

23

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

METODOS PARA LA DETERMINACION DE LA SUPERFICIE
ESPECIFICA DE LA SILICAGEL.

TESIS QUE PARA OPTAR AL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA

MARCOS LEON GOLDIS ORTEGA.

1980

M-1925



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

J U R A D O :

Presidente: Guillermo Jesus Alcayde Lacorte

Vocal : Abelardo García León

Secretario: Domingo Alarcón Díaz

1er Suplente: Carlos López Sánchez

2do Suplente: Judith Cardoso Martínez

Sustentante: MARCOS LEON GOLDIS ORTEGA

Asesor de Tema: M. en C. Domingo Alarcón

C O N T E N I D O

	Páginas.
1.- Introducción.....	4
2.- Parte Teórica.....	5-17
3.- Métodos para la Determinación de la Su- perficie específica de la Silicagel.....	18-38
4.- El Método de Titulación con Hidróxido - Sodio.....	37-43
5.- Agradecimiento.....	44

Introducción.

Este Trabajo se desarrolló en el Centro de Investigación de Materiales de la U.N.A.M. como parte del Proyecto Silicagel (2) y se tenía la necesidad de encontrar un método preciso y rápido de determinación para el control de los parámetros en la obtención de esta.

Se realizó una investigación bibliográfica (1) y como conclusión se optó por usar el método Sears (3) por ser el más simple, de menor costo y de mayor rapidez.

Bibliografía:

- (1) Goldis Ortega M. Soc. Química de México 23,2-
Julio-Agosto 1779
- (2) Goldis Glaser F. Comezdaza O. Goldis Ortega -
M.
XIV Congreso Mexicano de Química, Monterrey, N.L. Oct. -
1979
- (3) Sears W.G. Analytic Chemistry 28, 1981-
83 (1956).

2.- PARTE TEORICA.

La Química de Superficie de Silicatos es de importancia práctica en la tecnología de catalizadores petroquímicos, en cerámica y en adsorbentes. También interviene en la producción y en el empleo de agentes de mezcla y aglomeración en sistemas orgánicos, incluyendo pinturas, tintas, elastómeros y aceites y grasas lubricantes. Ultimamente se ha conseguido un mejor conocimiento de la naturaleza de las superficies silíceas y se han desarrollado nuevos productos, basados en la modificación química de estas superficies.

Haber (1) opinaba que un átomo en la superficie de un sólido está parcialmente saturado (sólo en la cara interior) y por lo tanto posee unas valencias residuales en la cara exterior. Langmuir amplió esta idea de las valencias residuales como responsables de la adsorción de átomos extraños en esta superficie y formuló la siguiente ecuación de equilibrio basándose en la validez de la ley de masas:

$$\frac{p}{x/m} = \frac{1}{ab} + \frac{p}{b}$$

donde p es la presión de vapor del adsorbato, x/m es la cantidad de adsorbato por gramo absorbente, a es una constante y b es proporcional al máximo del número de molé-

cúlas absorvidas que pueden acomodarse por unidad de área de superficie (2). Esto supone que cuando la superficie está cubierta por una capa de moléculas absorvidas ya no absorbe una segunda capa.

Cuando existe una interacción química fuerte entre la molécula absorbida y los átomos de superficie de la sílice, se forma una capa monomolecular completa, aunque el adsorbato exista en baja concentración en el líquido o en la fase gaseosa adyacente a la superficie.

La absorción de una segunda capa de moléculas puede ocurrir únicamente por la interacción de fuerzas secundarias más débiles que actúen desde la superficie a través de la primera capa absorbida.

En estos casos la formación de la primera capa se designa "absorción química" y obedece a la isoterma de absorción de Langmuir antes expresada. La formación de la segunda capa, cuando se representa, se llama "absorción física".

Cuando existe solamente una interacción débil entre los átomos de las superficies y moléculas de adsorbato en la primera capa, puede formarse una segunda capa antes de que se complete la primera. Esta última absorción se designa como "adsorción física".

La formación de una capa monomolecular en una superficie, sea por absorción química o física, revela la naturaleza química y física de tal superficie.

La Superficie Silanol de la Sílica Amorfa

De acuerdo a los estudios sobre la hidratación y deshidratación de la sílica, parece muy probable que la superficie de la sílica se cubra con una capa monomolecular de grupos hidroxilo, generalmente designada como "agua ligada". Cuando la sílica se calienta a 500 y 600°C esta capa se elimina parcialmente, sin que la sílica sinterice; parte de la superficie se queda en condición de óxido deshidratado que ya no absorberá físicamente agua o rojo de metilo (como lo hace la superficie de hidroxilo). Esta superficie puede rehidratarse lentamente cuando se expone al agua. La deshidratación puede representarse como:



Carman (3) señaló que en la superficie de una masa de SiO₂ amorfo, los átomos de silicio tratan de mantener una coordinación tetraédrica con el oxígeno y por lo tanto tienden a reaccionar con el agua para formar grupos SiOH.

Ruff y Hirsch (4) postularon la formación de una capa superficial hidratada conteniendo grupos polares cuando el cuarzo se coloca en agua. Briggs (7) reporta que el cuarzo puede condensar agua en la superficie, parte de la cual no se puede eliminar con P_2O_5 .

