

00571



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

3

FACULTAD DE QUIMICA

2EJ

SILICE AMORFA PRECIPITADA.
CONTROL DE TAMAÑO DE PARTICULA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A ,
Q. AMPARO ORTEGA CARRIZO



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



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 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.

JURADO.

Presidente: Dr. José Antonio Barrera Godínez.
Primer Vocal: Dr. Víctor M. Castaño Meneses.
Secretario: M. en C. María A. Castellanos Román.
Primer Suplente: Dra. María Antonieta Mondragón Sosa.
Segundo Suplente: M. en C. Gustavo Tavizón Alvarado.

Lugar donde se desarrollo el tema:

Laboratorio de Termofísica.

Departamento de Física y Química Teórica.

División de Ciencias Básicas.

Facultad de Química. UNAM.

Laboratorio de Materiales

Departamento de Física Aplicada y Tecnología Avanzada.

Instituto de Física. UNAM.

Asesor:

Dr. Jesús Gracia Fadrique.

Sustentante:

Q. Amparo Ortega Carrizo.

J. Gracia

Amparo Ortega C

A mis padres Martha e Isaac a quienes debo todo lo que soy, con amor y agradecimiento.

A mis hermanos: Laura, Pedro y Gilberto.

Con cariño a mis sobrinos Johny, Oscar y Alberto.

A Jorge con amor, por su apoyo y comprensión en los momentos difíciles de la maestría así como en la realización de esta tesis. Gracias.

Reconocimientos.

Al Dr. Jesús Gracia por la confianza y apoyo que me brindó.

Al Dr. Víctor Castaño Meneses por haberme brindado las facilidades en la realización del trabajo experimental, así como también por sus valiosas sugerencias para la realización de este trabajo.

Deseo agradecer al CONACYT por proporcionarme una beca durante mis estudios de maestría así como para el desarrollo de esta tesis.

A la M. en C. Alicia del Real, M. en C. Jaqueline Cañetas, Físico Roberto Hernández y Pedro Mexía en la realización de micrografías de microscopía electrónica.

A la M. en C. Rosa María Lima por su asesoría en la determinación de densidades.

Al Dr. Tomas Viveros y al I.Q. Ricardo Rosas Cedillo del depto. de Ingeniería Química y Catálisis de la UAM por proporcionarme el equipo BET.

A la Dra. Margarita García y a la Q.F.B. Elena Oliva, por sus consejos y sugerencias en los diferentes problemas que surgieron en el desarrollo de esta tesis.

Al Físico Edilberto Hernández Juárez por su ayuda en la obtención de los difractogramas de rayos X.

A María de los Angeles Flores por toda su ayuda.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.

OBJETIVOS.

CAPÍTULO 1: SÍLICE AMORFA PRECIPITADA.

1.1.- Sílice.	1
1.2.- Sílice amorfa.	4
1.3.- Solubilidad de sílice amorfa.	7
1.3.1.- Efecto del tamaño de partícula sobre la solubilidad.	9

Bibliografía.

CAPÍTULO 2: NUCLEACIÓN Y POLIMERIZACIÓN DE SÍLICE.

2.1.- Nucleación.	17
2.1.1.- Teoría clásica de nucleación.	18
2.2.- Polimerización de sílice.	23
2.2.1.- Polimerización de ácido silícico.	24
2.2.2.- Efecto del pH sobre polimerización de sílice.	26

Bibliografía.

CAPÍTULO 3: SÍLICE SINTÉTICA COMERCIAL.

3.1.- Métodos de manufactura.	33
3.2.- Propiedades de la sílice precipitada.	36

Bibliografía.

CAPÍTULO 4: PARTE EXPERIMENTAL.

4.1- Reacción de obtención de sílice amorfa precipitada.	39
4.1.1- Reacción de obtención de sílice a 25 °C como se obtiene tradicionalmente en la industria de la sílice, sin tratamiento térmico adaptada a las condiciones de reacción en el laboratorio.	39
4.1.2- Reacción a 25°C con tratamiento térmico.	41
4.1.3.- Reacción a 25°C en presencia de agentes tensoactivos sin tratamiento térmico.	42
4.1.4.- Reacción a 25°C en presencia de agentes tensoactivos con tratamiento térmico.	42
4.1.5.- Reacción de obtención de sílice a 72 °C.	43
4.2.- Diagrama pseudoternario $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25 °C.	45
4.3.- Diagrama pseudoternario $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 72 °C.	47
4.4.- Rutas alternas de reacción dentro del diagrama pseudoternario a 25 °C.	48
4.4.1.- Reacción 1.	
4.4.2.- Reacción 2.	
4.4.3.- Reacción 3.	
4.4.4.- Reacción 4.	
4.5.- Caracterización de sílice amorfa precipitada.	50
4.5.1.- Determinación de área superficial (BET).	50

4.5.2.- Determinación de tamaño de partícula por dispersión de luz.	56
4.5.3.- Determinación de densidad.	59
4.5.4.- Determinación de tamaño de partícula por microscopía electrónica.	62
4.5.4.1.- Microscopía electrónica de transmisión (MET).	63
4.5.4.2.- Microscopía electrónica de barrido (MEB).	65
4.5.5.- Determinación de tamaño de agregados por microscopía óptica.	67
4.5.6.- Absorción de aceite.	67
4.5.7.- Difracción de rayos X.	68

Bibliografía.

CAPÍTULO 5: RESULTADOS.

5.1.- Diagrama pseudoternario $H_2SO_4-Na_2SO_4-Na_2SiO_3-H_2O$ a 25 °C.	71
5.1.1.- Adición de H_2SO_4 a la mezcla $Na_2SiO_3-Na_2SO_4$.	71
5.1.2.- Adición de Na_2SO_4 a la mezcla $Na_2SiO_3-H_2SO_4$.	73
5.1.3.- Adición de Na_2SiO_3 a la mezcla $Na_2SO_4-H_2SO_4$.	75
5.2.- Diagrama pseudoternario $H_2SO_4-Na_2SO_4-Na_2SiO_3-H_2O$ a 72 °C.	79
5.2.1.- Adición de H_2SO_4 a la mezcla $Na_2SiO_3-Na_2SO_4$.	79
5.2.2.- Adición de Na_2SO_4 a la mezcla $Na_2SiO_3-H_2SO_4$.	80
5.2.3.- Adición de Na_2SiO_3 a la mezcla $Na_2SO_4-H_2SO_4$.	81
5.3.- Reacción de polimerización de sílice.	84
5.4.- Área superficial (BET).	86
5.5.- Tamaño de partícula y morfología de sílice (MET) y (MEB).	86

5.6.- Tamaño de agregado de partículas.	95
5.7.- Absorción de aceite.	100
5.8.- Densidad.	100
5.9.- Rayos X.	101
5.10.- Reacción de obtención de sílice en presencia de agentes tensoactivos.	102
5.11.- Reacción de obtención de sílice a 72 °C.	104
Bibliografía.	

CAPÍTULO 6: DISCUSIÓN.

6.1.- Construcción del diagrama pseudoternario $H_2SO_4-Na_2SO_4-NaSiO_3-H_2O$.	108
6.1.1.- Construcción del diagrama pseudoternario $H_2SO_4-Na_2SO_4-NaSiO_3-H_2O$ a 25°C.	108
6.1.2.- Construcción del diagrama pseudoternario $H_2SO_4-Na_2SO_4-NaSiO_3-H_2O$ a 72°C.	110
6.1.3.- Comparación de los diagramas pseudoternarios $H_2SO_4-Na_2SO_4-NaSiO_3-H_2O$ a 25 y 72°C.	110
6.2.- Síntesis y caracterización de sílice.	113
6.2.1.- Polimerización de sílice amorfa.	113
6.2.1.1.- Factores que afectan el crecimiento y la agregación de partículas.	113
6.2.1.2.- Soluciones propuestas en el control del tamaño y agregación de partículas.	114
6.2.2.- Área superficial (BET) y tamaño de partícula (MET).	115

6.2.3.- Absorción de aceite y área superficial.	118
6.2.4.- Tamaño de agregados de partícula y tamaño de partícula.	120
Bibliografía.	
CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES.	123

INTRODUCCIÓN.

A principios de siglo el óxido de zinc, blanco de España entre otros productos fueron utilizados en la industria del hule. Después del éxito obtenido por el uso del negro de humo en la producción de neumáticos, los investigadores se dedicaron al control del tamaño de partícula de estos compuestos, por ejemplo se sintetizaron carbonatos de calcio de dos tamaños diferentes. Debido a las características similares del silicato de calcio (sílice precipitada con cantidades pequeñas de calcio) con el negro de humo, en 1939 fueron introducidos los silicatos en la industria del hule. La primera sílice comercial fue introducida por Columbia Chemical Division de Pittsburg Plate Glass Company, en 1948 y no fue sino hasta 1950 que se aceptó el uso de sílices como agente en el reforzamiento del hule debido a la actividad superficial y absorción de aceite que presenta.

Las sílices sintéticas son polvos blancos que se derivan ya sea de un proceso de fase líquida o vapor. Las sílices obtenidas por el proceso de vapor se denominan sílices pirogénicas y se preparan mediante la reacción del vapor del tetracloruro de silicio con oxígeno e hidrógeno a temperaturas elevadas. Los productos obtenidos mediante el proceso líquido se clasifican como geles de sílice y sílices precipitadas. Los geles de sílice se preparan de la reacción de un silicato soluble tan como es el silicato de sodio con ácido sulfúrico fuerte. Finalmente las sílices precipitadas se producen mediante la reacción de desestabilización y precipitación de sílice a partir de un silicato soluble y de la adición de un ácido mineral y/o gases ácidos.

La variedad en el uso de las sílices sintéticas depende de la aplicación final de las mismas así como de la estructura interna de estos materiales. Pueden emplearse como agentes para reforzar hule, en pinturas, papel, detergentes, composiciones dentífricas, tanics moleculares y composiciones poliméricas entre otras.

El presente trabajo esta destinado a la obtención de sílices precipitadas mediante la reacción y precipitación de sílice a partir de un silicato soluble por adición de un ácido mineral; en este caso el ácido sulfúrico.

Las propiedades de la sílice precipitada pueden modificarse mediante el control de las variables de reacción y de superficie como son: la composición, concentración, velocidad de adición de los reactivos, temperatura, pH de reacción y tensión superficial entre otras, que constituyen variables fundamentales en el proceso de obtención de sílice amorfa precipitada. Con objeto de estudiar el efecto de estas variables sobre las propiedades de la sílice, en este trabajo se construyeron los diagramas de fase pseudoternarios para el sistema $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25° y 72°C, se determinaron las regiones homogéneas y anisotrópicas en la reacción de polimerización de sílice. Posteriormente se efectuaron diferentes trayectorias de reacción dentro de los diagramas, con el fin de encontrar reacciones alternas en la obtención de sílice precipitada.

Se realizó el estudio de algunos tensoactivos en la reacción de obtención de la sílice para observar la influencia de estos sobre la morfología y dimensiones de la sílice.

Introducción.

En la caracterización de la sílice se determinó el área superficial (BET), tamaño de agregado (dispersión de luz, microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido), tamaño de partícula (microscopía electrónica de transmisión), absorción de aceite, densidad y morfología por difracción de rayos X.

En el capítulo 1, se describen los conceptos generales referentes a la sílice, sílice amorfa y los efectos del pH, electrolitos y tamaño de partícula sobre la solubilidad de la sílice. En el capítulo 2 se proporciona una descripción sobre el fenómeno de la nucleación y la polimerización de la sílice. El capítulo 3 describe los tipos de sílice sintética comercial, así como sus métodos de manufactura y propiedades. En el capítulo 4 se presenta la parte experimental, donde son señaladas cada una de las técnicas experimentales empleadas en este trabajo, así como de las técnicas analíticas para su caracterización. En los capítulos 5 y 6 se discuten los resultados obtenidos comparándolos con los reportados en la literatura. Finalmente en el capítulo 7 se presentan las conclusiones de este trabajo.

OBJETIVOS.

* Este trabajo tiene como objetivos principales:

* La construcción de los diagramas de fase pseudoternarios para el sistema $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25° y 72°C a partir de los diagramas pseudobinarios $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

* Seleccionar diferentes trayectorias de reacción dentro del diagrama a 25 °C con el fin de encontrar reacciones alternas en la obtención de sílice amorfa precipitada.

* Estudiar la influencia de diferentes agentes tensoactivos en la reacción a 25°C.

* Analizar el efecto de la temperatura de reacción sobre la porosidad y el tamaño de partícula.

* Caracterizar los productos obtenidos de las diferentes reacciones mediante las técnicas de absorción de nitrógeno (BET) para el área superficial, la dispersión de luz, microscopía electrónica de transmisión (MET), microscopía de barrido (MEB) y microscopía óptica en la determinación de tamaño de agregado y partícula, absorción de aceite en el volumen de los poros finalmente para la confirmación de amorficidad de la sílice se uso la dispersión de rayos X.

CAPÍTULO 1.

SÍLICE AMORFA PRECIPITADA.

1.1.- SÍLICE

La mayor parte de la corteza terrestre, las estructuras que el hombre ha erigido, las rocas ígneas, depósitos de arcilla, las areniscas y la arena de las playas, todas ellas son sílice o silicatos. La sílice libre o combinada, forma el 60 % de la corteza terrestre. El hormigón, ladrillos mezcla de silicatos y piedras de construcción son de la misma naturaleza, todos estos materiales, excepto la piedra caliza y el mármol, son silicatos (1).

La unidad estructural fundamental de la sílice, SiO_2 y los silicatos, es el átomo de silicio, Si (radio iónico de 0.36 Å) que está rodeado ordinariamente por cuatro átomos de oxígeno (radio iónico de 1.40 Å) en coordinación tetraédrica (1).

En la naturaleza se conocen tres especies cristalinas de sílice: *cuarzo*, *tridimita* y *crystalita*; cada una de ellas es polimórfica con formas estables a diferentes temperaturas (2)(3)(4). Del diagrama de equilibrio de fases P-T (figura 1.1.1) se ve que el cuarzo es estable por debajo de 870°C; la tridimita entre 870 y 1470°C y la cristobalita de 1470-1723°C.

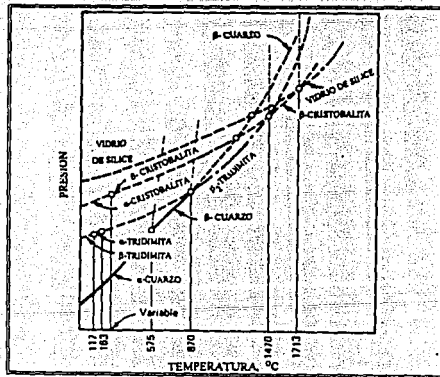


Figura 1.1.1- Relaciones de estabilidad de los minerales de sílice (2)

cuarzo.- el cuarzo se divide en α y β que se forman dependiendo de la temperatura. El α -cuarzo es estable a temperatura ambiente y cambia a β -cuarzo a 574°C. En la cristobalita existe una transición similar a 270°C. En el cuarzo los tetraedros de SiO_4 están ligados entre sí en una red tridimensional. El prisma unitario hexagonal contiene tres unidades de SiO_2 y sus dimensiones son: β -*cuarzo* $a_0 = 0.501$ nm, $c_0 = 0.547$ nm a 600°C (5). La distancia Si-O es 0.162 nm y la densidad a 600°C es 2.53 g/cm³. El α -*cuarzo* es similar al β -cuarzo pero tiene una estructura menos regular $a_0 = 0.4913$ nm, $c_0 = 0.5405$ nm, la distancia Si-O es 0.1597 y 0.1617 nm y la densidad a 0°C es 2.65 g/cm³ (figura 1.1.2).

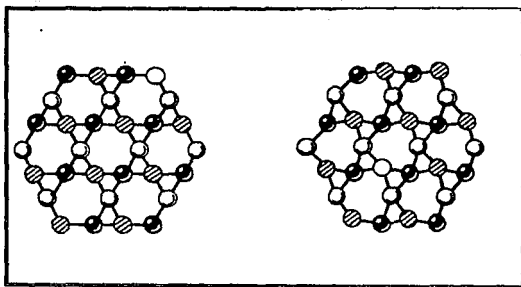


Fig. 1.1.2.- Relación estructural entre α y β cuarzos (6).

tridimita.- la tridimita es la forma más estable de la sílice entre los 867 y 1470°C a presión atmosférica (6). El cambio de cristobalita a tridimita y aún más de cualquiera de éstas en cuarzo, requiere un reagrupamiento de los enlaces en los tetraedros.

En la tridimita existen tres transiciones llamadas α , β_1 y β_2 (7) que dependen básicamente de la temperatura. La estructura hexagonal de la tridimita es más abierta que la del cuarzo y es similar a la cristobalita. Las dimensiones del prisma unitario son: $a_0 = 0.503$ nm, $c_0 = 0.822$ nm arriba de 200°C, la distancia Si-O es de 0.152 nm y la densidad a 200°C es de 2.22 g/cm³ (Figura 1.1.3).

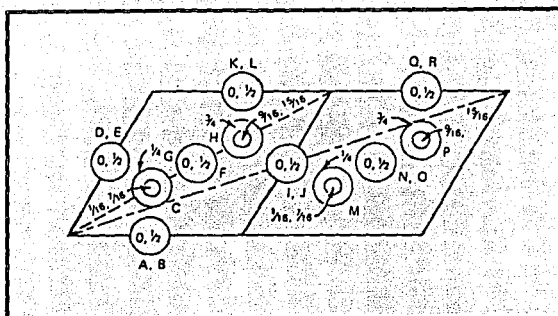


Fig. 1.1.3.- Proyección de la base del contenido atómico de dos unidades hexagonales de la tridimita (5)

crystalita.- la cristobalita es la forma más cristalina de la sílice a temperaturas altas, es estable entre 1470 y 1723°C. La estructura de la cristobalita es cúbica y sus dimensiones son $a_0 = 0.716 \text{ nm}$ a 290°C, la celda unitaria contiene ocho unidades de SiO_2 (figura 1.1.4)

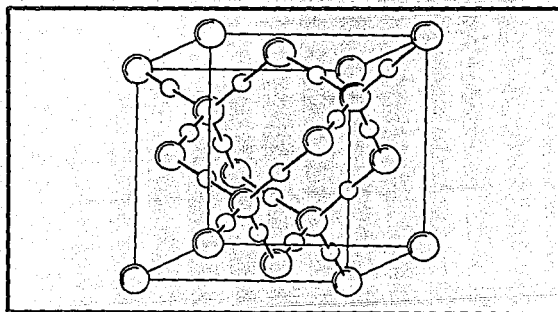


Fig. 1.1.4.- Estructura de la cristobalita (6).

1.2.- SÍLICE AMORFA.

La amorficidad de un material se refiere a la ausencia de arreglos regulares tridimensionales de moléculas ó unidades submoleculares. Frondel (8) estableció que la silice amorfa no es totalmente amorfa, consiste de regiones de orden atómico o "cristalitos" que han sido cuidadosamente estudiados por difracción de rayos X, su estructura es la misma de la cristobalita sin embargo, por métodos ordinarios de difracción este material presenta solamente una banda ancha indicadora de la silice amorfa.

La silice amorfa puede dividirse en tres categorías (9): *vidrio de silice*, *silice M* y *silice microamorfa*, esta última representa el grupo más importante comercialmente hablando.

El vidrio de silice, se obtiene de fundir el cuarzo.

La silice M es un tipo de silice que se forma cuando se irradian las sílices cristalinas o amorfas con electrones de alta velocidad. Térmicamente es inestable y se transforma en cuarzo a 930°C.

La sílice microamorfa consiste de partículas o unidades estructurales de diámetros menores a 1µm.

En este trabajo es de interés el estudio de la sílice microamorfa debido a que uno de los métodos en la obtención de estas especies es la precipitación de la silice en solución acuosa.

Silice microamorfa

En la naturaleza las sílices microamorfas resultan de la condensación de los vapores de las erupciones volcánicas y de la acumulación de soluciones supersaturadas de silice en depósitos de agua natural. Las sílices microamorfas sintéticas pueden dividirse en tres clases: *especies microscópicas*, *partículas esféricas* y *silice amorfa hidratada* (1) (9) (10).

Especies microscópicas.- se obtienen de procesos especiales como son la coagulación de sílice bajo la influencia de tensoactivos catiónicos y la hidrólisis de SiF_4 .

Partículas esféricas.- son partículas de SiO_2 del orden de 1000 Å de diámetro, la superficie de estas partículas consiste de SiO_2 anhídrido o grupos SiOH , pueden encontrarse aisladas o en agregados tridimensionales. Partículas discretas o separadas (soles), agregados tridimensionales con un enlace siloxano en los puntos de contacto (geles), agregados tridimensionales abiertos (polvos) (figura 1.2.1).

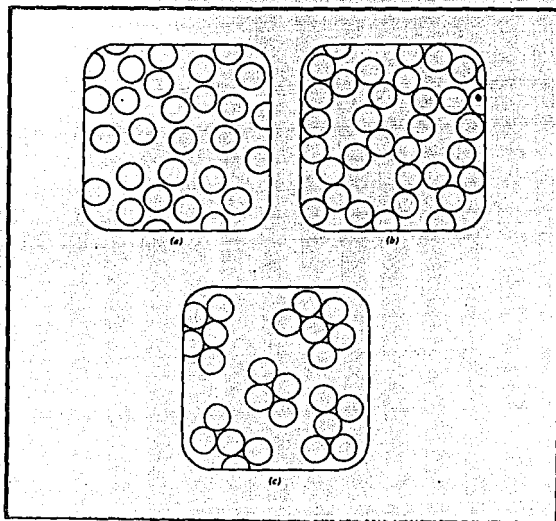


Fig. 1.2.1.- a) sol, b) gel, c) polvo (precipitado) (9)(10).

Silice hidratada.- este tipo de estructura polimérica se obtiene de una solución concentrada de ácido silícico a temperaturas bajas en una solución ligeramente ácida, bajo estas condiciones se obtienen partículas de 20-30 Å de diámetro y cuando se concentran forman geles tridimensionales.

Debido a la importancia que tiene la solubilidad de la sílice sobre la polimerización en sistemas acuosos, es necesario señalar las causas que pueden afectar la solubilidad de la sílice y su efecto en los diferentes medios de reacción.

1.3.- SOLUBILIDAD DE SÍLICE AMORFA

La solubilidad de la sílice en agua varía en un intervalo comprendido entre 70 y 150 ppm a 25°C, estas variaciones se deben principalmente al tamaño de partícula y a la presencia de impurezas en la sílice (10). Alexander (11) reportó que la solubilidad de la sílice amorfa en agua a 25 °C es de 90 ppm para un silicato de sodio puro, y de 60-70 ppm para la sílice comercial que contiene impurezas. Struckman (12) estableció que la solubilidad de la sílice en agua a temperatura ambiente es de 100-150 ppm. No existe un acuerdo general con este dato debido a las variaciones que presentan diversas fuentes (11)-(13) (14). Se ha encontrado que la solubilidad de la sílice depende del pH. Baumann (14) y Cherkinski (13) confirmaron los resultados obtenidos por Alexander y concluyeron que la solubilidad toca un mínimo en intervalos de pHs entre 7 y 8 (figura 1.3.1). En el intervalo de pH comprendido entre 9 y 10.7, existe un marcado incremento en la solubilidad de la sílice y se debe principalmente a que la concentración del ion silicato no varía con el pH. Goto (15) por su parte midió la solubilidad de la sílice a temperaturas comprendidas entre 0 y 200 °C, encontró que conforme se aumenta la temperatura y el pH, la solubilidad de la sílice se incrementa considerablemente (figura 1.3.2).

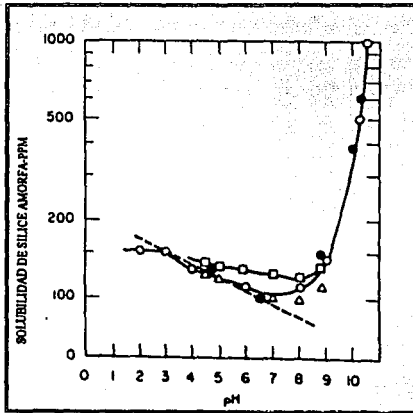


Fig.1.3.1.- Solubilidad de sílice amorfa versus pH: O, Alexander, 25°C, • Cherkinskii (13) 19°C, Δ Baumann, 20°C; □ Baumann, 30°C. Línea punteada Ecuación de Cherkinskii: $\log C_m = -2.44 - 0.053(\text{pH})$.

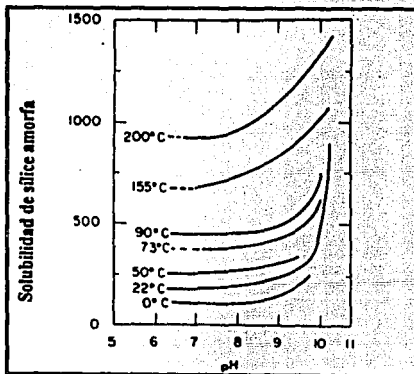


Fig.1.3.2.- Solubilidad de la Sílice amorfa versus pH a diferentes temperaturas (15).

Greenberg y Price (16) estudiaron el efecto de los electrolitos sobre la solubilidad de la sílice amorfa pura en un intervalo de pH entre 7 y 11 y encontraron que por arriba de una concentración de 0.1 N de NaCl ó Na₂SO₄ no hay ningún efecto sobre la solubilidad ó sobre la constante de ionización del ácido orto-silícico (pH = 10).

