

Tesis de Posgrado

Estudio de propiedades de superficie de partículas coloidales de SiO₂ y Al₂O₃

Maroto, Alberto Jorge Gerardo

1967

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Maroto, Alberto Jorge Gerardo. (1967). Estudio de propiedades de superficie de partículas coloidales de SiO₂ y Al₂O₃. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1304_Maroto.pdf

Cita tipo Chicago:

Maroto, Alberto Jorge Gerardo. "Estudio de propiedades de superficie de partículas coloidales de SiO₂ y Al₂O₃". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1967. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1304_Maroto.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INORGANICA, ANALITICA Y QUIMICA-FISICA

"ESTUDIO DE PROPIEDADES DE SUPERFICIE
DE PARTICULAS COLOIDALES DE SiO_2 y Al_2O_3 "

Alberto Jorge Gerardo Maroto

1304 1
2

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

Director: Dr. Osvaldo Griot

1967

El presente trabajo fue iniciado en el Departamento de Inorgánica, Analítica y Química-Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de Buenos Aires y concluido en la Comisión Nacional de Energía Atómica (Departamento de Reprocesamiento, Gerencia de Energía).-

Los análisis térmicos diferencial y termogravimétricos fueron llevados a cabo en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (I.N.T.I.).-

Las determinaciones del área específica se realizaron en la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad Nacional de la Plata.-

A la memoria de mi madre

A mi padre

Al Doctor J. Flegenheimer

cuya generosa ayuda hizo
posible la terminación de
este trabajo.-

A G R A D E C I M I E N T O S

Bajo la dirección del Dr. Osvaldo Griot -quien me sugirió el tema- he realizado esta tesis. Por su guía, su dedicación y su trato profundamente humano, le dedico mi más sincero reconocimiento.

Agradezco también:

Al Dr. Pedro J. Carriquiriborde, a la Dra. L. E. Cascarini de Torre y al Lic. F. H. Vold, por su ayuda en las determinaciones del área específica y el interés mostrado en este trabajo.

Al Dr. Leonidas Tcheichvili y a la Lic. Margarita Menzel, por su colaboración en los análisis térmico-diferencial y termogravimétricos.

A la Dra. María G. de Abeledo y a la Lic. Lelia S. de Wainer, por las fotografías obtenidas con el microscopio electrónico.

Al Dr. Alfredo Lagos, a los integrantes del Laboratorio de Macromoléculas (U.N.B.A.) y a los del departamento de Reprocesamiento (C.N.E.A.), quienes me prestaron su estímulo en el curso de esta investigación.

A la Sra. Mirian V. de Villegas, por su inapreciable ayuda en la corrección del manuscrito, y a la Srta. Ida M.B. Olhaberry Inchausti, por la realización de los dibujos.-

I N D I C E

	Pág.
1.- <u>Introducción</u>	
1 - 1 Objeto del trabajo	8
1 - 2 Teoría de la doble capa	11
1 - 3 Potenciales electrocinéticos	33
1 - 4 Conclusión	51
2.- <u>Parte experimental</u>	
2 - 1 Materiales utilizados	53
2 - 2 Espectroscopía	
2 - 2 - 1 Introducción	55
2 - 2 - 2 Método de trabajo	58
2 - 2 - 3 Estudio preliminar	61
2 - 2 - 4 Discusión	63
2 - 2 - 5 Estudio de la configuración superficial del aerosil y de la alúmina a diferentes temperaturas de activación	77
2 - 3 Estudios termogravimétricos	89
2 - 3 - 1 Descripción del aparato	89
2 - 3 - 2 Discusión	95
2 - 3 - 3 Conclusión	101
2 - 4 Análisis térmico diferencial	102
2 - 4 - 1 Introducción	102
2 - 4 - 2 Discusión	103
2 - 5 Determinación del área específica	107
2 - 5 - 1 Cálculo del número de grupos OH	109
2 - 6 Estudios mediante microscopía electrónica	110
2 - 7 Propiedades electrocinéticas en medio acuoso	114
2 - 7 - 1 Descripción del aparato utilizado	114
2 - 7 - 2 Tratamientos de las muestras	124
2 - 7 - 3 Detalles operacionales y resultados	129
2 - 7 - 4 Discusión	143
2 - 7 - 5 Conclusión	148

	Pág.	
2 - 8	Química superficial.Efecto de "envejecimiento" de suspensiones de sílica y alúmina	
2 - 8 - 1	Introducción	149
2 - 8 - 2	Detalles operacionales	153
2 - 8 - 3	Estudio del proceso de "envejecimiento" de suspensiones acuosas de sílica	154
2 - 8 - 4	Estudio del proceso de "envejecimiento" de suspensiones acuosas de -alúmina	156
2 - 8 - 5	Discusión	165
	Discusión	171
3.-	Bibliografía	172

1.- I N T R O D U C C I O N

1 - 1 OBJETO DEL TRABAJO

El estudio sistemático de las propiedades de superficie de la sílica (SiO_2) y de la alúmina (Al_2O_3) es estimulado por la creciente cantidad de usos que se encuentra en la industria del papel, pintura, ceras, polímeros orgánicos, cerámica, refractarios, como agentes deshidratantes y de relleno, catalizadores, etc., como así también por la posibilidad de extrapolar los resultados que se obtienen de estos sistemas al estudio de los minerales naturales y sintéticos.-

Numerosos trabajos fueron llevados a cabo sobre estos sistemas con el objeto de dilucidar y aclarar sus propiedades superficiales, debido a que su conocimiento permitirá explicar fenómenos complejos tales como hidratación-des-hidratación, estabilidad-floculación, propiedades catalíticas, etc. Esto se ilustra por el gran número de libros y publicaciones (Eitell, 1954, Iler, 1955, Hauser, 1955, Kiselev, 1958).-

Todas las investigaciones realizadas sobre estos óxidos llegan a la conclusión que en sus superficies existen grupos OH, de distinta naturaleza. Estos estudios fueron realizados por diferentes técnicas, entre las que se cuentan la espectroscopía de radiación infrarroja, bajo distintas condiciones; estudios de adsorción y calor de adsorción, en-

contrándose que los valores obtenidos son muy sensibles al sistema estudiado y al grado de hidroxilación superficial (Kiselev y colaboradores, 1957-58, Young y Bursch, 1960); estudios de R.M.N. (Kulividze, 1962), estudios de floculación-estabilidad (Healy, 1961, Griot-Kitchener, 1964, etc.). Kiselev, 1964, Lange, 1965, Peri, 1966, mostraron además la existencia de agua físicamente adsorbida y agua molecular unida por puente de hidrógeno en la superficie.-

Sin embargo, a pesar de tan extensa bibliografía, existen discrepancias en ella con respecto al proceso de deshidratación del aerosil. Tampoco se realizaron estudios sistemáticos referentes al papel que juega el agua molecular y los grupos OH superficiales en la doble capa eléctrica de estos óxidos en suspensión.-

El objeto de este trabajo es en primer lugar dilucidar mediante técnicas de radiación infrarroja el proceso de deshidratación de la sílica. Luego se determinan las características superficiales de las muestras de SiO_2 y Al_2O_3 sometidas a diferentes temperaturas de activación mediante estudios termogravimétricos, análisis térmico-diferencial, determinación del área específica por el método de B.E.T., estudios de radiación infrarroja y microscopía electrónica.-

Una vez caracterizado su "estado superficial" se estudia la influencia del mismo con otras propiedades, tales como la movilidad electroforética y el potencial Zeta. Como el grado de hidratación de la superficie varía con el tiempo de inmersión de las muestras en agua, estas propiedades se

determinan en medios no acuosos, de constante dieléctrica relativamente baja, única manera de poder asegurar el estado de hidratación superficial. En una etapa posterior se estudia la influencia del tiempo de inmersión de las partículas de SiO_2 y Al_2O_3 en agua sobre la movilidad electroforética.-

Debido a la importancia que tiene el grado de hidratación sobre las propiedades electrocinéticas, fué necesario hacer una revisión de las teorías existentes sobre estas últimas, sobre todo porque hasta el presente el tipo de sistemas que nos ocupa no ha sido estudiado en medios no-acuosos.-

1 - 2 TEORIA DE LA DOBLE CAPA

La teoría de la doble capa fue dada a conocer por Gouy (1910), Chapman (1913) y Debye-Huckel (1923).-

Una partícula sumergida en un líquido está rodeada por una doble capa eléctrica constituida por la carga en la superficie de la partícula y por el exceso de los iones de carga opuesta (contraiones). En todas estas teorías, la distribución promedio y la correspondiente función potencial se computaron a través de numerosas simplificaciones, una de las cuales es considerar a los iones como cargas puntuales. El solvente es tratado como un medio continuo, que influye en la doble capa sólo a través de la constante dieléctrica.-

Las interacciones coulombianas entre las cargas presentes en el sistema están descritas por la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \psi = \frac{-4\pi}{D} \rho \quad (2 - 1)$$

Donde:

ψ : potencial eléctrico

ρ : densidad de carga

∇^2 : operador de Laplace

D : constante dieléctrica

Tanto ρ como ψ son funciones de las coordenadas.

Para tener en cuenta el movimiento térmico de los iones, la teoría hace la suposición implícita de que la concentración promedio de los iones en un punto dado, se puede calcular del valor promedio del potencial eléctrico en el mismo punto, con la ayuda de la expresión de Boltzmann.

$$\begin{aligned}n_- &= n \exp(v_- e \psi / kT) \\n_+ &= n \exp(-v_+ e \psi / kT)\end{aligned}\quad (2 - 2)$$

Donde:

n_+ y n_- : concentraciones locales de los iones positivos y negativos

n : número de iones por cm^3 , donde $\psi = 0$

v_+ y v_- : valencia de los iones

Las objeciones contra el uso de las expresiones anteriores, se debe a que en el exponente se encuentra el potencial medio, en vez de tener el potencial de la fuerza media. En otras palabras, no tiene en cuenta que cuando un ión es traído desde el "infinito" hacia otro ión, la distribución media de todos los iones cambia ligeramente, influenciando el trabajo realizado. En el caso de partículas coloidales, hay muchos iones en la doble capa, así que la adición o sustracción de un ión no cambia la distribución media de la carga al potencial medio (Kruyt, 1952).-

Este método de determinar $n(x,y,z)$ a partir de $\psi(x,y,z)$ es correcto sólo para aquellos valores tan pequeños del potencial que hagan posible desarrollar la forma ex-

ponencial en serie de Mc Laurin y poder despreciar después del término lineal, encontrándose en este caso una relación lineal entre ψ y ρ . Para valores grandes de $\psi(x,y,z)$, esto deja de ser válido y la determinación del valor medio de $n(x,y,z)$ a partir del potencial, como se indicó, ya no está permitido (Kirchwood, 1934).-

Se puede probar que para la doble capa de partículas grandes, que porta muchas cargas elementales, el error que se comete es despreciable, siempre que en el vecindario de la superficie del coloide la concentración iónica no se eleve a valores en los cuales sean considerables las desviaciones de las leyes límites de Debye-Huckel, (Casimir, 1944).

Para simplificar las expresiones, nos restringiremos a considerar soluciones que contengan electrolitos simétricos; y por lo tanto escribiremos:

$$v_+ = v_- = v$$

Esta restricción se justifica por la circunstancia de que la teoría de la doble capa y la química coloidal prueban la poca importancia de los iones que tienen la misma carga que las partículas coloidales, y además reducen las dificultades matemáticas (Overbwwk, 1948).-

La densidad de la carga espacial está dada por la suma algebraica de las cargas iónicas

$$\rho = \sum_i v_i e n_i$$

teniendo en cuenta la expresión (1 - 2), resulta:

$$\rho = - 2 n v e \cdot \text{sh} (v e \psi / k T) \quad (2 - 2 a)$$

Si el potencial eléctrico cumple $v e \psi / k T \ll 1$, se obtiene

$$\rho = - 2 n v^2 e^2 \psi / k T \quad (2 - 2 b)$$

Esta expresión es la relación lineal a la que nos hemos referido anteriormente. Si introducimos la expresión de ρ , en la expresión (2 - 1), se obtiene la ecuación fundamental

$$\nabla^2 \psi = \frac{8 \pi}{D} n \cdot v \cdot e \cdot \text{sh} (v e \psi / k T) \quad (2 - 3)$$

Para pequeños valores de ψ , se simplifica a:

$$\nabla^2 \psi = \frac{8 \pi n e^2 v^2 \psi}{D k T} = \kappa^2 \psi \quad (2 - 4)$$

Esta ecuación es el conocido punto de partida de la teoría de Debye-Huckel para electrolitos fuertes. Puede parecer extraño que esta ecuación se use a menudo como partida de los problemas coloidales; sin embargo, se puede observar que se está más o menos forzado a usarla debido a las dificultades matemáticas que incluye la aplicación de la ecuación (2 - 3). Afortunadamente se prueba que la ecuación (2 - 4) da las menores desviaciones en el caso en que la teoría de la doble capa esférica es estudiada sobre una partícula sujeta a una doble capa fuertemente difusa (Overbeeck, 1948).-

Una seria dificultad de esta ecuación es que contiene los iones positivos y negativos en forma simétrica, y, por lo tanto, no puede explicar la influencia predominante de

los contraiones sobre la doble capa (Regla de Schulle y Hardy).-

TEORIA DE LA DOBLE CAPA PLANA

Para una doble capa plana ψ es sólo función de x (coordenada normal), y por lo tanto el operador de Laplace puede reemplazarse por: $\frac{d^2}{dx^2}$

Introduciendo las siguiente sustituciones:

$$y = v \cdot \psi / kT \quad z = v \cdot \psi_0 / kT \quad \kappa^2 = \frac{8\pi n e^2 v^2}{D k T}$$

$$\xi = \kappa \cdot x$$

La ecuación diferencial (1 - 3), toma la forma:

$$\frac{d^2 y}{d\xi^2} = \text{sh } y \quad (2 - 5)$$

Werwey y Niessen (1939), resolvieron esta ecuación obteniendo:

$$e^{y/2} = \frac{e^{z/2} + 1 + (e^{z/2} - 1)e^{-\xi}}{e^{z/2} + 1 - (e^{z/2} - 1)e^{-\xi}} \quad (2 - 6)$$

Esta expresión, que da el potencial eléctrico en la solución como función de la distancia desde la superficie plana, aunque a simple vista parezca complicada, tiene una forma exponencial simple que va desde $y = z$ ó $\psi = \psi_0$ en la superficie, hasta $\psi = 0$ para $x = \infty$. El carácter de ésta se puede apreciar

más claramente con las siguientes aproximaciones.-

a) $z \ll 1$

En este caso, que también puede obtenerse de la ecuación (2 - 4), resulta

$$y = z \cdot e^{-\xi} \quad \psi = \psi_0 \cdot e^{-\kappa x} \quad (2 - 7)$$

Para valores pequeños de z , el valor $1/\kappa$ tiene obviamente el significado que para esta distancia ($\kappa x = 1$), el potencial eléctrico, que cae como una exponencial pura, ha alcanzado la fracción $1/e$ del valor sobre la pared. El centro de gravedad de la carga espacial también coincide con el plano $\kappa x = 1$; y la distancia característica de Debye ($1/\kappa$) puede llamarse "espesor de la capa difusa".-

b) $z \gg 1$

En este caso la pendiente inicial de la curva de potencial se puede obtener de la aproximación válida para pequeños valores de ξ

$$y = z \cdot e^{z/2} \cdot \xi \quad (2 - 8)$$

en la cual puede observarse que esta pendiente aumenta rápidamente para valores crecientes de z .-

Se obtiene una ecuación aproximada muy útil para grandes valores de z ($\xi \gg 1$); en este caso (2 - 6) resulta:

$$y = 4 e^{-\xi} \quad \psi = \frac{4 k T}{v e} e^{-\alpha x} \quad (2 - 9)$$

Así la parte exterior de la curva del potencial eléctrico tiene una forma puramente exponencial (como en el caso anterior) y es notable que esta "cola" exponencial parece ser para grandes valores de z , independiente de éste.-

Si extrapolamos hacia $x = 0$, esta parte exponencial de la curva parecería comenzar en $z = 4$; así que para iones monovalentes en la solución, la curva parece venir del punto $\psi_0 = 100$ mv.; para iones bivalentes de $\psi_0 = 50$ mv, etc.

Para valores iguales de αx , el potencial eléctrico en la "cola" es por lo tanto, en todos los puntos del segundo caso, la mitad del valor obtenido en el primero.-

c) z arbitrario

Una aproximación algo mejor que demuestra simultáneamente la transición entre el caso a) y b) se puede obtener para valores arbitrarios de z y a grandes distancias.- La ecuación (2 - 6) puede escribirse como

$$y = 2 \ln \frac{1 + \gamma e^{-\xi}}{1 - \gamma e^{-\xi}} \quad \text{siendo } \gamma = \frac{e^{z/2} - 1}{e^{z/2} + 1}$$

Simplificándose para $\xi \gg 1$ a

$$y \cong 2 \ln (1 + 2 \gamma e^{-\xi}) \cong 4 \gamma e^{-\xi} \quad (2 - 10)$$

expresión que para pequeños valores de z , resulta idéntica a la ecuación (2 - 7), y para grandes valores z , la ecuación (2 - 9). Esta ecuación es especialmente útil, ya que en los problemas químicos de coloides, z es generalmente mayor que 1, pero raramente mucho mayor, en este caso γ será levemente menor que 1, de modo que la parte exponencial saliente es poco sensible del valor de z .

La figura 1 da un examen de la función potencial para un conjunto de valores de z . Al mismo tiempo contiene curvas que corresponden a las aproximaciones (2 - 7), (2 - 8), (2 - 9) y (2 - 10) (curvas punteadas). Vemos que la ecuación simple (2 - 10) es aplicable para la mayoría de los propósitos prácticos, para $z \gg 8$ y $\xi \gg 1$. Para valores más pequeños de z (por ejemplo para $z = 4$) es preferible referirse a la ecuación (2 - 10), que parece ser una aproximación igualmente buena en la región $\xi \gg 1$. Como se expresa en la ecuación (2 - 10), la "cola" de la curva potencial se aproxima asintóticamente a la curva simple (ecuación 2 - 9) para valores crecientes de z .

Se puede establecer concluyentemente, a partir de las ecuaciones obtenidas, que un aumento en la valencia de los iones o un aumento en su concentración tienen efectos similares sobre la capa difusa.-

Afrontemos ahora el problema de la distribución de cargas con más detalle. Cuantitativamente el potencial eléctrico y la densidad de carga están relacionados directa-

mente de acuerdo con la ecuación (2 - 2) y más especialmente por (2 - 2 a); desde que Sh crece casi exponencialmente, para valores grandes o moderados de y , vemos que la densidad de carga en la capa difusa cae aún más rápidamente con el aumento de la distancia a la superficie, que el potencial eléctrico. Esto se ilustra en la figura 2, donde se puede apreciar las concentraciones iónicas locales en función de x , mostrando que para el valor aún pequeño de $z = 3$ la carga espacial (proporcional a $n_- - n_+$) es casi enteramente un resultado de las concentraciones de contraiones (iones negativos, en este caso) en el entorno de la pared. Esto denota que ya hay una diferencia considerable del estado de cosas que se obtendría con el uso de las ecuaciones aproximadas para valores pequeños de z , porque en este caso habría una relación lineal entre ψ y ρ , y el aumento de n_- igualaría la disminución de n_+ . Esto aclara el origen inadecuado de las ecuaciones aproximadas para potenciales pequeños en cuanto z excede del valor 1.-

La carga total de la doble capa (o sea carga superficial por cm^2) se puede obtener directamente de la función potencial; para ello usaremos la ecuación general.-

$$\sigma = - \int_0^{\infty} \rho dx - \frac{D}{4\pi} \int_0^{\infty} \frac{d^2\psi}{dx^2} dx = - \frac{D}{4\pi} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} \quad (2 - 11)$$

Fig. 1. Función potencial eléctrico de acuerdo a la teoría de Gouy - Chapman .-

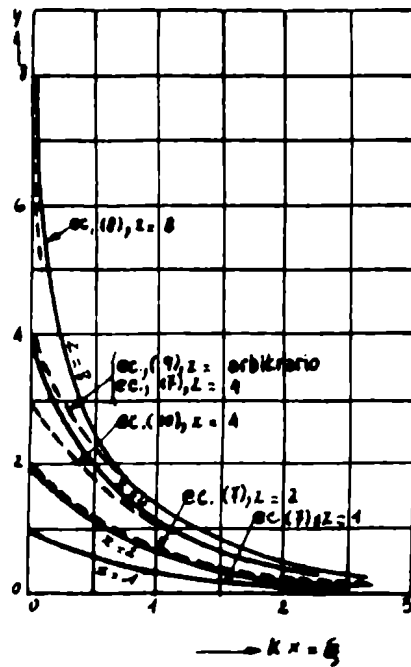
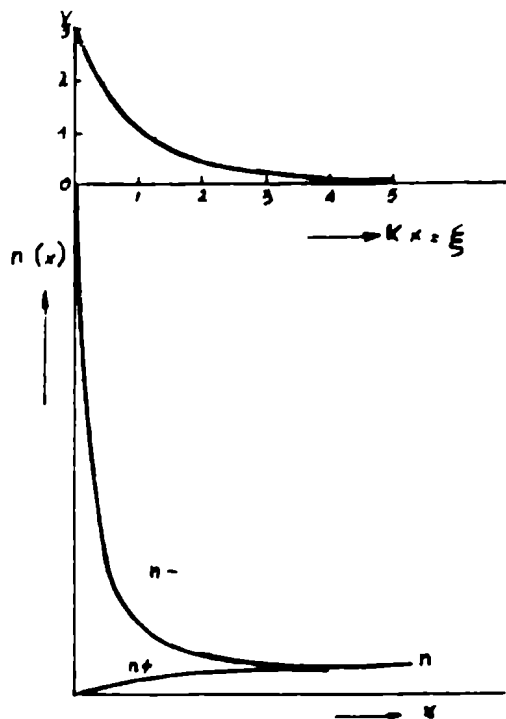


Fig. 2. Función potencial eléctrico y concentraciones locales de iones negativos y positivos en las vecindades de una superficie cargada positivamente ($\psi_0 = 76,8 \text{ mv}$; $z = 3$) .-



de la cual vemos que σ es proporcional a la pendiente inicial del potencial en la capa difusa; $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0}$ se puede obtener de la ecuación (2 - 5), si reescribimos la relación

$$\frac{d\psi}{dx} = - \frac{\epsilon kT}{ve} \sqrt{2 \cosh y - 2} = -\sqrt{\frac{8\pi nkT}{D}} \sqrt{2 \cosh y - 2} =$$

$$\frac{d\psi}{dx} = \sqrt{\frac{32 \pi nkT}{D}} \operatorname{Sh} \left(\frac{y}{2} \right) \quad (2 - 12)$$

y por lo tanto

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_{x=0} = -\sqrt{\frac{8\pi nkT}{D}} \sqrt{2 \cosh z - 2} =$$

$$= \sqrt{\frac{32 \pi kT}{D}} \cdot \operatorname{senh} \left(\frac{z}{2} \right) \quad (2 - 13)$$

sustituyendo en (2 - 11) resulta

$$\sigma = \sqrt{\frac{nDkT}{2\pi}} \cdot \sqrt{2 \cosh z - 2} = \sqrt{\frac{2 nDkT}{\pi}} \cdot \operatorname{senh} \left(\frac{z}{2} \right) \quad (2 - 14)$$

Esta última expresión se simplifica para valores pequeños de $z = v e \psi_0 / kT$

$$\sigma = \frac{D\epsilon}{4\pi} \psi_0 = \sqrt{\frac{nD}{2\pi kT}} v \cdot e \cdot \psi_0 \quad (2 - 15)$$

Para potenciales pequeños de la doble capa, ésta se comporta como un condensador de capacidad constante, cuya distancia entre placas es $1/\alpha$.-

Para valores grandes de z , encontramos que la relación entre σ y ψ_0 ya no es lineal, sino que σ aumenta más rápidamente que el potencial de la doble capa; la capacidad de ésta por lo tanto (ecuación 2 - 14) aumenta considerablemente con el aumento del potencial, debido a la acumulación creciente de la carga difusa en las cercanías de la pared.-

TEORIA DE LA DOBLE CAPA ALREDEDOR DE UNA PARTICULA
ESFERICA

En este tratamiento se despreciará las dimensiones finitas de los iones.

La ecuación fundamental puede ser explícitamente resuelta, en este caso, sólo para la aproximación (2 - 4); y su solución es fácilmente encontrada cuando el potencial eléctrico, a una distancia mayor que el radio de la partícula es solo función de r . La ecuación fundamental resulta entonces

$$\nabla^2 \psi = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \alpha^2 \psi \quad (2 - 16)$$

y la solución que satisface $\psi = 0$ y $\frac{d\psi}{dr} = 0$ para $r = \infty$ es:

$$\psi = \frac{A e^{-\kappa r}}{r}$$

La constante es determinada con la condición $\psi = \psi_a$ para $r = a$, obteniéndose

$$\psi = \psi_a \frac{a}{r} e^{-\kappa(a-r)} \quad (2 - 17)$$

Diferenciando con respecto a r

$$\frac{d\psi}{dr} = -\psi_a \cdot a \cdot e^{-\kappa a} \frac{(1 + \kappa r)}{r^2} e^{-\kappa r}$$

con lo cual

$$\left(\frac{d\psi}{dr}\right)_{r=a} = -\frac{4\pi\sigma}{D} = -\frac{Q}{Da^2} = -\psi_a \frac{(1 + \kappa a)}{a}$$

$$\text{ó } Q = a D (1 + \kappa a) \psi_a \quad (2 - 18)$$

De (2 - 16) y (2 - 17)

$$\psi = \frac{Q}{Dr} \frac{e^{-\kappa(a-r)}}{1 + \kappa a}$$

Para partículas grandes, para las cuales el espesor de la doble capa es pequeño comparado con el radio de la partícula, estas ecuaciones deben aproximarse a las expresiones (2 - 7) y (2 - 15) para potenciales pequeños de la doble capa, realmente si a es muy grande, en la capa difusa el cociente a/r será casi 1 y $\kappa a \gg 1$;

así que la ecuación (2 - 18) toma la forma

$$Q = 4\pi a^2 \sigma = a^2 \kappa D \psi_a \quad \text{ó} \quad \sigma = \frac{\kappa D \psi_a}{4\pi}$$

Para partículas pequeñas, sin embargo, vemos que el factor $1/r$ hace que el potencial caiga más rápidamente que en la expresión puramente exponencial encontrada en la doble capa plana.-

Si en realidad la partícula es pequeña, comparada con el "espesor" de la doble capa, entonces la carga de la atmósfera iónica, deberá distribuirse en capas esféricas de volumen cada vez mayor desde la superficie al seno de la solución. Esto explica la diferencia característica entre la doble capa esférica y la plana y muestra, además, que las ecuaciones para la primera son especialmente importantes si $\kappa a \ll 1$.-

Resumiendo, podemos decir que la aplicación de las ecuaciones de Debye-Huckel sólo es factible para partículas esféricas cuando sus dimensiones, y la concentración de electrolitos son lo suficientemente pequeñas para satisfacer $\kappa a \ll 1$; en este caso se obtendrán valores razonables, aun cuando el potencial no sea pequeño. Para partículas más grandes y/o para concentraciones iónicas elevadas, sin embargo, excepto en los casos muy poco frecuentes en que el potencial de la doble capa sea realmente muy bajo, estas ecuaciones no tienen utilidad. En cuanto $\kappa a \gg 1$, será necesario tener en cuenta las desviaciones de la teoría aproximada.-

TEORIA DE STERN

La teoría de Gouy-Chapman discutida anteriormente, tiene defectos bastantes serios que en su mayor parte surgen al despreciar las dimensiones finitas de los iones. En soluciones diluídas, donde la extensión de la capa difusa es considerable, esta aproximación es en algún grado aceptable, pero en soluciones con concentraciones apreciables de electrolitos se obtienen resultados totalmente absurdos. Esto puede apreciarse con el siguiente ejemplo: supongamos que el potencial de la doble capa tenga un valor relativamente grande, 300 mv.; de acuerdo con la ecuación (2 - 2), deberíamos encontrar que la concentración de los contraiones cerca de la superficie, para una solución 10^{-3} N ($v=1$) sería:

$$c_- = c \exp (v e \psi / k T) = 10^{-3} e^{12} = 160 \text{ N}$$

lo cual evidentemente es una concentración sin ningún sentido, en vista de las dimensiones finitas de los iones.-

Debido a estos resultados, Stern modificó el

modelo anterior, con una pared sólida que divide a la "carga líquida" en dos partes. A una de éstas se la puede visualizar como una capa de iones adsorbidas en la pared, y se representa en la teoría por una carga superficial concentrada en un plano a una pequeña distancia (δ) de la carga superficial propiamente dicha (esta distancia se estima que es del orden de magnitud de varias veces 10^{-8} cm.). La segunda parte de la carga líquida se toma como en la teoría anterior; como carga espacial difusa, extendiéndose desde el plano $x = \delta$ hasta "infinito".-

El descenso del potencial de acuerdo con el modelo de Stern se puede apreciar en la figura 3. Entre $x = 0$ (carga superficial sobre la pared) y $x = \delta$ (carga adsorbida), el potencial eléctrico decrece linealmente, como en el dieléctrico de un condensador plano.-

Suponiendo que pueda existir tal doble capa a la temperatura del cero absoluto, la "carga líquida" se encontraría enteramente en la capa adsorbida; a temperaturas más altas una parte más o menos considerable de los iones adsorbidos se "evaporarán" de la pared como consecuencia del movimiento térmico transfiriéndose a la parte difusa. Para poder calcular esta distribución de equilibrio de la carga "líquida" entre las dos capas (generalmente conocidas como capa de Stern y capa de Gouy, respectivamente); Stern sigue un camino bastante parecido a la deducción de la isoterma de adsorción de Lagmuir. La ecuación que resul-

ta de este tratamiento que da la carga superficial asociada con la capa iónica adsorbida es:

$$\sigma_1 = \frac{N_1 v e}{1 + \frac{N}{M n} \cdot \exp\left(\frac{-v e \psi_s + \varphi}{k T}\right)} \quad (2 - 19)$$

Donde:

N_1 : número de puntos de adsorción sobre un cm^2 . de la pared

N : número de Avogrado

M : peso molecular del solvente

φ : potencial de adsorción química específica del contraión adsorbido sobre la pared

Un conjunto completo de ecuaciones para determinar la distribución de las cargas y el potencial eléctrico en la doble capa total se puede obtener de la siguiente manera: En primer lugar, el cambio discontinuo en la derivada del potencial eléctrico, debe nuevamente ser proporcional a la carga superficial sobre la pared, por lo tanto:

$$\sigma = \frac{D'}{4\pi\delta} \cdot (\psi_0 - \psi_s) \quad (2 - 20)$$

Fig. 3. Representación esquemática de la doble capa de acuerdo a la teoría de Stern .-

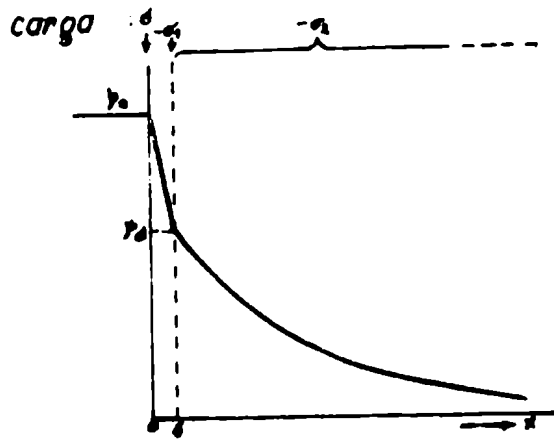
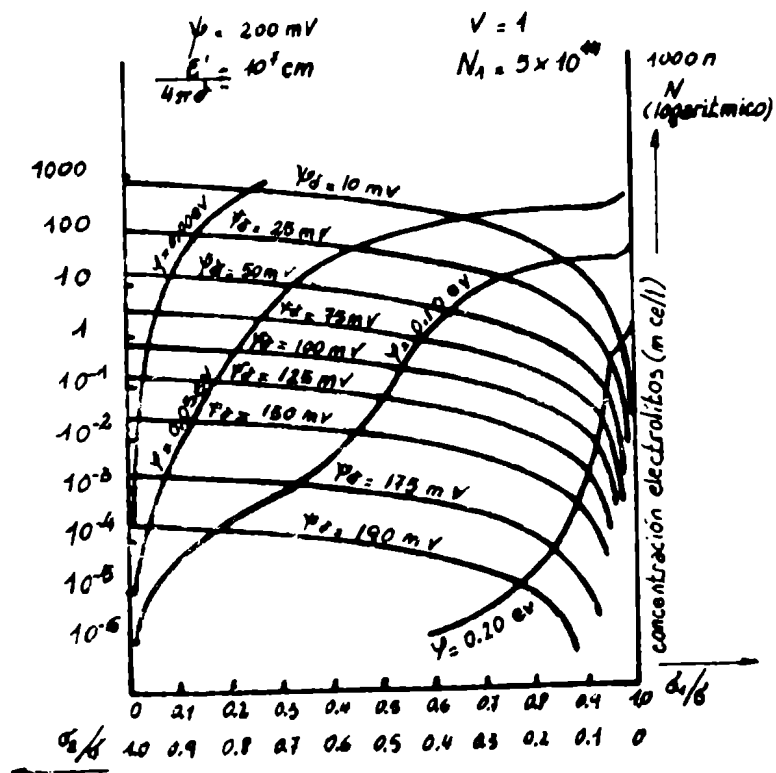


Fig. 4. Valores correspondientes de $\frac{\psi}{\psi_0}$, ψ_0 y n a diferentes valores del potencial de adsorción, para electrolitos 1-1 y $\psi_0 = 200$ mv .-



donde D' denota a la constante dieléctrica en el condensador de dimensiones atómicas entre la carga superficial y la capa adsorbida.