La existencia de agua ligada bajo la forma de iones hidroxilo en la superficie de una sílica gel, similar al tipo usado como catalizador fue demostrada por Shapiro y Weiss (8) quienes usaron la hidrólisis del diborano para medir el número de grupos hidroxilo por unidad de superficie y también determinaron el contenido total de agua de la gel por análisis térmico.

Después, Milligan y Hachford (9) demostraron que las temperaturas de hasta $500^\circ C$ no afectan la superficie específica ni los diámetros de los poros ni el contenido total de agua, expresado en grupos hidroxilo que reaccionan con diborano. Esta cantidad se puede expresar en la unidad: "grupos hidroxilo por milimicra cuadrada".

La deshidratación de los geles de sílica de este tipo fue estudiada por Dzisko, Vishnevskaya y Chesalova (11). Las conclusiones de estos investigadores son las siguientes:

(1) El agua absorbida físicamente se elimina al secar a 115°C hasta peso constante.

(2) El agua presente sobre la sílica gel a 115°C se presenta como una capa de grupos hidroxilo localizada en la superficie de la sílica. Esta "agua ligada" es proporcional al área superficial de la sílice.

(3) El agua liberada entre 115°C y 600°C proviene de la deshidratación de los grupos hidroxilo superficiales, sin merma apreciable en el área de la superficie de la sílica.

(4) Por encima de 600°C se inicia la sinterización con pérdida de superficie de la sílica, acompañada de la pérdida de agua. No obstante, el número de los grupos hidroxilo restantes queda constante.

El hecho de que la superficie de la sílica se pueda deshidratar parcialmente a temperatura elevada, sin gran pérdida de superficie, obliga a examinar de nuevo los datos de otros autores quienes no tomaron en cuenta dicha posibilidad.

Dzisko y colaboradores (11) supusieron que cada grupo hidroxilo ocupa una superficie de 15 \AA^2 cuadrados.

De aquí resulta en unidades de grupos hidroxilo/milimicra cuadrada:

$$\frac{2W.(6 \times 10^{23})}{18(100A) \cdot 10^{18}} = \frac{660}{A} \cdot W$$

W es en por ciento el peso del agua ligada (supuesta como OH). A es el área específica de la sílica (m^2/g). El grado de cobertura de la capa OH en la superficie se expresa como fracción del total de lugares ocupados por grupos OH. En el cálculo se supone que existen 8 lugares hidroxilo potenciales por milimicra cuadrada.

En su estudio sobre catalizadores, Hinden y Mills (12) confirmaron la pérdida de grupos hidroxilo de la superficie de sílica gel a $450^\circ C$.

Efecto de Deshidratación de la Superficie Sobre la Adsorción de Moléculas Polares

Los datos experimentales de Shapiro y Kolthoff (14) adquieren más significado por el hecho demostrado por Dzisko y colaboradores de que la superficie de la sílica se puede deshidratar sin gran pérdida de área. Estos autores, encontraron que la sílica gel pierde algo de su capacidad para absorber al rojo de metilo de una solución en benceno-

cuando el gel se deshidrata aún a temperaturas que se sabe que no se debe a la sinterización. Existe por lo tanto una correlación entre la cantidad de rojo de metilo absorbido y la cantidad residual del agua ligada (como grupos OH superficiales) en el gel. Pero como la superficie efectiva de la sílica no merma marcadamente por debajo de 600°C, resulta que el rojo de metilo se absorbe sobre los grupos SiOH en la superficie y no sobre las áreas Si - O - Si deshidratadas.

Obtención de Sílica Gel

El método más generalizado para la obtención de sílica gel se basa en la mezcla de soluciones concentradas de silicato sódico con algún ácido mineral, p. ej. clorhídrico. El producto inmediato de la reacción es un sólido emulsinado de ácido silícico hidratado, dispersado en la solución de la sal neutra. Con suficiente concentración el sólido se convierte en gel de alta resistencia y rigidez. Después de la gelación completa, el cloruro de sodio producido se puede eliminar por lavado, dejando una masa de baja densidad y alto contenido de agua. Esta agua se puede eliminar por secado, dejando un gel altamente poroso.

Al lado de este método generalizado existen otros procesos:

(1) Combustión de SiCl_4 con aire.

Se obtiene una sílica gel de elevada superficie activa.

(2) Ciertos procesos electroquímicos que transforman directamente al silicato sódico en ácido silícico coloidal.

En cuanto al método principal que parte del silicato sódico y un ácido mineral hay diferentes alternativas de elaboración:

(a) Se realiza la reacción y el coloide resultante se libera de la sal disuelta por diálisis en agua durante varios días o semanas. El ácido silícico resultante se seca a 110°C durante varias horas.

(b) Otra variante la constituye la misma reacción de (a) y la misma diálisis, pero secando por liofilización a baja temperatura utilizando nitrógeno líquido. Se obtiene un xerogel con superficie de alrededor de $500 \text{ m}^2/\text{g}$ como del proceso de combustión de SiCl_4 con aire. En la práctica no se emplea este método.

(c) Se puede utilizar la misma reacción de (a) y una diálisis doble. La primera diálisis para eliminar la sal y la segunda para sustituir agua por metanol. El alcoholato resultante se quema al aire, resultando un producto similar al proceso (1) del SiCl_4 .

