

ESTUDIO COMPARATIVO DE LA REACTIVIDAD DE DOS MUESTRAS DE SILICE FRENTE A CARBONATO SODICO, EMPLEANDO UNA TECNICA TERMOGRAVIMETRICA

POR

LUIS GONZALEZ TEJUCA(*) Y SIRO ARRIBAS JIMENO
Departamento de Química Analítica, Facultad de Ciencias (Universidad de Oviedo)

RESUMEN

Se ha realizado un estudio termogravimétrico de la reactividad de dos muestras de sílice frente a carbonato sódico. A partir de las curvas termogravimétricas se calcularon las velocidades de reacción y su variación con la temperatura. Los ensayos a 700 y 750°C son representativos de la reacción en estado sólido. En los experimentos a 850°C se llega a la formación de un vidrio.

Se observa una gran superioridad en la reactividad de una de las muestras y una clara concordancia entre los resultados obtenidos y los parámetros físicos de los dos tipos de sílice.

SUMMARY

A thermogravimetric study of the reactivity of two silica samples against soda has been made. From the thermogravimetric curves the reaction rates and their change with the temperature were calculated. The tests at 700 and 750°C are representative of the solid-state reaction. At 850°C a glass is formed.

One of the samples is much more reactive than the other which is in very good agreement with their physical parameters.

En el estudio de materias primas para la fabricación del vidrio, se hizo necesario conocer las características físicas y químicas de dos muestras de sílice, de interés industrial, esencialmente diferentes (*). Además de los parámetros normales de caracterización, se determinaron las velocidades de reacción de ambas muestras frente a carbonato sódico, en el intervalo de temperaturas 700-850°C.

(*) Dirección actual: Departamento de Catálisis del C.S.I.C. Serrano, 119. Madrid-6.

(*) Las muestras B y R de sílice, procedentes de Bélgica y Ribadesella (Asturias), respectivamente, fueron suministradas por Cristalería Española. S. A., de Avilés.

1. TECNICA UTILIZADA Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la realización de este estudio se utilizó una termobalanza Adamel TH59, modelo Z, provista de un sistema de producción y medida de alto vacío, que permite el trabajo a presiones comprendidas entre la atmosférica y 10^{-6} torr. El sistema de calefacción alcanza temperaturas de 1.000°C . El circuito de alimentación del horno va provisto de un programador de temperaturas con dos velocidades de calentamiento diferentes: 300 y $150^{\circ}\text{C}/\text{h}$. Un aparato registrador de dos canales facilita el registro continuo de masa y temperatura (o tiempo).

NEWKIRK (1) y COATS y REDFERN (2) estudian diferentes aspectos —empleo, alcance y limitaciones— del análisis termogravimétrico. DUVAL (3), hace un estudio más amplio de esta técnica analítica.

Se estudiaron dos muestras de sílice, diferentes, que denominamos B y R; presentan los siguientes análisis y características físicas:

TABLA I

	Muestra B	Muestra R
SiO ₂ %	99,50	98,77
Al ₂ O ₃ %	0,23	0,70
Fe ₂ O ₃ %	0,02	0,02
TiO ₂ %	0,02	—
CaO %	0,04	0,10
MgO %	0,05	0,10
Na ₂ O %	0,15	—
K ₂ O %	0,03	—
Pérdida al fuego %	0,10	0,20
Superficie específica (cm ² /g)	121,6	155,8
Coefficiente de angularidad	1,16	1,34
Factor de forma	6,90	8,00

El carbonato sódico comercial utilizado, presentó 99,3 % de pureza con un 0,7 % de cloruro sódico.

La densidad aparente de la mezcla reactante influye, de manera importante, en la reacción ya que de ella depende el contacto íntimo entre granos. Un estudio granulométrico realizado (4) muestra que la relación óptima de diámetro entre granos para lograr una densidad aparente máxima es de 1:6, aproximadamente la misma que la calculada teóricamente considerando los granos esféricos. Tenien-

do en cuenta estos resultados se seleccionaron, para hacer los experimentos termogravimétricos, dos tamaños de grano, para los dos reactantes, de diámetros comprendidos entre 0,1-0,12 mm y 0,6-0,75 mm.

Los diferentes granos, tamizados, secados a 140°C y pesados, se mezclan íntimamente en las proporciones dadas en la Tabla II.