1.3.1.- Efecto del tamaño de partícula sobre la solubilidad de sílice.

De la literatura (9)(10) se sabe que la solubilidad de la sílice se incrementa cuando la superficie de la sílice es convexa y es baja cuando es cóncava (figura 1.3.1.1), lo que a su vez se relaciona con el radio de curvatura de la superficie, es decir partículas con radios de curvatura positivos tienen mayor solubilidad, especialmente en un intervalo de pH entre 9 y 10, donde los iones hidroxilo catalizan la disolución y deposición de sílice; las partículas pequeñas tienden a disolverse y las más grandes a crecer. Si la agregación o floculación de partículas ocurre de manera que dos o más partículas se sobreponen en el punto de contacto, el radio de curvatura es negativo y extremadamente pequeño, entonces la solubilidad de la sílice en esta región será mínima. El mismo fenómeno ocurre a pHs ácidos; si las partículas de sílice son menores a 5 nm de diámetro, la solubilidad varía con los radios de curvatura.

Para explicar el efecto de tamaño de partícula sobre la solubilidad de un sólido, se recurre a las interfaces líquidas debido a que están mejor definidas que las superficies sólidas, se parte de un sistema líquido y posteriormente se extrapola para un sistema sólido.

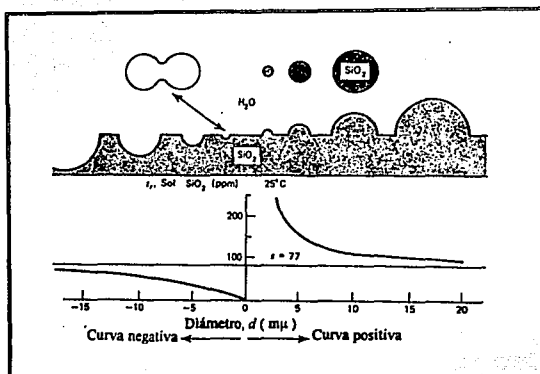


Fig.1.3.1.1.- Variación de la Solubilidad de Sílice con el Radio de Curvatura de la Superficie.

Ecuación de Laplace:

La ecuación de Laplace relaciona la variación de presión con el radio de curvatura de una superficie y la tensión superficial del líquido, esta expresión puede deducirse de la siguiente manera (17):

Supóngase que en un sistema de un componente se presentan burbujas de vapor en equilibrio con el líquido, en ausencia de campos externos (gravitacionales o eléctricos), las burbujas asumen superficies esféricas de radio de curvatura r . Para una contracción en el radio de la burbuja $r-dr$; el cambio en el área superficial será de $8\mu dr$ y la tensión superficial disminuirá en $8\mu dr$. El trabajo realizado en esta contracción será Δp veces el área de la burbuja en la dirección de la distancia contraída es decir $4\pi r^2 dr$, entonces

$$4\pi r^2 dr = 8\pi r dr$$

ó

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (1)$$

Una burbuja esférica contiene sólo un radio de curvatura, no ocurre lo mismo para superficies no esféricas que pueden describirse por dos radios de curvatura r_1 y r_2 , entonces la ecuación anterior toma la siguiente forma

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad \text{Ecuación de Laplace} \quad (2)$$

para que Δp sea positivo, r debe ser positivo y por lo tanto, la presión será siempre mayor sobre el lado cóncavo de la superficie.

Kelvin formuló la expresión que describe la variación de la presión de vapor en función de la curvatura. Una masa de líquido con una superficie plana es atomizada para formar pequeñas gotas y se crea así un incremento en el área de la interface líquido-vapor, este proceso genera un trabajo sobre el sistema, en consecuencia el potencial químico del material en las gotas es mayor que en el líquido no dispersado.

La relación entre la presión de vapor sobre una superficie curva y la curvatura de la superficie ($1/r$) se deriva de la siguiente manera:

la energía libre de Gibbs en su forma diferencial para una superficie plana es

$$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i \quad (3)$$

esta expresión puede aplicarse a una superficie curva de tal forma que γ (tensión superficial) no varía por la curvatura. El potencial químico está definido por

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (4)$$

cuando dn_i moles de componente i se adicionan, el volumen dV se expresa

$$dV = \sum_i V_i dN_i$$

V_i es el volumen molar parcial del componente i en el líquido, el volumen de la gota de radio r es $4/3\pi r^3$ y dV es igual a $4\pi r^2 dr$.

El cambio en el área superficial dA de la gota es $8\pi r dr$.

$$dA = \frac{2dr}{r} = \sum_i \frac{2V_i}{r} dn_i \quad (5)$$

combinando 3 y 4

$$dG = -sdT + Vdp + \gamma \sum_i \frac{2V_i}{r} dN_i + \sum_i \mu_i dN_i \quad (6)$$

$$dG = -sdT + Vdp + \sum_i \left(\frac{2V_i \gamma}{r} + \mu_i \right) dN_i \quad (7)$$

El potencial químico μ_i del componente i en la gota es

$$\mu_i^g = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, n_j}$$

$$\mu_i^g = \frac{2V_i \gamma}{r} + \mu_i$$

así

$$\mu_i^g - \mu_i = \frac{2V_i \gamma}{r}$$

por otro lado

$$\mu_i^o + RT \ln P_i^o,$$

P_i^o es la presión de vapor de i sobre una superficie plana y

$$\mu'_i = \mu_i^o + RT \ln P_i,$$

P_i es la presión de vapor sobre una superficie curva por lo tanto,

$$\ln \frac{P_i}{P_i^o} = \frac{2V_i \gamma}{rRT}$$

para un sistema de un componente

$$\ln \frac{P_i}{P^o} = \frac{2V_m \gamma}{rRT} \quad (8)$$

ecuación de Kelvin

V_m es el volumen molar del líquido.

El radio de curvatura para una burbuja de vapor en un líquido es de signo opuesto

$$\ln \frac{P_i}{P^o} = -\frac{2V_m \gamma}{rRT} \quad (9)$$

La figura 1.3.1.2 muestra el efecto de la curvatura sobre la presión de vapor de agua, para gotas (menisco convexo) y burbujas (menisco cóncavo), la curvatura tiene un ligero efecto sobre la presión de vapor solamente cuando el radio es del orden de 10 nm, pero la ecuación no es válida para sistemas de dimensiones moleculares.

La similitud entre la evaporación de un líquido y la solución de un sólido en un solvente líquido se puede aplicar a partículas sólidas en contacto con su solución (ecuación 9), de tal forma que Oswald (18) sustituyó la relación P/P^o en la ecuación 9 por la relación a/a_o donde a_o es la actividad del soluto disuelto en equilibrio con una superficie plana y a es la cantidad análoga para una superficie esférica.

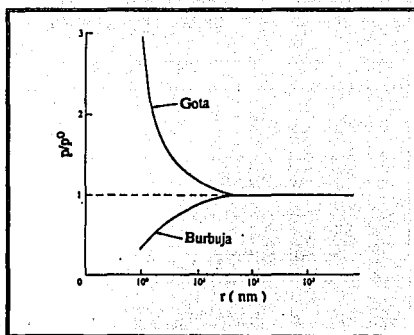


Fig. 1.3.3.1.- Efecto de la curvatura sobre la presión de vapor de agua.

Para un compuesto iónico la fórmula general es M_mX_n , la actividad de una solución diluida se relaciona con la solubilidad molar S :

$$a = (mS)^m (nS)^n$$

entonces para un sólido esférico resulta la siguiente expresión:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{a}{a_0} = (m+n) \frac{RT}{M} \ln \frac{S}{S_0} = 2EV \frac{1}{r} \quad (10)$$

Esta relación a su vez fue corregida por Freundlich resultando

$$\frac{S_r}{S_i} = \exp(2EVR^{-1}r^{-1}, r^{-1}) \quad (11)$$

donde S_r es la solubilidad de la partícula de radio r , S_i la solubilidad de la superficie, E la energía interfacial (erg cm^{-2}), V el volumen molar = 27.2 cm^3 para sílice amorfa, R la constante de los gases ($8.3 \times 10^7 \text{ erg mol}^{-1} \text{ grado}^{-1}$), T la temperatura (grados absolutos), r el radio de curvatura (cm), $E = 104.6 (10^7)(r) \log (S_r/S_i)$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bibliografía.

- (1) Kirk-Othmer. *Encyclopedia of chemical Technology*. Third ed. 20, John Wiley & Sons. Inc 1982.
- (2) Levin, E. M., Robbins, C. R. and Mc Murdie. H.F. *Phase Diagrams for Ceramists*, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1964, and supplements 1969, 1975, 1981.
- (3) Sosman. R.B. *The Phases of Silica*, Rutgers University Press, New Brunswick, N.J., 1965.
- (4) Keat, P.P. *Science*, 120, 328 (1954).
- (5) Wyckoff. R.W.G., *Crystal Structures*, Vol.1, 2nd ed., Interscience Publishers, a division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.
- (6) Cotton. F.A., and Wilkinson.G. *Advanced Inorganic Chemistry*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1976.
- (7) Sosman. R.B. *The Properties of Silica*, American Chemical Society Monograph 37, Reinhold Publishing Corporation, New York, 1927.
- (8) Frondel. C., *The System of Mineralogy of DANA*, 7th ed., 3, Silica Minerals, Wiley New York, 1962.
- (9) Iler, R.K. *The Chemistry of Silica*, Chap. I. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
- (10) Iler, R.K. in E. Matijevic, Ed. *Surface and Colloid Science*, 6, pag 11 Wiley, N.Y, 1973.
- (11) Alexander, G. B., *J. Phys. Chem.*, 61, 1563 (1957).
- (12) Struckman, C., *Ann. Chem.*, 94, 341 (1855).

- (13) Cherkinskii, Y. S. and Knyaz'kova. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 198, 358 (1971).
- (14) Baumann, H., *Beitr. Silikose-Forsch.*, 37, p. 47 (1955).
- (15) Goto, K., *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect.*, 76, 1364 (1955).
- (16) Greenberg, S. A., Pice, E. W., *J. Phys. Chem.*, 66, 380 (1962).
- (17) Aveyard, R., Haydon, D.A., *An Introduction to the Principles of Surface Chemistry*.
Cambridge University Press (1973).

CAPÍTULO 2.

NUCLEACIÓN Y POLIMERIZACIÓN DE SÍLICE

2.1.-NUCLEACION

El fenómeno de nucleación es la formación espontánea de agregados moleculares a partir de pequeñas gotas o cristales que coalescen o crecen para formar una nueva fase. Un factor importante en el proceso de nucleación es la existencia de semillas o superficies presentes, a este fenómeno se le conoce como *nucleación heterogénea*. Para el caso donde no hay impurezas la *nucleación homogénea* puede ocurrir. La teoría de nucleación homogénea de dispersiones sólido-líquido se deriva de un tratamiento de termodinámica clásica para la condensación de gotas de la fase vapor.

El estudio de la cinética, mecanismo de formación de una nueva fase como la condensación de un vapor, la congelación de un líquido o la precipitación de un soluto en solución han sido de gran interés. Gibbs (1) fue el primero en explicar termodinámicamente la condensación de vapor en gotas de líquido, fue desarrollado más tarde por Volmer y Weber (2), Farkas (3), Becker y Döring (4) donde surge la teoría clásica de nucleación. Numerosas modificaciones a esta teoría han sido aportadas por Mayer et. al (5), Band (6), Frenkel (7), Kuhl (8), Lothe y Pound (9). La teoría clásica de nucleación y sus modificaciones se refieren a sistemas isotérmicos-isobáricos donde la energía libre de Gibbs es el potencial natural. Esta teoría ha sido explicada en términos que involucran interfases líquido-vapor, una aplicación de esta teoría ha sido la estimación de las energías libres en las interfaces sólido-líquido.

2.1.1.- Teoría Clásica de Nucleación.

Sea el siguiente proceso (10) $nA(\text{gas}, P) = An$ (para una pequeña gota de líquido) (1)

en ausencia de efectos de tensión superficial γ , ΔG está definida por la energía libre de Gibbs, para transferir n moles de la fase vapor de una presión P a la presión P^0 de la fase líquida

$$\Delta G = -nkT \ln \frac{P}{P^0} \quad (2)$$

la energía superficial para una gota es $4\pi r^2\gamma$, entonces ΔG es como:

$$\Delta G = -nkT \ln X + 4\pi r^2\gamma \quad (3)$$

donde $X = P/P^0$. Si la densidad del líquido es ρ , el volumen molar es M/ρ y la ecuación 3 puede escribirse

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M} RT \ln X + 4\pi r^2\gamma \quad (4)$$

los términos son de signo opuesto si X es mayor a la, el sistema se encuentra en un máximo que corresponde a un radio crítico y es igual a $r_c = r$.

Si $d(\Delta G)/dr = 0$ la ecuación 4 toma la forma de la ecuación de Kelvin (11)

$$RT \ln X = \frac{2\gamma M}{r_c \rho} = \frac{2\gamma V}{r_c} \quad (5)$$

Combinando 4 y 5 se obtiene una relación para un ΔG_{\max} ,

$$\Delta G_{\max} = \frac{4\pi r_c^2 \gamma}{3} \quad (6)$$

Gibbs (12) llegó a la conclusión de que ΔG_{max} es igual a un tercio de la energía libre superficial para todo núcleo. Existe una forma alterna para ΔG_{max} si se elimina r_c :

$$\Delta G_{max} = \frac{16\pi\gamma^3 M^2}{3\rho^2 (RT \ln X)^2} \quad (7)$$

la ecuación anterior puede aplicarse a cristales, pero debido a la falta de esfericidad en el cristal, resulta un ligero cambio en el factor numérico de la ecuación 7.

Por su parte, Becker y Doring (13) han estimado la velocidad de formación de un núcleo de tamaño crítico. Si se considera el estado estacionario donde el número de núcleos consiste de 2,3,4,...,N moléculas. El flujo I es el mismo para cualquier tamaño de núcleo y se relaciona con la frecuencia de colisión cinética de un gas Z ; en otras palabras con la velocidad de formación de un agregado de moléculas.

Si el valor crítico de la energía libre (ecuación 7) se compara con la energía de activación (figura 2.1.1.1), entonces se deriva una expresión para la velocidad de nucleación I :

$$I = Z \exp(-\Delta G_{max} / kT) \quad (8)$$

sustituyendo ΔG en la ecuación 8

$$I = (Z / Nc) (\Delta G_{max} / 3\pi kT)^{1/2} \exp(-\Delta G_{max} / kT) \quad (9)$$

Una característica de esta expresión es que mientras la velocidad de nucleación es despreciable antes del límite de supersaturación, I aumenta rápidamente.

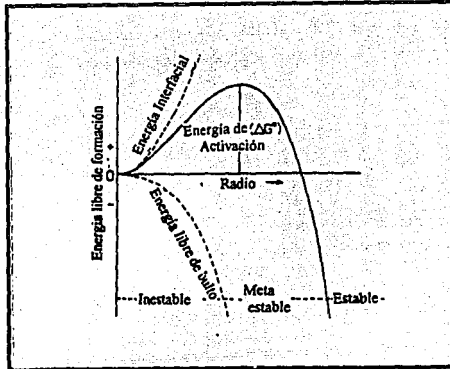


Fig. 2.1.1.1.- Energía de activación para la formación de núcleos estables; dependencia de la energía libre de formación de un glóbulo sobre su radio. Barrett y Thomas, (17).

En la nucleación heterogénea, el valor de supersaturación crítica es pequeño debido a las interacciones entre las moléculas adsorbentes y el sustrato nucleante.

La Mer y Dinegar (18) y La Mer (19), utilizaron la relación existente entre nucleación y grado de supersaturación para desarrollar los principios de generación de suspensiones monodispersas por el proceso de nucleación heterogénea, la figura 2.1.1.2 representa el proceso con respecto al tiempo de un sistema en el cual las moléculas de un soluto de solubilidad límite se producen continuamente.

En este sistema, la concentración en solución aumenta linealmente pasando por el punto de saturación y alcanza un nivel por arriba del cual la nucleación es posible (Período I). Como la concentración continúa aumentando en la región meta estable, eventualmente ocurrirá un rompimiento en la nucleación (Período II). Si la generación de soluto es lenta, la nucleación

reduce la concentración de la solución por debajo de la zona metaestable y no habrá formación de nuevos núcleos.

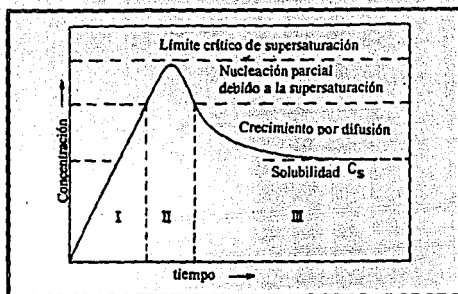


Fig. 2.1.1.2.- Concentración y de soluto disuelto antes y después de la nucleación como una función del tiempo. LaMer y Dinegar, (18).

La presencia de tensoactivos o de otras especies adsorbidas en solución puede influir en el proceso de nucleación debido a la estabilización del núcleo contra el proceso de agregación y floculación o por la modificación de la velocidad de intercambio de soluto entre la superficie de la partícula y la solución.

En el caso de la sílice, la teoría de nucleación homogénea no ha sido desarrollada sobre una base cuantitativa, pero algunas relaciones han sido consideradas entre el grado de supersaturación, energía interfacial de la sílice en agua y el tamaño crítico del núcleo. La principal diferencia entre el sistema sílice-agua y otras soluciones acuosas de compuestos orgánicos es que en el caso de la sílice hay un rompimiento de enlaces siloxano, este fenómeno no ocurre en la nucleación y en el crecimiento de cristales iónicos, como es el

Nucleación y polimerización de sílice.

caso del azúcar o el BaSO_4 . En otros sistemas, la nucleación heterogénea no se lleva a cabo debido a la presencia de impurezas diminutas en suspensión, este no es el caso de la sílice y solo sucede en partículas con un área superficial receptiva grande, como son los óxidos de metales finamente divididos, sin embargo, a menos que el material coloidal sea adicionado deliberadamente, una solución supersaturada de sílice experimentará nucleación homogénea espontánea a la cual parece no afectarle las pequeñas cantidades de material extraño.

2.2.- POLIMERIZACIÓN DE SÍLICE.

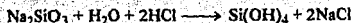
La reacción de polimerización de sílice en soluciones de ácido orto-silícico relativamente diluidas ha sido estudiada por Kitara, Coudurier, Goto, Stade, Ashley, Greenberg entre otros (20, 21-27) debido principalmente a que depende del pH. Por debajo de un pH de 3, la reacción se cataliza por los iones H^+ , entre 3 y 6 la velocidad de reacción depende de los iones OH^- . En el intervalo de pH comprendido entre 7 y 10 la velocidad de reacción se incrementa en un factor de 3.4 por cada unidad de pH que se aumente (22). Ashley y Greenberg (24,25) estudiaron la reacción en un intervalo de pHs entre 3 y 6 y señalaron que en la reacción hay especies de ácido orto-silícico ionizado y no ionizado.

Con respecto al orden de reacción se ha encontrado que en un intervalo de pH entre 7 y 10 la reacción a temperatura ambiente es de tercer orden (22). Bishop y Bear (30) reportaron que la velocidad de desaparición de monómero es de segundo orden en un pH de 8.5. Alexander (31) encontró que la velocidad de reacción a bajos pHs era de segundo orden y de tercer orden a pHs altos. Coudurier et al (21) reportaron que la velocidad de reacción era de primer orden en un pH de 7.2 y de segundo orden a pH de 2 a su vez, propusieron un orden de reacción entre uno y dos para pHs intermedios, finalmente Baumann (32) encontró que en concentraciones bajas de ácido orto-silícico (menores de 500-1000 ppm) y dependiendo del pH de reacción que puede variar entre 0.5 y 9, la velocidad inicial de desaparición de monómero es esencialmente de cero. En conclusión, el orden aparente de reacción con respecto a la concentración de monómero varía de primer a quinto orden dependiendo del pH.

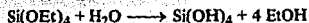
2.2.1.- Polimerización de Ácido orto-Silícico (33).

Existen dos métodos generales de obtención de ácido orto-silícico (34):

acidificación de una solución de silicato



y la hidrolización de un éster



Antes de 1979, se pensaba que el ácido orto-silícico polimerizaba en cadenas de siloxano que a su vez se ramificaban y se entrecruzaban como los polímeros orgánicos, sin embargo Iler encontró que no existía relación o analogía entre el ácido orto-silícico polimerizado en un sistema acuoso y la condensación de los polímeros orgánicos (35).

La polimerización de sílice ocurre en tres pasos: polimerización de monómero para formar partículas, crecimiento de partículas y enlace de partículas en cadenas o agregados (35)(36). La formación de partículas en la polimerización de monómero ha sido investigada por métodos potenciométricos (37), por reacción de trimetilsilación (38), por reacción con ácido molibdíco (39), por cromatografía en papel (40) y muy recientemente por RMN de Si^{29} (41, 42). De los resultados de RMN se han identificado al menos doce especies que incluyen monómeros, dímeros, trímeros, trímeros cíclicos sustituidos lineales y hexámeros de silicato de potasio (18, 19) (41). Estos resultados apoyan el punto de vista de Iler (35) quien señala que el proceso de la condensación se lleva a cabo donde se maximiza el número de enlaces Si-O-Si y se minimiza el número de grupos terminales a través de la condensación

interna así, los monómeros se unen rápidamente para formar partículas tridimensionales (figura 2.2.1.1)

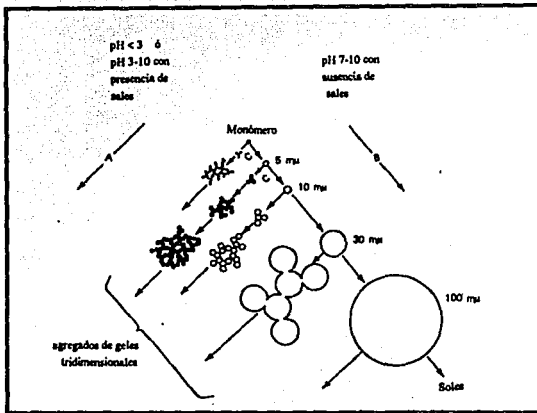


Fig. 2.2.1.1.- Polimerización de Sílice. En solución Básica (B), las partículas crecen en tamaño y disminuyen en número; en solución ácida o en presencia de electrolitos (A), agregación de partículas en redes tridimensionales y formación de geles.

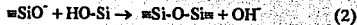
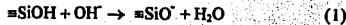
De la figura (2.2.1.1) se aprecia que una solución de sílice puede agregarse en la dirección A bajo condiciones ácidas y en presencia de electrolitos. En condiciones básicas (dirección B), el polímero condensa para formar soles estables de sílice donde las partículas crecen en tamaño pero disminuyen en número. En un intervalo entre 7 y 10 las partículas de sílice absorben iones hidroxilo y se cargan repeliéndose unas con otras, evitándose así su agregación. No ocurre lo mismo a pHs bajos (A), donde la ausencia de iones hidroxilo

catalizan la transferencia de sílice y por lo tanto no hay crecimiento de partículas que de lugar a la formación de agregados.

Her por su parte encontró que las partículas tridimensionales funcionan como núcleos de crecimiento de partículas como es el caso de la maduración de Ostwald donde las partículas crecen en tamaño y disminuyen en número. Tan pronto como las partículas más pequeñas se disuelven, se reprecipitan o se adhieren a las partículas grandes, el crecimiento se detiene cuando la diferencia de solubilidad entre partículas pequeñas y grandes es solamente de algunas ppm.

2.2.2.- Efecto del pH sobre la Polimerización de Sílice.

La frontera entre el punto de carga cero (la carga superficial es cero) y el punto isoeléctrico (movilidad eléctrica de las partículas de sílice es cero), se encuentra en un intervalo de pHs entre 1 y 3. Por arriba del punto isoeléctrico la velocidad de condensación es proporcional a la concentración de iones OH⁻ como se aprecia en las reacciones 1 y 2



una vez que los dímeros se forman, reaccionan preferencialmente con los monómeros para formar tetrámeros, en este punto la ciclización aumenta debido a la proximidad de las cadenas terminales y a la concentración de monómero; el crecimiento ocurre por adición continua de especies de bajo peso molecular. Por otra parte, la velocidad de solubilidad y disolución se maximizan y las partículas se ionizan apreciablemente, como consecuencia el crecimiento de las partículas ocurrirá sin agregación o gelación. Cerca del punto isoeléctrico

(pH de 2) donde no hay repulsión electrostática de partículas los procesos de crecimiento y agregación se llevan a cabo conjuntamente y en un momento dado pueden llegar a ser indistinguibles, debido a que la solubilidad de la sílice en este intervalo de pH es baja, el crecimiento de partículas se detiene cuando las partículas alcanzan entre 2 y 4 nm de diámetro (figura 2.2.2.1).