(3) Procesos Aerogel.

El ácido silícico se obtiene como se ha descrito y se somete a la diálisis doble. En la segunda diálisis se sustituye agua por metanol y este metanol se elimina por encima del punto crítico, en autoclave de alta presión y a elevada temperatura. El proceso se emplea para obtener una sílica gel de alta resistencia para carga de torres de contacto.

B I B L I O G R A F I A

1. Iler Ralph. The Colloid Chemistry of Silica and Silicates. Cornell University Press (1955)
2. Hubbard, S.S. Gel of Silica. Eyclopedia of Chemical Technology. Ist Edition, Vol. 12, p. 345
3. Davis, H. and Hay, K. Silica Gels from Various Acids.- Journal of the American Chemical Society. 61, 1021 (1959)
4. Alexander, G. The Preparation of Monosilicic Acid. - Journal of the American Chemical Society. June 20, 1953
5. Taylor, R. Water Adsorption Measurements on Silicagel. Ind. Eng. Chem. 37,649 (1945)
6. Hubbard, St. Equilibrium Data for Silica Gel and Water Vapour. Eng. Chem. 46, 345 (1954)
7. Bartell, F. Activated Silicagel. Journal of Phys. -

- Chemistry. 34, 475 (1932)
8. Foster, A. Discontinuities in the Sorption Process. Transactions Faraday Soc. 32, 1559 (1934)
 9. Nicolaon, G. Contribution a l'Etude des Aerogels de Silice. Thesis, Université de Lyon (1968)
 10. Kistler, S. Coherent Expanded Aerogels. Journal of Phys. Chem. 36, 52 (1932)
 11. White, J. Manufacture of Silica Aerogel. Trans. Amer. Inst. Chem. Eng., 38, 435 (1942)
 12. Warren, K.L. Industrial Chemistry of Colloidal and Amorphous Materials. McMillan (1949)
 13. F. Haber, Z. Electrochemistry. 20, 521 (1914)
 14. Weiser, H. B. Colloid Chemistry. 2nd Edition, New York, John Wiley & Sons (1950)
 15. McBain, J.W. Colloid Symposium Monograph. Baltimore, Williams & Wilkins, 4, 1 (1956)
 16. Brunauer, S. The Adsorption of Gases and Vapors.

- Princeton, N.J., Princeton University Press, 1, 365
(1945)
17. Carman, P. C. *Trans Faraday Soc.* 36, 964-973 (1940)
 18. Ruff, O. and Hirsch, B.Z. *Anorg. U. Allgem. Chem.* 173, 14-26 (1928)
 19. Briggs, L.F. *J. Phys. Chem.* 9, 617-640 (1905)
 20. Shapiro, I. and Weiss, H.G. *J. Phys. Chem.* 57, 219-221 (1953)
 21. Milligan, W.O. and Hachford, H.H. *J. Phys. & Colloid Chem.* 51, 333 (1947)
 22. Bastick, J. *Bull. Soc. Chim. France*, 20, 437-440 (1953)
 23. Dzisko, V.A., Vishnevskaya, A.A., and Chesalova, V.S.-
ZhurjFiz. *Khim.* 24, 1416-1419 (1950)
 24. Mills, G.A. and Hinden, S.G. *J. Am. Chem. Soc.* 72, 5549 (1950)
 25. Kautsky, H. and Michel, R. *Z. Naturforsch.* 7b, 414 (1952)

26. Shapiro, I. and Kolthoff, I.M. J. Am. Chem. Soc. -
72, 776 (1950)
27. Sears, G.W. Jr. Determination of Specific Surface -
Area of Colloid Silica by Titration with Sodium Hydro-
xide Analytic Chem. Vol. 28, 12, 1981 (1956)

3.- METODOS PARA LA DETERMINACION DE
LA SUPERFICIE EFECTIVA DE LA SI-
LICAGEL

Esta investigación agrupa diferentes métodos para la determinación del área específica de la silicagel, con el fin de que el laboratorio de investigación y control, pueda seleccionar el método que mejor se adapte a sus necesidades.

Estos métodos se han esquematizado en la siguiente tabla, posteriormente se describe cada uno y finalmente se hace un análisis crítico de algunos de los métodos.

METODO	EQUIPO NECESARIO
<u>ADSORPCION DE VAPORES</u>	
a- <u>Método de peso directo</u>	
1. Nitrógeno, argón kriptón, xenón, n-Butano, tetracloruro de carbono, benceno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, propano, metano, oxígeno, SO_2	Balanza MacBain-Bakr
2. Vapor de agua	Balanza Barret-Bimie-Cohen
b- <u>Método dinámico</u>	
1. Nitrógeno-helio	Medidor de la conductividad térmica de un gas
2. Nitrógeno-hidrógeno	
c- <u>Método volumétrico</u>	
1. Adsorción de aire	Aparato de Deryagin
d- <u>Cromatografía fase gaseosa</u>	
1. Benceno, heptano, ciclo-	

