

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**  
**DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**OBTENCION Y CARACTERIZACION DE  
GEL DE SILICE PARA CROMATOGRAFIA**

## **TESIS**

**QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL  
GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS,  
CON ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA**

**PRESENTA**

**CRUZ IMELDA PAEZ GARZA**

**MONTERREY, N. L.**

**OCTUBRE DE 1991**



TM

Z5521

FCQ

1991

P3



1020074666

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**  
**DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**OBTENCION Y CARACTERIZACION DE**  
**GEL DE SILICE PARA CROMATOGRAFIA**

**TESIS**

**QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL**  
**GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS**  
**CON ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA**

**PRESENTA**  
**CRUZ IMELDA PAEZ GARZA**

**MONTERREY**

**AGOSTO DE 1978**

TM  
Z 5 1  
CQ  
1 1  
P3



**FONDO TESIS**

**165189**

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**

**OBTENCION Y CARACTERIZACION DE  
GEL DE SILICE PARA CROMATOGRAFIA**

**TESIS**

**QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER  
EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS,  
CON ESPECIALIDAD EN QUIMICA ANALITICA**

**PRESENTA**

**CRUZ IMELDA PAEZ GARZA**

**MONTERREY, N.L.; OCTUBRE DE 1991**

**Q.I. ANDRES CERDA ONOFRE  
DIRECTOR DE LA FACULTAD  
DE CIENCIAS QUIMICAS  
P R E S E N T E.-**

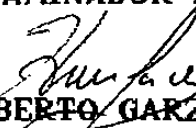
**LA TESIS ELABORADA POR LA L.Q.I. CRUZ IMELDA PAEZ GARZA  
INTITULADA:**

**"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE GEL DE SILICE PARA  
CROMATOGRAFIA"**

**HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO  
ACADEMICO DE: MAESTRO EN CIENCIAS  
ESPECIALIDAD: QUIMICA ANALITICA.**

**EN VIRTUD DE HABER CUMPLIDO INTEGRAMENTE CON EL REGLAMENTO DE  
TESIS VIGENTE.**

**COMITE DICTAMINADOR DE LA TESIS**

  
**M.C. HUMBERTO GARZA ULLOA**  
Asesor

  
**M.C. BLANCA NAJERA DE QUILANTAN**  
Sinodal

  
**M.C. PERLA ELIZONDO DE COTA**  
Sinodal

**Vo.Bo.**

  
**M.C. CORALIA MARTINEZ HINOJOSA**  
**COORDINADORA DE LA MAESTRIA EN CIENCIAS QUIMICAS**

Este proyecto forma parte del presentado a la Secretaría de Educación Pública con el nombre de "Obtención de Empaques para Columnas Cromatográficas", aprobado mediante los convenios C88-01-0137-136 -05 y C90-01-0210-571-01.



**El trabajo experimental de este proyecto se realizó en el laboratorio de investigación y desarrollo de la carrera de Licenciado en Química Industrial, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León y en diversas instituciones públicas y privadas del área de la química bajo la asesoría de:**

**M.C. Humberto Garza Ulloa**

**Catedrático de la División de Estudios Superiores  
de la Facultad de Ciencias Químicas, U.A.N.L.**

**A mis padres:**

**Sr. Generoso Páez Hinojosa y Sra. María de Jesús Garza de Páez. Por haberme inculcado el amor al estudio, por haber confiado en mis capacidades, por apoyarme en mis afanes, por su fé y su aliento, por su amor....**

**A mis hermanos:**

**Gloria Nelly, Generoso, Jesús Rodolfo y Ernesto. Por formar el más selecto e invaluable grupo de colaboradores, críticos y motivadores, por ser mis mejores amigos, por permitirme contar con ellos siempre, por enseñarme el significado real de la palabra hermano....**

**A mis amigos:**

**Por su apoyo constante, por su aliento continuo, por su sinceridad y su lealtad, por el honor de contar con su amistad....**

## **AGRADECIMIENTOS**

Al M.C. Humberto Garza Ulloa, asesor de esta tesis,  
por la generosidad con que brindó sus conocimientos, su  
tiempo y su paciencia haciendo posible la realización de  
este proyecto.

Quiero hacer patente mi agradecimiento al Q.I. Andrés Cerda Onofre, Director de la Facultad de Ciencias Químicas por el apoyo proporcionado para el desarrollo de este trabajo.

Así mismo al Ing. Humberto Aguilar Resendiz, Director de la Escuela Industrial y Preparatoria Técnica Pablo Livas por las facilidades que me otorgó para el cumplimiento de esta meta.

A la estimada maestra Q.I. Yolanda M. García de Romero por el impulso que permitió iniciar esta tesis.

Al L.Q.I. Celso Rodríguez Flores, Jefe de la carrera de L.Q.I., por su abierto y decidido apoyo para la conclusión de la misma.

Al Ing. Antonio López Reyes, quien haciendo gala de paciencia me mostró una perspectiva diferente de la investigación.

A la Q.F.B. Ma. del Rosario González de Páez, por la asesoría brindada en diferentes aspectos de esta tesis.

A los auxiliares del Lab. de Inv. y Desarrollo de L.Q.I., por su entusiasta colaboración en el trabajo experimental.



A la Profra. Isaura Flores Cuellar por el interés en mi trabajo y las atenciones que me brindó.

A la Srta. Ma. de los Angeles Reynosa, a quien se debe la elaboración de esta tesis, por su amable disposición a ayudarme pese a los innumerables cambios que tuvo que realizar.

Al Sr. Carlos Servando Ornelas, quien siempre estuvo pendiente de mis aprietos frente a las computadoras, sacándome de ellos.

A los compañeros de los departamentos de: Servicios Profesionales, Microbiología, Análisis Clínicos y Rayos X de esta Facultad por su valiosa colaboración en diferentes determinaciones.

Al cuerpo de sinodales que con sus sugerencias enriquecieron este trabajo.

A los colegas de instituciones públicas y privadas que colaboraron gratuitamente en la realización de diversas determinaciones, facilitando material, equipo o servicios haciendo posible este proyecto:

L.Q.I. Gaspar J. Aguirre.

Zinc Nacional, S.A.

Q.I. Ma. Elena Amézaga.

PYOSA

<b>Q.I. Juanita Cerón.</b>	<b>PYOSA</b>
<b>L.Q.I. Gerardo Cuellar H.</b>	<b>PYOSA</b>
<b>M.C. Ernesto Elizalde</b>	<b>CIQA</b>
<b>M.C. Sergio Fernández D</b>	<b>C.Cuauhtémoc S.A.</b>
<b>L.Q.I. Herminio García</b>	<b>DEMOSA</b>
<b>M.C. Carmina Menchaca</b>	<b>Inst. de Inv. Elect.</b>
<b>Ing. Arturo Romo</b>	<b>DEMOSA</b>
<b>Q.I. Ma. Refugio Saucedo</b>	<b>PYOSA</b>
<b>Q.F.B. Hector Tijerina</b>	<b>Inst. Analítica S.A.</b>
<b>Sr. Julián Zorrilla</b>	<b>PYOSA</b>

**A la L.Q.I. Isabel del Carmen Saénz de López, quien además de brindarme su amistad, con su ejemplo de profesionalismo, ecuanimidad y perseverancia me alentó siempre a culminar lo iniciado. Por haberme permitido trabajar contigo y aprender de tí, gracias Isabel.**