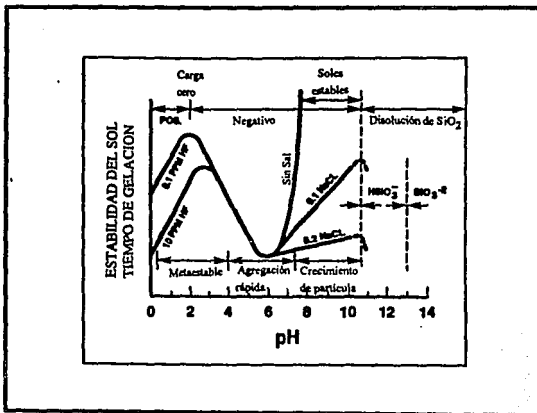


Fig. 2.2.2.1.- Efecto del pH en el sistema Sílice-Agua. Iler (35)

Bibliografía

- (1) La Mer, V. K., *Ind. Eng. Chem.* 44, 1270 (1952).
- (2) Dunning, W. J., *Particle Growth in Suspension*. p.6 Academic Press, London and New York. 1973.
- (3) Gibbs, J.W., " *Collected Works*," 1, p.219. Longmans, Green, New York, 1928.
- (4) Volmer, M., and Weber, A., *Z. Phys. Chem.* 119, 277 (1926).
- (5) Farkas, L., *Z. Phys. Chem.* 125, 236 (1927).
- (6) Becker, R., and Döring, W., *Ann. Phys.* 24, 719 (1935).
- (7) Meyer, J. E., *J. Chem. Phys.* 5, 67 (1937).
- (8) Band, W., J.E., and Harrison, S.F., *J. Chem. Phys.* 6, 87 (1939).
- (9) Frenkel, J. *Kinetic Theory of Liquids*. Oxford U. Press, New York, 1946; Dover reprint, New York, 1955.
- (10) Kuhrt, F., *Z. Phys.* 131, 185 (1952).
- (11) Lothe, J., and Pound, G. M., *J. Chem Phys.* 36, 2080 (1962).
- (12) (13) Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. Fifth Edition. John Wiley & Sons, Inc. 1990. Chapt.3,9.
- (14) Gibbs, J.W. *Collected Work of Gibbs, J.W.* Longmans, Green, New York, 1931, p.322.
- (15) Becker, R., Doring, W., *Ann. Phys.* 24, 719 (1935).
- (16) Tadros, Th. F. *Solid/Liquid Dispersions*. Chapt. 1,2. Academic Press. London and New York (1987).
- (17) Barrett, K.E.J. and Thomas, H.R.(1975). *In Barret* (1975), Chap. 4, p. 115.

- (18) La Mer, V.K. and Dinegar, R. (1950). *J. Am. Chem. Soc.* 72, 4847.
- (19) La Mer, V.K. (1952). *Ind. Eng. Chem.* 44, 1270.
- (20) Kitara, S., *Rev. Phys. Chem. Jap.* 30, 131 (1960).
- (21) Coudurier, M., Baudru, B., and Donnet, J.B., *Bull. Soc. Chem. France.*, 3147, 3154, 3161 (1971).
- (22) Goto, K., *Phys. Chem.* 6, 1007 (1956).
- (23) Stade, H., and Wicker, W.Z., *Z. Anorg. Allg. Chem.* 384, 53 (1971).
- (24) Ashley, K.D., Innes, W.B., *Ind. Eng. Chem.* 44, 2857 (1952).
- (25) Greenberg, S. A., and Sinclair, D., *J. Phys. Chem.* 59, 435 (1955).
- (26) Volosov, A.G., Khodakovskiy, I. L., and Ryzhenko, B.N., *Gochem. Int.* 362 (1972).
- (27) Seward, T.T., *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 1651 (1974).
- (28) Bilinski, H., and Ingrid, N., *Acta Chem. Scand.* 21, 2503 (1967).
- (29) Belyakov, V.N., Soltirskii, N. M., Strazhenko, D.N., and Strelko, V.V., *Ukrain. Khim. Zh.* 40, 236 (1974).
- (30) Bishop, A.D., and Bear, J. L., *Thermochim. Acta* 3, 399 (1972).
- (31) Alexander, G. B., *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 2094 (1954).
- (32) Baumann, H., *Koll. Zeit.* 162, 28 (1959); *Anal. Chem.* 217, 241 (1966).
- (33) Brinker, C. J., Sherer, G.W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* Academic Press, Inc. 1990. chapt 3.
- (34) Freundlich, H. *Colloid and Capillary Chemistry* (Mathuen, London, 1926).
- (35) Iler, R.K. *The Chemistry of Silica*, Chap. 1. John Wiley & Sons, Inc., New York., 1979.

- (36) Iler, R.K. in *E. Matijevic, Ed. Surface and Colloid Science*, 6, pag. 11. Wiley, N.Y. 1973.
- (37) Lagerström, G. *Acta Chem. Scand.*, 13 (1959), 722.
- (38) Calhoun, H.P., Masson, C.R. *Rev. Silicon, Germanion, Lead Tin Comp.*, 5 (1981), 153.
- (39) Hoebbel, D., Wicker, W. *Z. Anorg. Allog. Chem.*, 400 (1973), 146.
- (40) Wicker, W., Hobbel, D. *Z. Anorg. Allog. Chem.*, 366 (1969) 139.
- (41) Harris, R.K., Knight, C.T.G., Hull, W.E. *Soluble Silicates*, ed. J. S. Falcone, Jr., ACS Symp. Series 194 (1982).
- (42) Knight, C.T.G., Kirkpatrick, R. J., Oldfield, E., L. *Mag. Reson.*, 78 (1988) 31-40.

CAPÍTULO 3.

SÍLICE SINTÉTICA COMERCIAL.

SILICES SINTÉTICAS COMERCIALES.

A principios de siglo, se descubrió accidentalmente que el negro de humo tenía una mejor resistencia a la abrasión y por lo tanto se alargaba el tiempo de vida de los hules, después del éxito de este descubrimiento se implementó el uso del negro de humo en el reforzamiento de hules, esto trae como consecuencia una intensa búsqueda de materiales con características semejantes. Por otra parte, después de la primera guerra mundial se usaron pigmentos como son los óxidos de zinc y fierro en la industria de neumáticos, a diferencia del negro de humo, estos compuestos no son de color negro, de aquí que los investigadores se dedicaran a controlar los tamaños de partículas de estos compuestos, para 1930 se sintetizaron carbonatos de calcio de dos tamaños de partícula diferentes. En 1939 se sintetizó silicato de calcio con tamaños de partícula similar al del negro de humo.

En 1948, la primera sílice comercial precipitada fue introducida por Columbia Chemical Division de Pittsburgh Plate Glass Company y fue llamada Hi-Sil, más tarde se realizaron algunas variantes sobre Hi-Sil de tal forma que en los años 50s, las sílices precipitadas se usaron como cargas en la industria de reforzamiento de hules. Es interesante hacer notar que el desarrollo de las sílices precipitadas se debe a la necesidad de utilizar materiales que no fuesen de color negro. Desde 1970 Wason (4-7) ha desarrollado cinco tipos distintos de sílice de estructura controlada (figura 3.1).

Esta nueva variedad de productos comerciales incrementan para la sílice nuevas oportunidades en el mercado. Por ejemplo, se utilizan sílices de estructuras controladas en el cuidado personal (pastas de dientes) y en la industria de los plásticos.

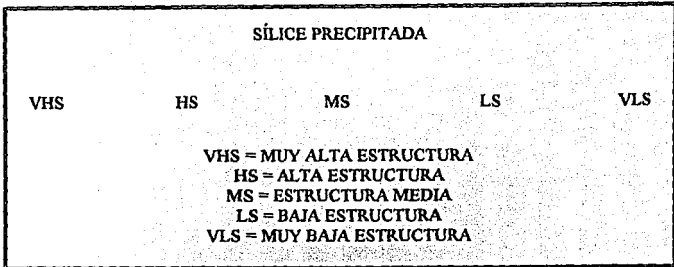


Fig.-3.1. Categorías de la Silice Precipitada

Una selección apropiada de la sílice debe realizarse dependiendo de la aplicación final de la sílice así como de su estructura. Debido al tamaño de agregado las sílices del tipo VHS y HS se utilizan como controladores de viscosidad, espumantes y agentes de reforzamiento en elastómeros y plásticos. Por otro lado sílices del tipo MS, LS y VLS se utilizan como abrasivos en dentífricos y agentes limpiadores así como agentes adsorbentes selectivos. En la actualidad el 75 % de la producción de sílice se usa en elastómeros y hules.

Los principales productores de sílice precipitada son tres compañías norteamericanas (PPG, J.M Huber Corporation y PQ Corporation) además de estas compañías existen otras que son importantes a nivel mundial, Degusa (Alemania), Crosfield (Inglaterra), Rhone-Poulenc (Francia), Akzo (Holanda), Bayer A.G (Alemania), Zeofin OY (Finlandia) y Nippon (Japón). Zeofin Oy es una compañía subsidiaria de J.M Huber, utiliza la tecnología de Huber para producir sílice y silicatos. Rhone-Poulenc es una licencia de J.M Huber que a su vez utiliza la tecnología de Huber para manufacturar productos de silicio en Europa, Asia y

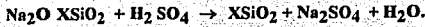
Sudamérica. La siguiente tabla representa a los principales productores de Silice en el mundo.

COMPAÑIA	PAIS
PPG	ESTADOS UNIDOS
J.M. HUBER CORPORATION	ESTADOS UNIDOS
NASILCO	ESTADOS UNIDOS
DEGUSSA	ALEMANIA
CROSFIELD	INGLATERRA
RHONE POULENC	FRANCIA
AKZO	HOLANDA
NIPPON SILICA	JAPÓN
ZEOFINN OY	FINLANDIA

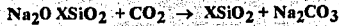
3.1.- Métodos de Manufactura.

Las sílices sintéticas comercialmente viables son polvos blancos amorfos de tres tipos: *pirogénicas, gel y precipitada*. Estas sílices se obtienen de dos procesos; fase vapor y fase líquida, los productos preparados por el proceso vapor son llamadas sílices pirogénicas, las sílices obtenidas por el método líquido se conocen como geles de sílice y sílices precipitadas.

Las sílices comerciales se producen por acidulación de silicato de sodio con ácido sulfúrico ó una mezcla de dióxido de carbono (CO_2) y un ácido mineral (ácido clorhídrico ó ácido sulfúrico):



6



X es la relación molar de $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ de la solución de silicato de sodio.

una solución de silicato de sodio con X igual a 3.3 es la más común, se obtiene de la fusión de arena de alta pureza con sosa en diferentes proporciones a 1400°C y puede representarse mediante la siguiente expresión:



el silicato de sodio obtenido se disuelve en agua a la concentración deseada, posteriormente reacciona con el dióxido de carbono para producir la silice precipitada. El diagrama de flujo 3.1.1 muestra el proceso para la producción de silice precipitada (1).

Las propiedades de la silice precipitada pueden cambiarse si se controlan algunas de las variables que son claves en el proceso de obtención de silice, estas variables pueden ser las siguientes: composición y concentración de reactivos, velocidad de adición de reactivos, fracción de silicato teórica en el reactor, temperatura de reacción, orden de adición de reactivos, aditivos químicos, pH, temperaturas finales, condiciones de molienda y secado en el producto. En algunas industrias la estructura de la silice se controla por la adición de una fracción de silicato teórica al reactor y la adición simultánea del agente acidulante hasta que la precipitación completa de silice se lleva a cabo. Una vez terminada la adición, el pH se

ajusta dependiendo del uso final del producto deseado, este producto se filtra y se lava para remover los residuos de sulfato de sodio, finalmente se seca y se muele para obtener el tamaño de partícula deseado.

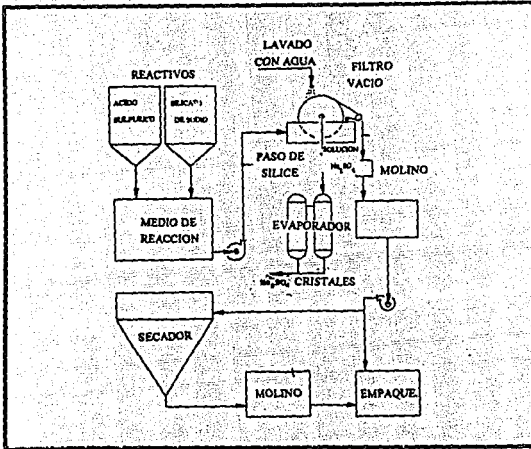


Fig. 3.1.1. - Proceso de Obtención de Sílice

La acidulación de silicato de sodio para producir sílice precipitada puede verse como una reacción de tres pasos; en el primer paso (llamado paso de precipitación) las partículas de sílice no son visibles, las relaciones molares de silicato incrementan a un valor de X de 4.6-5.3 dependiendo de las condiciones de reacción, la viscosidad del medio líquido prácticamente no varía. En el segundo estado de la reacción la acidulación continua, repentinamente el medio de reacción cambia y toma un ligero color azul llamado punto de opalescencia, en este punto la viscosidad del medio de reacción se incrementa drásticamente y la sílice empieza a precipitar instantáneamente, en este punto el valor de X esta por encima

de 6.6. El último paso es la neutralización donde la sílice continua precipitando, la viscosidad del medio de reacción disminuye significativamente.

Debido a que la producción de sílice es sensible a las mínimas variaciones en las concentraciones de los reactivos y a las diversas variables del proceso, los productores de sílice utilizan controles computarizados sofisticados para asegurar la calidad del producto.

3.2.- Propiedades de la Sílice Precipitada.

Debido a que el uso final de la sílice se relaciona con la estructura y este a su vez con las propiedades físicas como son tamaño de partícula, absorción de aceite, área superficial, volumen de poro y densidad de bulto, estas propiedades pueden resumirse y compararse en la siguiente tabla.

Propiedad	Pirogénica	Precipitada	Gel
Área Superficial (m ² /g)	50-400	60-300	100-800
Tamaño de partícula			
Optima (nm)	7-40	8-40	2-20
Agregada (µm)	0.8-3	2-10	3-10
Densidad (g/litro)	10-120	160-200	90-160
Grupos silanol (nm)	2-4	8-10	4-8
Gravedad específica (g/cm ³)	2.2	2.2	2.2
Índice de Refracción	1.46	1.45	1.45
Difracción por Rayos X	Amorfa	Amorfa	Amorfa

Tabla Comparativa de las Propiedades de Diferentes Tipos de Sílice.

Bibliografía

- (1) Wason, S.K. *Pigment Handbook*. 1. Peter A. Lewis. John Wiley & Sons, Inc 139-159 (1988).
- (2) Boland, M.P., Wagner, M. *Pigment Handbook*. 1. Peter A. Lewis. John Wiley & Sons, Inc 161-166 (1988).
- (3) Warwick Benbassat. S.A. *Silica Hidrofóbica. Crosfield*. CM810-CM820. (1992).
- (4) *Elektroschmelzwerk Kempen GmbH*. Highly Dispersed Silicic Acid.
- (5) Wason, S.K. (to J.M Huber Corp.), *U.S. Patent 3893840* (1975).
- (6) Wason, S.K. (to J.M Huber Corp.), *U.S. Patent 4040858* (1977).
- (7) Wason, S.K. (to J.M Huber Corp.), *U.S. Patent 4067746* (1978).
- (8) Wason, S.K., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 29, 497-521 (Aug. 1978).

CAPÍTULO 4.

PARTE EXPERIMENTAL.

La parte experimental de este trabajo esta constituida de la siguiente manera:

Se describen las técnicas en la obtención de sílice amorfa precipitada a 25 y 72 °C, así como la reacción de polimerización de obtención de sílice en presencia de agentes tensoactivos. Posteriormente se construyen los diagramas pseudoternarios $H_2SO_4-Na_2SiO_3-Na_2SO_4-H_2O$ a 25 y 72 °C a partir de los diagramas pseudobinarios $H_2SO_4-Na_2SiO_3-H_2O$, $Na_2SiO_3-Na_2SO_4-H_2O$ y $H_2SiO_4-Na_2SO_4-H_2O$. Una vez construido el diagrama a 25 °C se seleccionaron rutas alternas de reacción a 25 °C donde se varió la adición de reactivos y como consecuencia el pH.

Finalmente se describen las técnicas en la caracterización de los diferentes tipos de sílices obtenidos en este trabajo que incluyen: determinación de área superficial por medio de la técnica de absorción de nitrógeno (BET), tamaño de agregado y partícula mediante las técnicas de dispersión de luz, microscopía electrónica de transmisión y barrido (MET y MEB) y microscopía óptica. Absorción de aceite y dispersión de rayos X.

4.1.- REACCIÓN DE OBTENCIÓN DE SÍLICE AMORFA PRECIPITADA.

4.1.1- Reacción de obtención de sílice a 25 °C como se obtiene tradicionalmente en la industria de obtención de sílice sin tratamiento térmico, adaptada a las condiciones de reacción en el laboratorio.

El equipo consta de un reactor de vidrio marca pyrex de dos litros de capacidad con tapa de cuatro bocas (una central 34/45 y tres 24/40) tipo Kettle. El reactor fue provisto de un agitador mecánico Lab-Line modelo 2004 que fue operado a 575 rpm, un potenciómetro modelo 5800-05 Cole-Palmer con electrodo de Ag/AgCl Cole Palmer, termómetro -10-260°C con divisiones de 1 °C y dos bombas peristálticas marca Masterflex (115 volts) con cabezales de acrílico y tubos de tygon número 13. El reactor se sumerge en un baño de agua a 25 °C, el control de la temperatura se efectúa mediante un termostato de agua (Colora NB) que proporciona una circulación de 12 lt/min, y variaciones en la temperatura de $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

Calibración del equipo.

Para la calibración del potenciómetro se emplearon soluciones buffer de pH 4 y 7 \pm 0.1 (Cole-Parmer), el electrodo se sumergió por aproximadamente cinco minutos en un vaso de precipitado con 30 ml de estas soluciones hasta variaciones en HP no mayores de ± 0.1 . La calibración de las bombas se efectuó de tal forma que el pH se mantuviera en un intervalo de 9.8 ± 0.1 . El tiempo de adición del silicato de sodio fue de 2 horas 10 minutos, el gasto del silicato de sodio fue de 4.63 ml/min. y el del ácido de 3.96 ml/min. En la calibración del agitador mecánico se usó un tacómetro óptico.

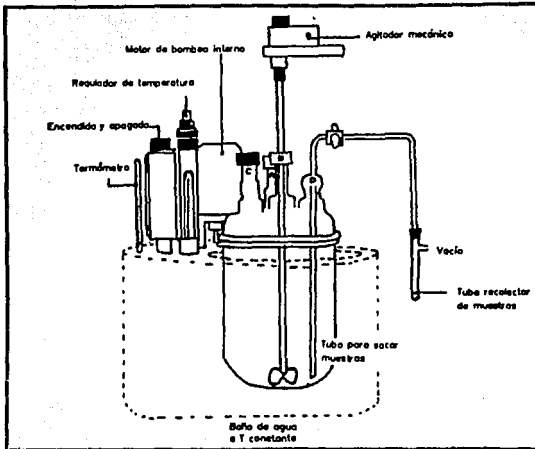


Fig. 4.1.1- Equipo para la Obtención de Sílice

Operación.

En el reactor se colocan 600 ml de una solución de sulfato de sodio 0.32 N grado analítico, se adiciona lentamente con una de las bombas peristálticas 600 ml de una solución de silicato de sodio al 18% en peso grado industrial (3.22 relación en peso $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$) hasta alcanzar un pH de 10; tocando este valor se opera simultáneamente la segunda bomba peristáltica que suministra ácido sulfúrico 2N grado Q.P. La adición de silicato y ácido es simultánea para mantener el pH en un intervalo de 9.8 ± 0.1 . Una vez concluida la adición del silicato, se continua la adición del ácido hasta tocar un pH de 7. El producto final se

filtra en un embudo buchner pyrex de porosidad fina de 600 ml de capacidad y se lava de 4 a 5 veces con volúmenes de aproximadamente 450 ml de agua destilada para eliminar el sulfato de sodio subproducto de la reacción, finalmente se seca a 100°C.

4.1.2.- Reacción a 25 °C con tratamiento térmico.

En el reactor descrito en la sección 4.1, provisto de los aditamentos indicados, se colocan 600 ml de una solución de sulfato de sodio 0.32 N grado analítico, se adiciona lentamente con una de las bombas peristálticas 600 ml de una solución de silicato de sodio al 18% en peso grado industrial marca (3.22 relación en peso $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$) hasta alcanzar un pH de 10, tocando este valor se inicia la adición con la segunda bomba de una solución de ácido sulfúrico 2N grado Q.P. La adición de silicato y ácido debe ser simultánea para mantener el HP en un intervalo de 9.8 ± 0.1 . Una vez concluida la adición del silicato se continua la adición del ácido hasta tocar un pH de 7. La mezcla de reacción se transvasa a un matraz bola de fondo plano pyrex de 2 lt de capacidad provisto de un refrigerante pyrex y un termómetro de -10-260 °C con divisiones de 1°C y se calienta por dos horas a 86°C. Una vez concluido el calentamiento, se deja enfriar, se adiciona ácido hasta pH de 4.5, el producto se filtra en un embudo buchner pyrex de porosidad fina de 600 ml de capacidad, se lava de 4 a 5 veces con volúmenes de aproximadamente 450 ml de agua destilada, finalmente se seca a 100°C.

4.1.3.- Reacción a 25 °C en presencia de agentes tensoactivos sin tratamiento térmico.

En el reactor descrito en la sección 4.1 se colocan 600 ml de una solución de sulfato de sodio 0.32 N grado analítico y 2% de agente tensoactivo, con una de las bombas peristálticas se adiciona lentamente una solución de silicato de sodio al 18% en peso grado industrial (3.22 relación en peso $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$), hasta alcanzar un pH de 10; inmediatamente se opera la segunda bomba con una solución de ácido sulfúrico 2N Q.P. La adición de silicato y ácido es simultánea para mantener el pH en un intervalo de 9.8 ± 0.1 . Una vez concluida la adición del silicato se continua la adición de ácido hasta tocar un pH de 7. El producto final se filtra en un embudo buchner pyrex de porosidad fina de 600 ml de capacidad, se lava de 4 a 5 veces con volúmenes de 450 ml de agua destilada y se seca a 100° C.

4.1.4.- Reacción a 25 °C en presencia de tensoactivo con tratamiento térmico.

La reacción se lleva a cabo de la misma forma en que se describió en la sección 4.1.1. La modificación en esta reacción es que una vez concluida la adición del silicato de sodio, se continua la adición de ácido sulfúrico hasta tocar un pH de 7. Concluida la reacción, la mezcla de reacción se transvasa a un matraz bola de fondo plano pyrex de 2 l. de capacidad provisto de un termómetro -10-260°C con divisiones de 1° C y un refrigerante pyrex, se calienta la mezcla a 86°C por dos horas, concluido el calentamiento se deja enfriar, se adiciona ácido hasta un pH de 4.5. El producto final se filtra en un embudo

buchner pyrex de porosidad fina, se lava de 4 a 5 veces con volúmenes de 450 ml de agua destilada y se seca a 100°C.

4.1.5.- Reacción de obtención de sílice a 72° C.

Equipo: El reactor descrito en la sección 4.1 se sumerge en un baño de agua a 80°C, el control de la temperatura se efectúa mediante un termostato de agua (Colora NB) que proporciona una circulación de 12 lt/min, y variaciones en la temperatura de $\pm 0.01^\circ \text{C}$. La siguiente figura muestra el equipo usado en este experimento

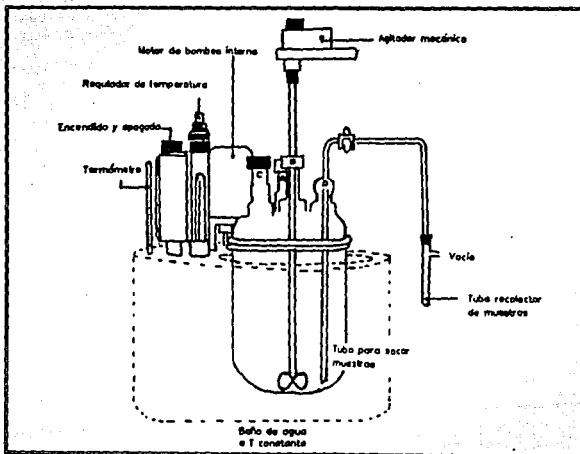


Fig. 4.1.5- Obtención de Sílice a 72°C.

Operación

Se colocan 600 ml de una solución de sulfato de sodio 0.32 *N* analítico, se adiciona lentamente con una de las bombas peristálticas una solución de silicato de sodio al 18% en peso grado industrial (3.22 relación en peso $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$), hasta alcanzar un pH de 10; con la segunda bomba se inicia la adición de una solución de ácido sulfúrico 2*N* grado Q.P. La adición de silicato y ácido debe ser simultánea para mantener el pH en un intervalo de 9.8 ± 0.1 . Una vez concluida la adición del silicato se continua la adición del ácido hasta tocar un pH de 7. El producto final se filtra en un embudo buchner pyrex de porosidad fina de 600 ml de capacidad, se lava de 4 a 5 veces con volúmenes de 450 ml de agua destilada, finalmente se seca a 100 °C.

4.2. DIAGRAMA PSEUDOTERNARIO H_2SO_4 - Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O A $25^\circ C$.

La construcción de los diagramas de fases ternarios se realizaron con el fin de determinar las regiones homogéneas y anisotrópicas en la reacción de polimerización de sílice amorfa precipitada para entonces efectuar diferentes trayectorias de reacción y su dependencia con la forma y distribución de la sílice amorfa.