Tanto D' como δ son cantidades desconocidas, pero el valor de la capacidad ($D'/4\pi\delta$), se puede obtener de otra fuente, por ejemplo a partir del trabajo de Gouy, de la curva de electrocapilaridad.-

La carga de la capa difusa, está dada por la ecuación

$$\sigma_2 = \sqrt{\frac{D k T n}{2 \pi}} \operatorname{sh} \left(\frac{y e \psi \delta}{2 k T} \right) \quad (2 - 21)$$

y por último tenemos:

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (2 - 22)$$

De modo que las cuatro incógnitas σ_1 , σ , σ_2 , y $\psi \delta$ se pueden conocer (si está dado ψ_0) de la combinación de (2 - 19), (2 - 20), (2 - 21) y (2 - 22).-

Para soluciones diluidas de electrolitos el producto $M n$ es mucho menor que N , por ejemplo en soluciones $10^{-3} M$, n es igual a 10^{-6} es decir, siempre que $\psi \delta$ y φ no sean muy grandes (exponente menor que 8) la forma

exponencial de la ecuación (1 - 19) es grande respecto de la unidad, resultando una ecuación más simple, que se utiliza en muchos casos

$$\sigma_1 = \frac{N_1 v e M n}{N} \cdot e \left(\frac{v e \psi_s + \varphi}{kT} \right)$$

La figura 4 da para un potencial de doble capa $\psi_0 = 200$ mv y para electrolitos de valencia 1-1, en agua, una representación gráfica de valores correspondientes de σ_1/σ y ψ_s y n , para una serie de valores del potencial de adsorción (φ) (este último se toma como positivo si el trabajo se gana por adsorción).-

En los cálculos la "capacidad" del condensador se supone que era

$$k = \frac{D'}{4\pi\epsilon} = 10^7 \text{ cm.}$$

de acuerdo con las determinaciones de la curva de electrocapilaridad, de soluciones concentradas de electrolitos (donde prácticamente toda la carga "líquida" está presente en la capa de Stern). Para $\delta = 5 \cdot 10^{-8}$ cm., le corresponde una $D' = 6,5$. El valor de N es $5 \cdot 10^{14}$

El valor de σ es constante a lo largo de las curvas $\psi\delta =$ cte. y se puede calcular a partir de la ecuación (2 - 20).

En la figura 4, se puede observar que para soluciones más diluídas de electrolitos y para pequeños valores del potencial de adsorción (φ), sólo una pequeña parte de la caída total del potencial eléctrico, ocurre en la capa de Stern, al mismo tiempo que la fracción de las contracciones adsorbidas a la pared deja de ser importante. De acuerdo con esto, el modelo de Stern se aproxima al de Gouy.

En soluciones más concentradas, sin embargo, encontramos una gran caída de potencial en la capa de Stern.

La figura 4, muestra además que $\psi\delta$ está determinada casi exclusivamente por la concentración y la valencia del electrolito y sólo secundariamente por el potencial de adsorción.-

En soluciones diluídas σ_1 puede ser grande, sólo si φ es lo suficientemente grande también, pero la forma del potencial se parece mucho al de Gouy. Esto se puede entender fácilmente en vista de la gran extensión, y por lo tanto la pequeña capacidad de la capa difusa. Mientras que en soluciones concentradas, aún para pequeños valores de φ (y pequeño σ_1) la caída de potencial ocurre en su mayor parte en la capa de Stern; obviamente la carga difusa está entonces "comprimida" por la creciente concentración iónica hasta tal punto que su capacidad es mayor que la de la capa de Stern. Sin embargo, puede existir alguna duda

sobre si el modelo que sostiene esta teoría es aplicable a soluciones concentradas.

Esta teoría puede considerarse como una mejora sobre la de Gouy Chapman en dos aspectos. En primer lugar explica que para concentraciones altas de electrolitos, la capacidad de la doble capa no va más allá del valor de alrededor de $10\mu F/cm^2$, mientras que de acuerdo con las ecuaciones de Gouy-Chapman aumentaría indefinidamente a más de 10 veces los valores experimentales. Además distingue el potencial total de la doble capa ψ_0 y el potencial de Gouy ψ_s .-

1 - 3 POTENCIALES ELECTROKINETICOS

Las determinaciones electrocinéticas son de gran importancia en el estudio de la doble capa. Sin embargo, existen discrepancias en las interpretaciones de los datos que se obtienen en términos del llamado potencial Zeta (P. Z.) Este es el potencial en el plano de deslizamiento, entre la fase estacionaria y la móvil, cuando el potencial "cero" es tomado a grandes distancias de esta interfase. Tales dificultades surgen en la posibilidad de variación de la constante dieléctrica y la viscosidad en las vecindades de las partículas debido al alto campo existente, y a la incertidumbre de la posición del plano de deslizamiento (Hunter, 1966).-

Los cálculos del potencial Zeta a partir de mediciones de movilidades electroforéticas requieren una relación teórica entre ambas. La más antigua fué derivada por Helmholtz (1879) y mejorada por Von Smoluchowski (1903)

$$(P. Z) = 4\pi \frac{V}{D} \cdot (M. E.) \quad (3 - 1)$$

Donde:

V : es la viscosidad del medio

D : es la constante dieléctrica del medio

M. E.: es la movilidad electroforética de las partículas

Esta expresión es aplicable a partículas no conductoras, relativamente grandes, cuando el espesor de la doble capa es mucho más pequeño que el radio de curvatura de la partícula.-

En esta expresión se considera a la partícula con su doble capa, como un condensador de placas paralelas, separadas por una distancia igual al espesor de la doble capa. Sin embargo, la misma expresión puede hallarse sobre la de una doble capa difusa (Kruyt, 1958) contrariamente a la opinión de Freundlich (1930).-

Por largo tiempo la ecuación (3 - 1) fue utilizada para interpretar los datos electrocinéticos, hasta que Huckel (1924), basándose en la teoría de la conductividad de electrolitos fuertes obtiene otra expresión que difiere de (3 - 1) por un factor 3/2.

$$(P. Z.) = 6 \pi \frac{V}{D} \cdot (M.E.) \quad (3 - 2)$$

Esta fue derivada mediante la ecuación corregida de Stokes para la retardación electroforética, causada por la acción de un campo externo sobre la doble capa.-

Henry (1931) estableció que la discrepancia entre las expresiones anteriores es consecuencia del hecho de que en las deducciones de Von Smoluchowski la deformación

del campo por la presencia de la partícula aislada es implícitamente tomada en cuenta, mientras que en la de Huckel el campo en la doble capa y en el seno de la solución no está influenciado por la presencia de la partícula. Este último tratamiento sólo es permitido si la conductividad de la partícula es igual a la del líquido, o si las dimensiones de ésta son pequeñas comparadas con el espesor de la doble capa; de manera que en la mayor parte de ésta, la deformación del campo no es apreciable.-

Mediante un tratamiento muy exacto, tomando en cuenta la deformación del campo externo por la presencia de las partículas coloidales, Henry demostró que la movilidad electroforética en todos los casos es igual a:

$$(M.E.) = \frac{f D (P.Z.)}{\pi V} \quad (3 - 3)$$

donde f es un factor numérico que depende del producto de $\kappa \cdot a$ siendo igual a $1/4$ para partículas cilíndricas con sus ejes en dirección del campo, variando entre $1/4$ y $1/8$ para cilindros perpendiculares al campo y entre $1/4$ y $1/6$ para partículas esféricas, es decir, que los cálculos de Henry están en completo acuerdo con la ecuación de Von Smoluchowski con $f = 1/4$ independiente de la forma de la partícula, cuando $\kappa \cdot a$ es grande; y también en concordancia con las ecuaciones de Huckel para una esfera, $f = 1/6$ para $\kappa \cdot a$ pequeño.-

Las expresiones anteriores pueden ser formula-

das en términos de variables adimensionales de la siguiente manera, definiendo en primer lugar la función

$$E \equiv \frac{6 \pi V e}{D k T} \frac{U}{\bar{x}} \quad (3 - 4)$$

donde $\frac{U}{\bar{x}} = M.E.$

$$q_0 \equiv \frac{\mathcal{L} a}{\lambda} \quad (3 - 5)$$

donde

$$\mathcal{L}^2 \equiv \frac{4 \pi e^2 (n_+ z_+^2 + n_- z_-^2)}{D k T} \frac{4 \pi e^2 N c (z_+ + z_-)}{1000 D k T}$$

$$\lambda^2 \equiv (z_+ + z_-) / 2 z_- \quad (3 - 6)$$

Donde:

N : es el número de Avogadro

c : la concentración media de electrolitos en eq/1000 cm³

De (3 -5) y (3 - 6)

$$q_0 = \left(\frac{8 \pi e^2 c z_- N}{1000 D k T} \right)^{\frac{1}{2}} a \quad (3 - 7)$$

De esta manera logramos que q_0 sea independiente de z_+ (valencia de los cationes), debido a que como hemos visto (Sección 1 - 2) el efecto de éstos sobre las propiedades de la doble capa es despreciable.-

Si definimos además:

$$y_0 \cong e \frac{(P.Z.)}{k T} \quad (3 - 8)$$

$$m_{\pm} \cong \frac{D k T}{6 \pi \nu e^2} \cdot f_{\pm} \quad (3 - 9)$$

f_+ y f_- , son los coeficientes de fricción, que pueden expresarse como

$$f_{\pm} = \frac{N e^2 z_{\pm}}{\lambda_{\pm}^0} \quad (3 - 10)$$

siendo λ_{\pm}^0 : la conductividad límite de los iones

Con lo cual resulta que

$$m_{\pm} \cong \frac{N D k T}{6 \pi \nu} \frac{z_{\pm}}{\lambda_{\pm}^0} \quad (3 - 11)$$

Combinando la ecuación de Von Smoluchowski con (3 - 4) y (3 - 8) obtenemos

$$E = \frac{3}{2} y_0 \quad (3 - 12)$$

Aplicando la misma notación las ecuaciones de Huckel y de Henry, para partículas no conductoras, pueden escribirse respectivamente como:

$$E = y_0 \quad (3 - 13)$$

$$E = y_0 f_1 (\infty, a) \quad (3 - 14)$$

Los resultados de Overbeek (1950) que surgen

al estudiar la influencia del efecto de relajación para electrolitos simétricos puede escribirse utilizando la misma nomenclatura como:

$$E = y_0 f_1 (\alpha a) - y_0^3 \left[z^2 \cdot f_3 (\alpha a) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (m_+ + m_-) f_4 (\alpha a) \right] \quad (3 - 15)$$

donde z es la valencia de los iones. Para electrolitos no simétricos la expresión correspondiente sería:

$$E = y_0 f_1 (\alpha a) - y_0^2 (z_- - z_+) f_2 (\alpha a) - \\ - y_0^3 \frac{z_+ m_+ + z_- m_-}{z_+ + z_-} f_4 (\alpha a) \quad (3 - 16)$$

Las tablas y gráficos de las funciones f_n se encuentran en este último trabajo.-

Los cálculos de Booth (1950), limitados a electrolitos simétricos teniendo en cuenta el efecto de relajación, establecen la siguiente expresión:

$$E = y_0 X_1^* (\alpha a) + y_0^3 \left\{ z^2 \left[X_3^* (\alpha a) + Y_3^* (\alpha a) \right] + \right. \\ \left. + 3 (m_+ + m_-) Z_3^* (\alpha a) \right\} + \\ + y_0^4 \left[3 z (m_+ + m_-) Z_4^* (\alpha a) \right] \quad (3 - 17)$$

Donde la función $X_1^* (\alpha a)$ es idéntica a $f_1 (\alpha a)$, dadas en las expresiones anteriores. Los gráficos de las funciones $X_3^* (\alpha a)$, $Y_3^* (\alpha a)$, $Z_3^* (\alpha a)$ y $Z_4^* (\alpha a)$ se encuentran

en el trabajo de Booth.

Sin embargo, Pickard (1961), a pesar de estas complicadas expresiones obtiene un resultado que es esencialmente la expresión de Huckel.-

Un nuevo cálculo de la relación entre la movilidad electroforética y el potencial Zeta fue realizado recientemente por Wiersema, Loeb y Overbeek (1966). Su modelo consiste de una esfera rígida, eléctricamente aislada, rodeada de una doble capa de Gouy-Chapman, estableciendo ecuaciones diferenciables que tienen en cuenta el efecto de relajamiento y la retardación electroforética. Estas ecuaciones fueron resueltas, sin aproximaciones, con una computadora IBM 704.-

Esquemáticamente se puede observar el modelo utilizado por estos autores en la figura 5. La "esfera", en este modelo, es la partícula coloidal más la capa adyacente del líquido que permanece estacionario con respecto a ella.

k_1 es la fuerza eléctrica ejercida por el campo eléctrico (c.d.) sobre la carga Q , que se mueve con movimiento electroforético uniforme.-

$$k_1 = Q.X$$

k_2 es la fuerza de fricción de Stokes

$$k_2 = -6\pi V .a. U$$

Las restantes fuerzas son causadas por la "at-

mósfera iónica". El campo externo ejerce sobre los iones de esta atmósfera una fuerza que es transferida a las moléculas de solvente. El flujo resultante del solvente origina una fuerza retardadora (k_3) sobre la esfera (retardación electroforética).-

En el estado estacionario, el cual es alcanzado casi inmediatamente de aplicado el campo, el centro de la atmósfera se desplaza del centro de la partícula, causando una nueva fuerza retardadora (k_4) sobre la esfera (efecto de relajación).-

Estas últimas fuerzas son las mismas que las que se definen en la teoría de Debye-Huckel (1923). En esta última teoría no resulta error considerable cuando los dos efectos se superponen linealmente; sin embargo para partículas coloidales, las interacciones mutuas entre estos efectos son importantes. En este caso, k_3 debe ser calculado para una atmósfera asimétrica y en la evaluación de k_4 la distribución de velocidades en el líquido debe tomarse en cuenta explícitamente.-

Las fuerzas k_3 y k_4 son funciones del potencial Zeta, de la carga, de las concentraciones y movilidades de los iones en la doble capa. Como estos parámetros son conocidos en la mayoría de los casos, la relación entre la movilidad electroforética y el potencial Zeta puede encontrarse por el cálculo de estas fuerzas.

En este último trabajo, Overbeek confirma las

conclusiones que obtuvo en 1943 y las de Booth concernientes al efecto de relajación. Estableciendo que la corrección por este efecto es apreciable para valores altos del potencial Zeta, como así también para valores moderados de q_0 , pero que resulta despreciable cuando q_0 es muy pequeño o muy grande (notar que $q_0 = \zeta a$ para electrolitos simétricos).-

VARIABILIDAD DE LA CONSTANTE DIELECTRICA Y LA VISCOSIDAD EN LA DOBLE CAPA

Hemos considerado explícitamente, en todo lo expuesto anteriormente, que tanto la constante dieléctrica como la viscosidad tomaban un único valor en todo el sistema. Sin embargo, se puede inferir que la constante dieléctrica en la región interna de la doble capa, es menor que en el seno de la solución, debido a los efectos de saturación causados por la elevada intensidad del campo en la doble capa y la influencia estructural de la fase adyacente.-

Este decrecimiento en la constante dieléctrica puede tener una considerable influencia sobre las propiedades que involucran a la región interna de la doble capa, como lo establecen Conway y colaboradores (1951), Brodowsky y Strehlow (1959), Sparnaay (1958).-

Es por lo tanto importante en el establecimiento de la relación entre ψ y ζ (potencial Zeta). Si ello tam-

bién influye en la relación entre P_L y la movilidad electroforética, depende del valor real de la constante dieléctrica en la región externa de la doble capa. El siguiente razonamiento mostrará que en este caso los efectos de saturación pueden ser usualmente despreciados (Overbeek, 1961)

Booth (1951), deduce la siguiente ecuación para la saturación dieléctrica del agua, basada en las teorías de Onsager y Kirkwood:

$$D = n^2 + \frac{28 N \pi (n^2 + 2) \mu}{3 \sqrt{73} E} L \left(\frac{\sqrt{73} E \mu (n^2 + 2)}{6 k T} \right) \quad (3 - 18)$$

Donde:

N : número de moléculas de agua por cm^3

n : índice de refracción

μ : momento dipolar

E : intensidad del campo eléctrico

$L(z)$: función de Langevin

Para bajos valores de z , $L(z)$, puede ser reemplazada por $z/3$, resultando de esta manera la constante dieléctrica independiente de E .

Lyklema y Overbeek (1961) insertaron los valores apropiados en la ecuación anterior; encontrando que la saturación dieléctrica es de 2% para $E = 5 \cdot 10^5$ V/cm y 10% para $E = 1,5 \cdot 10^6$ V/cm. Tan alta intensidad de campo puede sólo producirse por una combinación de alto potencial y alta fuerza iónica, que raramente ocurre fuera del plano

de deslizamiento. Esto se ilustra en la tabla siguiente, donde están datos los potenciales Zeta requeridos para alcanzar la intensidad de campo mencionada anteriormente (calculados de acuerdo al modelo de Gouy-Chapman, para electrolitos 1 - 1).

Concentración de electrolitos	Saturación dieléctrica de	
	2 %	10 %
1 molar	15 mv	40 mv
10 ⁻² molar	94 mv	148 mv
10 ⁻⁴ molar	210 mv	270 mv

De la tabla anterior se puede concluir que en la mayoría de los casos está justificado usar la constante dieléctrica del seno de la solución, en la ecuación de electroforesis de Helmholtz-Smoluchowski.-

A pesar que no hay ninguna teoría satisfactoria para la dependencia de la viscosidad del líquido con la intensidad del campo, numerosos estudios experimentales fueron llevados a cabo durante los últimos años (Andrade, 1951; Hart, 1958). En todos los casos encontraron que la viscosidad aumenta con el aumento de E.

Andrade y Dodd (1951) encontraron una expresión cuantitativa entre la viscosidad y E:

$$\frac{V_E - V_{E=0}}{V_{E=0}} = \frac{d v}{v} = f E^2 \quad (3 - 19)$$

En esta ecuación $V_{E=0}$ es la viscosidad cuando no hay campo, y f representa la constante "viscoeléctrica". A

pesar que esta constante no fue determinada experimentalmente para el agua, Lyklema y Overbeek la calcularon a partir de un razonamiento teórico, hallando el valor de $f = 10,2 \cdot 10^{-12} \text{ v}^{-2} \text{ cm}^2$.

La influencia del campo de la doble capa sobre la viscosidad se ilustra en la tabla siguiente. La comparación entre ésta y la tabla anterior muestra que la influencia del campo sobre la viscosidad es mucho más pronunciada que sobre la constante dieléctrica (modelo de Gouy-Chapman, electrolitos 1 - 1, utilizándose $f = 10,2 \cdot 10^{-12} \text{ v}^{-2} \text{ cm}^2$).

Concentración electrolitos	Incremento de la viscosidad en	
	2 %	10 %
1 molar	1,4 mv	3 mv
10^{-2} molar	14 mv	29 mv
10^{-4} molar	88 mv	128 mv

De la tabla anterior puede observarse que en muchos casos es necesario hacer correcciones a la viscosidad.-

Consideremos ahora una doble capa plana, perpendicular al eje x, en un campo de intensidad X, paralelo a esta interfase.-

Consideremos un volumen de espesor dx y de área 1 cm^2 , también perpendicular al eje x. El campo ejerce una fuerza $X \rho dx$ sobre este volumen elemental, si ρ representa la densidad de carga espacial. En el estado es-

tacionario esta fuerza se anula con la fuerza de corte viscoso resultando:

$$X \rho dx + \frac{d}{dx} \left(V \frac{dv}{dx} \right) dx = 0$$

donde v es la velocidad de flujo.

Sustituyendo la ecuación de Poisson en la forma

$$\frac{d}{dx} \left(D \frac{d\psi}{dx} \right) = - 4 \pi \rho$$

encontramos que

$$- \frac{X}{4\pi} \frac{d}{dx} \left(D \frac{d\psi}{dx} \right) + \frac{d}{dx} \left(V \frac{dv}{dx} \right) = 0$$

esta ecuación puede ser integrada teniendo en cuenta que para $x \rightarrow \infty$, $\frac{dv}{dx} = 0$ y $\frac{d\psi}{dx} = 0$ obteniéndose

$$\frac{D X}{4 \pi V} \cdot \frac{d\psi}{dx} = \left(\frac{dv}{dx} \right)$$

(Nótese, que la expresión es válida independiente de la constancia de V y D .)

La segunda integración, considerando constante a la constante dieléctrica, resulta:

$$\underline{u} = \frac{D X}{4 \pi V} \int_c^{P.Z.} \frac{d\psi}{V} \quad (3 - 20)$$

donde \underline{u} representa la velocidad en el punto $x = d$, donde $P.Z. = \psi_d$, y cuando no hay deslizamiento para $x < d$; con lo cual \underline{u} es igual a la velocidad electroforética.-

La integración de esta última expresión sólo

puede llevarse a cabo si la relación entre ψ y la viscosidad (V) es conocida. Con este propósito asumiremos que la viscosidad está dada correctamente por la expresión de Andrade, escrita bajo la siguiente forma:

$$V_x = V_0 \left(1 + f \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \right)$$

donde V_0 es la viscosidad a grandes distancias de la partícula y $d\psi/dx$ está dada por la teoría de Gouy-Chapman (Sección 1 - 2)

$$\frac{d\psi}{dx} = \sqrt{\frac{32 \pi c R T}{1000 D}} \operatorname{senh} \left(\frac{z F \psi}{2 R T} \right)$$

donde:

c : concentración en moles/litro

F : Faraday

Combinando estas últimas expresiones se obtiene:

$$U = \frac{Dx}{4 \pi V_0} \int_0^{R.Z.} \frac{d\psi}{1 + \frac{32 \pi c R T}{1000 D} f \operatorname{senh}^2 \left(\frac{z F \psi}{2 R T} \right)}$$

que puede ser escrita mas explícitamente como:

$$U = \frac{Dx}{4 \pi V_0} \int_0^{R.Z.} \frac{d\psi}{1 + A \operatorname{senh}^2 \left(\frac{A \psi}{2} \right)} \quad (3 - 21)$$

Overbeeck (1961) llevó a cabo esta integración en forma analítica, obteniendo tres ecuaciones diferentes, que dependen del valor de A

a) $A < 1$ resulta:

$$U = \frac{DX}{4\pi V_0 \beta \sqrt{1-A}} \ln \frac{\left(2 \exp. \left(\frac{z_{FP.Z.}}{RT} + \frac{4}{A} - 2 - \frac{4}{A} \sqrt{1-A} \right) \right)}{\left(2 \exp. \left(\frac{z_{FP.Z.}}{RT} + \frac{4}{A} - 2 + \frac{4}{A} \sqrt{1-A} \right) \right)}$$

$$\frac{(1 + \sqrt{1-A})}{(1 - \sqrt{1-A})} \quad (3 - 22)$$

b) $A > 1$

$$U = \frac{DX}{4\pi V_0 \beta \sqrt{A-1}} \text{arc.tang.} \frac{2 \exp. \left(\frac{z_{FP.Z.}}{RT} + \frac{4}{A} - 2 \right)}{\frac{4}{A} \cdot \sqrt{A-1}} -$$

$$- \text{arc.tang.} \frac{1}{\sqrt{A-1}} \quad (3 - 23)$$

c) Para $A = 1$, ambas soluciones se aproximan a

$$U = \frac{DX}{4\pi V_0 \beta} \text{tgh.} \left(\frac{z_{FP.Z.}}{2RT} \right) \quad (3 - 24)$$

Para pequeños valores de P.Z.o de las concentraciones ($A \ll c$), la ecuación (3 - 21) puede aproximarse a:

$$U = \frac{DX}{4\pi V_0} \int_0^{P.Z.} \left[1 - A \sinh^2 \left(\frac{\beta \Psi}{2} \right) \right] d\Psi =$$

$$= \frac{DX}{4\pi V_0} \left[P.Z. - \frac{A}{2\beta} (\sinh(\beta P.Z.) - \beta P.Z.) \right] \quad (3 - 25)$$

La cual puede aproximarse para valores pequeños de P.Z. a

$$U = \frac{DP.Z.X}{4\pi V_0} \left[1 - \frac{A \cdot \beta^2}{12} (P.Z.)^2 \right] \quad (3 - 26)$$

Estas ecuaciones muestran claramente la relación con la ecuación original de Helmholtz-Smoluchowski.-

En la figura 6 se halla representada en la ordenada la diferencia entre el potencial del plano de deslizamiento $PZ_{(real)}$ y el potencial "observado" $PZ_{(obs.)}$, calculado mediante la ecuación original de Helmholtz-Smoluchowski. Estas se hallan calculados para electrolitos monovalentes, a 25 °C y considerando a $f = 10,2 \cdot 10^{-12} \text{ v}^{-2} \text{ cm}^2$.

La aproximación (3 - 25) se superpone a las curvas dibujadas dentro del 5 % de corrección. La curva para $c = 0,035 \text{ mol/litro}$ corresponde a $A=1$; las curvas para 10^{-1} corresponden a $A>1$ y las restantes a $A<1$.-

Para bajo contenido salino se espera, por lo tanto, que la corrección esté siempre por debajo del 5 %. Mientras que en algunos casos de alto contenido salino ($>10^{-2}$ moles/l) las correcciones pueden alcanzar el 20 % y aun exceder este valor cuando el potencial Zeta y la concentración son altos.-

Mediante tratamientos teóricos Verwey y Overbeek (1948) establecieron la relación entre la carga eléctrica y la estabilidad de suspensiones en medio acuoso, la cual ha sido extendida para medio no polares por Koelmans y Overbeek (1954), cuando la concentración iónica es baja.-

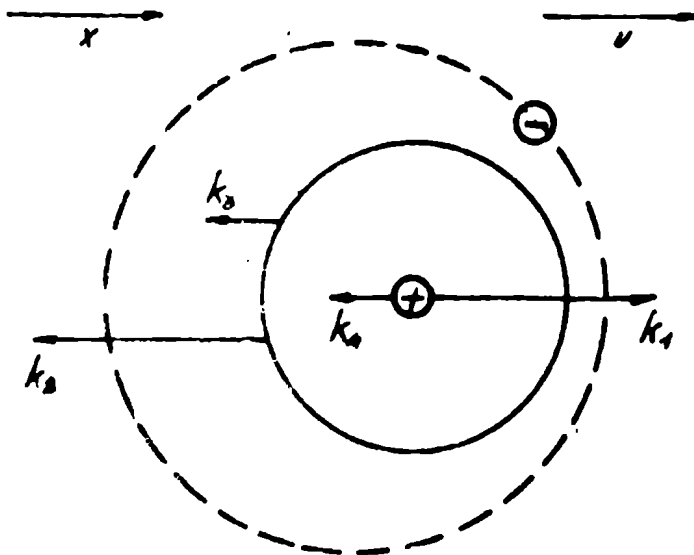
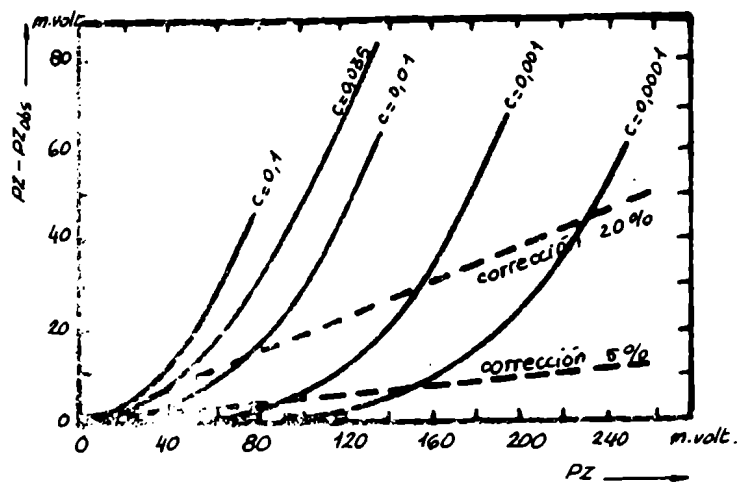


Fig. 5. Modelo de Wiersema, Loeb y Overbeek

Fig. 6. Corrección de la ecuación de Helmholtz-Smolvchowski .-



Van der Minne (1952), estableció la existencia de la doble capa de dispersiones en medios no acuosos : afirmando que los análisis de los datos de movilidad electroforética de suspensiones en alcoholes de bajo peso molecular y en acetona, pueden ser interpretados en la misma forma que en el estudio de suspensiones acuosas.- Griot (1966) realizó estudios electroforéticos del sistema pentanol-TiO₂ y simultáneamente Yicale (1966) sobre TiO₂-heptanol, llegando a la conclusión de la existencia de una doble capa considerable.-

Mc Gown, Parfitt y Willis (1965) consideran que el cálculo del potencial Zeta a partir de resultados de la movilidad electroforética, en medios no acuosos, coincidiendo con numerosos investigadores, deben realizarse a través de la ecuación de Huckel; debido a que el espesor de la doble capa, en estos sistemas, es comparativamente más grande que el radio de las partículas.-

Más aún, en estos sistemas donde κa es muy pequeño los efectos de relajación y la conductividad de las partículas pueden ser ignorados (Kruyt, 1952, Lewis y Parfitt, 1966).-

1 - 4 CONCLUSION

De los trabajos anteriormente vistos, podemos concluir que en los sistemas que estudiaremos: suspensiones de SiO_2 y Al_2O_3 en diferentes alcoholes y en agua tri-distilada, nos encontramos bajo las condiciones en que fue deducida la ecuación de Huckel. Por lo tanto el cálculo de los potenciales Zeta se realizará a través de la siguiente expresión:

$$(P. Z.) = \frac{6 \pi V}{D} \cdot (M.E.)$$

debido a que el espesor de la doble capa en estos sistemas es muy grande, aún cuando éste no puede ser calculado exactamente dada la baja concentración de electrolito en la solución.-

2.- P A R T E E X P E R I M E N T A L

2 - 1 MATERIALES UTILIZADOS

SiO₂

El Aerosil utilizado es un aerosol del dióxido de silicio coagulado muy puro ($> 98 \%$, calculado sobre la sustancia calentada a 105°C), producido por Degussa (Alemania Occidental), según un proceso patentado, a partir del Cl_4Si . Por medio de pequeñas variaciones del proceso de fabricación es posible obtener distintos tipos de aerosil que se diferencian principalmente por el tamaño de partículas. El empleado en este trabajo fué el Aerosil 249/380, cuya densidad es de $2,2 \text{ g/cm}^3$.

Su estructura determinada por Rayos X muestra que es amorfa. Además pudo comprobarse que no se producían cambios apreciables en su estructura en el rango de calentamientos estudiados (hasta 950°C).-

Al₂O₃

La alúmina utilizada tiene la misma procedencia que el aerosil. Su pureza es mayor que el 99% , siendo su es-

estructura γ -Alúmina, de acuerdo con los estudios de caracterización realizados con rayos X y su densidad de 3,4 g/cm³.

Estudios realizados en la misma forma que el aerosil indicaron que no se producían cambios estructurales en el rango de temperaturas de activación empleadas.

H2O

El agua utilizada se obtuvo por triple destilación, en recipientes de cuarzo, en atmósfera libre de CO₂, y se consideró satisfactoria cuando su conductividad era menor que $8 \cdot 10^{-7} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

ALCOHOLES

Los alcoholes empleados fueron de grado cromatográfico marca "Fluka", cuya conductividad era del orden de $10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 25° C.-

Previo a su utilización, los alcoholes fueron desgasificados congelándolos en hielo seco y efectuando vacío mientras se descongelaban. Estos solventes fueron siempre manipulados en dry-box, en atmósfera de nitrógeno puro y seco.-

2 - 2 ESPECTROSCOPIA DE RADIACION INFRARROJA

2 - 2 - 1 I N T R O D U C C I O N

Bases de los métodos espectroscópicos infrarrojos para el estudio de la funcionalidad superficial

En oposición a los métodos convencionales de la química de superficies, que permiten generalmente determinar propiedades promedio del conjunto de grupos funcionales químicos en interfaces, las técnicas del infrarrojo miden directamente propiedades superficiales específicas de tipos individuales de grupos funcionales.-

Tres parámetros independientes caracterizan cada banda de absorción: frecuencia, intensidad y ancho. Cambios en estos parámetros con la temperatura y en presencia de distintas moléculas adsorbidas ofrecen numerosas posibilidades para el estudio químico de estos grupos.-

Debido a que los grupos superficiales están res-

tringidos por la red tridimensional rígida, es posible una variedad de grupos estirados y estéricamente impedidos. En algunos casos se puede forzar a grupos a ponerse en contacto entre sí; en otros, grupos que reaccionarían normalmente entre sí, se pueden retener en lugares en los cuales no pueden asumir la orientación correcta para reaccionar. Estos factores afectan las frecuencias de vibración en cantidades desconocidas y la identificación de los grupos funcionales debe confirmarse controlando sus propiedades físicas y químicas utilizando el espectrómetro para observar el efecto de distintos reactivos sobre las bandas de absorción.-

Los coeficientes de absorción de grupos superficiales no se conocen suficientemente bien para estimaciones exactas de concentraciones absolutas. Sin embargo, observaciones cualitativas de la intensidad ya dan información de los cambios en la concentración relativa de estos grupos, durante el desgasamiento o a medida que distintos reactivos son adsorbidos o expelidos. Estas son claves importantes en cuanto a los cambios en la estructura superficial en una escala atómica, que son responsables de la histéresis y la falta de reproductibilidad de sucesivas medidas de isothermas de adsorción.-

Los grupos superficiales se diferencian de los internos por el comportamiento de sus bandas de absorción a medida que se absorben moléculas físicamente.-

Un átomo o una molécula absorbida físicamente,

cerca de un grupo funcional, perturba sus movimientos causando un desplazamiento en algunas frecuencias de vibración de éstos, indicando de esta manera una fuerza de interacción.-

Numerosos investigadores, mediante esta técnica, demostraron la existencia de distintos tipos de grupos OH sobre la superficie de los óxidos de silicio y de aluminio.-

Las frecuencias de estiramiento de los grupos OH superficiales son afectadas por moléculas físicamente absorbidas en mayor grado que las pertenecientes a otros grupos, como resultado de las uniones tipo hidrógeno, ya que las fuerzas responsables de este desplazamiento actúan sobre distancias de pocos Amstrongs como máximo. La magnitud de este corrimiento resulta mayor para moléculas con tendencia a donar electrones y menor para las de poca polaridad, dependiendo también del ordenamiento geométrico de los grupos superficiales.-

Debido a la gran sensibilidad de las frecuencias de estiramiento de los grupos OH, a sus alrededores, el ancho de las bandas resulta ser un buen criterio de la homogeneidad de éstos. Una banda estrecha indica que todos los grupos tienen contornos semejantes, mientras que una banda ancha indica una distribución de ordenamientos geométricos.-

2 - 2 - 2 METODO DE TRABAJO

Los estudios de radiación infrarroja de las muestras fueron hechos sobre pastillas muy delgadas, obtenidas con un "pastillero" Beckman, aplicando presiones de 100 Kg/cm². para el aerosil, y de 70 Kg/cm². para la alúmina, siendo su peso "óptico" de 7 mgr/cm². y de 9 mgr/cm²., respectivamente. Las presiones utilizadas se eligieron luego de numerosos ensayos, para lograr que las pastillas fueran resistentes a los tratamientos deseados. Se pudo verificar que no se producían modificaciones apreciables en los espectros, en el rango de presiones aplicadas (400 Kgr/cm² - 30 Kge/cm²).-

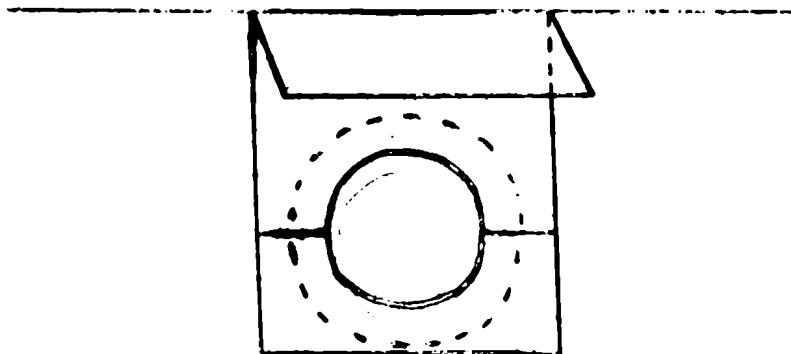
Una vez obtenidas las pastillas, eran sumergidas en agua bidestilada, en recipientes de polietileno (para evitar posible contaminación con silicatos), y tratadas de la misma manera que los "pplvos" para hacer las determinaciones de las movilidades electroforéticas (Sección 2 - 6 - 2).-

Los espectos fueron efectuados con un Beckman IR-5 y un Perkin Elmer 221, doble haz.-

Debido a que las muestras utilizadas poseen una gran superficie específica y el tamaño de las partículas es muy pequeño, las pérdidas de radiación, por scattering están minimizadas (French, 1955).-

La celda diseñada permitió hacer el tratamiento y llevar la muestra directamente al espectrómetro (figura 7).- Fué construída de cuarzo, en forma de "T", con ventanas de ClNa. Estas fueron pegadas con una pasta sugerida por Wellman (1964), la que da excelentes resultados.-

Se soldó al tubo un alambre de tungsteno, que permitía colgar el sobrecido de platino, donde se colocaba la pastilla, como se ilustra en la figura 8.