**A Dios, a quien por nuestra fé ofrecemos todas nuestras obras, pues sin su voluntad nada es posible y con ella todo llega a buen fin.**

## I N D I C E

	PAGINA
RESUMEN	1
I.- INTRODUCCION	3
II.- PARTE EXPERIMENTAL.	
1.- Sustancias.	16
2.- Equipo.	16
3.- Métodos.	17
4.- Experimentación.	18
A) Obtención y acondicionamiento del gel de sílice.	18
a) Análisis de la materia prima.	19
b) Sistemas de tres variables.	20
c) Sistemas de dos variables.	21
B) Caracterización del gel de sílice.	23
a) Tamaño de partícula.	24
b) Area superficial.	25
c) Volumen de poro.	26
d) Contenido de agua.	27
e) Actividad.	28

	PAGINA
<b>III.- RESULTADOS.</b>	
<b>A) Obtención y acondicionamiento del gel.</b>	29
a) Análisis de la materia prima.	29
b) Sistemas de tres variables.	29
c) Sistemas de dos variables.	30
<b>B) Caracterización del Gel de Sílice.</b>	31
a) Tamaño de partícula.	31
b) Area superficial.	31
c) Volumen de poro.	31
d) Contenido de agua.	31
e) Actividad.	31
<b>IV.- DISCUSION DE RESULTADOS.</b>	
<b>A) Obtención y acondicionamiento del gel.</b>	42
a) Análisis de materia prima.	42
b) Sistemas de tres variables.	43
c) Sistemas de dos variables.	46
<b>B) Caracterización del Gel de Sílice.</b>	48
a) Tamaño de partícula.	48
b) Area superficial.	48
c) Volumen de poro.	49
d) Contenido de agua.	49
e) Actividad.	50

	PAGINA
V.- CONCLUSIONES.	51
VI.- APENDICES.	
A).- Obtención del Gel de Sílice.	53
B).- Determinación del Area Superficial.	54
C).- Diseño experimental.	63
D).- Comparación de costos de gel de sílice para cromatografía.	70
VII.- BIBLIOGRAFIA.	71



## INDICE DE TABLAS

	PAGINA
TABLA I.- Clasificación del gel de sílice de acuerdo a su necesidad.	4
TABLA II.- Métodos para determinar el tamaño de partícula.	7
TABLA III.- Métodos para la determinación del área superficial.	9
TABLA IV.- Métodos para determinar el volumen de poro.	11
TABLA V.- Métodos para determinar el contenido de agua.	13
TABLA VI.- Métodos para determinar actividad.	14
TABLA VII.- Caracterización de los geles secados en esprea.	32
TABLA VIII.- Caracterización de los geles secados en estufa de vacío.	35

## INDICE DE FIGURAS

	PAGINA
FIGURA No. 1.- Proceso de polimerización de la sílica.	4
FIGURA No. 2.- Relación entre el área de Nitrógeno y el área de el gel de sílice.	8
FIGURA No. 3.- Pasos en la adsorción y llenado de los poros del gel con líquido o vapor.	11
FIGURA No. 4.- Capas de agua adheridas a la superficie del gel de sílice.	13
FIGURA No. 5.- Relación entre volumen de NaOH vs área superficial de gel de sílice.	28
FIGURA No. 6.- Forma de las partículas del gel. A) Secado en espreea B) Secado a vacío.	33
FIGURA No. 7.- Distribución del tamaño de partícula de los geles secados en espreea.	34
FIGURA No. 8.- Espectro IR del gel de sílice tratado a 110°C.	37

FIGURA No. 9.- Espectro IR del gel de sílice tratado a 200°C.	38
FIGURA No.10.- Espectro IR del gel de sílice tratado a 450°C.	39
FIGURA No.11.- Espectro IR del gel de sílice tratado a 700°C.	40
FIGURA No.12.- Espectro IR del gel de sílice tratado a 960°C.	41
FIGURA No.13.- Densidad específica del silicato de sodio.	42
FIGURA No.14.- Relación entre pH y tiempo de gelado.	44
FIGURA No.15.- Etapas en el envejecimiento del gel debidas al lavado.	46

## RESUMEN

En el campo de la cromatografía los materiales utilizados como fases estacionarias son de importación, con la consecuente mala disponibilidad y alto costo.

Siendo esta técnica analítica una de las de más amplio desarrollo se considera primordial sustituir estos materiales de importación por productos de fabricación nacional, a fin de abaratar el costo de los mismos y mejorar su disponibilidad.

Con el presente proyecto se desea obtener un gel de sílice con las características adecuadas para usarse como fase estacionaria en cromatografía preparativa, con la posterior caracterización del gel. Dicho gel se utilizará además como materia prima en la elaboración de fases unidas estacionarias .

Para la obtención del gel de sílice se usó el método de mezclado, obteniendo un gel de densidad intermedia con área superior a  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , volumen de poro entre 0.9 y 1.1 mL/g y tamaño de partícula entre 44 y 74  $\mu$ , características que lo hacen adecuado para cromatografía.

Para la caracterización se determinó el tamaño de partícula por los métodos de microscopía óptica, Coulter y cribado; el área superficial por el método BET y el de Titulación; el volumen de poro por el de Fisher y Mottlou, el contenido de agua por gravimetría e infrarrojo y la actividad por comparación de su capacidad de absorción contra un gel comercial.

**Cruz Imelda Páez Garza.**



## I.- INTRODUCCION

En el campo de la cromatografía la mayoría de los productos empleados son de importación, en el caso del gel de sílice es nuestro objetivo obtener un gel que pueda ser comercializado permitiendo la sustitución del producto de importación, y que sirva además como materia prima para la obtención de fases unidas polares y no polares para cromatografía.

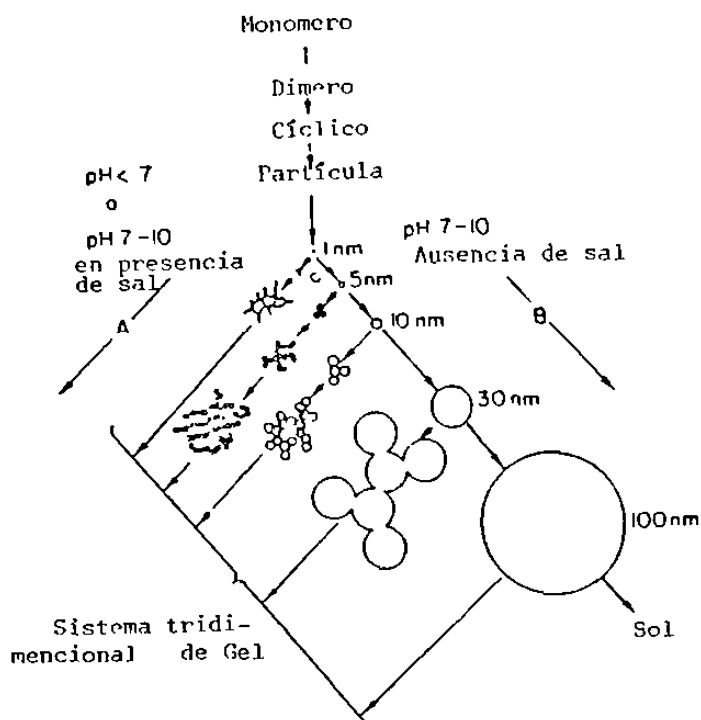
Se ha dividido este proyecto en dos partes:

- A) Obtención y acondicionamiento del gel de sílice.
- B) Caracterización del gel obtenido.