Na_2SiO_3 - Na_2SO_4

El equipo consta de un vaso de precipitado de vidrio marca pyrex de 600 ml de capacidad. El vaso fue provisto de agitación magnética, un potenciómetro modelo 5800-05 Cole Parmer con electrodo de Ag/AgCl Cole Parmer, una bomba peristáltica marca Maxterflex (115 volts) con cabezal de acrílico y tubo de tygon número 13. El vaso de precipitado se sumergió en un baño de agua a $25^\circ C$, el control de la temperatura se efectuó mediante un termostato de agua (Haake Mod E52) con variaciones de temperatura de $\pm 0.01^\circ C$.

Operación:

En un vaso de precipitado se coloca una relación en peso conocida de Na_2SiO_3 al 18 % en peso grado industrial y Na_2SO_4 0.32 N grado analítico (ver tabla 4.2.1). Se inicia la adición lenta de ácido sulfúrico 2N grado Q.P. con la bomba peristáltica hasta que se forme un gel que impida la homogenización de la reacción. Una vez alcanzado este punto se toma la lectura del volumen gastado de ácido sulfúrico.

Reacción	% en peso de Na_2SiO_3 - Na_2SO_4	ml de Na_2SiO_3 - Na_2SO_4
4.2.1	80-20	33.50/66.49
4.2.2	60-40	15.90/84.1
4.2.3	40-60	7.77/92.24
4.2.4	20-80	3.05/96.95
4.2.5	90-10	53.19/46.80
4.2.6	70-30	22.73/77.26
4.2.7	50-50	11.09/88.80

Tabla 4.2.1.- Adición de H_2SO_4 a la mezcla binaria Na_2SiO_3 - Na_2SO_4 .

H_2SO_4 - Na_2SiO_3

En el equipo descrito en la sección 4.1.1, provisto de los aditamentos indicados, se colocan una relación en peso conocida de H_2SO_4 y Na_2SiO_3 (ver tabla 4.2.2), se inicia la adición lenta de sulfato de sodio hasta que se forme un gel que impida la homogenización de la reacción.

Reacción	% en peso de H_2SO_4 - Na_2SiO_3	ml de H_2SO_4 - Na_2SiO_3
4.2.8	80-20	87.69/12.30
4.2.9	60-40	72.77/27.22
4.2.10	40-60	54.30/45.69
4.2.11	20-80	30.82/69.17

Tabla 4.2.2.- Adición de Na_2SO_4 a la mezcla binaria H_2SO_4 - Na_2SiO_3 .

$H_2SO_4 - Na_2SO_4$

En el equipo descrito en la sección 4.1.1, provisto de los aditamentos indicados, se colocan una relación en peso conocida de $H_2SO_4-Na_2SO_4$ (ver tabla 4.2.3), se inicia la adición lenta de silicato de sodio hasta que se forme un gel que impida la homogenización de la reacción.

Reacción	% en peso de $H_2SO_4-Na_2SO_4$	ml de $H_2SO_4-Na_2SO_4$
4.2.12	80-20	47.34/52.66
4.2.13	60-40	25.21/74.78
4.2.14	40-60	13.03/86.96
4.2.15	20-80	5.32/94.68

Tabla 4.2.3.- Adición de Na_2SiO_3 a la mezcla binaria $H_2SO_4-Na_2SO_4$.

4.3 - DIAGRAMA PSEUDOTERNARIO $H_2SO_4-Na_2SO_4-Na_2SiO_3-H_2O$ A 72 °C.

Siguiendo la metodología e instrumentación descrita en las reacciones 4.2.1 a la 4.2.15 localizadas en las páginas anteriores se realizó la construcción del diagrama ternario a setenta y dos grados centígrados. El vaso de precipitado se sumergió en un baño de agua a 72 °C, el control de la temperatura se efectuó mediante un termostato de agua (Haake Mod E52) con variaciones de temperatura de ± 0.01 °C. Las figuras 5.2.1-5.2.5 muestran el proceso en la construcción del diagrama completo.

4.4.- RUTAS ALTERNAS DENTRO DEL DIAGRAMA PSEUDOTERNARIO A 25^oC.

Una vez construido el diagrama a 25 °C se seleccionaron algunas trayectorias de reacción dentro del diagrama con el fin de obtener productos con características similares al producto que se obtiene en la industria de los silicatos.

4.4.1.- Reacción 1.

El equipo utilizado en este experimento es el mismo que se describió en la sección 4.1.1

Operación:

En el reactor se colocan 600 ml de una solución de sulfato de sodio 0.32 N grado analítico, se adiciona con las dos bombas peristálticas 600 ml de una solución de silicato de sodio al 18 % en peso grado industrial y 705 ml de ácido sulfúrico 2N grado Q.P. La velocidad de adición de los reactivos fue de 4.63 y 5.84 ml/min respectivamente.

El tiempo total de reacción fue de dos horas seis minutos. No se observó precipitación de producto durante la reacción ni después de setenta y dos horas. El pH de la reacción fue de 1.8-2.9.

4.4.2.- Reacción 2.

En el reactor se colocan 600 ml de una solución de sulfato de sodio 0.32 N grado analítico, se adiciona con las dos bombas peristálticas 600 ml de una solución de silicato de sodio al 18 % en peso grado industrial y 464 ml de ácido sulfúrico 2N grado Q.P. La velocidad de adición de los reactivos fue de 4.63 y 3.150 ml/min respectivamente. El pH de la reacción fue de 9.4-9.9.

El producto final se filtra en un vidrio poroso de filtración fina pyrex de 600 ml de capacidad y se lava de 4 a 5 veces con volúmenes de aproximadamente 450 ml de agua destilada para eliminar el sulfato de sodio subproducto de la reacción, finalmente se seca a 100 °C.

4.4.3.- Reacción 3.

En el reactor se colocan 600 ml de una solución de sulfato de sodio 0.32 N grado analítico, se adiciona con las dos bombas peristálticas 600 ml de una solución de silicato de sodio al 18 % en peso grado industrial y 335 ml de ácido sulfúrico 2N grado Q.P. La velocidad de adición de los reactivos fue de 4.63 y 2.6 ml/min respectivamente. El pH de la reacción fue de 10.0-10.6.

El producto final se lava repetidas veces con agua destilada finalmente se filtra y se seca.

4.4.4.- Reacción 4.

En el reactor se colocan 600 ml de una solución de sulfato de sodio 0.32 N grado analítico, se adiciona con las dos bombas peristálticas 600 ml de una solución de silicato de sodio al 18 % en peso grado industrial y 605 ml de ácido sulfúrico 2N grado Q.P. La velocidad de adición de los reactivos fue de 4.63 y 4.42 ml/min respectivamente. El pH de la reacción fue de 3.2-5.4. El producto final se lava repetidas veces con agua destilada finalmente se filtra y se seca. La figura 5.3.1 muestra las diferentes rutas de reacción del diagrama pseudotermario.

4.5.- CARACTERIZACIÓN DE SÍLICE AMORFA PRECIPITADA.

4.5.1.- Determinación de Área Superficial (BET) (1).

Las sílices sintéticas son de tamaño de partículas pequeño, como consecuencia el área superficial es grande debido a la relación inversa entre área superficial y el tamaño de partícula. El área superficial se expresa en unidades de metros cuadrados por gramo de sólido.

En sílice se conocen dos tipos de área superficial: *área superficial interna y externa* que dependen básicamente del tamaño de poro y de la distribución de tamaño de poros. Si los poros son menores a 20 Å (2 nm) se denominan microporos y el área será predominantemente *interna*. Poros entre 20 y 500 Å (2 y 50 nm) y poros arriba de 500 Å (50 nm) son los macroporos y contribuyen a un *área superficial externa*.

Isoterma de adsorción de BET para multicapas.

El área superficial de la sílice se determina por el método de adsorción de nitrógeno, esta técnica se basa en la teoría de adsorción multimolecular desarrollada por Brunauer, Emmett, y Teller BET (2), posee entre sus principales aplicaciones el estudio de adsorción de gases y la determinación del área superficial en sólidos. La teoría de BET es una extensión de la teoría de adsorción de Langmuir para monocapas (3); se basa en la suposición de que las fuerzas que producen la condensación en la superficie son las responsables principales de la energía de enlace de adsorción multimolecular. En las determinaciones experimentales se cuantifica la cantidad de gas absorbido sobre una

superficie sólida a una temperatura cercana al punto de saturación del gas. Se utiliza la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) para calcular la cantidad de adsorbato requerido para formar una monocapa, este valor multiplicado por un factor de área cubierta por cantidad de nitrógeno, proporciona el área superficial. Los fundamentos de la teoría de BET se explican a continuación:

La generalización sobre el tratamiento de monocapas ideales localizadas se efectúa por la suposición que cada primera capa molecular adsorbida, es un sitio para la adsorción de una molécula en la segunda capa y así sucesivamente. $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$ representan la fracción de área superficial total que se cubre con 0, 1, 2, i capas de moléculas de adsorbato. En el equilibrio, la velocidad de condensación sobre s_0 es igual a la velocidad de evaporación de s_1 resultando así la siguiente expresión:

$$a_1 P s_0 = b_1 s_1 \exp(Q_1 / RT), \quad (1)$$

donde P es la presión, Q_1 el calor de adsorción de la primera capa, a_1, b_1 son constantes.

$$a_1 = \frac{\alpha_1}{\sqrt{2\pi mkt}} \quad b_1 = \frac{1}{T}$$

se asume que el tiempo de vibración molecular difiere de una capa a otra.

La ecuación 1 es esencialmente la ecuación de Langmuir con la suposición de que a_1, b_1, Q_1 son independientes del número de moléculas adsorbidas presentes en la primera capa.

Simultáneamente para la segunda y siguientes capas se puede aplicar la misma relación

$$a_2 P s_1 = b_2 s_2 \exp(-Q_2 / RT)$$

en general para el equilibrio entre la $(i-1)$ ésima y la i ésima capas

$$a_i P^{s_{i-1}} = b_i s_i \exp(-Q_i/RT)$$

La energía superficial total de un sólido esta definida por:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i \quad (2)$$

y el volumen total del adsorbato es

$$V = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i \quad (3)$$

donde V_0 = volumen de gas adsorbido por unidad superficial para la monocapa completa.

Dividiendo la ecuación 2 y 1 obtenemos:

$$\frac{V}{AV_0} = \frac{V}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad (4)$$

donde V_m es el volumen de gas adsorbido cuando el total de la superficie adsorbente A es cubierta con una monocapa. Para simplificar esta expresión suponemos que

$$Q_2 = Q_3 = \dots = Q_i = Q_L$$

donde Q_L es el calor de liquefacción del gas

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g \quad a = \text{constante}$$

esto es equivalente a decir que las propiedades de evaporación de la segunda y capas posteriores adsorbidas son las mismas que en el estado líquido.

El resultado final de esta suma es

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1 P}{V_m C P_0} \quad (5)$$

donde P_0 es la presión de licuefacción o saturación V es el volumen adsorbido a una presión P del sistema.

$$C = \frac{a_1 g}{b_1} \exp[(Q_1 - Q_L) / RT] \quad \text{y} \quad \frac{a_1 g}{b_1} = 1$$

La ecuación (5) puede escribirse de la siguiente manera

$$V = \frac{V_m C P}{(P_0 - P)[1 + (C - 1)(P / P_0)]} \quad (6)$$

De la relación volumen de gas adsorbido (V) vs Presión relativa (P/P_0) resulta la isoterma de adsorción, esta isoterma es lineal para presiones relativas entre 0.05 y 0.35. La ecuación 5 es la forma de isoterma usada en la determinación de área superficial de sólidos.

Equipo:

El equipo (BET) empleado en este trabajo fue un QUANTA SORB Modelo 5-9. Serie 937 XL, cuenta con un detector de conductividad térmica, celdas de medida y referencia y un registrador. La unidad de control de flujo de nitrógeno consiste de dos tubos capilares en paralelo de 0.25 mm de diámetro, 15 y 30 cm de longitud, un rotámetro para controlar el flujo de los gases en un intervalo de 10 a 75 ml por minuto. Los gases empleados (nitrógeno y helio como adsorbato y disolvente respectivamente) grado cromatográfico marca Linde, Las celdas para muestra son de vidrio pyrex de 6 mm de diámetro en forma de U. La figura siguiente muestra el equipo utilizado en este experimento:

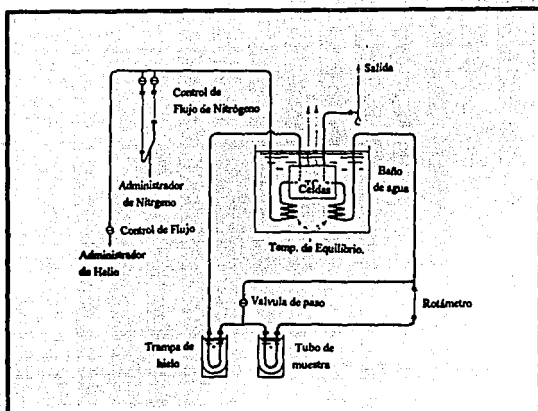


Fig. 4.5.1.1.- Diagrama Esquemático del Equipo para la Determinación de Área Superficial (4).

Calibración del equipo:

Para la obtención de resultados confiables en este equipo se requiere la calibración de las áreas de los picos de absorción y desorción; estas áreas se calibran por métodos absolutos ó comparativos. En este caso la calibración se efectuó por un método absoluto; donde una cantidad conocida de nitrógeno se adiciona a la mezcla de nitrógeno-helio generándose un tercer pico, del área de este pico se obtiene un factor para la cantidad de nitrógeno $\times \text{cm}^2$.

Procedimiento:

Se pesan en una celda de vidrio entre 0.03-0.05 g de muestra seca, se coloca en el equipo y se purga con helio durante dos horas a una temperatura de 200 °C, se enfría la

muestra a temperatura ambiente, una vez alcanzada esta temperatura el equipo debe acondicionarse para obtener presiones parciales de nitrógeno en un intervalo entre 0.1 y 0.4 para lo cual se miden los flujos de helio y helio-nitrógeno, cuando la composición del gas es constante a través del sistema (esto se indica por la línea base en la hoja del registrador). La celda de la muestra se sumerge en nitrógeno líquido para producir el pico de adsorción, se remueve el nitrógeno para generar el pico de desorción, finalmente se procede a generar el pico de calibración.

El equipo se reacondiciona a una presión relativa diferente dentro del intervalo mencionado y se realiza el mismo procedimiento y así sucesivamente hasta obtener tres presiones relativas diferentes.

Cálculo de área superficial.

El área superficial se obtiene de la siguiente expresión:

$$St = \left(1 - \frac{P}{Po}\right) \left(\frac{A}{Ac}\right) Vc \left(\frac{NAcsPa}{Rt}\right) m^2 \quad (1)$$

donde P/Po es la presión parcial del adsorbato, Po es la presión de saturación de nitrógeno y es igual a la P atmosférica + P del gas (13.45 mmHg), N número de Avogadro, Vc volumen de calibración, A señal de área, Ac área de calibración, T temperatura de calibración (temperatura ambiente) en °K, R cte de los gases 82.1 cc atm/ °K Mol, Pa presión ambiental, Ac área de calibración, Acs es el factor de área cubieta por cada molécula adsorbida por el nitrógeno y es igual a $16.2 \text{ \AA} = 16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$

La ecuación 1 puede simplificarse en

$$\text{Área superficial total (st)} = \frac{V_m (6.02 \times 10^{23}) A_{cs}}{M_a} \quad (2)$$

V_m es la cantidad de nitrógeno para una monocapa, M_a es el peso de la muestra y A_{cs} el factor de área cubierta por cada molécula adsorbida para el nitrógeno. V_m se determina de la gráfica de la ecuación de BET donde $\frac{1}{V_m C}$, es la ordenada al origen $\frac{C-1}{V_m C}$ es la pendiente.

Combinando estas expresiones resulta:

$$V_m = \frac{1}{\text{intercepción} + \text{pendiente}}$$

A_{cs} esta representada por la siguiente relación.

$$A_{cs} = 4(0.866) \left(\frac{M}{4\sqrt{2}Nd} \right)^{3/2}$$

donde M es el peso molecular del gas, d es la densidad de licuefacción del adsorbato, N el número de Avogadro.

Los resultados experimentales se muestran en el capítulo 5.

4.5.2.- Determinación de Tamaño de Partícula por Dispersión de Luz.

Las sílices precipitadas están formadas de partículas ultrafinas, esféricas y partículas primarias (óptimas) que forman partículas secundarias (cúmulos)(1). Las partículas primarias se unen debido a las fuerzas superficiales, para formar partículas secundarias, estas a su vez forman partículas terciarias (aglomerados).

La sílice comercial se encuentra en forma de agregados. En las aplicaciones de la sílice es importante conocer si el tamaño del agregado es estable o no. Al comparar dos tipos de sílice es prudente comparar el tamaño de agregado más que el tamaño calculado teóricamente para las partículas primarias.

El tamaño del aglomerado de sílice se determina por *dispersión de luz* (5), esta técnica consiste en la determinación de la correlación de intensidades en diferentes tiempos para un ángulo de contacto dado. De la función de correlación como función del tiempo se obtienen tamaños de partículas y distribuciones de tamaños de partículas. Con este método se obtiene esencialmente, el coeficiente de difusión de las partículas, en el caso de una muestra monodispersa, la correlación de intensidades se puede escribir como:

$$\langle I(0) I(t) \rangle = A + B S(q) \exp(-2Dq^2 t)$$

donde D es el coeficiente de difusión, A y B son constantes, $S(q)$ es el factor de forma y $|q| = (4\pi n/\lambda_0) \sin \theta/2$, donde a su vez, n es el índice de refracción del disolvente, y λ_0 es la longitud de onda de la luz incidente en el vacío.

En un experimento típico lo que se mide es la constante de decaimiento $2Dq^2$ como lo muestra la figura 4.5.2.1.

Si conocemos la forma de las partículas, la viscosidad e índice de refracción del solvente, así como la temperatura, podemos encontrar el radio de las partículas a través de la relación de Stokes-Einstein para una partícula esférica $D = kT/6\pi\eta r$ donde k es la constante de Boltzmann, T la temperatura, η la viscosidad del medio y r el radio de la partícula.

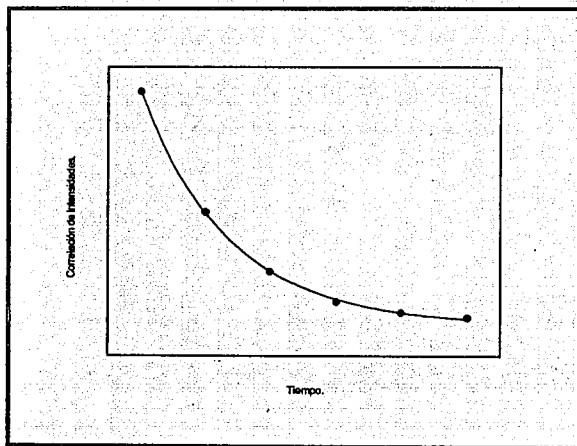


Fig. 4.5.2.1.- Patrón de decaimiento de la intensidad.

Si la muestra es polidispersa, entonces lo que se determina es el promedio de la función $\exp(-2q^2Dt)$. Realizando una expansión en cumulantes de esta función, de manera que el primer cumulante es el promedio z de q^2D , esto es:

$$K_1 = q^2 \frac{\sum N_i m_i D}{\sum N_i m_i} = q^2 (D)_z$$

Del segundo cumulante resulta la polidispersidad de la distribución

$$K_2 = q^4 [(\delta D)^2]_z$$

Equipo:

En las determinaciones de tamaño de partícula se usó un Analizador unimodal de distribuciones de tamaño de partícula Coulter Counter Modelo N-4 (6), este equipo analiza emulsiones, partículas en suspensión y moléculas en solución en un intervalo de 3 a 3000 nm de diámetro (0.03-3 μm). Cuenta con una fuente luminosa láser de Helio-Neón de 4mw.

Procedimiento:

En la calibración del equipo se utilizaron estándares de poliestireno de 0.1 y 0.5 μm de diámetro. El disolvente empleado fue agua desionizada y filtrada a través de filtros Millipore de 0.45 y 0.22 μm . La concentración de las muestras fue de 1 a 200 mg./cc. En la preparación de la muestra se usó un baño de ultrasonido, con el fin de mantener dispersos los aglomerados de partículas. Los resultados experimentales se presentan en el capítulo 5.

4.5.3- Determinación de Densidad (1).

El método se basa en la determinación del volumen ocupado por un peso conocido de muestra sólida. En la determinación del volumen de este sólido se miden las diferencias de presión entre el volumen ocupado por la muestra y el volumen ocupado por un gas en condiciones normales de temperatura y presión, se aplica la teoría de gas ideal y se obtiene el volumen de la muestra, una vez conocido este volumen, la densidad resulta de la expresión $\rho = m/v$ (7).

Se asume que el volumen de la celda V_{cell} y el volumen de expansión V_{exp} están a la presión atmosférica y temperatura ambiente. El V_{cell} es cargado a una presión elevada P_1 . La ecuación de balance de masa a través de la celda de muestra es:

$$P_1 (V_{cell} - V_{muestra}) = nCRTa \quad (1)$$

n es el número de moles de gas en la celda de muestra, R la constante de los gases, Ta la temperatura ambiente.

La ecuación de masa para la expansión de volumen es

$$PaV_{exp} = nERTa \quad (2)$$

donde nE es número de moles de gas en la expansión de volumen.

Cuando la válvula se abre, la presión caerá en un valor intermedio P_2 , entonces la ecuación de balance de masa es:

$$P_2 (V_{cell} - V_{muestra} + V_{exp}) = nCRTa + nERTa \quad (3)$$

Sustituyendo 1 y 2 en 3:

$$P_2 (V_{cell} - V_{muestra} + V_{exp}) = P_1 (V_{cell} - V_{muestra}) + PaV_{exp} \quad (4)$$

$$(P_2 - P_1)(V_{cell} - V_{muestra}) = (Pa - P_2) V_{exp} \quad (5)$$

entonces

$$V_{cell} - V_{muestra} = \frac{Pa - P_2}{P_2 - P_1} V_{exp} \quad (6)$$

adicionando y sustrayendo Pa en el denominador y reorganizando resulta

$$-V_{\text{muestra}} = -V_{\text{cell}} \frac{(P_1 - P_2)V_{\text{exp}}}{(P_2 - P_a) - (P_1 - P_a)} \quad (7)$$

Dividiendo entre $(P_a - P_2)$ el numerador y denominador

$$V_{\text{muestra}} = V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{-1 - \frac{P_1 - P_2}{P_a - P_2}} \quad (8)$$

$$V_{\text{muestra}} = V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{(P_1 - P_a)}{(P_2 - P_a)} - 1} \quad (9)$$

P_1 , P_2 y P_a son expresados en las ecuaciones de la 1 a la 9 como presiones absolutas y la ecuación 9 es arreglada, P_a se sustrae de P_1 y P_2 , ahora P_{1g} y P_{2g} se pueden redefinir como un medidor de presiones

$$P_{1g} = P_1 - P_a \quad (10)$$

$$P_{2g} = P_2 - P_a \quad (11)$$

La ecuación 9 se reescribe como

$$V_{\text{muestra}} = V_{\text{cell}} - \frac{V_{\text{exp}}}{\frac{P_{1g}}{P_{2g}} - 1} \quad (12)$$

La ecuación 12 es la ecuación de trabajo para el picnómetro.

Equipo:

Se utilizo un Multivolume Picnometer 1305 marca Micrometrics.

Calibración:

El equipo se calibra de acuerdo al apéndice-4 del manual del equipo(7) para conocer los volúmenes de la celda (V_{cell}) y el volumen de expansión (V_{exp}) que se requieren en la determinación del volumen de la muestra.

Procedimiento

Se pesan en una celda de aluminio entre 0.3 y 0.6 g de muestra seca, se coloca la celda en el picnómetro, se purga varias veces con helio y se deja pasar un flujo de helio hasta que se establezca la presión P_{ig} , se abre la válvula de expansión hasta un valor estable de presión P_{2g} . Una vez determinadas P_{ig} y P_{2g} se obtiene el volumen de la muestra utilizando la ecuación 12. Los resultados experimentales son presentados en el capítulo 5.

4.5.4.- Determinación de Tamaño de Partícula por Microscopía Electrónica (8).

Microscopio Electrónico.

Se han diseñado diferentes tipos de microscopio electrónico dependiendo de la información que se requiere extraer de la muestra en observación. Esto se debe a que el proceso de interacción entre los electrones y el sólido determina diferentes modos de análisis y, por lo tanto, diferentes instrumentos detectores. Las señales que se obtienen al interaccionar al haz electrónico con la muestra son: electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones absorbidos, electrones Auger, electrones transmitidos, electrones difractados y rayos X característicos. Los electrones retrodispersados y secundarios

proporcionan información sobre la superficie de la muestra permitiéndonos, de este modo, obtener imágenes topológicas. Los electrones transmitidos y difractados que dependen de la estructura atómica de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer un análisis químico de ella.

