



5  
2º

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN**

**" ESTUDIO TERMODINAMICO DE ESPECIACION  
DEL SILICATO DE SODIO EN SOLUCIONES  
DE ACIDO CLORHIDRICO "**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :

**Q U I M I C A**

P R E S E N T A :

**EVELIA MORALES DOMINGUEZ**

ASESOR : DR. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1996

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON  
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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

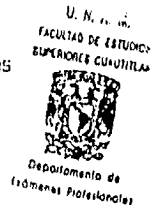
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES  
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLÁN  
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos  
Jefe del Departamento de Exámenes  
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 20 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo  
Estudio Termodinámico de Especiación del Silicato de  
Sodio en Soluciones de Ácido Clorhídrico.

que presenta la pasante: Evelia Morales Domínguez  
con número de cuenta: 3612160-2 para obtener el TÍTULO de:  
Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Mex., a 25 de Enero de 1996

PRESIDENTE M. en C. Guadalupe Pérez Caballero

VOCAL Q.F.B. José Pérez Saavedra

SECRETARIO M. en C. Alberto Rojas Hernández

1er. SUPLENTE L.Q. Franco Pérez Arévalo

2do. SUPLENTE Q. Ana María Velázquez Sánchez

VAE/DEP/VAF/01

## DEDICATORIA

*A Dios por darme el don de vivir y permitirme disfrutar uno de mis más grandes anhelos.*

*A Pedro y a Mariana por ser mi más grande motivo para seguir siempre adelante. Gracias por su comprensión, paciencia y cariño.*

*A mis padres Aurelia y Fede por su apoyo y por su enorme espíritu de lucha que siempre han mostrado.*

*A mis hermanos: Max, Irma, Sonia, Héctor, Sergio, Lety, Ray, Fede, Mario y Oscar, así como a cada una de las personas que ahora conforman a mi familia, en especial a mi padrino Antonio. Gracias por su lealtad y cariño.*

*A la señora Evangelina Reyes de Sánchez por su apoyo moral y comprensión. Gracias por ser una persona de nobleza inigualable.*

*A la familia Morales Jiménez por los grandes momentos que hemos vivido juntos.*

*A la carrera de Química generación 90 - 94. En especial a mis compañeras  
Elena y Rosario, por haber compartido el tiempo de estudio en la carrera y ser  
un ejemplo de superación.*

*A mis compañeros y amigos de la sección de Química Analítica, por hacer muy  
grato el ambiente de trabajo.*

## *AGRADECIMIENTOS*

*Al Dr. Alberto Rojas Hernández por sus conocimientos y tiempo invertidos en la realización de este trabajo. Gracias por su paciencia y amistad mostradas.*

*A la Dra. Ma. Teresa Ramírez por su ayuda y apoyo brindados.*

*Al Dr. Ignacio González y al área de electroquímica de la UAM Iztapalapa por permitir la elaboración de este trabajo en sus instalaciones.*

*A la sección de Química Analítica de la Fes- Cuautitlán, por ser una parte fundamental de las carreras de ciencias químicas que allí se imparten.*

*Un agradecimiento muy especial a cada uno de los sinodales por sus comentarios y observaciones hechas en pro del mejoramiento de la redacción de esta tesis.*

**ESTUDIO TERMODINÁMICO DE  
ESPECIACIÓN DEL SILICATO DE SODIO  
EN SOLUCIONES DE ÁCIDO  
CLORHÍDRICO.**

# ÍNDICE

	pag.
OBJETIVOS	
ANTECEDENTES	i
1.- INTRODUCCIÓN	1
1.1 GENERALIDADES DEL SILICIO.	3
1.2 SILICATOS.	4
1.3 ÁCIDO SILÍCICO.	5
2.- MODELO MATEMÁTICO	
2.1 EL NÚMERO PROMEDIO DE LIGANDOS, $\bar{n}$ .	8
2.2 EL NÚMERO PROMEDIO DE CARGAS, $\bar{n}$ .	9
3.- BREVE RESUMEN DEL PROGRAMA COMPUTACIONAL UTILIZADO SUPERQUAD	13
4.- METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	17
5.- RESULTADOS.	21
6.- ANÁLISIS DE RESULTADOS.	28
7.- CONCLUSIONES.	33
8.- ANEXO 1	35
9.- ANEXO 2.	56
10.- ANEXO 3.	60
11.- ANEXO 4.	63
12.- BIBLIOGRAFÍA.	65



## **OBJETIVOS:**

- **Determinar las constantes de equilibrio de las especies polinucleares del silicato de sodio.**
- **Analizar el fenómeno de histéresis en las valoraciones de silicato de sodio.**
- **Aplicar los programas SUPERQUAD y Excel como herramientas en la determinación de las posibles constantes.**
- **Utilizar diagramas de zonas de predominio (DZP) que consideran especies polinucleares como auxiliar en la interpretación de los modelos propuestos para explicar el comportamiento de las soluciones acuosas de silicato de sodio.**

## ANTECEDENTES

Gran número de investigaciones han demostrado que el ácido silícico (sílica gel) tiene un comportamiento un tanto impredecible en medio acuoso. Como consecuencia, la elaboración de los diferentes tipos de sílica en la industria se lleva a cabo mediante experimentos de ensayo y error, siendo así, se ha hecho necesario determinar parámetros termodinámicos con los que se puedan hacer los análisis químicos adecuados, para tener una mejor aproximación sobre la formación de las especies que se deseen obtener. Además, el conocer más acerca del comportamiento de las especies de silicio que existen bajo ciertas condiciones experimentales, podría ampliar y facilitar su uso en la investigación y en la industria, ya que el silicio es utilizado en gran cantidad de productos en los cuales es necesario tener un alto control sobre la composición de los mismos.

Baes y Mesmer<sup>1</sup> recopilaron los valores de algunas constantes de acidez para distintas especies de ácido silícico, las cuales fueron determinadas por varios investigadores. Cabe mencionar que en las referencias que proporciona Baes se observa algo importante, esto es, que el reactivo de partida es el ácido silícico.

Gabriel Decelis<sup>2,3,4,5</sup> realizó estudios sobre el comportamiento y estructura del silicato de sodio en medio acuoso por medio de valoraciones pH-métricas, en su trabajo se hace evidente la existencia de equilibrios de especies monoméricas y de algunas polinucleares, así mismo también determinó las constantes de equilibrio de las especies químicas involucradas. Posteriormente, Carlos Galán<sup>6</sup> llevó a cabo otro trabajo sobre la aplicación de métodos computacionales al equilibrio químico en solución acuosa, corroborando la confiabilidad de los resultados obtenidos por Decelis. Cabe señalar también que el modelo propuesto por Decelis y confirmado por Galán no concuerda con la información recopilada por Baes.

No obstante, el esfuerzo por llegar a obtener información concordante sobre las constantes de equilibrio para los diferentes sistemas de silicio, los datos reportados son poco comparables. En las siguientes tablas se resumen los datos que se reportan en cada uno de los trabajos, antes mencionados.

Tabla I. Modelo que reporta Baes.

Equilibrio	logβ <sub>ij</sub>	i	j
$SiO_2(OH)_2^- + H^+ \leftrightarrow SiO(OH)_2$	12.81	1	1
$SiO_2(OH)_2^- + 2H^+ \leftrightarrow Si(OH)_4$	22.20	1	2
$4SiO_2(OH)_2^- + 4H^+ \leftrightarrow Si_4O_4(OH)_4^- + 4H_2O$	53.31	4	4
$4SiO_2(OH)_2^- + 6H^+ \leftrightarrow Si_4O_4(OH)_6^- + 4H_2O$	76.00	4	6

Nota: Las ecuaciones de los equilibrios que reporta Baes están en términos del ácido ortosilícico,  $Si(OH)_4$ , lo cual es una presentación diferente a la expuesta en esta tabla, así los valores de logβ han sido obtenidos aplicando la ley de Hess y están corregidos para fuerza iónica 3M.

Tabla 2. Modelo propuesto por Carlos Galán.

EQUILIBRIO	Logβij	i	j
$SiO_2(OH)_2^{2-} + H^+ \leftrightarrow SiO(OH)_2^-$	11.93 (0.014)	1	1
$SiO_2(OH)_2^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow Si(OH)_4$	21.53 (0.012)	1	2
$2SiO_2(OH)_2^{2-} + 3H^+ \leftrightarrow Si_2O_3(OH)_3^- + H_2O$	35.85 (0.052)	2	3
$2SiO_2(OH)_2^{2-} + 4H^+ \leftrightarrow Si_2O(OH)_4 + H_2O$	45.21 (0.062)	2	4
$4SiO_2(OH)_2^{2-} + 7H^+ \leftrightarrow Si_4O_3(OH)_7 + 4H_2O$	83.48	4	7
$4SiO_2(OH)_2^{2-} + 8H^+ \leftrightarrow Si_4O_4(OH)_8 + 4H_2O$	93.12 (0.074)	4	8

Nota : Los valores de las constantes reportadas se determinaron por medio del programa de cómputo SUPERQUAD<sup>7</sup>, alimentándole datos de pHi obtenidos de valoraciones de silicato de sodio. Las cantidades que aparecen entre paréntesis son las desviaciones estándar asociadas a los logβ y son proporcionados por el programa para cada una de las constantes refinadas, el logβ del polinuclear 4:7 no tiene asociada una desviación estándar porque se mantiene invariable a lo largo del refinamiento (consultar Galán<sup>6</sup>).

Tabla 3. Modelo que propone Gabriel Decelis

EQUILIBRIO	Logβij (a)	Logβij (b)	i	j
$SiO_2(OH)_2^{2-} + H^+ \leftrightarrow SiO(OH)_2^-$	11.8	11.8	1	1
$SiO_2(OH)_2^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow Si(OH)_4$	21.6	21.4	1	2
$2SiO_2(OH)_2^{2-} + 3H^+ \leftrightarrow Si_2O_3(OH)_3^- + H_2O$	35.8	36.51 (0.06)	2	3
$2SiO_2(OH)_2^{2-} + 4H^+ \leftrightarrow Si_2O(OH)_4 + H_2O$	45.7	47.00 (0.05)	2	4
$4SiO_2(OH)_2^{2-} + 7H^+ \leftrightarrow Si_4O_3(OH)_7 + 4H_2O$	84.2	84.93 (0.05)	4	7
$4SiO_2(OH)_2^{2-} + 8H^+ \leftrightarrow Si_4O_4(OH)_8 + 4H_2O$	93.9	93.00	4	8

(a): Valores reportados por Gabriel Decelis<sup>2</sup> utilizando una calculadora Texas programable. Cabe mencionar que en su trabajo, Decelis no impuso la fuerza iónica y además durante los cálculos no hizo las correcciones por eficiencia de celda.

(b): Valores refinados en MINQUAD por Carlos Galán<sup>6</sup> alimentando los datos de pHi reportados en la Tesis de Decelis<sup>2</sup>.

Los valores que aparecen entre los paréntesis tienen el mismo significado que en la tabla 2.

Los diagramas de zonas de predominio (DZP) para especies polinucleares, correspondientes a los modelos presentados anteriormente se muestran a continuación.

En la figura 1 se observan las zonas de predominio para cada una de las especies de silicio reportadas por Baes, donde los tetrámeros di- y tetra-cargados predominan claramente a concentraciones relativamente altas de silicio, y a concentraciones bajas del mismo se ve el predominio de las especies monoméricas.

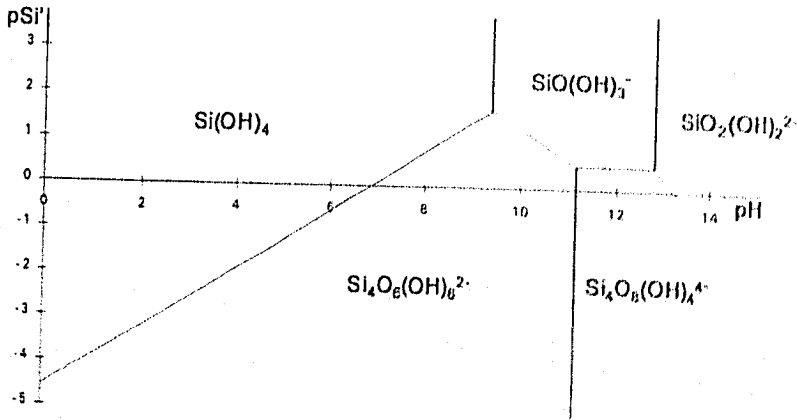


Figura 1. DZP para especies polinucleares de silicio según el modelo reportado por Baes y Mesmer.

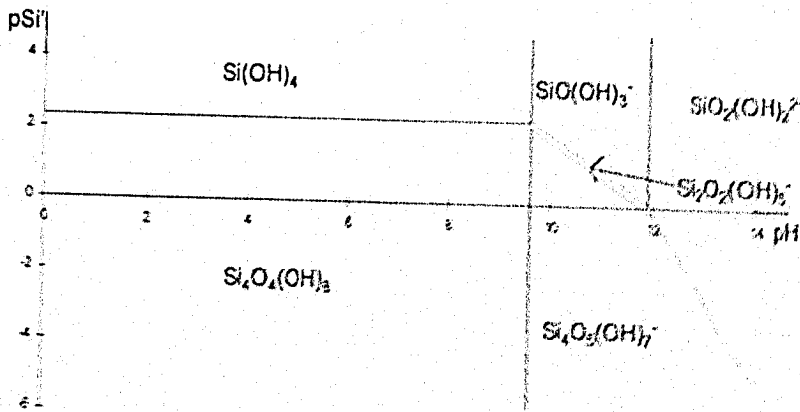


Figura 2. DZP para especies polinucleares de silicio según el modelo presentado por Carlos Galán.

En la figura 2 se pueden ver, además de los monómeros de la figura 1, un dímero y dos especies de tetrámeros diferentes a los reportados por Baes: los tetrámeros con el

Los diagramas de zonas de predominio (DZP) para especies polinucleares, correspondientes a los modelos presentados anteriormente se muestran a continuación.

En la figura 1 se observan las zonas de predominio para cada una de las especies de silicio reportadas por Baes, donde los tetrámeros di- y tetra-cargados predominan claramente a concentraciones relativamente altas de silicio, y a concentraciones bajas del mismo se ve el predominio de las especies monoméricas.

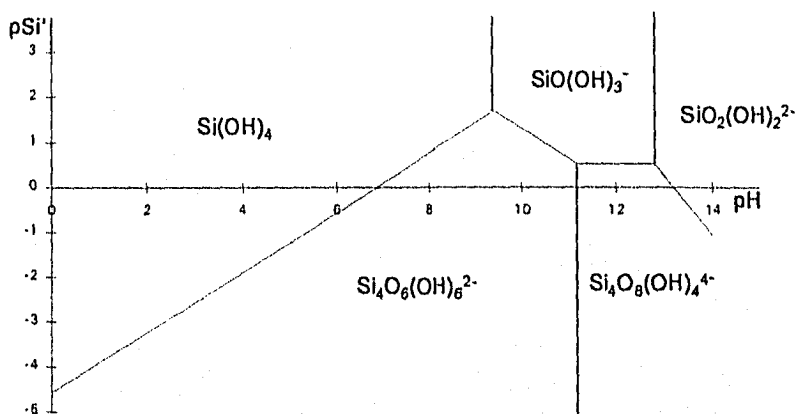


Figura 1. DZP para especies polinucleares de silicio según el modelo reportado por Baes y Mesmer.

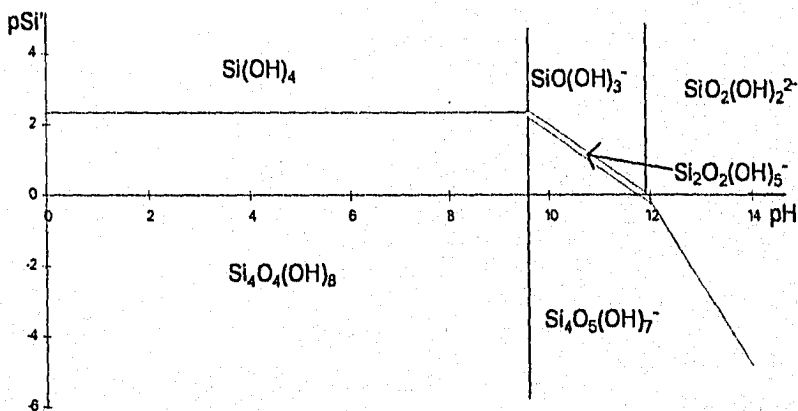


Figura 2. DZP para especies polinucleares de silicio según el modelo presentado por Carlos Galán.

En la figura 2 se pueden ver, además de los monómeros de la figura 1, un dímero y dos especies de tetrámeros diferentes a los reportados por Baes; los tetrámeros son el

neuro y el monocargado, donde además, la existencia de estos polinucleares ocurre a concentraciones más bajas de silicio en comparación con las del modelo de Baes.

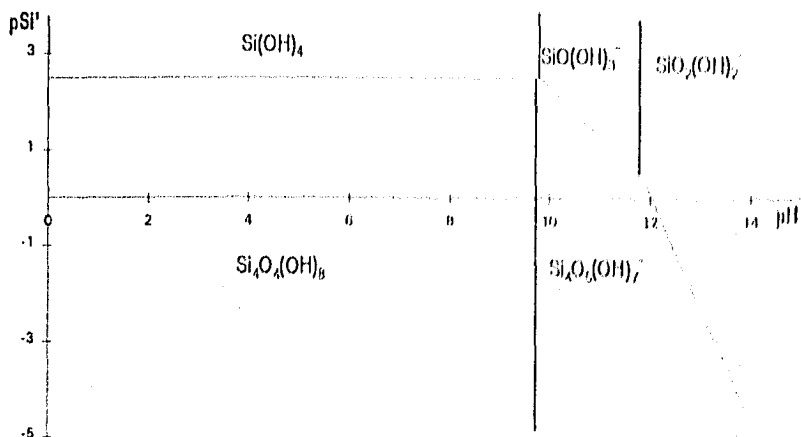


Figura 3. DZP para especies polinucleares de silicio según el modelo presentado por Gabriel Decelis (Columna 2, nota (a), tabla 3).