### A.- Obtención del gel de sílice.

El gel de sílice se obtiene cuando el ácido ortosilícico polimeriza, formando partículas coloidales las cuales presentan agregación hasta formar partículas tridimensionales esferoidales reticuladas de estructura continua (50), lo que se muestra en la figura No. 1.

Estas partículas son rígidas y de alta porosidad. La remoción del medio líquido nos produce el xerogel, que es el producto para cromatografía.



**FIGURA No. 1**

**Proceso de polimerización de la sílice.**

- a) pH ácido, o pH básico en presencia de sal.
- b) pH básico en ausencia de sal.

De acuerdo a su densidad el xerogel se clasifica en tres tipos regular, intermedio y de baja densidad. La tabla siguiente muestra las características de cada uno de ellos, (50).

Clasificación	Area m <sup>2</sup> /g	Diámetro de poro nm	Volumen de poro mL/g
Regular	750 - 800	2.2 - 2.6	0.37 - 0.40
Intermedio	300 - 500	12 - 6	0.9 - 1.1
Baja	100 - 200	18 - 22	1.4 - 2.0

**TABLA I.- Clasificación del gel de sílice de acuerdo a su densidad.**

Para la obtención de gel de sílice la literatura menciona el método de Diálisis de Graham (23), el de mezclado de Willey (15,30) y el de Hidrólisis, (19,30).

Todos reportan la obtención del gel con las características adecuadas para cromatografía, aunque los dos primeros son de menor costo que el tercero, que requiere de reactivos extremadamente caros.

Debido a que el ácido ortosilícico no se encuentra como tal en la naturaleza la obtención del gel por los métodos de Diálisis y de mezclado parten de silicato de sodio y un ácido mineral, ya que la hidrólisis de silicato de sodio permite obtener soluciones altamente saturadas del ácido ortosilícico, (23,30).

El tercer método parte de etil silicatos y de ésteres silícicos, estos se hidrolizan en presencia de concentraciones muy bajas de ácido clorhídrico para dar el ácido monosilícico, el cual polimeriza para dar el gel.

Una vez obtenido el gel de sílice debe ser purificado y acondicionado antes de secarlo para obtener el xerogel.

Para la purificación y acondicionamiento el gel se menciona en la literatura la eliminación de sales con

resinas de intercambio, el filtrado, centrifugado y la diálisis, y para el secado, el secado a vacío, y en espesa, (3,4).

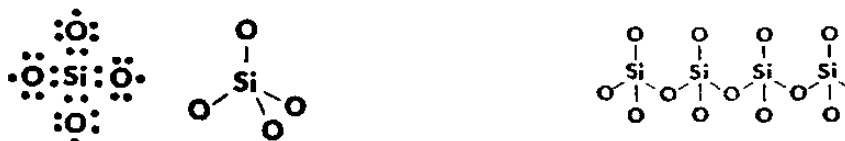
### B.- Caracterización del Gel de Sílice.

Los parámetros más mencionados para la caracterización del gel son los siguientes:

- a) Tamaño de partícula (2, 14).
- b) Area superficial (13, 16, 18).
- c) Volumen de poro (10, 23, 35, 42).
- d) Contenido de agua (41, 42).
- e) Actividad (41).

#### a) Tamaño de partícula.

Las partículas de gel de sílice consisten en sistemas tetraédricos irregulares en tres dimensiones de  $\text{SiO}_4$ , cada átomo de silicio enlazado a cuatro átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno a dos de silicio



La estructura puede ser mejor descrita como un

agregado coherente de partículas elementales de forma más o menos esféricas cuyo diámetro puede variar de 10 Å a 10,000 Å, dependiendo del gel producido. Sin embargo, el gel de sílice para cromatografía oscila entre 1 a 100 Å de promedio de diámetro.

Existen reportadas aproximadamente 400 técnicas de análisis para determinar tamaño de partícula, se mencionan enseguida las más comunes para gel de sílice, (26).

Método	Instrumentación
Microscopía óptica (47)	Microscopio óptico
Microscopía electrónica	Microscopio electrónico
Turbidimetría (2)	Turbidímetro o espectrofotómetro
Coulter (2)	Contador Coulter

TABLA II.- Métodos para determinar tamaño de partícula.

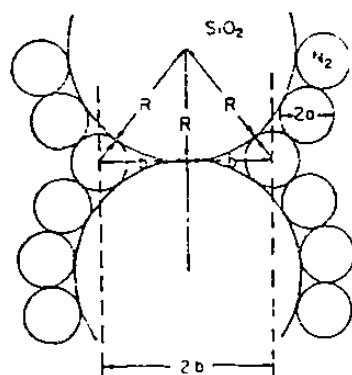
b).- Area Superficial.

Comunmente se sobreentiende como superficie el límite de una fase sólida no porosa. Este límite se asigna a las superficies impenetrables al nitrógeno. El porqué de esta consideración estriba en el hecho de que el nitrógeno es el adsorbato más usado en las determinaciones de área

superficial. En general, la adsorción de gas o líquido es la base de un gran número de métodos para la determinación de área superficial, aunque en las casi 150 referencias del tema se contemplan además la titulación con álcali, las mediciones dieléctricas y análisis térmicos, (5,34,41).

El método de adsorción de gases es el más aceptado, presentando la desventaja de que microporos de pequeño diámetro no pueden ser llenados por el gas, lo que si es posible para partículas como el hidroxilo, utilizadas en el método de titulación, (19,47).

La adsorción relaciona el área ocupada por cada molécula de un adsorbato determinado con la del adsorbente, al considerar una monocapa formada sobre la superficie en cuestión, esto se representa en la figura No. 2.



Aquí se muestra para partículas esféricas la relación entre radios donde

$$(R + a)^2 = R^2 + b^2$$

$$b = (2R + a)$$

FIGURA No. 2  
 Área pérdida en la adsorción de nitrógeno por puntos de contacto entre las partículas de sílice.

Por estos métodos, cuando el adsorbato es nitrógeno, no se observan diferencias sustanciales entre las determinaciones del gel hidroxilado o deshidratado. En seguida se tabulan los métodos más usados en las determinaciones de área de gel de sílice.

Método	Instrumentación
B E T (18)	B E T
Titulación (15, 19)	Potenciómetro, material de vidrio.
Adsorción dinámica (16)	
Flujo continuo (13, 35)	

TABLA III.- Métodos para la determinación de área superficial.

c).- Volumen de Poro.

Se define como volumen de poro específico, al volumen total de poro por gramo de sólido. Es Usualmente determinado por la medición del volumen de líquido necesario para llenar los poros, pero no el espacio entre los agregados, por gramo de sólido.

En el gel de sílice los poros consisten de espacios irregulares entre las partículas de forma aproximadamente esférica.

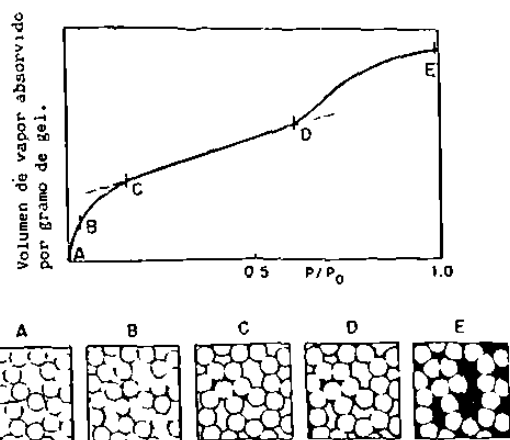
De acuerdo al diámetro del poro éstos se clasifican de la manera siguiente, (42)..

