

30
2oj.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION DE SILICA GEL A PARTIR DE
VIDRIO SOLUBLE COMERCIAL

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE;
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
SAMUEL NUÑEZ FERNANDEZ



MEXICO, D. F.

1988



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 está 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.

I N D I C E

	PAGINA
INTRODUCCION	1
CAPITULO I ANTECEDENTES	
1.1. Sílice y minerales de silicatos	2
1.2. Historia	3
1.3. Propiedades del gel de sílice	4
1.4. Estructura física del gel de sílice ...	7
1.5. Usos del gel de sílice	9
1.6. Tipos de gel de sílice	13
1.7. Preparación de gel de sílice	14
1.8. Cromatografía de capa fina	19
1.9. Silicatos fluorescentes	22
CAPITULO II PARTE EXPERIMENTAL	
2.1. Material	24
2.2. Obtención de gel de sílice	24
2.3. Control de calidad del gel de sílice ...	28
a.- % de dióxido de silicio	28
b.- Pérdida por secado y pérdida por ignición	29
c.- pH	29
d.- Sulfatos y cloruros	30
e.- Arsénico	32
f.- Metales pesados	35

	PAGINA
2.4. Obtención de ortosilicato de zinc	36
2.5. Obtención de gel de sílice con indicador fluorescente y aglutinante	37
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION	
3.1. Síntesis de gel de sílice	40
3.2. Control de calidad	42
3.3. Sílice gel con adherente e indicador	43
CAPITULO IV ANEXO	49
CAPITULO V CONCLUSIONES	54
CAPITULO VI BIBLIOGRAFIA	55

I N T R O D U C C I O N

El objetivo del presente trabajo fue obtener gel de sílice para utilizarla en cromatografía de capa fina, comparable a la marca comercial "Merck GF₂₅₄". Como se observará más adelante, hay varias formas de obtener gel de sílice; el método utilizado resulta ser el más económico y la técnica es sencilla.

El uso del gel de sílice es muy amplio; entre otros, en cromatografía (fase estacionaria), agente desecante, catalizador o soporte de ellos, materiales dentales, y en la industria farmacéutica, de ahí la importancia de contar con un método económico para su obtención.

Conjuntamente se realizó un control de calidad de el gel de sílice obtenido y del comercial para observar la calidad del producto sintetizado y establecer las semejanzas y diferencias con el producto comercial.

La denominación "GF₂₅₄" implica el uso de un indicador fluorescente a la luz ultravioleta, por tanto fue necesario identificarlo y obtenerlo para que el producto obtenido fuera semejante al de importación; se consiguió igualar la patente al encontrar y sintetizar el ortosilicato de zinc el cual funciona como indicador fluorescente.

C A P I T U L O I

ANTECEDENTES

1.1. Sílice y minerales de silicatos.

La sílice y los silicatos forman la mayor parte de la corteza terrestre y de las estructuras que el hombre ha erigido sobre el planeta. Son silicatos las rocas ígneas, que varían en su composición desde las dunitas situadas profundamente y cuyos constituyentes son en gran parte ortosilicatos, pasando por los basaltos y las piroxenitas, formadas por minerales que son principalmente metasilicatos, hasta llegar a las rocas graníticas más silicias y el cuarzo de vena que surgen de la superficie. Otras rocas formadas por meteorización de las rocas ígneas, incluyendo los enormes depósitos de arcilla, las areniscas y la arena de las playas, todas ellas son de sílice o silicatos. El dióxido de silicio (SiO_2), libre o combinado, forma el 60% de la corteza terrestre. El hombre construye sus estructuras con argamasa u hormigón de silicatos, ladrillos hechos de silicatos, vidrios de silicatos y piedras de construcción que son de la misma naturaleza. Todos estos materiales excepto la piedra caliza y el mármol, son silicatos y, no obstante su diversidad aparente de composición, tienen semejanzas fundamentales: expresión de las propiedades de la unidad de dióxido de silicio de que están constituidos todos ellos. (1)

1.2 Historia

En 1861 se conoce por primera vez el gel de sílice en su forma de hidrogel. Su descubrimiento se atribuye a Thomas Graham, quien dializó un sol diluído de sílice obtenida al mezclar una solución acuosa de silicato de sodio con ácido clorhídrico. Sin embargo, este material fue conocido por Van Helmont, quien en 1640 dijo que la sílice en contacto con exceso de álcali se "licua" en lugares húmedos y que la adición de ácido precipita cuantitativamente la sílice de la solución. La contribución de Graham fue el descubrimiento de un método para preparar soles de sílice y el hidrogel puede formarse cuando se desestabiliza un hidrosol al extraer por diálisis los electrolitos. Este método de preparación de geles de sílice fue el único que se conoció durante más de medio siglo, éste material permaneció simplemente como un objeto de interés puramente académico hasta después de iniciada la primera guerra mundial. (1)

El servicio de guerra química de Estados Unidos, estaba buscando en 1917 un material adsorbente con el fin de suplementar las cantidades limitadas disponibles de carbón activado para el llenado de los cartuchos de máscaras contra gases, Walter A. Patrick, de la Universidad Johns Hopkins, descubrió que el gel de sílice es un adsorbente magnífico para muchos gases venenosos; pero no se contaba con un método de -

producción en gran escala, ya que el proceso de diálisis de Graham no servía para uso industrial. En 1919 se patenta un método de gelación ácida a partir de un silicato alcalino. Poco tiempo antes, se había puesto a trabajar una plata piloto para fabricar gel de sílice en la División de Desarrollo Técnico del Servicio de Guerra Química en Asteria, Nueva York. Se produjeron cantidades suficientes de gel de sílice destinada a las pruebas experimentales en las máscaras contra gases; la firma del armisticio detiene los planes para la producción en gran escala. (1)

La producción en escala semiindustrial se inició en 1920 por la compañía Davison Chemical Corp. (1)

1.3 Propiedades del gel de sílice.

Químicamente el gel de sílice está formado por dióxido de silicio, 2 al 10% de agua y aproximadamente 1.5% de óxidos no volátiles con ácido fluorhídrico. La activación del gel se obtiene por un proceso de secado. En éste proceso se conserva su estructura amorfa, pero adquiere porosidad para la adsorción de gases o vapores. Esta propiedad no la tiene el gel-de sílice cargado con agua. (2)

El gel de sílice es un polímero del ácido silícico, ya que las soluciones de dicho ácido son inestables, lo que -

provoca que el monómero se polimerice en etapas: dímero, trímero, etc., hasta que precipita ácido silícico generándose el polímero o gel de sílice. El ácido silícico (H_4SiO_4) es un ácido muy débil ($pK_1 = 9$ y $pK_2 = 3$), no se presenta nunca en forma cristalina. (4)

La mayor parte del gel de sílice es xerogel, es decir, un gel que ha sido desprovisto del exceso de fase líquida. En la operación de secado, la tensión superficial del agua, ejerce una fuerte compresión sobre la masa total del gel. Esta fuerza compresiva viene contrarrestada por la consistencia del armazón del gel, la cual depende de las condiciones de precipitación, concentración de silicato soluble y relación sílice/álcali del silicato utilizado como materia prima. El balance final entre la tensión superficial y la consistencia del armazón del gel determina las propiedades del producto final. (4)

- Las propiedades más importantes del gel de sílice son (4):
- a.- área (m^2/g) que debe estar entre 20-900.
 - b.- Adsorción de gas a Po (ml/g) que debe ser mayor de 2500.
 - c.- Volumen de poro (cc/g) despreciable hasta 400.
 - d.- Radio medio del poro (A) despreciable hasta 400.

TABLA No. 1

PROPIEDADES DE DIFERENTES FORMAS DEL GEL DE SILICE AMORFA

PROPIEDADES	SOLS DE SILICE	GEL DE SILICE SECA	SILICE pp DE SOLUCION	SILICE PIROGENICA
% de dióxido de Silicio	10 - 50	95.6 - 99.6	80 - 90	99.7 - 99.9
% de óxido de calcio	-	-	0.1-4	-
% de óxido de sodio	0.1-0.8	0 - 1	0 - 1.5	--
Pérdida (% en peso)				
a 105°C	50-80	-	5-7	0.5 - 2.5
a 1200°C	50-90	2 - 17.5	10-14	0.5 - 2.5
Tamaño de partícula(nm)	5-100	1 - 100	10-25	1 - 100
Area superficial (m ² /g)	50-700	200 - 700	45-700	15 - 400
pH, suspensión acuosa	3-5, 8-11	2.3 - 7.4	4-9	3.5-8
Densidad aparente (g/cm ³)	1.2-1.4	0.1 - 0.8	0.03-0.3	0.03-0.12
Densidad verdadera (g/cm ³)	2.2-2.3	2.22-2.50	2.0-2.1	2.16
Indice de refracción	1.35-1.45	1.35-1.45	1.45	1.45
Adsorción de petróleo	-	0.9 - 3.15	1 - 3	0.5 - 2.8

Generalmente el gel de sílice es hecho por gelación en un medio ácido, que da un gran número de partículas pequeñas con elevada área superficial ($750-800 \text{ m}^2/\text{g}$). El promedio de diámetro del poro es $2.2-2.6 \text{ nm}$, y el volumen del poro es $0.37-0.40 \text{ cc/g}$ (3).