El DZP correspondiente al modelo encontrado por Decelis (figura 3) coincide en gran medida con el DZP elaborado con el modelo de Carlos Galán, excepto por la pequeña zona de predominio que presenta el dímero de silicio en el diagrama del modelo de Galán (figura 2). Sin embargo, la figura 4 que representa el modelo de Decelis refinado en MINQUAD (columna 3, nota (b), de la tabla 3,) presenta una amplia zona de predominio para los dímeros, a pesar del gran parecido de las constantes de los tres últimos modelos, lo cual refleja que no siempre la estadística proporciona los elementos necesarios para la elección del mejor modelo, sino que el criterio último es la parte determinante en dicha elección.

Así, en las figuras 1, 2, 3 y 4 se observan más claramente las diferencias entre los valores de las constantes de equilibrio, determinadas por cada investigador, ya que estos diagramas no muestran gran similitud, aún en los modelos propuestos por Carlos Galán y Gabriel Decelis cuyas constantes son muy parecidas. Sin embargo, dadas las condiciones de experimentación y de determinación de las constantes, se puede decir que el modelo más adecuado entre estos dos últimos mencionados es el de Carlos Galán, y que los datos reportados por Decelis concuerdan bastante bien con éste. La desviación de los  $\log K$  observada a partir del refinamiento de los datos de Decelis (columna 3, nota (b), de la tabla 3) es atribuible a la incertidumbre de los valores de  $pH$ , los cuales no pudieron ser corregidos por la eficiencia de la celda, además de que son de menor precisión.

neutro y el monocargado, donde además, la existencia de estos polinucleares ocurre a concentraciones más bajas de silicio en comparación con las del modelo de Baes.

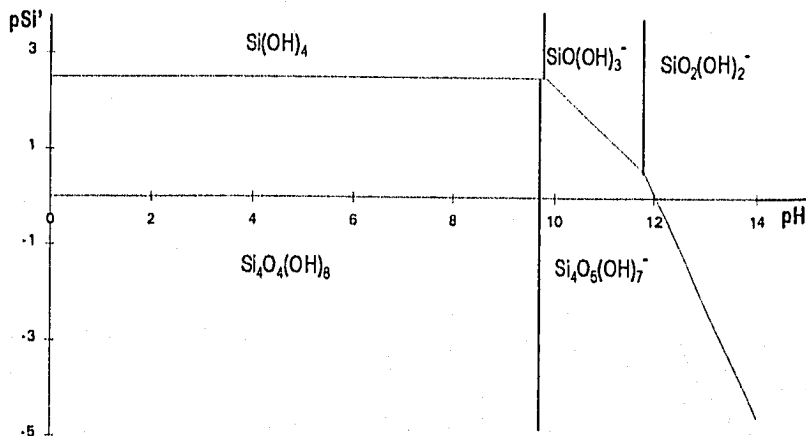


Figura 3. DZP para especies polinucleares de silicio según el modelo presentado por Gabriel Decelis (Columna 2, nota (a), tabla 3).

El DZP correspondiente al modelo encontrado por Decelis (figura 3) coincide en gran medida con el DZP elaborado con el modelo de Carlos Galán, excepto por la pequeña zona de predominio que presenta el dímero de silicio en el diagrama del modelo de Galán (figura 2). Sin embargo, la figura 4 que representa el modelo de Decelis refinado en MINQUAD (columna 3, nota (b), de la tabla 3,) presenta una amplia zona de predominio para los dímeros, a pesar del gran parecido de las constantes de los tres últimos modelos, lo cual refleja que no siempre la estadística proporciona los elementos necesarios para la elección del mejor modelo, sino que el criterio químico es la parte determinante en dicha elección.

Así, en las figuras 1, 2, 3 y 4 se observan más claramente las diferencias entre los valores de las constantes de equilibrio, determinadas por cada investigador, ya que estos diagramas no muestran gran similitud, aún en los modelos propuestos por Carlos Galán y Gabriel Decelis cuyas constantes son muy parecidas. Sin embargo, dadas las condiciones de experimentación y de determinación de las constantes, se puede decir que el modelo más adecuado entre estos dos últimos mencionados es el de Carlos Galán, y que los datos reportados por Decelis concuerdan bastante bien con éste. La desviación de los  $\log \beta$  observada a partir del refinamiento de los datos de Decelis (columna 3, nota (b), de la tabla 3) es atribuible a la incertidumbre de los valores de pH, los cuales no pudieron ser corregidos por la eficiencia de la celda, además de que son de menor precisión.

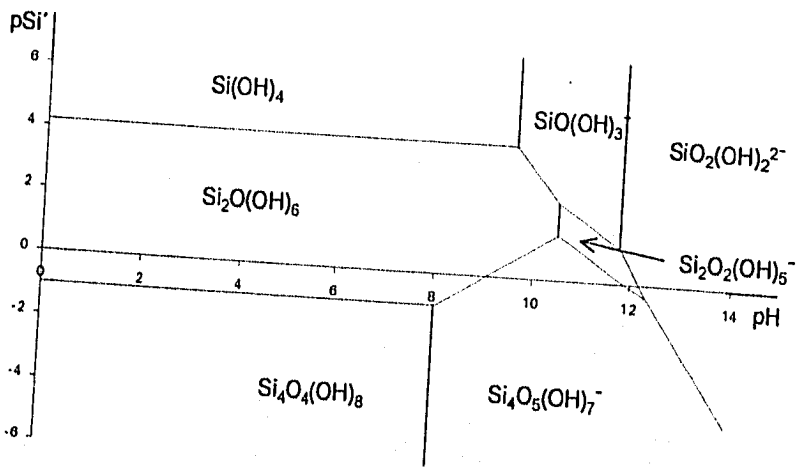


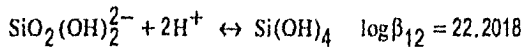
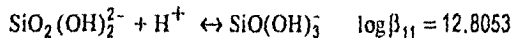
Figura 4. DZP para especies polinucleares de silicio según el modelo presentado por Gabriel Decelis (Columna 3, nota (b), tabla 3).

Los cálculos y la construcción de los diagramas se detallan en el anexo I.



## 1. INTRODUCCIÓN.

Los cocientes de formación más ampliamente estudiados y comprobados para especies derivadas de ácidos silícicos o silicatos son los de especies monoméricas:



Nota: Estos valores fueron corregidos para fuerza iónica 3M, de acuerdo al factor de corrección que presenta Baes<sup>1</sup>. Además están escritos en función del ion silicato,  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ , donde  $\beta$  es la constante de formación global.

Baes y Mesmer reportan estos valores, los cuales fueron determinados por diferentes investigadores utilizando diversos métodos analíticos, obteniendo valores muy parecidos. El primer investigador en utilizar el método potenciométrico para la determinación de constantes de acidez para especies de silicio fue Lagerström (1959)<sup>8</sup> y, dadas las condiciones de trabajo y el tratamiento de datos, es uno de los investigadores que aporta los valores más confiables. Los resultados de Lagerström fueron confirmados por Ingrí<sup>9</sup>.

En cuanto al fenómeno de histéresis, en su artículo Lagerström hace hincapié en el procedimiento experimental y menciona que en un análisis primario se llevan a cabo las valoraciones del ácido ortosilícico de medio ácido a básico y viceversa, obteniendo finalmente los mismos resultados. Con esto, él consideró que en las valoraciones de ácido ortosilícico en agua no existe histéresis. Por lo que, para el resto del trabajo él optó por trabajar las valoraciones partiendo de medios básicos a ácidos, debido a que en estos sistemas se alcanza más rápido el equilibrio. Es aquí donde se fundamenta uno de los objetivos planteados para esta Tesis, que es el comprobar si se presenta el fenómeno de histéresis en las valoraciones de silicato de sodio, lo cual no fue corroborado por Decelís ni por Galán.

El concepto de histéresis se aplica aquí como la diferencia de rutas o caminos que sigue una valoración ácido-base cuando se parte de un medio ácido a uno básico y viceversa; o escrito de otro modo, cuando se realiza la valoración de un sistema de ácido a base y de base a ácido, y dicho sistema sigue la misma ruta de ida y vuelta entonces se dice que no sufre histéresis.

Posiblemente los valores que se reportan para las diferentes constantes de equilibrio de los sistemas de ácido silícico no sean erróneos, lo cierto es que los datos encontrados, en especial para especies polinucleares, muestran discrepancia y es precisamente este otro aspecto que hace atractiva la elaboración de este trabajo. Es fácil aceptar que existen



## 1.1 GENERALIDADES DEL SILICIO.

El silicio es el segundo elemento de más abundancia sobre la corteza terrestre (28%). El silicio no se encuentra libre en la naturaleza por lo que aparece en una gran variedad de silicatos minerales tales como dióxido de silicio (que se encuentra en varias formas de cuarzo, como depósito cristalino), cristal de roca, amatista, cuarzo ahumado, cuarzo rosa y cuarzo lechoso. La arena es en gran parte dióxido de silicio (sílice). El ópalo es una variedad hidratada de cuarzo. La mayoría de las rocas corrientes contienen silicio, por ejemplo: el feldespato,  $KAlSi_3O_8$ , el asbesto,  $MgCa(SiO_3)_4$ ; la mica,  $KH_2Al_3(SiO_4)_3$ . El ágata, el jaspe y el ónice son formas amorfas de sílice. Las partes brillantes de la paja y del bambú contienen sílice, y existe también en gran proporción en el esqueleto de algunos organismos marinos (esponjas y tierras diatomeas, por ejemplo).

El sílice puro puede fundirse en un horno eléctrico a unos  $1600^\circ\text{C}$ , debido a la gran viscosidad del material fundido, su velocidad de cristalización es lenta en extremo por lo que así es muy difícil obtener cristales. Por otro lado, al enfriar el material fundido se produce un vidrio homogéneo, el cual por su bajo coeficiente de expansión térmica y transparencia a la luz UV, es útil en aplicaciones que requieren estabilidad ante el choque térmico y transparencia óptica; tal es el caso de las celdas espectrofotométricas y las lámparas de arco de vapor de mercurio. Además es fácilmente moldeable y es usado en la elaboración de vasijas, vasos, botellas y tubos, igual que el vidrio. Las vasijas construídas de cuarzo tienen muchas ventajas; el material es menos soluble que el vidrio, y tiene un coeficiente de dilatación térmica muy pequeño, lo que le permite tener cambios bruscos de temperatura sin romperse.

La estructura unitaria en la sílice es un tetraedro, consistente en un átomo de silicio rodeado de cuatro átomos de oxígeno. Los tetraedros se unen entre sí compartiendo los átomos de oxígeno de sus vértices contiguos (fig.6). Un átomo de silicio tiene, por así decirlo, media compartición de cuatro átomos de oxígeno, y esto explica la relación en el compuesto de un átomo de silicio y dos de oxígeno ( $SiO_2$ ). Todo el cristal de sílice puede considerarse como una molécula gigante; la red cristalina es sólida y se necesita una gran energía para romperla. Por eso el cuarzo tiene un elevado punto de ebullición y es una sustancia dura. Los tetraedros pueden desplazarse de diversos modos para producir figuras de tres dimensiones, dando origen a las diversas formas cristalinas de sílice.

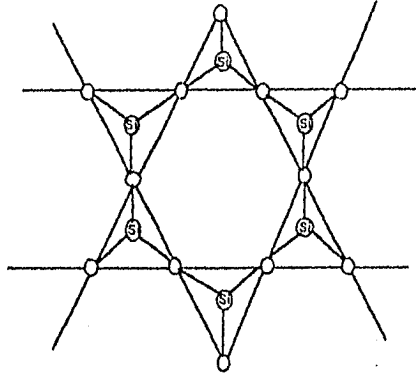
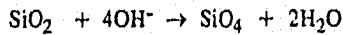


Figura 6. Representación general de una red cristalina de  $\text{SiO}_2$ , donde los círculos vacíos representan a los átomos de oxígeno y el silicio se encuentra en el centro del tetraedro.

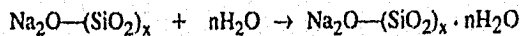
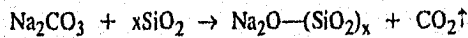
## 1.2 SILICATOS

Los silicatos de potasio y sodio son solubles en agua, y se pueden obtener por dos procedimientos:

1) Hirviendo juntos arena,  $\text{SiO}_2$ , e hidróxido potásico o sódico:



2) Fundiendo arena con carbonato sódico en un horno a unos  $1400^\circ\text{C}$ , seguida de una dilución a  $150^\circ\text{C}$ , obedeciendo a las siguientes reacciones:



Nota: Es importante observar que las diferentes relaciones de  $a \text{Na}_2\text{O}-b \text{SiO}_2$  que se dan en el horno. La relación del silicato de sodio utilizado en este trabajo es  $\text{Na}_2\text{O}-3.1\text{SiO}_2$ .

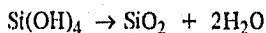
El silicato de sodio es el más importante entre los silicatos de otros metales; y aunque puede obtenerse como sólido, se encuentra generalmente en el comercio en forma de solución concentrada con el nombre de "vidrio soluble". Se utiliza para hacer incombustible la madera y los tejidos, como adhesivo en el cemento de China, como relleno o carga en jabones baratos, en cementos dentales, en anticorrosivos, se emplea mucho como relleno de goma de silicona, etc.

Los silicatos de los demás metales son insolubles en agua, y se encuentran en la naturaleza formando minerales que son mezclas sólidas de dos o más silicatos simples.

El vidrio es una mezcla de silicatos. La composición aproximada de un vidrio típico de cal y sosa o vidrio de ventanas es  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2$ . Se fabrica fundiendo juntos, en las debidas proporciones, carbonato sódico ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) o, sulfato sódico, ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), piedra caliza, ( $\text{CaCO}_3$ ) y arena, ( $\text{SiO}_2$ ).

### 1.3 ÁCIDO SILÍFICO

El dióxido de silicio o sílice, ( $\text{SiO}_2$ ), es el anhídrido del ácido ortosilícico,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .



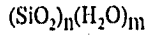
La expresión anterior muestra la deshidratación de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  para formar sílice, pero la reacción no es reversible. Cuando se deshidrata el ácido ortosilícico, son posibles teóricamente varios ácidos que representan diversos grados de hidratación del  $\text{SiO}_2$ , ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ).

La información encontrada acerca de los procesos utilizados en la producción de los diferentes tipos de sílica o ácido silícico (precipitada, gel, xerogel) muestra dos tendencias muy marcadas, una inclinada a la producción industrial de las sílicas conocidas y otra enfocada al descubrimiento de nuevas sílicas, con fines principalmente de investigación.

En el caso de las sílicas industriales, los principales objetivos se basan en la optimización de los tiempos de residencia, concentración de materia primas (ácido sulfúrico o clorhídrico y silicato de sodio), temperaturas, tiempo de agitación y forma de agregado de los reactivos para reproducir con mayor eficiencia las características de la sílica requerida. Así, la mecánica de elaboración detalla cuidadosamente todas las variables a seguir y las operaciones a realizar. De manera muy similar ocurre en el caso de la investigación sobre nuevas sílicas, pues esa información también detalla

cuidadosamente todos los pasos a seguir y todo aquello que se debe vigilar para obtener el precipitado. Sin embargo, la intención de investigar nuevas formas de sílica precipitada es estudiar más profundamente el fenómeno en sí, aunque algunos investigadores persiguen la obtención de una sílica específica como meta primordial. Generalmente, ellos buscan sílicas con ciertas características como mayor porosidad, mayor superficie activa, resistencia a los cambios bruscos de temperatura y de pH, entre otras.

Donde la información se ve enriquecida es en el estudio de las sílicas amorfas, entre las que se encuentra la sílica precipitada, que en resumen puede decirse que se trata de especies de una misma familia bajo la siguiente fórmula:



Nota : El átomo de silicio se encuentra realmente unido a cuatro átomos de oxígeno, pero en promedio son dos, debido a que estos cuatro átomos de oxígeno los comparte con otros átomos de silicio, (fig.7). De forma similar las moléculas de agua representan un promedio, ya que se encuentran integrados en el compuesto como grupos silanol, (Si—OH).

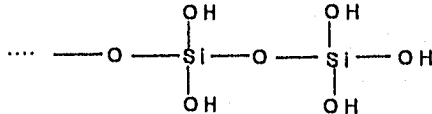


Figura 7. Representación general de la estructura de las sílicas precipitadas.

donde n y m son números enteros positivos, siendo la relación n/m la mayor responsable de las principales características que definen a las sílicas, como son la porosidad, el área superficial, el tamaño de partícula y la densidad de los grupos silanol, en cierta manera su grado de amorfismo. Estas características microscópicas están ligadas entre sí, siendo la base de la caracterización y clasificación de todas las sílicas. Entre las caracterizaciones se pueden mencionar algunas<sup>10</sup> :

- 1.- Determinación de la densidad aparente.
- 2.- Velocidad de sedimentación.
- 3.- Titulación vía húmeda de los grupos silanol (Si—OH).
- 4.- Espectrofotometría en infrarrojo.
- 5.- Determinación de las curvas de B.E.T. (El fenómeno de adsorción en multicapas puede representarse por una isoterma de adsorción en forma de S y la ecuación correspondiente se debe a Brunauer, Emmet y Teller por lo que las isotermas se conocen como curvas de B.E.T.)
- 6.- Pruebas de uso específico para el cual está destinada la sílica (vulcanización de hule, absorción de principios activos, absorción de agua, deposición de catalizadores).

El grado de amorfismo que pueden presentar las sílicas es una línea infinita y la reproducibilidad de un cierto tipo útil en determinada industria resulta un asunto muy complicado. Es por ello que se ha puesto un gran interés en el estudio del proceso por parte de diversos grupos de investigación.

Dentro de los usos del ácido silícico se encuentra el empleo como agente desecante, decolorante y adsorbente de vapores valiosos como gasolina y disolventes orgánicos, también tiene una gran utilidad en estudios biológicos como adsorbentes y absorbentes, entre otras aplicaciones. Una de las fases estacionarias de uso común en cromatografía se obtiene de diatomitas, constituida por los esqueletos de sílice hidratada ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , o ácido silícico) de las algas microscópicas llamadas diatomeas. El tamaño del poro, el área superficial y el pH de la superficie dependen de las condiciones de preparación. Los sitios activos de adsorción son los grupos silanol, Si-O-H, superficiales, los cuales pueden adsorber agua del aire y desactivarse lentamente. El gel se reactiva calentando a  $200^\circ\text{C}$  para eliminar el agua.