Diámetro Å	
Microporos	<20
Mesoporos	20-2000
Macroporos	>2000

Algunos investigadores consideran intervalos diferentes en sus clasificaciones, (19).

El volumen de poro depende del número de coordinación que presenten los agregados, y se determina por la adsorción de un líquido o un gas sobre la superficie o pared del poro. En el primer caso, un líquido no volátil es adsorbido por el gel y el volumen de dicho líquido nos indica la porosidad. Estos métodos presentan el inconveniente de que el líquido no sólo es adsorbido por el gel llenando el volumen de poro, sino también llena los espacios entre los agregados, como se representa en la figura No. 3, donde se muestra además, en la isoterma de absorción a que punto corresponde cada paso de ella.





**FIGURA No. 3**

**Pasos en la adsorción y llenado de los poros del gel con líquido o vapor.**

La adsorción de gas ( $N_2$  ó He) permite buenos resultados, pero implican asumir una forma regular para el poro, comunmente cilíndrica y de esa manera obtener las isotermas de adsorción, (19,46).

Los métodos más utilizados para la determinación de volumen de poro se muestran en la siguiente tabla.

Método	Instrumentación
Fisher y Mottlau (47)	Balanza, material de vidrio
Exclusión estática (9,44)	Espectrofotómetro UV/ Cromatógrafo.
Intrusión de mercurio (9)	Porosímetro de mercurio
B E T (9, 39)	B E T

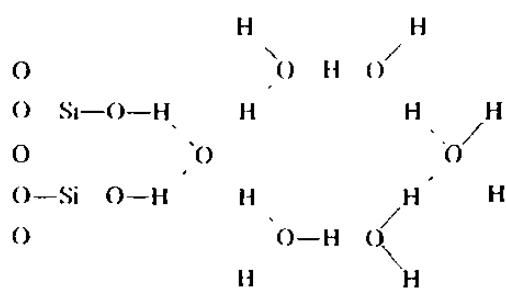
**TABLA IV.- Métodos para determinar volumen de poro.**

d) Contenido de Agua.

En el gel de sílice las moléculas de agua se encuentran adheridas a los grupos silanoles de la superficie porosa del gel, y pueden ser removidas reversible o irreversiblemente (26). Este es un parámetro importante ya que los geles altamente porosos el contenido de agua excede al 6 %, y ello afecta la actividad del gel (19).

Se considera que las moléculas están distribuidas en tres capas, llamadas externa, intermedia e interna. Cada capa contiene aproximadamente  $8.5 \times 10^{23}$  moléculas de agua por gramo de gel, (41).

Las capas externa e intermedia están débilmente unidas, y pueden ser removidas completamente con solventes secantes o por calentamiento. La interna requiere mayores temperaturas puesto que está directamente unida al grupo silanol. La sinterización del gel de sílice se presenta a temperaturas de 450°C en adelante, siendo completa hasta los 1100°C, (5,27,34,40,43,). En la figura 4 se muestra un esquema de dichas capas.



Capa externa, se remueve reversiblemente a 70°C.

Capa intermedia, se elimina a temperatura mayor a 110°C.

Capa interna, directamente unida al silanol, se elimina a 650°C.

FIGURA NO. 4

Capas de agua adheridas los grupos silanoles del gel.

La determinación del contenido de agua se reporta por métodos termogravimétricos, de infrarrojo y por reacción química, la Tabla V muestra los métodos más comunes.

Método	Instrumentación
Infrarrojo (5,7,21,26)	Espectrofotómetro I.R.
Termogravimétrico (5,33)	Termoanalizador
Gravimétrico (20, 33)	Mufla balanza
Karl Fischer (20, 41)	Balanza, material de vidrio

TABLA V.- Métodos para determinar contenido de agua.

e).- Actividad.

La actividad de un gel de sílice está determinada por el número de grupos hidroxilo de su superficie, puesto que estos son los responsables de la retención de sustancias polares.

Sin embargo, estos grupos hidroxilo pueden ser de silanol o de la capa de agua directamente unida a ellos. La presencia de estos grupos ha sido determinada por diferentes métodos de análisis, así por ejemplo, el análisis IR nos permite conocer la existencia de cuatro picos para diferentes hidroxilos (20, 27). Consideraciones teóricas permiten deducir que el número de hidroxilos es alrededor de 5 por 100 Å, métodos químicos indican valores menores 3.5 OH /100 Å. Puesto que el número de hidroxilos está en relación directa con el área, algunos métodos para determinar ésta nos permiten conocer la actividad de un gel. Los más comunes se mencionan en la Tabla VI.

Método	Instrumentación
Shapiro y Kolthoff (43)	Material de Vidrio
Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (31)	Espectrómetro de Electrones.

TABLA VI.- Métodos para determinar actividad.

Debido a los muchos factores que determinan las propiedades del gel de sílice tales como pH, concentración de sales, temperatura, tipo de secado, etc., se desarrolló un diseño experimental que permitiera

reducir el trabajo de laboratorio e hiciera posible seleccionar el método más adecuado (con los medios disponibles) para obtener un gel de densidad intermedia, con área superficial mayor a  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , volumen de poro entre  $0.9$  y  $1.1 \text{ mL/g}$  y tamaño partícula entre  $44$  y  $74 \mu$  capaz de sustituir al material de importación y de mucho menor costo.

Para la caracterización se seleccionaron los siguientes métodos: para el tamaño de partícula la microscopía óptica, el método Coluter y el cribado; para el área superficial el método BET y el de titulación; el volumen de poro por el método de Fisher y Mottlou, el contenido de agua por infrarrojo y gravimetría, y la medición de actividad se realizó comparando el poder de absorción del gel de sílice obtenido contra un gel de sílice comercial.

## II.- PARTE EXPERIMENTAL

El trabajo de laboratorio fué realizado en la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL y en diversas industrias y centros de investigación.

### 1.- Sustancias.

Silicato de sodio Q.P.

Silicato de sodio en solución, tipo N Provequim, S.A.

Acido clorhídrico 37.5 % grado reactivo

Acido perclórico grado analítico.

Acido sulfurico. 99.8 % grado analítico

Nitrato de plata. 99.8 % grado analítico

Tiocianato de amonio grado analítico.

### 2.- Equipo.

Material de Vidrio.

Estufa de vacío. Thelco, modelo 19.

Bomba de vacío. Precisión Scientific Company, modelo

Vac. torr.

Potenciómetro. Orión, modelo SA 520.

Agitador Precision Cientific Company, modelo Mag-mix

Centrífuga. Damon/IEC Division Modelo B-20A

**Secador de esprea.**

**Licuadaora. Waring Blendor 7010, modelo 31 BL91.**

**Mallas E.H. Sargent & Co. No. 200. No. 325.**

**Parrilla. Thermoline Cimarec 2, modelo SR 46925.**

**Balanza analítica. OHAUS, modelo GA 110.**

**Mufla. Thermolyne, modelo 1400 Rango de temp. =1200°C**

**Microscopio óptico MICAPSA modelo Collegiate 400**

### **3.- Métodos.**

Los métodos seleccionados para la obtención del gel y su caracterización se muestran en seguida. La selección fué hecha de acuerdo a la disponibilidad del equipo.