De esta manera fué posible realizar el ataque térmico, en la sección de la celda, donde se ubicó la resistencia de alambre de Kanthal, recubierto de hilo de amianto; y con una simple inclinación del tubo (una vez aislado de la línea de vacío) se desplazaba la muestra hasta la zona de las ventanas de ClNa, para sacar el espectro.-

La temperatura fué controlada con termocuplas previamente calibradas, colocadas muy cerca de la muestra.-

El sistema de vacío utilizado estaba constituido por una bomba mecánica, una difusora de aceite de silicona de tres etapas y una trampa de aire líquido.-

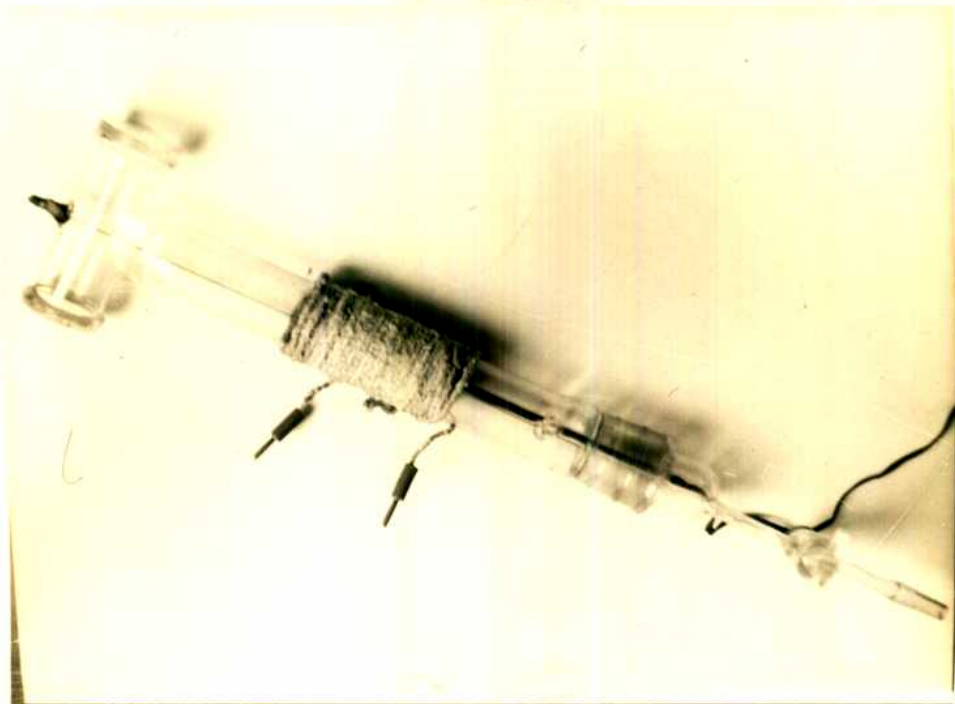
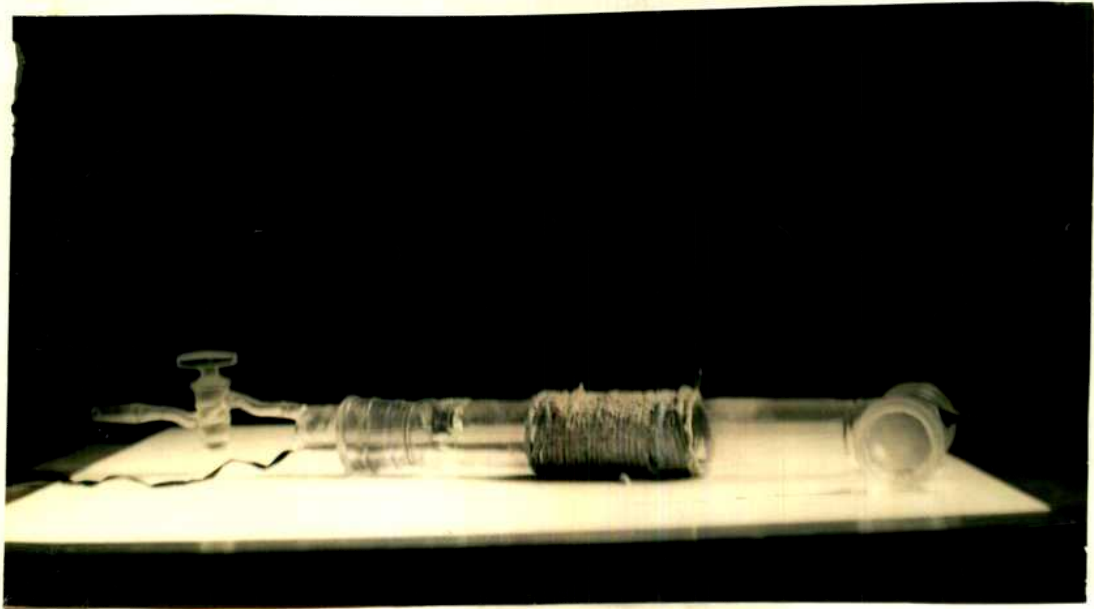


Fig. 7. Celda de espectroscopia.-

2 - 2 - 3 ESTUDIO PRELIMINAR

PROCESO DE DESHIDRATACION DE LA SILICA

El proceso de deshidratación de la sílica, es de gran importancia industrial, a pesar de lo cual en la literatura existen grandes discrepancias en lo que respecta a la forma de lograrlo. Con el propósito de dilucidar este fenómeno se realizaron estudios de radiación infrarroja sobre muestras de sílica sometidas a diferentes tratamientos.

En primer lugar se obtuvieron espectros a diversas temperaturas de activación (entre 25°C-300°C), en vacío mejor que 10^{-5} mm de Hg, variando el tiempo de tratamiento. Pudo observarse, a través de estas experiencias, que no era necesario utilizar tiempos mayores que 5 horas en su tratamiento, a una determinada temperatura, ya que en los espectros a períodos mayores no se registraba ningún cambio perceptible.-

Este trabajo se limitó a estudiar los cambios superficiales hasta 300 °C, debido a que a tratamientos más elevados la superficie de las partículas adquiere un carácter hidrofóbico al vapor de agua. Esto pudo comprobarse

exponiendo a las pastillas previamente tratadas a presión de vapor relativamente alta, a temperatura ambiente, durante una semana, y analizándolas por medio de espectros infrarrojos.-

En el esquema siguiente se hallan resumidas las diversas condiciones utilizadas para estudiar el proceso de deshidratación del aerosil.-

DESHIDRATACION DEL AEROSIL

ESQUEMA DE LOS PROCESOS ESTUDIADOS

(V)	- - - - -	Proceso I
(V) + (ϕ)	- - - - -	Proceso II
(V) + (V + ϕ)	- - - - -	Proceso III
(ϕ)	- - - - -	Proceso IV
(ϕ) + (V)	- - - - -	Proceso V
(ϕ) + (V + ϕ)	- - - - -	Proceso VI
(V + ϕ)	- - - - -	Proceso VII

El tiempo total de tratamiento en cada proceso fue de 5 horas.-

Donde: V, indica vacio mejor que 10^{-5} mm de Hg y ϕ tratamiento térmico a diversas temperaturas; indicándose ade-

más si estas condiciones fueron realizadas simultáneamente o por etapas. En las etapas donde se indica que sólo se realizó tratamiento térmico sin hacer vacío simultáneamente, se colocó en la entrada del sistema utilizado una serie de trampas de P205, para impedir la posible hidratación de la muestra.-

Los procesos indicados anteriormente fueron realizados mediante 2 corridas independientes, con pastillas "frescas". Los espectros que se obtienen de esta manera no difieren apreciablemente entre ellos en cada proceso.-

Esto nos permite afirmar que los resultados hallados no son debidos a las pequeñas diferencias que pueden existir en la fabricación de las pastillas (a pesar de que éstas fueron hechas aplicando la misma presión y sus pesos ópticos son casi idénticos), sino a los distintos caminos seguidos para deshidratarlas.-

2 - 2 - 4 DISCUSION

Puede observarse en los espectros obtenidos (Figuras 9, 10 y 11), con excepción de los tratamientos efectuados a 300 °C, donde la superficie de las partículas comienza a adquirir cierto carácter hidrofóbico al vapor de agua, que el estado "final" depende notablemente del camino segui-

do a cada temperatura de activación.-

Todos los espectros registrados presentan dos regiones bien diferenciables. La primera alrededor de 3μ , asociada a la banda de stretching de los grupos OH, y la segunda alrededor de los 6.2μ , debida a la banda de deformación del agua. En esta última región de acuerdo con Little y Mathieu (1961) una armónica de la vibración SiO puede ser esperada. Sin embargo Talcock y Rochow (1952) mostraron que la adsorción de $6,1-6,2\mu$ se presenta en moléculas donde el átomo de silicio contiene dos grupos OH, pero la misma banda, aún mas intensa, es observada en las correspondientes sales disódicas. También a partir de consideraciones teóricas de la frecuencia esperada de la deformación de $\text{Si} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$, permite concluir que los pares de grupos OH geminales que contienen los átomos de silicio no pueden producir una banda de adsorción en el rango de frecuencia donde se encuentra la banda de deformación del agua (Fripiat, 1962), (Uytterhoeven, 1963).-

A partir de los espectros obtenidos puede observarse que la banda de $6,1\mu$ desaparece a los 250°C , en el vacío empleado. La existencia de agua molecular hasta esta temperatura confirma la existencia de una interacción relativamente fuerte entre el agua y la superficie de la sílica.-

Iler y colaboradores (1956) y Whalen (1961) infirieron, a partir de datos de viscosidad y propiedades

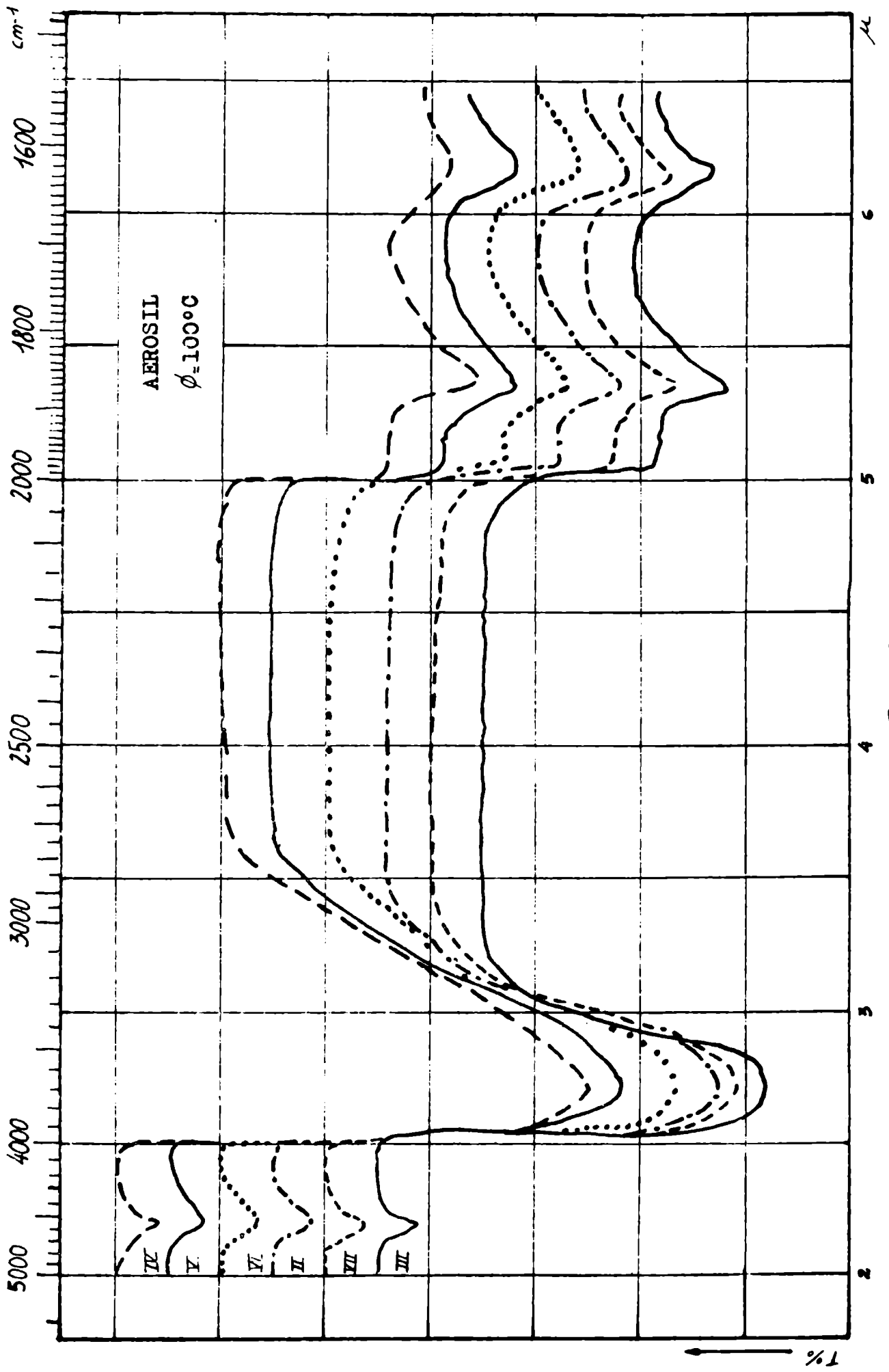


Fig. 9.

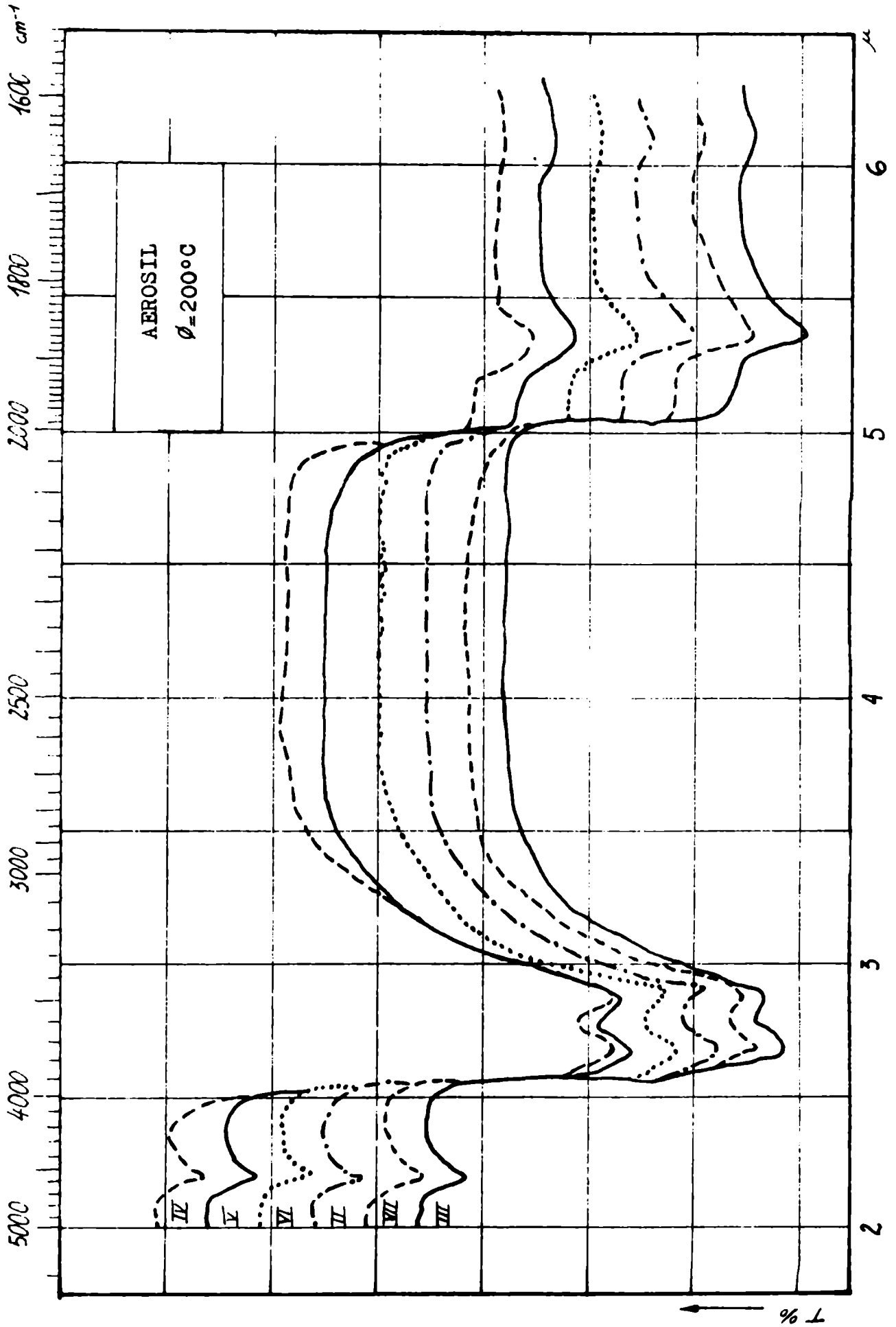


FIG. 10.

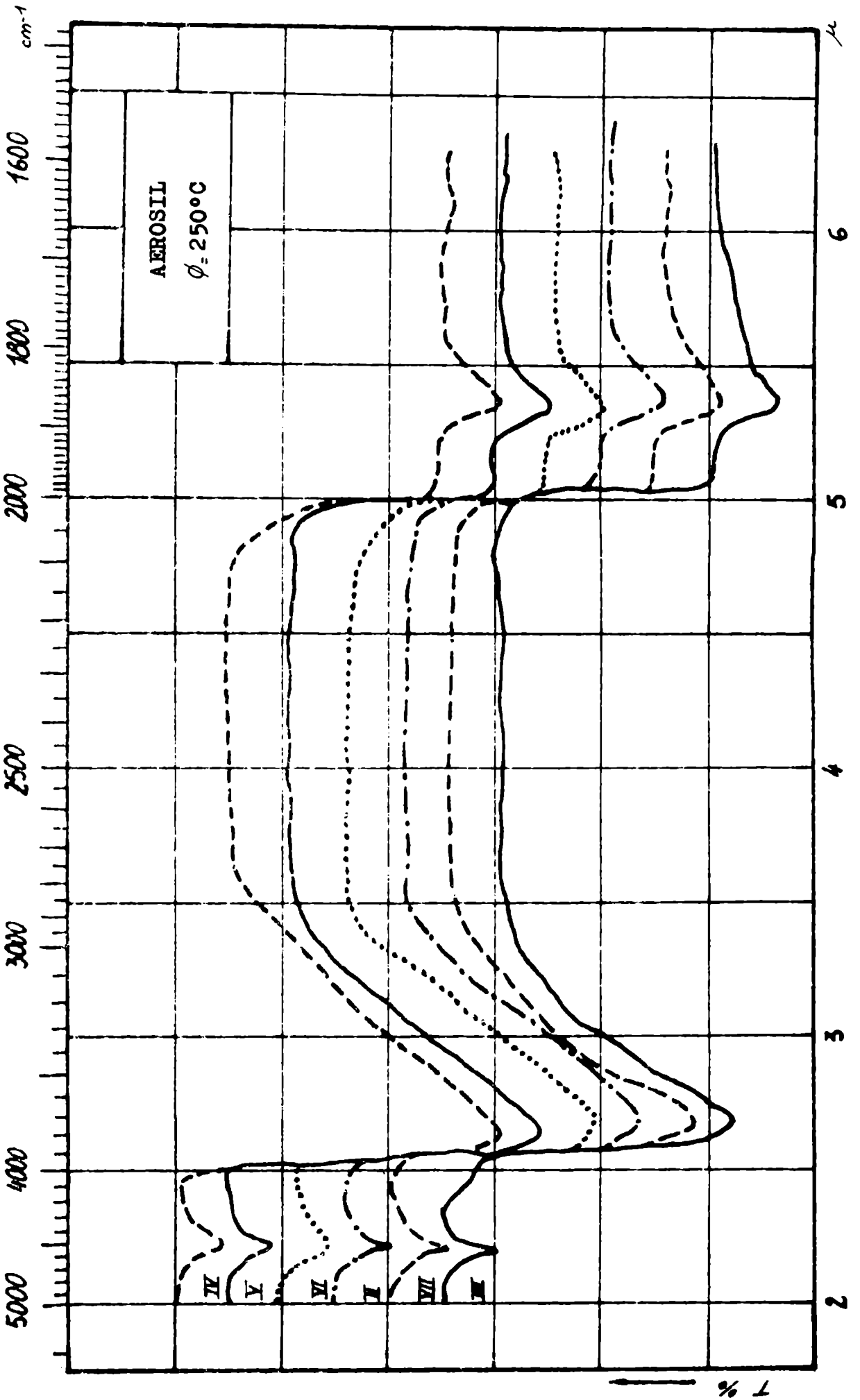
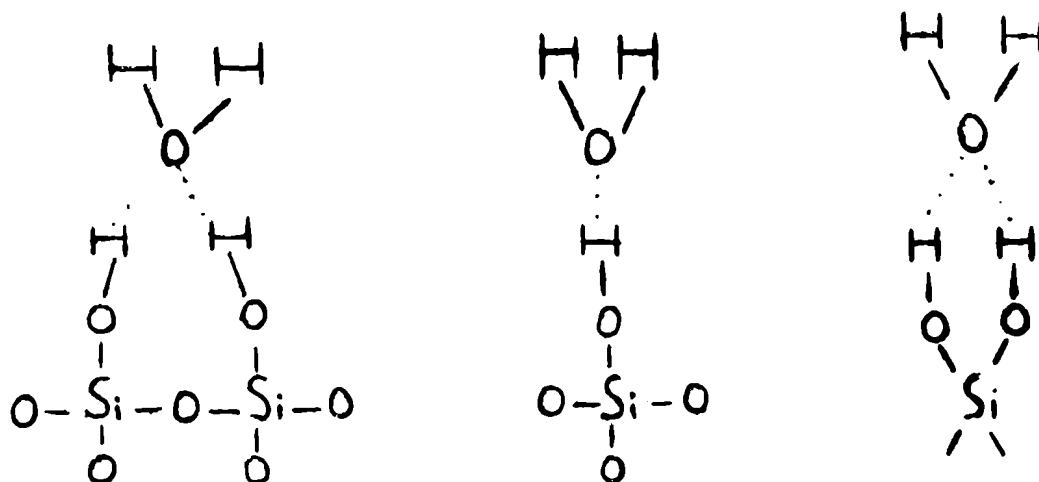


Fig. 11.

termodinámicas, la existencia de una capa molecular de agua inmovilizada por los grupos OH superficiales de las partículas de cuarzo y sílica. Aunque de Boer (1958) mostró, a partir de isoterma de adsorción, que la adsorción física del agua cesa a temperaturas por encima de los 120°C, Fripiat y Uytterhoeven (1962) demostraron que el agua molecular existe sobre ese límite, observando además la existencia de tres grupos OH diferentes.-

Siderov (1960) y Kiselev (1957-1958) consideraron que los grupos OH eran los sitios probables de adsorción de acuerdo con el siguiente esquema:



Sin embargo, a partir de los resultados del trabajo de Weyl (1958), se extrae que ésta no es la única explicación posible. La superficie tetraédrica SiO₄, parte de cuyos átomos de oxígeno han sido reemplazados por grupos OH, están insaturados coordinativamente. La saturación de su esfera de coordinación puede producirse, en particular,

por moléculas de agua. Altos calores de adsorción de agua (17-20 Kcal/mol), a bajo grado de cubrimiento superficial (Balkin-Kiselev, 1963), pueden ser explicados por la existencia de unión tipo hidrógeno. La presencia de complejos adsorbidos, sobre la superficie, conteniendo tres y aún cuatro uniones hidrógeno, es muy poco probable, y no ha sido confirmada, mediante espectroscopía infrarroja.-

El empleo de técnicas de resonancia magnética nuclear proporcionó nueva información sobre el proceso de adsorción de agua sobre las partículas de sílica. Zimmerman (1956-57-58) detectó la existencia de dos sitios discretos de adsorción. Kulividze y colaboradores (1962), también estudiaron las señales de r.m.n. de protones de los grupos OH de la sílica gel y los del agua adsorbida. Comparando estos resultados con mediciones de calor diferencial y entropía de adsorción, como así también con datos extraídos de espectroscopía infrarroja, éstos autores concluyeron que las moléculas de agua a bajos cubrimientos superficiales interactúan con la superficie vía unión coordinativa, y entonces comienzan a interactuar con los grupos silanoles con la formación de puentes de hidrógeno.-

Desde un punto de vista estructural la posibilidad de que haya moléculas de agua unidas coordinativamente a la superficie de la sílica se puede explicar de la siguiente manera: aunque la estructura sólida de la sílica se considera como amorfa parece más razonable suponer que exis-

te algún grado de organización estructural, aún en los especímenes no calentados. Comparando la sílica con las distintas modificaciones de SiO₂ cristalina y ya que la densidad de la sílica es similar a la de la cristobalita y tridimita, pero no a la de cuarzo, muchos autores concluyeron que el ordenamiento de los átomos de Si y O en la sílica tendrá alguna similitud con la que hay en la cristobalita o en la tridimita.-

Las figuras 12 y 13 muestran, respectivamente, la cara octaédrica de la β -cristobalita y la cara romboédrica de la β -tridimita.-

Considerando estas superficies se puede observar que por cada par de elementos triangulares hay un átomo de Si justo debajo de la superficie unida a otro Si por átomos de O y el equivalente de un átomo de Si en la superficie llevamos un grupo OH. La banda de absorción infrarroja a $2,74 \mu$ se atribuye comunmente a grupos silanol superficiales, que están probablemente unidos a sitios bien separados como los de la superficie de las sílicas cristalinas.-

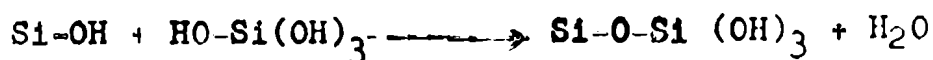
De las dimensiones de la celda unidad se puede calcular que habrá alrededor de 4,6 grupos OH por cada 100 \AA^2 de superficie, cuando está totalmente hidratada. De Boer y Vleeskens (1958) encontraron que una muestra de sílica calentada en varias formas y finalmente rehidratada contenía una concentración límite mínima de $4,6 \pm 2$ grupos OH/ 100 \AA^2 .-

Sin pretender realizar un análisis cuantitativo, se puede observar a partir del análisis en las regiones de 3μ y 6μ , en los espectros hallados, que la "deshidratación" es más efectiva en todos los procesos, cuando en la primera etapa se realiza vacío. Siendo su efectividad en orden decreciente: proceso III, VII, I, II, VI, V y IV, hasta temperaturas del orden de los 250°C .-

La mayor absorción de la banda de la región 3μ , en los procesos IV, V, VI (donde como primera etapa se realizó únicamente ataque térmico) es debido, sin lugar a dudas, a la creación de nuevos grupos OH superficiales.-

En efecto, analizando la existencia de agua, desde el punto de vista estructural, en las superficies consideradas, puede observarse que hay lugar suficiente en el centro de cada área triangular para un átomo de O. Los espacios en las áreas triangulares ubicadas sobre átomos de Si justo por debajo de la superficie podrían ser sitios para adsorción de moléculas de agua, aumentando así el contenido de grupos OH de la superficie.-

Okkerse y Boer (1962) encontraron que muestras de sílica sumergidas y calentadas en agua en presencia de ácidos y sales contenían hasta $13,7$ grupos OH/100 Å^2 . Este incremento del número de grupos OH fue atribuido a las reacciones de condensación y descondensación sobre la superficie de la sílica, la cual puede ilustrarse por la reacción



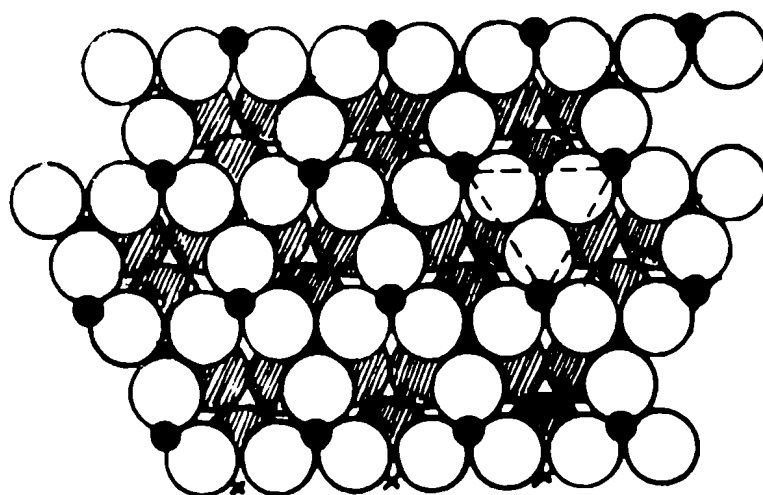


Fig. 12. Cara octaedrica de la β -cristobalita .-

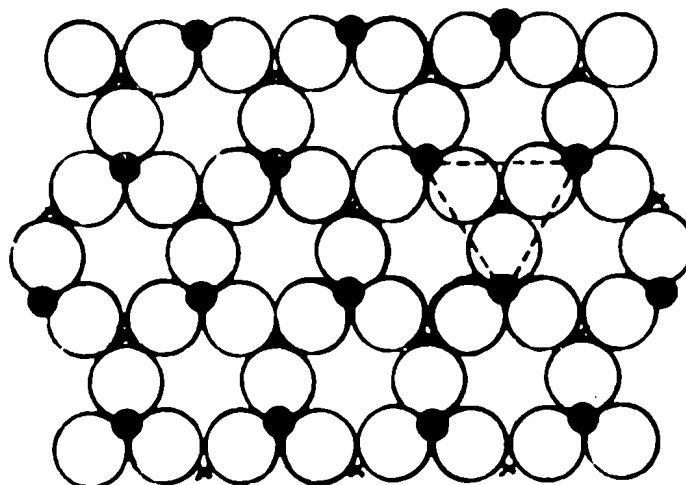






Fig. 13. Cara romboedrica de la β -tridimita .-

-  Atomos de oxígeno superficiales
-  Atomos de silicio superficiales
-  Atomos de silicio internos
-  Atomos de oxígeno internos

Los valores absolutos encontrados por estos autores pueden ser cuestionados, desde que ellos calcularon el grado de recubrimiento a partir de la relación:

$$N_{OH} = \frac{W \cdot 10^{-2} N}{S \cdot 10^{18} M/2}$$

Donde:

N_{OH} : número de grupos OH por 100 \AA^2 .

W : es la pérdida de peso de sílica en peso porcentual referida a la muestra tratada a 1200°C , después de ser secada a 120°C .

N : número de Avogadro.

M : peso molecular del agua.

S : área superficial específica en m^2/gr .

Young (1958) por espectroscopía infrarroja, Schapiro y Weiss (1959) y Naccache y colaboradores (1959-61), a partir de técnicas de diborano llegaron a la conclusión de que una parte de los grupos OH de la sílica están localizadas sobre las partículas primarias. Fripiat y Uytterhoeven (1962) y J.B.Peri (1966) sugirieron, a partir de datos de reacciones organometálicas y datos termogravimétricos, que sólo una porción de los grupos OH están localizados sobre la superficie.

A pesar de esto, de las evidencias experimentales

de Okkerse y Boer puede postularse sin ninguna duda un incremento del número de grupos OH superficiales.-

Hockey y Pethica (1961) observaron que el número de OH obtenidos por calentamiento en el aire era siempre mayor que el que se obtenía por tratamiento término en vacío a la misma temperatura. Esto también fue encontrado por Fripiat-Gastuche-Brichard (1962) al realizar estudios gravimétricos observando que el número de OH, incluyendo OH de constitución y agua de hidratación, era siempre mayor en las experiencias realizadas a presión atmosférica (estos resultados eran totalmente coincidentes con los que se obtenían trabajando a una presión de vapor de 4,5 mm) que en vacío, hasta temperaturas del orden de los 250°C, y a partir de ésta los resultados en ambas experiencias coincidían.-

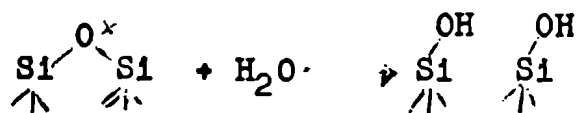
Sin embargo, ninguno de estos investigadores interpretó estos resultados, que sin lugar a dudas, necesitan de técnicas que no solo determinen propiedades promedio del conjunto, sino que midan propiedades específicas de grupos individuales como los que revelan las técnicas de radiación infrarroja.-

Se puede observar claramente, comparando los espectros de los distintos procesos, que a una determinada temperatura la banda de la región 6 μ casi se superpone, mientras que la absorción de la región de 3 μ es mayor para los pro-

cesos en cuya primera etapa se realizó únicamente ataque térmico. Este fenómeno puede explicarse por un incremento en el número de grupos OH constitucionales. Siendo evidentemente su mecanismo completamente diferente al postulado por Okkerse, debido a que la existencia de ácido silícico en estas condiciones, es prácticamente nula.-

Para que se produzca esta "hidratación", una molécula de agua debe permanecer en "contacto" con un puente superficial Si-O-Si, lo cual se logra por la existencia de un orden estructural de corto alcance en la superficie, como hemos visto, que inmoviliza la molécula de agua lo suficiente para que ésta reaccione con los grupos superficiales metaestables (Hockey, 1961).

Esquemáticamente puede escribirse en la siguiente manera:



Sin lugar a dudas, este proceso se verá favorecido al realizar únicamente tratamiento térmico, ya que la evacuación elimina gran parte del agua absorbida.