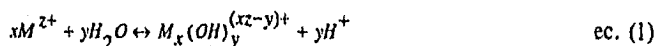
La ruta que habitualmente se utiliza en la elaboración de los distintos tipos de sílica gel o ácido silícico, a escala industrial, es experimentalmente de ensayo y error, teniendo como variables principales a la temperatura, el tiempo de residencia, la concentración y forma de agregado de los reactivos. Así, prueba tras prueba, la técnica se autoalimenta, siempre basándose en las propiedades del producto obtenido en comparación con aquel que se desea obtener. Esta forma de trabajo para la búsqueda de sílicas específicas va generando información útil para la elaboración de otras sílicas diferentes, de este modo se va ampliando el panorama referente a las sílicas artificiales.

## 2. MODELO MATEMÁTICO

### 2.1 EL NÚMERO PROMEDIO DE LIGANDOS, $\bar{n}$ .

Existen varios métodos matemáticos para la determinación de las constantes de equilibrio, los cuales dependen de las técnicas experimentales utilizadas. Lagerström usó el modelo matemático del número promedio de ligandos,  $\bar{n}$ , descrito por Baes y Mesmer<sup>1</sup>; modelo más ampliamente explicado por Hazel<sup>12</sup> y Francis Rossotti<sup>13</sup>; para determinar constantes de equilibrio.

Según Baes, una forma de representar un equilibrio general de hidrólisis es :



y la expresión de su correspondiente cociente de formación

$$Q_y = \frac{[M_x(OH)_y^{(xz-y)+}][H^+]^y}{[M^{z+}]^x} \quad \text{ec. (2)}$$

donde:

$[M^{z+}]$  es la concentración del metal libre en solución, si se partiera de otra especie del metal entonces el equilibrio de hidrólisis se tendría que escribir en función de dicha especie.

$[M_x(OH)_y^{(xz-y)+}]$  es la concentración del producto formado en la hidrólisis.

$[H^+]$  es la concentración de ión hidrógeno en solución.

El número promedio de ligandos,  $\bar{n}$ , es el número de unidades idénticas que están unidas a un núcleo, donde ese núcleo es, generalmente, un catión. Así, el número de ligandos y la concentración total del metal de los diversos productos de hidrólisis están relacionados por la siguiente función:



$$\bar{n} = \frac{\sum y [M_x ((OH)_y)^{(xz-y)^+}]}{\sum x [M_x ((OH)_x)^{(xz-y)^+}]}$$
ec. (3)

donde:

$\sum y (M_x (OH)_y)^{(xz-y)^+}$  es la concentración total de  $OH^-$  enlazado al núcleo metálico.

$\sum x (M_x (OH)_x)^{(xz-y)^+}$  es la concentración total del núcleos metálicos.

## 2.2 EL NÚMERO PROMEDIO DE CARGAS, $\bar{n}$ .

El concepto de número promedio de cargas se basa precisamente en el modelo que describe Baes sobre el número promedio de ligandos. En este trabajo sólo se da la explicación del primero y su uso específico en los sistemas de ácidos silícicos, para los cuales normalmente se acepta que el número promedio de cargas corresponde solamente a cargas negativas. En el presente trabajo, el número promedio de cargas se representa como  $\bar{n}$ .

El número promedio de cargas tiene su fundamento en el principio de electroneutralidad de las soluciones; es decir, para que exista una carga neta igual a cero en cualquier sistema es necesario que el número de cargas positivas sea igual al de las negativas. Además, partiendo de la hipótesis de que en solución acuosa sólo se forman especies de silicio neutras o negativas y de acuerdo a los componentes presentes en el medio de los sistemas de valoración ( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$  y especies formadas de silicio), de este trabajo en particular, el balance de electroneutralidad es:

$$\sum H^+ + \sum Na^+ = \sum Cl^- + \sum OH^- + \sum (q - 2n) [Si_n (OH)_{(6n-q)}^{(q-2n)}]$$
ec. (4)

Y si se define  $\bar{n}$  como el número promedio de cargas negativas por átomo de silicio, la función queda expresada como sigue

$$\bar{n} = \frac{\sum (q-2n) [Si_n(OH)_{(6n-q)}^{(q-2n)}]}{\sum n [Si_n(OH)_{(6n-q)}^{(q-2n)}]} \quad \text{ec. (5)}$$

donde

$\sum (q-2n) [Si_n(OH)_{(6n-q)}^{(q-2n)}]$  es la concentración total de cargas negativas asociadas a los diferentes productos de hidrólisis. (La forma de representar el producto de hidrólisis se justifica en el anexo 2).

y

$\sum n [Si_n(OH)_{(6n-q)}^{(q-2n)}]$  es la concentración total de núcleos de silicio.

Despejando  $\sum (q-2n) [Si_n(OH)_{(6n-q)}^{(q-2n)}]$  de la ecuación (4) y sustituyendo en la ecuación (5),  $\bar{n}$  toma la siguiente forma:

$$\bar{n} = \frac{\sum H^+ + \sum Na^+ - \sum Cl^- - \sum OH^-}{\sum n [Si_n(OH)_{(6n-q)}^{(q-2n)}]} \quad \text{ec. (6)}$$

donde

$\sum H^+ = (V_o + V_{ag}^*)(10^{-pH})$  = al número total de mmol de  $H^+$ .

$\sum OH^- = (V_o + V_{ag}^*)(10^{pH-14.08})$  = al número total de mmol de  $OH^-$ .

$\sum Na^+ = V_o[NaCl] + 2[Na_2O] + V_{ag}^*[NaOH]$  = al número total de mmol de  $Na^+$

$\sum Cl^- = V_o[NaCl] + V_{ag}^*[HCl]$  = al número total de mmol de  $Cl^-$

y

$V_o$  = volumen inicial.

$V_{ag}^*$  = volumen agregado del valorante.

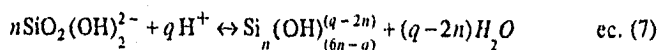
$10^{-14.08} = K_w$  a fuerza iónica 3 M (NaCl), valor promedio de acuerdo a datos reportados por Baes y por Smith y Martell<sup>14</sup>.

\* : el término  $V_{ag}$  se anula de la ecuación donde se multiplica por [HCl], siempre y cuando la valoración parta de medio ácido y el valorante sea el NaOH. Y al contrario, si la valoración es de medio básico a ácido, y por lo tanto el HCl es el reactivo valorante, entonces el término  $V_{ag}$  se elimina en la ecuación donde se multiplica por [NaOH].

Se ve entonces que, con base en la ecuación 6 se pueden hacer las gráficas de  $\bar{n}$  vs pH utilizando datos de pH obtenidos experimentalmente.

Ahora, para expresar a  $\bar{n}$  en función de las constantes de equilibrio se debe representar el equilibrio más general de hidrólisis el cual se escribirá en términos de  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ , debido a que se parte de una solución de silicato de sodio donde ésta es la especie predominante. Cabe mencionar que las especies de silicio no son compuestos hidroxilo, sino ácidos polisilícicos y, por lo tanto, la partícula que se intercambia en sus equilibrios es el protón.

Ha sido conveniente representar el equilibrio general de hidrólisis de la siguiente manera:



ya que describe satisfactoriamente cada uno de los equilibrios de hidrólisis propuestos cuando el reactivo de partida es el  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$ , lo cual se demuestra en el anexo 2.

El cociente de formación correspondiente es

$$Q_{nq} = \frac{[\text{Si}_n(\text{OH})_{(6n-q)}^{(q-2n)}]}{[\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}]^n [\text{H}^+]^q} \quad \text{ec. (8)}$$

Si se despeja  $[\text{Si}_n(\text{OH})_{(6n-q)}^{(q-2n)}]$  de la ecuación 8 y se sustituye en la ecuación (5) se obtiene

$$\bar{n} = \frac{\sum (q-2n) Q_{nq} [\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}]^n [\text{H}^+]^q}{\sum n Q_{nq} [\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}]^n [\text{H}^+]^q} \quad \text{ec. (9)}$$

De esta última expresión de  $\bar{n}$  es fácil observar que si solo existieran especies mononucleares, es decir si  $n = 1$ , se tiene que

$$\bar{n} = \frac{\sum (q-2) Q_{1q} [H^+]^q}{\sum Q_{1q} [H^+]^q} \quad \text{ec(10)}$$

y entonces el valor de  $\bar{n}$  no depende de la concentración de silicio, pero sí es función del pH. También es evidente que las especies mononucleares van a predominar a los valores más bajos de concentración del catión y de  $\bar{n}$ . En tales casos, las curvas  $\bar{n}$  vs pH van a converger en una misma región para varios valores bajos de concentración de metal o catión, a esta región de convergencia se le conoce como muro mononuclear.

Si  $n \geq 1$  entonces, según la ecuación (9),  $\bar{n}$  depende tanto de la concentración total de silicio como del pH, lo cual indica de manera concluyente la existencia de especies polinucleares. Esto se verifica experimentalmente al aumentar la concentración de silicio así como la de  $H^+$ , ya que las curvas  $\bar{n}$  vs pH muestran divergencia a valores altos de concentración de silicio y de  $\bar{n}$  con respecto a la curva del muro mononuclear.

El procedimiento de la elaboración de las gráficas  $\bar{n}$  vs pH a partir de valores de constantes de equilibrio, para los sistemas de silicio en agua, se muestran en el anexo 3.

Este modelo es de gran utilidad para comparar las gráficas de  $\bar{n}$  vs pH elaboradas a partir de las condiciones estudiadas y los datos obtenidos experimentalmente. Al comparar las curvas calculadas a partir de las constantes de equilibrio de un modelo supuesto, contra las gráficas obtenidas de datos experimentales, puede considerarse como el mejor modelo aquél que ajusta mejor el comportamiento experimental. También podría utilizarse un programa que ajustara por mínimos cuadrados los valores de  $\bar{n}$  obtenidos experimentalmente con los calculados a través de un modelo (como lo hace el programa Letagrop-Z -ver Baes<sup>1</sup>- con el número promedio de ligandos). Sin embargo, esto sería complicado porque habría que modificar el programa fuente de Letagrop-Z para trabajar con los valores de  $\bar{n}$ , número promedio de cargas. Es por ello que en el presente trabajo se utiliza el programa SUPERQUAD, proporcionado por el Dr. Alberto Vacca, ya que en éste es posible refinar constantes termodinámicas a partir de los datos de pH obtenidos experimentalmente.

### 3. BREVE RESUMEN DEL PROGRAMA COMPUTACIONAL UTILIZADO:

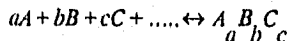
#### SUPERQUAD

Aproximadamente, desde la década de los cuarentas diversos grupos de investigadores se han preocupado por crear una serie de programas computacionales útiles para la determinación de constantes de equilibrio en sistemas multicomponentes y multirreaccionantes, esto surgió a raíz de los múltiples problemas que se presentaban al trabajar con cálculos de equilibrios con estequiometrías complejas, lo cual a veces los llevaba a despreciar o ignorar equilibrios importantes, resultando como consecuencia, una representación inadecuada de los sistemas químicos que se estudiaban en el pasado.

A. Vacca, A. Sabatini y P. Gans<sup>7,15,16</sup> son los creadores de una familia de programas de cómputo desarrollados especialmente para la determinación de constantes de equilibrio, pertenecen a esta serie los programas MINQUAD, MIQUV y SUPERQUAD. Cabe mencionar que estos programas son altamente eficientes y ya han sido utilizados en México, por algunos grupos de investigadores, con resultados muy favorables.

SUPERQUAD fue creado en 1985, está escrito en lenguaje FORTRAN y refina, un juego de constantes globales de formación, utilizando el algoritmo de Marquardt<sup>15,16</sup>.

Los equilibrios de formación globales y sus respectivas constantes están definidas en los siguientes términos:



$$\beta = \frac{[A_a B_b C_c \dots]}{[A]^a [B]^b [C]^c \dots}$$

donde

A, B, C, ..... (Especies químicas)

a, b, c, ..... (Coeficientes estequiométricos)

A<sub>a</sub>B<sub>b</sub>C<sub>c</sub>..... (Complejo formado)

y

a = 0, 1, 2, 3, 4, 5, .....  
b = 0, 1, 2, 3, 4, 5, .....  
c = 0, 1, 2, 3, 4, 5, ..... etc.

Por cada punto experimental de la curva de titulación se puede plantear un sistema de ecuaciones de balance de masa

$$C_A = [A] + \sum_{abc..} \alpha \beta [A]^a [B]^b [C]^c \dots\dots$$

$$C_B = [B] + \sum_{abc..} \alpha \beta [A]^a [B]^b [C]^c \dots\dots$$

$$C_C = [C] + \sum_{abc..} \alpha \beta [A]^a [B]^b [C]^c \dots\dots$$

etcétera

$C_A, C_B, C_C, \dots\dots$  es la concentración analítica de los componentes químicos.

Para resolver dicho sistema de ecuaciones se requiere, además de las estimaciones del conjunto de constantes de formación, conocer las concentraciones analíticas totales de los componentes.

Para hacer que el programa funcione es necesario alimentar cierta información, la cual es alimentada desde un archivo de entrada, los datos fundamentales que deben alimentarse se enlistan a continuación:

- 1.- Constantes globales de formación, provenientes de una propuesta razonable del modelo químico, para el sistema en estudio, esto puede lograrse con ayuda de datos reportados anteriormente en la literatura y con ayuda de algunos métodos instrumentales de análisis.
- 2.- Coeficientes estequiométricos asociados a las constantes de formación propuestas.
- 3.- Valor del pK<sub>w</sub> a la fuerza iónica y temperatura impuestas (si es necesario).
- 4.- Concentración de los reactivos presentes en el sistema de valoración.
- 5.- Potencial estándar o potencial a pH cero.
- 6.- Volumen inicial.
- 7.- Curvas de valoración pH-métricas o potenciométricas.
- 8.- Sólo la incertidumbre instrumental en las medidas de potencial ( $\sigma^e$ ) y el volumen agregado ( $\sigma_v$ ) son tomadas en cuenta como la fuente de error.

La estrategia del programa, finalmente, es el de refinar los valores de las constantes de equilibrio originalmente alimentadas, de manera que se minimice la suma del cuadrado de los residuos, U, entre el potencial observado o el experimental y el calculado o teórico, para cada punto de las curvas de valoración alimentadas. Así, entre todos los posibles modelos que sean alimentados al programa SUPERQUAD, el modelo aceptado

será aquel que resulte con la U más pequeña y cuyo refinamiento sea exitoso con constantes positivas.

La suma de los residuos al cuadrado en SUPERQUAD se calcula como:

$$U = \sum_i W_i (E_i^{obs} - E_i^{calc})^2$$

donde

$E_i^{obs}$  Es el potencial observado o experimental

$E_i^{calc}$  Es el potencial calculado a partir de los datos alimentados al programa

$W_i$  Es el factor de ponderación

El potencial calculado o teórico se obtiene a partir de la ecuación del balance de masa y de la expresión de la ley de Nernst asociada al sistema de trabajo, donde se involucran las constantes globales de formación.

El factor de ponderación se calcula a partir de la siguiente formula

$$W_i = \frac{1}{\sigma_i^2}$$

donde

$\sigma_i^2$  varianza estimada asociada con la observación.

Básicamente son tres los parámetros estadísticos que ayudan en la elección del mejor modelo, U,  $\sigma$  y  $\chi^2$ , ya que los resultados del refinamiento dependen de la cantidad de información alimentada en el programa, y ésta afecta a dichos parámetros estadísticos (el estudio de estos parámetros y del manejo del programa se muestra en detalle en el trabajo de Tesis de Carlos Galán<sup>6</sup>). Las definiciones de  $\sigma$  y  $\chi^2$  son las siguientes

$\sigma$  SIGMA es la raíz cuadrada de la suma del cuadrado de los residuos ponderada entre el número de puntos de valoración.

$$\sigma = [\sum W_i (E^{obs} - E^{calc})^2]^{1/2} / (n-m)$$

$\chi^2$  ji cuadrada este parámetro estadístico es difícil de interpretar; sin embargo su valor también depende de los datos alimentados en el programa y está relacionado con la aleatoriedad de los valores experimentales.



## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

### 4.1 MATERIAL.

- 1.- pH-metro con precisión de tres decimales, (Modelo LPH430 pH-meter Radiometer-Tacussel).
- 2.- Electrodo combinado con sensor de temperatura integrado.
- 3.- Material de vidrio (Celdas enchaquetadas, vasos de precipitados de 100 mL, pipetas volúmetricas y graduadas de 1, 2, 5, 10 y 20 mL).
- 4.- Recipientes de plástico para guardar las soluciones preparadas.
- 5.- Tanque de nitrógeno hiperpuro (LINDE).
- 6.- Micropipetas de 100 y 500 microlitros (EPPENDORF).
- 7.- Bureta Digital, con precisión de dos decimales (BRAND).
- 8.- Baño termostataado con precisión de  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  (POLYSTAT).

### 4.2 REACTIVOS.

- 1.- Silicato de sodio de grado industrial (9.4% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  y 28.3% en peso de  $\text{SiO}_2$ ).
- 2.- Ácido clorhídrico grado analítico. (HCl, PM. 36.460 g/mol, Pureza: 37%, densidad: 1L/1.19Kg, Baker).
- 3.- Cloruro de sodio grado analítico (NaCl, PM: 58.44g/mol, Pureza: 99.5%, Merck).
- 4.- Hidróxido de sodio grado analítico (NaOH, PM: 40g/mol, Pureza: 99%, Merck).
- 5.- Agua desionizada y descarbonatada por ebullición.
- 6.- Buffer comercial de pH =  $4.000 \pm 0.002$ .
- 8.- Fialato ácido de potásio 0.1 y 0.05 M como reactivo valorante.

### 4.3 CONDICIONES DE TRABAJO

- 1.- Mantener la temperatura del sistema a  $25 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ .
- 2.- Burbujear  $\text{N}_2$  al agua desionizada con la que se preparan todas las soluciones con el fin de desalojar el  $\text{CO}_2$  que pudiera formar ácido carbónico en solución y afectar el pH de las mismas.
- 3.- Calibrar el potenciómetro en cada cambio de valoración con buffer comercial de pH = 4.000.