1.4 Estructura física del gel de sílice.

El dióxido de silicio se presenta en tres modificaciones cristalinas: cuarzo, tridimita y cristobalita. Los estudios con rayos X indican que el gel de sílice tiene una estructura de cristobalita. (4)

Las medidas magnéticas muestran la presencia de dióxido de silicio y agua, en lugar de los productos de reacción de estos dos compuestos. (4)

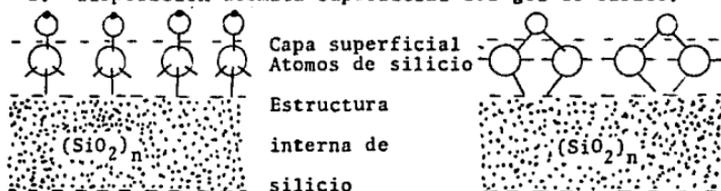
Las estructuras de las partículas oscilan entre mallas de cadenas y anillos hasta unidades tridimensionales muy condensadas. Dada la índole de estas estructuras, cada partícula puede considerarse como un entrecruzado, de canales primarios y secundarios. Los primarios son muy finos, de dimensiones próximas a las moleculares. Sus diámetros se encuentran entre 5 y 10 nm , su longitud es de 45 nm y tienen una forma tortuosa. Estos canales no pueden ser destruidos por pulverización. Si contienen agua, ésta se encuentra en for

ma de agua adsorbida. (4)

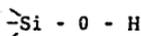
Los canales secundarios, más gruesos, obedecen a la teoría capilar y se llenan de agua únicamente cuando la humedad es elevada, sus diámetros varían entre 260-440 nm. La pulverización destruye estos canales. El tamaño, distribución y relación de canales primarios a secundarios son los factores que determinan la consistencia física y capacidad de adsorción de un gel. (4)

Sin embargo, la inercia o reactividad relativa de un determinado gel sólo depende de la naturaleza de la superficie expuesta. Cada átomo de silicio en el gel de sílice, se rodea de cuatro átomos de oxígeno, en una disposición tetrahédrica. A su vez cada uno de estos últimos se encuentra unido a dos átomos diferentes de silicio. Esto conduce a la formación de una estructura interna polimérica de enlaces continuos. En la superficie de las partículas las fuerzas de coordinación de una cierta unidad de dióxido de silicio no se satisfacen de un modo completo, puesto que no queda rodeado en todos los lugares por unidades de sílice. Son posibles dos tipos de grupos superficiales: silanol y siloxano. (2)

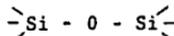
Fig. 1. Disposición atómica superficial del gel de sílice.



Superficie silanol



Superficie siloxano



La superficie del gel de sílice se caracteriza completamente por la cantidad de grupos silanol y siloxano. Si el gel de sílice precipitado se deseca a 150°C predomina los grupos silanol en la superficie. Al calentar el gel de sílice de $300\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ progresivamente, los grupos silanol pasan a siloxano por deshidratación. (3)

1.5 Usos del gel de sílice

Las aplicaciones del gel de sílice son muy amplias y variadas, algunas de ellas son: agente deshidratante, catalizador o soporte de éstos, en cromatografía y en la industria farmacéutica. (5)

a.- Agente deshidratante. El gel de sílice se usa como agente deshidratante y deshumectante: en el desecado de -

aire comprimido y otros gases, en líquidos tales como los de refrigeración, y en aceites que tengan agua en solución y suspensión; empleándose así mismo con indicador de humedad o sin él. Se puede incluir cloruro cobaltoso (CuCl_2) como indicador para mostrar si el gel alcanza su punto de saturación y ya no resulta efectivo como adsorbente de humedad. El cloruro cobaltoso anhidro es de color azul celeste y el hidrato es rosa. La adsorción de agua por el gel es preferente a la hidratación del ión cobalto (II). Este último no se puede hidratar hasta que se encuentra el gel saturado de humedad. Se apreciará éste punto por el cambio de color azul o rosa. Se puede regenerar varias veces éste gel desecando a $150\text{-}200^\circ\text{C}$.

(4)

b.- Catalizador. El gel de sílice es un catalizador no específico que aumenta la velocidad de reacción sólo en aquellos casos donde pueda aprovecharse la gran superficie interna del gel. Sin embargo, hay algunas reacciones en las que el gel muestra una actividad considerable como catalizador de contacto. Como es de esperarse, éstas son principalmente reacciones en las que se forma o consume agua, tales como la esterificación y la hidrólisis de nitrilos. (1)

El gel de sílice también se usa en mezcla con otros catalizadores o como soporte de ellos, por ejemplo, en la hidrólisis de halogenuros de arilo, el cobre, cloruro cuprico y

otros halogenuros metálicos con un soporte de gel son más eficaces que el gel solo. Existen algunos catalizadores patentados que tienen gel de sílice como portador. (1)

Un catalizador muy útil es el formado por sílice y alúmina empleado para el cracking del petróleo. Este catalizador es producido por varias fábricas en grandes cantidades mediante la precipitación de alúmina en una sal soluble en presencia de un hidrogel de sílice; el producto terminado contiene de 10-13% de alúmina. Los estudios químicos demuestran que el catalizador es bastante ácido por ser donador de protones y su actividad parece estar relacionada íntimamente con la movilidad de los protones. (1)

c.- En cromatografía. La acción del gel de sílice es notablemente selectiva y es posible su uso como fase estacionaria en la técnica de cromatografía de capa fina y columna. Las partículas deben ser muy finas para separar sustancias de estrecho parentesco químico. (1)

Su uso se extiende para columnas que se utilizan en cromatografía líquida de alta precisión tienen aplicación en el análisis de éteres, ésteres, porfirinas, vitaminas liposolubles y micotoxinas. (12)

d.- Usos en la industria farmacéutica. Encuentra apli

caciones en el terreno farmacéutico como desecante, espesante y agente gelificante. Tanto en medio acuoso como en no acuoso, el gel de sílice se usa para preparación de pomadas, lociones, cremas, suspensiones, emulsiones, jaleas y pastas dentales. (4)

Como desecante, se prepara gel de sílice adsorbente de humedad, contenida en bolsitas de papel que sea permeable a la humedad. El tamaño de éstas, es tal que permite su introducción en el espacio vacío de un recipiente que contiene el preparado químico farmacéutico sensible a la humedad. Si se reemplaza la bolsita cada vez que se retira parte del contenido del recipiente, se consigue mantener una atmósfera seca. (4)

El gel de sílice ejerce una acción espesante en sistemas acuosos y no acuosos. El grado de espesamiento es función del tipo de superficie del gel de sílice, contenido de humedad de éste y sílice total por unidad de volumen, junto con la polaridad del medio dispersante. Si éste es de carácter no polar, no se establecen interacciones suficientes con los campos electrostáticos de los grupos silanol y siloxano y, en consecuencia, tiende a repeler las partículas de gel de sílice. Las partículas escasas que son aceptadas, tienden a flocular y originan una malla tridimensional silícica que ocluye a la fase continua de la suspensión. Esto da lugar a

que se produzca un espesamiento considerable, en una cuantía que se determina por medidas de viscosidad. (4)

Las moléculas de los medios polares interaccionan con los grupos silanol o siloxano. El grado de asociación electrostática, solvatación, es directamente proporcional a la polaridad del medio. No es posible un contacto directo, o asociación del campo, entre las partículas de sílice solvatada y por lo tanto, no se forma el armazón silícico, como sucedía en el caso anterior. La viscosidad de la suspensión en un medio polar es escasa y se aproxima a la del medio dispersante puro. (4)

1.6 Tipos de gel de sílice

Según las condiciones de preparación se puede obtener un gel con propiedades muy diferentes. La estructura secundaria y las propiedades superficiales del gel seco varían entre amplios límites según sea la relación de ácido-silícico álcali en la solución de silicato empleado, si la precipitación se realiza en medio ácido o básico, con exceso o menor cantidad estequiométrica. (6)

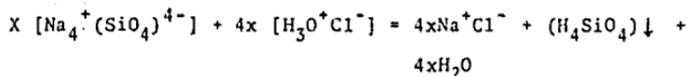
Los geles ácidos presentan buena condensación en todas direcciones, y transparencia vítrea, son resistentes y elásticos, debido a las fuertes ramificaciones espaciales que

poseen. Sus poros son bastantes uniformes. Los geles alcalinos por el contrario, son más blandos y elásticos y muestran una opalescencia bastante más acusada, el tamaño del poro varía entre límites muy grandes. (6) El gel de sílice preparado en medio ácido (I), neutro (II) y alcalino (III), presentan el siguiente orden decreciente de propiedades: volumen de poro, capacidad de adsorción (de vapor), y densidad específica verdadera: III, II y I; densidad específica aparente (conporos): I, II y III. Análisis por rayos X muestran que la atmósfera de materiales cristalinos en los geles decrecen en el orden: III, II y I. De igual orden se obtiene la rapidez de coagulación y el tiempo de inicio y límite de sinéresis. (11).