4.5.4.1- Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Debido a la limitación que existe entre una buena resolución y la longitud de onda de la luz visible y a la necesidad de observar partículas menores a 250 nm se han desarrollado técnicas analíticas para lograr este objetivo. Se ha encontrado (9) que altas resoluciones se logran con longitudes de onda corta; las ondas electromagnéticas (longitud de onda corta) no son de uso práctico en el análisis de partículas. La MET es la herramienta que reúne estos requisitos; la longitud de onda de un electrón de alta energía es de 0.0037 nm (onda corta) para un haz de 100 KV., comparado con los 700 nm de un haz de luz visible. Este haz puede ser enfocado por lentes magnéticas que proporcionan una resolución punto a punto de 2 Å.

En la MET se utilizan los electrones transmitidos y difractados por la muestra para formar la imagen; se ilumina una área relativamente grande (10 micras) con un haz fijo y se adapta un sistema electro-óptico para la amplificación dicha imagen.

Equipo.

Se utilizó un Microscopio Electrónico Analítico JEOL-100CX cuya resolución punto a punto es de 4Å. Los resultados de este experimento se presentan en el Capítulo 5.

Alineación del Microscopio Electrónico de Transmisión.

La alineación consiste en hacer que el haz electrónico viaje en el eje óptico de los lentes, desde su generación hasta la pantalla, cuando esto no se cumple las características de la imagen se deterioran. La alineación correcta de microscopio debe hacerse de la siguiente secuencia: *lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lentes proyectoras.* La alineación se realizó de acuerdo al manual del usuario del microscopio electrónico de transmisión parte II (9). Una vez concluida la alineación se procede a trabajar en el microscopio.

Preparación de rejillas: las muestras necesitan estar soportadas sobre una membrana conductora que sea transparente al haz electrónico con el fin de evitar interferencias (p. ej. que difracte el haz electrónico). Esto conduce al método de preparación de membranas soportadas sobre rejillas de materiales conductores (Cu, Pt, Ti, etc.) y una membrana de una solución plástica de formar (polyvinyl formal) en solución de 1 a 2 % en dioxano, parlodion (pyroxylin, nitrato de celulosa) en solución de 2% en acetato de amilo ó cubriéndolas con una película delgada de carbón (10).

Se flota una película delgada de la membrana plástica en agua destilada, cuyo recipiente contenga en el fondo las rejillas a prepararse, y se drena el agua. La membrana

queda de esta forma soportada en las rejillas, las cuales se ponen a secar, de otra manera las rejillas se pueden cubrir con una película delgada de carbón, este material tiene la misma función de permitir la observación de cualquier polvo que se le coloque en la rejilla, este paso se hace por evaporación.

Procedimiento

Se introduce la rejilla con la muestra a observar, se exploran diferentes regiones de la rejilla hasta encontrar una zona en buenas condiciones para hacer la observación. Se encontró que entre 50 000 y 130 000X las partículas de sílice se apreciaban con claridad. Los negativos fueron obtenidos a las ampliaciones mencionadas. Para la medición de tamaño de partícula, se midió directamente sobre la fotografía tomando en cuenta la ampliación y seleccionando partículas aleatoriamente. Los resultados experimentales se presentan en el capítulo 5.

4.5.4.2.- Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La Microscopía Electrónica de Barrido (*MEB*) es una herramienta que permite examinar y analizar partículas por medio del electrones secundarios o retrodispersados que son emitidos de la superficie de la muestra mediante imágenes tridimensionales de la misma (9). La *MEB* tiene un amplio intervalo que va desde 20 a 100 000X de ampliación, la resolución del equipo no se compara con la del *MET*. La *MEB* proporciona información topológica de la muestra y examina básicamente la superficie por otro lado, es posible obtener información a cerca del tamaño y textura de la partícula.

Para lograr la imagen se enfoca el haz sobre un área muy reducida de la muestra y se barre la superficie de la misma, moviendo el haz y detectando en cada zona una intensidad promedio de los electrones retrodispersados.

Equipo

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL-T200 cuya resolución punto a punto es de 300 Å.

Alineación

El microscopio electrónico de barrido se alinea de acuerdo a la sección II.1.6 del manual del usuario del microscopio.

Procedimiento:

Una vez alineado el microscopio se coloca la muestra previamente cubierta con una capa fina de oro en el microscopio, se aprieta el botón del modo observación, se gira la perilla de emisión del filamento así como las perillas de brillantez y contraste hasta que la imagen se observe claramente, se selecciona un área en buenas condiciones de observación. Los negativos fueron obtenidos entre 30 000 y 75 000 de amplificación. Al igual que en MET se midió sobre la fotografía tomando en cuenta la amplificación y seleccionando partículas aleatoriamente. Los resultados experimentales se presentan en el Capítulo 5.

4.5.5.- Determinación de Tamaños de Agregados por Microscopía Óptica.

El microscopio es un instrumento básico para la determinación de tamaños de partícula, este instrumento permite analizar un grupo de partículas de hasta 0.2 μm , aparte de proporcionar información acerca del tamaño muestra como es la morfología de la muestra (5).

Equipo:

Se utilizó un microscopio óptico marca Metalux, modelo MT-TISL, con una cámara fotográfica CCD, marca KYOWA, modelo KMC -100A con monitor marca VICTOR, modelo TM-14.

Procedimiento:

Se toma aproximadamente 1mg de muestra y se coloca en el portaobjetos, las muestras fueron observadas a diferentes ampliaciones y se encontró que a 800X los agregados se apreciaban mejor. Para la medición de agregados se realiza directamente sobre la fotografía tomando agregados de partículas aleatoriamente, es importante tomar en cuenta la ampliación de la fotografía. Los resultados experimentales se muestran en el Capítulo 5.

4.5.6.- Absorción de Aceite.

La absorción de aceite por la sílice es una propiedad que puede predecir el uso de la sílices sintéticas, basándose en valores de absorción de aceite puede decirse que una sílice que absorbe mayor cantidad de aceite es de mayor utilidad en el reforzamiento de plásticos,

también que es un buen agente de control en la viscosidad de los polímeros y resinas (1)(11). La absorción de aceite se determina por el método de frotación (Norma ASTM D281-31) (12); este método consiste en mezclar aceite de linaza con una sílice frotándola con una espátula en una superficie uniforme hasta formarse una pasta rígida a manera de mastiche. Midiendo la cantidad requerida para dar una mezcla pastosa que se rice cuando se extienda, se puede calcular el valor de absorción de aceite de la sílice. Un valor que representa el volumen de aceite requerido por unidad de peso de sílice para saturar la capacidad sorptiva de la sílice. El cálculo del valor de absorción de aceite se realiza mediante la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \text{absorción de aceite} &= (\text{cc de aceite absorbido} / \text{peso de sílice}) \times 100 \\ &= \text{cc de aceite} / 100 \text{ g de sílice} \end{aligned}$$

Procedimiento

Se pesa 1 gramo de muestra seca y se deposita en un vidrio de 20 cm². El aceite de linaza se coloca en una bureta de 50 ml de vidrio pyrex. Se adiciona lentamente el aceite de tal forma que se forme una pasta rígida. Se mide la cantidad de aceite necesaria para formar esta pasta y se calcula el valor de absorción de aceite. Los resultados se presentan en el capítulo 5.

4.5.7.- Difracción de Rayos X (13).

Cuando un átomo se excita por el desprendimiento de un electrón de una capa interna, generalmente regresa a su estado normal transfiriendo un electrón de una capa

externa a la interna, con la consiguiente emisión de energía en forma de rayos X. Los rayos X pueden usarse en el análisis químico en varias formas; uno de los métodos se basa en el hecho de que los rayos X emitidos por un elemento excitado, tienen una longitud de onda característica de dicho elemento y una intensidad proporcional al número de átomos excitados. Por lo tanto, los métodos de emisión pueden usarse tanto en el análisis cualitativo como cuantitativo. La excitación puede llevarse a cabo en diversas formas: por bombardeo directo del material con electrones o por radiación del material con rayos X de longitud de onda más corta. Un segundo método de análisis con base en rayos X utiliza la diferente absorción de estos rayos en los materiales. Cuando la energía de los rayos X es lo suficiente para desprender un electrón de uno de los niveles internos de un átomo, se presentan discontinuidades en la absorción de rayos X por parte de un elemento. Un tercer método basado en los rayos X es la difracción de estos rayos en los planos de un cristal. Este método depende de la característica ondulatoria de los rayos X y de la distribución periódica de los planos de un cristal. Esta técnica puede utilizarse para análisis cuantitativos, su mayor utilidad radica en la identidad cualitativa de fases cristalinas.

Procedimiento:

Se utilizó un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D-5000. Los resultados experimentales se muestran en capítulo 5.

Bibliografía

- (1) Wason, S.K., *Pigment Handbook*. 1. Peter A. Lewis. John. Wiley & Sons, Inc 139-159 (1988).
- (2) Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).
- (3) Osipow, R. E. *Surface Chemistry. Theory and Industrial Applications*. Publishing Company Huntington, N.Y. 1972.
- (4) Nelsen, F.M., Eggertsen, F.T., *Anal. Chem.* 30, 1387 (1958).
- (5) Stockman. J.D, *Particle Size Analysis*, Ann Arbor Science, Publisher Inc. 1978.
- (6) The coulter Model N4 Manual. Version 8.0 1984.
- (7) Multivolume Pycnometer Model 1305. 1987.
- (8) Alexander, G. B., Iler, R.K., *J. Phys. Chem.* 57, 932 (1953).
- (9) Reyes, G.J., *Manual para usuarios del Laboratorio de Microscopia Electrónica*. Instituto de Física UNAM. 1987.
- (10) Mc. Crone, W.C., Delly, J.G, *The Particle Atlas. An Encyclopedia of Techniques for Small Particle Identification*. 1. Ann Arbor Science Publisher Inc. Michigan 1973.
- (11) Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*, Chapt. 5. John Wiley & Sons, Inc. New York 1979.
- (12) Norma ASTM D281-31. *Oil Absorption of Pigments By Spatula Rub-Out*.
- (13) Brill, O.L. Weil, C.G and Schmidt, P.W., *J. Colloid. Interface Sci.*, 27, 479 (1968).

CAPÍTULO 5.

RESULTADOS.

5.1.- DIAGRAMA PSEUDOTERNARIO H_2SO_4 - Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O A 25 °C.

En la construcción del diagrama pseudo-ternario H_2SO_4 - Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O se prepararon mezclas binarias de dos de sus componentes en un intervalo de concentraciones iniciales entre el 20 y 90 % en peso, posteriormente se adicionó el tercer componente con el fin de observar el comportamiento de la reacción entre el H_2SO_4 y el Na_2SiO_3 en presencia de Na_2SO_4 manteniendo a 25 °C la temperatura de reacción (ver sección 4.4.1 a la 4.4.15). Los resultados obtenidos de estas reacciones se presentan en las tablas 5.1, 5.2, y 5.3, los puntos intermedios no se muestran para simplificar la construcción del diagrama y se representan en el diagrama como líneas continuas. Conforme se realizaba la adición del tercer componente, se observaron las tres etapas de la reacción de polimerización de sílice; nucleación, floculación y agregación de partículas. Estas tres etapas se identificaron como turbidez, opalescencia y gel respectivamente.

5.1.1.- Adición de H_2SO_4 a la mezcla Na_2SiO_3 - Na_2SO_4 .

La tabla 5.1.1 es el resultado de la adición de H_2SO_4 a la mezcla binaria a Na_2SiO_3 - Na_2SO_4 . Se muestran solamente las concentraciones iniciales de Na_2SiO_3 y Na_2SO_4 , además de las concentraciones de H_2SO_4 , Na_2SiO_3 y Na_2SO_4 en donde se observan los puntos de turbidez, opalescencia y gel. Los resultados de la tabla 5.1.1 se graficaron en un diagrama ternario con el fin de explorar las regiones dentro del diagrama (figura 5.1.1). Entre las composiciones 90 y 60 % de Na_2SiO_3 , 40 a 10 % Na_2SO_4 , y alrededor de 12 y 14 % de H_2SO_4 , la formación de partículas originan ligera opalescencia en el medio de reacción.

Alrededor del 16 y 18% de H_2SO_4 se inicia la agregación de partículas que da lugar a un gel difícil de romper. Para las composiciones iniciales 50-50, 40-60, 20-80 % de Na_2SiO_3 - Na_2SO_4 , aun cuando se adiciona un 78 % de ácido sulfúrico el crecimiento de partículas es lento y solamente se aprecia ligera turbidez que desaparece conforme la solución se agita.

Na_2SiO_3 (% en peso)	Na_2SO_4 (% en peso)	H_2SO_4 (% en peso)	Observaciones	pH
90	10	0	conc. inicial de la mezcla binaria.	11.28
74.45	8.26	17.27	opalescencia	10.50
72.74	8.07	19.18	gel	10.29
80	20	0	conc. inicial de la mezcla binaria.	11.27
66.59	16.68	16.68	turbidez	10.45
65.13	16.31	18.54	gel	10.05
70	30	0	conc. inicial de la mezcla binaria.	11.18
55.59	23.82	20.58	turbidez	9.85
54.83	23.50	21.65	gel	9.68
60	40	0	conc. inicial de la mezcla binaria.	11.20
49.50	33.03	17.46	turbidez	9.10
47.82	31.92	20.24	gel	8.70
50	50	0	conc. inicial de la mezcla binaria.	11.09
39.19	39.19	21.60	opalescencia	7.21
40	60	0	no hay formación de fases.	11.06
20.0	30.0	50.0	no hay formación de fases.	1.43
10.0	15.0	75.0	no hay formación de fases.	0.50
20	80	0	conc. inicial de la mezcla binaria.	10.50
5.0	45.0	50.0	no hay formación de fases.	1.12
0	30.0	70.0	no hay formación de fases.	0.53

Tabla 5.1.1.- Adición de H_2SO_4 a la mezcla binaria Na_2SiO_3 - Na_2SO_4 en diferentes concentraciones iniciales a 25°C.

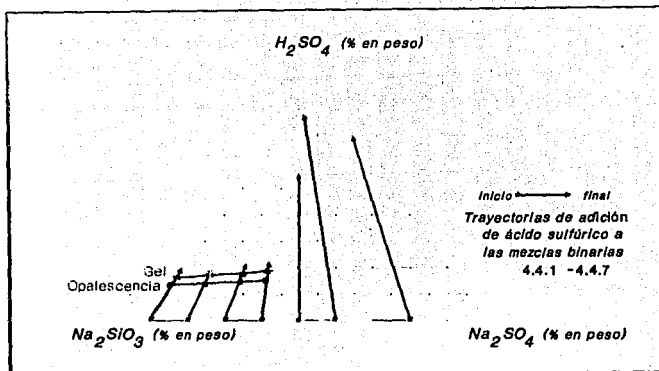


Figura 5.1.1. Diagrama de adición de H_2SO_4 a la mezcla binaria $Na_2SiO_3 - Na_2SO_4$ en diferentes concentraciones iniciales a $25^\circ C$.

5.1.2.- Adición de Na_2SO_4 a la mezcla $Na_2SiO_3 - H_2SO_4$ a $25^\circ C$

Los resultados de la adición de Na_2SO_4 a la mezcla de Na_2SiO_3 y H_2SO_4 en diferentes concentraciones iniciales, se muestran en la tabla 5.1.2.

Na_2SiO_3 (% en peso)	Na_2SO_4 (% en peso)	H_2SO_4 (% en peso)	Observaciones	pH
20	0	80	conc. inicial de la mezcla binaria.	11.25
16.00	14.00	70.00	no hay formación de fases.	11.10
14.00	26.00	60.00	no hay formación de fases.	11.08
40	0	60	conc. inicial de la mezcla binaria	—
50	0	50	conc. inicial de la mezcla binaria	—
56.50	0	43.50	turbio	0.61
59.00	0	41.00	gel	0.72
84.00	0	16.00	gel	10.12
86.00	0	14.00	turbio	10.25
90	0	10	conc. inicial de la mezcla binaria	11.02

Tabla 5.1.2.- Adición de Na_2SO_4 a la mezcla binaria $Na_2SiO_3 - H_2SO_4$ en diferentes conc. iniciales.

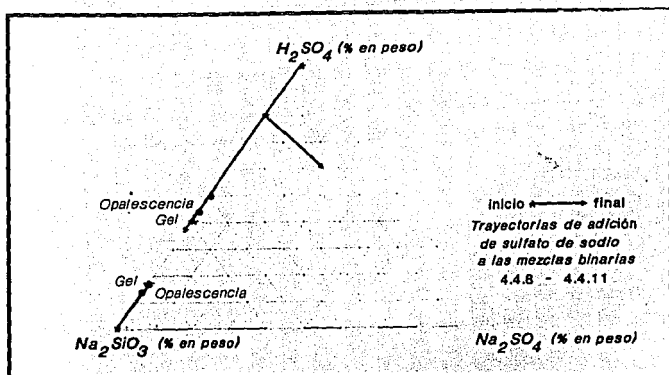


Figura 5.1.2. Diagrama de adición de Na_2SO_4 a la mezcla binaria Na_2SiO_3 - H_2SO_4 en diferentes concentraciones iniciales a 25°C .

Los resultados de la tabla 5.1.2 se graficaron en un diagrama ternario (figura 5.1.2), en esta parte del diagrama la mezcla binaria inicial de 80-20 % H_2SO_4 - Na_2SiO_3 fue la única reacción donde el Na_2SO_4 se pudo adicionar debido a que en la adición del silicato de sodio al ácido sulfúrico existe gran variación en el pH así como también existe un crecimiento rápido de partículas que sobresatura la solución y como consecuencia, se inicia la gelación del medio de reacción. Se adicionó el H_2SO_4 al Na_2SiO_3 y se encontró que en 86-14 % de Na_2SiO_3 - H_2SO_4 la solución opalesce, al alcanzar el 83-17 % de Na_2SiO_3 - H_2SO_4 el gel aparece inmediatamente, por otra parte se adicionó Na_2SiO_3 al H_2SO_4 , en 50-50% de H_2SO_4 - Na_2SiO_3 y se presentó opalescencia en el medio de reacción y finalmente en 40-60% de H_2SO_4 - Na_2SiO_3 se produce la gelación total de la reacción.

5.1.3.- Adición de Na_2SiO_3 a la mezcla Na_2SO_4 - H_2SO_4 a 25°C

Los resultados de agregar silicato de sodio a la mezcla binaria inicial de Na_2SO_4 - H_2SO_4 , se muestran en la tabla 5.1.3. Estos resultados se graficaron en un diagrama ternario, en donde la única reacción que no mostró cambio alguno fue la mezcla inicial de 80-20% de Na_2SO_4 - H_2SO_4 , aun cuando la cantidad adicionada de Na_2SiO_3 toco el 53%. En las reacciones 20-80, 40-60 y 60-40 de concentraciones iniciales cuando se adicionó alrededor del 38-50 % de Na_2SiO_3 se observó opalescencia en la solución y con una pequeña adición de Na_2SiO_3 se formo el gel (figura 5.1.3).

Na_2SiO_3 (% en peso)	Na_2SO_4 (% en peso)	H_2SO_4 (% en peso)	Observaciones	pH
0	20	80	conc. inicial de la mezcla binaria	0.88
51.50	9.50	39.00	turbidez	2.28
57.54	8.49	33.93	gel	6.32
0	40	60	conc. inicial de la mezcla binaria	1.30
46.00	21.03	33.00	turbidez	2.70
50.00	20.00	30.00	gel	7.5
0	60	40	conc. inicial de la mezcla binaria	1.20
40.00	36.00	24.00	turbidez	1.99
43.00	34.00	23.00	gel	7.59
0	80	20	conc. inicial de la mezcla binaria.	1.70
20.00	75.00	15.00	no hay formación de fases.	2.80
53.00	40.00	7.00	no hay formación de fases.	9.60

Tabla 5.1.3.- Adición de Na_2SiO_3 a la mezcla de Na_2SO_4 - H_2SO_4 en diferentes conc. iniciales a 25°C .

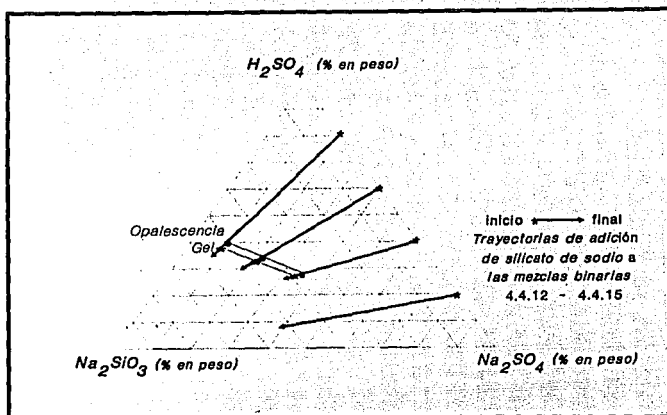


Figura 5.1.3.- Diagrama de adición de Na_2SiO_3 a la mezcla binaria H_2SO_4 - Na_2SO_4 en diferentes concentraciones iniciales a 25°C .

En la figura 5.1.4 se muestran todas las trayectorias de adición del tercer componente seguidas en las figuras 5.1.1; 5.1.2 y 5.1.3, se unen los puntos de aparición de turbidez, opalescencia y gel en líneas continuas que convergen en una misma dirección, resultando así la figura 5.1.5 donde se muestra el diagrama completo, solo en la parte izquierda del diagrama hay formación de una segunda fase para las diferentes mezclas de eacción. Como se mencionó al inicio de este capítulo, el diagrama se divide en tres regiones, la región de turbidez que se observa antes de tocar los domos de gel, la región de opalescencia donde el crecimiento de las partículas de sílice se visualiza y finalmente la región de gel donde las partículas de sílice aumentan la viscosidad del medio de reacción que impiden la homogenización de la misma.

Fig. 5.1.4. Trayectorias seguidas en las figuras 5.1.1, 5.1.2 y 5.1.3

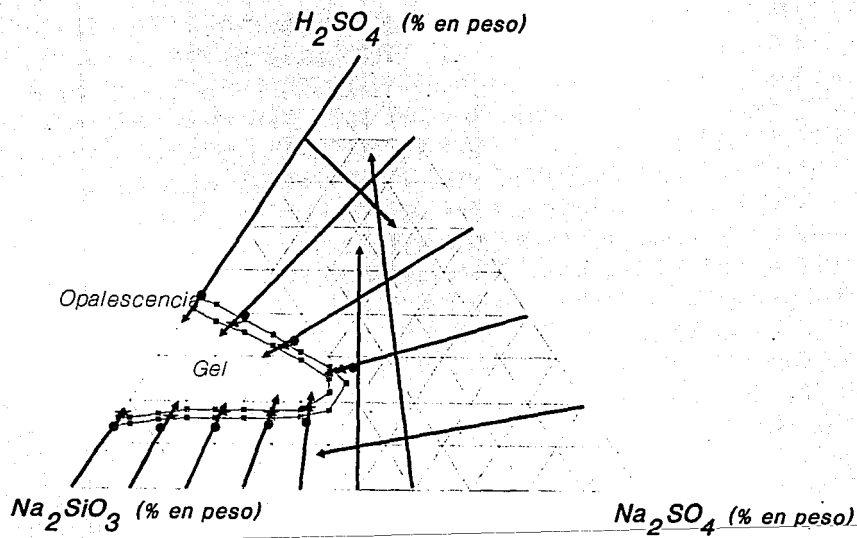
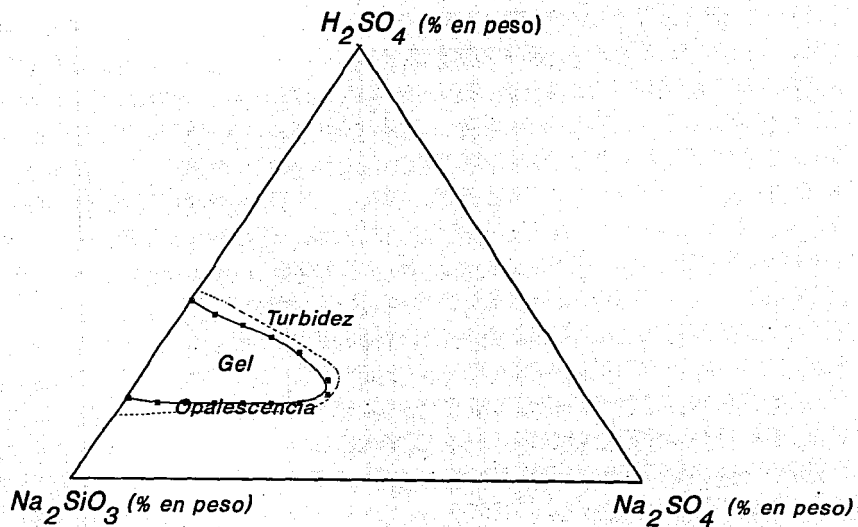


Fig. 5.1.5.- Diagrama Pseudoternario $H_2SO_4 - Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O$
a 25°C.



5.2- DIAGRAMA PSEUDOTERNARIO $H_2SO_4-Na_2SO_4-Na_2SiO_3-H_2O$ A $72^\circ C$.

De la misma manera como se procedió en la construcción del diagrama a $25^\circ C$ las tablas y figuras 5.2.1, 5.2.2 y 5.2.3 muestran el proceso en la construcción del diagrama a una temperatura de $72^\circ C$.