Puede apreciarse además, en las figuras anteriores que este proceso compite con la eliminación térmica del agua molecular, ya que a medida que se incrementa la temperatura de activación, la diferencia de la banda de absorción en la región de 3μ se minimiza.-

C O N C L U S I O N

Los resultados expuestos permiten establecer que hasta temperatura de 250°C resulta siempre más efectivo hacer primero vacío y luego calentar en vacío, y no realizar únicamente ataque térmico en el proceso de deshidratación del aerosil.-

2 - 2 - 5 ESTUDIO DE LA CONFIGURACION

SUPERFICIAL DEL AEROSIL Y DE LA ALUMINA A

DIFERENTES TEMPERATURAS DE ACTIVACION

El presente estudio de la configuración superficial con técnicas de radiación infrarroja se llevó a cabo con la única intención de especificar la variación superficial de los óxidos con los tratamientos realizados e investigar su influencia sobre la movilidad electroforética.-

Fue necesario realizar este trabajo, a pesar de que numerosos laboratorios se han dedicado en los últimos años al estudio de la superficie de los óxidos de silicio y de aluminio mediante espectrometría de radiación infrarroja (Hockey, 1965), debido a que a través del análisis de los mismos se puede comprobar que el "estado superficial" depende fuertemente del "origen" de la muestra, como así también de su pretratamiento (Balkin y A.V.Kiselev, 1963).

A pesar de no disponer de un espectrómetro in-

frarrojo de alta resolución, los espectros obtenidos son suficientes para interpretar los fenómenos en que estamos interesados.-

ESTUDIO SOBRE EL AEROSIL

En las figuras 14 y 15 se ilustran los espectros obtenidos a diferentes temperaturas de activación, en vacío mejor que 10^{-5} mm Hg, durante 4 horas.-

En primer lugar puede observarse que la banda a $6,15 \mu$ ($\approx 1.630 \text{ cm}^{-1}$), asignada a la deformación del agua (sección 2 - 2 - 4), desaparece aproximadamente a los 250°C . Esta misma temperatura fue hallada por Fripiat (1962) y Little y Matheieu (1961), sobre sílica similar a la empleada en este trabajo.

La banda en $2,2 \mu$ (4.540 cm^{-1}) es asignada a la combinación de las frecuencias de estiramiento de grupos OH aislados y Si-O (V.A.Nikitin, A.N.Sidorov y Karyakin, 1956), en vidrios microporosos, mientras que una banda similar en sílica gel ha sido atribuida por Anderson y Wickersheim, 1964, a la combinación de estiramiento OH con "bending" Si-OH. Recientemente J.B.Peri (1966), a partir de estudios de intercambio con D2O, llegó a la conclusión de que esta última banda puede ser asignada a la combinación de estiramiento y modos no planares de deformación de los grupos OH.

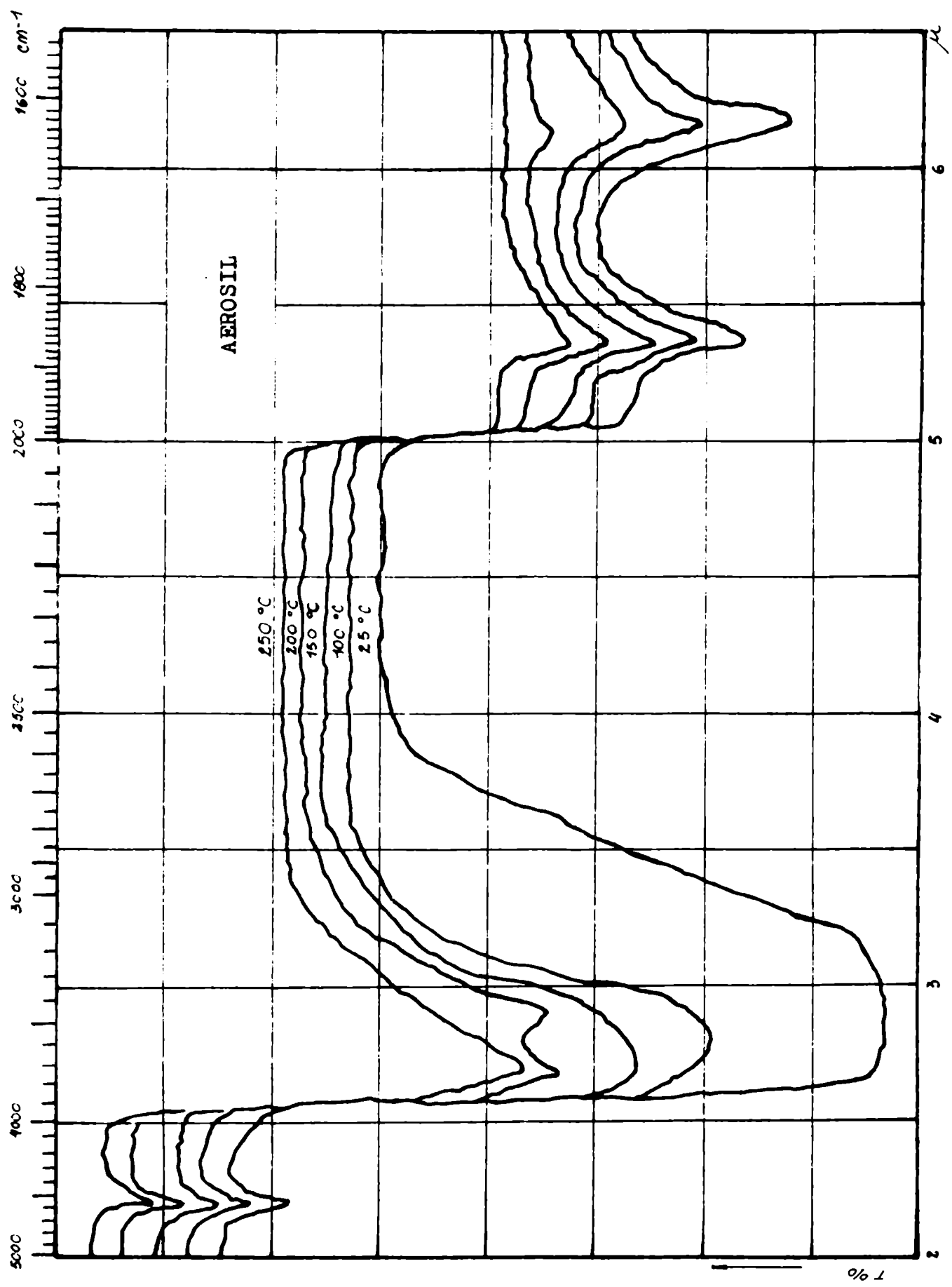


FIG. 14.

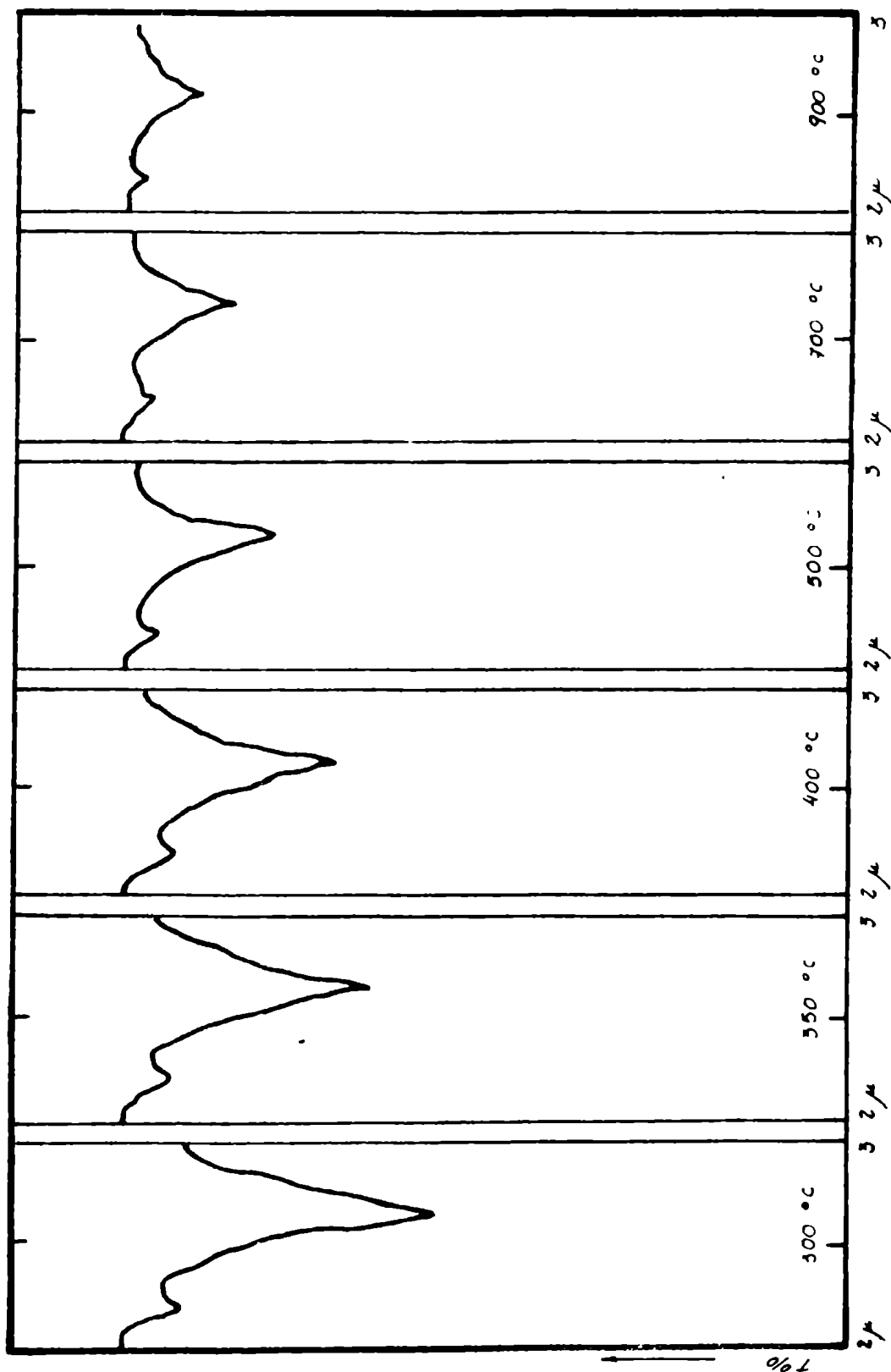


Fig. 15. Aerosil .-

Además agrega "que la existencia aparente de deformaciones no planares permite argumentar que por lo menos algunos grupos OH no pueden rotar libremente".-

Las bandas que se presentan en $5,1 \mu$ y $5,3 \mu$ (1.870 cm^{-1}) son atribuidas a las combinaciones o sobretonos de vibración de la red (H.A.Benesi, A.C.Jones, 1959, Sherpard y Yates, 1956). Estas bandas no se alteran en el rango de temperaturas empleadas.-

G.I.Young (1958), Zhdarrov (1958), Sidorov (1960), Kiselev y Lygin (1959), han observado en condiciones favorables que en la región en 3μ pueden distribuirse tres componentes: grupos OH "aislados", a los que corresponde una banda en 3.750 cm^{-1} ($2,66 \mu$); una banda en 3.660 cm^{-1} ($2,77 \mu$) para grupos OH unidos por puente de hidrógeno y una banda en 3.456 cm^{-1} ($2,89 \mu$) asignada al agua adsorbida.

Esta distinción no es muy clara en la zona de OH; sin embargo, en la zona de OD se obtiene una muy buena resolución (Fripjat, Gastuche y Erihard, 1962).-

En los espectros obtenidos pueden observarse las bandas anteriormente citadas, con excepción de las bandas a $2,66 \mu$ y $2,77 \mu$, que no han podido ser resueltas debido a los espectrómetros utilizados. Sin embargo, puede observarse un claro desdoblamiento de la banda de la región de 3μ , aproximadamente a los 200°C . La banda de menor frecuencia, es sin lugar a dudas debida al agua adsorbida, ya que su evolución es casi paralela a la banda en $6,15 \mu$.

Esto fue confirmado a través de muestras tratadas térmicamente, sin realizar vacío, a temperaturas tan elevadas como 700°C , pudiéndose observar que sus espectros presentan la banda en 3.500 cm^{-1} . A esta misma conclusión arribaron Young (1958), Fripiat (1962) y Peri (1966); además sugirieron que la "evolución del agua molecular podía ser seguida perfectamente a través de esta última banda".-

No obstante algunos investigadores (Hockey y Pethica 1961, Hockey, 1965) han sugerido que la banda en 3.500 cm^{-1} debe ser asignada a grupos OH geminales" (esto es, pertenecientes a un mismo átomo de silicio).-

Resumiendo, a partir de los espectros se puede observar:

- 1.- Que el agua molecular es completamente eliminada de la superficie a 250°C , en vacío mejor que de 10^{-5} mm de Hg, durante un período de 4 horas.
- 2.- Que a temperaturas mayores de 250°C , la zona de 5 y $6\ \mu$ no sufre posterior alteración.
- 3.- Que a temperaturas por encima de los 250°C , se produce un continuo decrecimiento del número de grupos OH. Pudiéndose apreciar, además, que a temperaturas tal altas como 950°C , aún persisten algunos de estos grupos.

ESTUDIO DE LA δ -ALUMINA

INTRODUCCION

Holm y Blue (1951) y posteriormente Hinden y Wellen (1957), observaron que las propiedades catalíticas de la δ -Al₂O₃ dependían fuertemente de la temperatura a la cual había sido "secada" y del tratamiento previo. Trabajos más detallados mostraron la existencia de grupos OH sobre la superficie mediante aplicación de técnicas de radiación infrarroja (Rea y Linqvist, 1959 y Pliskin y Eiselen, 1955); sin embargo fue pequeña la información obtenida de estos últimos trabajos acerca de los distintos grupos OH superficiales y del agua adsorbida, hasta el descubrimiento bastante reciente de la preparación de placas transparentes que minimizaran la pérdida por "scattering" (Peri y Hannan, 1960 a).

Estimaciones de la concentración de tales grupos OH han sido realizadas por Hall y Lucchesi (1963) empleando técnicas basadas en el intercambio de grupos OH por OD. Trabajos posteriores de Lucchesi, Carter y Seinfelt (1964), Carter, Lucchesi, Sinfelt y Yates (1965) y de Carter Lucchesi, Corneil, Yates y Sinfelt (1965) confirmaron la utilidad del empleo de este método para estudiar la ciné-

tica del proceso superficial que involucra la reacción de moléculas de deuterio de la base gaseosa con los grupos OH superficiales de la alúmina.-

Los resultados de estos investigadores indican la existencia de por lo menos tres formas diferentes de "hidrógeno", los cuales están en perfecto acuerdo con los obtenidos por Uvarov (1962) y por Peri y Hannan (1960b), quienes identificaron tres grupos diferentes OH sobre la superficie, asignándolos a las siguientes bandas: 3.795 cm^{-1} , 3.737 cm^{-1} y 3.698 cm^{-1} . Sin embargo Peri (1965) en un estudio realizado recientemente, encontró que las bandas anteriores se hallaban en: 3.800 cm^{-1} , 3.774 cm^{-1} y 3.700 cm^{-1} respectivamente, y observó además la existencia de otras dos bandas adicionales que no habían sido encontradas en investigaciones anteriores en 3.780 cm^{-1} y 3.733 cm^{-1} .-

La diferencia en las frecuencias de las tres bandas adjudicadas a los grupos OH "aislados" (esto es, no unidos por puente de hidrógeno), encontrada en este último trabajo, la adjudicó a la dependencia de las frecuencias con la temperatura y a los diferentes grados de hidratación superficial.-

R E S U L T A D O S E X P E R I M E N T A L E S

En las figuras 16 y 17 se muestran los espec-

tros obtenidos a diferentes temperaturas de activación, en vacío mejor que 10^{-5} mm de Hg, durante 4 horas. En éstas se pueden diferenciar claramente dos zonas una en 3μ y otra en 6μ . Esta última es asignada al agua molecular.-

A partir de los espectros hallados se puede apreciar en primer lugar que el agua molecular es completamente removida de la superficie de los óxidos a temperaturas del orden de los 300°C . Este resultado, sin embargo, es levemente inferior a los registrados por Peri (1965) (alrededor de los 400°C), pero se halla en el rango encontrado por Perry (1966). Estas pequeñas variantes son sin lugar a dudas debidas a las diferentes alúminas utilizadas y a los distintos pretratamientos.-

El análisis de la región de 3μ es relativamente pobre debido a la poca resolución de los espectrómetros utilizados. Sin embargo, puede establecerse claramente que a partir de los 300°C tiene lugar un notable decrecimiento de esta banda debido a la remoción de los grupos OH superficiales.-

Además, a temperaturas tal altas como 900°C , se nota la existencia de algunos de estos grupos superficiales, lo cual fue también observado en las últimas investigaciones realizadas sobre la alúmina y otros óxidos.-

Resumiendo, mediante este estudio puede observarse que el agua molecular es totalmente removida de la super-

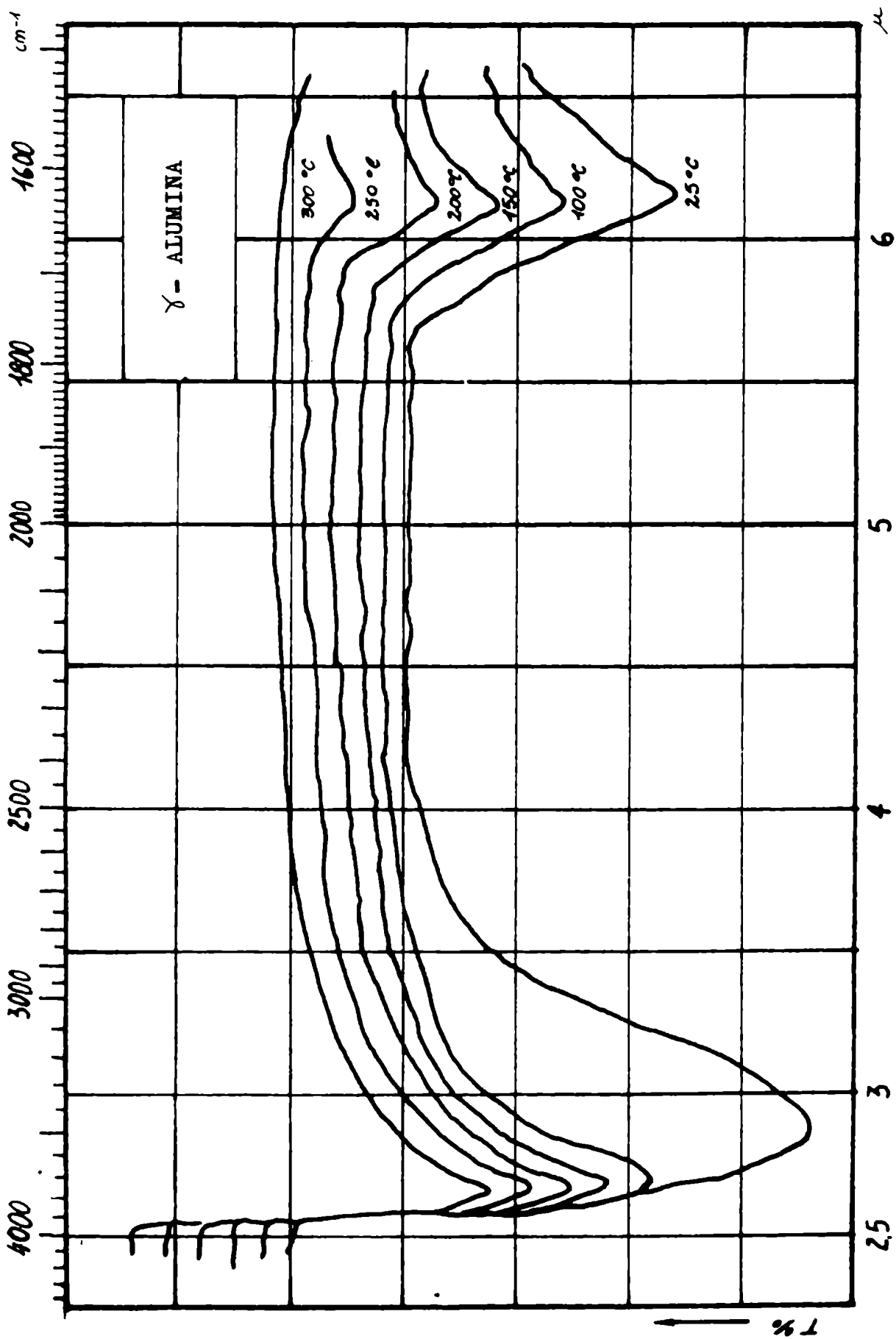


FIG. 16.

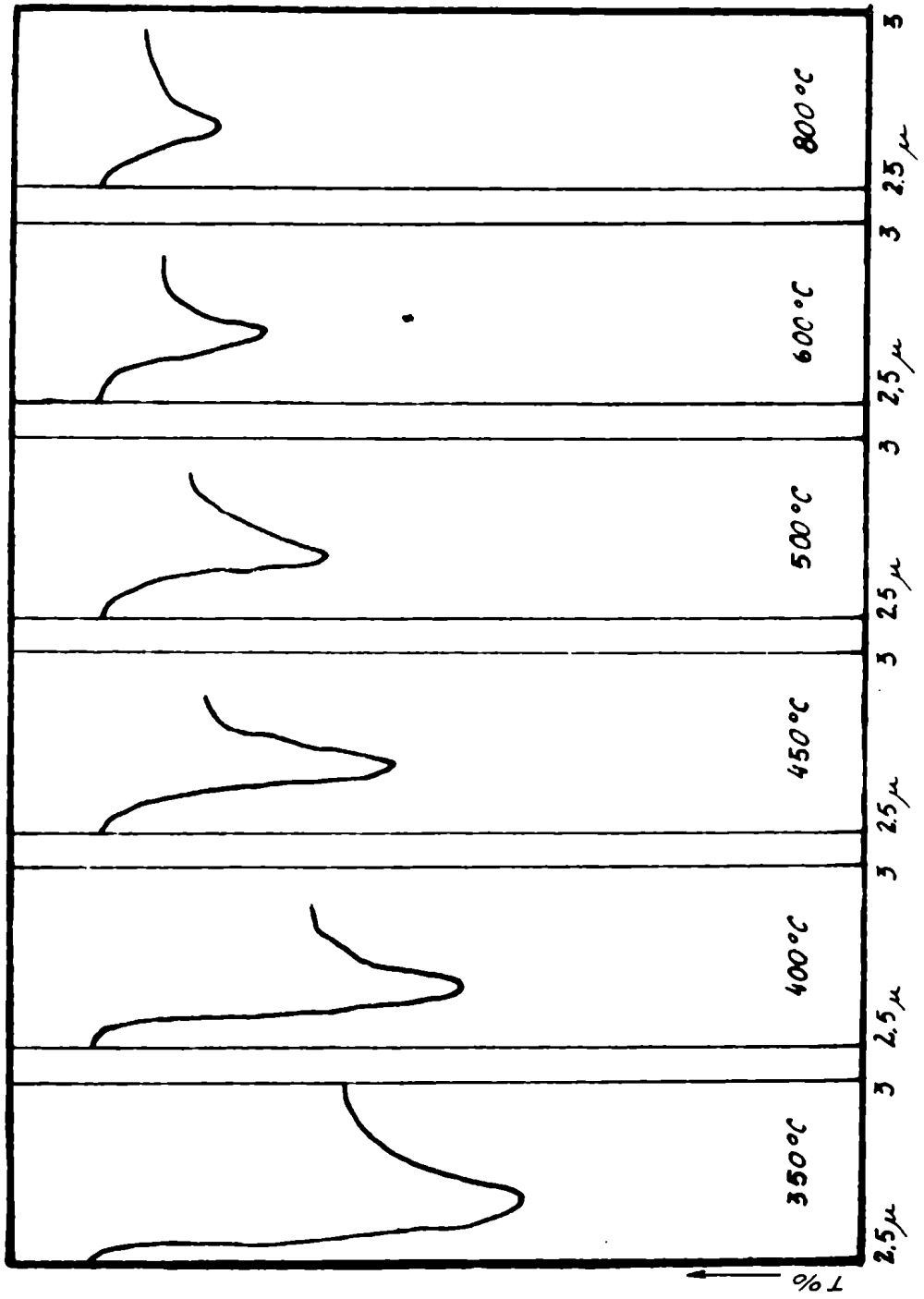


Fig. 17. γ - Alumina .-

ficie a 300°C. A partir de esta última temperatura se produce un gradual decrecimiento del número de grupos OH.-

2 - 3 ESTUDIOS TERMOGRAVIMETRICOS

2 - 3 - 1 DESCRIPCION DEL APARATO

Las experiencias termogravimétricas fueron llevadas a cabo mediante una termobalanza Netzch, modelo 409, que opera en forma totalmente automática.

La unidad completa consta de tres partes:

- a) La unidad de medición: balanza propiamente dicha y el horno (Figura 18).
- b) La unidad de control de la temperatura: sirve para regular el calentamiento en el horno, conforme a un determinado programa.
- c) La unidad de registro: esta grafica, simultáneamente, en forma continua la temperatura y el peso de la muestra. En el presente trabajo se utilizó un registrador de la misma marca, modelo 404/9.-

DETALLES OPERACIONALES

El crisol de platino donde se introduce la muestra

es colocado sobre la columna; seguidamente, por deslizamiento, el horno es ubicado en la posición correcta para operar.-

La cantidad de muestra, previamente pesada con una balanza Metler de gran precisión, es tarada manualmente en la termobalanza mediante un sistema de cadena y pesas. Posteriormente la muestra es sometida a una tara de precisión mediante un dispositivo automático. Este sistema, que es fotoeléctrico, también compensa los cambios de peso que sufre la muestra en el transcurso de la operación, de tal manera que la balanza se encuentre siempre en equilibrio. Esta alteración es transmitida al registrador como voltaje por medio de un potenciómetro.-

Además, en el interior del horno se encuentra un complejo sistema para evitar las convecciones de aire y mantener uniforme la temperatura alrededor de la muestra.

Los estudios termogravimétricos fueron realizados sobre muestras de SiO₂ y de Al₂O₃ previamente tratados como se describe en la sección 2 - 6 - 2, siendo posteriormente expuestas a distintas presiones de vapor de agua, por espacio de 2 semanas antes de su tratamiento.-

En el transcurso de este trabajo se pudo apreciar que las curvas obtenidas resultaban ser insensibles a las diferentes velocidades de calentamiento utilizadas (1°C/min. + 5°C/min.).)-

En las figuras 19 y 20, se puede apreciar que la pérdida porcentual total depende fuertemente de la pre-

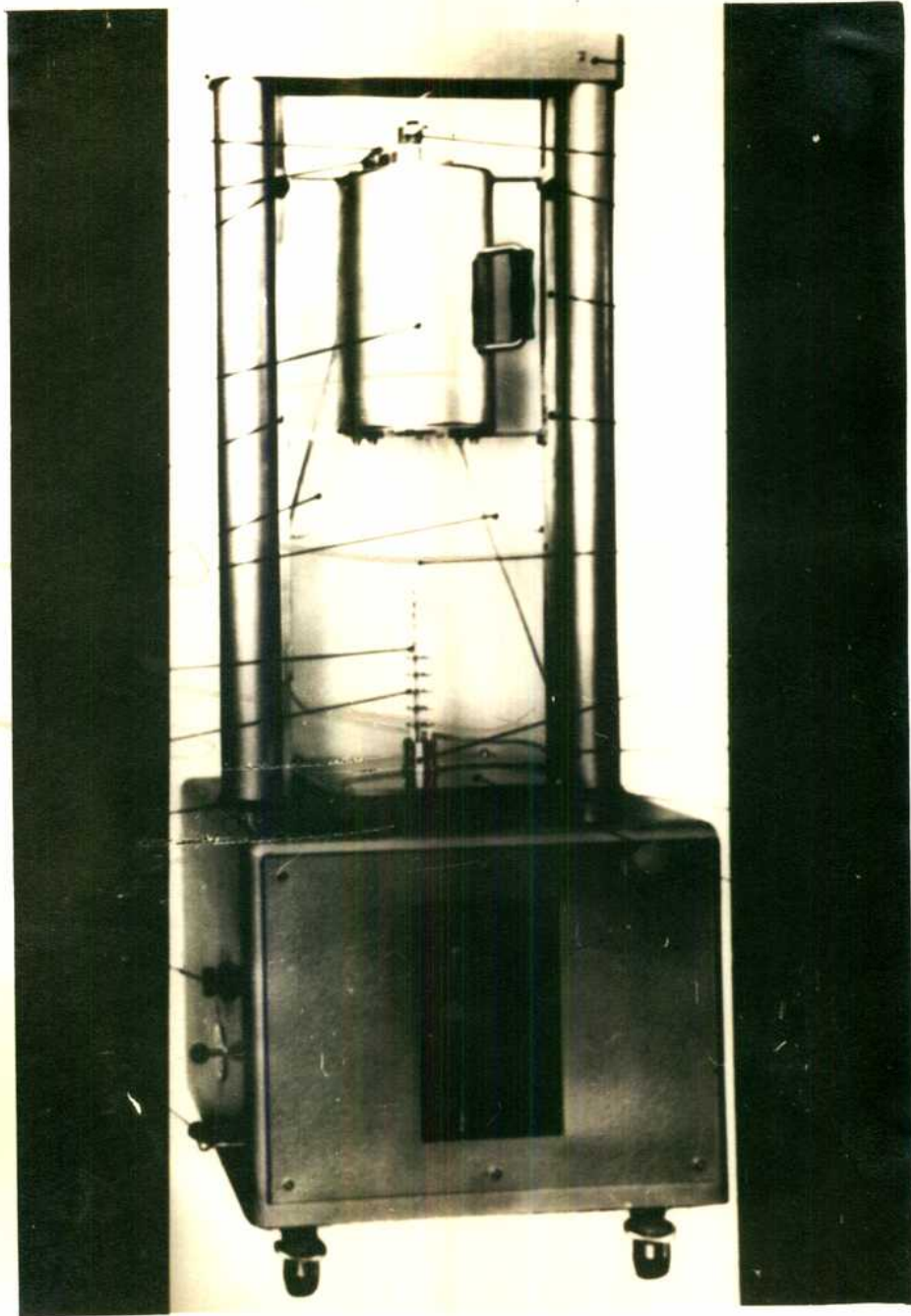


Fig. 18. Termobalanza Netzch modelo 409.-

sión de vapor de agua inicial. Un estudio más detallado de las curvas obtenidas permite observar, sin embargo, que la pérdida porcentual entre 250°C - 1.200°C para el aerosil y entre 300°C - 1.200°C para la alúmina, referida a 1.200°C, resulta ser independiente de la humedad relativa inicial (Tablas I y II).-

Pérdida porcentual de peso de la alúmina (Tabla I) y del aerosil (Tabla II) sobre calentamiento a peso constante a 1.200°C, previo secado a las temperaturas de activación indicadas en orden creciente de presión de vapor inicial.