- 4.- Realizar pruebas de control (valoraciones de HCl con NaOH) a fin de registrar un posible deterioro del electrodo.
- 5.- Mantener la misma fuerza iónica en todas las valoraciones ( $\mu = 3M$  con NaCl, se eligió esta fuerza iónica por ser un valor estándar).
- 6.- Las adiciones de valorante se intensifican cerca del punto de equivalencia para tener mas puntos que sean tratados en el refinamiento de constantes.
- 7.- Mantener la corriente de  $N_2$  sobre la solución a valorar.

#### 4.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

- 1.- Cabe recordar que el reactivo de silicato de sodio utilizado tiene un envejecimiento inicial de aproximadamente año y medio. Siendo así, se preparó una solución madre de silicato de sodio 0.06 M directamente del reactivo industrial, para cada día de experimentación, es decir la solución debe de ser reciente o tener menos de 24 horas de preparación. El rango de concentraciones de silicio que se cubrió es de  $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \times 10^{-1}M$ .
- 2.- Se prepara el electrolito soporte de cloruro de sodio a una concentración igual a 4.500 M, más concentrado que en el sistema de valoración, ya que en dicho sistema la fuerza iónica debe de imponerse a 3.000 M.
- 3.- Para imponer el medio ácido se prepara una solución 2 M de ácido clorhídrico y se adiciona en cantidades variables a los distintos sistemas de tal modo que se gasten aproximadamente 10 mL de valorante al punto de equivalencia. Para imponer el pH básico en la solución, cuando se valora de medio básico a ácido, no se agrega sosa sino que se deja que el sistema de silicio alcance por sí solo un valor de pH básico que sea lo más estable posible.
- 4.- Preparar hidróxido de sodio como valorante, titulado previamente con Ftalato ácido de potasio, la concentración del NaOH depende del sistema que se valore, ya que el ácido se encuentra en cantidades variables.
- 5.- Preparar y titular HCl para usarlo como reactivo valorante en las valoraciones que van de medio básico a ácido.
- 6.- Se ajusta la temperatura a 25.0 °C con un recirculador termostataado adaptado al equipo.
- 7.- Se calibra el potenciómetro con la buffer de pH = 4.000 a una temperatura de 25.0°C.
- 8.- Se ajusta el volumen inicial siempre a 60.0 mL, por lo que se agrega un volumen constante de NaCl 4.500 M de 40.0 mL y el resto de volumen se ajusta con las soluciones de  $Na_2SiO_3$ , HCl y  $H_2O$ , según la valoración que se va a llevar a cabo, las cantidades de estos reactivos depende de la concentración que se quiera obtener de silicato de sodio.
- 9.- Cada valoración se repite tres veces.

Las tablas 4 y 5 muestran el orden en que se llevaron a cabo las valoraciones, así como las concentraciones reales que se manejaron.

Tabla 4. Relación de valoraciones realizadas partiendo de medio ácido a básico a fuerza iónica impuesta con NaCl 3M

Número de sistema	$[Si_2O_7(OH)_2]^-$ concentración total en el sistema	$[HCl]$ concentración total en el sistema	$[NaOH]$ concentración determinada del valorante
1	1.02 E-01 M	3.49 E-01 M	1.92 E-00 M
2	7.32 E-02 M	2.62 E-01 M	1.45 E-00 M
3	6.02 E-02 M	2.10 E-01 M	1.13 E-00 M
4	3.87 E-02 M	1.40 E-01 M	7.69 E-01 M
5	1.84 E-02 M	6.99 E-02 M	3.85 E-01 M
6	8.00 E-03 M	3.36 E-02 M	1.94 E-01 M
7	7.14 E-03 M	2.69 E-02 M	1.54 E-01 M
8	5.55 E-03 M	2.02 E-02 M	1.13 E-01 M
9	3.03 E-03 M	1.01 E-02 M	5.56 E-02 M
10	1.51 E-03 M	3.36 E-03 M	1.70 E-02 M

Tabla 5. Relación de valoraciones realizadas partiendo de medio básico a ácido a fuerza iónica impuesta con NaCl 3M.

Número de sistema	$[Si_2O_7(OH)_2]^-$ concentración total en el sistema	$[HCl]$ concentración determinada del valorante
1	3.32 E-03 M	1.11 E-02 M
2	3.01 E-03 M	1.70 E-03 M
3	3.07 E-03 M	1.70 E-03 M
4	3.04 E-03 M	1.70 E-03 M
5	1.13 E-03 M	3.90 E-03 M
6	1.15 E-03 M	3.90 E-03 M
7	5.13 E-04 M	1.70 E-03 M
8	5.17 E-04 M	1.70 E-03 M

Es importante resaltar algunos aspectos en cuanto a la experimentación del presente trabajo, ya que existen diferencias interesantes con respecto a los trabajos citados que podrían ayudar en el análisis de los resultados obtenidos:

- 1.- Primero, el reactivo de partida fue el silicato de sodio (que también fue el reactivo utilizado por Galán y Decelis) y no el ácido silícico. Este último fue usado en los trabajos de Lagerström (1959) y de Ingri (1967).

Las tablas 4 y 5 muestran el orden en que se llevaron a cabo las valoraciones, así como las concentraciones reales que se manejaron.

Tabla 4. Relación de valoraciones realizadas partiendo de medio ácido a básico a fuerza iónica impuesta con NaCl 3M

Número de sistema	$[Si_2O_7(OH)_2]^-$ concentración total en el sistema	$[HCl]$ concentración total en el sistema	$[NaOH]$ concentración determinada del valorante
1	1.02 E-01 M	3.49 E-01 M	1.92 E-00 M
2	7.32 E-02 M	2.62 E-01 M	1.45 E-00 M
3	6.02 E-02 M	2.10 E-01 M	1.13 E-00 M
4	3.87 E-02 M	1.40 E-01 M	7.69 E-01 M
5	1.84 E-02 M	6.99 E-02 M	3.85 E-01 M
6	8.00 E-03 M	3.36 E-02 M	1.94 E-01 M
7	7.14 E-03 M	2.69 E-02 M	1.54 E-01 M
8	5.55 E-03 M	2.02 E-02 M	1.13 E-01 M
9	3.03 E-03 M	1.01 E-02 M	5.56 E-02 M
10	1.51 E-03 M	3.36 E-03 M	1.70 E-02 M

Tabla 5. Relación de valoraciones realizadas partiendo de medio básico a ácido a fuerza iónica impuesta con NaCl 3M.

Número de sistema	$[Si_2O_7(OH)_2]^-$ concentración total en el sistema	$[HCl]$ concentración determinada del valorante
1	3.32 E-03 M	1.11 E-02 M
2	3.01 E-03 M	1.70 E-03 M
3	3.07 E-03 M	1.70 E-03 M
4	3.04 E-03 M	1.70 E-03 M
5	1.13 E-03 M	3.90 E-03 M
6	1.15 E-03 M	3.90 E-03 M
7	5.13 E-04 M	1.70 E-03 M
8	5.17 E-04 M	1.70 E-03 M

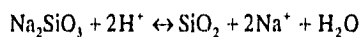
Es importante resaltar algunos aspectos en cuanto a la experimentación del presente trabajo, ya que existen diferencias interesantes con respecto a los trabajos citados que podrían ayudar en el análisis de los resultados obtenidos:

1.- Primero, el reactivo de partida fue el silicato de sodio (que también fue el reactivo utilizado por Galán y Decelis) y no el ácido silícico. Este último fue usado en los trabajos de Lagerström (1959) y de Ingri (1967).

2.- El reactivo industrial de silicato de sodio no es de obtención reciente, sino que es un reactivo envejecido, a diferencia del utilizado por Galán y Decelis, que utilizaron silicato de sodio industrial de producción reciente.

3.- Las curvas potenciométricas son obtenidas partiendo de medios ácidos a básicos y viceversa, con el fin de demostrar si existe el fenómeno de histéresis en las valoraciones ácido-base de soluciones de silicato de sodio.

4.- La forma más simple de representar la reacción que da origen a la sílica<sup>2</sup> es



## 5. RESULTADOS.

La metodología experimental seguida consta de un primer bloque de valoraciones de los sistemas de silicato de sodio partiendo de medio ácido a básico. Los resultados de este primer bloque de valoraciones se resumen en la figura (8), en esta gráfica se representa el comportamiento experimental del número promedio de cargas negativas,  $\bar{n}$ , en dicha gráfica se observan valores de  $\bar{n}$  muy altos en la zona de pH ácido, lo cual implica que las especies de silicato se encuentran cargadas negativamente en esta zona, este hecho no concuerda con el modelo matemático planteado para el cálculo del  $\bar{n}$  del silicato de sodio en medio acuoso. Por otro lado, la presencia de valores relativamente altos de  $\bar{n}$  en la zona básica es lógico y concordante con el modelo planteado.

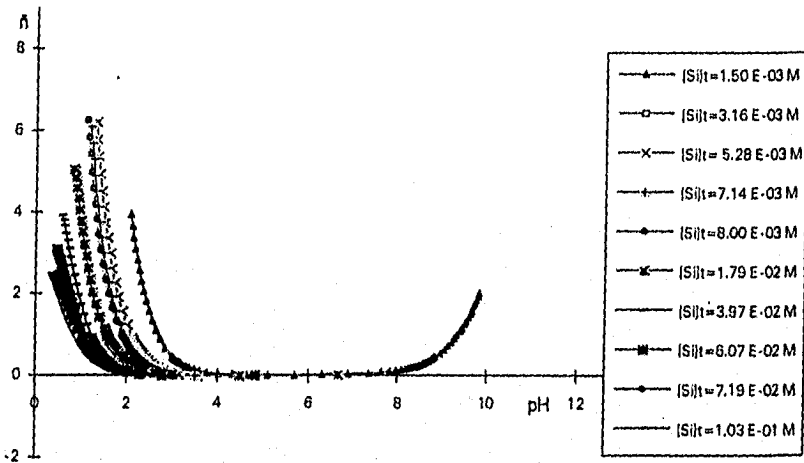


Figura 8. Curvas promedio de  $\bar{n}$  vs pH de los resultados obtenidos en las valoraciones de silicato de sodio, partiendo de medio ácido a medio básico, a fuerza iónica 3M (NaCl), 25°C.

De las concentraciones que se trabajaron, casi todas presentaron precipitado excepto las dos más diluidas, por lo cual se decidió bajar las concentraciones de trabajo para el siguiente bloque de experimentos, y así, tener sólo una fase homogénea. (Ver curvas de valoración en el anexo 4).

El segundo bloque de experimentos corresponde a las valoraciones que se llevan a cabo desde medio básico hacia medio ácido (Ver figura 9). En esta gráfica también se observan valores de  $\bar{n}$  en la zona ácida aunque son más bajos que en la figura anterior. Estos hechos experimentales se analizan en el siguiente capítulo.

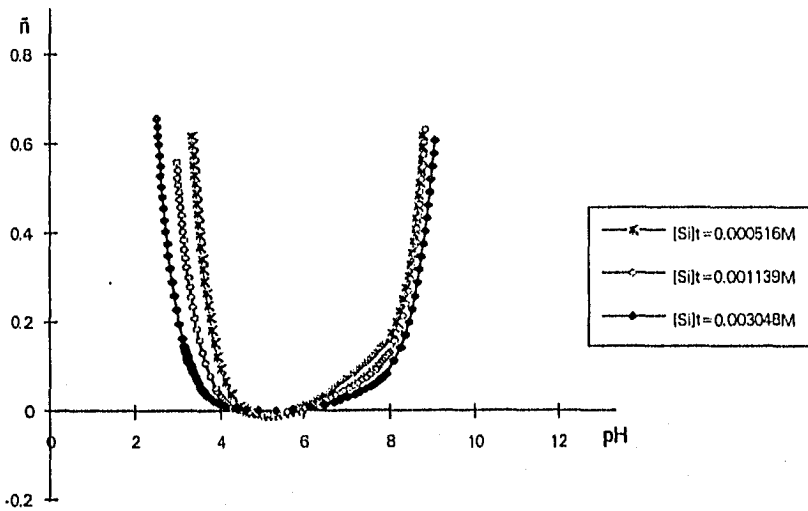


Figura 9. Curvas promedio de  $\bar{n}$  vs pH de las valoraciones de silicato de sodio, partiendo de medio básico a medio ácido, a fuerza iónica 3M (NaCl), 25°C.

Todos los datos de pH obtenidos de las valoraciones de silicato de sodio fueron alimentados a SUPERQUAD, y así, en base a los valores de los parámetros estadísticos  $U$ ,  $\sigma$  y  $\chi^2$  ( parámetros citados en el capítulo 3), obtenidos durante cada refinamiento, se fueron desechando posibles modelos del sistema. Finalmente se refinó el modelo que se expone en la tabla 6, cuyos parámetros estadísticos presentan los mejores valores obtenidos.

De acuerdo al modelo obtenido en este trabajo se construyó el correspondiente diagrama de zonas de predominio (figura 10) para las especies polinucleares de silicio (Ver elaboración de DZP en el anexo 2). En este diagrama, a diferencia de los DZP para los demás modelos presentados, se observa que la formación de las especies polinucleares comienza a concentraciones muy bajas de silicio y además pueden predominar en toda la escala de pH. También se ve que los dímeros de silicio no están presentes en ninguna zona del diagrama.

Tabla 6. Modelo de hidrólisis del silicio obtenido en este trabajo, a 25°C y fuerza iónica 3M (NaCl).

EQUILIBRIO	Logβ <sub>ij</sub>	i	j
$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{SiO}(\text{OH})_3^-$	12.81	1	1
$\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Si}(\text{OH})_4$	22.20	1	2
$2\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^- + \text{H}_2\text{O}$	35.85	2	3
$2\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6 + \text{H}_2\text{O}$	45.21	2	4
$4\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + 4\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Si}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$	61.62 (0.05)	4	4
$4\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + 7\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Si}_4\text{O}_5(\text{OH})_7^- + 4\text{H}_2\text{O}$	88.11 (0.02)	4	7
$4\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_8 + 4\text{H}_2\text{O}$	93.12	4	8

RESULTADOS DEL REFINAMIENTO

U = 131  
 σ = 1.00  
 γ<sup>2</sup> = 18.96

Nota: Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar sobre los logβ, así las constantes que se refinaron en SUPERQUAD son las que presentan sus correspondientes desviaciones y las demás valores de logβ se mantuvieron constantes a lo largo del refinamiento.

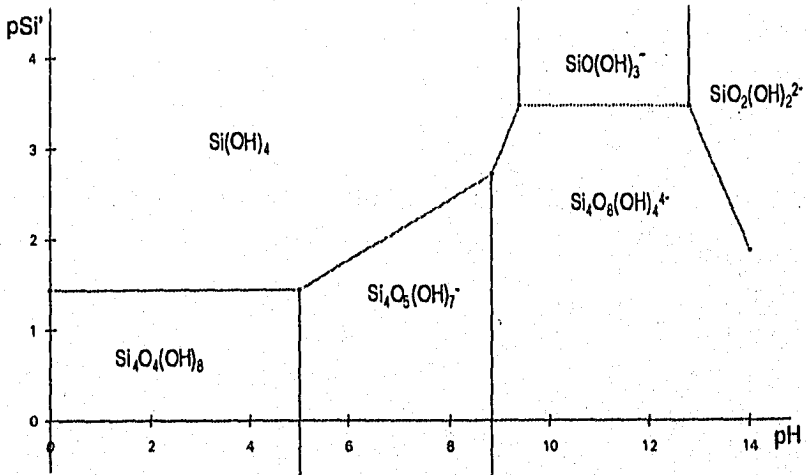


Figura 10. DZP para especies polinucleares de silicio según los datos obtenidos en este trabajo.



Las curvas de  $\bar{n}$  vs pH determinadas para diferentes concentraciones de silicio total para el modelo obtenido en este trabajo son las siguientes:

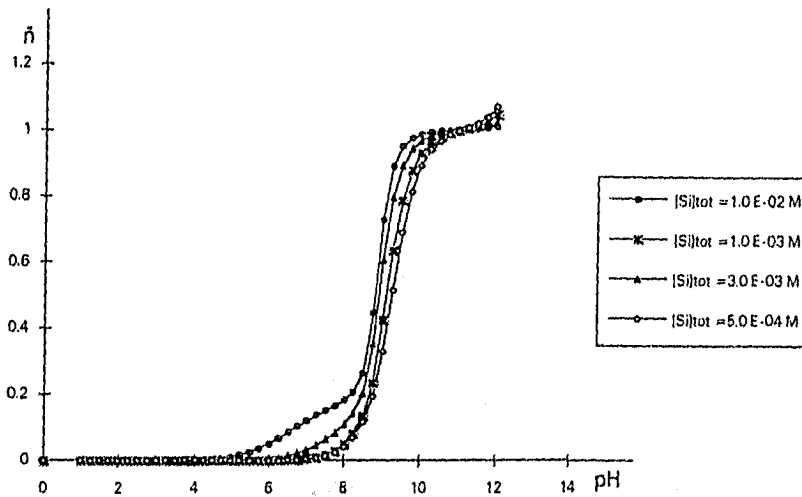


Figura 11. Familia de curvas  $\bar{n}$  (número promedio de cargas negativas) vs pH obtenidas a partir de los valores de constantes reportadas en este trabajo (Tabla 6).

En la figura 11 se puede ver un desfase de las curvas de  $\bar{n}$  vs pH, lo que indica la presencia de especies polinucleares de silicio, según la explicación del modelo matemático presentado en la sección 2.2, también se observa que no existen especies cargadas negativamente en la zona ácida y sí en la parte básica, tal como se esperaba de acuerdo al modelo utilizado.

En la tabla 7 se resumen los modelos de hidrólisis del silicato de sodio de los diferentes investigadores citados, y las gráficas calculadas de  $\bar{n}$  vs pH correspondientes a dichos modelos se presentan en las figuras 12, 13, 14 y 15, respectivamente.

Las gráficas 12 y 13 correspondientes a los modelos de Galán y de Decelis presentan gran semejanza tal como sus respectivos DZP (figuras 2 y 3), con ambos modelos se alcanzan valores máximos de  $\bar{n}$  alrededor de 1.6 lo que hace evidente la presencia de especies cargadas más negativamente en la zona de pH básico, la evidencia de la presencia de los polinucleares se observa en el desfase de dichas curvas aunque en menor grado que en las curvas presentadas para este trabajo (figura 11).