5.2.1.- Adición de H_2SO_4 a la mezcla $Na_2SiO_3-Na_2SO_4$ a $72^\circ C$

Na_2SiO_3 (% en peso)	Na_2SO_4 (% en peso)	H_2SO_4 (% en peso)	Observaciones	pH
90	10	0	conc. inicial de la mezcla binaria	10.56
79.44	9.81	11.73	turbidez	10.09
78.78	8.74	12.46	opalescencia	10.05
75.64	8.39	15.95	gel	10.05
80	20	0	conc. inicial de la mezcla binaria	10.40
71.36	10.75	17.87	opalescencia	10.02
69.69	17.46	12.83	opales-gel	9.9
70	30	0	conc. inicial de la mezcla binaria	10.39
59.68	25.58	14.73	conc. inicial de la mezcla binaria	9.90
58.81	25.21	15.97	turbidez	9.78
60	40	0	opalescencia	10.22
52.23	34.86	12.89	gel	9.76
50.37	33.62	15.99	conc. inicial de la mezcla binaria	9.63
45.52	30.38	24.09	opalescencia	9.53
50	50	0	opales-gel	10.21
40.0	40.0	20	no hay formación de fases.	9.79
30.0	40.0	30	no hay formación de fases.	8.32
18.0	16.0	66	no hay formación de fases.	6.70
40	60	0	conc. inicial de la mezcla binaria	9.88
24.0	36	40	no hay formación de fases.	1.55
12	18	70	no hay formación de fases.	0.44
20	80	0	conc. inicial de la mezcla binaria	9.50
10	45	45	no hay formación de fases.	1.35
5	23	72	no hay formación de fases.	0.33

Tabla 5.2.1.- Adición de H_2SO_4 a la mezcla de $Na_2SiO_3-Na_2SO_4$ en diferentes concentraciones iniciales a $72^\circ C$.

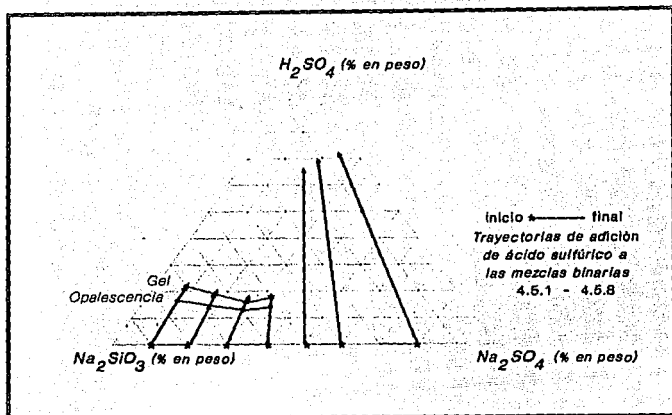


Figura 5.2.1.- Diagrama de adición de H_2SO_4 a la mezcla binaria Na_2SiO_3 - Na_2SO_4 en diferentes concentraciones iniciales a $72^\circ C$.

5.2.2.- Adición de Na_2SO_4 a la mezcla Na_2SiO_3 - H_2SO_4 a $72^\circ C$.

Na_2SiO_3 (% en peso)	Na_2SO_4 (% en peso)	H_2SO_4 (% en peso)	Observaciones	pH
20	0	80	conc. inicial de la mezcla binaria	11.02
16	10	74	no hay formación de fases.	10.95
12	25	63	no hay formación de fases.	10.90
40	0	60	conc. inicial de la mezcla binaria	-----
50	0	50	turbio	-----
58	0	42	opalescencia	0.64
63.50	0	36.50	gel	0.85
75.00	0	25.00	gel	10.5
79	0	21	opalescencia	10.65
90	0	10	conc. inicial de la mezcla binaria	11.2

Tabla 5.2.2.- Adición de Na_2SO_4 a la mezcla de Na_2SiO_3 - H_2SO_4 en diferentes concentraciones iniciales a $72^\circ C$

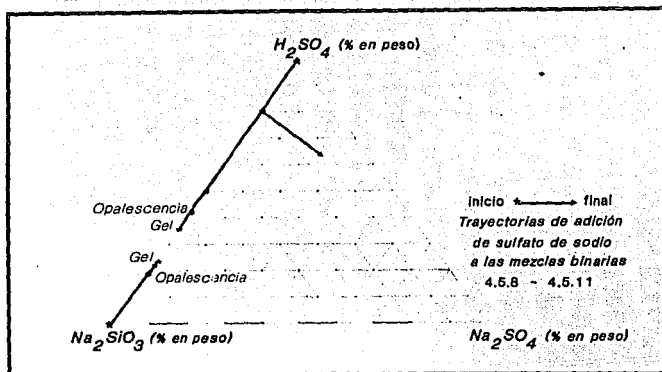


Figura 5.2.2.- Diagrama de adición de Na_2SO_4 a la mezcla binaria Na_2SiO_3 - H_2SO_4 en diferentes concentraciones iniciales a 72°C .

5.2.3.- Adición de Na_2SiO_3 a la mezcla Na_2SO_4 - H_2SO_4 a 72°C .

Na_2SiO_3 (% en peso)	Na_2SO_4 (% en peso)	H_2SO_4 (% en peso)	Observaciones	pH
0	20	80	conc. inicial de la mezcla binaria.	2.34
56.42	8.71	34.85	turbio	6.47
61.02	70.79	31.17	gel	7.46
0	40	60	conc. inicial de la mezcla binaria.	1.41
51.45	19.42	29.12	opalescencia	2.93
54.27	18.29	27.42	gel	5.86
0	60	40	conc. inicial de la mezcla binaria.	1.55
42.48	34.51	23.00	opalescencia	5.94
43.37	33.97	22.65	gel	6.0

Tabla 5.2.3.- Adición de Na_2SiO_3 a la mezcla de Na_2SO_4 - H_2SO_4 en diferentes concentraciones iniciales a 72°C .

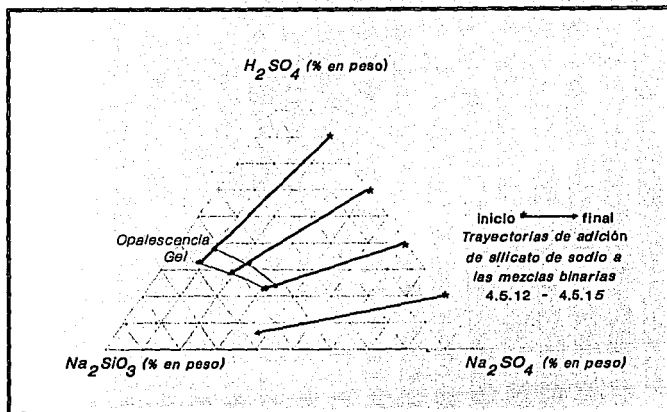


Figura 5.2.3.- Adición de Na_2SiO_3 a la mezcla binaria de H_2SO_4 - Na_2SO_4 en diferentes concentraciones iniciales a $72^\circ C$.

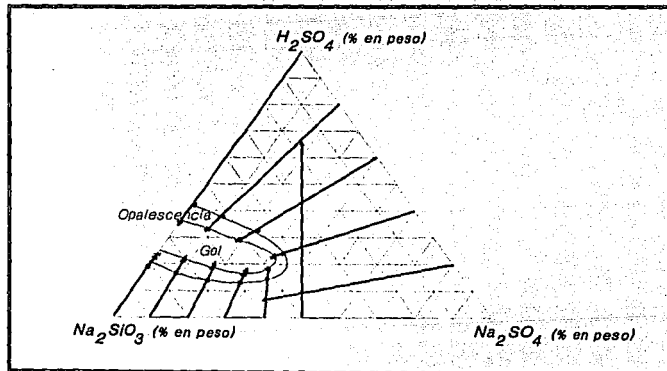
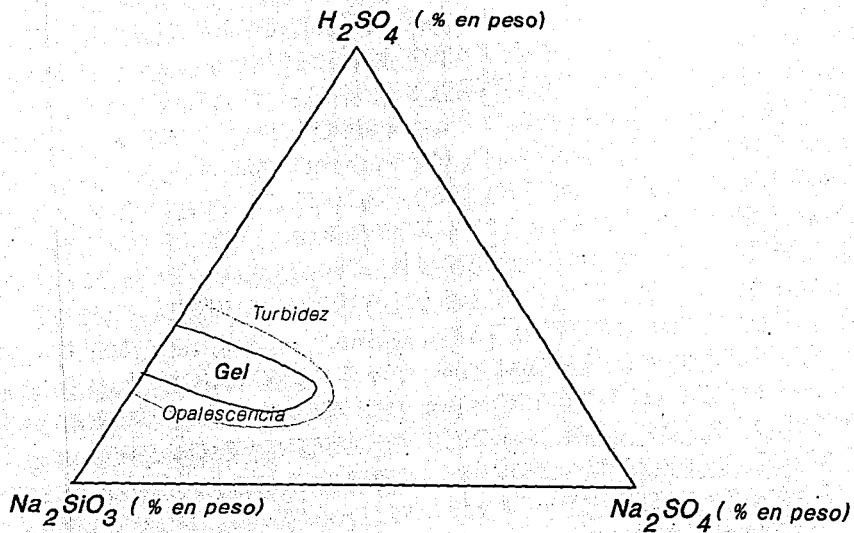


Figura 5.2.4.- Rutas seguidas en las figuras 5.2.1, 5.2.2 y 5.2.3 a $72^\circ C$.

Fig. 5.2.5.- Diagrama Pseudoternario $H_2SO_4 - Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O$
a $72^{\circ}C$



Finalmente los puntos se unen para formar el diagrama que se muestra en la figura 5.2.5. La región de gel en el diagrama pseudoternario $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 72°C disminuye en comparación con el diagrama pseudoternario a 25°C y por el contrario la región de opalescencia aumenta (figuras 5.1.5 y 5.2.5).

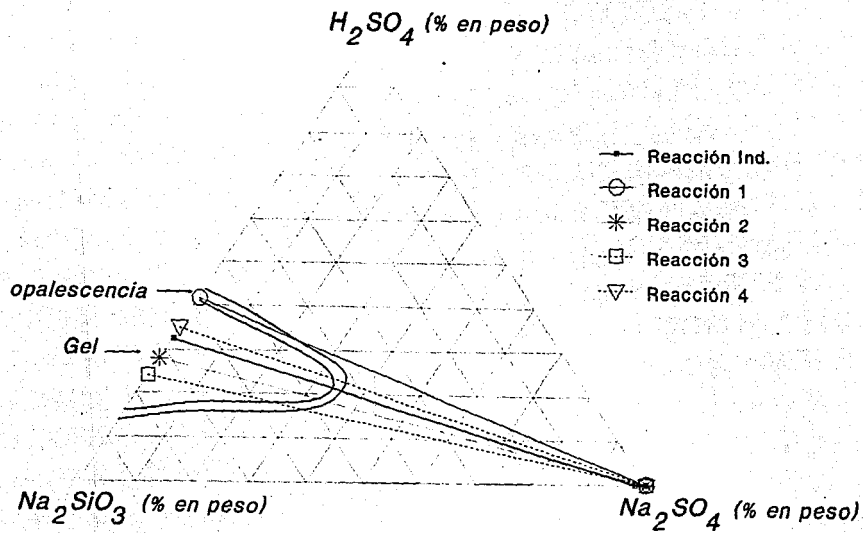
5.3.-REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN DE SÍLICE.

El proceso industrial en la obtención de sílice cuyo uso final es el reforzamiento en elastómeros y plásticos se lleva a cabo a pHs entre 9 y 10, la reacción de obtención de sílice en este trabajo se realizó en el intervalo de pH comprendido entre 9.8 ± 0.1 . Una vez conocido el diagrama pseudoternario $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C (figura 5.1.5), se procedió al seguimiento del proceso industrial de obtención de sílice dentro del diagrama por otra parte, se realizaron diferentes reacciones alternas dentro del diagrama de tal forma que se pudiesen encontrar reacciones con características similares a la reacción de obtención industrial de sílice. La temperatura de reacción en todos los casos fue de 25°C , lo único que se varió fue la velocidad de adición de los reactivos y como consecuencia el pH de reacción. Los gastos se eligieron de tal forma que las reacciones abarcaran la región de gel dentro del diagrama pseudoternario. La tabla 5.3.1 muestra las condiciones de reacción para las diferentes reacciones.

Reacción	pH	Temperatura	Gasto $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (ml/min)
Industrial	9.8 ± 0.1	25°C	4.63/3.96
1	1.8-2.9	25°C	4.63/5.84
2	9.4-9.9	25°C	4.63/3.15
3	10.0-10.6	25°C	4.63/2.60
4	3.2-5.4	25°C	4.63/4.42

Tabla 5.3.1.- Condiciones de reacción de las reacciones alternas en el diagrama pseudoternario $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C .

Fig. 5.3.1.- Diagrama de las reacciones seleccionadas dentro del diagrama pseudoternario $H_2SO_4 - Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O$



Los productos resultantes de las diferentes reacciones fueron sometidos a las siguientes determinaciones: *área superficial, tamaño de partícula, tamaño de agregado, determinación de densidad, absorción de aceite y rayos X*. Para la reacción número 2 no fue posible la determinación debido a que no hubo formación de partículas

5.4.- *ÁREA SUPERFICIAL (BET).*

Los resultados experimentales para el área superficial de las diferentes reacciones de obtención de sílice se presentan en la tabla 5.4.1. Los valores de área superficial caen en un intervalo entre 90 y 160 m²/g, la reacción 4 sale de este intervalo debido a que presenta un área superficial elevada comparado con las demás reacciones.

ÁREA SUPERFICIAL (BET).	
Absorción de Nitrógeno (m²/ g)	
Reacción industrial	125.0-133.82
Reacción 1	-----
Reacción 2	93.2-97.0
Reacción 3	150.3-157.17
Reacción 4	234.9-272.43

Tabla 5.4.1.- Determinación de Área Superficial (BET).

5.5.- *TAMAÑO DE PARTÍCULA Y MORFOLOGÍA DE SÍLICE (MET), (MEB).*

Debido al tamaño de partícula que presenta la sílice y a la resolución del microscopio electrónico, esta propiedad fue determinada por medio de la microscopía electrónica de transmisión (MET). La morfología de las partículas de la sílice se determino por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Las figuras 5.5.1 y 5.5.2 muestran las fotografías de MET para la reacción de obtención industrial de sílice. Las figuras 5.5.3, 5.5.4 y 5.5.5 corresponden al producto de la reacción 2. La reacción 3 se representa en las figuras 5.5.6, 5.5.7 y 5.5.8, finalmente la reacción 4 se observa en las figuras 5.5.9 y 5.5.10.

Las Figuras 5.5.11, 5.5.12, 5.5.13, 5.5.14 y 5.5.15 muestran la morfología de la sílice por medio de la microscopía electrónica de barrido (MEB).

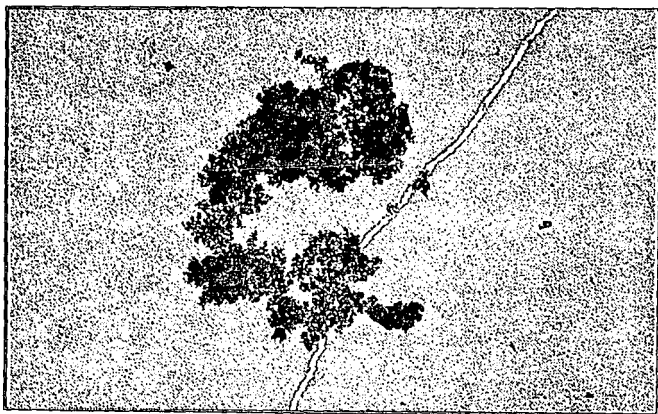


Figura 5.5.1.- MET de la reacción industrial (X 20 000)

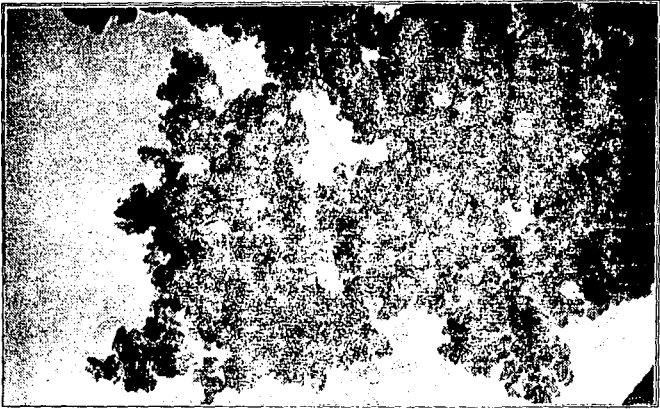


Figura 5.5.2.- MET de la reacción industrial (X 100 000).

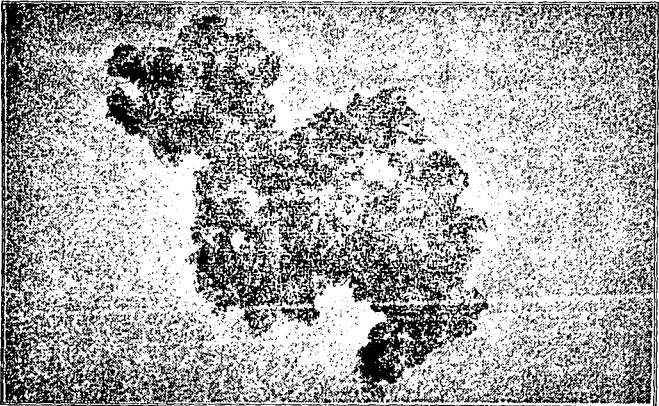


Figura 5.5.3.- MET de la reacción 2 (X 100 000)

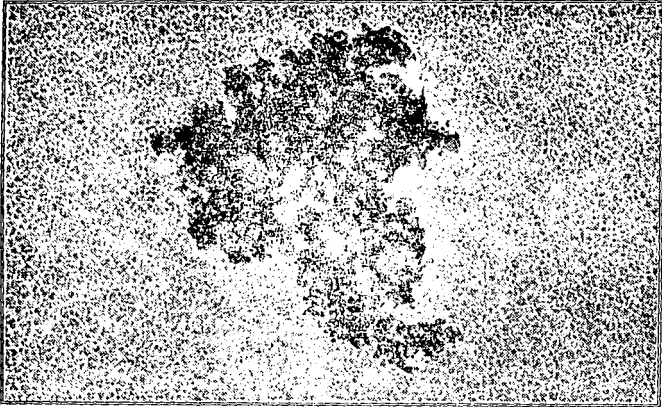


Fig. 5.5.4. MET de la reacción 2 (X 100 000)

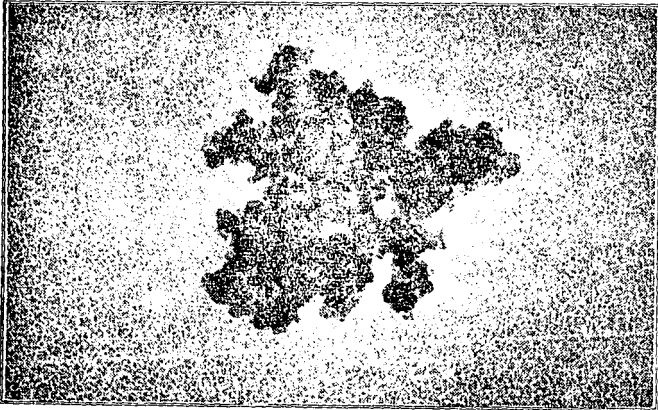


Figura 5.5.5.- MET de la reacción 2 (X 100 000)

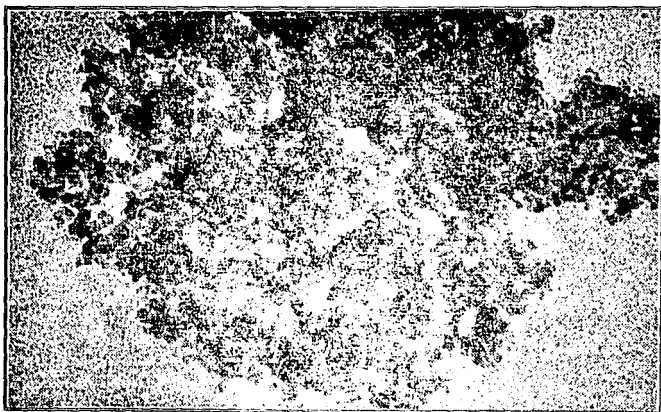


Figura 5.5.6.- MET de la reacción 3 (X 100 000).

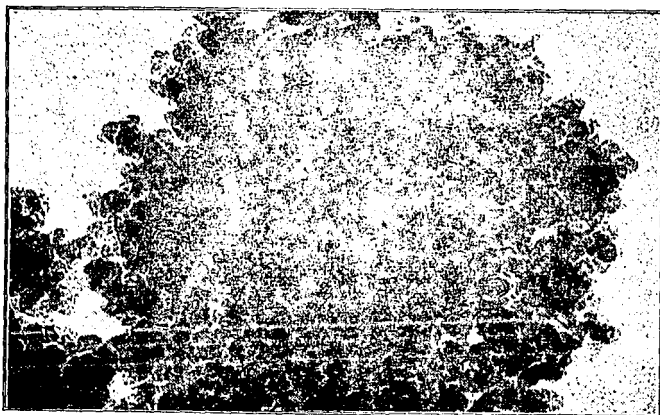


Figura 5.5.7.- MET de la reacción 3 (X 100 000).

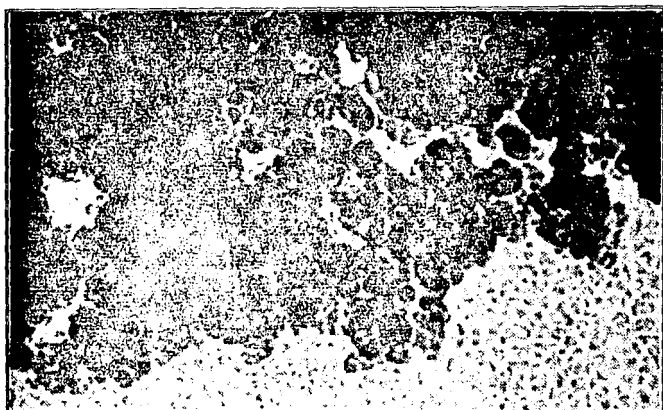


Figura 5.5.8.- MET de la reacción 3 (X 100 000).



Figura 5.5.9.- MET de la reacción 4 (X 100 000).

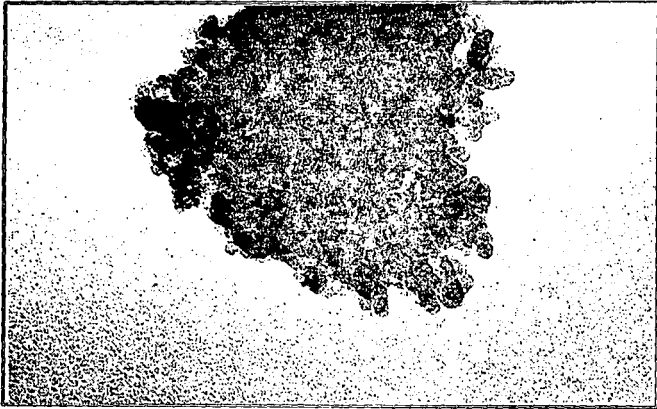


Figura 5.5.10.- MET de la reacción 4 (X 100 000).

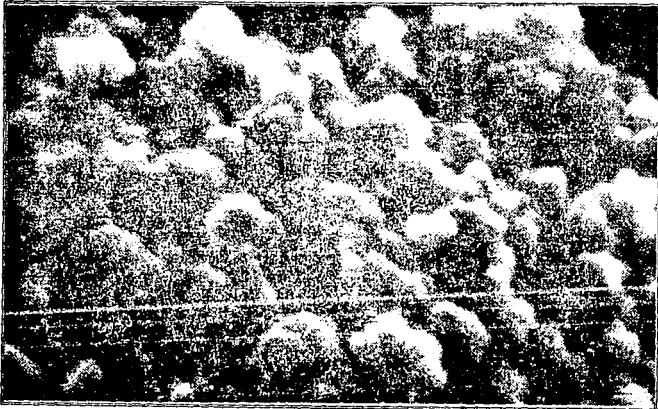


Figura 5.5.11.- MEB de la reacción 3 (X 50 000).

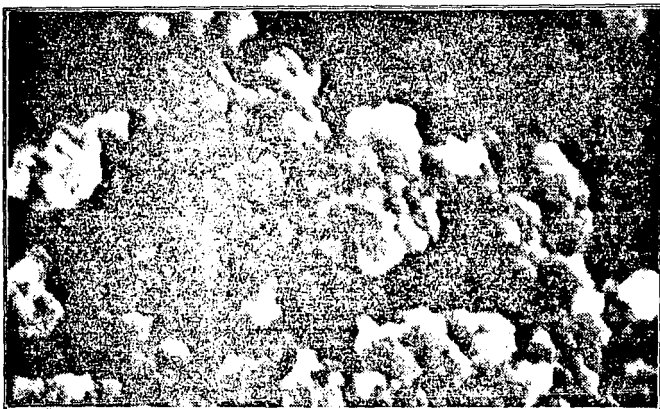


Figura 5.5.12.- MEB de la reacción 4 (X 30 000).

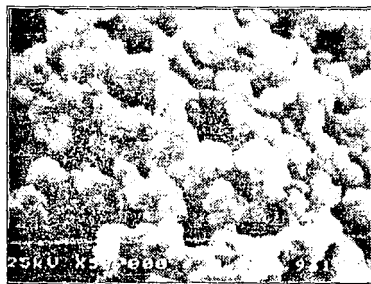


Figura 5.5.13.- MEB para la Reacción industrial.