METODO	EQUIPO NECESARIO
hexano, tetracloruro de carbono, nC_{5-10}	Cromatógrafo de gases
2. Cromatografía inversa	Cromatógrafo de gases
e- <u>Método radioactivo</u>	
1. Adsorción de 85 Kripton	Contador Geiger
<u>ADSORPCION DE IONES</u>	
1. Adsorción de iones hidróxilo	Medidor de p.H.
2. Adsorción negativa	Membrana de equilibrio
<u>ADSORPCION DE COLORANTES</u>	
1. Rojo de metilo	Espectrofotocolorímetro
2. Azul de metileno	
3. p-Nitro fenol	
4. Acido azul 25 C.I.	
<u>ADSORPCION DE LIQUIDOS</u>	
a- <u>Líquidos miscibles</u>	
1. EtOH, -benceno, piridina-ciclohexano, MeOH-benceno, Ac. acético-tolueno	Columna cromatográfica para líquidos
b- <u>Líquidos parcialmente miscibles</u>	
1. Alcohol butílico-agua	Columna cromatográfica
<u>VELOCIDAD DE DISOLUCION</u>	
1. Solvatación con una solución de NaF-HCl	Espectrofotocolorímetro
<u>CONDUCTIVIDAD DEL CALOR</u>	
1. Medida de la conductividad térmica	Calorímetro de conductividad
<u>CALOR DE ADSORPCION</u>	
1. Nitrógeno, líquido, n-Heptano, agua benceno, cloroformo, CS_2	Microcalorímetro

CCl_4 , etc.

CUANTEO DE GRUPOS OH^-

De los diferentes métodos antes mencionados, el método standard o método de referencia es el de adsorción de nitrógeno a -195.8°C .

ADSORPCION DE VAPORES

Método de peso directo

Este método fue desarrollado por S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller (1) quienes determinaron la ecuación de la isoterma de adsorción. Esta ecuación resulta de la suposición que la superficie de la sílica está cubierta por una capa multimolecular del adsorbato. Para la determinación de esta isoterma se usa una balanza desarrollada por MacBain-Bakr (2) la cual mide la masa de vapor absorbido a su temperatura de rocío.

Los vapores usados para la determinación del área superficial han sido muchos, pero el vapor de nitrógeno a -195.8°C es el que se ha usado como referencia para todos los demás métodos de determinación de área superficial (3, 4).

Asimismo la ecuación original de B.E.T. (1) ha sufrido modificaciones (5,6,7,8) que hacen que los resultados sean muy representativos del área real de la silicagel.

Con diferentes métodos de medida se obtienen diferentes áreas, (9) quizás porque las diferentes sustancias "ven" áreas diferentes debido a la diferencia de su estructura química. Sin embargo, se usan otras sustancias principalmente porque tienen condiciones de determinación menos complicadas o menos drásticas que la del nitrógeno a bajas temperaturas.

Cuando se quiere determinar áreas con un alta precisión también se usan los gases nobles, tales como: Argón (9,10,11, 12,13,14,61), Kriptón (15,19,61), Xenón (15,61), la ventaja de estos vapores es que la interacción química es mínima con la superficie de la sílica y se obtienen resultados con reproductibilidad excelente.

Como ya se dijo, el nitrógeno es el método base y el más investigado (8,9,10,11,12,13,16,17,3,15), la cinética de absorción del Nitrógeno fue estudiada por Tilenschi, Silviu (18).

Cuando se usan otros gases la precisión es menor: n-Butano, 0°C (10,11,16), Tetracloruro de Carbono, 40.9°C -

(20,21), Benceno, 25°C (20,22,23), dióxido de Carbono -
-183°C (10,11), Propano 20°C (24), Metano (25,) Oxígeno -
-183°C (10,11,61) Dióxido de Azufre 0°C (10,11).

Todos estos vapores son usados con la balanza Mac Bain-Bakr (2), que consiste de una espiral de cuarzo, de cuyo extremo cuelga un platillo donde se pone la sílica. Se le hace pasar un vapor y se va midiendo el alargamiento del resorte al mismo tiempo que la presión del sistema.

Existe otra balanza, que fue desarrollada por Barrett, Birnie y Cohen (26), la cual consiste en un brazo largo, de donde al final cuelga el platillo para la sílica, esta balanza tiene una precisión de 10^{-7} g. y una capacidad de .5 g. de sílica gel, fue usada para determinar áreas por medio de vapor de agua, a 30°C, dando resultados aproximados respecto al área determinada por el método B.E.T.

Método dinámico

Este método, desarrollado por Nelsen-Eggertsen (27) consiste fundamentalmente en adsorber una mezcla de nitrógeno y helio a la temperatura del nitrógeno líquido, y después desadsorber el nitrógeno absorbido a una temperatura superior: el nitrógeno liberado se mide por conductividad térmica. El equipo usado es descrito (27) o se puede

usar el Perkin-Elmer/Shell Sorptometer 212C. (28), o el fraccionador de vapor Perkin-Elmer modelo 154 (57). Este método se recomienda para aplicaciones de rutina. Se han desarrollado variaciones de este método como la determinación de superficies desactivadas por agua (29), adsorción de vapor de agua (30), para una mezcla de nitrógeno-hidrógeno (31).

Método volumétrico.