T A B L A I

<u>Pérdida porcentual de peso</u>	<u>T °C</u>
8,2 11,4 14,9	50
6,3 9,4 11,9	75
5,1 7,6 8,6	100
4,0 5,0 6,0	150
3,2 3,5 4,8	200
2,8 3,0 3,6	250

Pérdida porcentual de peso T °C

2,59 2,59 2,60	300
2,30 2,30 2,29	350
2,01 2,00 2,02	400
1,80 1,78 1,81	450
1,60 1,62 1,59	500
1,42 1,43 1,41	550
1,10 1,11 1,10	600
0,60 0,62 0,61	700
0,20 0,21 0,20	900

T A B L A I I

Contenido porcentual de "agua" T °C

8,8 10,2 13,8	50
---------------------	----

Contenido porcentual de "agua"

T O C

6,8 7,2 10,7	75
5,4 4,7 3,1	100
4,8 4,0 3,7	150
3,6 3,1 2,9	200
2,50 2,49 2,48	250
2,41 2,39 2,42	300
2,20 2,23 2,21	350
2,01 2,03 2,00	400
1,90 1,91 1,90	450
1,81 1,80 1,79	500
1,10 1,10 1,10	600
0,60 0,62 0,59	700

<u>Contenido porcentual de "agua"</u>	<u>T °C</u>
0,30 0,32 0,31	800
0,10 0,12 0,11	900

2 - 3 - 2 DISCUSION

Se realizaron numerosos estudios para dilucidar la naturaleza química de la superficie de diferentes muestras de aerosil y de alúmina. Estas investigaciones tienden, en grado creciente, al estudio detallado de la estructura superficial tales como energía y distribución de grupos oxihidrilos, energía de adsorción de distintos sustratos y la clasificación de las distintas clases de agua molecular que puedan existir sobre sus superficies.-

Fripiat y Uytterhoeven (1962) desarrollaron un método clave que permite distinguir las distintas clases de agua sorbida por el óxido. En primer lugar, llegaron a la conclusión de que sobre la superficie existen dos clases de agua molecular: agua "físicamente" adsorbida y agua unida a los grupos silanol por puente de hidrógeno; representando la estructura de esta última de la siguiente manera:

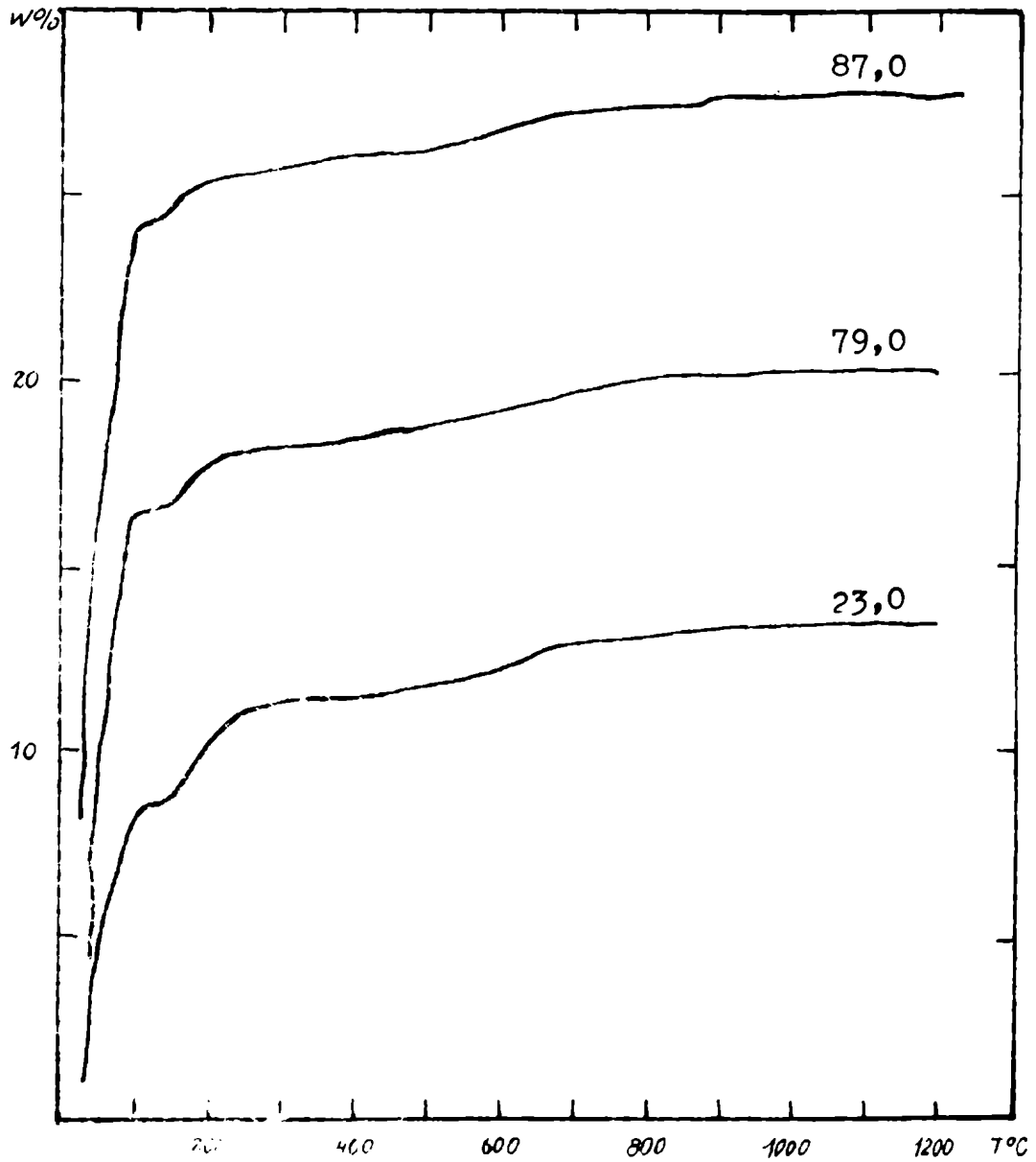


Fig. 19. Análisis termogravimétrico del Aerosil .-
Parámetro : humedad relativa .-

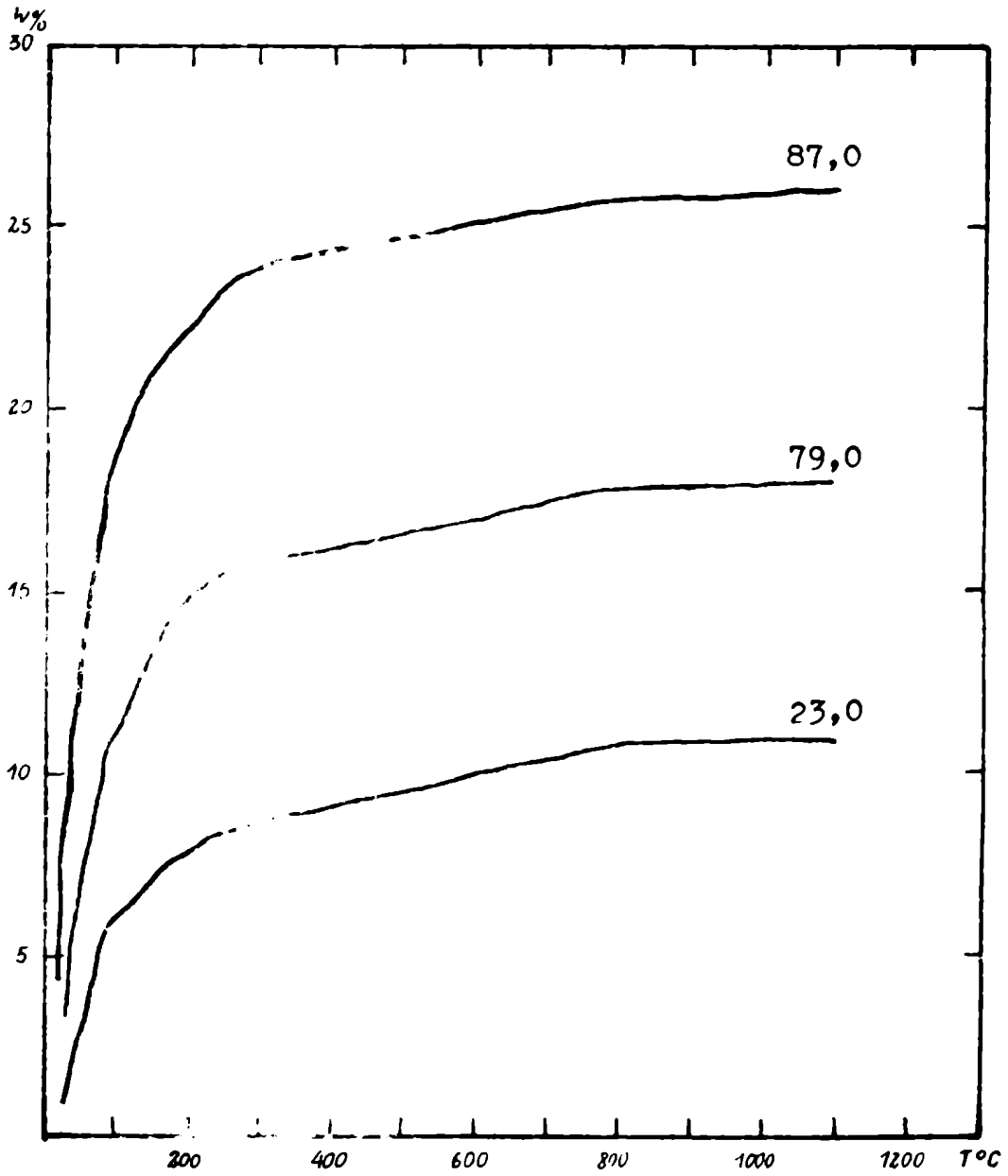
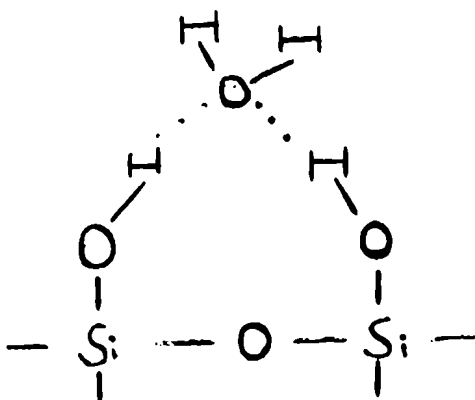


Fig. 20. Análisis termogravimétrico de la γ -Alúmina
Parámetro : humedad relativa .-



Esta misma fue derivada por Kiselev y Lygin (1961) a partir de estudios de radiación infrarroja sobre sílica gel precipitada.-

Mas aún, estudios realizados por Lange (1965) confirman la existencia de estas dos clases de agua molecular sobre la superficie, determinando que el agua adsorbida "físicamente" da una isoterma del Tipo II, requiriendo para removerla una energía de activación que depende de la naturaleza de la muestra entre 6,6 - 8,2 Kcal/mol. Mientras que el segundo tipo requiere una energía de activación de 10 kcal/mol, la cual es consistente con la estructura de "puente".-

Este último investigador pudo observar, en todos los casos, que el agua físicamente adsorbida puede diferenciarse del agua unida por puente de hidrógeno por la discontinuidad que se presenta aproximadamente a los 105° C en las curvas termogravimétricas; asumiendo además que el agua unida por puente de hidrógeno a los grupos silanoles se remueve totalmente de la superficie a 180° C.-

De las curvas termogravimétricas (Figura 19) obtenidas con aerosil se puede observar la discontinuidad mencionada por Lange, a pesar de que las muestras de sílica difieren apreciablemente.-

Sin embargo, la temperatura a la cual Lange presupone que el agua unida por puente de hidrógeno es totalmente removida de la superficie, es relativamente baja con respecto a la hallada por otros investigadores, incluyendo el resultado del presente trabajo. Entre los valores publicados se encuentran los de Mc Donald (1953), Fripiat (1962), Cant (1964) y recientemente Peri (1966).-

En las tablas I y II se encuentra el contenido porcentual de "agua" a varias temperaturas de activación referidas a la pérdida a 1.200 °C. Puede observarse la existencia de una temperatura de activación mínima a partir de la cual el contenido porcentual de "agua" es independiente de la presión de vapor inicial.-

Estas temperaturas "mínimas" que resultan ser aproximadamente 250 °C para el aerosil y 300 °C para la alúmina, coinciden exactamente con las temperaturas de activación necesarias para que la banda de absorción de la región de 6 μ adjudicada al agua molecular desaparezca. Estos resultados se ven respaldados por los últimos estudios de radiación infrarroja que se encuentran en la literatura; el trabajo de Fripiat (1962) para el aerosil y el de Reves Bal-

dwin Perry (1966) para la alúmina.-

Este último investigador realizó estudios termogravimétricos sobre alúminas de diferentes áreas específicas, llegando a la conclusión de que mediante estos estudios no se podían diferenciar las distintas "clases" de agua debido a la pérdida gradual de peso que se presenta durante el análisis .

Sin embargo, este investigador no trabajó con muestras que estuvieron en equilibrio con distintas presiones de vapor inicial. En nuestro caso se puede apreciar en las Figuras 19 y 20, que si bien esto es cierto cuando se analiza una determinada curva termogravimétrica, surge sin embargo un criterio experimental al comparar las distintas curvas obtenidas a partir de muestras que estuvieron en equilibrio con diferentes presiones de vapor de agua inicial.-

Analizando las tables I y II con los espectros de radiación infrarroja, se puede inferir que la constancia indicada anteriormente se cumple sólo cuando ha sido eliminada el agua molecular.-

Este comportamiento se puede explicar de la siguiente forma: el agua adsorbida químicamente debe ser independiente de la presión de vapor a la cual fueron expuestas las muestras, una vez que se ha llegado al equilibrio. Esta última condición se cumplió, ya que las muestras estuvieron previamente durante largo tiempo en contacto con agua líquida.

da, y el tratamiento que sufrieron posteriormente en vacío a temperatura ambiente sólo les extrae el agua físicamente adsorbida (Fripiat, 1962). Las muestras, durante el tratamiento térmico, alcanzan una temperatura tal que el agua molecular es totalmente expulsada de sus superficies (siendo la pérdida porcentual total dependiente de la presión inicial de vapor en equilibrio), a partir de lo cual toda pérdida subsiguiente deberá ser adjudicada al "agua química", que deberá ser independiente de la presión de vapor.-

2 - 3 - 3 C O N C L U S I O N

A través de este estudio surge un criterio empírico de gran utilidad para determinar la temperatura mínima que es necesario emplear para remover en forma total el agua molecular de la superficie de los óxidos, debido a que el análisis termogravimétrico es mucho más sencillo de realizar que un estudio espectroscópico cuya técnica es más laboriosa a causa de la preparación de las "pastillas" y del tiempo empleado.-

2 - 4 ANALISIS TERMICO-DIFERENCIAL

2 - 4 - 1 INTRODUCCION

El equipo utilizado fue un analizador térmico diferencial "Neuttsch", modelo 404/3 (figura 21).-

Este aparato sirve para medir la diferencia de temperaturas entre dos muestras colocadas en dos pequeños recipientes iguales, mientras éstos son calentados simultáneamente de acuerdo con un determinado programa. Uno de estos recipientes se llena con la muestra a ser investigada y el otro con una sustancia inerte como referencia; ésta se elige de tal manera que su conductividad térmica sea lo más parecida a la muestra problema. En nuestro caso se eligió Al_2O_3 , previamente calcinado a $1.500^{\circ} C$, durante un largo período.-

La diferencia de temperatura como así también la temperatura real dentro del horno, fueron registradas simultáneamente y en forma continua con el mismo aparato utilizado para realizar los análisis termogravimétricos.-

Las curvas diferenciales que se obtuvieron para la sílica y la alúmina se muestran en las Figuras 22 y 23.-

2 - 4 - 2 DISCUSION

En las curvas obtenidas pueden observarse claramente dos picos que indican la existencia de dos fenómenos endotérmicos. Indudablemente el primer pico de las curvas se debe a la evolución del agua molecular, mientras que el segundo a la condensación de grupos oxhidrúlicos.-

Sin embargo, sin pretender determinar la temperatura donde comienza el proceso de condensación de los grupos OH o donde termina el proceso de "evolución del agua molecular", puede observarse que el proceso de condensación parece comenzar a temperaturas : levemente más bajas para la sílica que para la alúmina. Esto está en perfecto acuerdo con los datos hallados a partir de los estudios de radiación infrarroja y termogravimétricos.-

Puede observarse además a partir de la "línea de base" que se produce, posiblemente, una sinterización de las muestras a temperaturas del orden de los 850° C.-



Fig. 21. Analizador térmico diferencial
Netzsch modelo 404/3.-

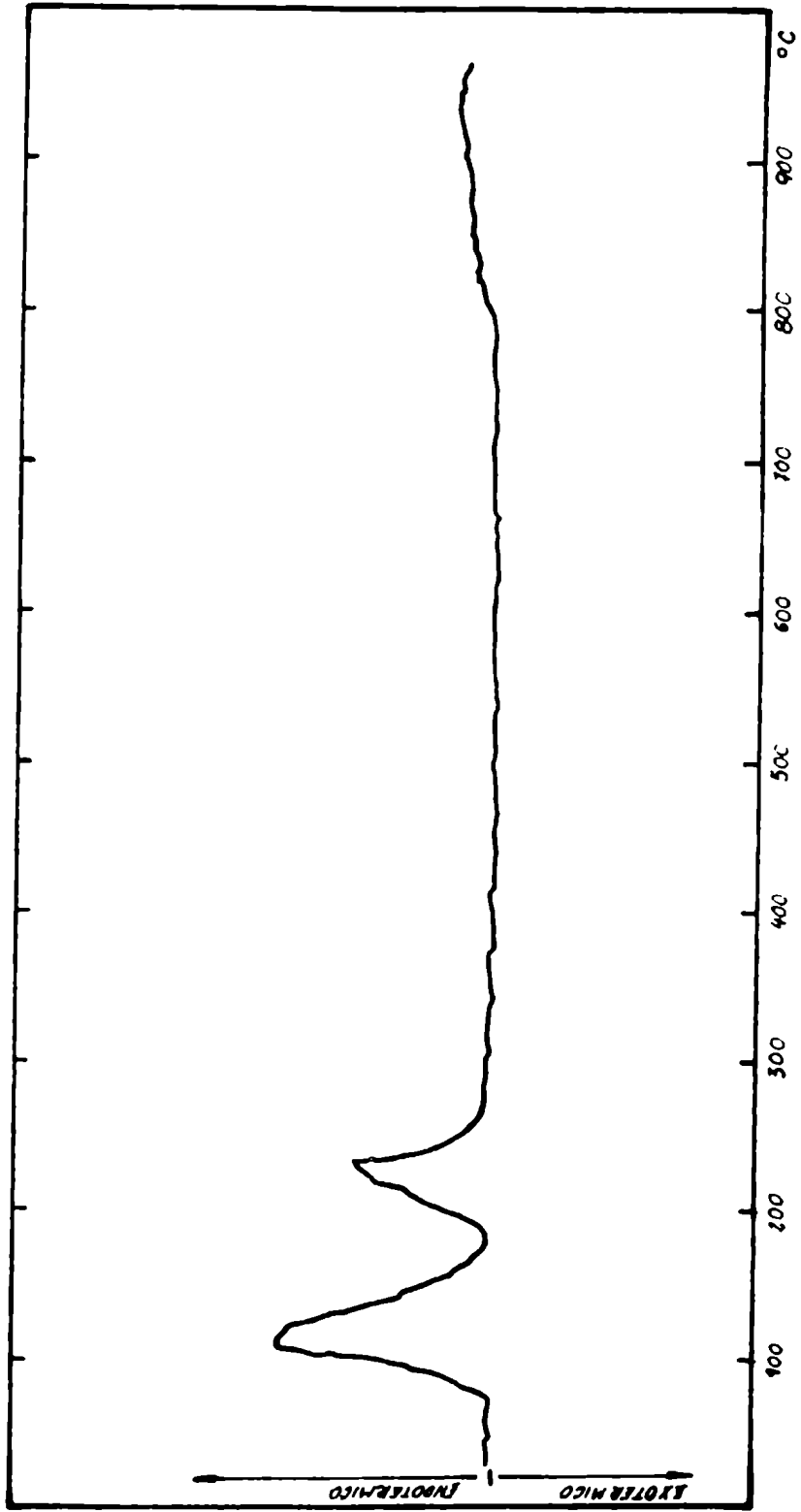


Fig. 22. Análisis térmico diferencial del Aerosil .-

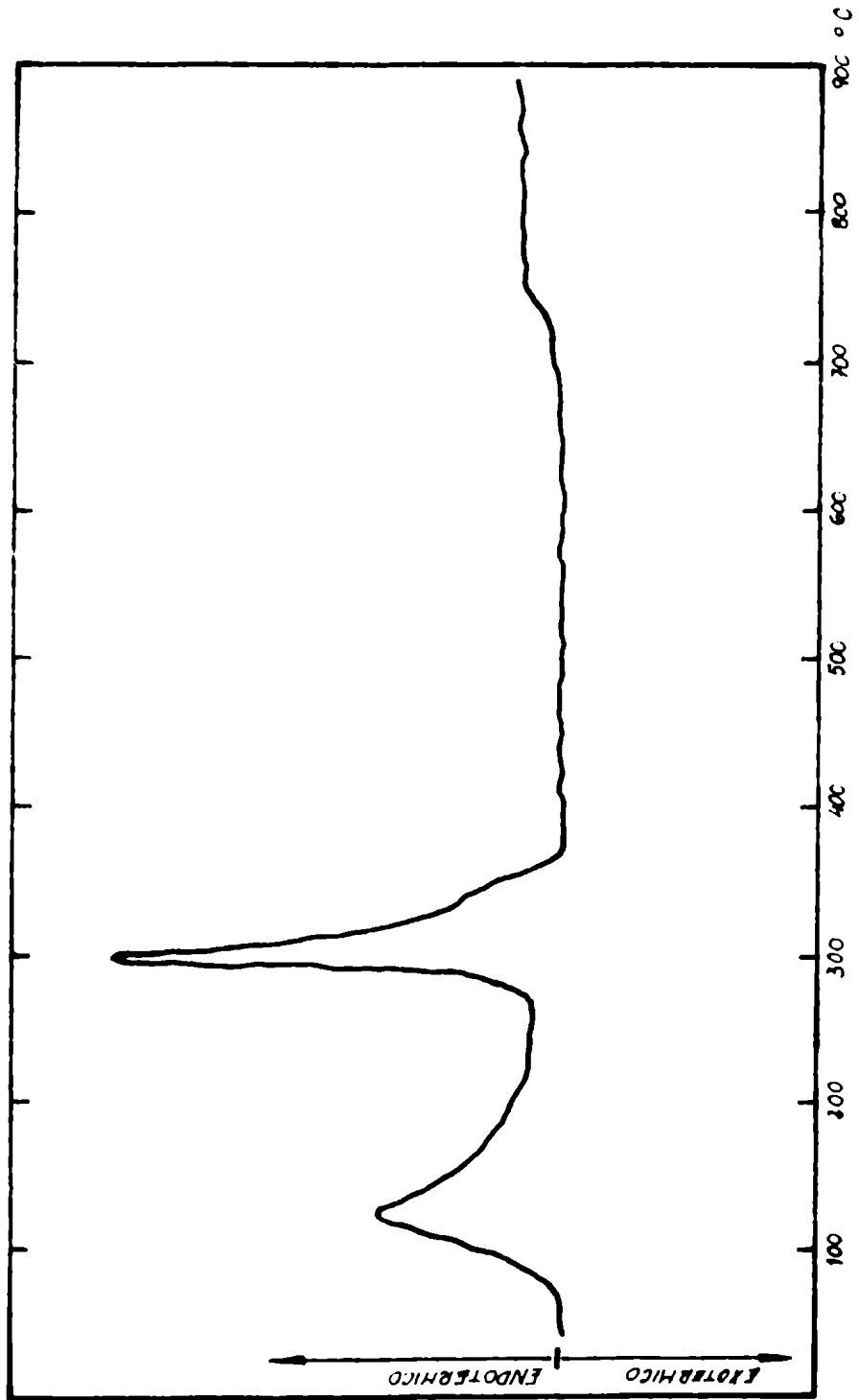


Fig. 23. Análisis térmico diferencial de la γ -Alúmina .-

2 - 5 DETERMINACION DEL AREA ESPECIFICA

La determinación del área específica se realizó mediante técnicas convencionales de adsorción de nitrógeno, a temperatura del aire líquido (determinada mediante un "termómetro" de oxígeno puro).-

La calibración del volumen muerto del sistema se realizó con helio puro y seco, aceptando que éste no era adsorbido por las muestras (Emmett, 1952).-

La superficie específica de los óxidos fue calculada mediante la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (B. E.T.), (Bugge y Kerlogue, 1947).-

Estas mediciones se realizaron previo desgasamiento de las muestras a diferentes temperaturas de activación y en alto vacío. Los resultados hallados se ilustran en las tablas siguientes:

A E R O S I L

<u>T °C</u>	<u>Area específica (m²/gr)</u>
25	350 ± 3
200	347 ± 3

<u>T °C</u>	<u>Area específica (m²/gr)</u>
500	350 ± 3
700	323 ± 3

A L U M I N A

<u>T °C</u>	<u>Area específica (m²/gr)</u>
25	133 ± 2
200	132 ± 2
500	130 ± 2
700	123 ± 2

De los resultados hallados puede observarse que se produce una disminución del área específica de los óxidos con la temperatura de activación; pero que tal decremento es apenas significativo a temperaturas mayores que 500 °C. Análogos comportamientos fueron reportados por Elmer, Chapman y Nordberg (1962) y por Low y Ramasubramanian (1967).-

En el rango de temperaturas empleado el área específica de los óxidos es independiente del tiempo de calentamiento; este resultado fue hallado también por Young (1958), encontrando además que a temperaturas del orden de 950 °C la disminución del área específica era función directa del tiempo de tratamiento. Este último comportamiento

puede explicarse por medio de un mecanismo de deshidroxilación-condensación, el cual lleva a un marcado reordenamiento de la superficie.-

2 - 5 - 1 CALCULO DEL NUMERO DE GRUPOS OH

A partir de los resultados termogravimétricos y las áreas específicas determinadas por el método de B.E.T. puede calcularse el número de grupos OH por 100 Å² mediante la expresión de Okkerse (sección 2 - 2)

$$N_{OH} = \frac{W \cdot 10^{-2} N}{S \cdot 10^{18} M/2}$$

Como hemos notado anteriormente, uno de los mayores peligros en la aplicación de esta expresión reside en poder asegurar la temperatura a la cual el agua molecular es totalmente removida de los óxidos. En nuestro caso se verifica esta condición a 300 °C en la alúmina y a 250 °C en el aerosil.-

En la Figura 24 se ilustra el $N_{OH}/100 \text{ Å}^2$ remanentes en función de la temperatura de activación (calculados teniendo en cuenta la variación de la superficie específica). Estos valores se hallan en el rango encontrado por otros investigadores mediante diversas técnicas: Heldeman y Emmett (1956), Hindin y Weller (1957), Peri (1965), y Ham-

bleton y Hockey (1966).-

Sin embargo, debido al método empleado no se puede afirmar que todos los grupos OH calculados sean superficiales.-

2 - 6 ESTUDIOS MEDIANTE MICROSCOPIA

ELECTRONICA

Aparato utilizado

En este estudio fue empleado un microscopio electrónico Philips modelo E.M. 100 A.-

Se trabajó con un potencial acelerador de 80 KV., siendo el aumento directo en la pantalla del orden de 10.000 (en el film se reduce aproximadamente 4 veces).-

Preparación de las muestras

Se dispersaron los óxidos utilizados en agua con ultrasonido proporcionado por un limpiador ultrasónico transistorizado. Esta dispersión se sembró con ayuda de una pipeta Pasteur sobre un film de nitrocelulosa; seguidamente se la llevó a sequedad a temperatura ambiente.-

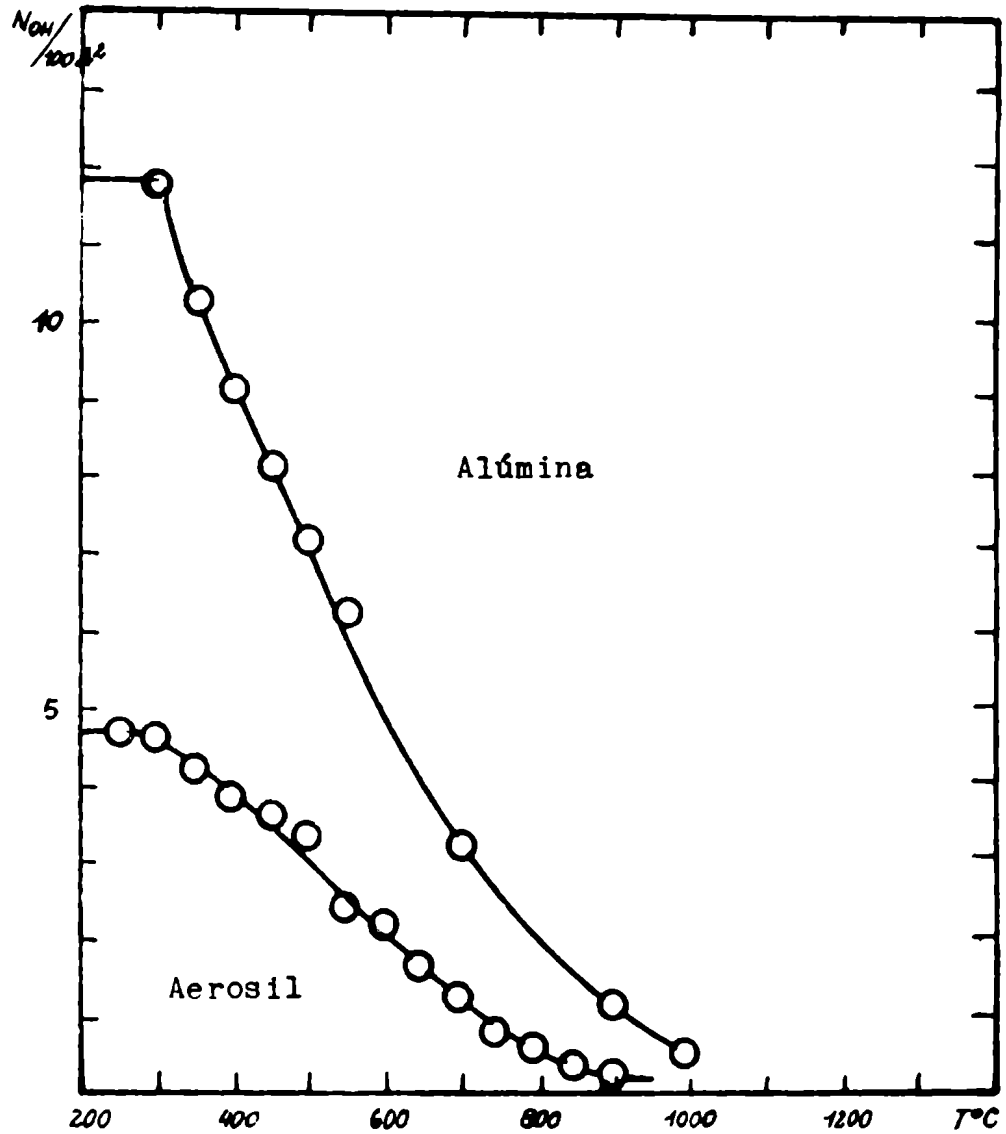


Fig. 24. $N_{OH} / 100 \text{ \AA}^2$ de la γ -Alúmina y del Aerosil, en función de la temperatura de activación .-

Resultados

En las Figuras 25 y 26 se ilustran las fotografías obtenidas para el aerosil y la alúmina respectivamente. En éstas se presentan numerosos agregados de partículas primarias formándose aquéllos, sin lugar a dudas, durante el proceso de "secado" de los preparados (Dezelic, Wrischer y Kratochvil, 1960).-

A pesar de la no muy buena resolución de las fotografías se puede observar claramente la poca dispersión del tamaño de las partículas como así también su forma esférica.-

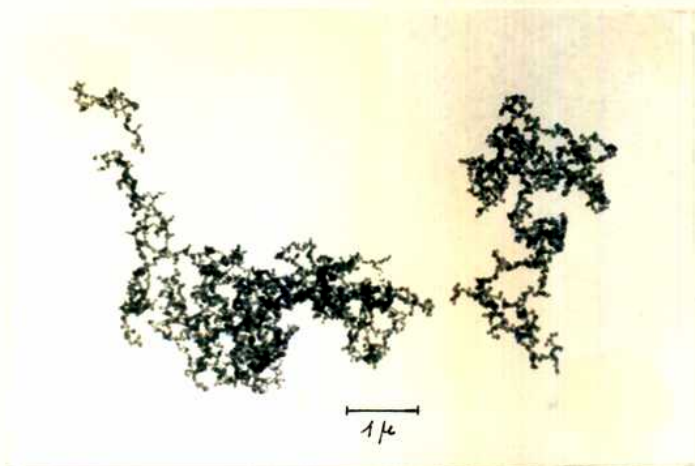


Fig. 25. Partículas de aerosil.
Aumento 7.500 X

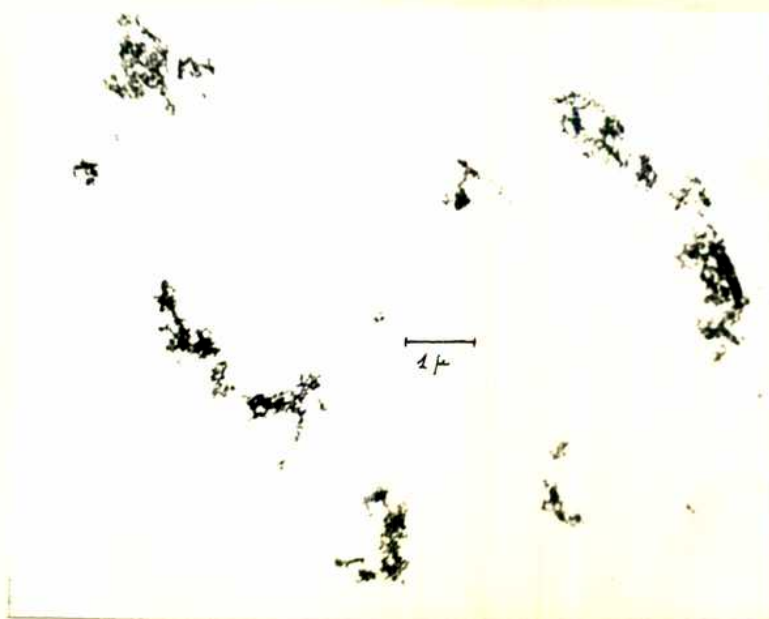


Fig. 26. Partículas de γ -alúmina
Aumento 7.500 X

2 - 7 PROPIEDADES ELECTROKINETICAS

EN MEDIO NO ACUOSO

2 - 7 - 1 DESCRIPCION DEL APARATO UTILIZADO

Las determinaciones de las moviIidades electrofo-réticas de las muestras a distintas temperaturas de activa-ción y en distintos solventes, fueron llevadas a cabo con un Zetámetro comercial, Figura 27. En ésta se pueden apre-ciar:

I - Una fuente estabilizada de corriente continúa, variable, provista de una llave que permite cortar el voltaje, como así también invertir la polaridad de salida. Esta unidad posee además:

- a) un voltímetro y un microamperímetro de precisión.
- b) un "timer" eléctrico, que aprecia la décima de segun-do, accionado mediante una llave de contacto.
- c) una llave que permite variar la iluminación que reci-be el microscópio.-

II - Un microscópio estereoscópico construido específicamen-te para el aparato, con un paso mecánico especial; posee un micrómetro ocular para medir la velocidad de las partículas

discretas en la celda de electroforesis y tres objetivos con magnificaciones "8X", "6X" y "4X".-

III - Un iluminador especial, provisto de filtros para adsorber el calor y reducir el amarillo del espectro.-

IV - Un espejo que adsorbe el calor y refleja el haz de luz a través del tubo de la celda, alejando de esta manera la luz directa de la óptica del aparato.-

V - Una celda de electroforesis, provista de electrodos de platino con 10 % de iridio para endurecerlos, uno de ellos unido a un tapón que cierra herméticamente un lado de la celda. Detalle de las celdas utilizadas se pueden apreciar en las Figuras 28 y 29.-

Con este método el movimiento de las partículas individuales en el campo eléctrico es "observado" bajo el microscópio, y el tiempo necesario para cubrir una determinada distancia es medido con el "timer".-

Al imprimirse una diferencia de potencial de CC el líquido sufre un complicado movimiento, debido al efecto electroosmótico a lo largo de las paredes del tubo de la celda. Este movimiento desplaza al líquido en dirección a un electrodo, generando una diferencia de presión entre las extremidades de la celda, la que origina un flujo en sentido contrario al anterior, de igual volumen, por el centro del tubo. Estas relaciones se ilustran en la figura 30. A lo largo de la pared hay una velocidad máxima