Tabla 7. Resumen de resultados obtenidos por los diferentes modelos presentados en este trabajo

Log $\beta_{nq}$	Decelis (a) (Fig.13)	Decelis MINIQUAD (b) (Fig.14)	Galán SUPERQUAD (Fig.12)	Baes y Mesmer (Fig.15)	Este trabajo SUPERQUAD (Fig.11)
Log $\beta_{11}$	11.8	11.8	11.93 (0.014)	12.81	12.81
Log $\beta_{12}$	21.6	21.4	21.53 (0.012)	22.20	22.20
Log $\beta_{23}$	35.8	36.51 (0.06)	35.85 (0.052)	-	35.85
Log $\beta_{24}$	45.7	47.00 (0.05)	45.21 (0.062)	-	45.21
Log $\beta_{44}$	-	-	-	53.31 (?)	61.62 (0.052)
Log $\beta_{46}$	-	-	-	76.00 (0.10)	-
Log $\beta_{47}$	84.2	84.93 (0.05)	83.48	-	88.11 (0.017)
Log $\beta_{48}$	93.9	93.00	93.12	-	93.12
pKw	14.0	13.6	13.6	-	14.08
U	-	2.23E-04	2.83E+03	-	131
$\sigma$	-	6.74E-03	24.56	-	1.00
$\chi^2$	-	90.15	25.18	-	18.96

Nota: Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar sobre los log $\beta$ , así las constantes refinadas son las que presentan sus correspondientes desviaciones y los demás valores de log $\beta$  se mantuvieron constantes a lo largo de cada refinamiento.

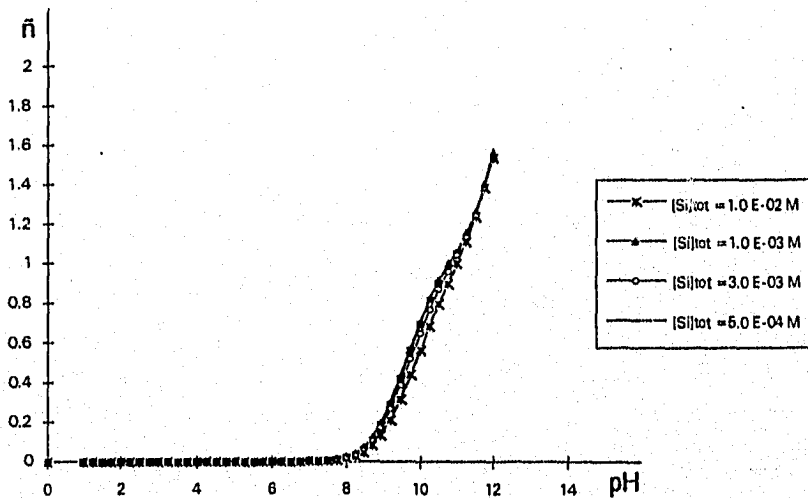


Figura 12. Gráfica  $\bar{n}$  vs pH obtenida a partir de los datos de Carlos Galán (Tabla 7).

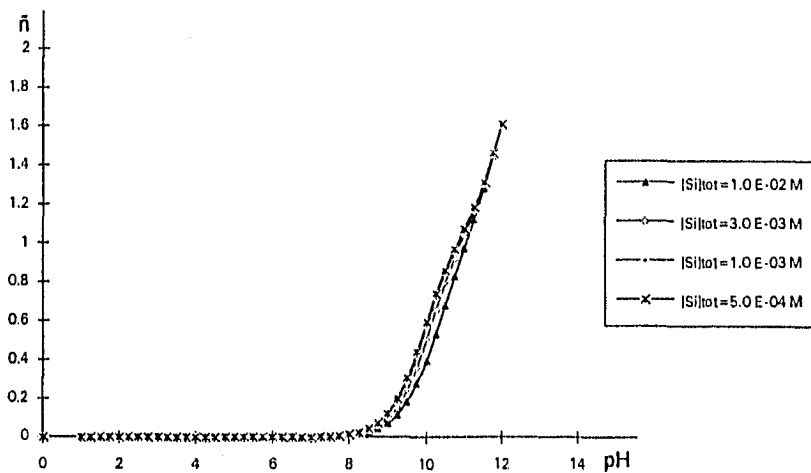


Figura 13. Gráficas  $\bar{n}$  vs pH para el modelo de Gabriel Decells (a, columna 2, tabla 7).

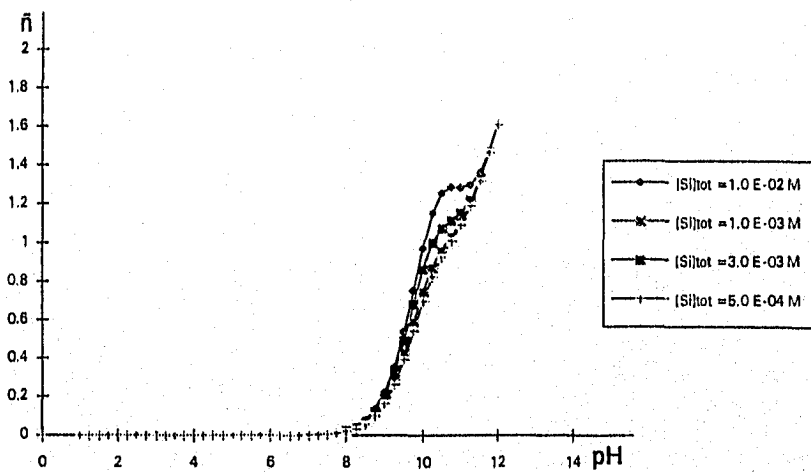


Figura 14. Gráficas  $\bar{n}$  vs pH según el modelo de Gabriel Decells refinado en MINQUAD (b, columna 3, tabla 7).

La figura 14 representa al modelo de Decelis refinado en MINIQVAD, en este se observa una deformación y un desfasamiento de las curvas, además de que se alcanzan valores altos de  $\bar{n}$ , esto quiere decir que a valores de pH básicos pueden existir especies polinucleares de silicio cargadas negativamente y cuya carga es alta, al igual que en las figuras 12 y 13.

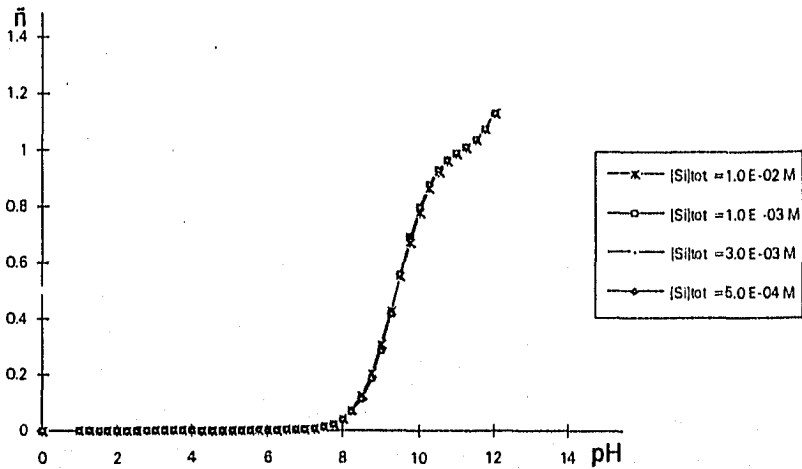


Figura 15. Gráfica de  $\bar{n}$  vs pH de acuerdo al modelo reportado por Baes y Mesmer.

La figura 15 que corresponde al modelo de Baes no presenta valores parecidos de  $\bar{n}$  como en los modelos de Galán y de Decelis, sin embargo el valor máximo de  $\bar{n}$  está alrededor de 1.2, tal como el gráfico de  $\bar{n}$  vs pH presentado para el modelo de este trabajo. En esta figura también se ve que a las concentraciones consideradas no hay desfasamiento de las curvas lo que indica que no hay formación de polinucleares a estas condiciones.

## 6. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Los parámetros de comparación más importantes entre los resultados experimentales obtenidos y los bibliográficos son las gráficas de  $\bar{n}$  vs pH y los diagramas de zonas de predominio (DZP), estos modelos matemáticos son auxiliares para evidenciar a primera vista las diferencias o similitudes entre los diversos modelos de constantes de equilibrio que se proponen.

Las figuras 8 y 9 son gráficas de  $\bar{n}$  vs pH construidas a partir de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, ambas muestran gran similitud en sus formas, no obstante, la primera gráfica, correspondiente a las valoraciones de silicato de sodio desde medio ácido a básico, alcanza valores más altos de  $\bar{n}$  especialmente en la parte ácida de la escala.

Analizando las figuras 8, 9 y 12 es posible observar la gran diferencia entre los resultados experimentales y calculados. El modelo matemático que se utilizó en la construcción de las gráficas  $\bar{n}$  vs pH, sugiere de manera lógica la inexistencia de carga negativa en la zona ácida de las curvas calculadas (figura 8), por otro lado, las gráficas experimentales muestran la presencia de carga negativa en esta misma zona. No se ha encontrado la manera más adecuada de justificar la existencia de carga negativa en la zona ácida, ya que no se cuenta con evidencias experimentales, lo cual es una meta que rebasa a los objetivos planteados para este trabajo, sin embargo, se tienen dos posibles hipótesis para tratar de justificar este aspecto observado en las gráficas :

- Que a las concentraciones de trabajo, exista un polinuclear capaz de capturar de alguna forma una gran cantidad de iones  $\text{Cl}^-$  existentes en el medio, cabe recordar que la fuerza iónica se impuso a 3M con NaCl.

- O bien, que exista un gran error en la medición del pH a valores ácidos, (ver Baes<sup>1</sup>).

No obstante, estas justificaciones no dejan de ser meras hipótesis sobre el comportamiento del silicio en las zonas ácidas, y tal vez, se podría poner en clara evidencia la existencia de estos polinucleares captadores de iones  $\text{Cl}^-$  mediante una técnica de dispersión de luz.

Cabe mencionar, que Carlos Galán ya había detectado este comportamiento de las curvas experimentales, es decir la existencia de un número de cargas promedio negativo en las zonas ácidas de las gráficas de  $\bar{n}$  vs pH; sin embargo, no reportó este comportamiento debido a que los objetivos planteados en su tesis de Maestría eran otros, por lo que se considera que la primera hipótesis es más probable.

Otro punto que apoya a la primera hipótesis son las gráficas de Z vs pH para sistemas de ácido silícico reportadas por Lagerström e Ingri, (figuras 16 y 17). Donde la letra Z

representa el número promedio de iones  $\text{OH}^-$  por molécula de ácido ortosilícico, lo cual es análogo al número promedio de cargas negativas por átomo de silicio. Las gráficas reportadas por Lagerström e Ingri se obtuvieron a partir de valoraciones de ácido silícico e imponiendo la fuerza iónica con  $\text{NaClO}_4$ . Fijando la atención en la zona ácida de estas curvas es posible observar que  $Z$  tiene valores bajos, lo cual implica que hay deficiencia de  $\text{OH}^-$  o que las especies que predominan en esta zona son especies protonadas o cargadas positivamente. Analizando de manera cualitativa estas gráficas y las obtenidas en el presente trabajo (gráficas  $\bar{n}$  vs pH), la diferencia en sus comportamientos se podría explicar mediante el electrolito utilizado para imponer la fuerza iónica, y dado que Lagerström utilizó  $\text{NaClO}_4$ , se podría pensar en el bajo poder complejante de los iones  $\text{ClO}_4^-$ , su tamaño u otro factor sea lo que ocasiona el comportamiento de las curvas de  $Z$  vs pH en la zona ácida, a diferencia del gran poder complejante de los iones  $\text{Cl}^-$ .

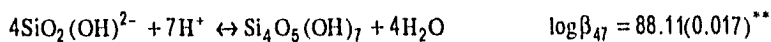
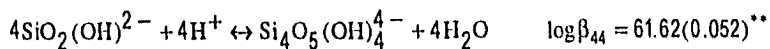
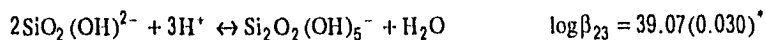
Centrando la atención en la parte básica (debido a que ahí se obtiene el mejor refinamiento) de las gráficas  $\bar{n}$  vs pH, reportadas en el capítulo 5, se detecta que los modelos propuestos por Galán y Decelis presentan un  $\bar{n}$  (número promedio de cargas) más grande en comparación con las gráficas obtenidas para los modelos de por Baes y de este trabajo, lo cual resulta contrario a lo esperado debido a las especies cargadas de cada modelo, es decir los valores de  $\bar{n}$  deberían resultar más grandes para los modelos que contienen al tetrámero 4:4, por la carga -4 que éste proporciona. La explicación de esto es que a las concentraciones de silicio propuestas las especies más cargadas de silicio no se han formado, y que por lo tanto, se formarán a concentraciones más grandes de silicio (ver los DZP de las figuras).

Los DZP construidos para los polinucleares de silicio también revelan, al igual que las curvas  $\bar{n}$  vs pH, la poca similitud entre las especies encontradas y sus valores de constantes de equilibrio correspondientes.

Los datos obtenidos de las valoraciones de silicio partiendo de medio ácido a básico fueron alimentadas al programa SUPERQUAD con el propósito de refinar constantes de equilibrio; sin embargo, el programa no arrojó resultados favorables ya que en todos los casos abandonó el refinamiento o refinó constantes con desviaciones estándar excesivas y con parámetros estadísticos ( $\sigma$ ,  $\chi^2$  y U) demasiado grandes. Entonces se decidió alimentar sólo una parte de los datos, primero los de la parte ácida y después los de la parte básica, pero también resultó infructuoso.

Por otro lado, se alimentaron a SUPERQUAD los datos experimentales de las valoraciones de silicio que iban de medio básico a medio ácido. Al igual que en el caso anterior primero se introdujeron los datos de las valoraciones completas, pero los parámetros estadísticos fueron muy altos, posteriormente se alimentaron sólo los de la zona ácida resultando un conjunto de valores no refinable. Finalmente se alimentaron los datos comprendidos en la zona básica, y después de un gran número de iteraciones se

encontraron los valores de constantes y parámetros estadísticos más favorables para el refinamiento, los resultados obtenidos fueron estadísticamente bastante buenos, ya que los parámetros estadísticos refinaron a valores relativamente pequeños, lo cual era lo más deseable. La tabla 6 de los resultados contiene los valores del mejor refinamiento. Durante el tratamiento realizado a los datos obtenidos se pudieron refinar tres constantes globales de formación correspondientes a los siguientes equilibrios, y cuyos refinamientos fueron muy buenos



\*Los resultados del refinamiento del dímero 2:3 se obtuvieron del sistema de valoración más diluido [Si]total = 5 E-04 M (siendo el único sistema en el que se logró determinar un valor para este dímero) y los parámetros estadísticos son los siguientes:

$$U = 5.3401 \text{ E}+01$$

$$\sigma = 6.23 \text{ E}-01$$

$$\chi^2 = 17.48$$

Los valores de las constantes determinadas en este refinamiento fueron:

$$\log\beta_{23} = 39.07 (0.030)$$

$$\log\beta_{44} = 65.15 (0.037)$$

$$\log\beta_{47} = 90.79 (0.021)$$

\*\*Valores reportados en la tabla 6.

No obstante los valores de los parámetros estadísticos obtenidos en este refinamiento fue imposible incorporar el valor de la constante del dímero en el caso de los sistemas más concentrados, ya que esto provocaba un aumento en los valores de los parámetros estadísticos. Este valor de constante del dímero se alimentó como un valor invariable y se refinaron, entonces, las otras dos constantes, correspondientes a los tetrámeros 4:4 y 4:7, pero como este intento resultó vano entonces se introdujo el valor de  $\log\beta_{23}$  determinado por Carlos Galán, obteniéndose así el modelo presentado en la tabla 6.

Revisando el resumen de los valores de constantes de formación global de las especies de silicio, presentado en la tabla 7, es posible observar que las constantes obtenidas por Galán y Decelis son muy parecidas, y que a pesar de que la experimentación realizada en este trabajo es muy similar a la llevada a cabo por ambos, los datos experimentales obtenidos en este trabajo refinan al tetrámero 4:4, especie que aparece en el modelo de Baes, pero que no aparece en el modelo de Galán, lo que lleva a pensar que el sistema no se encuentra en equilibrio y que, aunque no se partió de los mismos reactivos analíticos, el sistema está evolucionando desde el modelo propuesto por Galán hasta el modelo reportado por Baes.

También es importante resaltar los valores de los parámetros estadísticos que se obtuvieron mediante el refinamiento en SUPERQUAD, ya que en este trabajo dichos valores resultaron más bajos que los reportados por Carlos Galán, los valores de estos parámetros son comprensibles y hasta un tanto esperados, ya que las condiciones de trabajo fueron mejoradas debido al equipo utilizado, el cual es de mayor precisión. Con respecto a los obtenidos para los datos de Gabriel Decelis, refinados en MINQUAD, no son comparables, debido al tipo de programa utilizado y de las condiciones experimentales en las que trabajó Decelis.

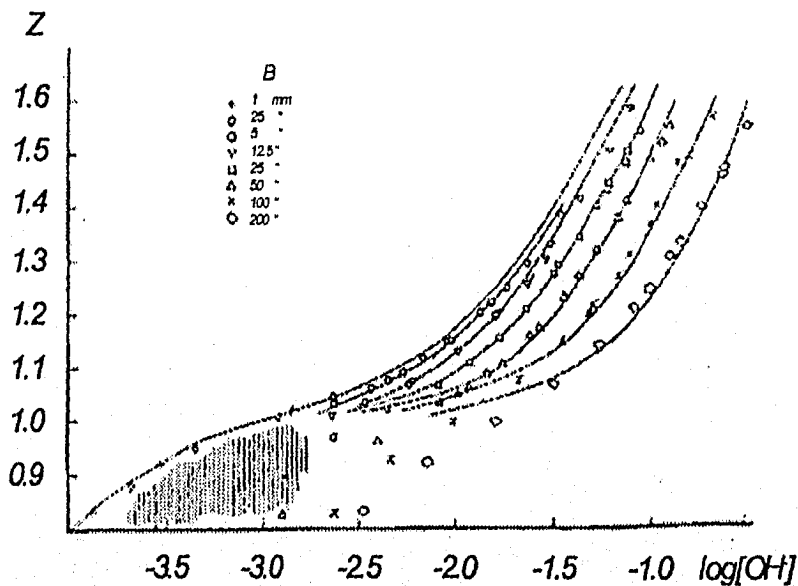


Figura 16. Familia de curvas  $Z$  vs.  $\log[\text{OH}^-]$ , correspondientes a valoraciones de ácido silícico a fuerza iónica  $3\text{m}$  ( $\text{NaClO}_4$ ),  $25^\circ\text{C}$ , (Gráfica capturada de Lagerström<sup>8</sup>). En la columna B se representan las concentraciones milimolares de silicio total en los sistemas de valoración.