TABLA II

Componente	Tanto por ciento en la mezcla reactante	Diámetro de granos en milímetros
Sílice	25	0,6 < d < 0,75
Sílice	25	0,1 < d < 0,12
Carbonato sódico	25	0,6 < d < 0,75
Carbonato sódico	25	0,1 < d < 0,12

Una vez homogeneizada la mezcla, se elimina la humedad por nuevo calentamiento a la misma temperatura; se coloca una cantidad constante de mezcla en un crisol de platino que se coloca en el brazo de pesada de la termobalanza. Cerrado el recinto de pesada, se hace vacío de difusora 10^{-6} torr— durante una hora; después de este tiempo, se cierra la llave de comunicación del recinto de pesada con el sistema de producción de vacío, se admite aire seco a la presión atmosférica y se comienza el calentamiento del horno a la velocidad que previamente se haya programado. Cada experimento consta de una etapa de calentamiento a velocidad constante, de 300 ó 150°C/h y de un período de calentamiento isotérmico, de duración variable. Finalizado el ensayo, se lava el crisol con ácido fluorhídrico y agua destilada y se introduce en él la misma cantidad pesada, de mezcla reactante, para realizar la próxima termogravimetría.

II. RESULTADOS EXPERIMENTALES

El primer paso de trabajo consistió en hallar las curvas termogravimétricas de los reactantes puros. Las muestras B y R de sílice no experimentan pérdida de peso por calentamiento en aire a 1.000°C. El carbonato sódico mostró constancia de peso a 800°C en aire; su estabilidad térmica está probada para temperaturas de 840°C y superiores (5, 6).

A continuación, se hicieron pruebas termogravimétricas con los dos tipos de mezcla reactante, a dos diferentes velocidades de calentamiento. Los períodos

isotérmicos han tenido lugar a 700, 750, 800 y 850°C. En la Tabla III se ordenan los experimentos realizados en cuatro grupos y se dan las condiciones de trabajo empleadas en cada uno de ellos.

A 850 °C, el gran desprendimiento gaseoso produce una disminución de peso que se sitúa fuera de los límites de pesada de la termobalanza e impide el trabajo en el período isotérmico.

TABLA III

Grupo	Clase de sílice en la mezcla reactante	Velocidad de calentamiento, °C/h	Temperatura del período isotérmico °C	Duración del período isotérmico h
I	B	300 y 150	700	3
	R	300 y 150	700	3
II	B	300 y 150	750	3
	R	300 y 150	750	3
III	B	300 y 150	800	2
	R	300 y 150	800	2
IV	B	300 y 150	850	0
	R	300 y 150	850	0

Sobre los resultados obtenidos en los análisis termogravimétricos realizados nos ilustran las gráficas representados en las figuras, 1, 2, 3, 4 y 5; en ordenadas se dan miligramos de dióxido de carbono desprendidos por hora (figuras 1 a 4) y temperatura del período isotérmico (fig. 5); en abscisas se dan temperaturas, o intervalos de temperatura, utilizados para el cálculo de velocidades de reacción (figs. 1 a 4) y tanto por ciento de carbonato sódico que reaccionó desde el comienzo del experimento hasta que se alcanza la temperatura del período isotérmico (fig. 5). Aunque, como se indica en la Tabla III, se hicieron experimentos a dos diferentes velocidades de calentamiento, solamente se representan los resultados obtenidos a 300°C/h por ser todos ellos cualitativamente concordantes.

Paralelamente a los experimentos en aire, a 800 y 850°C se hicieron experimentos en vacío (7). En estas últimas condiciones no se dan resultados debido a que el gran desprendimiento de dióxido de carbono produce fuertes descompensaciones en el platillo de pesada y dificulta, en gran manera, la realización de las medidas. Sin embargo, se ha observado que las velocidades de reacción en vacío son muy superiores a las correspondientes en aire.