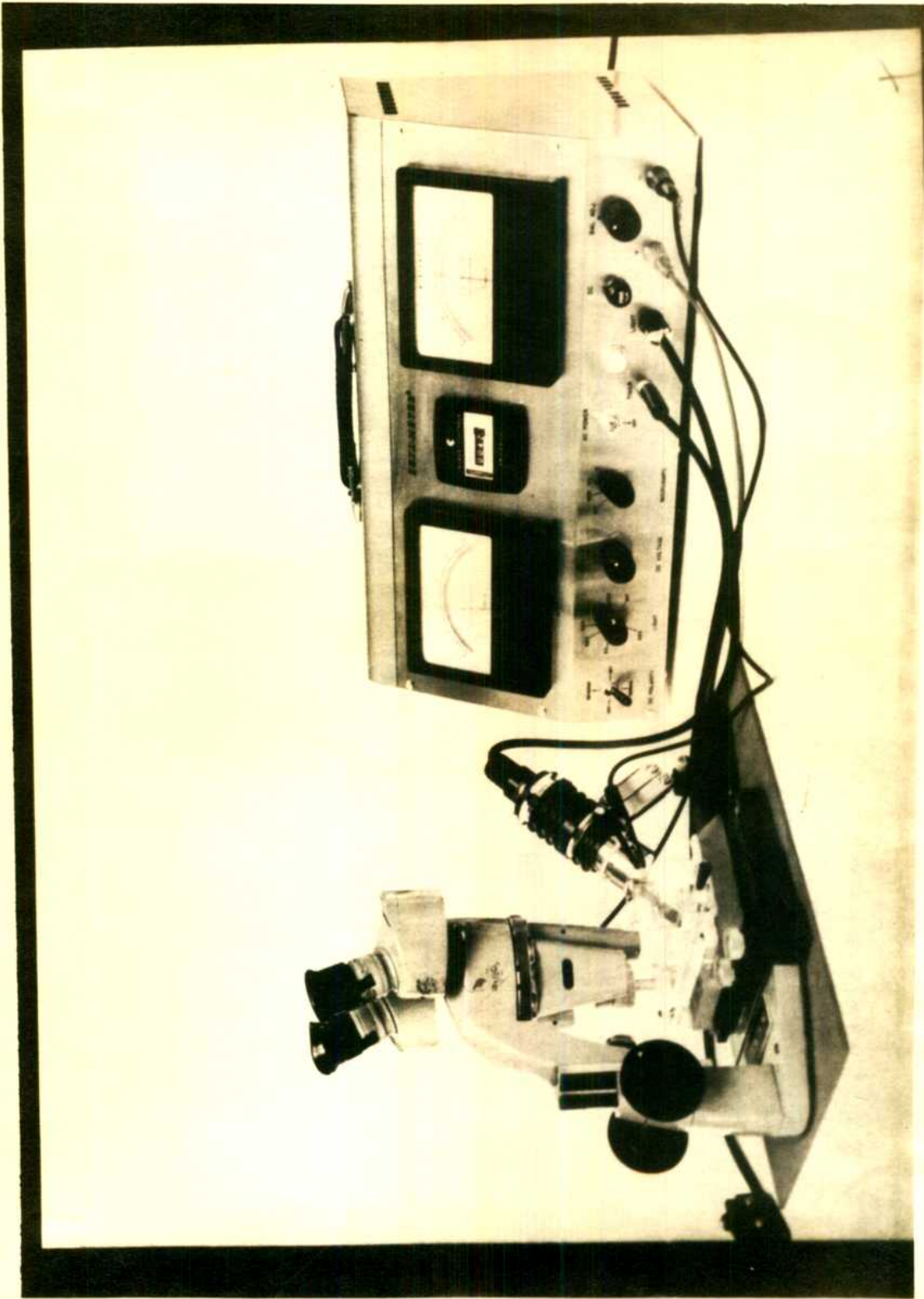


Fig. 27. Zetámetro.-

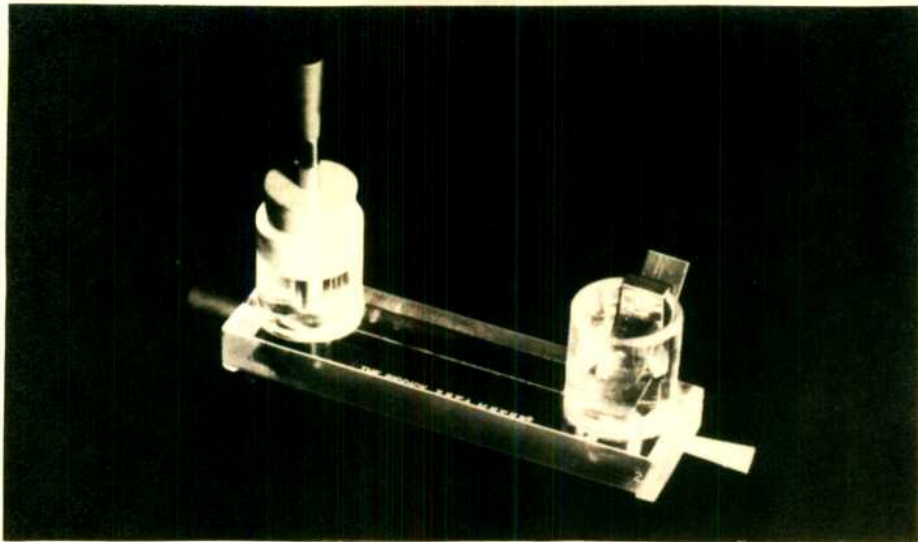


Fig. 28. Celda de electroforésis de plexiglas.-

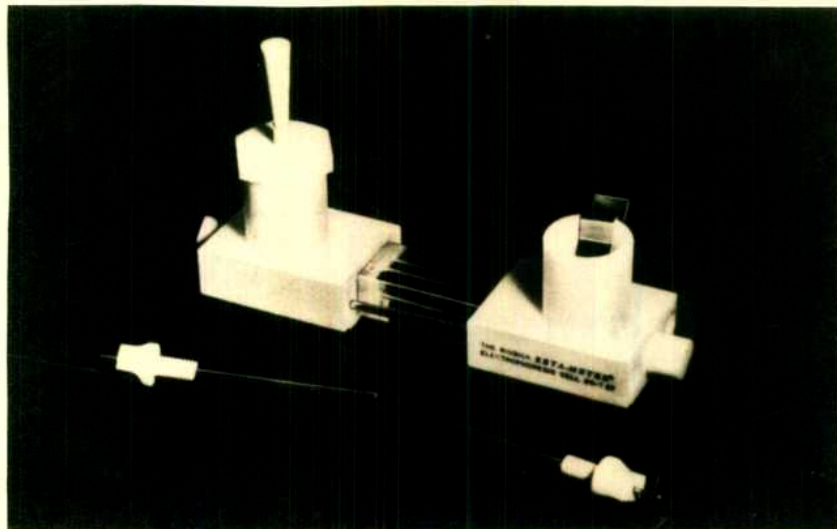


Fig. 29. Celda de electroforésis de vidrio-teflón. Utilizada para suspensiones en medio no-acuoso.-

de flujo en una dirección que decrece hasta cero y aumenta en la dirección opuesta hasta otro máximo en el centro del tubo. La curva que describe esta relación es una parábola, que puede ser obtenida tanto en forma experimental como teórica.-

En el estado estacionario, el transporte neto total del líquido debe ser nulo por un balance de los dos flujos mencionados anteriormente.-

Es decir, que la velocidad del líquido se superpone a la velocidad electroforética de las partículas. La resultante de estas velocidades depende del lugar de la celda donde se la determina. Por ello es útil hacer las mediciones de las velocidades electroforéticas donde el efecto electroosmótico sea nulo para no tener que hacer en cada corrida toda la curva mencionada anteriormente.-

Para una celda cilíndrica de radio a , como la utilizada, este lugar puede ser determinado en la siguiente forma: la velocidad del líquido es la suma de un flujo electroosmótico constante ($v_{e.o.}$) y de un flujo de retorno que cumple la ley de Poisseulle, resultando:

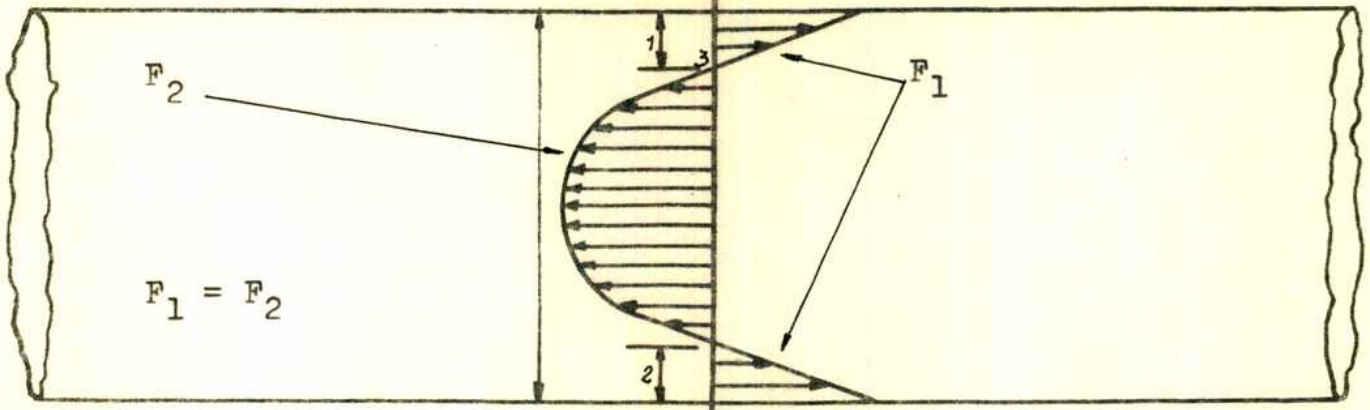
$$\dot{v} = v_{e.o.} - c (a^2 - r^2) \quad (1)$$

Donde:

r : es la distancia desde el eje del cilindro

c : es una constante.

Sección longitudinal

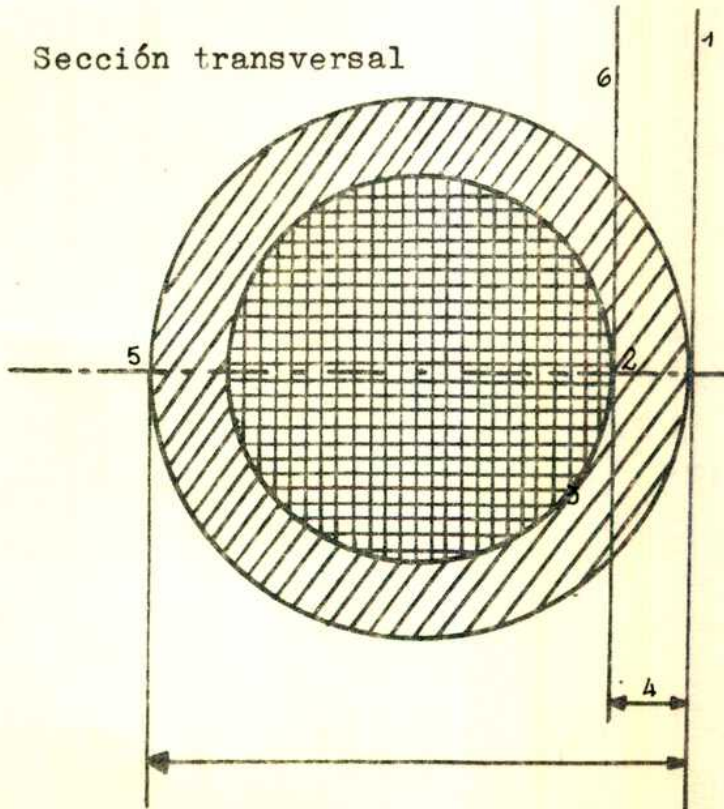


1 y 2 - 14.8 % d

3 - Punto en que no hay movimiento electroosmótico del líquido

Fig. 30. Flujo electro endosmótico de líquido en un cilindro

Sección transversal



- 1 - (pared frontal del tubo)
- 2 - Línea de " medición " (flujo electroosmótico nulo)
- 3 - Circulo de flujo líquido endosmótico nulo
- 4 - 14.8 % d
- 5 - Plano del foco en que es aguda la línea "posicional "
- 6 - Posición de la línea de " medición "

El valor de c es fácilmente determinado debido a que el flujo a través de una sección transversal del tubo debe ser nulo

$$\int_0^a 2\pi r v dr = 0 \quad (2)$$

De (1) y (2)

$$c = \frac{2}{a^2} v$$

Reemplazando en (1)

$$v/v_{e.o.} = \frac{2r^2}{a^2} - 1$$

La velocidad cero es encontrada cuando se cumple

$$r = \frac{1}{2} a \sqrt{2}$$

Esto significa que en una celda cilíndrica la verdadera velocidad electroforética puede medirse a una distancia $\frac{1}{2}a\sqrt{2}$ desde el centro, o a una distancia de las paredes igual a $\frac{1}{2}(1-\frac{1}{2}\sqrt{2}) = 0,148$ veces el diámetro. Este valor es verificado experimentalmente leyendo las velocidades de las partículas sobre toda la celda.-

Observando el tubo de la celda con el microscopio estereoscópico se puede ver debido a la refracción, una pared frontal real y otra aparente.-

Las líneas de "medición" denominadas "8X", "6X" y "4X" del micrómetro ocular del Zetámetro, se pueden hacer coincidir con la "línea" de flujo electroosmótico nulo; es-

ta ubicación debe naturalmente realizarse en el plano horizontal que pasa a través del centro del tubo.-

La línea del micrómetro ocular OX.....OX (línea "posicional") debe ubicarse sobre la pared frontal aparente del tubo, para que las líneas de "medición" representen lugares de flujo electroosmótico nulo. La línea posicional se observa en magnificaciones "6X" (Figura 31) como dos líneas finas, brillantes, solamente cuando el microscopio está enfocado en la profundidad media del tubo; encima o debajo de esta posición se observa una superficie curva no definida. Esto es debido a que sólo en aquella posición el eje óptico del microscopio es tangente a la pared frontal aparente del tubo.-

La ubicación de la línea de "medición" en los solventes orgánicos se realizó de la siguiente manera: se llenaba la celda de teflón con agua tridestilada, fijando la línea de "medición" mediante la operación anteriormente mencionada con ayuda de un micrómetro vertical "Starret" de gran precisión graduado en 0,01 mm. Una vez logrado esto, la celda se secaba, se purgaba con nitrógeno puro y se realizaban varios lavados con el solvente a utilizar, antes de llenarla definitivamente con la suspensión preparada. Durante esta operación se tuvo la precaución de no dejar ninguna burbuja de aire, ya que éstas al dilatarse o contraerse, dependiendo de la temperatura, imparten una falsa migración del líquido y del coloide. Toda esta operación fue realiza-

da en un dry-box. Posteriormente la celda era ubicada para realizar las determinaciones de las movilidades electroforéticas, con ayuda del micrómetro vertical, en la posición determinada con el agua tridestilada. El método utilizado fue verificado realizando mediciones a través de toda la celda.-

Resulta de gran importancia encontrar la posición correcta del iluminador del microscopio para poder observar con nitidez la línea posicional y las partículas. Hay dos posiciones básicas, la perpendicular y la oblicua; ambas emplean luz reflejada (Figura 32) y la primera de ellas se utiliza cuando las partículas son de gran reflectividad.-

La temperatura fue determinada colocando un pequeño termómetro, cuya apreciación era de $0,02^{\circ}\text{C}$ en el extremo abierto de la celda. Las lecturas fueron hechas antes y después de cada medición. Pudo observarse que durante las determinaciones no se producían cambios apreciables en la temperatura, lo cual era verificado por la constancia de la corriente a través de la suspensión. (Esto era logrado interrumpiendo en forma inmediata la corriente después de cada lectura).

Los voltajes utilizados fueron elegidos del tal manera que evitaran corrientes de convección térmicas con el objeto de minimizar los posibles errores en las lecturas. Para suspensiones acuosas fueron utilizados gradientes de

- Pared frontal del tubo
 - Bandas de intensa luminosidad
 - Bandas claras
 - Línea "posicional"

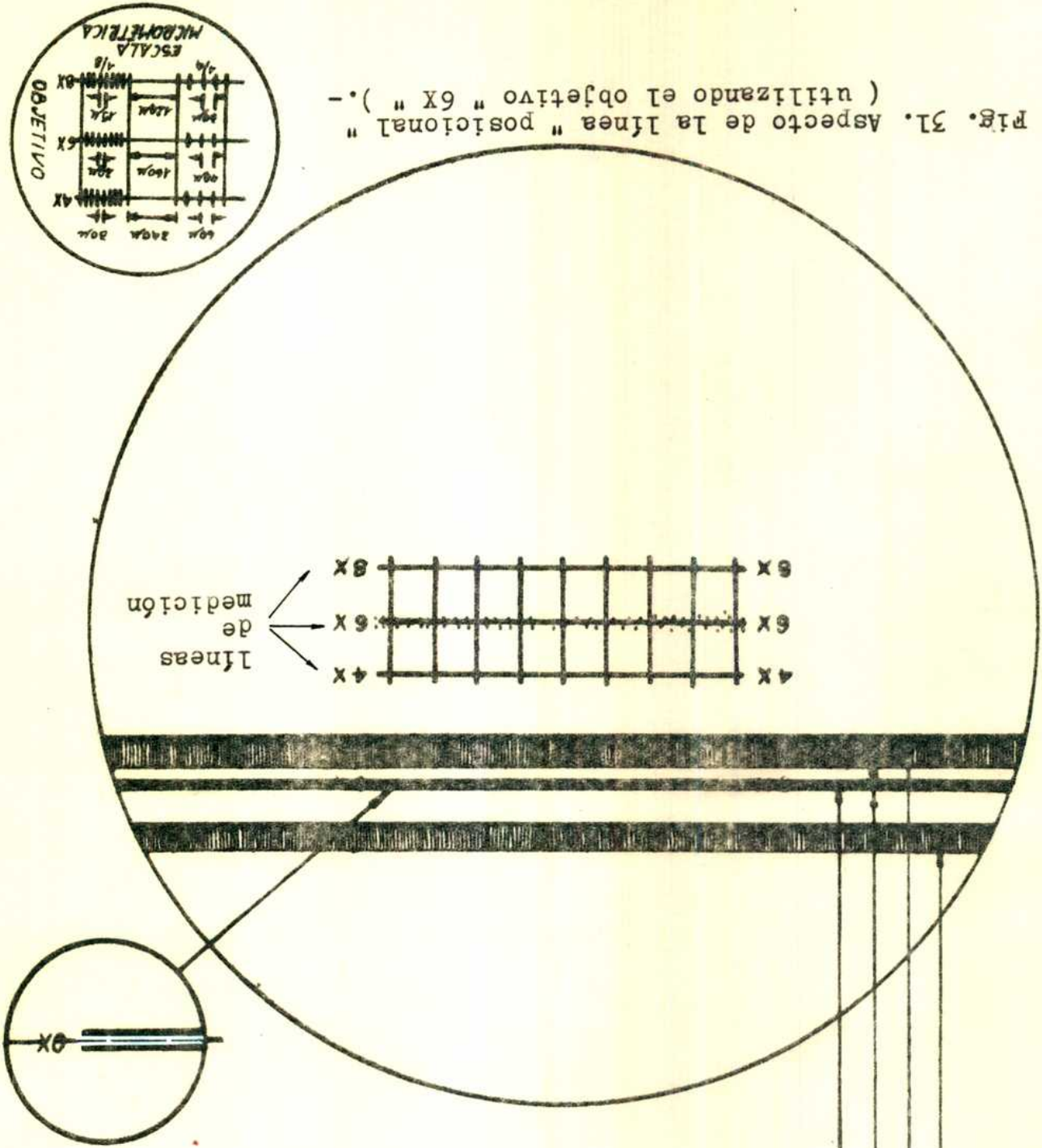


Fig. 31. Aspecto de la línea "posicional" (utilizando el objetivo "6X").

potencial del orden de 20V/ cm, y de 70 V/cm. para no acuosas.-

2 - 7 - 2 TRATAMIENTOS DE LAS MUESTRAS

Los óxidos inicialmente fueron colocados en recipientes de polietileno conteniendo agua tridestilada, agitados continuamente a temperatura ambiente durante 20 días. A intervalos regulares de 48 horas eran filtradas las suspensiones y el agua renovada. Esta operación fue utilizada para hidratar los sólidos y eliminar las posibles contaminaciones (Belyakova y colaboradores, 1958).-

La hidratación no fue realizada calentando la suspensión como lo aconsejan Balkin (1963) y Aristov (1962), ya que se tienen evidencias experimentales de que por este último método se producen importantes cambios en la superficie de los óxidos, que se manifiestan por un decrecimiento del área específica y cambios en el volumen de los poros (Okkerse y Boer, 1960).-

Finalmente, las suspensiones fueron filtradas y secadas al aire. Una vez realizada esta operación, las muestras fueron tratadas térmicamente en vacío durante 4 horas a diferentes temperaturas. Para ello se utilizó el sistema que se ilustra en la Figura 33, donde se puede ob-

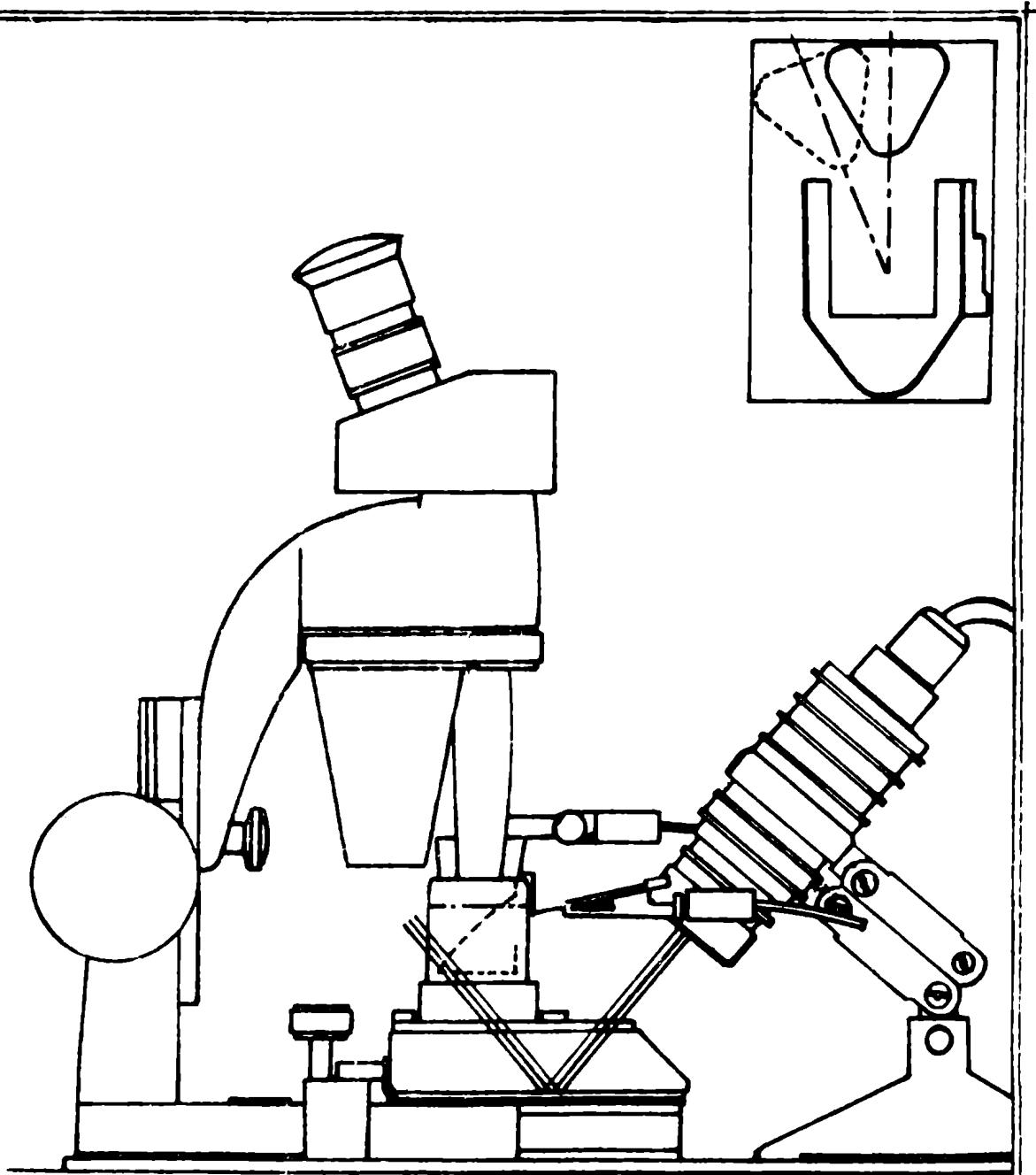


Fig. 32. Posición de la celda y del iluminador .-

servar un tubo de cuarzo con tapa esmerilada unida a una llave a través de la cual se conectaba a la línea de vacío. Posee además soldado a él un tubo fino para introducir las termocuplas previamente calibradas.

El sistema de vacío utilizado estaba constituido por una bomba mecánica, una difusora de aceite de siliconas de tres etapas y una trampa de aire líquido, lográndose de esta manera un vacío mejor que de 10^{-5} mm de Hg.-

La temperatura de activación deseada se lograba colocando un pequeño horno hecho con un cilindro de cuarzo y una resistencia de alambre de Kanthal recubierto de hilo de amianto. Este estaba separado del recipiente donde se colocaba la muestra por una distancia de 0,5 cm, permitiendo de esta manera lograr una gran uniformidad de temperatura.-

Una vez obtenido el tratamiento deseado, se aislaba el sistema de la línea de vacío y se hacía descender la temperatura rápidamente. Logrado esto, era llevado a un dry-box (conteniendo pentóxido de fósforo) donde se preparaba rápidamente la suspensión deseada. Los solventes utilizados eran desgasados previamente enfriándolos en hielo seco y efectuando vacío.-

CALCULO DE LAS MOVILIDADES ELECTROFORETICAS

Las movilidades electroforéticas que se regis-

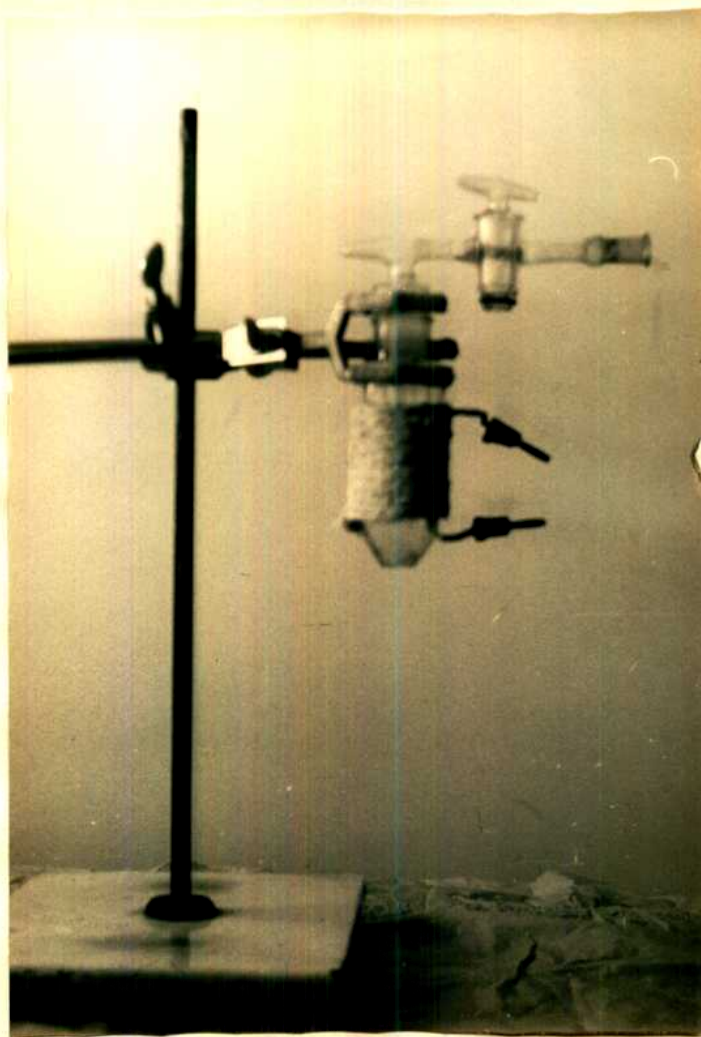


Fig. 33. Sistema utilizado para realizar los tratamientos térmicos de los óxidos

tran en las tablas se calcularon teniendo en cuenta que la distancia de una división micrométrica del ocular es de 960 micrones (sin magnificación), y con un objetivo de "4X" representa 240 micrones, con "6X" 160 micrones y con "8X" 120 micrones. Siendo la distancia efectiva en el tubo de la celda de 10,00 cm. Estas representan el promedio de 40 pares de medidas en ambas direcciones (alternando la polaridad), referidas a 25 °C.-

CALCULO DEL POTENCIAL ZETA

En vista de las conclusiones de los capítulos I y II, se utilizó la ecuación de Huckel para el cálculo del potencial Zeta tanto en las suspensiones acuosas como en las suspensiones utilizando solventes orgánicos. Esta expresión, como hemos visto, es aplicable a partículas relativamente pequeñas, cuando el espesor de la doble capa es mucho más grande que el radio de las partículas.-

$$P.Z. = \frac{6\pi V M.E.}{D}$$

Operando con las dimensiones de tal forma de expresar el potencial Zeta en milivolt resulta:

$$P.Z. = 169.560 \cdot \frac{V}{D} M.E.$$

Donde:

M.E. = movilidad electroforética en micrones/seg por volt/cm.

V = Viscosidad del líquido utilizado, en poise, a una determinada temperatura.-

D = constante dieléctrica del líquido, a la temperatura t .

2 - 7 - 3 DETALLES OPERACIONALES Y RESULTADOS

Con el fin de determinar las movilidades electroforéticas de los sólidos, éstos fueron dispersados en los líquidos utilizados con ayuda de ultrasonido mediante un "limpiador ultrasónico" transistorizado de 80/40 W. Se pudo comprobar que este tratamiento no afecta las movilidades electroforéticas de las partículas. Esto fue confirmado por medidas de la movilidad electroforética de suspensiones dispersadas por agitación manual y luego de suspensiones sujetas a ultrasonido. Los valores hallados estaban de acuerdo dentro del error experimental. Con lo que se puede concluir que bajo las condiciones experimentales utilizadas no se produce ruptura de partículas en magnitud apreciable. Esto fué confirmado por observaciones cuidadosas con el microscópio. Estas mismas conclusiones obtuvo O. Griot (1966) con partículas coloidales de TiO₂, cuyas dimensiones

eran del orden de los óxidos utilizados en este trabajo.-

En estas mediciones se tuvo en cuenta los criterios de J.L.Van der Minne y P.H.J. Hermianie (1952) para determinar la verdadera movilidad electroforética, que son los siguientes:

- a) El movimiento de las partículas debe ser rectilíneo y uniforme entre los electrodos.
- b) La velocidad de las partículas debe ser independiente de la posición en el campo eléctrico.
- c) La velocidad de la partícula debe ser proporcional a la intensidad del campo e invertir su sentido al cambiar la polaridad del mismo, manteniendo el mismo valor.-

Todas estas condiciones se cumplieron en este trabajo.-

Pudo comprobarse en este trabajo que las movilidades electroforéticas de las partículas en los solventes orgánicos eran independientes del tiempo de inmersión. Esta observación sugiere que éstas no eran debido a interacciones fortuitas sólido-líquido.-

En las tablas siguientes se pueden apreciar las movilidades electroforéticas de los óxidos utilizados, referidas a 25 °C y los potenciales Zeta, a distintas temperaturas de activación, en vacío mejor que 10^{-5} mm de Hg, durante 4 horas. Se eligió este tiempo para el tratamien-

to con el objeto de apreciar la influencia de los "distintos estados de hidratación" sobre la movilidad electroforética.-

En el cálculo del potencial Zeta se utilizaron los siguientes valores de la viscosidad y constante dieléctrica a 25 °C.-

	<u>Constante</u> <u>dieléctrica 25°C</u>	<u>Viscosidad</u> <u>(cp)25°C</u>
Metanol	32,63	0,547
Propanol	20,1	2,0
Butanol	17,1	2,6

T A B L A S

Movilidad electroforética a 25 °C y potencial Zeta de suspensiones de SiO₂ y Al₂O₃ en diferentes alcoholes en función de la temperatura de activación

Suspensión de SiO₂ en metanol

T °C	M.E. ± 0,02 $\frac{\mu. cm}{V. seg.}$	P.Z. ± 0,5 (m.v.)
25	0,99	28,1
75	1,08	30,7
125	1,26	35,9
175	1,47	41,9

T °C	M.E. ± 0,02 $\frac{\mu. \text{ cm.}}{V. \text{ seg.}}$	P.Z. ± 0,5 (m.v.)
200	1,68	47,9
230	1,90	53,9
250	1,86	53,0
275	1,74	49,4
330	1,60	45,7
400	1,47	41,9
475	1,37	39,0
530	1,40	39,8
600	1,45	41,2
675	1,58	44,9
730	1,65	47,1

SUSPENSION DE SiO₂ EN PROPANOL

T °C	M.E. ± 0,007 $\frac{\mu. \text{ cm.}}{V. \text{ seg.}}$	P.Z. ± 1,2 (m.v.)
25	0,331	55,8

T °C	M.E. \pm 0,007 $\frac{\mu\text{.cm.}}{\sqrt{\text{seg.}}}$	P.Z. \pm 1,2 (m.v.)
100	0,385	64,9
150	0,417	70,3
200	0,462	77,9
240	0,515	86,8
280	0,516	87,0
300	0,482	81,3
400	0,437	73,7
450	0,426	71,8
530	0,410	69,1
620	0,426	71,8
700	0,444	74,9
750	0,462	77,9
810	0,463	78,1

SUSPENSION DE Al₂O₃ EN METANOL

T °C	M.E. † 0,01 $\frac{\mu \cdot \text{cm.}}{V \cdot \text{seg.}}$	P.Z. † 0,6 (m.v.)
25	1,85	52,5
95	1,97	56,0
150	2,05	58,2
200	2,15	61,1
250	2,24	63,6
300	2,29	65,0
340	2,14	60,8
410	1,93	54,8
445	1,91	54,4
470	2,00	56,8
500	2,09	59,3
600	2,11	59,9
700	2,14	60,8

SUSPENSION DE Al_2O_3 EN PROPANOL

T °C	M.E. \pm 0,005 $\frac{\mu. cm.}{V. seg.}$	P.Z. \pm 0,8 (m.v.)
25	0,361	60,9
80	0,382	64,4
150	0,420	70,8
175	0,426	72,0
250	0,462	78,0
275	0,470	79,3
290	0,485	81,8
310	0,470	79,2
350	0,423	71,3
390	0,374	63,0
420	0,358	60,5
450	0,351	59,2
510	0,383	64,6
550	0,401	67,6
600	0,412	69,5

T °C	M.E.± 0,005 $\frac{\mu\text{cm.}}{\text{V. seg.}}$	P.Z.± 0,8 (m.v.)
720	0,411	69,3

SUSPENSION DE Al₂O₃ EN BUTANOL

T °C	M.E.± 0,006 $\frac{\mu\text{cm.}}{\text{V. Seg.}}$	P.Z.± 1,5 (m.v.)
25	0,285	73,4
75	0,296	76,3
125	0,308	79,4
175	0,320	82,4
250	0,343	88,4
275	0,349	90,0
325	0,355	91,5
350	0,331	85,3
380	0,291	75,0
450	0,250	64,4
500	0,262	67,5
575	0,273	70,3

T °C	M.E.± 0,006 $\frac{\mu \cdot \text{cm.}}{V \cdot \text{seg.}}$	P.Z.± 1,5 (m.v.)
650	0,273	70,3
700	0,275	70,8

En la Figura 34 se halla representado el potencial Zeta de las suspensiones de Al_2O_3 , en distintos alcoholes, en función de la temperatura de activación. Se puede observar en primer lugar que todas estas curvas tienen el mismo comportamiento independiente del líquido utilizado.-

El potencial Zeta (o la movilidad electroforética) aumenta regularmente con la temperatura de activación hasta aproximadamente los 300 °C, para luego descender hasta los 450 °C. A partir de esta última temperatura se incrementa nuevamente, para luego mantenerse constante.-

El signo de las cargas de las partículas es positivo, como lo indica la dirección de migración de las mismas en el campo eléctrico. Estas cargas son adjudicadas a la ionización de los grupos OH superficiales (D.J.O'Connor, 1956; Yopps, 1964, Griot, 1966).-