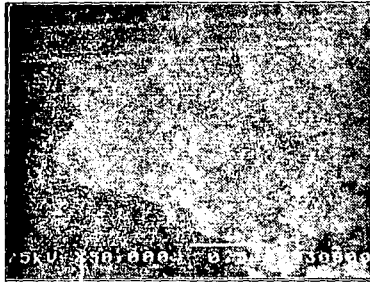


Figura 5.5.14.- MEB para la Reacción industrial.

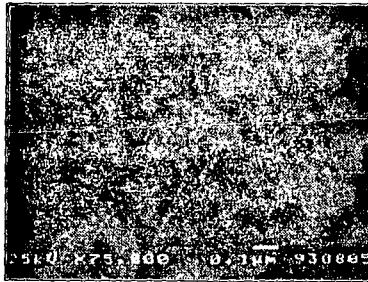


Figura 5.5.15.- MEB para la Reacción industrial.

Se determinó el tamaño de partícula promedio para los diferentes productos de las reacciones de obtención de sílice y se encontró que están en un intervalo de 6 a 14 nm, estos resultados caen dentro del intervalo reportado en la literatura (1) que es de 8-40 nm.

Las partículas de sílice muestran forma aproximadamente esférica, el grado de agregación es variable y las distribuciones de tamaño de partícula son un tanto estrechas con excepción de la reacción a 25 °C.

La tabla 5.5.1 resume los resultados obtenidos en la determinación de tamaño de partícula para las diferentes reacciones

TAMAÑO DE PARTÍCULA. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET nm)	
Reacción industrial	16.6-33.3
Reacción 1	-----
Reacción 2	10.0-13.3
Reacción 3	6.6-13.3
Reacción 4	10.6-13.3

Tabla 5.5.1.- Tamaño de partícula promedio para los productos de las reacciones de obtención de sílice.

5.6.- TAMAÑO DE AGREGADO DE PARTÍCULAS

Los valores reportados para el tamaño de agregado se encuentran en un intervalo entre 2 y 10 μm , la tabla 5.7.1 muestra los resultados por *microscopía óptica*, *dispersión de luz* y *microscopía electrónica de barrido*.

Los tamaños de los agregados de sílice determinados por *microscopía óptica* están entre 0.25 y 0.50 μm , por el contrario en la determinación por *dispersión de luz* los agregados son de 2.2 hasta 7 μm , estos resultados concuerdan con lo reportado en literatura (1) que es de 2 a 10 μm . La técnica de *microscopía óptica* no tiene la misma precisión comparada con la *dispersión de luz*; esto se debe básicamente a que la técnica de *dispersión de luz* es específica en la determinación de tamaño de partícula, no así la *microscopía óptica* que es

útil también en la determinación de forma, color e índice de refracción. Un error en la técnica de microscopía óptica es la medición de tamaño sobre la misma fotografía.

TAMAÑO DE AGREGADO DE PARTÍCULA (μm)			
	Microscopio Óptico	Dispersión de Luz	MEB
Reacción industrial.	0.25-0.50	4.6-6.0	4.0-7.5
Reacción 1.	-----	-----	-----
Reacción 2.	0.25-0.50	3.5-4.5	1.5-3.0
Reacción 3.	0.25-0.50	4.5-5.0	3.0-6.0
Reacción 4.	0.25-0.50	3.0-4.0	2.0-3.5

Tabla 5.6.1.- Tamaño de agregado promedio obtenidos por microscopía óptica, dispersión de luz y microscopía electrónica de barrido.

A continuación se presentan fotografías de microscopía óptica para las diferentes reacciones, en la figura 5.6.1 se muestra la reacción industrial, la figura 5.6.2 corresponde a la reacción 2 y finalmente la figura 5.6.3 es de la reacción 4.

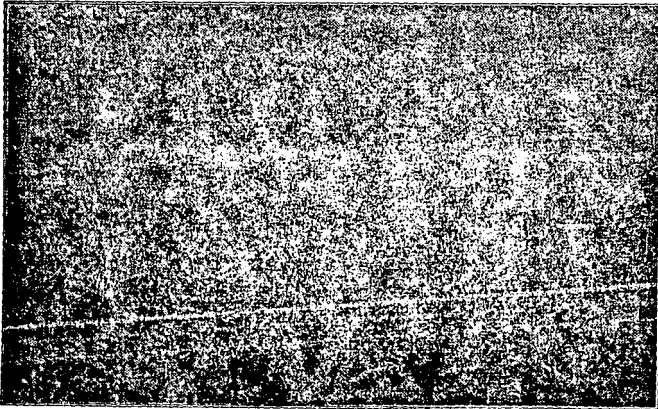


Figura 5.6.1.-Microscopía óptica para la reacción industrial (X 800)

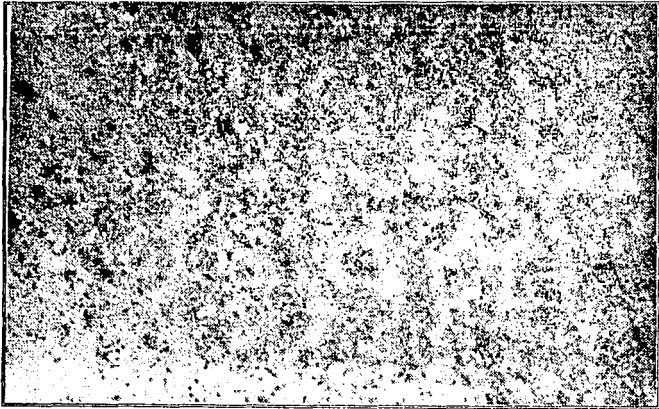


Figura 5.6.2.-Microscopía óptica para la reacción 2 (X 800)

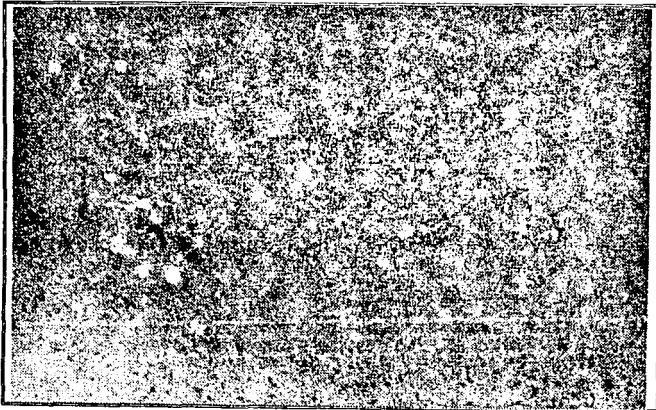


Figura 5.6.3.-Microscopía óptica para la reacción 4 (X 800)

Resultados.

La MEB fue otra herramienta útil en la determinación de tamaño de agregados el equipo muestra una escala donde es fácil medir correctamente el tamaño del agregado. Se encontró que el tamaño de agregado por MEB se encuentra entre 1.5 a 7.5 μm . De las figuras 5.6.4 a la 5.6.7 se presentan fotografías de microscopía electrónica de barrido para las diferentes reacciones de obtención de sílice.

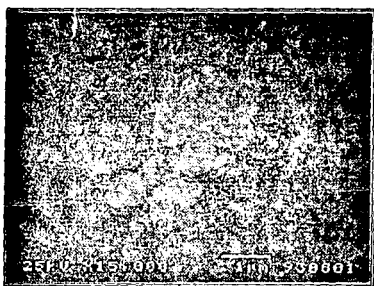


Figura 5.6.4.- MEB para la reacción industrial.

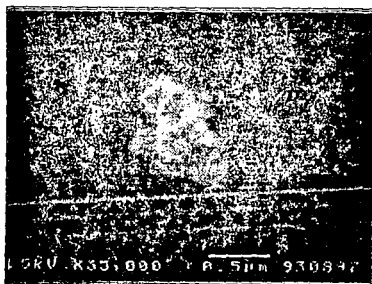


Figura 5.6.5.- MEB para la reacción 2.

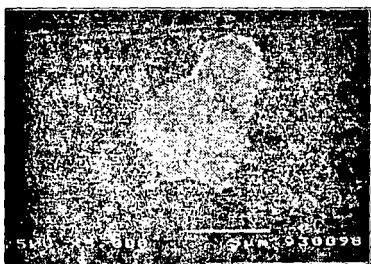


Figura 5.6.6.- MEB para la reacción 3.

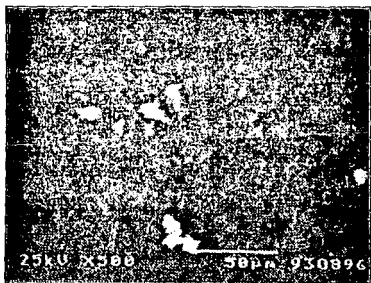


Figura 5.6.7.- MEB para la reacción 4.

5.7.- ABSORCIÓN DE ACEITE.

Los resultados de absorción de aceite (volumen de poros) para las diferentes sílices se presentan en la tabla 5.7.1

ABSORCIÓN DE ACEITE NORMA ASTM D281-31 (cc aceite / 100 g sílice)	
Reacción industrial.	280-305
Reacción 1.	-----
Reacción 2.	275-290
Reacción 3.	185-350
Reacción 4.	65-70

Tabla 5.7.1.- Tamaño de partícula promedio para los productos de las reacciones de obtención de sílice.

La mayoría de las sílices caen en un intervalo entre 180 y 350, solamente la reacción 4 sale de este intervalo debido a que la absorción de aceite fue muy pobre. Los resultados caen dentro del intervalo reportado en la literatura (1) que es de 180 a 350 (cc aceite / 100 g sílice).

5.8.- DENSIDAD.

La tabla 5.8.1 muestra los resultados experimentales en la determinación de densidad para las reacciones de obtención de sílice. La técnica en la determinación de densidad fue descrita en la sección 4.5.6.

DENSIDAD (g / cc)	
Reacción industrial.	2.075
Reacción 1	-----
Reacción 2.	2.187
Reacción 3.	2.230
Reacción 4.	2.124

Tabla 5.8.1.- Determinación de densidad para las reacciones de obtención de sílice.

Los valores de densidad para las sílices se encuentran alrededor de 2 g/cc, la sílice de menor densidad fue la reacción industrial, mientras que la reacción 3 es la sílice de mayor densidad.

5.9.- RAYOS X

El equipo utilizado en la determinación cualitativa de la morfología de la sílice fue el difractómetro de rayos X descrito en la sección 4.7.7. La reacción industrial presenta un diagrama típico de una muestra 100 % amorfa debido a la ausencia de picos de fases cristalinas figura 5.9.1. Se encontró que los productos obtenidos de todas las reacciones de obtención de sílice no presentaron indicios de cristalinidad en su estructura por lo que solamente se presenta un solo difractograma de rayos X.

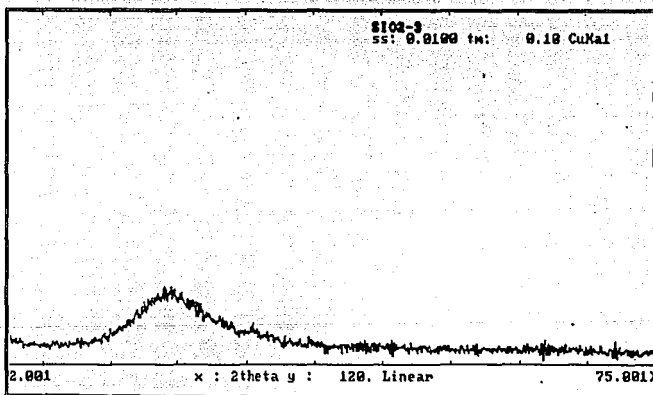


Figura 5.9.1.- Difractograma de rayos X, Sílice amorfa.

5.10.- REACCIÓN DE OBTENCIÓN DE SÍLICE EN PRESENCIA DE AGENTES TENSOACTIVOS.

Uno de los principales factores que afectan la reacción de obtención de sílice es el control de tamaño de partícula. En el presente trabajo se utilizaron agentes tensoactivos con el fin de controlar de tamaño de partícula, en la sección 4.2 se describe detalladamente la técnica de obtención de sílice en presencia de agentes tensoactivos. La tabla 5.10.1 es el resultado de las diferentes determinaciones analíticas para esta sílice.

El valor de área superficial para este tipo de sílice cae dentro del intervalo reportado en la literatura (1) así como el obtenido para las diferentes sílices reportadas en la sección 5.4. Se encontró que con el uso de agentes tensoactivos el tamaño de partícula disminuye hasta 2.5 nm, reduciéndose así el tamaño de agregado. Las fotografías de MET muestran mayor definición en las partículas de sílice es decir, con mayor tendencia a la forma esférica, los agregados son más uniformes y compactos (figuras 5.10.1, 5.10.2 y 5.10.3). La dispersión de rayos X mostró amorficidad en la estructura de la sílice.

Propiedad	Sílice precipitada.
Área Superficial (m^2/g)	95.0-102.04
Tamaño de Partícula MET (nm)	2.5-7.69
Tamaño de Agregado	
Dispersión de Luz (μm)	2.2-2.5
Microscopía Óptica (μm)	0.25-0.50
Forma de Rayos X	Amorfa
Absorción de Aceite (cc/100g)	270-280
Densidad (g/cc)	1.984

Tabla 5.10.1.- Caracterización de la reacción de obtención de sílice en presencia de agentes tensoactivos.

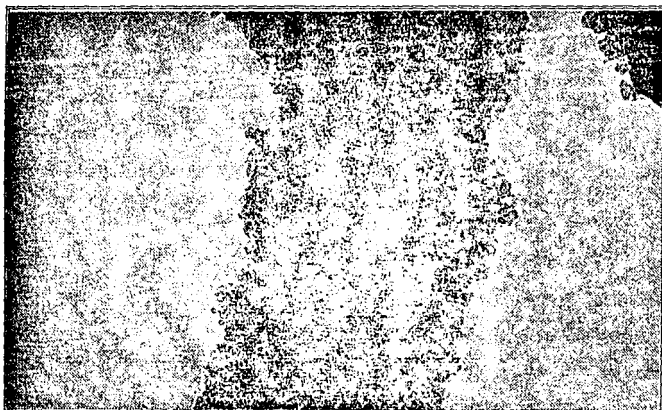


Figura 5.10.1.-MET para la reacción en presencia de Tensoactivo (X 100 000).

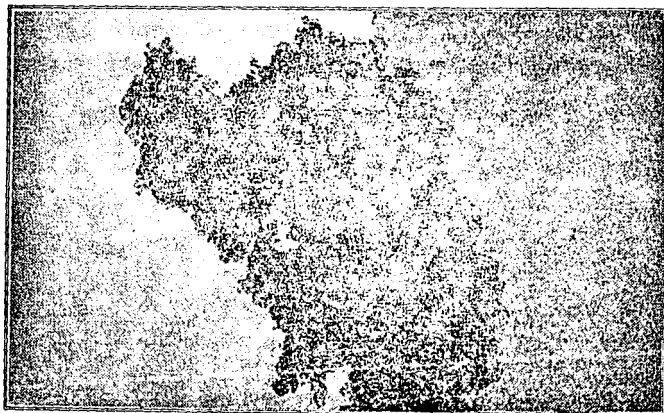


Figura 5.10.2.- MET para la reacción en presencia de Tensoactivo (X 100 000).

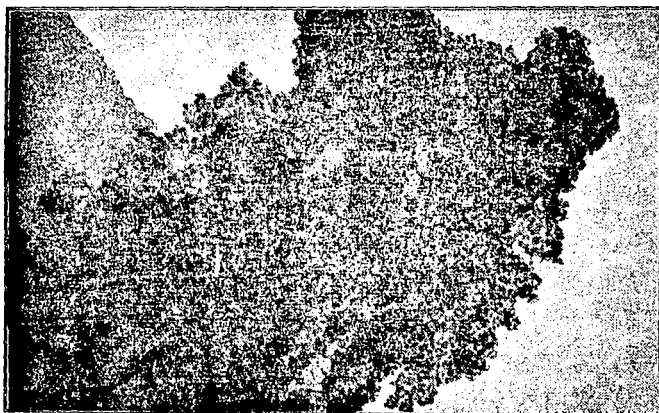


Figura 5.10.3.- MET para la reacción en presencia de Tensioactivo (X 100 000).

5.11.- REACCIÓN DE OBTENCIÓN DE SÍLICE A 72 °C.

Existen diferentes técnicas en la obtención de sílice donde la reacción se lleva a cabo a diferentes temperaturas, en este trabajo la temperatura de reacción fue de 72°C. Los resultados de las determinaciones analíticas para la sílice obtenida en esta temperatura se presentan en la tabla 5.11.1. El área superficial disminuye en comparación con las sílices obtenidas a 25°C (tabla 5.4.1) además de que los resultados en la caracterización de sílice a 72°C caen dentro del intervalo reportado por Watson (2).

Propiedad	Silice precipitada.
Área Superficial (m ² /g)	20.7-28.16
Tamaño de Partícula MET (nm)	40.0-60.0
Tamaño de Agregado	
Dispersión de Luz (µm)	3.0-7.0
Microscopía Óptica (µm)	0.25-0.50
Forma de Rayos X	Amorfa
Absorción de Aceite (cc/100g)	260-270
Densidad (g/cc)	1.966

Tabla 5.11.1.- Caracterización de la reacción de obtención de sílice a 72 °C.

Las figuras 5.11.1, 5.11.2 y 5.11.3 muestran las fotografías de la microscopía electrónica de transmisión para la reacción a 72°C, las partículas son más esféricas, mejor definidas y de tres a cuatro veces más grandes que las partículas obtenidas a 25°C, como consecuencia el tamaño de agregado aumenta hasta 7 µm.

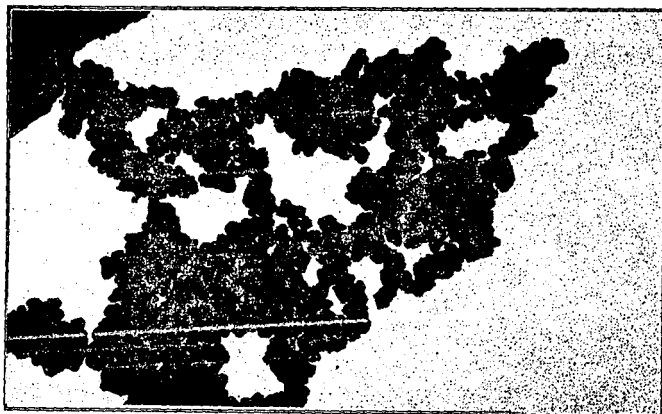


Figura 5.11.1.- MET para la reacción a 72 °C.

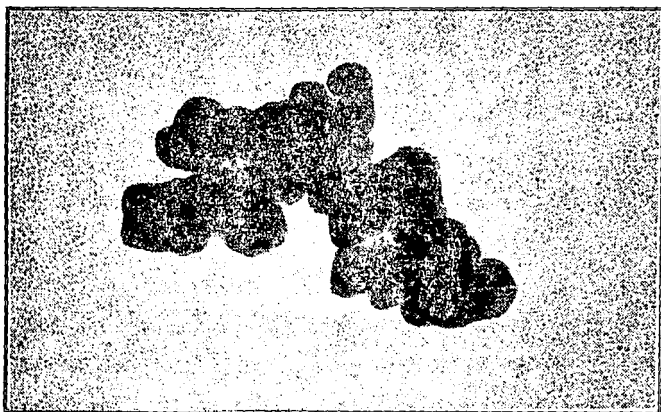


Figura 5.11.2.- MET para la reacción a 72 °C.



Figura 5.11.3.- MET para la reacción a 72 °C.

Bibliografía.

- (1) Iler, R.K., *The Chemistry of Silica*, Chapt. 4. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
- (2) Wason, S.K. *Pigment Handbook*, 1 Peter. A. Lewis. John Wiley & Sons, Inc. 139-159 (1988).
- (3) Wason, S.K., Kenneth. M.R. (to J.M. Huber Corp.), *U.S. Patente 13546* (1981).
- (4) Adamson, A.W. *Physical Chemistry of Surfaces*. Fifth Ed. John Wiley & Sons, Inc, 1990.
- (5) Iler, R. K. in E. Matijevic, Ed. *Surface and Colloid Science*, 6. John Wiley & Sons, Inc, New York, 1973.

CAPÍTULO 6.

DISCUSIÓN

6.1.- CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA PSEUDOTERNARIO H_2SO_4 - Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O .

6.1.1.- Construcción del diagrama pseudoternario H_2SO_4 - Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O a 25°C.

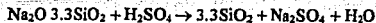
Para la construcción del diagrama pseudoternario H_2SO_4 - Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O se tiene una mezcla binaria inicial de Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 , a la que se le adiciona el H_2SO_4 . Se encontró que solo en altas concentraciones iniciales de Na_2SiO_3 hubo formación de una segunda fase, esto se debe principalmente a que las especies fundamentales en la obtención de sílice son el Na_2SiO_3 y el H_2SO_4 . Se eligió Na_2SO_4 como electrolito con el fin de que las partículas de sílice absorban iones hidroxilo que a su vez se cargan y como resultado se repelen entre sí, evitando así la agregación de las mismas (sección 2.3). Cuando las concentraciones iniciales de Na_2SiO_3 fueron entre 20 y 50% no se observó la formación de partículas aún cuando la concentración de H_2SO_4 tocó el 78 % debido a que la concentración del Na_2SiO_3 fue tan baja que no permitió la formación de ninguna fase visible (figura 5.1.5).

La formación de sílice se debe principalmente a que el pH inicial del medio de reacción es básico (alrededor de 11) y la solubilidad es muy alta. Cuando el pH disminuye por la adición del H_2SO_4 , entre 9 y 10.7, la rapidez de formación y crecimiento de las partículas aumenta y sobrepasa el límite de solubilidad de la sílice, lo que origina una región de gel en concentraciones altas de Na_2SiO_3 y bajas de H_2SO_4 .

En la preparación de las mezclas binarias Na_2SiO_3 - H_2SO_4 , el crecimiento y gelación de partículas se debió a que el silicato de sodio y el ácido sulfúrico se encontraban presentes y debido a que estas especies son esenciales en la obtención de sílice y dadas las condiciones

óptimas de pH, no se pudieron realizar las mezclas iniciales de $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ para la adición posterior de Na_2SO_4 . La única mezcla binaria inicial que logro realizarse fue de 80-20 % de H_2SO_4 y Na_2SiO_3 , se adicionó Na_2SO_4 y no hubo formación de una nueva fase (figura 5.1.2) como consecuencia, solamente se siguió la adición del H_2SO_4 al Na_2SiO_3 , en donde a la concentración de 86 % de Na_2SiO_3 y un pH de 10.1 se inició la formación de gel, mientras que en la adición de Na_2SiO_3 al H_2SO_4 y en concentraciones de 50 % de H_2SO_4 a un pH de 8.4, el medio de reacción solidifica. De estas dos rutas se concluye que la formación de gel se localiza en el intervalo de pH donde la solubilidad de la sílice es mínima. En la adición de Na_2SiO_3 a la mezcla binaria inicial de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ hubo formación de gel donde las concentraciones iniciales de H_2SO_4 (80, 60 y 40 %) son altas y el pH de reacción se encuentra entre 6 y 7 así como la concentración de Na_2SiO_3 es de aproximadamente del 40 % (figura 5.1.3).

La región de gel se encuentra del lado $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ del diagrama, las condiciones de reacción en esta región son las adecuadas para que la solubilidad de la sílice sea mínima y la concentración de partículas sea alta. Si se toma en cuenta la proporción de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3$ en la que la región de gel se encuentra localizada (figura 6.1.1.1), se puede observar que corresponden a la estequiometría de la reacción de obtención de sílice donde se requiere un mol de H_2SO_4 por 3 moles de silicato de sodio,



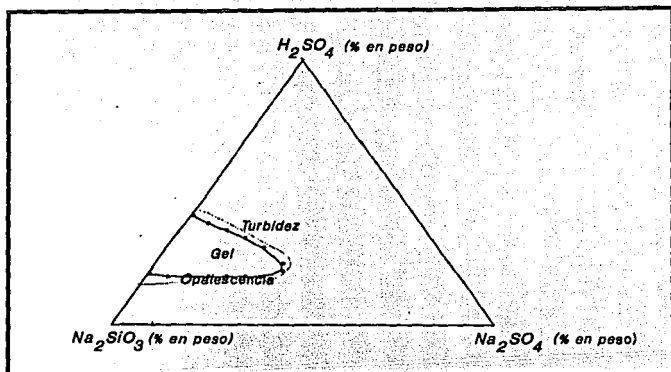


Fig. 6.1.1.1.- Diagrama pseudoternario H_2SO_4 - Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O a $25^\circ C$.

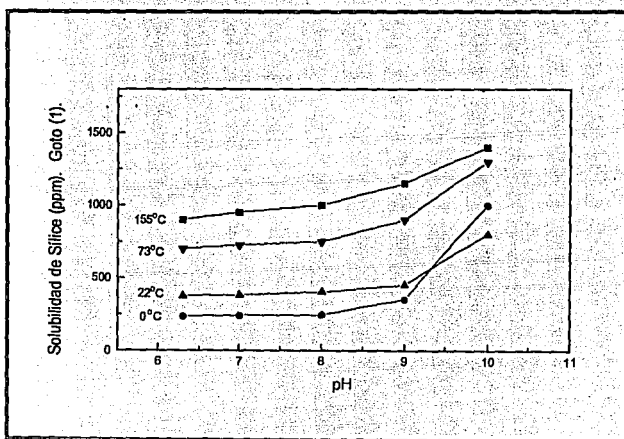
6.1.2.- Construcción del diagrama pseudoternario H_2SO_4 - Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O a $72^\circ C$.