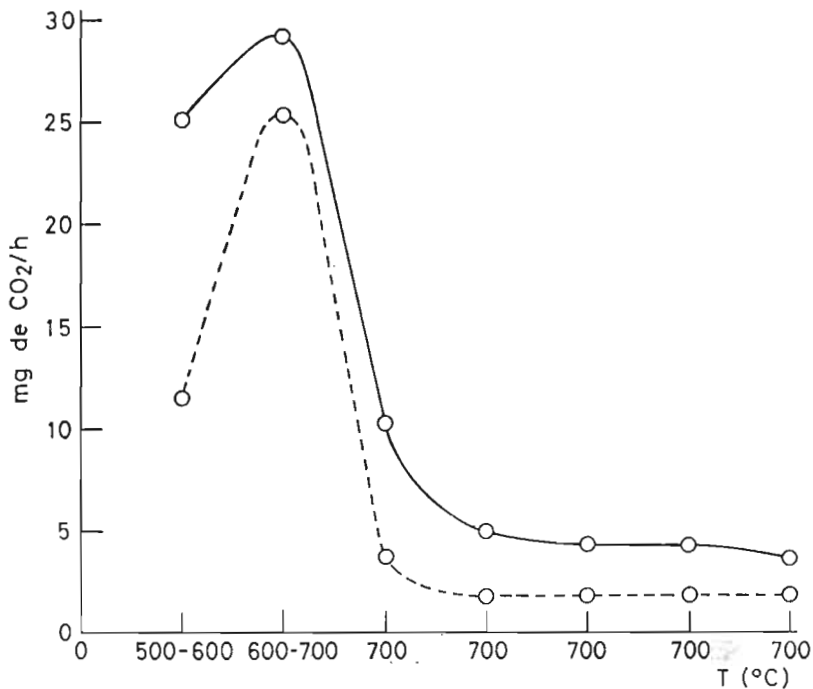


FIGURA 1. - - - $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SiO}_2$ (B); — $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SiO}_2$ (R); velocidad de calentamiento, $300^\circ\text{C}/\text{h}$; temperatura del periodo isotérmico, 700°C .

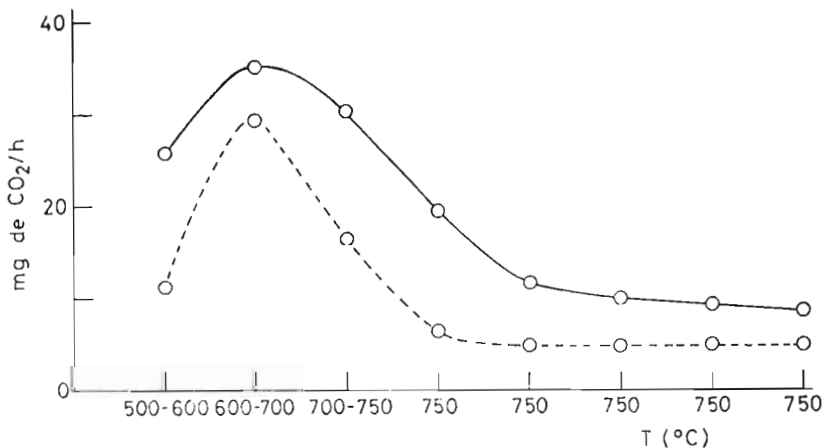


FIGURA 2. - - - $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SiO}_2$ (B); — $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SiO}_2$ (R); velocidad de calentamiento, $300^\circ\text{C}/\text{h}$; temperatura del periodo isotérmico, 750°C .

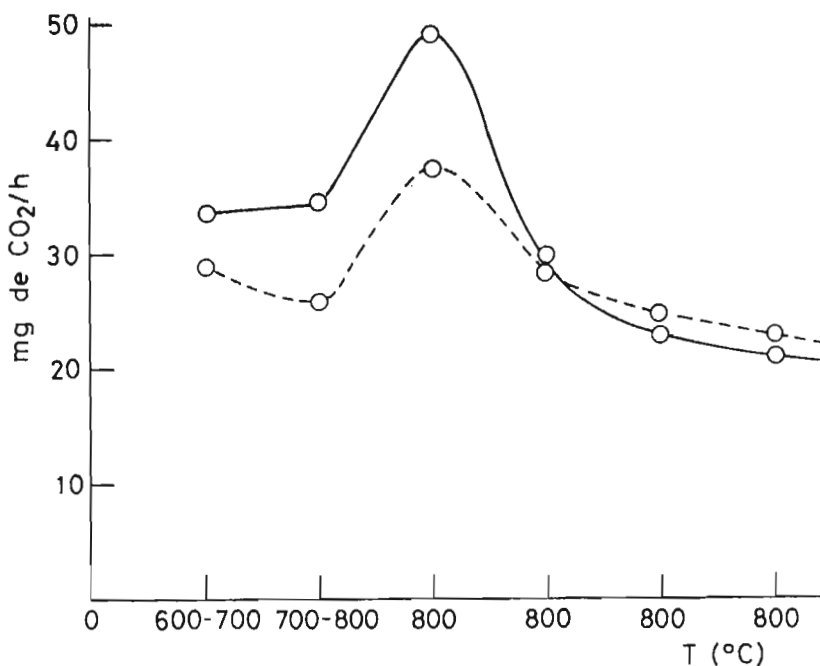


FIGURA 3. - - - $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SiO}_2$ (B); — $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SiO}_2$ (R); velocidad de calentamiento, $300^\circ\text{C}/\text{h}$; temperatura del período isotérmico, 800°C .