**A).- Obtención de Gel de Sílice. Mezclado de Willey (23)**

**B).- Caracterización del Gel**

**a) Tamaño de partícula                      Microscopía óptica (47)  
Coulter (2)**

**b) Area superficial                              BET (13)  
Titulación (15,19)**

**c) Contenido de agua                            Gravimetría (20)  
Infrarrojo (5,7,26,27)**

**d) Volumen de poro                              Fischer y Mottlou (47)**

**e) Actividad                                        Comparación**

#### 4.- Experimentación.

##### A) Obtención y Acondicionamiento del Gel de Sílice.

Se utilizó el método de mezclado partiendo de silicato de sodio y ácido mineral. Se probaron diferentes condiciones de reacción tales como tipo y concentración de silicato, concentración del ácido, orden de adición, etc.

También se probaron diversas técnicas para la purificación y el acondicionamiento del gel, para el lavado se probó la filtración, la centrifugación y la diálisis, el secado se probó en estufa a presión reducida y a contracorriente en el dispersor de polvos.

Debido a los muchos factores a probar, se realizó el diseño factorial de dos niveles, considerando como variables aquellas que de acuerdo a la literatura tienen mayor influencia, logrando con ello reducir el trabajo experimental. Este diseño se describe en el apéndice C. Se establecieron dos sistemas de tres variables, así como experimentos adicionales de dos variables, evaluando sus resultados en base al área superficial obtenida para cada uno de ellos.



a) Análisis de materia prima.

A fin de determinar el posible uso de soluciones de silicato de sodio como materia prima, se realizaron los siguientes análisis para el silicato de sodio en solución de PROVEQUIM, S.A.

% Na<sub>2</sub>O

% SiO<sub>2</sub>

% Sólidos

Densidad

pH

Patrón de Rayos X

Contenido de total sales (Fe, Al)

El % de NaO<sub>2</sub> se determinó por titulación con HCl, el contenido de SiO<sub>2</sub> por deshidratación de la muestra con HClO<sub>4</sub> y la posterior calcinación a 900°C de los residuos insolubles en agua. La densidad mediante picnómetro y el pH usando un potenciómetro.

El patrón de rayos X y el contenido de sales se determinaron por Difracción de rayos X y por Absorción atómica respectivamente.

A los demás reactivos usados en la síntesis del gel de sílice por ser de grado analítico no se les analizó.

b) Sistemas de tres variables.

**Sistema 1.**

El gel de sílice se obtuvo usando silicato de sodio tipo N, y HCl concentrado. Se adicionó el ácido sobre el silicato bajo agitación mecánica constante hasta una hora después de alcanzado el pH. Se lavó hasta prueba negativa de  $Fe^{+3}$ ,  $SiO_3^-$  y  $Cl^-$  usando KSCN para el primero y  $AgNO_3$  para los otros dos. Se secó en estufa de vacío a temperatura de  $110^\circ C$  y a diferente presión reducida, se molió en licuadora y se cribó entre mallas 200 y 325.

**Variables:** Concentración de silicato de sodio (3 y 10%)

pH (7.5 y 9.5).

Presión reducida (15 y 25 unidades de vacío)

Prueba	% Silicato de Sodio	pH	Presión Reducida
1	3	7.5	15
2	10	7.5	15
3	3	9.5	15
4	10	9.5	15
5	3	7.5	25
6	10	7.5	25
7	3	9.5	25
8	10	9.5	25

## Sistema 2.

Se partió de nuevo de silicato de sodio en solución y ácido clorhídrico, se mantuvo constante la concentración del silicato de sodio (10 %), el pH (7-8), el orden de adición (ácido sobre silicato) y la forma de agitación.

Variables: Concentración del ácido (1:10 y Concentrado)

Temperatura de secado (30°C y 110°C)

Eliminación de sales (lavado y sin lavar)

Prueba	HCl	Eliminación de sales	Temperatura
1	1:10	lavado	30
2	Conc.	lavado	30
3	1:10	sin lavar	30
4	Conc.	sin lavar	30
5	1:10	lavado	110
6	Conc.	lavado	110
7	1:10	sin lavar	110
8	Conc.	sin lavar	110

### c) Sistema de dos variables.

#### Sistema 1. Uso de HCl vs $H_2SO_4$

Se partió de silicato de sodio al 10% y ácido concentrado, usando en un caso ácido clorhídrico y en otro

ácido sulfúrico. Se llevó a pH 7-8, secándose en estufa de vacío (110°C y 25 unidades de vacío). Se molió en licuadora y se cribó entre mallas 200 y 325. Se compararon las áreas del gel obtenido con ácido sulfúrico contra el gel obtenido usando ácido clorhídrico. En este sistema se observó además el efecto causado por la diferente velocidad de adición de los ácidos. El silicato de sodio se utilizó al 10 % y los ácidos concentrados.

Variables: Acido utilizado (HCl y  $H_2SO_4$ )

Velocidad de adición (lenta y rápida)

Sistema 2. Orden de adición.

Se adicionó ácido clorhídrico sobre silicato de sodio en solución al 10 % hasta pH 7-8, el gel obtenido se dividió, dejando una parte en reposo y continuando en la otra la agitación durante una hora después de alcanzado el pH. Se repitió el procedimiento invirtiendo el orden de adición.

Variables: Orden de adición (ácido sobre silicato y silicato sobre ácido)  
Agitación (sin agitación y con agitación).

### Sistema 3. Secado en esprea.

Se obtuvo el gel de sílice a partir de silicato de sodio Q.P. al 10 y 13 % y ácido clorhídrico concentrado, variando la concentración de silicato y el pH.

Se utilizó un dispersor de polvos a presión de 4.2 kg/cm<sup>2</sup>, la temperatura de entrada fué de 110°C, la temperatura de cámara de 300-310°C.

Variables: Conc. de silicato de sodio (10 y 13%).

pH (7-8, 9-10).

### Sistema 4. Molienda.

Se preparó gel de sílice a partir de silicato de sodio tipo N al 10% y ácido clorhídrico 1:10 hasta pH entre 7 y 8, se secó en estufa de vacío a 110°C y 25 unidades de vacío, una vez seco, se separó el lote en dos, moliendo una de ellas en licuadora y otra en molino de bolas.

Variable: Tipo de molido (molino de bolas, licuadora)

### B) Caracterización del Gel de Sílice.

Se caracterizaron dos lotes de gel de sílice, el secado en esprea y el obtenido a partir de silicato de sodio en solución al 10% y ácido clorhídrico 1:10 a pH

7-8, con agitación durante la adición del ácido sobre el silicato y una hora después, lavado hasta eliminación de sales y secado en estufa a 110°C a 25 unidades de vacío, y molido en mortero o licuadora.

a) Tamaño de partícula.

Se determinó por los métodos siguientes:

Microscopía óptica, Método Coulter y Cribado.

El primero consiste en comparar las partículas del gel suspendido en agua contra eritrocitos, cuyo tamaño es entre 7 y 8 micras.

La determinación por el método Coulter, realizada en Pigmentos y Oxidos, S.A. Monterrey, México., se basa en el cambio en el potencial de junta de un electrodo debido a la obstrucción de una partícula de sólido suspendida en un líquido isotónico. En este sistema, una corriente es aplicada a través de un orificio, las partículas bombardeadas por la apertura desplazan al electrolito, causando una resistencia proporcional al electrolito desplazado. El tamaño de partícula es proporcional al cambio de señal.

