuras 7, 8 y 9, corresponden a una muestra de la serie de espectros de rayos X por energía dispersa (EDS) de la fibra, de la zona de transición y de la matriz respectivamente de los compuestos V6 de 36 meses de exposición; en todas ellas se aprecia la magnitud de los elementos que las componen.

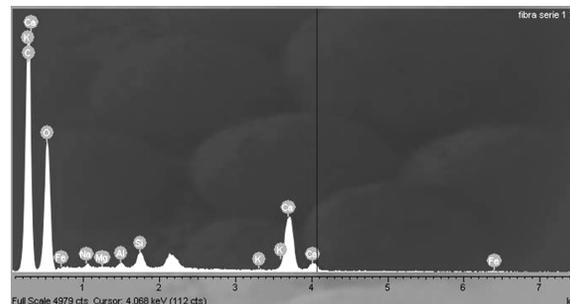


Figura 7. Espectro de rayos X (EDS) de la fibra de compuestos de 36 meses de exposición

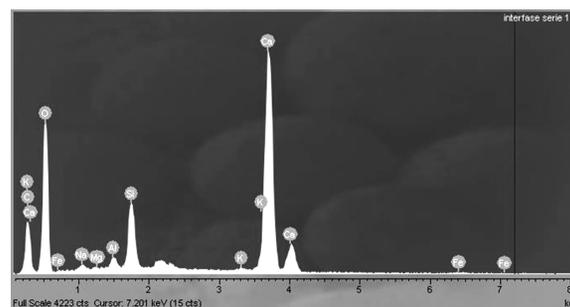


Figura 8. Espectro de rayos X (EDS) de la zona de transición de compuestos de 36 meses de exposición

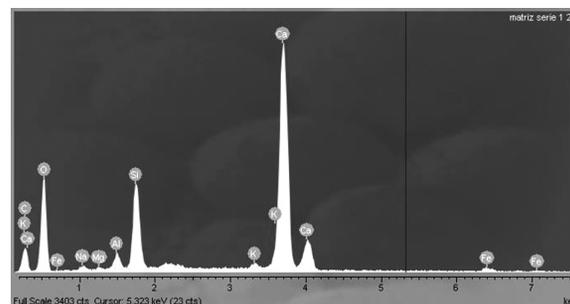


Figura 9. Espectro de rayos X (EDS) de la región de la matriz de compuestos de 36 meses de exposición

Los resultados expresados en las Tablas 1 a 5, coinciden con las recomendaciones de Agopyan (1991) y Savastano (2000) en cuanto a la utilización de agentes bloqueadores a la descomposición de las fibras y, con Coutts y Kightly (1984) en cuanto a la aplicación de presión, en estado fresco; sin embargo, aunque el tiempo de aplicación y la presión misma, aspectos no tratados

en este artículo, fueron diferentes a los recomendados por estos autores, dejan en claro que estas tres variables son el punto de partida para la obtención de un compuesto durable. Volúmenes mayores del agente bloqueador fueron utilizados en las mezclas V6 y los resultados obtenidos a través de una de las pruebas aceleradas de laboratorio: coeficiente de ablandamiento, no reflejó diferencia con los volúmenes aquí expresados.

La Figura 10 muestra la relación Ca/Si de las tres diferentes zonas de los cuatro compuestos seleccionados; en todos ellos, esta relación en la zona de la matriz presenta valores bajos, principalmente en los compuestos de 36 meses de exposición en donde el promedio llega a 4.26, lo que indica ausencia de alta concentración de cal libre cerca de la fibra; lo mismo sucede con la zona de transición, en donde a pesar de que los valores de esta relación son superiores con respecto a los de la anterior, sólo alcanzan un valor promedio de 5.76 en los compuestos expuestos durante este mismo tiempo; sin embargo, la alta relación Ca/Si que se aprecia en la zona de la fibra de los compuestos V6 de 12 meses de exposición, puede deberse, entre otras cosas, a que el haz de electrones no alcanza a penetrar las distintas capas atómicas que constituyen la superficie verdadera de la muestra.