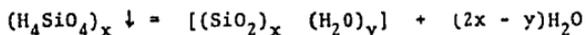
1.7 Preparación de gel de sílice

El gel de sílice puede prepararse de diversas formas. La más común, es con solución de silicato de sodio, acidificando hasta bajar al pH deseado, produciéndose el gel. (3)

Las reacciones son (4):



Las condiciones en que se opera son favorables para la polimerización del ácido monómero a medida que éste se forma (4):



El proceso consiste en mezclar solución de silicato de sodio, con un ácido mineral fuerte, se produce una masa rígida que se muele para producir un precipitado gelatinoso. Este hidrogel es lavado y secado. (3)

La concentración de la sílice, temperatura y pH afectan el tiempo de gelación y las características finales de la gel como densidad, solidez, área superficial y volumen de los poros. Las partículas del gel de sílice son lavadas y activadas por un proceso de secado. El tipo de secado afecta las propiedades finales del producto. (3)

Se puede usar también silicato de potasio (7) y para sustituir el ácido clorhídrico (HCl), se usa ácido sulfúrico (H_2SO_4) (8), ácido nítrico (HNO_3) (8), ácido acético (8), bisulfato de sodio (NaHSO_4) (2), bisulfito de sodio (NaHSO_3) (2), pirobarato de sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) (2), ácido fosfórico (H_3PO_4) (9), también da buenos resultados el formaldehído, (2) o fenol (2).

El gel de sílice producido al descomponer una solución de silicato de sodio, con fenol o formaldehído, es muy puro y

de gran poder de adsorción. El precipitado gelatinoso que se forma se lava y se seca. Este método no tiene interés industrial, más interesante desde éste punto de vista, es obtener gel de sílice pura, por ósmosis eléctrica, partiendo de silicato de sodio. (2)

Para eliminar iones metálicos se lava con ácidos minerales, y después el exceso de éstos se elimina con agua caliente. (3)

Para purificar el gel de sílice se usa la diálisis. (10) También se puede eliminar el cloruro de sodio con lavados de agua acidulada. (2) El problema de eliminar el cloruro de sodio y el exceso de ácido por difusión es que el gel de sílice final va a contener de 2 a 3% de sal alcalina. (10)

El fundamento de la obtención del gel de sílice es: en soluciones ácidas o presencia de sales flocculantes, las partículas se unen en tres dimensiones en forma de redes y éstas forman el gel. A concentraciones bajas la sílice amorfa, ácido monosilícico, forma soluciones verdaderas. Para la formación de una fase sólida inicial se necesita que la solubilidad se exceda, y sobre esta fase la sílice empieza a depositarse. El rango de polimerización es proporcional a la concentración del ión oxhidrilo a un pH mayor de 2 y a la concentración del ión hidrógeno a un pH menor de 2. Las uniones

se forman en su totalidad por colisiones. Predomina la unión siloxano y hay una mínima parte de silanol, al inicio de la polimerización, el polímero condensable está en una forma resonante. En esta estructura resonante ocurre el crecimiento de las partículas. A causa de la diferencia de solubilidad, hay partículas disueltas mientras unas gruesas crecen. La presencia de sales disueltas neutralizan las cargas superficiales y así se eleva la agregación. Si la temperatura aumenta, se acelera el proceso de disolución del gel y esto provoca que se acelere su formación. (3)

La siguiente tabla muestra la tendencia de gelación de ácido silícico en función del pH. (4):

TABLA No. 2

EFECTO DEL pH EN LA GELACION DE DISOLUCIONES DE ACIDO SILICICO.

pH	Tendencia a la gelación	Factores
6-7 y 7	Retardada	Las cargas fuertemente negativas en las partículas retardan la formación del gel (la presencia de sales solubles aumenta la gelación a un cierto pH dentro de este intervalo).
5 - 6	Rápida	La formación del gel es más rápida en este intervalo.
2 - 5	Lenta	En función de $[\text{OH}^-]$
2 - 3	Muy lenta	Intervalo de máxima estabilidad de las disoluciones de ácido silícico.
2	Alta	La velocidad es proporcional a $[\text{H}_3\text{O}^+]$ y $[\text{F}^-]$ (éste se puede agregar al proceso si se desea, al ión F^- induce a la gelación aunque esté presente solo en ppm).

Para la gelación afecta también el envejecimiento de la disolución y las impurezas del electrolito presente (4).

1.8 Cromatografía de capa fina.

La cromatografía de capa fina es, esencialmente, un método físico de separación donde los componentes a separar se distribuyen en dos fases; una de ellas es un lecho estacionario, mientras la otra se mueve por percolación a través de este lecho. Los procesos cromatográficos tienen lugar como resultado de repetidas adsorciones y desorciones durante el movimiento de los componentes de la muestra a lo largo del lecho estacionario, alcanzándose la separación gracias a la diferencia en los coeficientes de distribución de los distintos componentes de la muestra. (2)

Se utiliza "lecho estacionario" como término general para denominar cualquiera de las diferentes formas en que puede usarse la fase estacionaria, que puede estar empaquetada en una columna, extendida en forma de capa, etc. La fase móvil puede ser gaseosa o líquida. (12)

La técnica de cromatografía fue desarrollada por primera vez por el botánico ruso M. S. Tswett para la separación y aislamiento de los pigmentos de plantas. En 1938 N. A. Izmailov y M. S. Schraiber descubrieron por primera vez la cromatografía de capa fina. En este tipo de cromatografía se coloca la mezcla a separar en una placa donde se encuentra extendida la fase estacionaria, y se coloca en una cámara don

de hay disolvente que sube por capilaridad. Los componentes de la mezcla interaccionan con el adsorbente. De esta forma las sustancias que están adsorbidas con más fuerza se van rezagando en su movimiento de las que son adsorbidas débilmente y así se produce la separación. El adsorbente puede ser óxido de aluminio, gel de sílice, celulosa, etc. (12)

De la cromatografía en capa fina se pueden obtener resultados analíticos cuantitativos raspando y quitando la capa delgada en un punto específico de la placa, eluyendo el soluto del material sólido y efectuando una estimación cuantitativa, generalmente por métodos espectrofotométricos. (13)

Un cromatograma puede ser evaluado solamente cuando todas las sustancias separadas pueden ser identificadas, si las sustancias son incoloras se pueden detectar utilizando diferentes métodos (14):

a.- Lámpara de luz ultravioleta (emisión máxima 254 nm y 365 nm) para identificación de compuestos fluorescentes, el cromatograma puede ser observado con luz ultravioleta de longitud de onda corta y larga. También para determinar puntos de compuestos cuya fluorescencia es mínima o no la presenta se puede realizar el cromatograma sobre una placa con indicador fluorescente, por ejemplo, placas de gel de sílice - GF₂₅₄. (14)

Numerosas sustancias absorben luz ultravioleta de una longitud de onda particular. Algunas de ellas pueden ser detectadas en el rango de luz visible. A este fenómeno se le llama fluorescencia o luminiscencia. Cuando un compuesto presenta fluorescencia, por ser éste un fenómeno muy sensible, sólo se requiere de una cantidad muy pequeña para su cromatograma. Si el compuesto no presenta fluorescencia, se puede convertir a un derivado que sí presente este fenómeno. (14)