Este método consiste (32) en un aparato que se describe, el cual primero es evacuado, después se llena con una cantidad de aire que es medido por medio de reómetro. El aire se filtra a través de la sílicagel y la presión se analiza a diferentes tiempos. Los resultados obtenidos son inferiores a los del método de B.E.T.

Cromatografía Fase Gaseosa

Consiste en hacer pasar una mezcla de un gas y un vapor, siendo este último absorbido en la columna de sílica gel. Se han usado (33) vapores como: benceno, heptano, ciclohexano, metilciclohexano, tetracloruro de carbono. El método de cálculo ha sido desarrollado con aplicación de la teoría cinética (34), y por medición del área bajo la curva de adsorción (35.) También se han usado vapores de hidro-

carburos C₅₋₁₀, (36).

Serpinet (37) desarrolló un método de determinación de superficie por medio de cromatografía inversa. Estas determinaciones no están basadas en el área ocupada por un adsorbato volátil en una monocapa que es la variación cromatográfica al método de B.E.T., pero está basada en la medida del área de una fase estacionaria en monocapa por cromatografía inversa.

Método radioactivo

Es una variación del método de B.E.T. para la determinación del área específica, el cual usa el isótopo radioactivo ⁸⁵Kr. (25)

ADSORPCION DE IONES

La base de este método es la reacción química entre la superficie de la sílica gel con los iones hidróxilos (38)



Su determinación se efectúa en una solución de NaCl al 20%, a la que se le añade NaOH 0.01 N desde un pH-

4 a un pH 9, el volumen gastado del hidróxido de sodio se correlaciona por medio de la fórmula empírica:

$$S = 32 V - 25$$

donde S es la superficie en m^2/g , y V es el volumen consumido de NaOH.

Se desarrolló otro método (28) que consiste en la absorción negativa de un co-ión absorbido en la superficie de la sílicagel, el cual por su carga negativa es expulsado de la superficie, dado que esta tiene carga negativa. La concentración del ión expedito, es medida por medio de una membrana de equilibrio.

ADSORPCION DE COLORANTES

Este método consiste en añadir a la sílicagel un colorante en solución, el cual es adsorbido por esta en una capa monomolecular, para la determinación de la superficie se cuantea la cantidad de colorante adsorbido. Estos colorantes van en solución con un solvente no polar el cual generalmente es benceno, los colorantes usados han sido: rojo de metilo (39,40), azul de metileno (41,42), p-nitrofenol (42,43), ácido azul 25 C.I. (43).

ADSORPCION DE LIQUIDOS

El método consiste en absorber de una solución de 2 líquidos, uno de ellos. Cuanteando la cantidad que se adsorbió de uno de ellos y conociendo el área transversal de la molécula del líquido adsorbido se puede calcular así el área del silicagel, un tratamiento teórico ha sido dado por Eltekov (58). Los métodos de cuanteo son los que difieren en este caso y se utilizan técnicas cromatográficas, refractómetros, etc.

Los pares de líquidos que se han usado son: ácido acético-tolueno (44), alcohol metílico-benceno (45,62, -63), alcohol etílico-benceno (46,60), nitrofenoles-clorofor_{mo} (47), alcohol etílico-tetracloruro de carbono (60).

Cuando se usaron líquidos parcialmente miscibles, tales como alcohol butílico-agua (46) se obtuvo una isoterma de adsorción del tipo I de la clasificación de Brunauer (17).

VELOCIDAD DE DISOLUCION

Este método, desarrollado por Katsumir Goto (56) da una estimación de la superficie de la sílica, y consiste en determinar la velocidad de disolución de partículas -

en solución de NaF-HCl, y esta velocidad se determinó añadiendo a la solución molibdato de amonio y leyendo la concentración en un espectrofotocolorímetro.

CONDUCTIVIDAD DE CALOR

Método desarrollado por Kistler (48), que consiste en medir la velocidad de transmisión de calor de la silica a baja presión.

CALOR DE ADSORBCION

Consiste en medir el calor desarrollado al absorberse el vapor sobre la silicagel, y para ello se usa un microcalorímetro de flujo (49).

También existen técnicas para medir el área superficial a partir del calor de inmersión de la silicagel en nitrógeno líquido (50,51), en agua (46,52,59) en benceno, cloroformo, disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono, etc. (53,54).

DETERMINACION DE LOS GRUPOS OH⁻ QUE CUBREN LA SUPERFICIE

Consiste en cuantear los grupos OH sobre la superficie

ficie, los cuales se relacionan directamente con el área superficial de la silicagel (55).

ANALISIS CRITICO DE ALGUNOS DE LOS METODOS MENCIONADOS:

METODO DE PESO DIRECTO

Este método se le conoce como método de B.E.T. (1). El equipo necesario para la aplicación de este método es una balanza MacBain-Bakr (2) la cual es costosa, de manejo delicado, y requiere un operador entrenado para manejarla.

La preparación de la muestra incluye un secado y desgasificado de la misma; el tiempo empleado para cada determinación es alto principalmente por la manipulación del equipo.

Si se usa nitrógeno, se debe disponer en forma líquida, con lo cual no todos los laboratorios pueden contar.

La ventaja de este método es que es la referencia de los demás, cuando se usa nitrógeno a -195.8°C .

METODO DINAMICO

El equipo necesario (27,28,57) es costoso, sin embargo esta técnica se recomienda como método de rutina por la facilidad de determinación del área superficial.