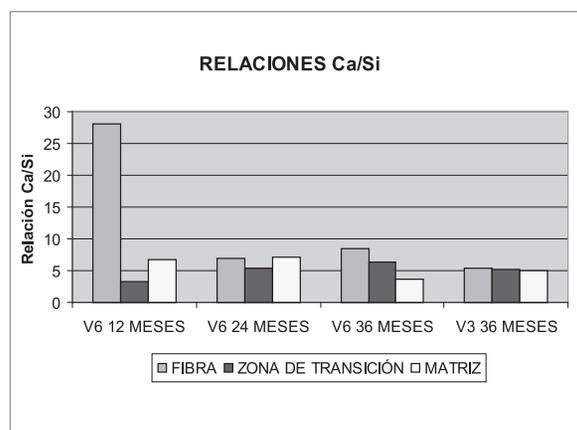


Figura 10. Relaciones Ca/Si de cada una de las zonas de 4 diferentes compuestos

5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comisión Nacional de Fomento a la Vivienda (CONAFOVI) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) ambos organismos del gobierno mexicano que apoyaron la

realización del proyecto de investigación "Análisis de los comportamientos Físicos y de Durabilidad de Muros Construidos con Fibras Leñosas de la Región", trabajo que aportó los elementos para la realización de este artículo; también agradecen al Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría de la Cd. de La Habana, Cuba, por las facilidades brindadas para los estudios de microscopía electrónica.

6. Bibliografía

- Agopyan V. (1991), *Materiais Reforçados com Fibras para a Construção Civil nos Países em Desenvolvimento: o uso de Fibras Vegetais*. Tese (Livre-Docência) Escola Politécnica. Universidade de São Paulo.
- Akers S., y Studinka (1989), *Ageing behaviour of Cellulose Fibre Cement Composites in Natural Weathering and Accelerated Tests*. The International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete, Vol. 11, No, 2 pp 93-97.
- Caldas A. (2002), *Estudo da Durabilidade de Compósitos Reforçados com Fibras de Celulosa*. Tese (Mestre em Engenharia Civil) Escola Politécnica. Universidade de São Paulo.
- Coutis R., Kightly P. (1984), *Bonding in Wood Fibre-Cement Composites*. Journal of Materials Science. Vol. 9, No.10, pp. 355- 59.
- Farran J. (1956), *Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés des ciments et le matériaux enrobés*. Revue des Matériaux de Construction. No. 490/491/492, pp. 155-72.
- Gram H.E. (1988), *Durability of Natural Fibres in Concrete*. In: SWAMY, R.N. Ed. *Natural Fibre Reinforced Cement and Concrete*. Glasgow, Blackie. pp 143-72.
- John V.M., Agopyan V., y Prado T. (1997), *Durabilidade de Compósitos de Cimento e Fibras Vegetais*. In: Workshop: *Durabilidade das Construções*, pp. 19-29. São Leopoldo/RS
- Lau KT, Poom CK, Yam LH, y Zhou LM. (2002), *Bonding Behavior at a NiTi/epoxy interface: SEM Observation and Theoretical Study*. Mater Sei Forum.
- Lau KT, Chan WL, Shi SQ, Zhou LM. (2002), *Interfacial Bonding Behaviour of Embedded SMA Wire in Smart Composites*. Micro-scale Observation. Mater Des
- Mac Vicar R., Matuana L., Balatineez J.J. (1999), *Aging Mechanisms in Cellulose Fiber Reinforced Cement Composites*. Cement and Concrete Composites, Vol. 21 pp 189-96.

- Oliveira M., Agopyan V. (1992), Effect of Simple Treatments of Malva Fibres for the Reinforcement of Portland Cement Mortar. In: International Symposium on Fibre Reinforced Cement and Concrete. Proceedings.
- Savastano H. (2000), Materiais à base de Cimento Reforçados com Fibras Vegetais: Reciclagem de Resíduos para a Construção de Baixo Custo. Tese (Livre-Docência).
- Torelli N. (1982), Estudio promocional de 43 Especies Forestales Tropicales Mexicanas. Programa de Cooperación Científica y Técnica México-Yugoslavia. Secretaría de Recursos Hidráulicos. México