En la construcción del diagrama a $72^\circ C$ se siguió el mismo procedimiento utilizado en la construcción del diagrama pseudoternario a $25^\circ C$. La región de gel está localizada en la misma zona que el diagrama a $25^\circ C$.

6.1.3.- Comparación de los diagramas pseudoternarios H_2SO_4 - Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O a $25^\circ C$ y $72^\circ C$.

Los diagramas obtenidos a $25^\circ C$ y $72^\circ C$ se presentan en la figura 6.1.3.1, al aumentar la temperatura de reacción la región de gel disminuye mientras que la zona de opalescencia aumenta. Goto (1) midió la solubilidad de la sílice a diferentes temperaturas y encontró que

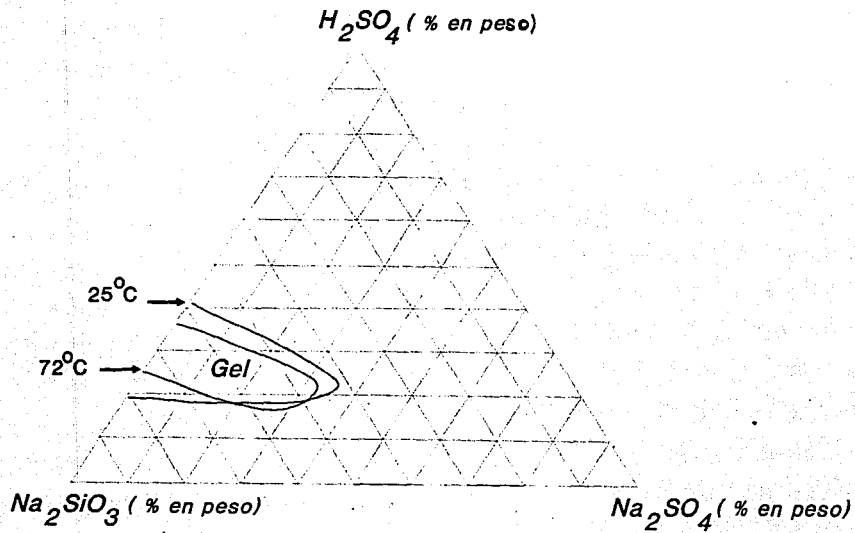
conforme la temperatura aumenta, la solubilidad de la sílice aumenta, en el intervalo de pH comprendido entre 9 y 11 el incremento en la solubilidad de la sílice es muy marcado; este incremento en la solubilidad se debe a que la naturaleza del ion silicato no varía con el pH. Los pHs de reacción en la construcción del diagrama y específicamente en la zona donde se encuentra localizada la región de gel caen dentro de este intervalo de pH.



Solubilidad de sílice a diferentes temperaturas. Goto (1).

Fig. 6.1.3.1. Sobreposición de los diagramas pseudoternarios

$H_2SO_4 - Na_2SO_4 - Na_2SiO_3 - H_2O$ a 25 y 72 °C.



6.2.- SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÍLICE.

6.2.1.- Polimerización de sílice amorfa.

6.2.1.1.- Factores que afectan el crecimiento y la agregación de partículas.

Para iniciar la reacción de obtención de sílice a nivel industrial (reacción 1) se parte de una solución de Na_2SO_4 seguida por la adición simultánea de H_2SO_4 y Na_2SiO_3 , el pH de reacción fue de 9.8 ± 0.1 . De la literatura (2) (3) (4) se sabe que en este pH, el polímero condensa para formar soles estables de sílice que permiten a las partículas crecer en tamaño y disminuir en número. Lo anterior es consecuencia de la variación de la solubilidad de la sílice con el radio de curvatura de la superficie por ejemplo, de la ecuación 11 de la sección 1.3.1 [$Sr/Si = \exp(2E V R^{-1} T^{-1} r^{-1})$] se puede explicar el efecto que tiene el tamaño de partícula sobre la solubilidad; se incrementa cuando la superficie de la sílice es convexa y disminuye cuando es cóncava. Las partículas con radios de curvatura positivos tienen mayor solubilidad, para cavidades donde están en contacto dos partículas el radio de curvatura es negativo por lo tanto la solubilidad disminuye. Específicamente para una solución de sílice en un pH entre 9 y 10, los iones OH^- catalizan la deposición de sílice y las partículas pequeñas se disuelven y las más grandes crecen, por otro lado si la agregación es de tal manera que dos o más partículas se sobrepongan el radio de curvatura es negativo entonces la solubilidad será mínima.

La cantidad de agua presente así como la agitación del medio de reacción son otros factores importantes en la agregación de partículas. La ruta más larga para llegar a la región de gel en el diagrama pseudoternario $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C es la reacción número uno (figura 5.3.1), existe una mayor cantidad de agua presente en el medio que

favorece el crecimiento de las partículas sobre la agregación debido principalmente a la baja concentración de partículas. La viscosidad de reacción es máxima cuando se neutraliza el silicato entre alrededor de 25 y 60% (teóricos), se sugiere que el incremento en la viscosidad contribuye a la formación de agregados con un amplia gama de tamaños de partícula, también se sabe que debido a la gelación localizada por falta de agitación, no se lleva a cabo la nucleación adecuada de las micelas de sílice durante los periodos de alta velocidad.

6.2.1.2.- Soluciones propuestas en el control del tamaño y agregación de partículas.

La elección de diferentes rutas alternas de reacción se debió principalmente a que originalmente se obtenía un tamaño de partícula grande así como un alto grado de agregación, esto no es costeable industrialmente debido a que el producto final se muele con el fin de reducir el tamaño de agregado y partícula. De la literatura (2) (3) se sabe que la obtención de partículas pequeñas es posible en condiciones ácidas pero que el grado de agregación aumenta, lo cual no es deseable en la obtención de sílices sintéticas de alta estructura. Para las reacciones alternas se varió la velocidad de H_2SO_4 y por lo tanto el pH (tabla 5.3.1).

La adición de agentes tensoactivos se debió a que pueden influir en el curso del proceso de nucleación mediante la estabilización de núcleos contra los procesos de agregación y floculación debido a que una vez que la concentración de agente tensoactivo excede la concentración micelar crítica (CMC), las moléculas de tensoactivo se agregan para formar micelas. Una vez que las micelas se encuentran presentes en la solución, se

inicia la adición de especies reactivas en la polimerización de sílice y al iniciarse la formación de partículas, éstas tienden a estabilizarse por la absorción de moléculas de tensoactivo en la superficie, por otra parte debido a la repulsión electrostática entre las cabezas polares de tensoactivo superficial, las partículas pequeñas no son absorbidas por las más grandes y como consecuencia se puede controlar el tamaño y la agregación de partículas.

Otra posible alternativa en la obtención de sílice fue el incremento en la temperatura de reacción, ya se ha mencionado que en pHs entre 9 y 11 la solubilidad de la sílice se incrementa y tomando en cuenta que la reacción de obtención se realiza en un pH de 9.8, se esperaría que las partículas de sílice más que agregarse tiendan a crecer.

Los resultados en la caracterización de las sílices sintéticas obtenidas en las diferentes condiciones de reacción se discutirán en los siguientes secciones (6.2.2, 6.2.3 y 6.2.4). En la reacción número 1 no se obtuvo precipitado alguno por lo que no se hace discusión sobre la misma

6.2.2.- Área Superficial (BET) y Tamaño de Partícula (MET).

Los resultados experimentales para el área superficial y el tamaño de partícula de las diferentes reacciones de obtención de sílice así como las reacciones en presencia de agente tensoactivo y a 72°C se graficaron en la figura 6.2.2.1 con el fin de ver la correspondencia entre ambas propiedades.

En sílice sintéticas y específicamente en geles de sílice el área superficial que presentan es muy alta, esto se atribuye a la porosidad interna de la sílice y como

consecuencia a la presencia de microporos. Por el contrario en sílices fumadas y sílices amorfas el valor del área superficial no es tan alta debido principalmente al carácter no poroso de este tipo de sílice. De la literatura (1) (5) se sabe que el diámetro de los poros es proporcional al tamaño de partícula y que varía proporcionalmente con el área superficial específica, la determinación de esta propiedad proporciona información a cerca de la porosidad de la muestra.

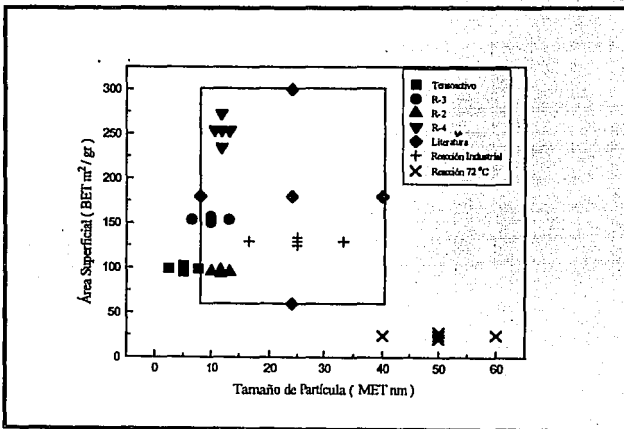


Figura 6.2.2.1. Tamaño de Partícula vs Área Superficial.

La reacción de obtención de sílice como se obtiene industrialmente cae dentro del intervalo reportado en la literatura (60-300 m²/gr) (5)(6); el área superficial que presenta no es alta como se esperaría por el tamaño de partícula obtenido. El tamaño de partícula para la sílice en presencia de agentes tensoactivos disminuye y está por debajo de lo que se

reporta en la literatura (8-40 nm), así como el área superficial que presenta es pequeña. En aplicaciones como son el reforzamiento de hules y plásticos esta característica es esencial. Los resultados obtenidos de las determinaciones para el producto de la reacción a 72 °C no caen dentro del intervalo reportado en la literatura.

En términos de porosidad se puede decir que de las sílices obtenidas en presencia de agentes tensoactivos y a 25 °C la primera es la menos porosa por la cantidad de nitrógeno absorbida. La absorción baja de nitrógeno puede deberse principalmente a la naturaleza de los poros; en la técnica de BET así como en el porosímetro de mercurio se asume una forma cilíndrica en los poros pero se han encontrado poros (2) en forma de botella donde la parte superior es angosta y la parte inferior ancha que dificultan la entrada de nitrógeno ó mercurio en los poros, como resultado el valor del volumen de los poros es errónea. Con respecto a las reacciones alternas se observa que la reacción 2 es la menos porosa por el área superficial que presenta, posteriormente la reacción número 3 y finalmente la reacción 4 que fue la de mayor área superficial. Aún cuando los tamaños de partícula caen dentro del mismo intervalo, el área superficial de esta última es tres veces mayor.

Se puede decir que no hay explicación coherente de los resultados obtenidos hasta ahora; sin embargo si se considera el pH en el cual fueron obtenidas las diferentes sílices, se ve que la reacción 4 se obtuvo en un pH entre 4 y 5, para estas condiciones de reacción se favorece la agregación y formación de gel, como consecuencia este tipo de sílice es de carácter muy poroso y por lo tanto la absorción de nitrógeno es mayor, resultando así un área superficial específica elevada (figura 6.2.2.2).

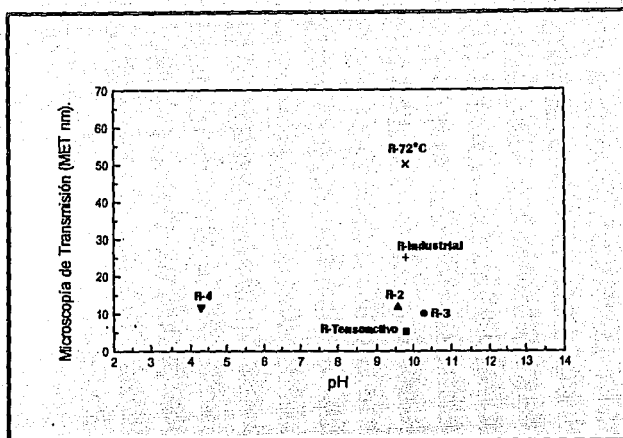


Fig. 6.2.2.2.- Variación del Tamaño de Partícula con respecto al pH.

6.2.3.- Absorción de Aceite y Área Superficial.

La técnica de absorción de aceite ha sido ampliamente utilizada en la evaluación de pigmentos debido a que es una medida indirecta del volumen del poro y se expresa por el volumen total de los poros por gramo de sólido. Visto de otra manera la cantidad de aceite absorbida por un polvo de sílice es una medida indirecta de la porosidad así como el área superficial específica. Se graficaron los resultados de absorción de aceite en función del área superficial específica con el fin de ver la correspondencia entre las dos propiedades. Se encontró que conforme la absorción de aceite (volumen de poro) aumenta el área superficial disminuye. La sílice obtenida en un pH bajo (reacción 4) presentó un área superficial

específica alta así como una absorción baja de aceite esto se debe a que en pHs bajos, las partículas no se encuentran cargadas y consecuentemente la estructura del agregado se vuelve más densa, por el contrario en pHs altos el crecimiento de las partículas se favorece sobre la agregación debido a la carga que poseen, tienden a guardar una mayor distancia.

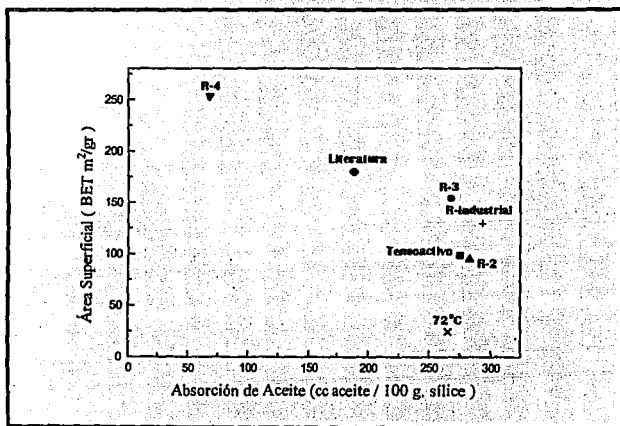


Figura. 6.2.3.1.- Valores promedio de Absorción de Aceite vs Área Superficial Específica.

Las sílices de alta estructura se encuentran alrededor de 175 ml de aceite absorbido por 100g de sílice y para sílices de muy alta estructura la absorción de aceite esta por arriba de 200 ml de aceite /100g (5). Las sílices obtenidas en el laboratorio están por arriba de este valor con excepción de la reacción 4 cuya absorción de aceite fue de 65-70 ml de aceite/100 g. de sílice (figuras 6.2.3.1 y 6.2.3.2)

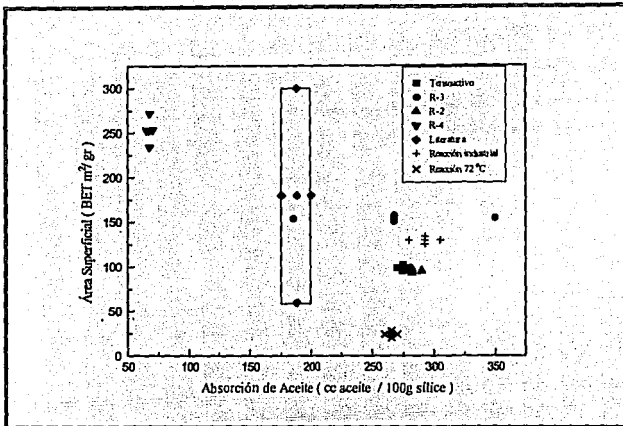


Figura. 6.2.3.2.- Absorción de Aceite vs Área Superficial Específica.

6.2.4.- Tamaño de Agregado de Partículas y Tamaño de Partículas.

El uso final de las sílices sintéticas depende de la estabilidad del tamaño de agregado más que del tamaño de la partícula. Se graficaron los valores de tamaño de partícula vs el tamaño de agregado y se encontró que el tamaño de agregado para las sílices obtenidas en el laboratorio caen dentro del intervalo reportado (2-10 μm) (figuras 6.2.4.1 y 6.2.4.2). Con respecto al tamaño de partícula, la sílice obtenida en presencia de agentes tensoactivos, disminuye hasta 2.5 nm y la reacción a 72 °C se encuentra por arriba del intervalo reportado (8-40 nm). Para confirmar estos resultados se procedió a analizar las fotografías de las diferentes sílices obtenidas por MET, se encontró que las partículas obtenidas a 72 °C son 25 veces más grandes que las partículas obtenidas en presencia de agentes tensoactivos y se

duplican o hasta se quintuplican si se comparan con las reacciones alternas de obtención de sílice.

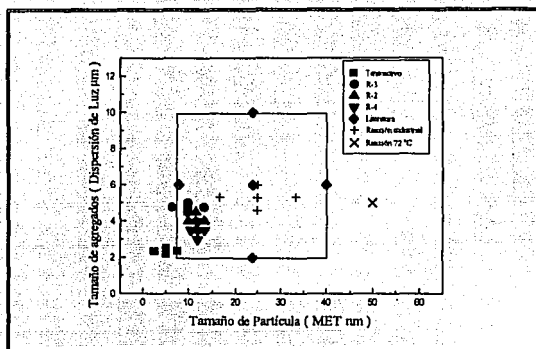


Figura. 6.2.4.1.- Tamaño de Partícula vs Tamaño de Agregados de partícula.

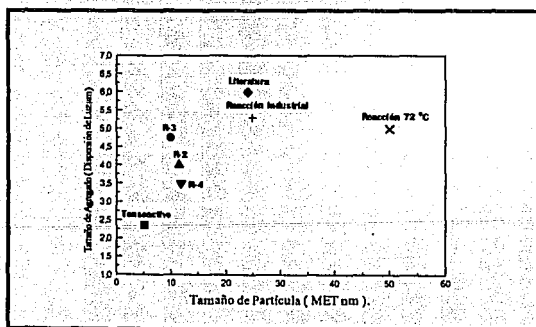


Figura. 6.2.4.2.- Valores promedio de Tamaño de Partícula (MET) vs Tamaños de agregados de partículas.

Bibliografía.

- (1) Goto, K., *J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Sect.*, 76, 1364 (1955).
- (2) Iler, R.K. *The Chemistry of Silica*, Chap.4. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1979.
- (3) Iler, R.K. in E. Matijevic, Ed. *Surface and Colloid Science*, 6. John Wiley & Sons, Inc.,
- (4) Brinker. C. J., Sherer, G. W. *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic. Press, Inc. 1990. Chapt. 3.
- (5) Wason. S.K. *Pigment Handbook*. Vol.I Peter. A. Lewis. John Wiley & Sons, Inc. 139-159 (1988).
- (6) Wason. S.K., Kenneth. M. R. (to J.M Huber Corp.), *U.S. Patente* 13546 (1981).
- (7) Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. Fifth Ed. John Wiley & Sons, Inc. 1990.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES

En la literatura se ha reportado solamente el efecto del pH sobre la gelación de la sílice, en ausencia y presencia de sales de sodio. En este trabajo se estudio el efecto del pH y la composición de los reactivos en la reacción de obtención de sílice. Por otra parte se determinaron experimentalmente los diagramas pseudoternarios para el sistema $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ a 25 y 72 °C. Estos diagramas contienen dos regiones, una fase homogénea ó isotrópica y la fase heterogénea ó anisotrópica constituida por una estructura tipo gel.

Para el diagrama a 25 °C la fase anisotrópica (gel) se encuentra en la base $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ y se localiza por debajo del 37% de Na_2SO_4 , entre 18 y 40% de H_2SO_4 y 43 y 80% de Na_2SiO_3 (figuras 5.1.5 y 6.1.3.1). En el contorno de la región anisotrópica, existe una región de nucleación incipiente (opalescente), donde se inicia la nucleación visible de las partículas de sílice sin asociación. En el diagrama a 72°C, la región anisotrópica disminuye en relación al diagrama a los 25°C. La región gel, se encontró localizada a concentraciones inferiores del 32% de Na_2SO_4 , entre 16 y 35 % de H_2SO_4 y entre 48 y 75% de Na_2SiO_3 (figuras 5.2.5 y 6.1.3.1).

Una vez delimitadas las regiones anisotrópicas e isotrópicas en el diagrama a 25 °C, se seleccionaron diferentes trayectorias de reacción con el fin de encontrar posibles alternativas de obtención de sílice y mejorar así las características de los productos finales.

En las diferentes trayectorias de reacción, se varió la velocidad de adición de los reactivos y como consecuencia el pH de reacción (tabla 5.3.1). La caracterización de las reacciones en un pH entre 9.4 y 9.9, velocidad de adición de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ de 4.63/3.15 ml /minuto (reacción 2) así como la reacción bajo pH 10.0-10.6 y velocidad de adición de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ de 4.63/2.60 ml/minuto (reacción 3) mostraron áreas superficiales entre 90-160 m^2/g y absorción de aceite por arriba de 250 cc de aceite/100 g de sílice. Dadas estas características y lo que se encuentra reportado en la literatura, las sílices así obtenidas son clasificadas como sílices de carácter no poroso y muy estructuradas. Para la reacción de pH 1.8-2.9 y velocidad de adición de $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ de 4.63/5.84 ml/minuto (reacción 1) la nucleación y precipitación de la sílice presenta tiempos de formación mayores a las 72 horas y por lo tanto fue descartada. Cuando la velocidad de adición se modificó a 4.63/4.42 ml/minuto bajo un pH entre 3.2 y 5.4, se presentó la mayor área superficial en este estudio (234.9-272.43 m^2/g); esta sílice es de carácter declaradamente poroso. Las trayectorias de reacción 2 y 3 coinciden con las especificaciones industriales para su uso en el reforzamiento de hules y plásticos, antiespumantes, espesantes en pasta de dientes, entre otras.

Si se comparan las propiedades de los productos de obtención de sílice como se obtiene industrialmente con las propiedades de las reacciones 2 y 3,

Reacción	Área Superficial (m^2/g)	Tamaño de partícula (nm)	pH
Industrial	125-133.82	16.6-33.3	9.8 ± 0.1
2	93.2-97.0	10.0-13.3	9.4-9.9
3	150.3-157.17	6.6-13.3	10.0-10.6

se observa que la distribución de tamaño de partícula de estas dos últimas disminuye. Por el área superficial que presenta la reacción 2, se puede decir que es la menos porosa. Para la reacción 3 se obtuvo un producto de partícula pequeño, pero el área superficial se encuentra por arriba de las reacciones 2 y la reacción de obtención industrial, como consecuencia la reacción 2 proporciona comparativamente el mejor tipo de sílice para fines industriales. Se propone la reacción 2 como ruta alterna de reacción en el proceso de obtención de sílice amorfa precipitada.

La literatura reporta tamaños de partícula pequeños a 25 °C a pHs bajos pero el grado de agregación aumenta considerablemente. En este trabajo en la presencia de agentes tensoactivos, se obtuvieron tamaños de partícula y agregado pequeños en las mismas condiciones de temperatura y pH y velocidad de adición de los reactivos. La adición de un agente tensoactivo, provocó la estabilización de los núcleos en contra de los procesos de agregación y floculación, así entonces, se disminuyó el tamaño de agregado y partícula. Las partículas se redujeron de 3 a 5 veces (2-7 nm) comparadas con la reacción de obtención de sílice a nivel industrial (16.3-33 nm). La modificación de la tensión interfacial sílice-solución y la presencia de las micelas controló el tamaño de partícula y el fenómeno de cohesión.

De la comparación de la reacción de obtención de sílice en presencia de agentes tensoactivos con las reacciones 2 y 3 resulta que el tamaño de partícula se reduce a la mitad y el área superficial que presenta es baja (95.0-102.04 m²/g) caracterizándola así como una sílice de carácter poco poroso.

Conclusiones.

Para la reacción a 72 °C el tamaño de partícula aumentó de dos a tres veces (40-60 nm) comparada con la reacción de obtención de sílice industrialmente, el área superficial disminuyó (20.7-28.16 m²/g) y la absorción de aceite fué de 260-270 cc/100g de sílice. La disminución en el área superficial indica que se trata de sílice poco porosa y por esta característica este tipo de sílice es de buena calidad para su uso industrial.

Finalmente, de la comparación de la reacción de obtención de sílice en presencia de agentes tensoactivos con las reacciones 2 y 3 (tabla siguiente), resulta que el tamaño de partícula se reduce a la mitad y el área superficial que presenta es baja (95.0-102.04 m²/g) caracterizándola así como una sílice de carácter poco poroso. La reacción a 72 °C es la de menor área superficial en este trabajo pero debido al alto costo en su obtención por la energía necesaria para mantener la temperatura a 72 °C, no se recomienda este proceso en la obtención de sílice.

Reacción	Área Superficial (m ² /g)	Tamaño de partícula (nm)
Industrial	125-133.82	16.6-13.3
2	93.2-97.0	10.0-13.3
Tensoactivo	95.0-102.04	2-7
72°C	20.7-28.16	40-60

Tomando en cuenta todos estos factores se proponen el uso de agentes tensoactivos y la ruta alterna de reacción 2 en el proceso de obtención de sílice debido a que las

características presentadas por los productos obtenidos están por arriba de las reportadas en la literatura.