El tiempo aproximado para la determinación es de 8 minutos y las muestras hay que secarlas y desgasificarlas.

CROMATOGRAFIA FASE GASEOSA

Esta técnica es aplicable generalmente en los laboratorios dado que la sílica se usa como empaque en las columnas cromatográficas, y ya se cuenta con el equipo necesario. En este caso lo que cambia es la mezcla de vapor-gas a usar y el método de detección de la cantidad de vapor adsorbido por la la silicagel. Este método es rápido.

METODO RADIOACTIVO

La ventaja de este método es que la cantidad de krypton 85 adsorbida puede ser medido con rapidez y precisión, usando un contador G.M.

La desventaja es que no todos los laboratorios pueden contar con este gas, y generalmente no se cuenta con

el equipo necesario para la detección.

ADSORPCION DE IONES

Este es el método que más eficacia presenta para la determinación de la superficie, dado que el equipo no es caro y su manipulación es sencilla.

El equipo consiste de un pH metro con electrodo de vidrio de alto pH (Beckman tipo E) y electrodo de calomel, material de vidrio de laboratorio, y como reactivos hidróxido de sodio. 01 N Cloruro de sodio (r.a.) y ácido clorhídrico.

Su tiempo de determinación es de aproximadamente 15 min. y sus resultados son altamente coincidentes a los obtenidos por el método de B.E.T.

Una ventaja adicional es que se pueden determinar superficies tanto de soluciones coloidales, de geles y de silicagel 3n polvo, dado que para la determinación del área por este método no es necesario secar la muestra (38).

METODO COLORIMETRICO

El equipo necesario para la aplicación de esta

técnica es de un espectrofotocolorímetro, una ultracentrífuga a 20,000 r.p.m. (42).

La preparación de la muestra incluye secarla a 110°C, durante 7 hrs. (39). La determinación en sí es rápida lo que lo hace de un método de rutina, teniendo la desventaja del tiempo de preparación de la muestra y del tiempo de adsorción del colorante que es de dos horas.

Este método se adapta a los laboratorios que cuentan con el equipo antes mencionado.

El área obtenida es inferior a la obtenida por el método de B.E.T.

ADSORPCION DE LIQUIDOS

Este método es un método cromatográfico, que al igual que la cromatografía en fase gaseosa ya cuentan los laboratorios para cromatografía en fase gaseosa ya cuentan los laboratorios para cromatografía en fase líquida.

Este método requiere un cromatógrafo líquido-líquido, lo que cambia en este método al igual que en el método de cromatografía en fase gas es el método de detección y solución de líquidos a usar.

B I B L I O G R A F I A

1. BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E.; J. Am. Chem. Soc. - 60, 309-319 (1938).
2. Mc BAIN J.W. and BAKR A.M.; J. Am. Chem. Soc. 48, 690-5 (1928).
3. EVERETT D. H., PARFITT G.D., SING K.S.W., and WILSON R. J. Appl. Chem. Biotechnol. 24, 199-219 (1974)
4. HAVARD D. C. and WILSON R.; J. Colloid Interface Sci. - 57, 276-288 (1976).
5. GENOT B.; J. Colloid Interface Sci. 50, 413-413 (1975).
6. Surface Area Determination. Butterworths, London, 1970.
7. DUBININ M.M.; J. Colloid Interface Sci. 49, 5-9 (1974).
8. KAGANER M. G.; C.A. 54: 13808c.
9. NICOLAON G.; These Lyon 42-56 (1968).

10. BRUNAUER S. and EMMETT P. H.; J. Am. Chem. Soc. 59, 2682-2689 (1937).
11. EMMETT P. H.; Adv. Catalysis Vol. 1, 65-90 (1948).
12. PAYNE D.A., SING K.S.W., and TURK D.H.; J. Colloid Interface Sci. 43, 287-293 (1973).
13. MIKHAIL R. SH. and BRUNAUER S.; J. Colloid Interface Sci. 52, 572-577 (1975).
14. NICOLAON G. and TEICHNER S.J., J. Chimie. Physique 65, 1480-1485 (1968).
15. NICOLAON G. and TEICHNER S.J.; J. Chimie Physique 66, 127-133 (1969).
16. JOYNER L.G., WEINBERGER E. B. and MONTGOMERY C.W.; J. Am. Chem. Soc. 67, 2182-2188 (1945).
17. BRUNAUER S., DEMING L.S., DEMING W.E., TELLER E.; J. Am. Chem. Soc. 62, 1723-1732 (1940).
18. SILVIU T.; c.a. 75: 113093z.
19. HOENE D., KLIPPING I., and MALOW G.; c.a. 66: 59156w.