Cuando un compuesto no presenta fluorescencia, pero, sin embargo, absorbe en la región ultravioleta, puede ser detectado con luz ultravioleta. De este modo si la placa presenta fluorescencia, como en el caso del gel de sílice GF₂₅₄, al exponerla a luz ultravioleta de onda corta (254 nm), todas las sustancias que absorben fuera de esta región se detectan como una zona oscura sobre la capa verde fluorescente como trasfondo. (14)

Si el compuesto es incoloro y absorbe luz ultravioleta de longitud de onda larga puede detectarse de una forma similar presentando una zona negra en la capa que fue impregnada con un indicador fluorescente a longitud de onda larga de luz ultravioleta. (14)

b.- Reactivos. Se puede usar atomizadores de reactivos adecuados, los cuales dan coloración y/o fluorescencia al

producto. (14).

c.- Calor. Se puede calentar y producir una pirólisis del producto, lo que daría por resultado productos fluorescentes, coloridos o negros. (14).

d.- Con otros aparatos, por ejemplo, por sublimación directa del producto de la capa sobre una cubierta laminar. -- (14)

1.9 Silicatos fluorescentes.

Fluorescencia es la propiedad que presentan algunos cuerpos, que al recibir los rayos luminosos los devuelve de otro color, generalmente de mayor longitud de onda. Todos los gases son fluorescentes a una determinada frecuencia, los rayos catódicos, rayos X y ultravioleta pueden hacerse visibles sobre una sustancia fluorescente, esto se aplica en análisis químico. (15) Por ejemplo, en nuestro caso de cromatografía en capa fina, se utiliza esta propiedad. Cuando cesa el rayo que origina el fenómeno, también termina éste. (15)

Gran número de silicatos naturales presentan luminiscencia, en ellos se ha podido identificar principalmente a las tierras raras como determinantes de la luminiscencia observada. Entre los productos sintéticos solamente se ha estu

diado en detalle los silicatos de zinc del tipo de la willemita y la troestita naturales, las cuales deben su poder luminescente a la presencia de silicato de manganeso en sustitución isomórfica. (15).

C A P I T U L O I I
PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Material

- Mufla Thermolyne tipo 1500
- Horno Boekel
- Plato de calentar con agitador: thermolyne
- pH -metro modelo LS Sargent- Welck Scientific Co
- Electrodo Sargent - Welck S-300072
- Fotocolorímetro Spectronic 20 Bauch and Lamb
- Balanza analítica E. Mettler Tipo H6
- Tamiz Mallas 250, 300 y 325 Mont - Inez
- Agitador para tamizar modelo RX marca Tyler
- Reactivos usados
- Vidrio soluble grado comercial
- HCl Baker al 37%, densidad 1.18g/ml, grado industrial
- $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ QP JT Baker
- ZnO QP JT Baker
- $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ QP

2.2 Obtención de gel de sílice.

En un vaso de precipitados de un litro, se colocan 371 ml de silicato de sodio comercial (una solución de densidad -- 1.46g/ml) y 129 ml de agua, bajo agitación mecánica por 5 minu

tos. Se adiciona lentamente una solución de ácido clorhídrico (HCl) 10 N, a una velocidad de 100 ml por minuto desde un embudo de separación. Al agregar la solución de HCl es necesario una agitación vigorosa para facilitar la formación de una suspensión. Cuando se ha adicionado alrededor de 150 ml de HCl 10 N se observa la formación de una masa viscosa. En este momento la adición se detiene. La mezcla se coloca en un mortero y se tritura, se agrega 100 ml de agua para producir una suspensión de partículas finas. La mezcla se coloca nuevamente en el vaso de precipitados y se continúa la adición de la solución de HCl 10 N con agitación mecánica vigorosa, hasta que una muestra de la mezcla de reacción colocada en un tubo de ensayo da el vire del indicador azul de timol a rojo (pH alrededor de 1.2). (16)

Una vez que se obtuvo el pH deseado, la suspensión se deja a 25°C por dos horas con agitación mecánica continua. Entonces se filtra al vacío formándose una masa dura de gel de sílice sobre la superficie, por lo que es adecuado apresurar el proceso de filtración. Una vez terminado éste se tritura rápidamente el gel de sílice obtenido y se coloca en una solución de HCl 0.2 N por 48 horas. Se hizo esto para aumentar el poder de adsorción de un 20 a un 40%. (16)

El gel de sílice se filtra y se lava hasta ausencia de ácido usándose el mismo indicador. Se seca a 200°C por 12 ho-

ras y posteriormente se tritura. (16)

Como la solución de silicato de sodio contiene gran cantidad de ión férrico (Fe^{3+}) se lavó con una solución de HCl al 5% (para ver el resultado de esta prueba se usó la reacción $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = \text{FeSCN}^{2+}$ rojo intenso). Una vez eliminado el ión férrico, se lavó con agua caliente para eliminar cloruros (se usó la reacción siguiente $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}\downarrow$). Se seca de 24 a 48 horas a $200-250^\circ\text{C}$. El tiempo y temperatura son necesarios, ya que de ello depende el poder adsorbente del producto. (16)

Usándose 371 ml de silicato de sodio se obtuvo 167 g de gel de sílice secada por 48 horas.

Este proceso se realizó variando la concentración de solución de HCl y el tiempo de secado final del gel de sílice.

Obteniéndose los siguientes tipos de geles:

TABLA No. 3

DIFERENTES TIPOS DE GELES DE SILICE OBTENIDOS

NORMALIDAD DE SOLUCION DE HCl	TIEMPO FINAL DE SECADO EN HORAS A 200 - 250°C
10	48
10	36
10	24
5	48
5	36
5	24
2	48
2	36
2	24
1	48
1	36
1	24

El gel de sílice se tritura y se tamiza, para su aplicación en cromatografía en capa fina, se usaron aquellos que pasaron las mallas de 300 y 325 cuyos tamaños son de 44 a 50 micras, aquí hay una gran diferencia en el tamaño, con la comercial que es de 5 - 25 micras.

2.3 Control de calidad del gel de sílice

Consiste en la determinación del % de dióxido de silicio, pH, pérdida por secado, pérdida por ignición, sulfatos, cloruros, metales pesados y arsénico, según la farmacopea de los Estados Unidos. (18).

El control se realizó con el gel de sílice Merck GF₂₅₄ geles de sílice preparadas con solución de HCl 10 N y secadas finalmente por 48, 36 y 24 horas.

a.- % de dióxido de silicio (SiO₂)

Se colocó un gramo de gel de sílice en un crisol de níquel con 10 g de hidróxido de sodio. Se calentó suavemente con un mechero Fisher a flama baja y después fuertemente hasta fundirse. Una vez perfectamente fundido el gel de sílice se dejó enfriar y el contenido del crisol se colocó en un vaso de precipitado y se lavó tapa y crisol con agua caliente. Se agregaron en el vaso 25 ml de HCl concentrado y se calentó para disolver totalmente la muestra. El volumen final fue de 200 ml. Este volumen se evaporó de tal forma que el líquido nunca estuviera en ebullición para evitar proyecciones y lograr la precipitación total de SiO₂ nuevamente. La evaporación se efectuó durante 8 horas. Al contenido del vaso se le agregó HCl y se dejó en reposo por 10 minutos. Se adicionan 100 ml de agua caliente y se llevó a ebullición por 10 minu -

tos para disolver todos los cloruros. Se filtró y se lavó con una solución caliente de HCl al 2%. Para eliminar cloruros se lavó el precipitado con agua caliente, la ausencia de éstos se observó por reacción negativa con nitrado de plata. Una vez lavado perfectamente el precipitado, se colocó en un crisol a peso constante y se calcinó a 900°C con intervalos de una hora hasta peso constante. (17)

El % de SiO₂ se calculó con la fórmula siguiente (17):

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{\text{Peso final crisol con muestra} - \text{Peso crisol}}{\text{peso de muestra}} \times 100$$

b.- Pérdida por secado y pérdida por ignición

Pérdida por secado.- Se colocó 3.0 g de gel de sílice en un crisol a peso constante, a 150°C durante 4 horas. (18)

Pérdida por ignición.- Una muestra de 3.0 g de gel de sílice previamente secada a 150°C, se colocó a 900°C en un crisol a peso constante por una hora. (18)

$$\% \text{Pérdida por secado} = \frac{\text{Peso final crisol con muestra} - \text{Peso crisol}}{\text{Peso de muestra sin secar}} \times 100$$

c.- pH

Se realizó con una suspensión de un gramo de gel de sílice en 20 ml de agua. Se agita para determinar el pH usando-

se un potenciómetro. (18)

d.- Sulfatos y cloruros

Sulfatos.- Se calentó a ebullición 2 g de gel de sílice en 20 ml de solución de HCl diluído (un ml en 40 ml de agua), se filtró y se neutralizó el filtrado con hidróxido de amonio, y se diluyó con 20 ml de agua (18) Se trató con 5 ml de HCl (1:10), se llevó a ebullición y se adicionó poco a poco bajo agitación constante, solución caliente de cloruro de bario hasta precipitación total y se colocó un exceso de la solución precipitante. Se hierve durante unos minutos y después se dejó digerir el precipitado durante una hora sobre una pequeña flama, evitando que hirviera, al cabo de lo cual se filtró, se lavó por decantación con agua caliente, hasta que el filtrado no indicara reacción de bario con solución diluída de ácido sulfúrico. El papel filtro que contenía el precipitado se calcinó con un mechero Bunsen (19). Después se calcinó por 2 horas a 900°C en un crisol de porcelana previamente colocado a peso constante a esta temperatura.