Estudios sistemáticos a temperaturas más elevadas que las que se hallan en las tablas no fueron llevados a cabo porque exceden los límites de este trabajo; debido a que a temperaturas del orden de los 950 °C se produce una tran-

sición de γ - Al_2O_3 a α - Al_2O_3 (Day-Hill, 1953), siendo el resultado neto de este proceso la recristalización de la superficie original en capas de α - Al_2O_3 ; la cual al rehidratarse se comporta como ácido débil, como fué puntualizado por O'Connor (1956), generando cargas negativas en la superficie. Esto fué confirmado en este trabajo determinando las movilidades electroforéticas de suspensiones acuosas de muestras precalentadas a 1100°C .-

Se puede apreciar en la Figura 34 que el potencial Zeta, a una dada temperatura de activación, aumenta con el número de carbonos de los alcoholes.-

La misma representación, para el aerosil, presenta un comportamiento similar (Figura 35). El potencial Zeta (o la movilidad electroforética) aumenta regularmente, en valor absoluto, con la temperatura de activación hasta los 250°C , para luego disminuir hasta los 550°C . A partir de la cual se incrementa nuevamente hasta permanecer más o menos constante.-

En todas las investigaciones, incluyendo el presente trabajo, se encontró que las partículas de sílica tienen cargas negativas cuando están en contacto con el agua pura. El mismo signo persistió en los alcoholes utilizados.-

Benton y Elton (1953) sugirieron que la doble capa se originaba por la adsorción de iones OH^- y CO_3H^- , ya que el agua que se utiliza en los experimentos electrocinéticos invariablemente contiene algo de CO_2 . También

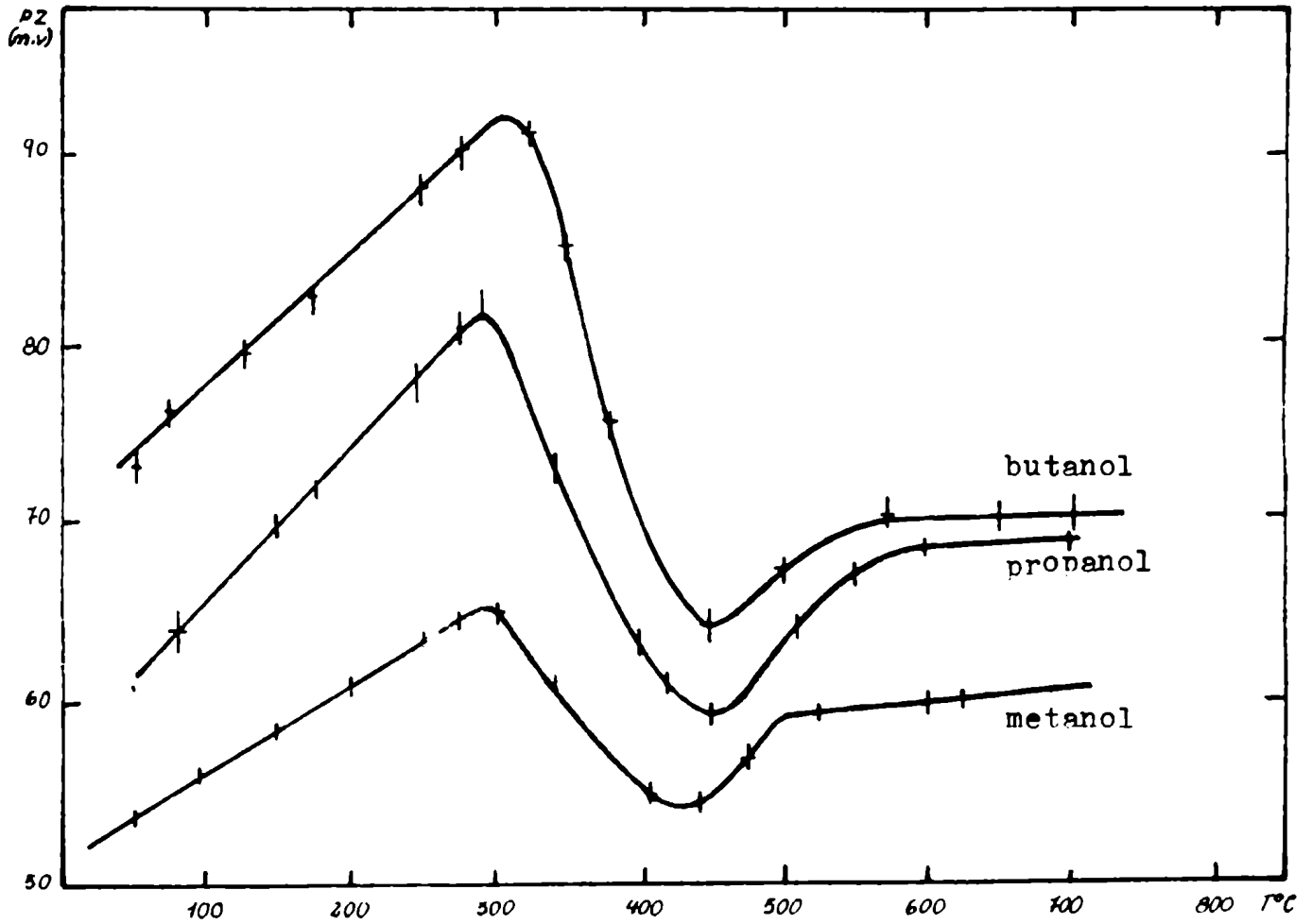


Fig. 34. Potencial Zeta de suspensiones de γ -Alúmina en alcoholes en función de la temperatura de activación .-

estos autores (1953) consideraron que en la interfase sílica-agua hay una concentración de iones OH^- en la capa fija, y que estos iones son los que determinan la carga principal.-

Los resultados de O'Connor (1956) y Heston y Sears (1960), como así también los que se presentan en este trabajo, indican la existencia de la ionización superficial que es probablemente el proceso más importante. Esta conclusión es sostenida por las investigaciones de Verwey (1941), que encontró que la sílica se comportaba como un óxido debilmente ácido, con potencial Zeta negativo; deduciendo que la doble capa eléctrica estaba compuesta por iones originados por el sólido hidratado. Este proceso puede esquematizarse en la siguiente forma:



Respecto del carácter ácido de los grupos OH superficiales, los datos encontrados por Greenber y colaboradores (1962), donde muestran que el cuarzo exhibe potenciales Zeta relativamente altos a pH menores que 7, y los estudios de espectros infrarrojos realizados por Basila (1961), permiten concluir que los grupos Si-OH superficiales son ácidos más fuertes que el ácido monosilícico.-

Tratamientos similares, que afectan el signo de la carga superficial de las partículas de Al_2O_3 , fueron llevados a cabo por diversos investigadores sobre diferen-

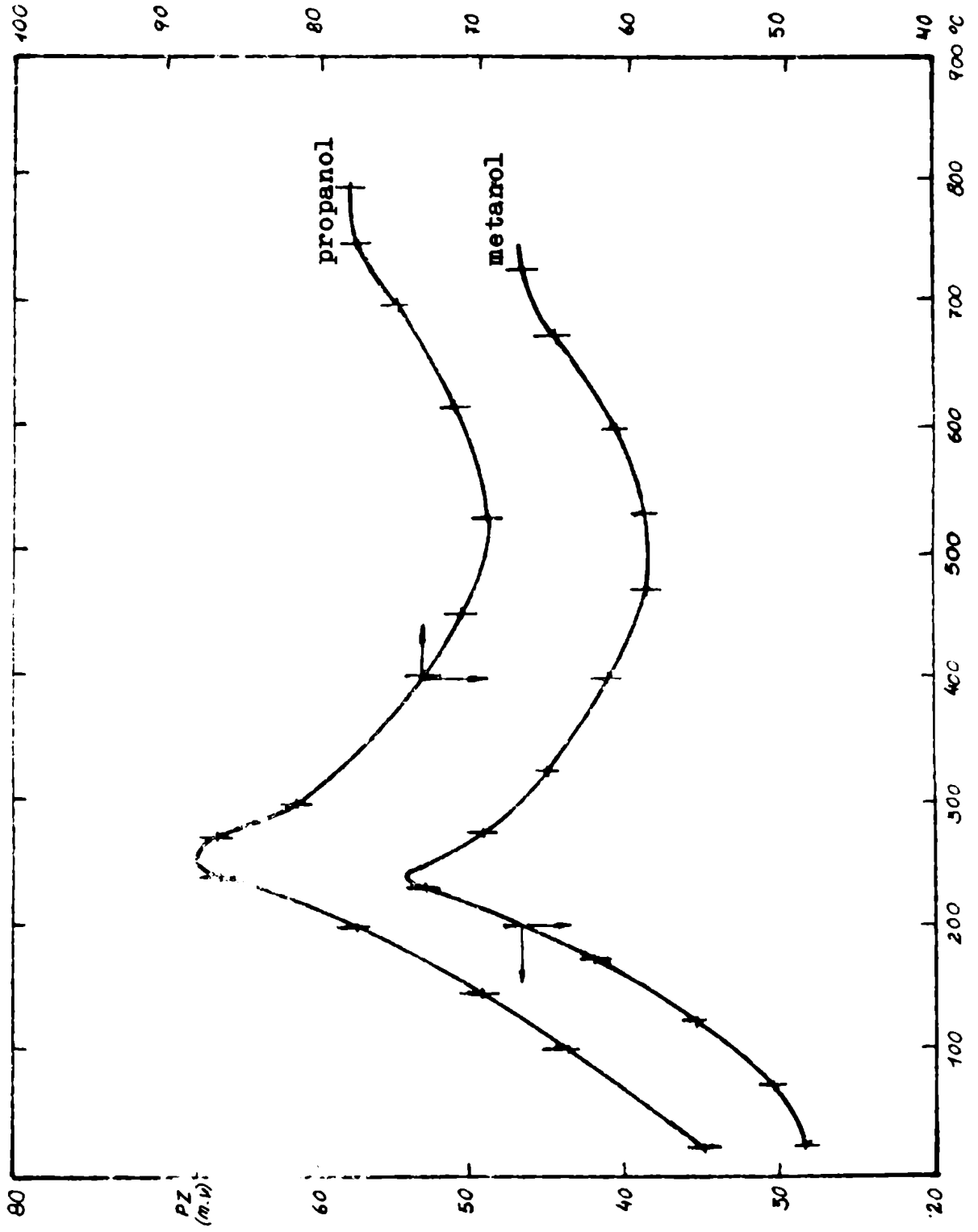


Fig. 35. Potencial Zeta de suspensiones de Aerosil en alcoholes en función de la temperatura de activación .-

tes muestras de sílica mostrando que la carga negativa persistía. Esta observación sugiere que los grupos OH fundamentalmente responsables de la carga superficial se hallan fuertemente polarizados por el átomo de Si coordinado, facilitando así la "salida" de los iones H^+ , cuando se pone en contacto con el agua. En consecuencia, hay muy poca tendencia de las partículas de sílica a exhibir propiedades básicas análogas a las de la alúmina.-

Puede notarse además que en las suspensiones de aerosil, el potencial Zeta a una dada temperatura de activación aumenta con el número de carbonos del alcohol.-

2 - 7 - 4 DISCUSION

El análisis de los datos obtenidos en este trabajo sugiere que los potenciales Zeta, y por lo tanto las movi-
dades electroforéticas, dependen de la cantidad de agua ad-
sorbida sobre la superficie de las partículas.

Es relevante que los potenciales Zeta de ambas mues-
tras aumenten regularmente hasta temperaturas de activación,
donde el agua molecular desaparece (300 °C para la alúmina
y 250 °C en el caso del aerosil). Mientras que a tempera-
turas más elevadas el potencial Zeta disminuye en primer lu-
gar, para luego incrementarse permaneciendo aproximadamente
constante en el rango estudiado.-

Esto pone en evidencia que el agua adsorbida físi-
ca y químicamente juega diferentes papeles en la formación
de la doble capa.-

Sin lugar a dudas, el análisis de los resultados
obtenidos nos llevará a un mayor conocimiento de los facto-
res que controlan la formación de la doble capa en interfa-
ces sólido/líquido orgánico, ya que éstos no han sido aún
elucidados.-

Una posible explicación del aumento inicial del po-

tencial Zeta a medida que se remueve el agua molecular, es que debido a que ésta se encuentra unida a grupos superficiales por puente de hidrógeno apantalla la superficie e impide la difusión de los iones originados por la disociación superficial. Por lo tanto la eliminación del agua molecular facilita este proceso, incrementando de esta manera la densidad superficial de carga y en consecuencia la movilidad electroforética (y el potencial Zeta).

A temperaturas de activación más elevadas, como hemos visto, los grupos superficiales van desapareciendo, reduciendo de esta manera el número de grupos ionizables en la superficie; debido a lo cual el potencial Zeta debería disminuir continuamente en valor absoluto.-

Experimentalmente (Figuras 34 y 35) se puede observar que esto se cumple para el aerosil entre 250 °C y 500 °C y entre 300°- 450 °C para la alúmina.-

Pero no explica de ninguna manera el incremento del potencial Zeta a temperaturas más elevadas; este comportamiento sugiere un incremento del número de grupos OH superficiales.-

Los resultados hallados en este trabajo corroboran totalmente los datos hallados por Fripiat y Uytterhoeven (1962) sobre una muestra de aerosil de Degussa. Estos investigadores encontraron que los resultados corregidos hallados por medios organometálicos y termogravimétricos no coincidían, sugiriendo que sólo una porción de los grupos OH

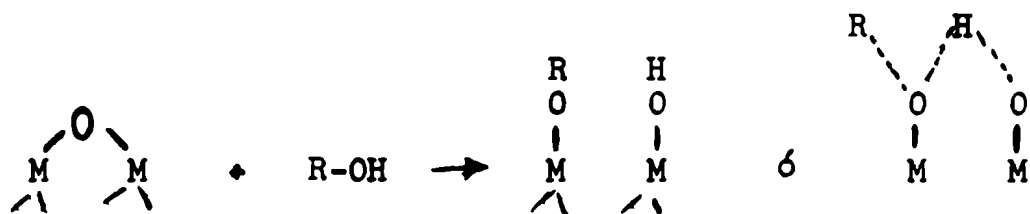
se hallaban localizados sobre la superficie. Encontrando que el cociente entre los grupos OH superficiales y el contenido de OH totales era constante y aproximadamente igual a 42 % por debajo de los 240 °C. Arriba de este límite decrecía y llegaba a un mínimo alrededor de los 500 °C; luego éste se incrementa fuertemente hasta el 100% a temperaturas del orden de los 800 °C. Este cambio en el contenido relativo de la superficie con el incremento de la temperatura de deshidratación fué interpretado de la siguiente forma: A partir de los 300 °C la deshidratación tiene lugar por condensación de grupos OH superficiales como lo indicaba la disminución del contenido relativo de OH. A temperaturas más altas (aproximadamente a los 500 °C), resulta muy importante la difusión de OH internos hacia la superficie, siendo indudablemente este proceso más importante, en este rango de temperaturas, que la deshidroxilación superficial.-

De las conclusiones extraídas de este último trabajo resulta evidente la interpretación del aumento del potencial Zeta a temperaturas de activación relativamente altas.-

A pesar de que en la literatura no se encuentran trabajos similares realizados para la alúmina, parece factible que pueda hacerse la misma interpretación.-

Otro posible mecanismo mediante el cual podría aumentar la movilidad electroforética (y por lo tanto el potencial Zeta) es el que se halla en el trabajo de Steele (1967) a pesar de que las interacciones entre el sólido y

las moléculas del medio no están aún completamente aclaradas. Al deshidratar los óxidos a temperaturas relativamente altas y en vacío, sus superficies llegan a ser esencialmente no polares, las cuales pueden interactuar con el medio de acuerdo con la siguiente reacción esquemática:



Este mecanismo, que puede operar con el anterior, podría explicar el aumento del P.Z. observado por el incremento de grupos ionizables en la superficie de los óxidos. Este proceso, si existe, debe ser relativamente rápido debido a que la movilidad electroforética de las partículas es invariable con el tiempo de inmersión en el alcohol.-

El aumento del potencial Zeta con el número de carbonos de los alcoholes explica perfectamente el comportamiento encontrado por Greenberg y colaboradores (1965) quienes observaron que suspensiones de cuarzo en alcohol de cadena normal, desde metanol hasta octanol, exhibían volúmenes de sedimentación que muestran una marcada tendencia a decrecer con la longitud de los alcoholes. En ensayos realizados en el presente trabajo pudo verificarse este fenómeno en los óxidos utilizados, aunque los volúmenes de sedimentación fueron relativamente mucho más pequeños que

los mencionados por Greenberg.

Estas experiencias ponen de manifiesto la importancia del potencial Zeta en el estudio de la estabilidad de suspensiones en medio no acuoso completando de esta manera su propia definición.-

2 - 7 - 5 C O N C L U S I O N

A través de los resultados obtenidos en esta sección, se pudo observar los diferentes papeles que juegan las distintas "clases de agua" existentes en los óxidos en la formación de la doble capa en solventes no acuosos, obteniéndose por otra parte una imagen más clara del proceso de "deshidratación" a temperaturas relativamente altas.-

2 - 8 QUIMICA SUPERFICIAL. EFECTO DE "ENVEJECIMIENTO"

DE SUSPENSIONES DE SILICA Y ALUMINA

2 - 8 - 1 INTRODUCCION

El término "envejecimiento" es utilizado en química coloidal en sentido amplio, para denominar cambios espontáneos de suspensiones coloidales con el tiempo.-

En la literatura existen numerosos trabajos experimentales que muestran que el comportamiento de suspensiones acuosas de sílica frente a un floculante como la poliácrilamida, cambia apreciablemente con el tiempo de inmersión de las partículas de sílica en el agua, llegando eventualmente a una completa inhibición del proceso de floculación. Cambios de esta clase han sido mencionados también en sistemas similares. Kragh y Langston (1962) encontraron, en el caso de floculación de cuarzo con gelatina, que el método más conveniente para obtener resultados reproducibles, era preparar suspensiones "frescas" a partir del polvo seco, debido a que las propiedades de las suspensiones cambiaban

notablemente con el tiempo de inmersión en el agua.-

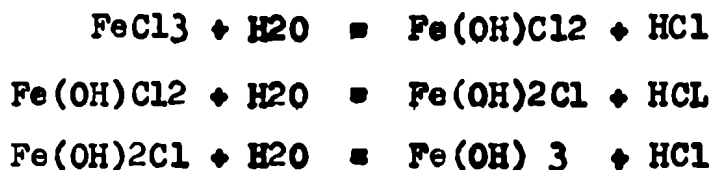
Hay diferentes clases de "envejecimiento"; el mas frecuente lleva a un decrecimiento gradual del tamaño de las partículas. Debido a que el sistema tiende a disminuir su energía libre, lo hace con una reducción espontánea del área superficial de las partículas. Este envejecimiento depende de la solubilidad de las partículas dispersas; las partículas pequeñas, que son más solubles, desaparecen; y las más grandes crecen a expensas de las más pequeñas.. Un ejemplo típico de este comportamiento se encuentra en los soles de los haluros de plata.-

Este tipo de envejecimiento difícilmente puede explicar la inhibición de la floculación de las suspensiones de sílica con poliacrilamida. Aunque la cantidad de polímero requerida para la floculación es una función de la superficie específica de las partículas y de su número, la floculación debería tener lugar con la adición de una cantidad conveniente de poliacrilamida. Este no es el caso, y las suspensiones totalmente envejecidas no son floculables por ninguna cantidad de floculante polimérico.

Como lo demostró O. Griot (1964) la presencia de ácido monosilícico en la solución no es la causa del proceso de inhibición, ya que las partículas suspendidas se mantenían infloculables por la poliacrilamida, después de haber sido lavadas (para extraer el ácido monosilícico) y re-

dispersadas en agua destilada.-

En otros casos, como en los soles de óxido férrico, se encontró que la composición química de las partículas cambiaba con el tiempo (Heymann, 1928) y que las características de adsorción de las mismas son afectadas (Pushkarev y Bayretsov, 1962). El sol de óxido férrico es preparado generalmente por hidrólisis de cloruro férrico, procediendo en etapas, siendo probable que se formen haluros básicos intermediarios. Por ejemplo, pueden ocurrir las siguientes etapas:



Así, la disociación de los cloruros básicos, en la superficie de las partículas, hace que éstas se carguen positivamente. La cantidad de cloruro en las partículas disminuye con el envejecimiento. Esto se puede explicar como una post-hidrólisis lenta.-

A pesar de que el sistema Fe_2O_3 es distinto al de SiO_2 , la aparición de cambios químicos en la superficie de las partículas coloidales brindó una posible explicación para el comportamiento de la floculación de las suspensiones de sílica por la poliacrilamida.-

O. Griot (1963) correlacionó el fenómeno adsorción-floculación con las características superficiales

de las muestras (determinadas por técnicas de radiación infrarroja). De este estudio pudo observar que en todos los casos donde tuvo lugar la adsorción, y por lo tanto la floculación, los espectros de las muestras correspondientes presentaban la banda asignada a los grupos OH "aislados". Mientras que las muestras no floculables, en las cuales la adsorción de la poliacrilamida no tiene lugar, la banda se hallaba ausente.-

Además mostró que la existencia de ácido monosilícico no era la causa del envejecimiento anterior.-

Resulta claro a partir de las evidencias experimentales anteriores, que el proceso de envejecimiento involucra un cambio en la superficie de las partículas, el cual inhibe la adsorción de la poliacrilamida de la solución (y por lo tanto la floculación).-

Yopps y Furstenau (1964) hallaron indicios de esta clase de envejecimiento, aunque no en forma explícita, al determinar el "punto de carga cero de la α -Al₂O₃", observando que era necesario que el material utilizado fuera puesto por varios días en agua, pues de lo contrario el equilibrio en los estudios de titulación potenciométrica era alcanzado muy lentamente. O'Connor (1956) también pudo observar que en las determinaciones del potencial Zeta, calculado a partir de datos de potencial de flujo, de suspensiones acuosas de Al₂O₃ natural, precalentado, era dependiente del tiempo de inmersión.-

Como se vió en la sección 2 - 7, las movilidades electroforéticas de las suspensiones a distintas temperaturas de activación en los solventes orgánicos, resultaron ser independientes del tiempo de inmersión de las partículas en el medio. Esto sin embargo, no ocurrió durante ensayos preliminares en suspensiones acuosas.-

En esta sección se intentará dilucidar el fenómeno de "envejecimiento" de suspensiones acuosas de sílica y de alúmina.-

2 - 8 - 2 DETALLES EXPERIMENTALES

El tratamiento de las muestras fue el mismo que se encuentra descrito en la sección 2 - 6. Las muestras fueron tratadas térmicamente a diversas temperaturas de activación y en vacío mejor que 10^{-5} mm de Hg, durante 4 horas, siendo dispersadas en agua tridestilada, determinándose la movilidad electroforética en función del tiempo de inmersión de las partículas en el agua. -

Estas mediciones fueron realizadas en dos corridas independientes. Una de las cuales fue hecha filtrando las suspensiones y redispersándolas en agua tridestilada antes de cada determinación de las movilidades electroforéticas. Estas últimas mediciones condujeron a los mismos re-

sultados, dentro del error experimental, que los de la primera corrida; lo cual permite discernir que los cambios observados en las suspensiones acuosas con el tiempo, no son debidos a la disolución de grupos activos (tales como ácido monosilícico en el caso del aerosil, o a contaminaciones), sino a cambios netamente superficiales en las partículas.-

2 - 8 - 3 ESTUDIO DEL PROCESO DE "ENVEJECIMIENTO"

DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE SILICA

En las suspensiones acuosas preparadas a partir de la sílica "original" (tal como la provee Degussa) pudo observarse que las movilidades electroforéticas eran dependientes del tiempo de inmersión de las partículas en el agua, como también de su acondicionamiento antes de preparar la suspensión. Así, en un ensayo preliminar, colocando una pequeña cantidad de muestra de aerosil en un desecador que contenía cloruro de calcio, se comprobó que la velocidad electroforética "inicial" de la suspensión en agua era mayor que cuando se suspendía la muestra tal como se recibía. Más aún, en distintos días en que la humedad ambiente difería en un 40 %, las movilidades electroforéticas iniciales eran distintas, pero después de unas horas de inmersión en el agua se igualaban.-

En consecuencia, con el objeto de tener un punto de referencia para estudiar las modificaciones de las suspensiones acuosas de las muestras a distintos pretratamientos, se partió en todos los casos del aerosil "envejecido", y sobre él se hicieron los tratamientos deseados.-

Se observó en todos los casos que el signo de la carga sobre la partícula era negativo, resultando ser independiente del tratamiento previo. Esta carga es atribuida a la disociación de los grupos oxhidrilos de la superficie (Sección 2 - 6 - 3).-

Los resultados que se obtuvieron pueden dividirse claramente en dos grupos, para su mejor análisis: 1) Aquéllos debidos a muestras precalentadas, en vacío mejor que 10^{-5} mm de Hg, hasta aproximadamente los 250° C y 2) desde 250° C en adelante.

En los del primer grupo puede verse que las movilidades electroforéticas van decreciendo regularmente con el tiempo de inmersión en el agua (Figura 36), dependiendo de la temperatura de activación, alcanzando un único valor que coincide, dentro del error experimental, con el determinado en la suspensión de sílica "envejecida" original. A este grupo lo denominaremos "reversible".-

El segundo grupo, que denominaremos "irreversible" (Figura 37), no llega, aún después de mucho tiempo, a un mismo valor de la movilidad electroforética; y la curva de ésta versus el tiempo de inmersión de las partículas en el

agua, presenta un máximo.-

Mas adelante analizaremos estas curvas. Sin embargo, resulta un comportamiento que coincide con el encontrado al estudiar la variación de la movilidad electroforética (o del potencial Zeta) con la temperatura de activación en solventes orgánicos. En efecto, al graficar la movilidad electroforética "inicial" en agua (es decir, la que se determina inmediatamente después de preparar la suspensión) versus la temperatura de activación, encontramos una curva muy parecida, donde el máximo coincide. Debe notarse, sin embargo, que la segunda "subida" que aparece en el caso de solventes orgánicos no se reproduce en el caso que estamos tratando (Figura 38).-

2 - 8 - 4 ESTUDIO DEL PROCESO DE "ENVEJECIMIENTO"

DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE γ -ALUMINA

En primer lugar, la muestra "original" de alúmina presentaba pequeñas diferencias con respecto a la sílica. Cambios apreciables en la humedad relativa ambiente no reflejaba variaciones detectables en la movilidad electroforética "inicial" (sólo se evidenciaba un cambio cuando eran preparadas suspensiones de muestras que habían es-

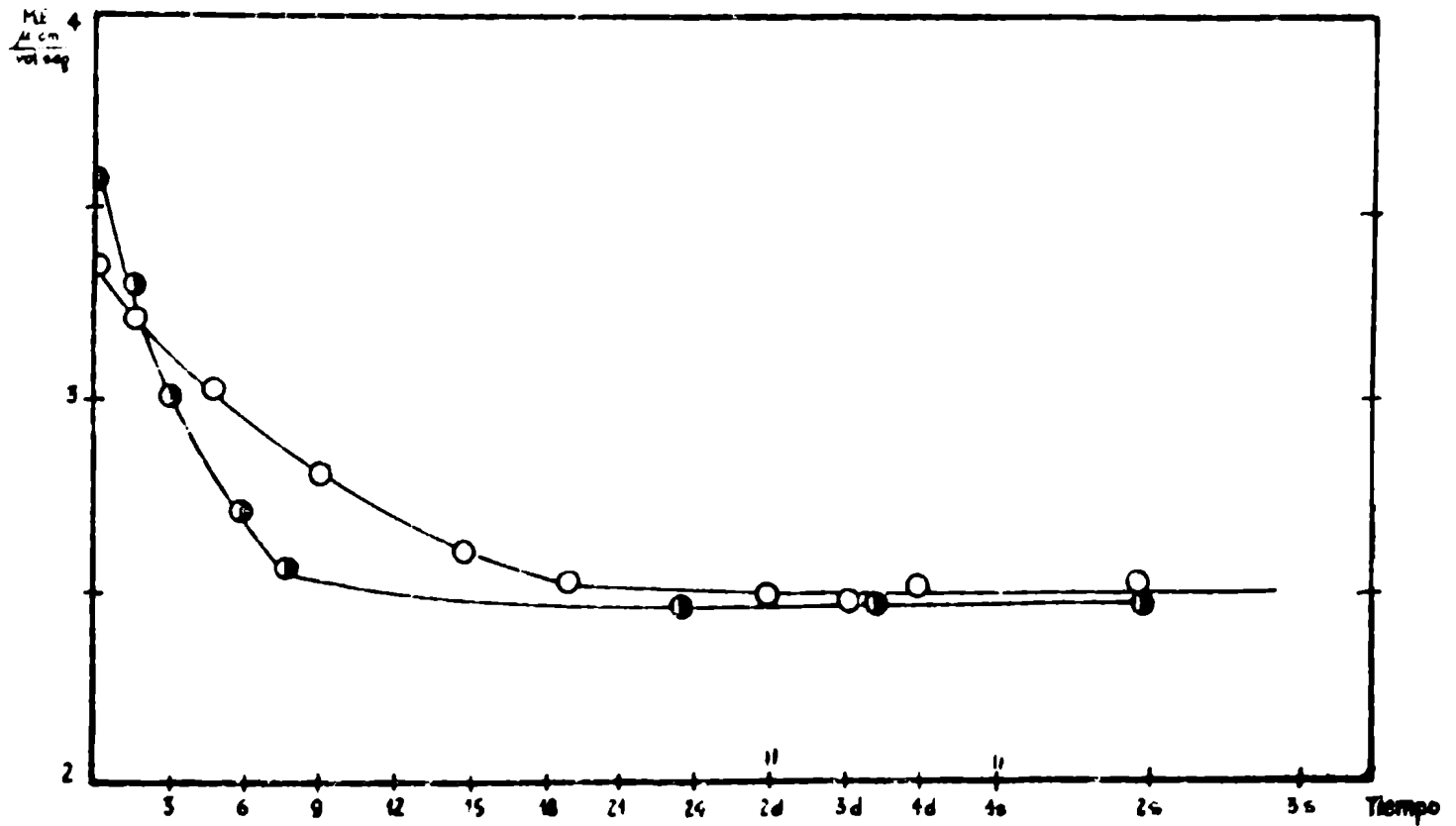


Fig. 36 . Movilidad electroforética de suspensiones de sílica en agua (a 25°C) en función del tiempo de inmersión .- Grupo I.-

○ Precalentada a 150°C

● Precalentada a 200°C

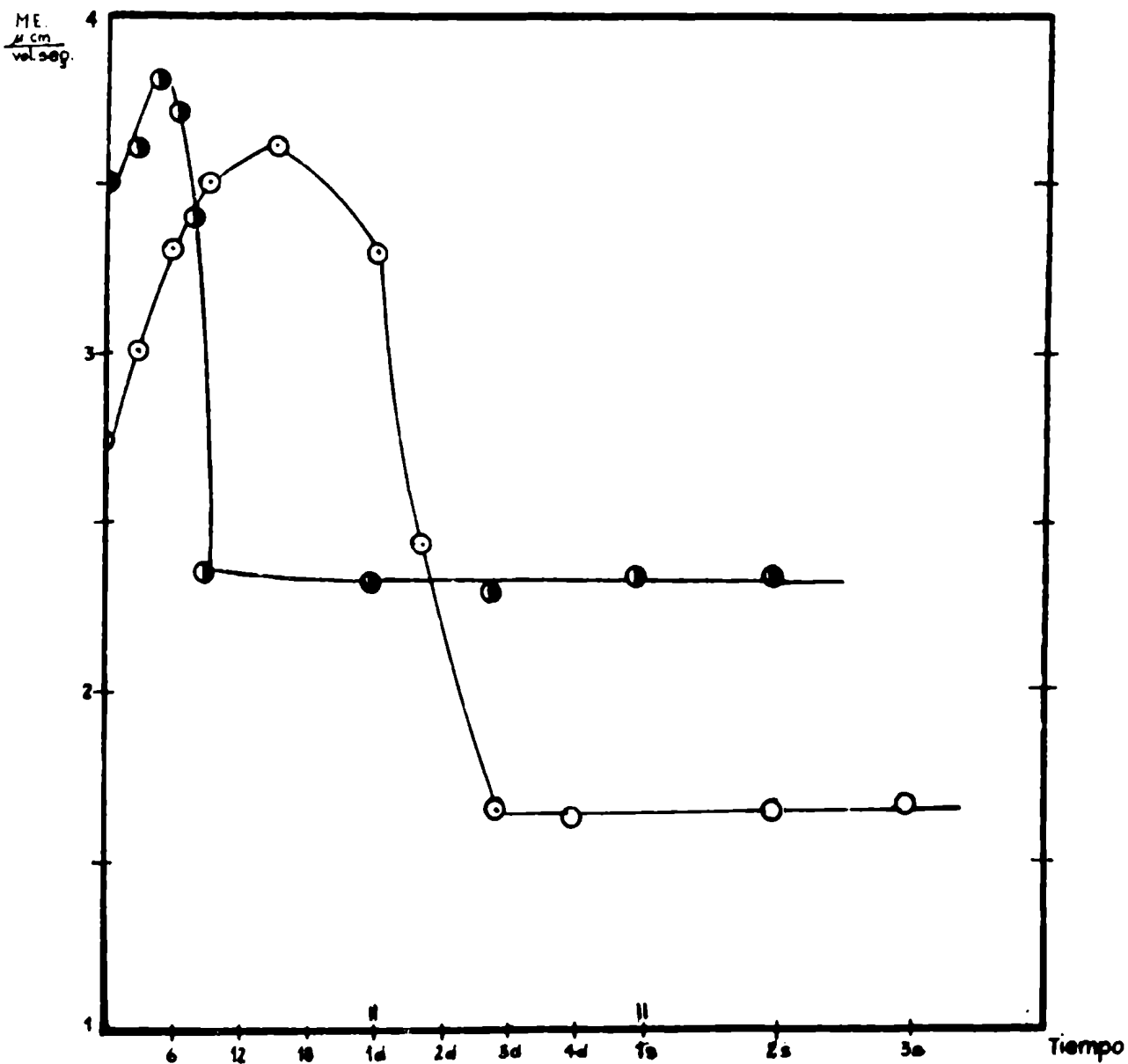


Fig. 37. Movilidad electroforética de suspensiones de sílica en agua en función del tiempo de inmersión .- Grupo II .-