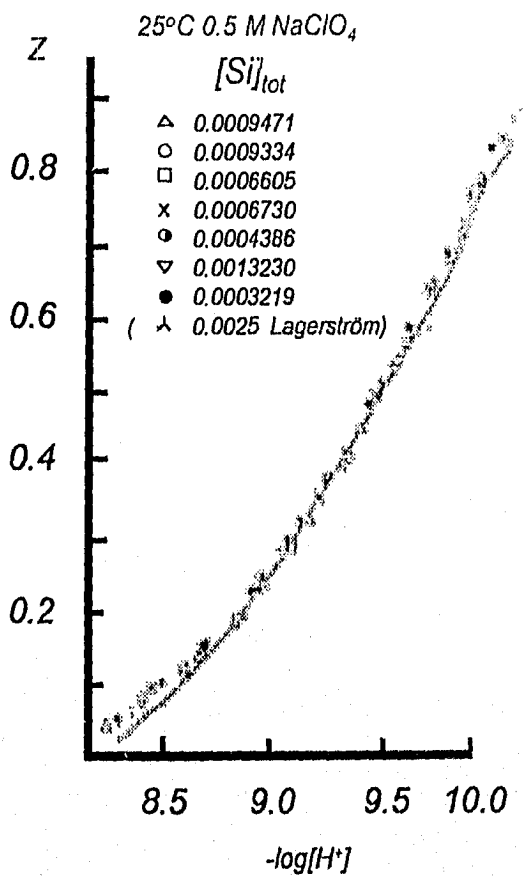
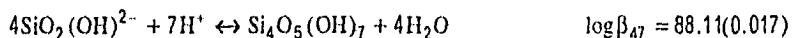
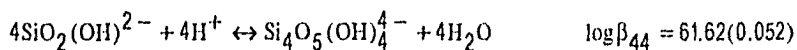


Figura 17. Curvas  $Z$  vs.  $-\log[H^+]$  correspondientes a valoraciones de ácido silícico en medio NaClO<sub>4</sub> 0.5M, 25°C (Gráfica capturada de Ingrí<sup>2</sup>).

## 7. CONCLUSIONES

- Fue posible refinar dos constantes globales de formación para las especies de silicato de sodio, usando como herramienta el programa de cómputo SUPERQUAD, considerando además las constantes de equilibrio obtenidas por Galán.



Cabe mencionar también que la estadística obtenida en este trabajo es la mejor reportada hasta ahora.

- El modelo obtenido en este trabajo propone una especie muy interesante, el tetrámero 4:4, esta especie aparece en el modelo propuesto por Baes, pero no aparece en el que propone Carlos Galán. Esto confirma la observación de Her referente a la evolución de las soluciones de silicato de sodio con el tiempo, ya que él reporta que la transformación de las especies puede durar varios meses.

El hecho de que las soluciones de silicato de sodio provenientes de un reactivo de producción industrial reciente no muestren evidencia del tetrámero 4:4, permite proponer que después de varios meses, cuando ya hay evidencia de este en el sistema, la formación de las especies básicas más básicas se da por una pérdida muy lenta de  $\text{H}^+$  provenientes de las especies más ácidas. Esto se ve apoyado por un cambio en la viscosidad de la solución envejecida con respecto a la de producción reciente.

Lo anterior conduce a pensar que las soluciones de silicato de sodio evolucionan desde un conjunto de especies consistente con el modelo de Decelis y Galán hacia otro, consistente con el modelo reportado por Baes resultando intermedio el modelo propuesto en este trabajo. Así, se concluye que el sistema de trabajo no se encuentra en el equilibrio y que la diferencia de valores de las constantes obtenidas radica principalmente en un aspecto de carácter cinético; siendo así, se pueden determinar diversas especies de silicio con sus respectivas constantes a lo largo del proceso de añejamiento del reactivo de silicato de sodio.

Por otra parte los experimentos realizados muestran histéresis en la valoración, ya que solo se pudo refinar un modelo químico a partir de las valoraciones de silicato de sodio con ácido clorhídrico, las soluciones acidificadas con HCl y valoradas con NaOH no refinan a ningún modelo o refinan con parámetros estadísticos muy grandes. Lo anterior contradice la afirmación de Lagerström, quien probablemente no pudo observar la histéresis en sus valoraciones porque no llevó los sistemas a valores muy bajos de pH.

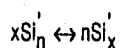
- Por otra parte los experimentos realizados muestran histéresis en la valoración, ya que solo se pudo refinar un modelo químico a partir de las valoraciones de silicato de sodio con ácido clorhídrico, las soluciones acidificadas con HCl y valoradas con NaOH no refinan a ningún modelo o refinan con parámetros estadísticos muy grandes. Lo anterior contradice la afirmación de Lagerström, quien probablemente no pudo observar la histéresis en sus valoraciones porque no llevó los sistemas a valores muy bajos de pH.

## 8. ANEXO 1

ELABORACIÓN DE LOS DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO (DZP) PARA LAS ESPECIES POLINUCLEARES DEL SISTEMA DE ÁCIDO SILÍCICO SEGÚN LOS DIFERENTES MODELOS DE EQUILIBRIOS DE HIDRÓLISIS PRESENTADOS.

(Ver Rojas-Hernández<sup>19</sup>).

Los DZP para especies polinucleares de ácidos silícicos son gráficas de  $pSi'$  vs  $pH$  y se basa en el siguiente equilibrio general de polinucleación :



$$K' = \frac{[Si'_x]^n}{[Si'_n]^x}$$

donde

$Si'_n$  y  $Si'_x$  son especies generalizadas de silicio a primer orden.

Y si  $[Si'_n] = [Si'_x]$  y ambos se representan por  $[Si']$ , entonces:

$$K' = \frac{[Si']^n}{[Si']^x} = [Si']^{(n-x)}$$

Aplicando logaritmo a la ecuación anterior tenemos:

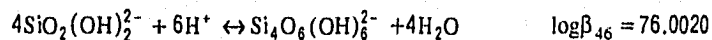
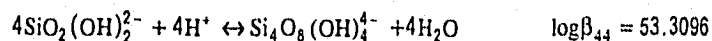
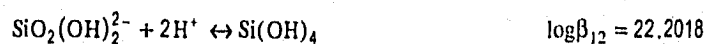
$$\frac{1}{(x-n)} \log K' = -\log [Si'] = pSi'$$

De acuerdo a esta ecuación se pueden elaborar las gráficas de pSi' en función de pH para las especies polinucleares de silicio, como se muestra a continuación, para cada uno de los modelos.

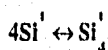
### Modelo de Baes y Mesmer.

-Construcción de los DZP para las especies polinucleares de ácido silícico de acuerdo al modelo de Baes y Mesmer (las ecuaciones se escribieron en función del silicato,  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  y Baes los reporta en base al ácido ortosilícico,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , por lo que se comprende que se hizo una transformación de una presentación a otra).

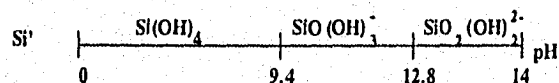
Los equilibrios globales de formación propuestos por este modelo son:

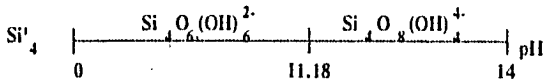


Según estos datos hay un equilibrio generalizado (E.G.) :



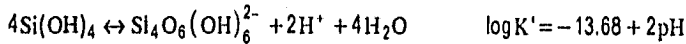
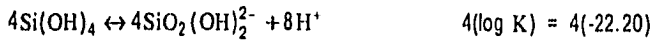
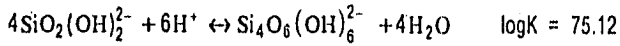
Y las escalas para las respectivas especies generalizadas son:





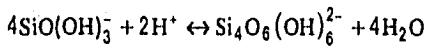
Los equilibrios representativos y las  $K'$  respectivas para cada intervalo de pH son los siguientes:

$\text{pH} \leq 9.4$



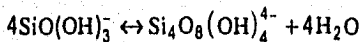
$$p\text{Si}' = \frac{1}{(4-1)} \log K' = \frac{-13.68 + 2\text{pH}}{(4-1)}$$

$9.4 \leq \text{pH} \leq 11.18$



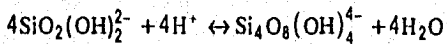
$$p\text{Si}' = \frac{1}{(4-1)} \log K' = \frac{23.92 - 2\text{pH}}{(4-1)}$$

$11.18 \leq \text{pH} \leq 12.80$



$$p\text{Si}' = \frac{1}{(4-1)} \log K' = \frac{1.56}{(4-1)}$$

$12.80 \leq \text{pH} \leq 14$



$$pSi' = \frac{1}{(4-1)} \log K' = \frac{52.76 - 4 pH}{(4-1)}$$

La gráfica pSi' vs pH para este primer modelo e la siguiente:

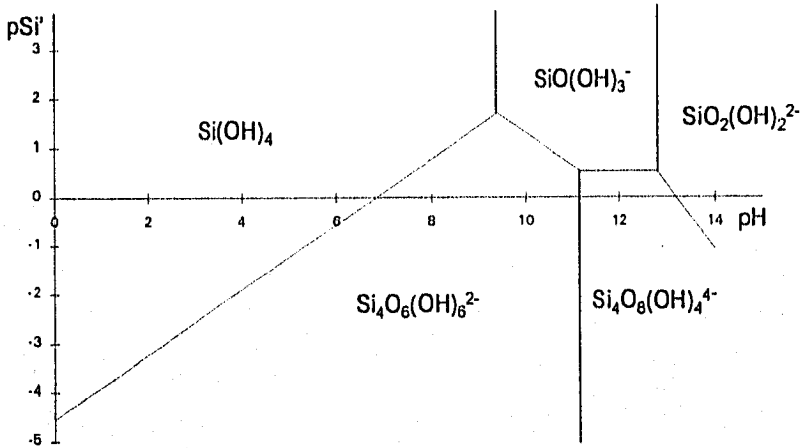
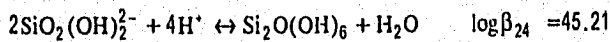
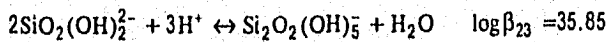
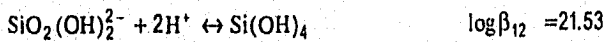
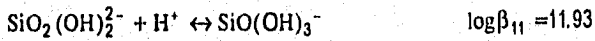


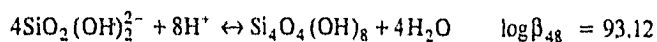
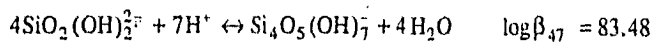
Figura 1 del texto. DZP para especies polinucleares de silicio según el modelo reportado por Baes y Mesener.

### Modelo de Carlos Galán.

Los datos reportados para este modelo son:

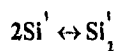




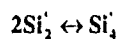


En base a los datos se proponen dos equilibrios generalizados (EG).

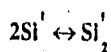
E.G. 1.



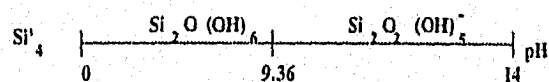
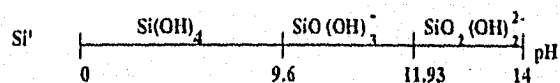
E.G. 2



Trabajando con el E.G. 1

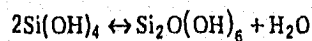


tenemos, las siguientes escalas de zonas de predominio en función de pH para las especies generalizadas:



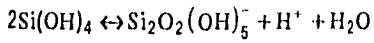
Equilibrios representativos para cada intervalo de pH:

$\text{pH} \leq 9.36$



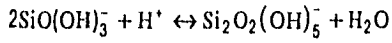
$$p\text{Si}' = \log K' = 2.15$$

$$9.36 \leq \text{pH} \leq 9.6$$



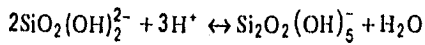
$$\text{pSi}' = \log K' = -7.21 + \text{pH}$$

$$9.6 \leq \text{pH} \leq 11.93$$



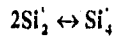
$$\text{pSi}' = \log K' = 11.99 - \text{pH}$$

$$11.93 \leq \text{pH} \leq 14$$

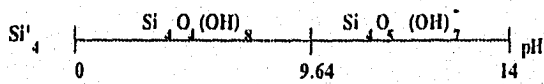
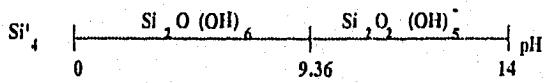


$$\text{pSi}' = \log K' = 35.85 - 3\text{pH}$$

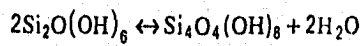
Ahora se analiza el E.G. 2



Escalas de zonas de predominio en función del pH para las especies generalizadas:

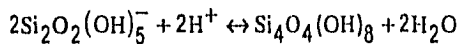


$$\text{pH} \leq 9.36$$



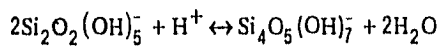
$$pSi' = \log K' = 2.7$$

$$9.36 \leq pH \leq 9.64$$



$$pSi' = \log K' = 21.42 - 2pH$$

$$9.64 \leq pH \leq 14.0$$



$$pSi' = \log K' = 11.78 - pH$$

El gráfico resultante para las funciones obtenidas con este modelo es:

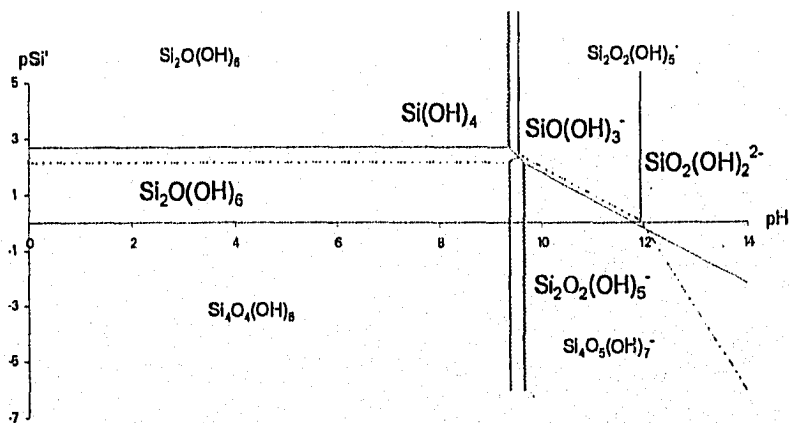


Figura 18. La trayectoria discontinua y las letras más grandes y en negrita corresponden a las funciones del primer E.G. y la trayectoria continua y las letras más pequeñas corresponden a las funciones del segundo E.G.

Analizando las trayectorias y las funciones que las forman, se observa que existen dos puntos de intersección entre dichas trayectorias, cada punto indica la dismutación de un anfólito respectivamente, siendo así se deben buscar las nuevas funciones para las zonas donde los anfólitos no deberían de predominar. Los anfólitos que sufren dismutación antes del primer punto de cruce y después del segundo son  $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$  y el

$\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ , respectivamente.

Las funciones de ambas trayectorias que se encuentran entre los  $\text{pH}_{\text{int}}$  permanecen en la misma forma matemática, ya que ahí los anfólitos son estables y pueden predominar.

Para calcular el pH de intersección se deben reconocer las funciones que se intersectan y después se igualan, debido a que el valor de  $\text{pSi}'$  en ese punto es el mismo para ambas funciones.

#### -Primer pH de intersección

La intersección es entre las segundas funciones de las dos trayectorias, por lo tanto:

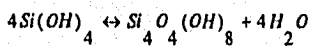
$$\text{pSi}' = -7.21 + \text{pH} = 21.42 - 2\text{pH}$$

$$\text{pH}_{\text{int}} = \frac{21.42 + 7.21}{3} = 9.54\bar{3}$$

Entonces para  $\text{pH} \leq \text{pH}_{\text{int}}$  ó  $\text{pH} \leq 9.54\bar{3}$  las funciones van a ser modificadas.

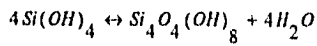
Las nuevas funciones y equilibrios representativos para los pH's anteriores al pH de intersección son:

$$\text{pH} \leq 9.36$$



$$\text{pSi}' = \frac{1}{(4-1)} \log K' = \frac{2(2.15) + 2.7}{(4-1)} = 2.33\bar{3}$$

$$9.36 \leq \text{pH} \leq 9.54\bar{3}$$



$$pSi' = \frac{1}{(4-1)} \log K' = \frac{2(2.15) + 2.7}{(4-1)} = 2.33\bar{3}$$

Se observa que ambas funciones tienen el mismo valor para los dos intervalos, por lo tanto el intervalo resultante es :

$$A \quad pH \leq 9.54\bar{3}$$

$$pSi' = 2.33\bar{3}$$

#### -Segundo pH de intersección

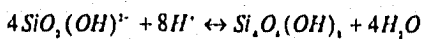
Las funciones que se van a igualar son entre las últimas funciones de las dos trayectorias.

$$pSi' = 35.85 - 3pH = 11.78 - pH$$

$$pH_{int} = \frac{35.85 - 11.78}{2} = 12.035$$

El nuevo equilibrio representativo y la nueva función a partir de este segundo pH de intersección son:

$$12.035 \leq pH \leq 14.0$$



$$pSi' = \frac{1}{(4-1)} \log K' = \frac{83.48 - 7pH}{(4-1)}$$

Considerando las nuevas funciones la gráfica corregida se muestra a continuación:

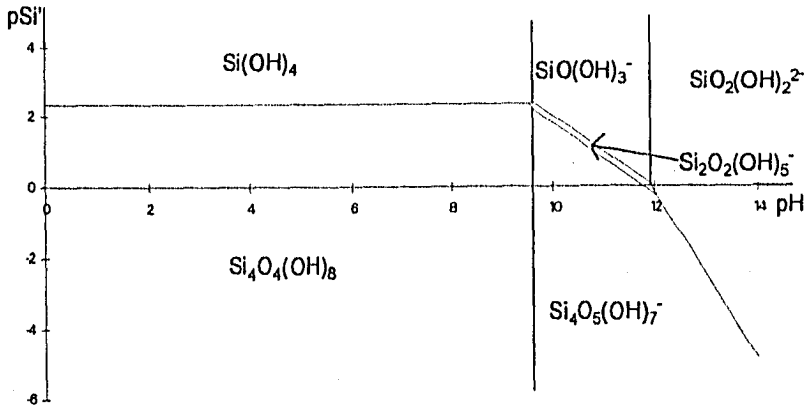
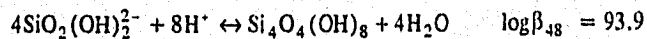
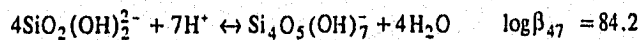
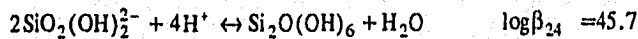
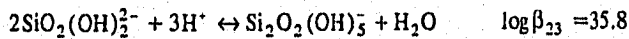
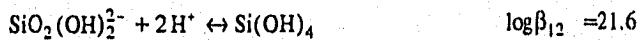
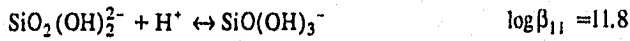


Figura 2 del texto. DZP de especies polinucleares de silicio de acuerdo al modelo presentado por Galán.