El cálculo se realizó usando los siguientes factores

(19):

$$\text{Factor } \frac{\text{Bario}}{\text{óxido de bario}} = 0.8957; \quad \text{Factor } \frac{\text{sulfato}}{\text{sulfato de bario}} = 0.4115$$

Cloruros.- Se colocaron 5 g de gel de sílice en 50 ml de agua bajo reflujo por espacio de 2 horas, se enfrió y se -

filtró. (18) Se aforó a 50 ml el filtrado. Para determinar cloruros se usó el método Mohr (método directo). Se tomó una alícuota de 25 ml del filtrado y se trasvasó a un matraz erlenmeyer, se diluyó al doble y se adicionaron de 5 a 10 gotas de solución de cromato de potasio, hasta que la solución tuvo una coloración ligeramente amarilla. De una bureta se dejó escurrir la solución de nitrato de plata (AgNO_3) agitándose continuamente la solución del cloruro, y procurando agregar cerca del final de la valoración, el cual puede apreciarse por la duración más prolongada de la coloración, gota a gota la solución de AgNO_3 , hasta que la coloración rojiza fue permanente. La titulación se realizó tres veces. (19)

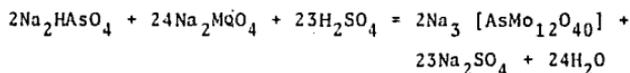
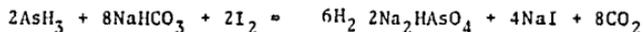
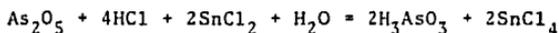
Para hacer el cálculo se tuvo en cuenta que: un ml de solución 1-N de AgNO_3 = 0.03546g de Cl, por lo tanto un ml de solución 0.01 N de AgNO_3 0.01 N, pulverizando 0.5 g de AgNO_3 y se secó a 150°C durante una hora. Se dejaron enfriar los cristales en un desecador. Se pesó aproximadamente 0.1699 g, se disolvieron y se aforaron a un volumen de 100 ml con agua destilada. (19)

La solución anterior se valoró con una solución 0.01 N de cloruro de sodio (NaCl). Se pesó 0.0585 g de NaCl , previamente secado por dos horas a 150°C , se disolvió y se aforó a 100 ml con agua destilada. La titulación de AgNO_3 se realizó por el método de Mohr. Se obtiene la normalidad de la so-

lución de AgNO_3 que fue 0.0096. (19)

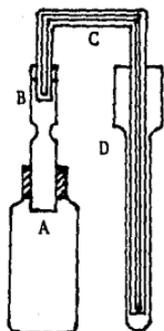
e.- Arsénico.

Se usó el método de azul de molibdeno, cuando el arsénico como arseniato, se trata con una solución de molibdato de sodio, se obtiene el hetero - polimolibdiarseniato (arseno molibdato). Este se reduce con cloruro estannoso (SnCl_2) o - sulfato de hidrazina para formar un complejo azul soluble, el azul de molibdeno. Las reacciones son (21):



Método.- El arsénico debe estar en estado trivalente; se puede reducir el arsénico V con yoduro de potasio y cloruro estannoso; la concentración del ácido para su análisis, al diluirse al 100 ml, debe ser menor al 5%. Se agrega un ml de solución de yoduro de potasio al 50% y un ml de solución de cloruro estannoso al 40% en HCl concentrado y se calienta a ebullición. (21)

Se coloca una alícuota de la solución de arseniato que no contenga más de 0.1 mg de arsénico al frasco A, del aparato



que se muestra en la figura; se agregan - dos ml de ácido sulfúrico concentrado, 10 ml de HCl concentrado, 1 ml de solución de cloruro estannoso (SnCl_2) al 40% en HCl concentrado, agua en cantidad suficiente para llevar a 50 ml y finalmente 5 g de municiones - de zinc. Se introdujo rápidamente el tapón de goma, el gas que se desprende pasa por el tubo B lleno con lana de vidrio floja que se ha sumergido en solución de acetato de plomo, para retener el sulfato de hidrógeno, y des-

pués pasa por un tubo capilar (de 4 mm de diámetro exterior y 0.5 mm de diámetro interior) que está en un tubo de adsorción estrecho D cargado con 5 ml de yodo 0.02 N y 1 ml de solución de bicarbonato de sodio uno-molar. Después de 30 minutos se desprende toda la arsina, y el tubo de adsorción D se ha transformado a arseniato, al oxidarse con el yodo. Mientras tanto se preparó una solución de ácido sulfúrico-molibdato, mezclándose volúmenes iguales de ácido sulfúrico 13 N y solución acuosa de molibdato de sodio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) al 9.5%. Se retira el tubo D y se agrega 2 ml de solución acuosa de metabisulfito de sodio al 5% (para eliminar el exceso de yodo). A la solución resultante incolora se agregó un ml de solución de SnCl_2 al 0.2% preparada diluyendo una parte de solución de

SnCl_2 al 40%, con 200 partes de agua. La coloración azul se desarrolla totalmente en 5 minutos. Se mide la intensidad -- del color en un fotocolorímetro a 660 o 725 nm. (21)

Se preparó la curva patrón con muestras que contenían 0.005 mg, 0.010 mg, 0.05 mg y 0.10 mg de arsénico, tratándolas de la misma forma que la muestra analizada.

Para obtener el blanco se realizó la misma técnica, - con 0.005 mg de arsénico, pero sin agregar la solución de ácido sulfúrico-molibdato.

Preparación de la solución estándar.- Se disolvieron 132 mg de trióxido de arsénico (peso molecular 197.8 g/mol) - previamente secado a 105°C por una hora, en 5 ml de solución de hidróxido de sodio al 20% en un matraz aforado de 1000 ml. Se neutralizó la solución con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 2 N, y se adicionó 10 ml de solución de H_2SO_4 2 N en exceso una vez neutralizada y se aforó a 1000 ml con agua destilada previamente hervida y enfriada, de esta solución A se tiene una con centración de 0.1 mg/ml. Se transfiere 10 ml de solución A por medio de una bureta a un matraz aforado de 1000 ml y se adiciona 10 ml de solución de H_2SO_4 2N y se afora, con agua hervida y enfriada. De esta solución-B se tiene una con centración de 1 μ g/ml. Se guarda esta solución en un recipiente de vidrio y se usa antes de tres días. (18)

Para obtener la cantidad de arsénico se usó el filtrado que se obtuvo en la determinación de $\frac{1}{2}$ de dióxido de silicio, se evaporó hasta un volumen aproximado de 30 ml y se trató con la técnica descrita.

f.- Metales pesados.

Se colocó 2.5 g de gel de sílice con 50 ml de HCl diluido (1:10), a ebullición por cinco minutos, se filtró cuando todavía estaba caliente, y se evaporó en baño maría. Se agregan 20 ml de HCl diluido (1:500). Se digiere por cinco minutos, se enfría y se adiciona agua hasta 100 ml, para filtrarse (18). Se tomó 40 ml del filtrado y 15 ml de solución de ditizona, se colocó en un embudo de separación y se extraen los metales pesados. (24)

El patrón de metales pesados se realizó con acetato de plomo y se comparó la coloración de la capa orgánica.

Preparación de la solución de ditizona. La solución se preparó de manera que contenga 10 mg de ditizona por litro de cloroformo. Se pesó 10 mg de ditizona y se disolvió y aforó a 100 ml con cloroformo. Se tomó un ml de esta solución y se aforó a 100 ml con cloroformo. (24)

Preparación de la solución estándar. Se usó acetato de plomo, $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (peso molecular 379.2 g/mol). Se -

pesó 55 mg, se disolvió y se aforó a 100 ml. Esta solución contiene 0.3 mg/ml de plomo. Se tomó un ml de esta solución y se aforó a 100 ml con agua destilada, por lo que esta última solución contiene 0.003 mg/ml.