- Precalentada a 750°C
- Precalentada a 400°C

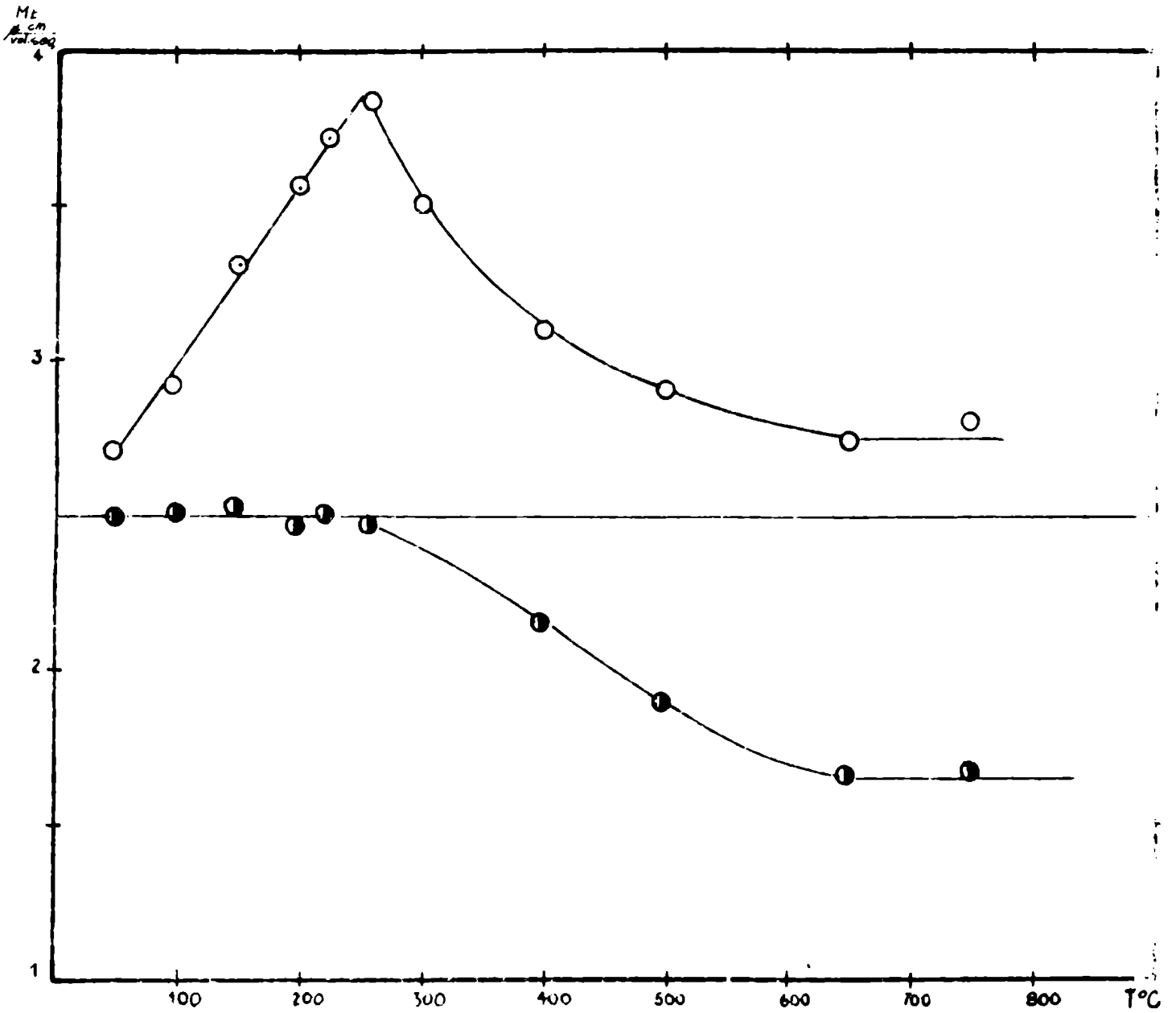


Fig. 38. Movilidad electroforética de suspensiones acuosas de sílica (a 25°C) en función de la temperatura de activación .-

- M. E. " inicial "
- M. E. en el estado estacionario

tado en un desecador con ácido sulfúrico, durante una semana).-

Como punto de referencia se tomó la movilidad electroforética de la suspensión de alúmina original "envejecida".-

El signo de las partículas de Al_2O_3 en agua, como así también en los solventes orgánicos, es positivo e invariable con la temperatura de activación. Esta carga puede explicarse por la disociación de los grupos oxhidrilos de la superficie (sección 2 - 6 - 3).-

Sorprendentemente, de las curvas presentadas en las Figuras 39 y 40 se puede observar que es factible hacer la misma clasificación que en el caso del aerosil.-

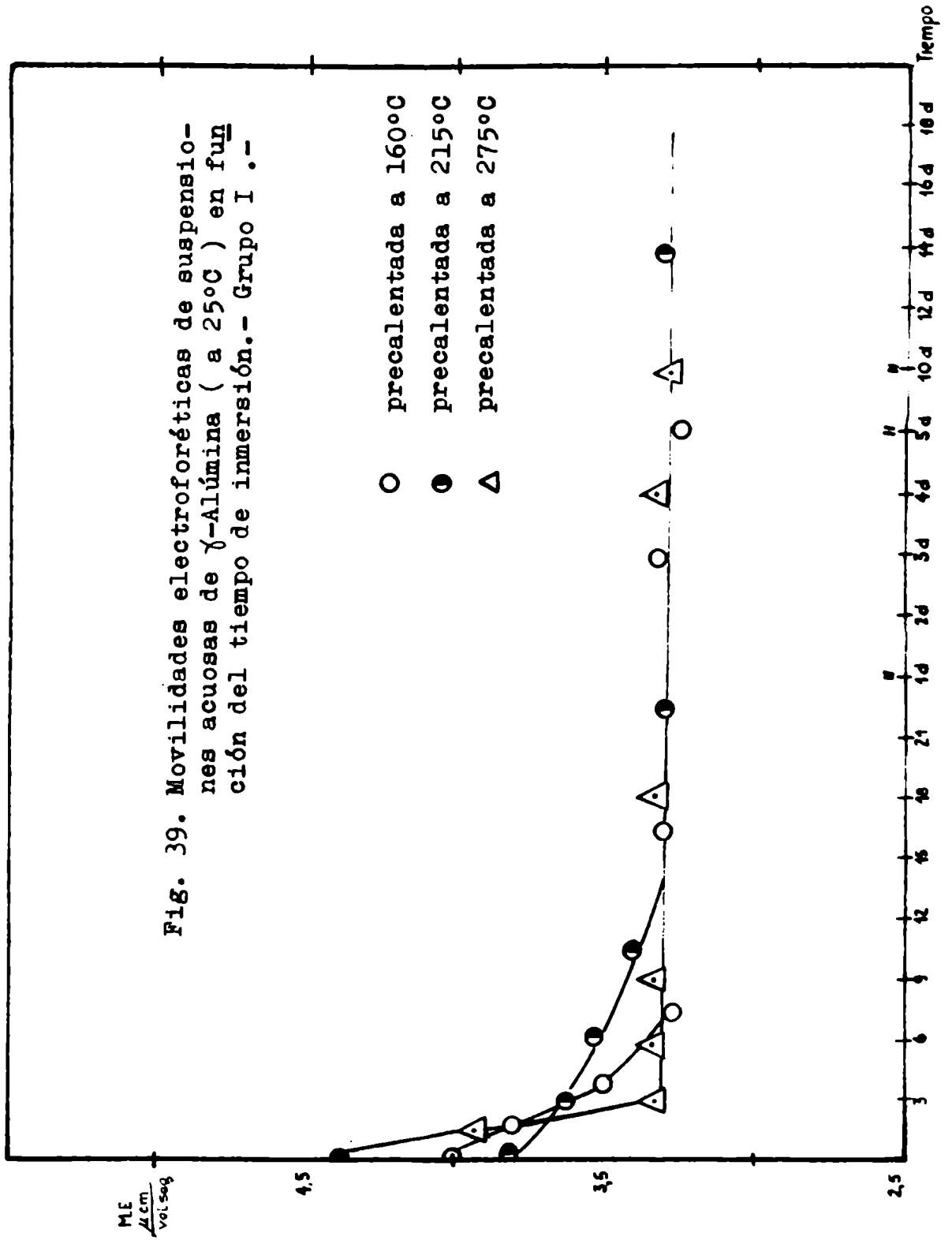
Las suspensiones acuosas preparadas a partir de muestras precalentadas en vacío mejor que 10^{-5} mm de Hg hasta temperaturas del orden de los $300^\circ C$, presentan el mismo comportamiento que las del grupo "reversible" del aerosil, esto es, la movilidad electroforética de las partículas disminuye continuamente con el tiempo de inmersión, alcanzando un único valor que coincide con el determinado de la suspensión de Al_2O_3 "envejecida" (sin tratamiento térmico previo).-

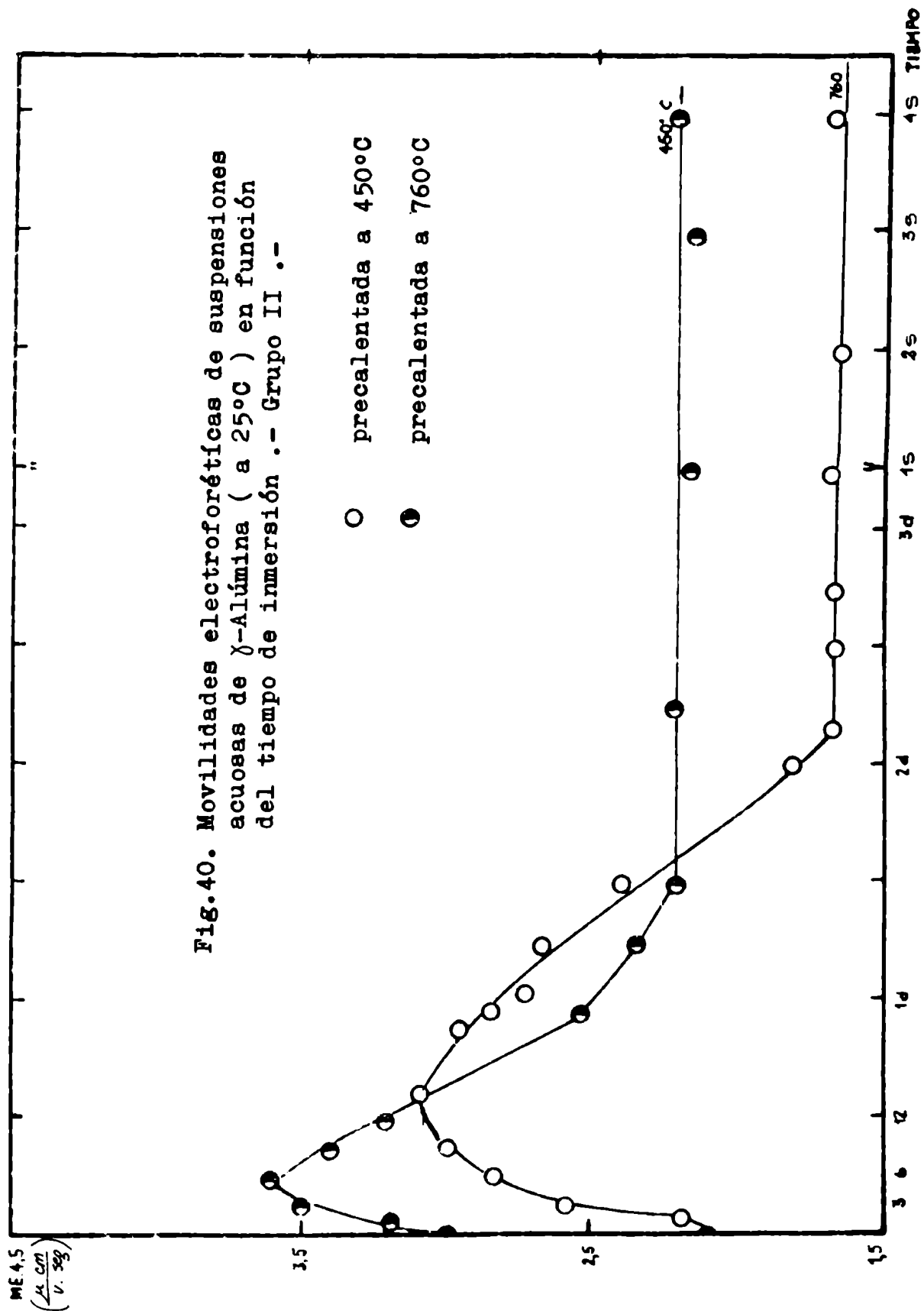
En el caso de suspensiones acuosas preparadas a partir de muestras precalentadas en vacío, a temperaturas mayores que $300^\circ C$, el comportamiento se asemeja notablemente al grupo "irreversible" del aerosil.-

Resulta relevante la Figura 41, donde se halla

graficada la movilidad electroforética "inicial", es decir, aquella que se obtiene inmediatamente después de preparada la suspensión acuosa versus la temperatura de activación. En ésta se aprecia un máximo aproximadamente a 300 °C, que coincide con el hallado en solventes no-acuosos.-

Los valores de la movilidad electroforética en el estado estacionario, (es decir, aquéllos determinados después de un largo período de tiempo que depende del tratamiento previo de las muestras), presentan un valor constante hasta aproximadamente los 300 °C (coincidiendo con la movilidad electroforética de la suspensión de referencia), para luego descender y mantenerse constante para temperatura de activación superior a los 600 °C.-





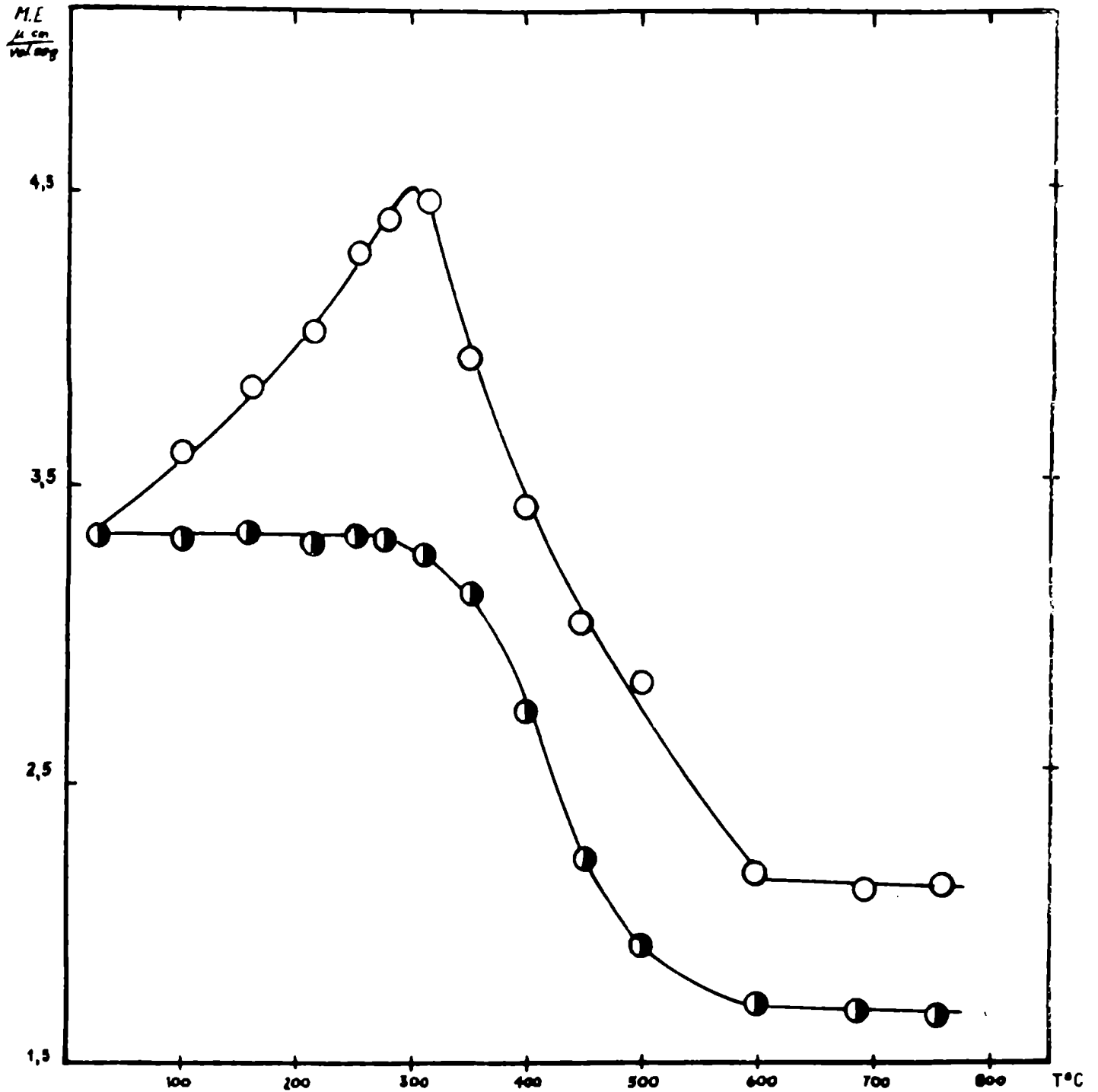


Fig. 41. Novilidad electroforética de suspensiones acuosas de γ -Alúmina (a 25°C) en función de la temperatura de activación .-

- M. E. " inicial "
- M. E. en el estado estacionario

2 - 8 - 5 D I S C U S I O N

Las curvas que se obtienen al representar la movilidad electroforética "inicial" (o el potencial Zeta) de las suspensiones acuosas de alúmina y erosil, en función de la temperatura de activación, resultan similares a las halladas en las determinaciones a partir de suspensiones en solventes orgánicos. Sin embargo, en las mediciones de las suspensiones acuosas no puede asignársele exactamente la configuración superficial debido a la posible, aunque muy pequeña, hidratación inicial. La interpretación de estas curvas es similar a la desarrollada en la sección 2 - 7 - 4. Pero hay que notar que en el presente caso la segunda "subida" no aparece posiblemente como consecuencia de la pequeña hidratación "inicial".-

Intentaremos en primer lugar explicar los dos grupos de curvas obtenidas (movilidad electroforética en función del tiempo de inmersión de las partículas en el agua).-

GRUPO I

Su comportamiento puede explicarse de la siguiente manera: hemos visto en la sección 2 - 7 que a medida que aumentábamos la temperatura de activación hasta 250 °C para el aerosil y hasta 300 °C en el caso de la alúmina, el potencial Zeta (o la movilidad electroforética) aumentaba regularmente debido a que la remoción del agua molecular promueve la difusión de los iones. En el caso que nos ocupa, al suspender en agua las muestras precalentadas se origina el proceso inverso. Se produce una adsorción molecular que apantalla nuevamente a la superficie, y por consecuencia la movilidad electroforética de las partículas disminuye, hasta alcanzar nuevamente el estado "original" (muestra "envejecida").-

Puede apreciarse además en las Figuras 36 y 39 que este proceso es relativamente rápido comparado con el Grupo II, siendo en primera aproximación inversamente proporcional a la temperatura de activación. Esto es sin lugar a dudas es debido a que a medida que se aumenta la temperatura de activación hay menos moléculas de agua unidas a los grupos superficiales, y por lo tanto una pequeña adición de agua mostrará una mayor influencia en el valor de la movilidad electroforética.-

GRUPO II

Las curvas de las movilidades electroforéticas en función del tiempo de inmersión de las partículas en el agua,

de muestras de aerosil pretratadas a temperaturas mayores que 250°C y a 300°C para la alúmina (Figuras 38 y 40), presentan un máximo. Es posible observar que éstos se desplazan a tiempos mayores con el aumento de la temperatura de activación, lo que indica que el proceso de "creación de cargas" es cada vez más lento, o que si este proceso es función de los grupos OH presentes en la superficie, se necesita más tiempo, simplemente porque hay que formar mayor cantidad de los mismos.-

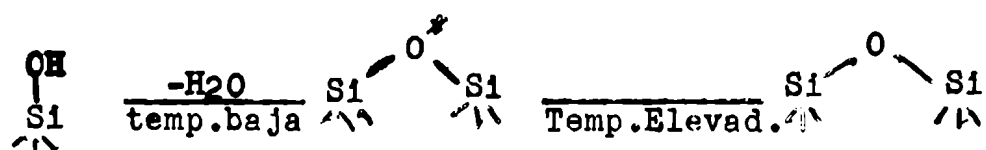
Estas curvas pueden explicarse imaginando la existencia de dos procesos que se superponen: 1) un efecto "regenerador" de grupos factibles de ionizarse, y 2) un efecto de "apantallamiento". Este último fué discutido en la sección 2 - 7.-

PROCESO REGENERADOR

Young (1958), en estudios realizados sobre muestras de sílica, observó que en las regiones de bajas temperaturas los sitios silanoles deshidratados podían ser reversiblemente rehidratados por adsorción química de vapor de agua, regenerando la superficie original. Sin embargo, a temperaturas más altas, la deshidratación de los sitios silanoles resultaba ser irreversible. Estos hechos sugieren que las superficies resultantes formadas por deshidratación a bajas y a altas temperaturas son diferentes. Es-

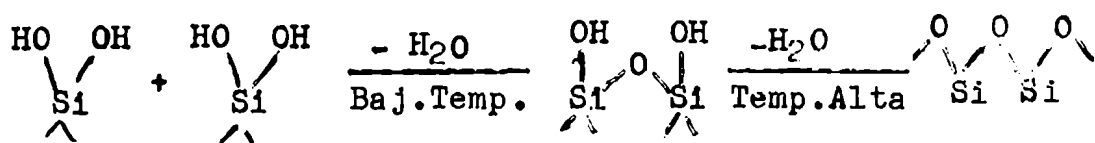
te investigador propone dos mecanismos para explicar este comportamiento.

La condensación de dos grupos silanoles vecinales puede dar lugar a la formación de un enlace Si-O-Si que estará bajo considerable tensión si los dos átomos de Si no se encontrasen separados por una distancia apropiada. Mills y Hinden (1950) y Weyl (1950) han notado que la deshidratación de óxidos catalíticos llevan a la superficie a un estado de "tensión".-



Presumiblemente tal unión pueda adsorber físicamente agua. Sin embargo, con tratamientos a temperaturas más elevadas, la movilidad superficial puede ser suficiente para relevar tales tensiones, tal vez por formación de un diferente tipo de unión superficial, y entonces el sitio no es más ya susceptible de hidratarse.-

Alternativamente, puede haber más de un grupo OH sobre un átomo de silicio. En este caso la pérdida de una molécula de agua a bajas temperaturas podría permitir que el sitio pudiera adsorber físicamente agua y entonces iniciarse la rehidratación.-



La remoción de un segundo grupo hidroxilo, a altas tempera-

turas, llevaría a que el sitio no pudiera adsorber físicamente agua y entonces esta porción de la superficie no podría rehidratarse. Sin embargo, agrega "si las partículas de sílica, que han llegado a ser hidrofóbicas al vapor de agua, por remoción de los grupos OH de su superficie, se suspenden en agua, grupos oxhidrilos son generados".-

A pesar de ello este investigador no realizó estudios para verificar si este último tratamiento llevaba a la superficie de las partículas al mismo estado en que se encontraban antes de los tratamientos térmicos.-

De los datos experimentales hallados en este trabajo (Figuras 36 y 39) se puede afirmar que tratamientos térmicos hasta 250 °C, en vacío mejor que 10^{-5} mm Hg para el aerosil, y hasta 300 °C en las mismas condiciones para la alúmina por inmersión en el agua es posible restaurar el estado inicial de la superficie. Esto es válido aceptando que para un mismo estado configuracional de una determinada muestra, en un medio especificado, le corresponde un único valor de la movilidad electroforética. Nótese, sin embargo, que la aseveración recíproca no se cumple.

Es por lo tanto factible explicar el comportamiento de este grupo de la siguiente manera. Como hemos visto antes, a medida que aumenta la temperatura de activación (por encima de los 250 °C para el aerosil y los 300 °C para la alúmina) se produce un decrecimiento de los grupos OH de la superficie. La posterior inmersión de las partí-

culas en el agua hace factible una regeneración parcial, consecuente con lo cual se produciría un aumento en la movilidad electroforética (y del potencial Zeta).- El tiempo necesario para esta "regeneración" parcial es aproximadamente proporcional al carácter hidrofóbico de la superficie de las partículas.

El posterior decrecimiento en la movilidad electroforética es, sin lugar a dudas, debido al predominio del efecto de "apantallamiento" ocasionado por el agua.

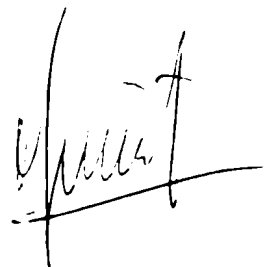
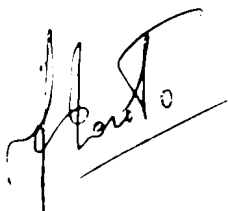
Es muy probable que ambos efectos operen simultáneamente, a pesar de que a partir de las experiencias realizadas esto no se pudo confirmar.-

C O N C L U S I O N

A partir de la discusión de esta sección pueden establecerse las siguientes conclusiones:

I - Las temperaturas de activación determinadas en las secciones anteriores como necesarias para remover totalmente el agua molecular de la superficie de los óxidos, son plenamente confirmadas a través del comportamiento de las movilidades electroforéticas de las muestras de aerosil y de alúmina pretratadas hasta los 250° C y 300° C respectivamente (Grupo I).-

II - Por inmersión de las partículas de los óxidos en el agua, a temperatura ambiente, sólo es posible restaurar parcialmente la capa hidroxílica original de las muestras de aerosil y de γ - alúmina que han sido tratadas térmicamente a temperaturas por encima de los 250° C y 300° C respectivamente. Este comportamiento podría explicar, posiblemente, los conocidos procesos irreversibles que sufren los óxidos catalíticos a altas temperaturas.-



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

A

- Anderson J. H. y Wickersheim K. A. (1964) Surface Sci. 2 252
Andrade E.N. y Dood C. (1951) Proc. Roy.Soc.(London) A 201
449
Aristov, Davydov, Drogaleva, Karnaukhov, Kiselev, Karolev
y Polyakov (1962) Kolloidn. Zhurn. 24 513

B

- Babkin I. Yu. y Kiselev A. V.(1963) Zhurn. fiz. klimii 32
228
Babkin I. Yu. y Kiselev A. V.(1963) Russian J. of Phys.
Chem. 37 118
Basila M. R. (1961) J. Chem. Phys. 35 1151
Benesi H. A. y Jones A.C. (1959) J. Phys. Chem. 63 179
Benton y Elton (1953) J. Chem Soc. 2096
(1953) Trans. Faraday Soc. 49 1215
Brodewsky H. y Strehlow H.Z. (1959) Electrochem. 63 262
Boehm H.P., Schneider M. y Arendt F. (1963) Z. Anorg.
Allgem. Chem. 320 43
Boer de J. H. y Vleeskens J. H. (1958) Proc.Kon.Ned. Akad.
Wet B61 2 (1958) ibid B61 85
Booth F.J. (1950) Proc. Roy. Soc. (London) A 203 514
Booth F.J. (1951) J. Chem. Phys. 19 391,1327,1615
Bugge P.E. y Kerlogue R.H. (1947) J. Soc.Chem.Ind. 66 377

C

- Cant y Little (1964) Can. J. Chem. 42 803
Casimir H. B.G. (1944) Contribution to symposium held at
Utrech by the Nederlandsche Chemische Vereenig-
ging on July ed-4th.
Chapman D. L. (1913) Phil. Mag. 25 475
Carter J.L., Lucchesi P.J., Sinfelt J.H., Yates D.J.C.(1965)
Actes Congn. Intern. Catalyse 3d, Amsterdam 1964,
644
Carter J.L., Lucchesi P.J., Corneil P, Yates D.J.C. Sinf-
felt J.H., (1965) J.Phys Chem. 69 3070

D

- Day y Hill (1953) J.Physic Chem. 57 946

Debye P. y Huckel (1923) Physik. Z. 24 305
Dzelic G. Wrisher M., Dvidé Z. y Kratochvil J.P. (1960)
Kolloid-Zeitschrift 171 42

E

Elmer T.H., Chapman J.D. y Nordberg M.E. (1962) J. Phys.
Chem. 66 1517
Emmett P.H. (1942) Adv. in Colloid Sci. Vol I 1

F

French R.O. (1955) Thesis Phd., Department of Metallurgy,
University of Utah
Fripiat J. J. y Uytterhoeven (1962) J. Phys. Chem. 66 800
Fripiat J. J., Gastuche M.C. y Brichard R. (1962) J. Phys
Chem. 66 805

G

Greenberg S. A., Chang T.W. y Jarnutowsky R. S. (1962)
Polymer Sci. 58 147
Gouy G. (1910) J. Phys 9 457
Griot O. y Kitchener J. A. (1963) Nature 200 1004
Griot O. y Kitchener J. A. (1965) Trans. Faraday Soc. 61
1032
Griot O. (1966) Trans. Faraday Soc. 62 2904

H

Hall W. K. y Lutinski F. E. (1963) J. Catalysis 2 518
Haldeman R. G. y Emmett P. H. (1956) J. Am. Chem. Soc. 78
2917
Hambleton F. H. y Hockey J. A. (1966) Trans. Faraday Soc.
Hart A. (1958) J. Chem. Phys. 29 960
Helmholtz (1879) Ann. Physik. 7 337
Henry D. C. (1931) Proc. Roy. Soc. (London) A133 106
Heston W. M., Iler R. K. y Sears G. W. (1960) J. Phys. Chem.
69 147
Heymann E. (1928) Z. Anorg. Algem. Chem. 171 18
Hindin S. G. y Weller S. W. (1957) Advan Catalysis 9 70
Hockey J. A. y Pethica B. A. (1961) Trans. Faraday Soc.
57 2247
Hockey J. A. (1965) Chem. Ind. (London) 57
Holm J. C. F. y Blue R. W. (1951) Ind. Eng. Chem. 43 501
Hunter R. J. (1966) J. Colloid and Interf. Sci. 22 231

I

Iler R. E. y Dalton R. L. (1956) J. Phys. Chem. 60 955

K

- Kiselev A. V., Kharopova G. V. (1957) Kolloid Zhur. 19 572
Kiselev A. V. y Lygin V. I. (1957) Proced. 2nd. Congr. of Surface Activity 2 204
Kiselev A. V. (1957) 10 th Colston Soc. Symp. (Ed. Everret and Stone) Butterworths, London pag. 195
Kiselev A. V. y Lygin V. I. (1961) Kolloidn Zh. 23 - 57
(1959) Colloid J. 21 561
Kirchwood J. G. (1934) J. Chem. Phys. 2 767
Koelmans H. y Overbeek J. Th. G. (1954) Diss. Of Faraday Soc. 18 52
Kragh A. M. y Langston W. B. (1962) J. Colloid Sci. 17 101
Kruyt H. R. (1952) "Colloid Science" (Elsevier, Amsterdam, Vol I)
Kulividze V. I., Ievskaya N. M., Ergorovat S., Kiselev A. V., y Sokolov N. D. (1962) Kinetika i Kataliz. 3 91

L

- Lange J. (1965) J. Colloid Sci. 20 251
Lewis K. E. y Parfitt G. D. (1966) Trans. Faraday Soc. 62 1652
Little y Mathieu M. V. (1961) Actes II Intern. Cong. Catalysis, Paris 1 771
Low M. J. D. y Ramasubiamanian N. (1967) J. Phys. Chem. 71 730
Lucchesi P.J., Carter S. L. y Seinfeld J. H. (1964) J. Am. Chem. Soc. 86 1494
Lyklema J. y Overbeek J. Th 6 (1961) J. Colloid Sci. 16 501

M

- Mc Donald R. (1958) J. Phys. Chem. 62 1168
Mc Grew, Parfitt y Wills (1965) J. Colloid Sci. (sep) 20
Millis G. A. y Hinden S. B. (1950) J. Am. Chem. Soc. 72 5549

N

- Naccache C., Francois y Rossetti J. y Imelik B. (1959) Bull. Soc. Chim., France, 404
Naccache C. y Imelik B. (1961) Bull. Soc. Chim. France 553
Nikitin V. A., Siderov A. N. y Karyakin (1956) Zh. Fiz. Khim. 30 117

Q

- O'Connor D. J., Johansen P. G. y Buchman A. S. (1956) Trans Faraday Soc. 52 229 *ibid* 52 397
Okkerse O. Boer J. H. (1960) Reactivity of solids. Proceeding of the fourth Inter. Symp. on the reactivity of solids, Amsterdam
Okkerse O. Boer J. H. (1962) Silicates Ind. 27 195
Overbeek J. Th. G. (1943) Kolloid. Chem. Beith 54 287
Overbeek J. Th. G. (1950) Advan. Colloid Sci. 3 97

P

- Peri J. B. y Hannan R. B. (1960) J. Phys. Chem. 64 1326
Peri J. B. (1965) J. Phys. Chem. 69 211
Peri J. B. (1966) J. Phys. Chem. 70 2937
Perry Reves B. (1966) Thesis Phd. University of Texas
Pickard A. (1961) Kolloid Z. 179 117
Pliskin W. A. y Eischens R.P. (1955) J. Phys. Chem. 59 1156
Pushkarev V. V. y Bayretsov V. F. (1962) Kolloid Zhur. 24
203

R

- Rea D. G. y Lindquist R. H. (1959) 136 th National Meeting of the American Chem. Soc., Atlantic City N. Y. 8ep.

S

- Shapiro I. y Weiss J. (1953) J. Phys. Chem. 57 219
Sheppard N. y Yates D. J. C. (1956) Proc. Roy. Soc. (London) A238 69
Siderov A. N. (1960) Optics and Spectroscopy 8 424
Stern O. (1924) Z. Elektrochem. 30 508
Steele W. A. (1967) Advan. Colloid Interface Sci. 1 3

T

- Tatlock W. S. y Rochow E. G. (1952) J. Org. 17, 1555

U

- Uytterhoeven J., Hellincky F. y Frippiat J. J. (1963) Silicates Industriels 28 241
Uvarov A. V. (1962) Russ J. Phys. Chem. 36 717

V

- Van der Minne y Hermianie P. H. J. (1952) J. Colloid Sci. 2 600
Verwey E. J. W. (1941) Rec. Trav. Chim. 60 625
Verwey E. J. W. y Overbeek J. Th. G. (1948) "Theory of Stability of Lyophobic Colloids" Elsevier, Amsterdam
Von Smoluchowski (1903) Bull. Acad. Sci. Cravoie 182

W

- Wellman (1964) Analytical Chem. 36 697
Weyl W. A. (1950) Trans N. Y. Acad. Sci. 12 245
Whalen S. W. (1961) J. Phys. Chem. 65 1676
Wiersema P. H., Loeb A. L. y Overbeek J. Th. G. (1966) J. Colloid and Interf. Sci. 22 78

Y

- Yicale F. J. (1966) Dissertation Abstrac. 26 No 11
Young C. I. (1958) J. Colloid Sci. 13 67
Yopp J. A. y Furstenau D. W. (1964) J. Colloid Sci. 19 62

Z

- Zhdarrov S.P. (1958) Zhur. Fiz. Khim. 32 669
Zimmerman J. R. y Brittin W. E. (1957) J. Phys. Chem. 61 1329
Zimmerman J. R., Lasater J.A. (1958) J. Phys. Chem. 62 1157
Zimmerman J. R., Holmes B. G. y Lasarter J.A. (1956) J. Phys. Chem. 60 1157