Se utilizó Isoton II como medio líquido y Tween 20 como dispersante.

El cribado se realizó para las partículas secadas en estufa a vacío y molidas en mortero o licuadora, entre 200 y 325.

b) Area superficial

Se obtuvo por dos métodos:

BET y Titulación

El primero se basa en la adsorción de un gas (generalmente nitrógeno) por una muestra de peso conocido la cual ha sido previamente secada, pesada y liberada de vapores propios o de la atmósfera por calentamiento y vacío. El gas es añadido en pequeños incrementos obteniendo la isoterma de adsorción.

Estas determinaciones fueron hechas en Zinc Nacional, S.A. Monterrey, México.

El método de titulación de Sears se realizó siguiendo el procedimiento siguiente:

0.5 gramos de muestra

10.0 gramos de NaCl

se afora a 50 mL con agua hervida y fría, añadir HCl 1:10 por goteo hasta pH 4, llevar a pH 9 con NaOH 0.1 N. Tomar la lectura de los mililitros de NaOH 0.1 requeridos desde pH 4 hasta pH 9.

Los mililitros obtenidos se leen en la gráfica de Area vs NaOH 0.1 obteniendo el área superficial del gel. La figura 5 muestra dicha gráfica.

c) Volumen de poro.

Se obtuvo mediante el método de Fisher y Mottlou, que consiste en determinar el volumen de agua embebido por una muestra de gel (2 g), agregando agua y agitando hasta que la muestra se "moje". El volumen de líquido embebido se expresa en mL/g y puede ser sustituido en la ecuación de Halpaap (2), determinando el diámetro de poro.

Ecuación de Halpaap:

$$d = (4 \text{ TPV} \cdot 10^3) \div S$$

donde d es el diámetro de poro (nm), TPV es el volumen total de poro (mL/g) y S el área superficial (m<sup>2</sup>/g).

d) Contenido de agua.

La determinación gravimétrica se realizó llevando una muestra de peso conocido de gel de sílice a las temperaturas siguientes: 110, 200, 450, 700 y 960°C hasta peso constante en cada temperatura, obteniéndose además el espectro infrarrojo para cada una de ellas.

Para los geles secados en esprea solo se determinó a la temperatura de activación.



e) Actividad.

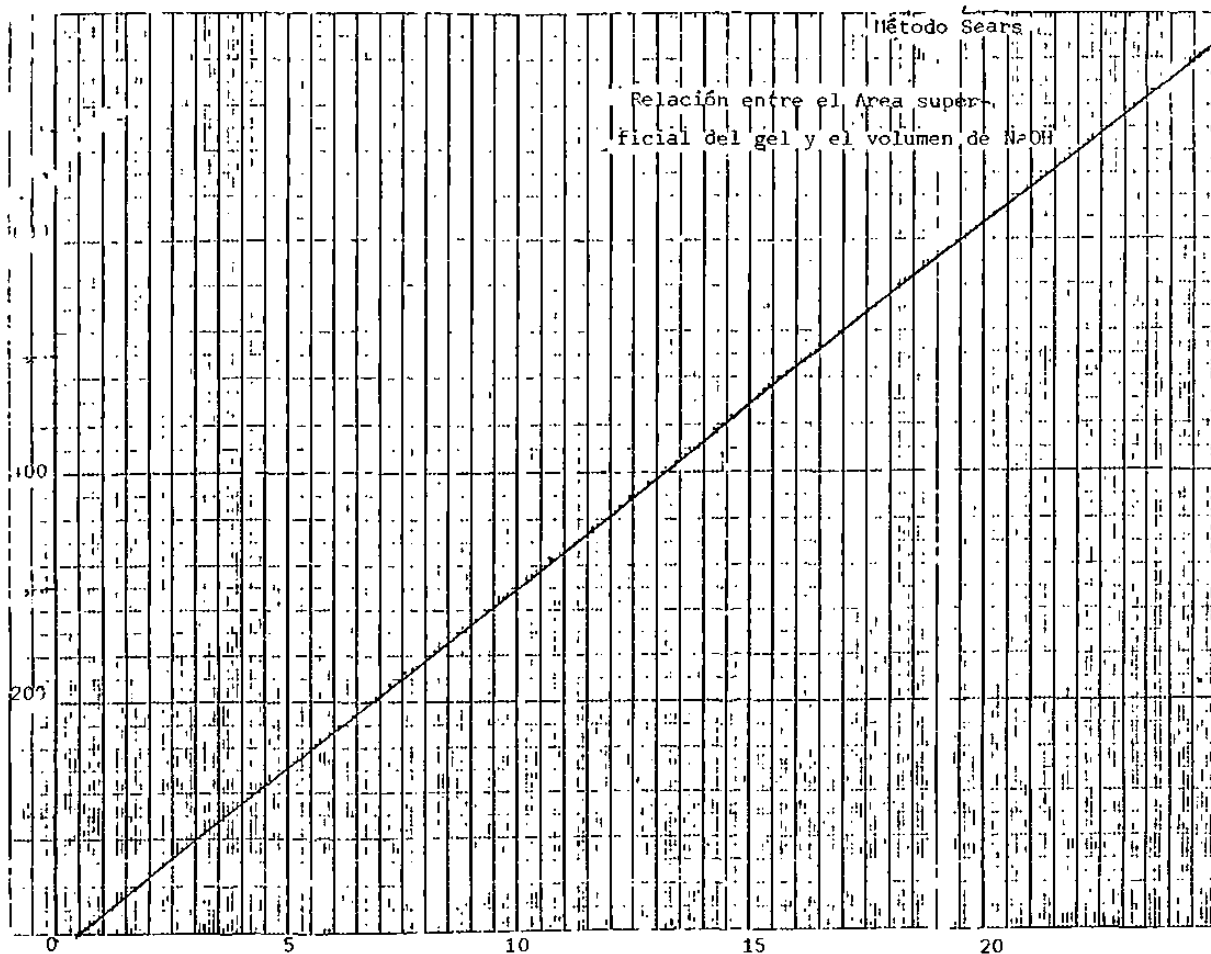
Se comparó la capacidad de adsorción del gel de sílice obtenido contra un gel comercial, empacando minicolumnas y realizando la separación de una mezcla de colorantes.

Mezcla: Azul de metileno  
Naranja de metilo  
Rojo fenol

Gel de sílice:  
S 60 de Aldrich  
Experimental

Eluente:  
100 % etanol

El procedimiento seguido consistió en llenar minicolumnas (pipetas Pasteur) con aproximadamente 1 g de gel, se saturan con etanol, se agrega 0.1 mL de la mezcla de colorantes y se eluyen con etanol.