Para realizar la extracción patrón se usó 10 ml de solución estándar, que contenía 0.003 mg/ml y 15 ml de ditizona en cloroformo, se colocó en un embudo de separación y se agitó perfectamente. Se separó la fase orgánica y se comparó su intensidad de color con los problemas.

La ditizona (difenil-tiocarbazona) forma complejos con muchos iones metálicos que también son solubles en disolventes orgánicos. La ditizona es un reactivo muy sensible para manganeso, hierro, cobre, níquel, cobalto, oro, zinc, plomo, cadmio, plata, estaño, indio, platino, mercurio y bismuto. --

(24)

2.4 Obtención de ortosilicato de zinc.

El indicador fluorescente usado en la gel de sílice comercial es el ortosilicato de zinc en una cantidad de 1% (25). Por lo que fue necesario realizar su síntesis.

Reacción:



$$60.1 \text{ g} + 162.8 \text{ g} = 222.9 \text{ g}$$

Método.- Se mezcla íntimamente, 0.1 mol de dióxido de silicio (7.5125 g del gel de sílice amorfa obtenida en el proceso que contiene 80% de SiO_2) con 0.2 moles de óxido de zinc (16.28 g), ambos deben estar perfectamente triturados. Se colocaron 98 mg de sulfato de manganeso pentahidratado para que el compuesto se activara y produjera fluorescencia. La mezcla de reacción se secó por una hora a 110°C . A continuación se calcinó a 900°C por 48 horas. (22)

La radiación emitida por el producto corresponde a la zona de verde y tiene su máximo aproximadamente en los 525 nm. La excitación se logra con radiación ultravioleta de longitud de onda corta de 280 nm. (22)

2.5 Obtención de gel de sílice con indicador fluorescente y aglutinante.

Para igualar la patente de merck y lograr obtener gel de sílice con indicador fluorescente, se toman en cuenta las características del gel de sílice comercial. (25):

- Alta pureza.
- Como aglutinante tiene 10% de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).
- Indicador fluorescente, ortosilicato de zinc, este-

indicador absorbe luz ultravioleta de una longitud de onda de 254 nm.

- Promedio de tamaño de partícula 5-25 micras.
- Area superficial $500 \text{ m}^2/\text{g}$.
- Volumen de poro $0.75 \text{ cm}^3/\text{g}$.
- Promedio de diámetro de poro 60 A
- No debe contener más de 0.001% de Fe^{3+} ; la cantidad de cloruros máxima es 0.003%; el pH de una suspensión al 10% acuosa es como máximo 6.8.

Para obtener el gel de sílice con indicador fluorescente se realizó lo siguiente:

Se colocaron 85 g de gel de sílice obtenida anteriormente y 5 g de ortosilicato de zinc, se mezclaron perfectamente y se llevaron a $850-900^\circ\text{C}$ en una cápsula de porcelana por 2 horas. Se enfrió, se volvió a mezclar y se colocó a la misma temperatura durante dos horas. Una vez obtenido el producto, se molió y se tamizó a 300-325 mallas.

El producto obtenido de esta forma ya presenta fluorescencia, y es perfectamente uniforme en la capa, se puede agregar aglutinante si se desea.

Para agregar el aglutinante en nuestro caso yeso, se colocó el 10% deseado y se homogeneizó con el equipo de tami-

zar.

Se observó su adherencia al vidrio y fluorescencia haciéndose cromatoplasas. De igual forma se observó su comportamiento con compuestos puros y su poder de separación con mezclas de compuestos, todo esto comparándola con la gel de sílice comercial.

C A P I T U L O I I I
RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Síntesis del gel de sílice.

El rendimiento del proceso fué de un litro de silicato de sodio comercial, cuya densidad es 1.46 g/ml se obtuvieron 450 g de gel de sílice con el proceso de secado de 48 - - horas.

En el método de precipitación que se eligió se tomó - en cuenta ciertas condiciones que la literatura establece para la obtención de gel de sílice adecuada para la cromatografía de capa fina, estas fueron:

a.- Tiempo de precipitación. Si el intervalo de este es el adecuado, se va a permitir que la solución de silicato coagule perfectamente, lo adecuado es evitar la formación de una masa rígida, pero si ésta se forma se debe moler y formar una suspensión. Fué por esto que se tomó la decisión al experimentar con soluciones de ácido clorhídrico más diluídas para la precipitación, para ver si de esta forma se evitaba la formación de la masa viscosa, pero esto no se logró.

b.- pH. La gelación de silicato de sodio está en función del pH (observar tabla número 2). Como se observará a -

un pH menor de 2 la gelación es rápida.

c.- Envejecimiento del gel. Al realizarlo se permite la unión entre partículas del gel que causa su fortalecimiento.

d.- Temperatura de envejecimiento. A una temperatura aproximada de 25°C se ha observado el crecimiento adecuado de la partícula.

e.- Tiempo de secado final. De este proceso depende en gran medida la calidad del producto, porque la forma de conducirlo determina el número y anchura de los huecos atómicos. Se realizó a 300°C por 24,36 y 48 horas, porque si la expulsión de agua es lenta, la obtención de la masa porosa se favorece, y con ella el poder de absorción. Hay que evitar temperaturas elevadas porque reducen el número o capacidad de los poros.

f.- Eliminación de electrolitos. Entre mayor sea ésta va a permitir la obtención de gel de sílice de alta pureza. Como no se conoce un método adecuado para eliminar los iones ferroso y férrico del silicato de sodio, estos se tienen que eliminar hasta que la gel de sílice fué obtenida.

Para observar que diferencias existían en los geles -

obtenidos, se realizaron pruebas de Rf de naftaleno y ácido benzoico. Ver tabla número 4. Como patrón se usó el gel de sílice Merck GF₂₅₄ del laboratorio. Los compuestos puros se disolvieron en etanol, como fase móvil se usó acetato de etilo y como soporte suspensión de gel de sílice en acetato de etilo. Para revelar las placas fué utilizada una cámara de yodo.

De acuerdo a la tabla número 4, se determinó que no hay una diferencia marcada de Rf de naftaleno y ácido benzoico, como se ve en las tablas número 5 y 6, donde se promediaron los valores que se observan en la tabla número 4.

En el proceso de molienda de gel de sílice se puede decir que fué más sencillo en el gel secado durante 48 horas, después 36 horas y finalmente 24 horas. Fué por esto que el control de calidad se realizó solo en el gel de sílice comercial y el gel de sílice obtenido con diferentes tiempos de secado a partir de solución de HCl 10 N.

3.2. Control de calidad.

De acuerdo al control de calidad se observa en la tabla No. 7 que el gel de sílice Merck GF₂₅₄ y la gel de sílice obtenida con solución de HCl 10 N y secada por 48 horas a 200-250°C son muy semejantes. En lo que difieren es: % de --

dióxido de silicio, metales pesados y % de sulfatos, esto se debe a que el gel de sílice comercial posee 1% de ortosilicato de zinc como indicador fluorescente y 10% de yeso como aglutinante, lo que provoca que el % de dióxido de silicio disminuya, el % de sulfatos y cantidad de metales pesados se incrementen, ya que el zinc es uno de ellos.

En cuanto al gel de sílice secado por 36 horas y 24 horas, difieren marcadamente con la secada por 48 en pérdida por ignición y secado, lo que indica que les faltó tiempo de secado.

En el control de calidad que se encontró en la farmacopea de los Estados Unidos y de México solo marcan como requisitos para el gel de sílice la pérdida por ignición, que no debe ser mayor del 6%, porcentaje menor que el encontrado en todos los geles analizados. Todas las demás pruebas fueron para observar la calidad del producto final obtenido en el proceso de síntesis del gel de sílice.

3.3. Sílice-gel con adherente e indicador.

La eficiencia de los diferentes geles obtenidos como medio de separación se comprobó de varias maneras:

a.- Compuestos puros, con diferentes grupos funcionales.

les y por lo tanto diferentes Rf.

b.- Compuestos isómeros.