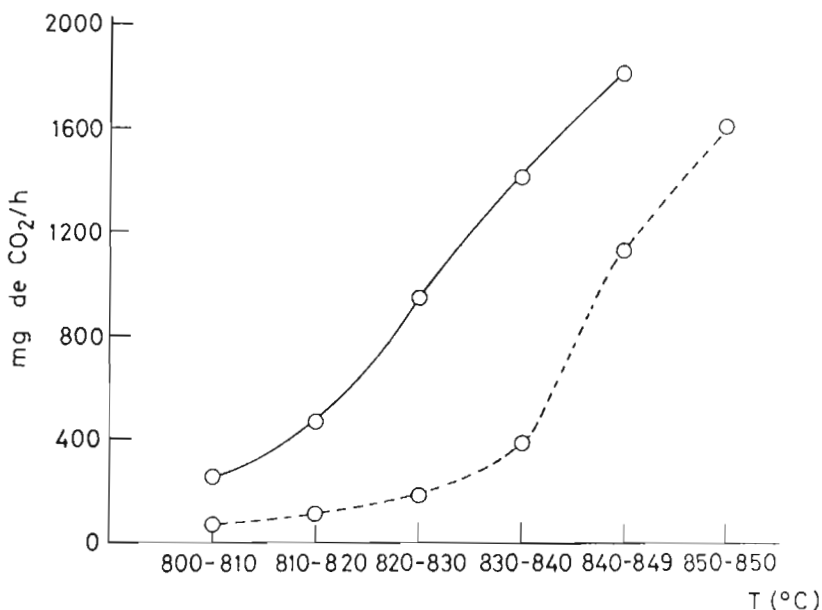


FIGURA 4. - - - $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SiO}_2$ (B); — $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SiO}_2$ (R); velocidad de calentamiento, $300^\circ\text{C}/\text{h}$; temperatura del período isotérmico, 850°C .

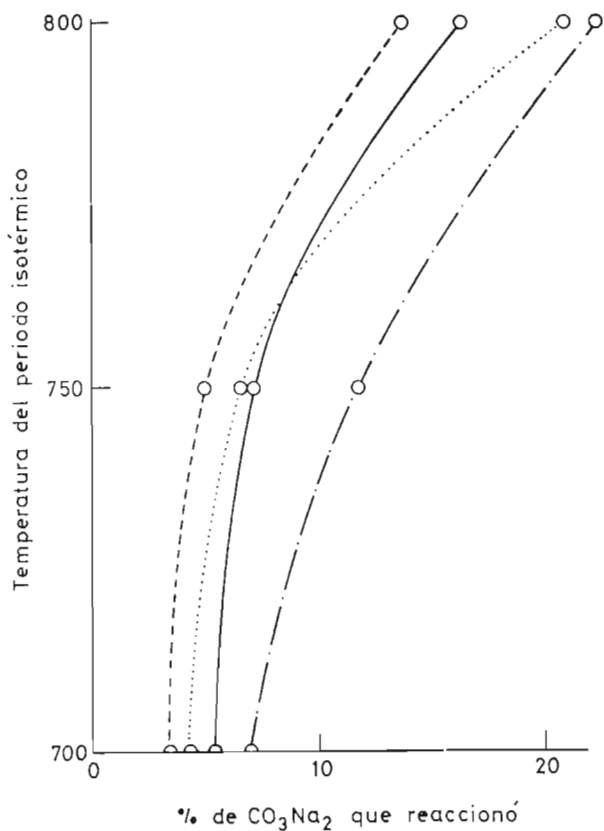


FIGURA 5. — ···· $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SiO}_2$ (B); velocidad de calentamiento 150°C/h. — ···· $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SiO}_2$ (B); velocidad de calentamiento, 300°C/h. — — — $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SiO}_2$ (R); velocidad de calentamiento 150°C/h. — — — $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{SiO}_2$ (R); velocidad de calentamiento, 300°C/h.

III. DISCUSION

En los experimentos de período isotérmico a 700, 750 y 800°C (fig. 1 a 3) la velocidad de reacción aumenta con la temperatura, pasa por un máximo y disminuye después a medida que la reacción progresa.

Las curvas masa-temperatura, no representadas, acusan un punto de inflexión a 790°C que apunta hacia la formación de un compuesto condensado (disilicato), y un notable aumento de la velocidad de reacción a 800 °C que se acentúa en el intervalo 800-850°C hasta alcanzar valores 100 veces superiores a los obtenidos a temperaturas inferiores. Este aumento puede apreciarse en la figura 4,

correspondiente a los experimentos de período isotérmico de 850°C; en este caso no se observa la presencia de un máximo y la velocidad de reacción crece de forma continua.