20. KISTLER S.S., FISCHER E.A., and FREEMAN I.R.; J. Am. Chem. Soc. 65, 1909-19 (1943)
21. FOSTER A. G.; J. Chem. Soc. 1559-1569 (1936).
22. DOBYCHIN D.P. and TSELLINSKAYA T.F.; c.a. 53:21035f.
23. WILSON J.M.; Prácticas de química física; Zaragoza, Acribia (1966).
24. KEL'TSEV N.W. and A.L. KHALIF; c.a. 50:11076g.
25. MEDEMA J. and HOUTMAN J.P.W.; Anal. Chem. 41, 209-211 (1969).
26. BARRETT H.M., A.W. BIRNIE and COHEN M.; J. Am. Chem. Soc. 62, 2839-44 (1940).
27. F.M. NELSEN and EGGERTSEN F.T.; Anal. Chem. 30, 1387-90 (1958).
28. VAN DE HULL H.J. and LYKLEMA J.; J. Am. Chem. Soc. 90, 3010-15 (1968).
29. ENGELHARDT H. and ENGELBRECH B.P.; c.a. 75: 25824h.

30. POLAK F., CICHOCKI A., and PARASIEWICKA ZMARSKA J.; -
c.a. 68:117368w.
31. HANES A., BULACEANU R., and SANDULESCU D.; c.a. 64: -
10432f.
32. DERYAGIN B.V.; c.a. 50:1379a.
33. CHUNGHUELI L., YANOVSKII M.I. and GAZIEV G.A.; c.a. -
62:5926b.
34. GAZIEV M.I., YANOVSKII and BRAZHNIKOV V.V.; c.a. 56: -
36e.
35. MIN CHU; c.a. 62:5924f.
36. KISELEV A.V., PETROVA R.S. and SHCHERBAKOVA K.D.; -
c.a. 61:7742a.
37. SERPINET J.; 119, 483-93 (1976).
38. SEARS G.W. Jr.; Anal. Chem. 28, 1981-1983 (1956).
39. SHAPIRO I. and KOLTHOFF I.M.; J. Am. Chem. Soc. 72, -
776-82 (1950).

40. BALTHIS J. H.; U.S. PATENT 2,614,995.
41. ZELIKIN M.B., SYTNIK L.V., and KAMENSKAYA N.P.; c.a. -
63, 6354c.
42. GILES C.H. and TRIVEDI A.S.; c.a. 71:116872f.
43. EASTON I.A.; Paint Technol. 27(8), 20-2 (1963).
44. MORINAGA Y., and NAKAMORI I.; c.a. 61:13909d
45. HOFFMANN R.L., McCONNELL D.G., LIST G.R., EVANS C.D.; -
Science 157, (3788) 550-1 (1967).
46. SCHAY G., NAGY L. GY. and SZEKRENYESY T.; c.a. 55:40--
99a.
47. KOHLSCHUETTER H.W., DAUM M.; c.a. 73:59512d.
48. KISTLER S.S.; J. Phys. Chem. 46, 19-31 (1942).
49. TERENCE A., and RASHMIKANT P.; c.a. 70: 109393b.
50. CHESSICK J.J., YOUNG G.J. and ZETTLEMOYER A.C.; Trans.
Faraday Soc. 50, 587-92 (1954).

51. OKUDA S., INOUE K. and UEI I.; c.a. 56:8040a.
52. TAYLOR J.A.G.; Chem. Ind. 49, 2003-4 (1965)
53. BARTELL F.E. and YING FU; 24:34122.
54. LANDT E.; c.a. 47:8396g.
55. TINARI R.N.; NAIDU S.R.; GANGULI N.C., SEN S.P.; c.a.-
74: 116391k.
56. KUTSUMI GOTO; c.a. 53:15705h.
57. ROTH J.F.; ELLWOOD R.J.; Anal. Chem. 31, 1738-9 (1959)
58. ELTOKOV, Yu. A.; c.a. 76:281225.
59. KAPUSTINA, F.G.; DUMANSKII, O.A.; c.a. 77:93154f
60. GURURAJA, D.K.S.; RAO B.S.; c.a. 30:3296-314.
61. KAGANER, M.G.; c.a. 56:9449d
62. HOFFEMANN, R.L.; McCONNELL D.G., and C.D. EVANS; J. Am.
Oil. Chem. Soc. 44, 637-640 (1967).

63. McCONNELL D.G.; HOFFMANN R. L., ELMAN G.J. and EVANS-C.D.; J. Am Oil. Chem. Soc. 44, 641-644 (1967).

4.- EL METODO DE TITULACION

4.- EL METODO DE TITULACION CON HIDROXIDO DE SODIO

Traducido de George W. Sears:

....Las cantidades de alcali que reaccionan bajo -- condiciones controladas con varias muestras de silicagel coloidal se midieron y se estableció empíricamente su relación con la superficie específica de las muestras, conocida por absorción de nitrógeno. Esta relación o vale solamente para soluciones coloidales sino también para geles y para polvos de silica.

...La relación entre el volumen de la solución de -- hidróxido de sodio y la superficie específica, determinada -- por el método de nitrógeno es:

$$S = 32 V - 25.$$

S es la superficie específica en m² por gr y V es el volumen de hidróxido de sodio en mililitros 0,100 N para una muestra de 1,5 gr de silica.....

Bibliografía: George W. Sears, Jr.

Analytic Chemistry Vol. 28, N. 12 Dic. 1965.