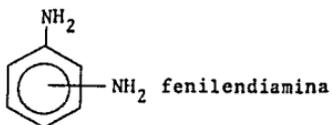
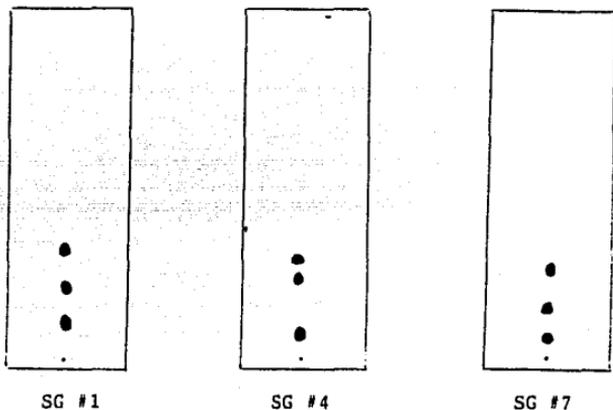
c.- Mezclas de polaridades semejantes, estas se eligieron según el comportamiento observado en el análisis orgánico que forma parte del curso de química experimental y aplicada I.

a.- Compuestos puros. Los valores anotados en la tabla No. 9 son el promedio de 10 corridas. Para revelar las placas de SG #2, #3 y #4 se usó una cámara de yodo, para SG#1, #5, #6 y #7 se usó la lámpara de luz ultravioleta.

El disolvente empleado para sólidos y líquidos fué el etanol. La fase estacionaria fué una suspensión de gel de sílice en acetato de etilo y la móvil acetato de etilo.

El gel de sílice que tiene valores más parecidos al comercial fué el que posee 10% de yeso y 5% de ortosilicato de zinc. Otro gel de sílice que presentó valores parecidos a la de Merck fué el que contenía 10% de yeso y no contenía indicador fluorescente, por esta razón se tomaron en cuenta para la separación de mezclas de compuestos orgánicos e isómeros.

b.- Compuestos isómeros. La mezcla usada fué o, m, - p-fenilendiamina. Se usó solo SG #1, #4 y #7. Los isómeros se disolvieron en el etanol y se eluyeron en una mezcla hexano-acetato de etilo (4:6).



c.- Mezclas de polaridad semejante. Se usó como fase estacionaria la SG#1, #4 y #7.

Mezcla 1.- α -naftilamina y fenantreno. Se disolvieron en etanol. Se lograron separar eluyendo con tolueno-ace-

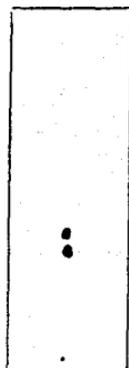
tato de etilo (8:2). Esta mezcla se separa por extracción ácido-base y un disolvente adecuado.



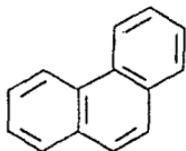
SG #1



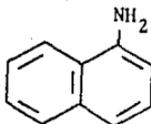
SG # 4



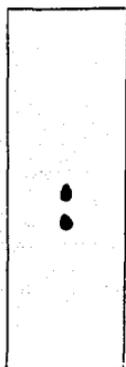
SG #7



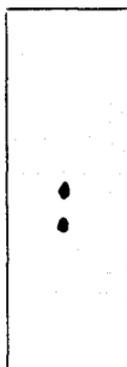
Fenantreno

 α - naftilamina

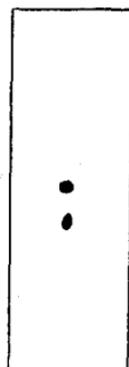
Mezcla 2.- Ciclohexanona y clorobenceno. Se disolvieron en etanol, eluyente usado hexano-tolueno (2:8). Esta mezcla se puede separar por destilación fraccionada.



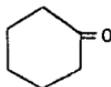
SG #1



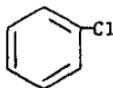
SG #4



SG #7

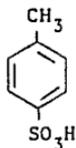
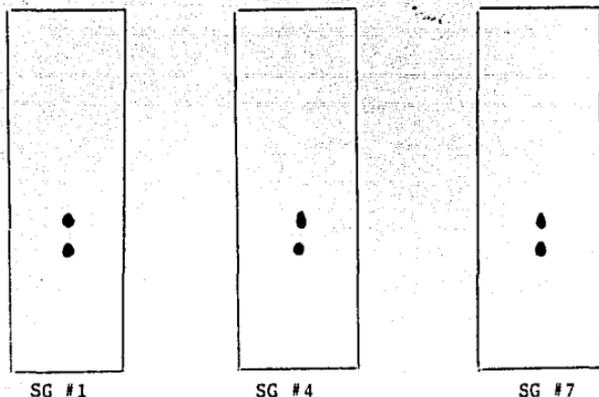


Ciclohexanona

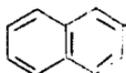


Clorobenceno

Mezcla 3.- β -naftol y ácido p-toluensulfónico. Se disolvieron en etanol, eluyente usado tolueno-etanol (7:3). Se puede separar por extracción ácido-base y un disolvente adecuado.



Acido p-toluensulfónico



1-naftol

De acuerdo a estos resultados tanto en la separación de isómeros como en la mezcla de polaridades semejantes, se observa que la SG#1, #4 y #7 tienen un comportamiento muy parecido.

NOTA: Abreviaturas usadas:

SG #1 - Gel de sílice Merck GF₂₅₄; SG #4 Gel de sílice elaborada en el laboratorio con 10% de yeso; SG #7 gel de sílice elaborada en el laboratorio con 10% de yeso y 5% de indicador fluorescente.

CAPITULO

ANEXO

TABLA No. 5

Relación de Rf de acuerdo a la concentración de HCl usada.

Concentración de HCl usada para obtener el gel de sílice	Rf promedio naftaleno	Rf promedio ácido benzoico
10N	0.7800	0.6867
5N	0.7767	0.6800
2N	0.7833	0.6833
1N	0.7800	0.6900
Gel de sílice Merck	0.6800	0.6300

TABLA No. 6

Relación de Rf de acuerdo al tiempo de secado final.

Tiempo de secado final	Rf promedio naftaleno	Rf promedio ácido benzoico
48 h	0.7775	0.6700
36 h	0.7925	0.6925
24 h	0.7700	0.6925
Gel de sílice Merck	0.6800	0.6300

TABLA No. 8

Curva estandar de arsénico a 660 nm

Cantidad de arsénico	Lectura
0.005 mg	0.04
0.010 mg	0.07
0.050 mg	0.38
0.100 mg	0.74
Gel de sílice Merck GF ₂₅₄	0.11
Gel de sílice obtenida de HCl 10N, secada 48h	0.13
Gel de sílice obtenida de HCl 10N, secada 36h	0.14
Gel de sílice obtenida de HCl 10N, secada 24h	0.17

ESTA SALIDA DE TESTS NO DEBE SER BIENHECHADA

TABLA No. 4

Diferencias de los geles de sílice obtenidas en el uso de cromatografía de capa fina.

Concentración de solución de HCl.	Tiempo de secado a 200, 250°C (hr)	Rf promedio 10 corridas Naftaleno.	Rf promedio 10 corridas Ac. Benzoico.
10	48	0.78	0.67
10	36	0.80	0.70
10	24	0.76	0.69
5	48	0.77	0.67
5	36	0.79	0.68
5	24	0.77	0.69
2	48	0.78	0.66
2	36	0.78	0.69
2	24	0.79	0.70
1	48	0.78	0.68
1	36	0.80	0.70
1	24	0.76	0.69
Gel de sílice Merck GF ₂₅₄		0.68	0.63

TABLA No. 7

Control de calidad de geles de sílice

	Merck GF ₂₅₄	10 N 48h.	10 N 36h.	10 N 24h.
SiO ₂ (%)	76.3	83.7	80.4	70.9
pH	6.2	6.3	6.3	6.4
Perdida por secado.	6.21	6.18	6.63	12.75
Perdida por ignición.	7.88	7.28	11.12	14.28
% de Cloruros.	0.13	0.16	0.164	0.147
% de Sulfatos.	6.12	0.58	0.53	0.50
Metales pesados.	0.003	0.003	0.003	0.003
Arsénico (ppm)	15.1	18	19	22.5

TABLA No. 9

Rf de compuestos con grupos funcionales diferentes

	SG #1	SG #2	SG #3	SG #4	SG #5	SG #6	SG #7
Ac. Benzoico	0.63	0.68	0.66	0.67	0.73	0.70	0.64
Antraceno	0.67	0.76	0.74	0.72	0.78	0.73	0.69
Anilina	0.50	0.65	0.60	0.61	0.67	0.65	0.53
Benzaldehido	0.68	0.74	0.72	0.70	0.80	0.73	0.69
Acetofenona	0.63	0.73	0.72	0.71	0.74	0.73	0.67
Nitrobenceno	0.64	0.73	0.73	0.69	0.71	0.66	0.66
Alcohol Bencilico	0.60	0.70	0.68	0.67	0.73	0.67	0.63

NOTA: Las abreviaciones son:

SG #1 Gel de sílice Merck GF₂₅₄

SG #2 Gel de sílice; solución de HCl 10N/48h. de secado

SG #3 Gel de sílice; solución de HCl 10N/48h. de secado, 5% de yeso.