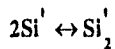
### Modelo de Gabriel Decelis (columna 2, nota (a), de la tabla 3).

Los datos reportados para este modelo son:

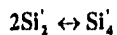


Estos datos sugieren 2 equilibrios generalizados (E.G.)

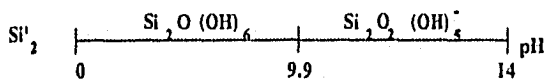
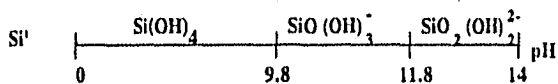
E.G. 1.



E.G. 2

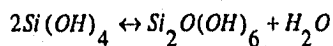


Primer E.G.  $2\text{Si}^1 \leftrightarrow \text{Si}_2^1$



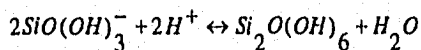
Equilibrios representativos para cada intervalo de pH :

$\text{pH} \leq 9.8$



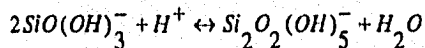
$$\text{pSi}^1 = \log K' = 2.5$$

$9.8 \leq \text{pH} \leq 9.9$



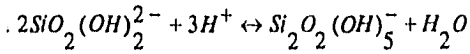
$$\text{pSi}^1 = \log K' = 22.1 - 2\text{pH}$$

$9.9 \leq \text{pH} \leq 11.8$



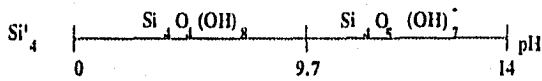
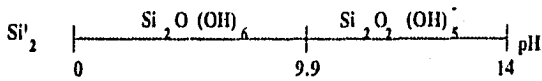
$$pSi' = \log K' = 12.2 - pH$$

$$11.8 \leq pH \leq 14$$

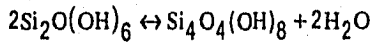


$$pSi' = \log K' = 35.8 - 3pH$$

Segundo E.G.  $2Si'_2 \leftrightarrow Si'_4$

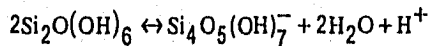


$$pH \leq 9.7$$



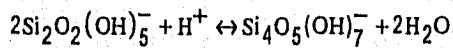
$$pSi' = \log K' = 2.5$$

$$9.7 \leq pH \leq 9.9$$



$$pSi' = \log K' = -7.2 + pH$$

$$9.9 \leq pH \leq 14$$



$$pSi' = \log K' = 12.6 - pH$$



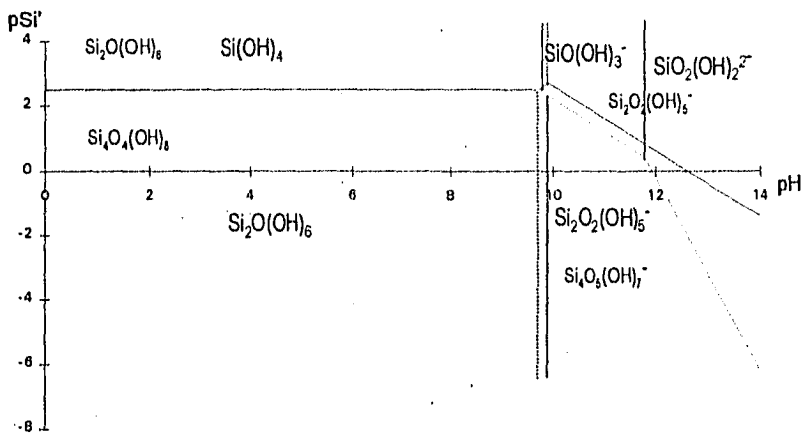
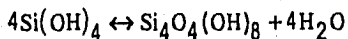


Figura 19. DZP para especies polinucleares de silicio según el modelo de Gabriel Decelis. La trayectoria discontinua y la letra grande en negrita corresponden al primer E.G. y la trayectoria continua junto con la letra más pequeña corresponden al segundo E.G.

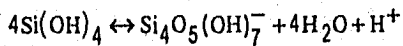
Es evidente que los anfólitos  $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$  y  $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$  no predominan en ningún intervalo de pH, por lo que se tienen que deducir las nuevas funciones.

$$\text{pH} \leq 9.7$$



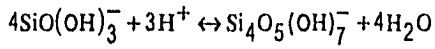
$$p\text{Si}' = \frac{\log K'}{3} = \frac{7.5}{3} = 2.5$$

$$9.7 \leq \text{pH} \leq 9.8$$



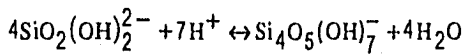
$$p\text{Si}' = \frac{\log K}{3} = \frac{-2.2 + \text{pH}}{3}$$

9.8 pH ≤ 11.8



$$p\text{Si}' = \frac{\log K'}{3} = \frac{37 - \text{pH}}{3}$$

11.8 ≤ 14.0



$$p\text{Si}' = \frac{\log K'}{3} = \frac{84.2 - 7\text{pH}}{3}$$

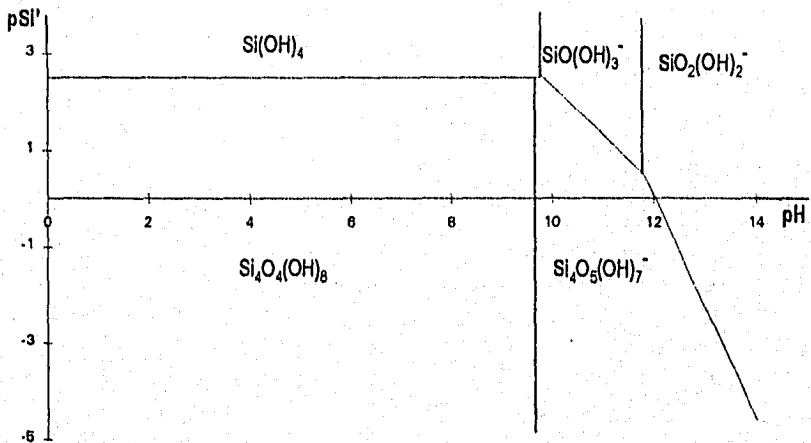
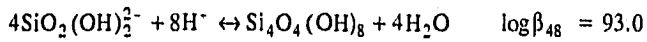
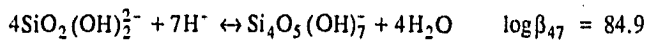
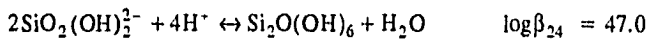
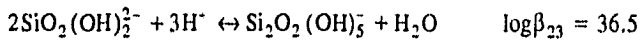
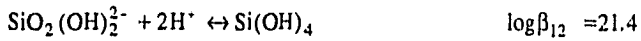
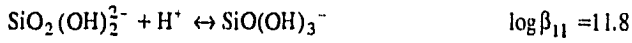


Figura 3 del texto. DZP para especies polinucleares de silicio de acuerdo al modelo reportado por Decelis (columna 2, nota (a), de la tabla 3).

**Modelo de Gabriel Decelis (columna 3, nota (b), de la tabla 3).**

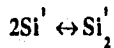
Constantes del modelo de Decelis refinadas en MINQUAD<sup>1</sup> por Carlos Galán.

Los datos reportados para este modelo son:

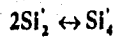


En base a estos datos también se proponen dos equilibrios generalizados (EG)

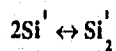
E.G. 1.



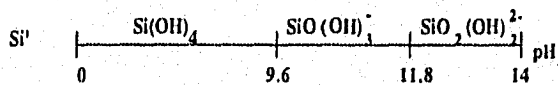
E.G. 2

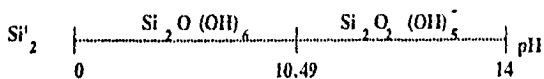


Trabajando con el E.G. 1



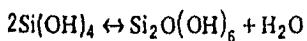
Las escalas de zonas de predominio en función de pH para las especies generalizadas son:





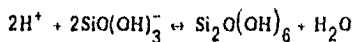
Equilibrios representativos para cada intervalo de pH:

$$pH \leq 9.6$$



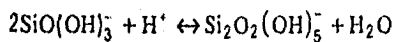
$$pSi' = \log K' = 4.2$$

$$9.6 \leq pH \leq 10.49$$



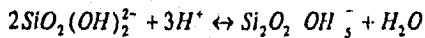
$$pSi' = \log K' = 23.4 - 2pH$$

$$10.49 \leq pH \leq 11.80$$



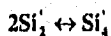
$$pSi' = \log K' = 12.91 - pH$$

$$11.80 \leq pH \leq 14$$

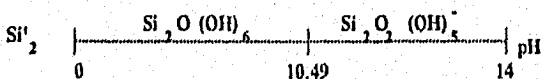


$$pSi' = \log K' = 36.51 - 3pH$$

Analizando el E.G. 2



Escalas de zonas de predominio en función del pH para las especies generalizadas:





Analizando este DZP es posible observar que existe la dismutación de  $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$  después del punto de intersección.

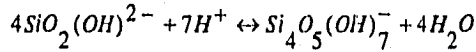
El pH de intersección se obtiene igualando las dos últimas funciones de cada trayectoria, ya que son las que se intersectan, así tenemos la siguiente ecuación :

$$p\text{Si}' = 36.51 - 3p\text{H} = 11.91 - p\text{H}$$

$$p\text{H}_{\text{int}} = \frac{36.51 - 11.91}{2} = 12.3$$

Después de obtener el pH de intersección se tienen que formular los nuevos equilibrios representativos así como sus respectivas funciones para el siguiente intervalo:

$$12.3 \leq \text{pH} \leq 14.0$$



$$p\text{Si}' = \frac{1}{(4-1)} \log K' = \frac{84.93 - 7p\text{H}}{(4-1)}$$

Corrigiendo la última función el DZP para este modelo queda así:

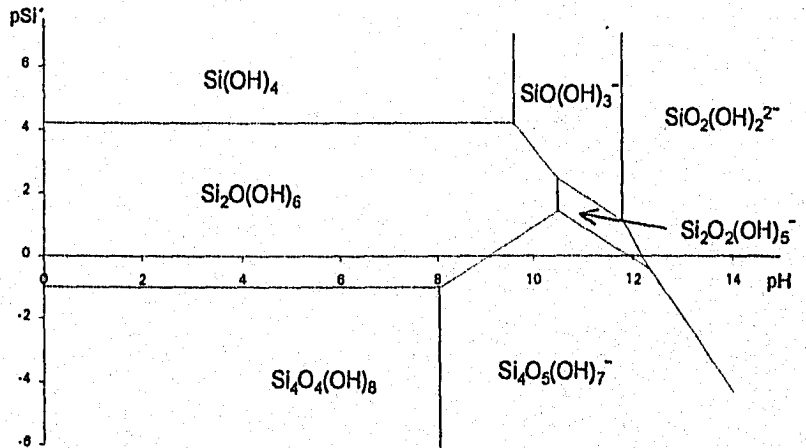
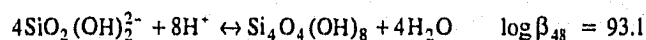
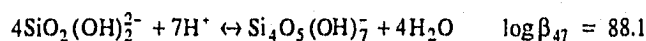
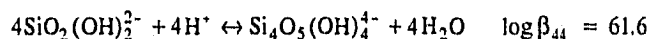
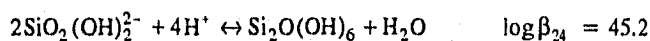
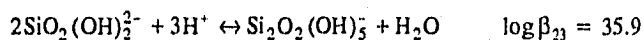
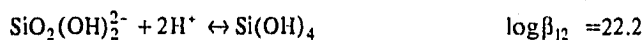
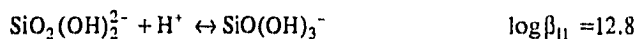


Figura 4 del texto. DZP para especies polinucleares de silicio según las constantes reportadas por Decelis (columna 3, nota (b), de la tabla 3).

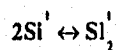
## Modelo de hidrólisis de especies de silicio obtenido en este trabajo.

Construcción de DZP para especies polinucleares de silicio según el modelo de hidrólisis obtenido en este trabajo :

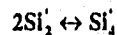


En base a los datos anteriores es posible plantear dos equilibrios generalizados (EG)

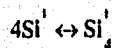
E.G. 1.



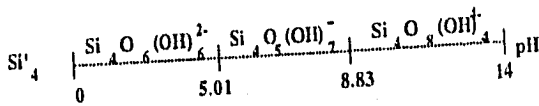
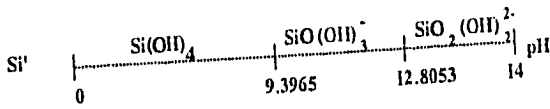
E.G. 2



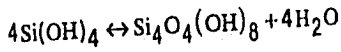
Sin embargo, debido a un análisis previo de los datos se puede ver que los dímeros de silicio no predominan en toda la escala de pH, por lo tanto solo se va a considerar el equilibrio global generalizado



y las escalas correspondientes son

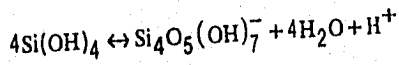


$\text{pH} \leq 5.01$



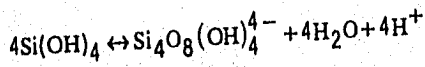
$$p\text{Si}' = \frac{1}{(4-1)} \log K' = \frac{4(-22.2018 + 93.12)}{(4-1)} = 1.4376$$

$5.01 \leq \text{pH} \leq 8.83$



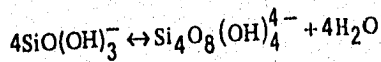
$$p\text{Si}' = \frac{1}{(4-1)} \log K' = \frac{-0.6972 + \text{pH}}{(4-1)}$$

$8.83 \leq \text{pH} \leq 9.3965$



$$p\text{Si}' = \frac{1}{(4-1)} \log K' = \frac{-27.1872 + 4 \text{pH}}{(4-1)}$$

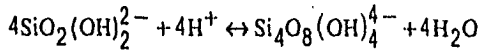
$9.3965 \leq \text{pH} \leq 12.8053$





$$pSi' = \frac{1}{(4-1)} \log K' = \frac{4(-12.8053) + 61.62}{(4-1)} = 3.66\bar{6}$$

$$12.8053 \leq pH \leq 14$$



$$pSi' = \frac{1}{(4-1)} \log K' = \frac{61.62 - 4pH}{(4-1)}$$

La gráfica obtenida es la siguiente

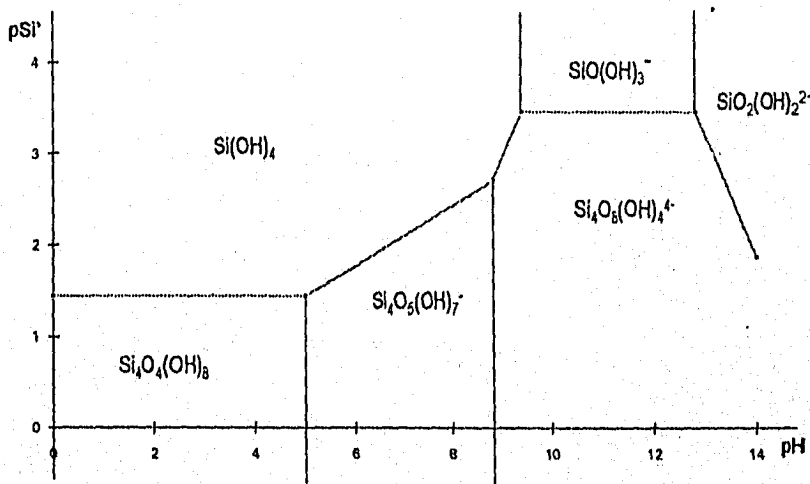
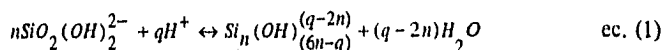


Figura 10 del texto. DZP para especies polinucleares de silicio según los valores de constantes refinadas en este trabajo.

## 9.- ANEXO 2

### MODELO GENERAL DEL EQUILIBRIO DE HIDRÓLISIS DE SILICIO.

La ecuación general del equilibrio de hidrólisis de silicio que resultó más adecuada para la explicación de los diferentes modelos presentados en este trabajo es la siguiente :



donde :

$SiO_2(OH)_2^{2-}$  es el reactivo de partida, debido a que el reactivo analítico usado fue el silicato de sodio.

$Si_n(OH)_{(6n-q)}^{(q-2n)}$  es el producto de hidrólisis.

n y q son los coeficientes estequiométricos

Es importante mencionar que este modelo es el mismo que se alimenta en el programa SUPERQUAD para determinar las constantes de formación globales para las especies de silicio.