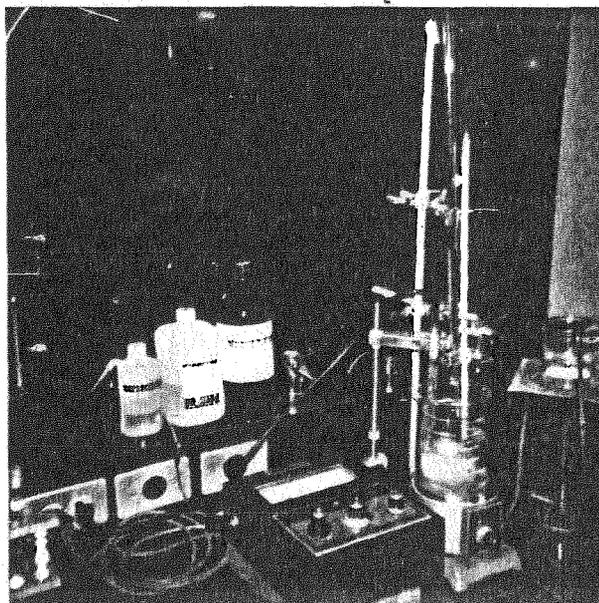
Parte Experimental y Conclusiones

Se empleó un pH-metro Sargent-Welch, modelo pBL con electrodo de vidrio, agitador magnético y termómetro de graduación en 0.01°C.

La operación completa desde muestra de silicagel se ca hasta cálculo de la superficie específica se realizó en rutina de quince minutos y facilitó la fijación de los parámetros del nuevo proceso de elaboración de la silicagel.

Se acompaña foto del equipo de medición.

A continuación se comparan las medidas por nitrógeno líquido y por rojo de netilo que tardan días enteros.



EQUIPO DE TITULACION CON HIDROXIDO DE SODIO

AÑO	MUESTRA	SUPERFICIE CON NITROGENO	SUPERFICIE TITULACION	PROMEDIOS SUP. TITULACION	DIF. NUMERICA DE LOS 2 METODOS
	HS CON MALLA 200	335.24 m ² /gr	323.80 m ² /gr	323.80 m ² /gr	- 11.40
	H2 CON MALLA 200	318.72 m ² /gr	304.60 m ² /gr	304.60 m ² /gr	- 14.12
	H6 CON MALLA 200	294.82 m ² /gr	1) 327.00 m ² /gr		
	" " "	"	2) 349.40 m ² /gr		
	" " "	"	3) 344.60 m ² /gr		
	" " "	"	4) 333.40 m ² /gr	338.60 m ² /gr	43.78
	Hr CON MALLA 200	254.55 m ² /gr	248.60 m ² /gr	248.60 m ² /gr	- 5.95
	QP 15	348.68 m ² /gr	330.20 m ² /gr	330.20 m ² /gr	- 18.48
	QP 10	233.46 m ² /gr	1) 283.80 m ² /gr		
	" "	"	2) 282.20 m ² /gr	283.00 m ² /gr	49.54
	H5 CON MALLA 200	363.67 m ² /gr	391.00 m ² /gr	391.00 m ² /gr	27.33
	H5 SIN MALLA	389.33 m ² /gr	400.00 m ² /gr	400.60 m ² /gr	10.67
	78-1			362.20 m ² /gr	
	78-2			378.20 m ² /gr	
	78-3			410.20 m ² /gr	
	78-4			407.00 m ² /gr	
	78-5			496.60 m ² /gr	
	78-6			461.40 m ² /gr	
	78-7			509.40 m ² /gr	
	78-8			483.80 m ² /gr	
	78-9			354.2 m ² /gr	
	78-10			482.2 m ² /gr	
	M 3 S		1) 512.0 m ² /gr		
	M 3 S		2) 570.2 m ² /gr	541.1 m ² /gr	

SEGUN FORMULA (1)
SUPERFICIE
ROJO DE METILO

272.89 m²/gr
237.25 m²/gr

212.30 m²/gr
202.63 m²/gr

266.76 m²/gr
219.78 m²/gr

SEGUN FORMULA (2)
SUPERFICIE
ROJO DE METILO

307.75 m²/gr
302.20 m²/gr

276.77 m²/gr
306.20 m²/gr

345.64 m²/gr
375.47 m²/gr

SUPERFICIE
REFRACTOMETRO

d

c

e

a

e

b

k

ll

i

j

m

n

r

o

s

p

g

NOTA

FORMULA (1) $S_d = \frac{\text{gr colorante adsorbido} \times 116 \times 10^{-20} \times \text{N}^\circ \text{AVOSA}}{\text{gr silica gel empleados} \times \text{peso molecular rojo}}$

FORMULA (2) $S_d = \frac{\text{gr colorante adsorbido} \times 155 \times 10^{-20} \times \text{N}^\circ \text{AVOSA}}{\text{gr silica gel empleados} \times \text{peso molecular rojo}}$

Agradezco al Centro de Investigación de Materiales de la U.N.A.M. el haberme permitido hacer uso de sus instalaciones y servicios para la realización de este trabajo y a la U.N.A.M. misma por la beca que me otorgó durante su desarrollo.

Agradezco al Ing. Goldis por la participación en el Proyecto Silicagel.

Agradezco al M. en C. Domingo Alarcón por la dirección de esta tesis.

Agradezco a los Sres. Ing. N. Flores C. Ing. Carlos López S. y Oscar Gomezdaza por la ejecución de los diferentes métodos de medición de superficie.