**FIGURA No. 5**

**Relación entre el volumen de NaOH 0.1 N (mL)  
y el área superficial del gel de sílice (m<sup>2</sup>/g).**

**Método de Titulación de Sears.**

**Abscisa: mL de NaOH ( 1 cm = 1 mL )**

**Ordenada: área Superficial ( 1 cm = 40 m<sup>2</sup>/g )**

### III.- RESULTADOS

#### A) Obtención y Acondicionamiento del Gel de Sílice.

##### a) Análisis de materia prima.

% Na <sub>2</sub> O	7.55
% SiO <sub>2</sub>	33.25
% Sólidos	40.80
Densidad específica	1.3915
Densidad en °Baume	41
pH	11
Patrón de Rayos X	no dió
Contenido de sales	
Fe	46.48 ppm
Al	72.80 ppm

##### b) Sistema de tres variables.

###### Sistema 1.

Prueba	% Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	pH	Presión reducida	Area*
1	3	7.5	15	829
2	10	7.5	15	330
3	3	7.5	15	580
4	10	7.5	15	302
5	3	9.5	25	734
6	10	9.5	25	698
7	3	9.5	25	740
8	10	9.5	25	640

**Sistema 2.**

<b>Prueba</b>	<b>HCl</b>	<b>Eliminación de sales</b>	<b>Temp.°C</b>	<b>Area*</b>
1	1:10	lavado	30	348
2	Conc.	lavado	30	345
3	1:10	sin lavar	30	652
4	Conc.	sin lavar	30	280
5	1:10	lavado	110	276
6	Conc.	lavado	110	225
7	1:10	sin lavar	110	462
8	Conc.	sin lavar	110	268

**b) Sistemas de dos variables.**

**Sistema 1.**

<b>Tipo de ácido</b>	<b>Velocidad de adición</b>	<b>Area*</b>
HCl	lenta	366
HCl	rápida	292
$H_2SO_4$	lenta	296
$H_2SO_4$	rapida	230

**Sistema 2.**

<b>Orden de adición</b>	<b>Mezclado</b>	<b>Area*</b>
Acido/silicato	Agitación	384
Acido/silicato	Reposo	378
Silicato/acido	Agitacion	322
Silicato/acido	Reposo	354

### **Sistema 3.**

#### **Secado en esprea**

<b>% Silicato de sodio</b>	<b>pH</b>	<b>Area*</b>
<b>10</b>	<b>7 - 8</b>	<b>460</b>
<b>13</b>	<b>9 - 10</b>	<b>590</b>

### **Sistema 4.**

#### **Molido.**

<b>Tipo de molido</b>	<b>Area*</b>
<b>Molino de bolas</b>	<b>350</b>
<b>Licuadaora</b>	<b>400</b>

**\*Area determinada por el método de Titulación de Sears.**

#### **B) Caracterización del Gel de Sílice.**

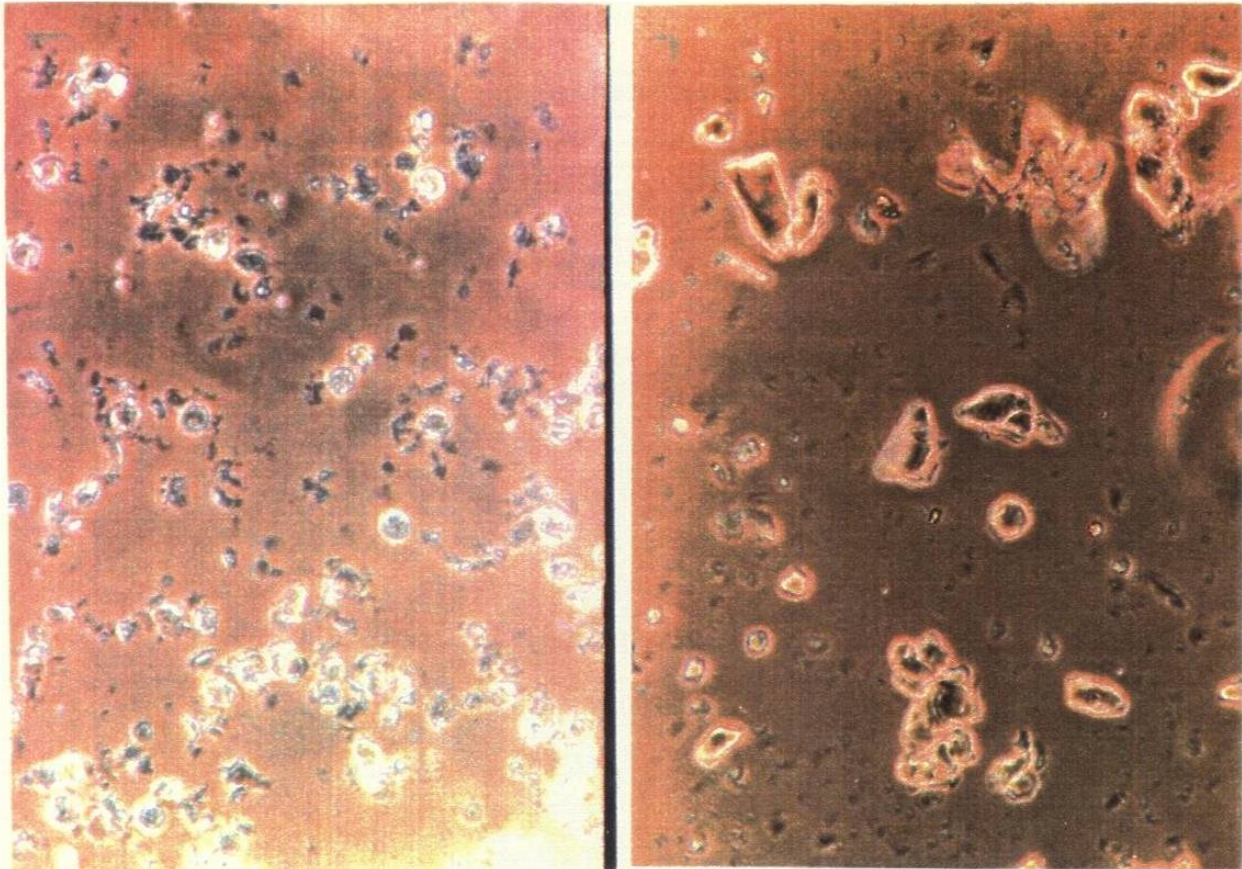
**Para los geles secados en esprea se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla VII.**

PARAMETRO	METODO	MUESTRAS	
		1	2
Tamaño de partícula (micras)	Microscopía óptica coulter	5-10 7.5	8-12 7.5
Distribución del tamaño de partícula	Coulter	se anexa gráfica	
Area Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Titulación	430	300
Volumen de poro (mL/g)	Fisher y Mottlou	0.991	0.964
Diámetro de poro (nm)	Halpaap	10.9	8.39
Contenido de agua a 150 °C.	Gravimetría	0.129	0.146
Muestra 1: A partir de silicato de sodio al 10% Muestra 2: A partir de silicato de sodio al 13 %			

TABLA VII.- Caracterización de los geles secados en esprea.

En la figura No. 6 (a y b) se puede observar la forma de la partícula del gel secado a vacío contra la del gel secado en esprea.

La figura No. 7 muestra la distribución del tamaño de partícula para los geles secados en esprea.