La aceptación de este modelo se basa en la comprobación del mismo para los diferentes equilibrios de hidrólisis, variando los valores de n y q

Si  $n = 1$  y  $q = 1$



Desarrollando el producto de la hidrólisis

$Si(OH)_5^- - H_2O = SiO(OH)_3^-$  que es la expresión del producto que se espera para los equilibrios de hidrólisis con estequiometría 1:1.

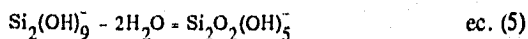
Si  $n = 1$  y  $q = 2$



Si  $n = 2$  y  $q = 3$



en este equilibrio de formación del dímero 2:3 no resulta tan claro ver la fórmula química del producto deseado, así, analizando el equilibrio correspondiente donde el producto de hidrólisis es  $Si_2(OH)_9^-$ , y si le quitamos dos moléculas de agua a este producto de hidrólisis



la especie resultante es

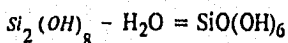


que es la fórmula del dímero a la que se quería llegar, entonces se concluye que el producto de hidrólisis obtenido tiene dos moléculas más de agua incluida de manera implícita en la escritura, lo cual no representa ningún problema en la determinación de las constantes ya que el  $H_2O$  es un factor constante y su actividad vale 1.

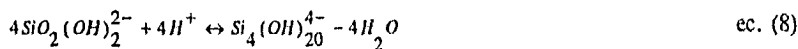
Si  $n = 2$  y  $q = 4$



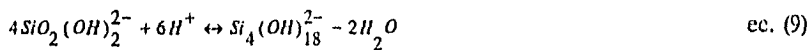
Al igual que en el caso anterior, se le deben restar moléculas de  $H_2O$  al producto de hidrólisis obtenido para llegar a la fórmula esperada del dímero,  $Si_2O_2(OH)_6$ ; así tenemos



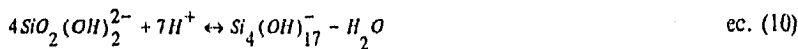
Si  $n = 4$  y  $q = 4$



Si  $n = 4$  y  $q = 6$



Si  $n = 4$  y  $q = 7$



Si  $n = 4$  y  $q = 8$

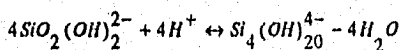


De manera muy similar, al caso de los dímeros, los productos de hidrólisis de los tetrameros contienen más moléculas de agua incluidas en sus fórmulas.

En relación a lo anterior, en el trabajo de Tesis de Decelis se menciona la posibilidad de que los tetrameros sean especies cíclicas, considerando esto cabe mencionar que este modelo general de hidrólisis no hace distinción entre la formación de estructuras cíclicas o lineales, siendo así y dado que este es el modelo que se alimenta en SUPERQUAD para la determinación de constantes, tampoco podemos asignarle la fórmula de las especies cíclicas o lineales de los tetrameros a las constantes obtenidas, es decir que por este método no se puede saber si las constantes de formación de tetrameros corresponden a un tetramero cíclico o a un lineal.

Como se menciona en el párrafo anterior la ecuación (1) no hace distinción entre la formación de un tetramero cíclico o lineal, lo cual se demuestra a continuación:

equilibrio de hidrólisis para la estequiometría 4:4, ec.(8)

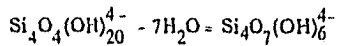


donde al producto de hidrólisis:  $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_{20}^{4-}$  ec.(12)

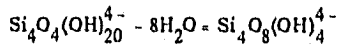
**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

se le tienen que restar algunas moléculas de H<sub>2</sub>O para llegar a la expresión deseada.

La fórmula del tetrámero lineal de estequiometría 4:4 es Si<sub>4</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>6</sub><sup>4-</sup>, por lo tanto para llegar desde la ec. (12) hasta esta fórmula se le restan otras 7 moléculas de H<sub>2</sub>O



y para el cíclico de estequiometría 4:4 cuya fórmula es Si<sub>4</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub><sup>4-</sup>, se necesitan quitar 8 moléculas de H<sub>2</sub>O al producto de hidrólisis obtenido



Para los demás tetraméros se considera la misma explicación y se resume en la tabla 8.

**Tabla 8. Resumen de las fórmulas condensadas de los tetraméros.**

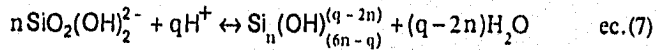
(n,q)	Producto de hidrólisis	-xH <sub>2</sub> O	Fórmula obtenida del tetrámero lineal (L) o cíclico (C).
(4,4)	Si <sub>4</sub> (OH) <sub>20</sub> <sup>4-</sup>	-7H <sub>2</sub> O  -8H <sub>2</sub> O	Si <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (OH) <sub>6</sub> <sup>4-</sup> (L)  Si <sub>4</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>4-</sup> (C)
(4,6)	Si <sub>4</sub> (OH) <sub>18</sub> <sup>2-</sup>	-7H <sub>2</sub> O  -8H <sub>2</sub> O	Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> <sup>2-</sup> (L)  Si <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (C)
(4,7)	Si <sub>4</sub> (OH) <sub>17</sub> <sup>-</sup>	-7H <sub>2</sub> O  -8H <sub>2</sub> O	Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>9</sub> <sup>-</sup> (L)  Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>7</sub> <sup>-</sup> (C)
(4,8)	Si <sub>4</sub> (OH) <sub>16</sub>	-7H <sub>2</sub> O  -8H <sub>2</sub> O	Si <sub>4</sub> O <sub>3</sub> (OH) <sub>10</sub> (L)  Si <sub>4</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>8</sub> (C)

## 10. ANEXO 3

Elaboración de las gráficas  $\bar{n}$  vs pH a partir de las constantes de polinucleación del silicio reportadas por los diferentes modelos presentados en este trabajo.

Partiendo de las ecuaciones de  $\bar{n}$ , del equilibrio general de hidrólisis y de la expresión de la constante, ecuaciones (5), (7) y (8) del texto, respectivamente :

$$\bar{n} = \frac{\sum (q-2n) [Si_n(OH)_{(6n-q)}^{(q-2n)}]}{\sum n [Si_n(OH)_{(6n-q)}^{(q-2n)}]} \quad \text{ec. (5)}$$



$$Q_{nq} = \frac{[Si(OH)_{(6n-q)}^{(q-2n)}]}{[SiO_2(OH)_2^{2-}]^n [H^+]^q} \quad \text{ec. (8)}$$

Se puede escribir, entonces, a  $\bar{n}$  en términos de la constante (ec. 9 del texto).

$$\bar{n} = \frac{\sum (q-2n) Q_{nq} [Si_n O_2(OH)_2^{2-}]^n [H^+]^q}{\sum n Q_{nq} [Si_n O_2(OH)_2^{2-}]^n [H^+]^q} \quad \text{ec. (9)}$$

Analizando el numerador de la ecuación (9).

$\Sigma (q-2n) Q_{nq} [Si_n O_2 (OH)_2^{2-}]^n [H^+]^q$  y desarrollando la sumatoria para el modelo de hidrólisis obtenido en este trabajo, presentado en la tabla (6) del texto

$$\begin{aligned} \Sigma (q-2n) Q_{nq} [Si_n O_2 (OH)_2^{2-}]^n [H^+]^q = & (-1) Q_{11} [SiO_2 (OH)_2^{2-}] [H^+] + (0) Q_{12} [SiO_2 (OH)_2^{2-}] [H^+]^2 + \\ & (-1) Q_{23} [SiO_2 (OH)_2^{2-}]^2 [H^+]^3 + (0) Q_{24} [SiO_2 (OH)_2^{2-}]^2 [H^+]^4 + (-4) Q_{44} [SiO_2 (OH)_2^{2-}]^4 [H^+]^4 + \\ & (-2) Q_{46} [SiO_2 (OH)_2^{2-}]^4 [H^+]^6 + (-1) Q_{47} [SiO_2 (OH)_2^{2-}]^4 [H^+]^7 + (0) Q_{48} [SiO_2 (OH)_2^{2-}]^4 [H^+]^8 \end{aligned}$$

ec. (a.1)

Analizando, ahora, el denominador de esta expresión tenemos

$$\Sigma n Q_{nq} [Si_n O_2 (OH)_2^{2-}]^n [H^+]^q = [Si]_{total} \quad \text{ec. (a.2)}$$

desarrollando la sumatoria de acuerdo al modelo de hidrólisis

$$\begin{aligned} \Sigma n Q_{nq} [Si_n O_2 (OH)_2^{2-}]^n [H^+]^q = & [SiO_2 (OH)_2^{2-}] + Q_{11} [SiO_2 (OH)_2^{2-}] [H^+] + Q_{12} [SiO_2 (OH)_2^{2-}] [H^+]^2 + \\ & (2) Q_{23} [SiO_2 (OH)_2^{2-}]^2 [H^+]^3 + (2) Q_{24} [SiO_2 (OH)_2^{2-}]^2 [H^+]^4 + (4) Q_{44} [SiO_2 (OH)_2^{2-}]^4 [H^+]^4 + \\ & (4) Q_{46} [SiO_2 (OH)_2^{2-}]^4 [H^+]^6 + (4) Q_{47} [SiO_2 (OH)_2^{2-}]^4 [H^+]^7 + (4) Q_{48} [SiO_2 (OH)_2^{2-}]^4 [H^+]^8 = [Si]_{total} \end{aligned}$$

ec. (a.3)

Y sustituyendo las ecuaciones (a.2) y (a.3) en la ecuación de  $\bar{n}$  (ec.9 del texto):

$$\bar{n} = \frac{(-1)Q_{11} [SiO_2(OH)_2^{2-}] [H^+] + (-1)Q_{23} [SiO_2(OH)_2^{2-}]^2 [H^+]^3 + (-4)Q_{44} [SiO_2(OH)_2^{2-}]^4 [H^+]^4 + (-2)Q_{46} [SiO_2(OH)_2^{2-}]^4 [H^+]^6 + (-1)Q_{47} [SiO_2(OH)_2^{2-}]^4 [H^+]^7}{[Si]_{total}} \quad \text{ec. (a.4)}$$

De la expresión del denominador (ec.a.3), dado que se conoce la concentración total de silicio en el sistema y el valor de las constantes de equilibrio, se puede resolver para calcular  $[SiO_2(OH)_2^{2-}]$  para cada valor de pH que se fije, así sustituyendo los valores de  $Q_{nq}$ ,  $[SiO_2(OH)_2^{2-}]$ ,  $[H^+]$  y  $[Si]_{total}$  en la ecuación (a.4) se conoce  $\bar{n}$  para cada punto de la gráfica  $\bar{n}$  vs pH.



## 11. ANEXO 4

### Resumen de los resultados experimentales de las valoraciones de silicato de sodio en medio acuoso.

Familia de curvas de valoración construídas a partir de los datos obtenidos en las valoraciones de silicato de sodio llevadas a cabo de medios ácidos a medios básicos y viceversa.

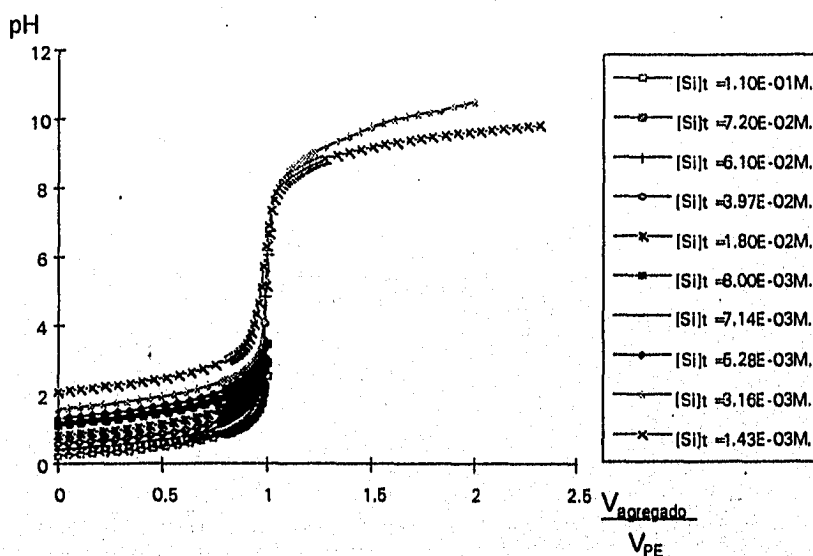


Figura 21. Familia de curvas de valoración de silicato de sodio en solución de HCl utilizando NaOH, de diferentes concentraciones, como valorante, fuerza iónica 3 M (NaCl),  $T = 25^{\circ}C$ .

En esta gráfica es posible observar que las curvas de los dos sistemas más diluídos representan el promedio de valoraciones completas y; por otro lado, el resto de las curvas representan valoraciones inconclusas. Las curvas inconclusas son las valoraciones realizadas y que presentaron precipitado, por lo que se tuvo que suspender cada una de las valoraciones al inicio de la precipitación de los polinucleares de silicio, debido a la poca confiabilidad en la medición del pH en esas condiciones, además de que los sistemas de estudio se requerían en solución homogénea. Lo cual justifica el porque se utilizaron

sólo los sistemas más diluidos para la realización de las valoraciones de medio básico a medio ácido (fig. 21).

Se presentan sólo las familias de curvas y no los resultados experimentales por la gran cantidad de datos que se obtuvieron; además, se considera que es posible observar el comportamiento cualitativo de las curvas de valoración de silicato de sodio en medio ácido y en medio básico.

Otra observación importante es el eje de las abscisas, donde se tuvo que dividir el volumen agregado entre el volumen de punto de equivalencia de cada valoración, debido a que en cada valoración realizada se gastaron diferentes volúmenes para alcanzar el punto de equivalencia.

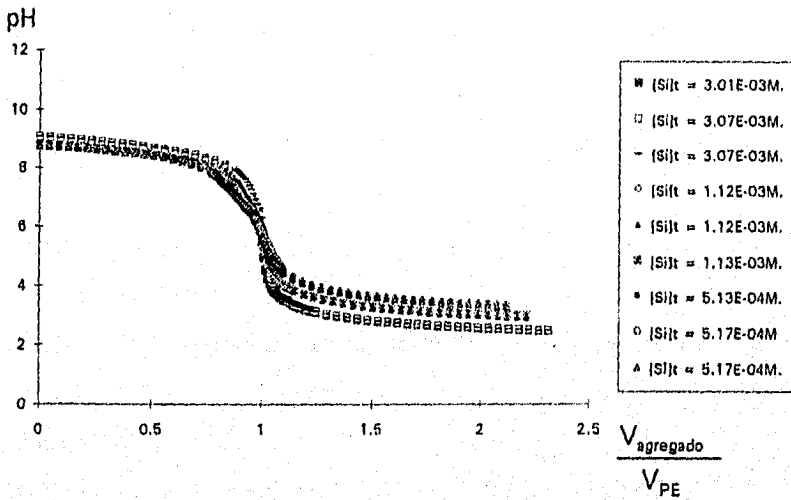


Figura 22. Familia de curvas de valoración de silicato de sodio con soluciones de ácido clorhídrico de diferentes concentraciones, fuerza iónica 3 M (NaCl), T = 25 °C.

## 12. BIBLIOGRAFÍA

### BIBLIOGRAFÍA.

- 1.- BAES, Ch. F., and R.E. Mesmer. The hydrolysis of cations, Wiley and sons, New York, 1976.
- 2.- DECELIS, G., Tesis de Licenciatura: " Comportamiento y estructura del silicato de sodio en solución acuosa", Fes-Cuautitlán, UNAM, (1984).
- 3.- DECELIS, G y A. Rojas Hernández. XXI Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Oaxaca, 1986.
- 4.- DECELIS, G y A. Rojas Hernández. Simposio en Química del silicio, Guanajuato, 1986.
- 5.- DECELIS, G y A. Rojas Hernández. The Third Chemical Congress of North American. Toronto, 1988.
- 6.- GALAN, C., Tesis de Maestría : "Aplicaciones del "Programa MIQUV y otros métodos computacionales al estudio del Equilibrio Químico en soluciones acuosas", Fes-Cuautitlán, UNAM, 1993.
- 7.- GANS, P., A. Sabatini y A. Vaca, J. Chem. Soc., Dalton 6 (1985) 1195.
- 8.- LAGERSTRÖM, G., Acta Chem. Scand. 13, 722 (1959).
- 9.- INGRI, N. and Halka Bilinski, Acta Chem. Scand. 21, 2503 (1967).
- 10.- ILLER, R., The Chemical of Silica, Wiley and sons, New York, 1979.
- 11.- RIVEROS, H.G. y Lucía Rosas, El método científico aplicado a las ciencias experimentales, Ed. Trillas, México, 1987.
- 12.- ROSSOTTI, Hazel. The Study of Ionic Equilibria. Longman. London, 1979.
- 13.- ROSSOTTI, Francis and H. Rossotti. The Determination of Stability Constant. Mc Graw Hill, U.S.A., 1961.

- 14.- SMITH, and Martell, Critical stability Constants, 5B (1982).
- 15.- SABATINI, A. y A. Vaca, J. Chem. Soc., Dalton, 1693 (1972).
- 16.- LEGGET, D.J., Computational Methods for the Determination of Formation Constants, Plenum Press, U.S.A., 1985.
- 17.- HARTLEY, F.R., C. Burgess y R. M. Alcock, Solution Equilibria, Ellis Horwood Limited, England, 1980.
- 18.- SJÖBERG, S., A.G. Nordin and N. Ingri. Equilibrium and Structural Studies of Silicon (IV) and Aluminium (III) in Aqueous Solution. Marine Chem.,10 (1981).
- 19.- ROJAS, H. A. Tesis de Doctorado: "El Método de Especies y Equilibrios Generalizados para el Estudio de Sistemas Químicos en Equilibrio bajo Amortiguamiento: Teoría y algoritmos de los Diagramas de Zonas de Predominio". U.A.M.I., 1995.
- 20.- BALTAZAR, A. R. , Tesis de Licenciatura: " Determinación de constantes de acidez del tetraborato de sodio en solución acuosa por potenciometría empleando métodos computacionales". Fes- Cuautitlán, UNAM, 1994.
- 21.- TORAL, M.T., Físicoquímica de superficies y sistemas dispersos, Ed. Urmo, España, 1973.