La reacción al estado sólido entre el carbonato sódico y el dióxido de silicio ha sido estudiada por RYOHEI, IWAO y RYOZO (8), combinando la termogravimetría, la difracción de rayos X y el uso de trazadores radiactivos. El producto primario que encuentran, a presión atmosférica, es metasilicato que desaparece después. En vacío, sin embargo, este compuesto apenas puede ser detectado. El comportamiento de la reacción, similar al del sistema sílice-carbonato de litio, viene gobernado por la difusión de iones oxígeno a través de la capa de silicato producida. Este sistema ha sido estudiado, más recientemente, por MAZURIN, ROSKOVA y KLUYEV (9).

En nuestro trabajo los ensayos a 700 y 750°C son representativos de la reacción entre el carbonato sódico y el sílice en estado sólido, formándose una capa de monosilicato que recubre los granos de sílice y dificulta la continuación de la reacción: notable disminución de la velocidad de reacción después de un máximo. Al calentar a 800°C probablemente se llega a la formación de disilicato y al principio de la fusión del eutéctico sílice-disilicato sódico: reacción más rápida que la registrada a temperaturas inferiores y presencia de un máximo de velocidad de reacción. En los experimentos a 850°C se llega a la formación de un vidrio con desprendimiento importante de dióxido de carbono: continuo aumento de la velocidad de reacción sin observarse el descenso de los casos anteriores.

La temperatura de comienzo de la reacción al estado sólido encontrada por nosotros, 300°C, es inferior a la encontrada por NEWKIRK y ALIFERIS (6) y coincide con la señalada por HOWARTH y TURNER (10) y HOWARTH, MASKILL y TURNER (11).

Las representaciones gráficas muestran, de una manera clara, la mayor reactividad de la muestra R de sílice. Únicamente en el último tramo de la gráfica correspondiente a 800°C (fig. 3), la velocidad de reacción de la mezcla reactante que contiene sílice B supera ligeramente a la que contiene sílice R. Este fenómeno sólo sucede cuando la reacción está en su fase final y las velocidades de reacción son pequeñas y no gobiernan el proceso de reacción total.

A 750°C y velocidad de calentamiento de 300°C/h (fig. 5) se alcanza la máxima diferencia de reactividad entre las muestras B y R, exceptuando los experimentos a 850°C. Sin embargo, a velocidad de calentamiento de 150°C/h esta diferencia se mantiene constante en todo el intervalo de temperaturas estudiado. A 850°C (fig. 4), la velocidad de reacción y la diferencia de velocidades entre los dos tipos de mezcla reactante son máximas.

Se observa una clara concordancia entre los resultados obtenidos en este trabajo y los parámetros físicos de los tipos de sílice: Superficie específica, factor de forma y coeficiente de angularidad (Tabla I). Análisis micrográficos

realizados muestran que mientras el tipo R de sílice tiene un grano de forma angulosa, el tipo B tiene un grano redondeado, de superficie envejecida.

Del resultado de estos estudios se pone de manifiesto la mayor reactividad de la muestra R con diferencias netamente marcadas en todos los ensayos. Es importante señalar que estas diferencias se manifiestan no solamente en la primera fase del proceso —reacción al estado sólido— sino que sigue manteniéndose claramente, en la segunda fase, durante la formación del vidrio.

IV. BIBLIOGRAFIA

- (1) NEWKIRK, A. E., *Anal. Chem.*, 32, 1558 (1960).
- (2) COATS, A. W. y REDFERN, J. P., *The Analyst*, 88, 906 (1963).
- (3) DUVAL, C., *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier, 2.^a Ed. (1963).
- (4) Densidad aparente óptima de la composición. Cristalería Española, S. A., Laboratorio Central, Avilés (1964).
- (5) DUVAL, C., *Anal. Chim. Acta* 13. 32 (1955).
- (6) NEWKIRK, A. E. y ALIFERIS, I., *Anal. Chem.*, 30, 982 (1958).
- (7) L. GONZÁLEZ TEJUCA, Tesis de Licenciatura, Universidad de Oviedo (1965).
- (8) RYOHEI, T., IWAO, S. y RYOZO, H., *ZAYRIO*, 17 (177), 527 (1968).
- (9) MAZURIN, O. V., ROSKOVA, G. P., y KLUYEV, V. P., *Discuss. Faraday Soc.*, 50, 191 (1970).
- (10) HOWARTH, J. T. y TURNER, W. E. S., *J. Soc. Glass. Technol.*, 14, 402 T (1930):
- (11) HOWARTH, J. T., MASKILL, W. y TURNER, W. E. S., *J. Soc. Glass. Technol.*, 17, 25 T (1933).