SG #4 Gel de sílice; solución de HCl 10N/48h. de secado, 10% de yeso.

SG #5 Gel de sílice; solución de HCl 10N/48h. de secado, 5% de Zn₂SiO₄

SG #6 Gel de sílice; solución de HCl 10N/48h. de secado, 5% de Zn₂SiO₄, 5% de yeso.

SG #7 Gel de sílice; solución de HCl 10N/48h. de secado, 5% de Zn₂SiO₄, 10% de yeso.

Curva estándar de absorción

$\lambda = 660 \text{ m}\mu$

Absorbancia

mg de Aa.

Absorbancia

0,005

0,04

0,010

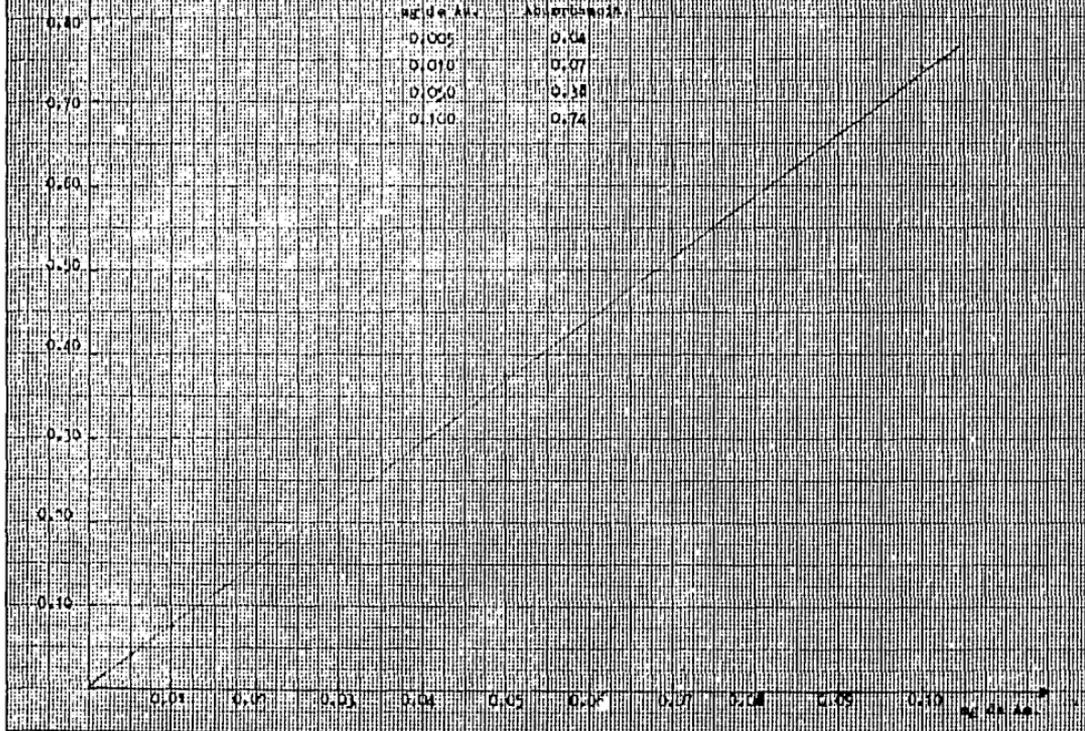
0,07

0,020

0,38

0,100

0,74



C A P I T U L O V

CONCLUSIONES

1.- El objetivo del presente trabajo se cumplió, el gel de sílice obtenido con aglutinante (10%) e indicador fluorescente (5%) es semejante al de importación (gel de sílice - Merck GF₂₅₄).

2.- De esta forma se puede sintetizar y suplir, ya que la patente se igualo. Su utilidad del gel obtenido en cromatografía en capa fina es bastante semejante al de importación según se observó en los resultados de medición de Rf de compuestos puros, isómeros y mezclas de polaridades semejantes.

3.- Se da la alternativa de producir gel de sílice sin indicador fluorescente y con 10% de yeso, que de acuerdo a los resultados obtenidos es muy parecido al comercial.

4.- El costo del gel de sílice obtenido en el laboratorio con indicador y aglutinante es de \$18,000.00 por kilogramo (23), mientras que la Merck tiene un costo de \$202,000.00 por kilogramo.(25).

C A P I T U L O VI

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Kirk, R.E. y Othmer, D.F. (ed). Enciclopedia de Tecnología química. Tomo XIV. Págs. 570-5. Primera edición en español. Editorial Unión Tipográfica Hispanoamericana.- Barcelona (1962).
- 2.- Ullman, F. (ed). Enciclopedia de química industrial. - Sección - 2, volumen - 3. Págs. 491-4. Editorial Gustavo Gili. Barcelona (1931).
- 3.- Kirk, R. E. and Othmer, D.F. (ed). Encyclopedia of Chemical Technology. Volume-20. Págs. 766-75. Third Edition. Editorial John Wiley and Sons. New York (1978).
- 4.- Disher, C. A. Química inorgánica farmacéutica. Parte 2. Capítulo-10. Pág. 248-61. Editorial Alhambra, S.A. Madrid (1966).
- 5.- Hawley, G. G. (ed). Diccionario de Química y Productos Químicos. Volumen-1. Pág. 427. Editorial Omega, S.A.- Barcelona (1975).
- 6.- Brauer, G. Química inorgánica preparativa. Págs. 986-7. Editorial Reverte, S.A. Barcelona (1958).

- 7.- Kopaczewski, W. and Gruzavska, Z. "Comp. rend" 170 133-5 (1920).
- 8.- Lottermaser, A. and Kiehn, J. A. "Kolloid-Beihefte" 35 - 123-64 (1932).
- 9.- Styes, J. F. "Am J Botang" 17 636-7 (1930).
- 10.- Ullman, F. (ed). Enciclopedia de Química Industrial. - Sección-1, volumen-1. Pág. 130. Editorial Gustavo Gili. Barcelona (1931).
- 11.- Kharmandar'yan I.M.O. and Markov, V. K. "Physik, 2. - - Söwjetunion 4", 172-84 (1933).
- 12.- Yost, R. W.; Ettore, L. S. y Conlon, R. D. Introducción - a la cromatografía líquida práctica. Editada por Perkin Elmer. Págs. 3-7 y 21-25. E U (1981).
- 13.- Dick, J. G. Química analítica. Pág. 654. Editorial El - Manual Moderno, S.A. México (1979).
- 14.- Stahl, E. (ed). Thin-Layer Chromatography. Páginas. 77-9. Second Edition. New York (1969).
- 15.- Guilbault, G. G. (ed). Fluorescence. Páginas. 37-38. Edi - torial Marcel Dekker, Inc. New York (1967).

- 16.- Harris, R. and Wick, N. A. *Analyt. Edit.* 18 276 (1946)
- 17.- Obregón, P. A. *Métodos de Análisis Químico de Rocas y Materiales Similares.* Págs. 18-19. México (1977).
- 18.- The United States Pharmacopeia. Fifteen Edition (1980). Págs. 907-10, 960, 968, 969 and 1086.
- 19.- Orosco, D. F. *Análisis Químico Cuantitativo.* Págs. 125- y 263-7. Décimocuarta edición. Editorial Porrúa, S.A.- México (1983).
- 20.- Brauer, G. (ed). *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry.* Vol.-2. Págs 1089-90. Second edition. Academic Press. New York (1965).
- 21.- Vogel, A. I. *Química Analítica Cuantitativa.* Vol.-2. -- Págs. 919, 925-6. Editorial Kapelusz. Segunda Edición. Buenos Aires (1969).
- 22.- Adsorbent for preparative layer chromatography. (E. - - Merck, A. G.) *Neth Appl* 6, 510, 916 April 4 1966; *Ger -- Appl Oct.* 2 (1964).
- 23.- J. T. Baker S. A. de C. V. México febrero 15 (1988)

- 24.- Nordmann, J. Análisis Cualitativo y Química Inorgánica -
Págs. 414-5. Editorial CECSA. México (1982).
- 25.- Catalog Handbook of Fine Chemicals. Aldrich Chemical --
Compang Inc. Milwaukee (1988).