**FIGURA No. 6**

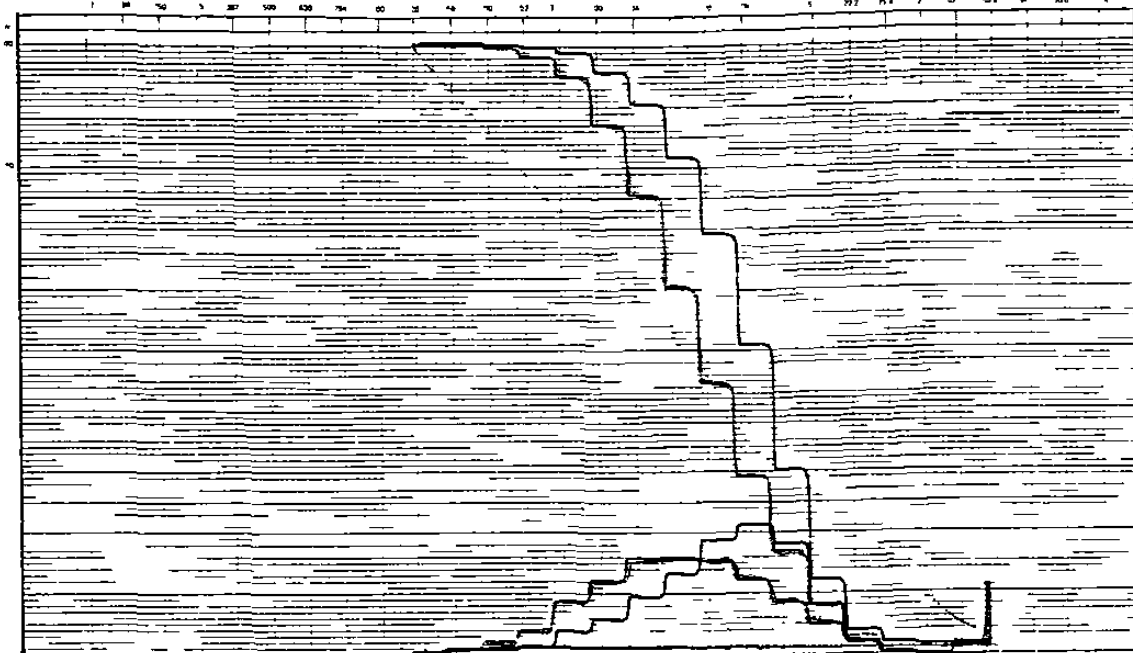
**Forma de las partículas de gel de sílice**

**a) Secado en esprea, (muestra No. 1).**

**b) Secado a vacío.**

**250 aumentos.**

PIGMENTOS Y OXIDOS, S. A.		ANALISIS DE TAMAÑO DE PARTICULA		A. D. S. L. EXPERIMENTAL	
P.V. 5A		IX-11-86		...	
ROBERTO VALDEZ		DUPE-SANTE		...	
CULIER COUNTER		7.000000		...	
MUESTRA #1		11.860		...	
MUESTRA #2		2.375		...	



abscisas: tamaño de partícula (micras) ; ordenadas: Distribución del tamaño de partícula (%)

### FIGURA NO. 7

**Distribución del tamaño de partícula  
para los geles secados en esprea.**

**Equipo: Contador Coulter.**

**a) Muestra 1, (rojo) b) Muestra 2, (negro).**

**Tamaño de partícula ( $\mu$ ) vs. Distribución en porcentaje.**

**Muestra 1: 50 % de las partículas tienen entre 5 y 10  $\mu$ .**

**Muestra 2: 70 % de las partículas tienen entre 8 y 15  $\mu$ .**



Los resultados obtenidos para el gel de sílice secado a vacío se reportan en la tabla VIII.-

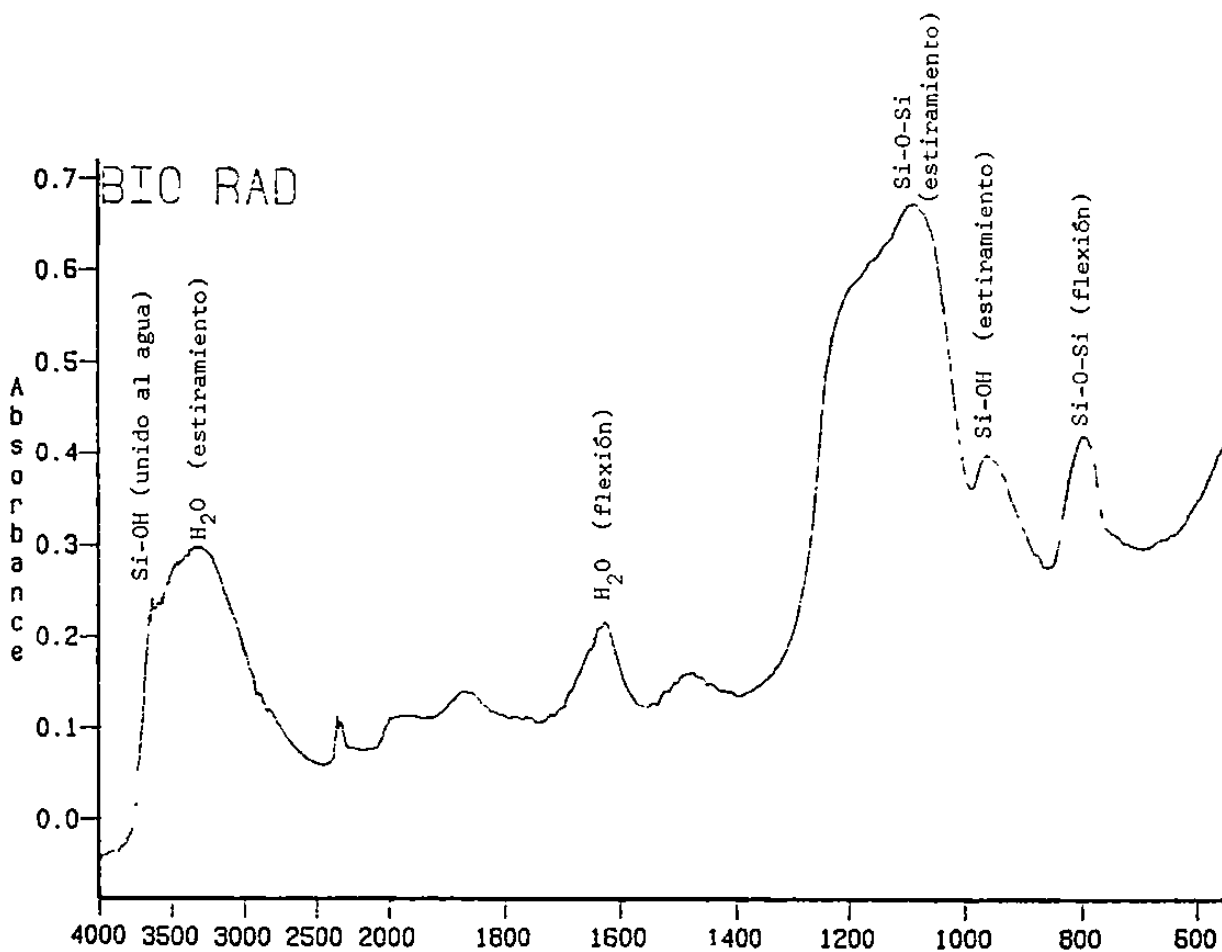
PARAMETRO	METODO	RESULTADO
Tamaño de partícula (micras)	Cribado	44 - 78
Area superficial (m <sup>2</sup> /g)	BET Titulación	238 302
Volumen de poro (mL/g)	Fisher y Mottlou	1.06
Contenido de agua (%)	IR	se anexan espectros
110 °C	Gravimetria	4.75
200 °C		6.87
450 °C		8.03
700 °C		11.59
960 °C		11.83
Actividad	Comparación	Aceptable

TABLA VIII.- Caracterización de los geles secados en estufa de vacío.

Los espectros obtenidos para cada una de las temperaturas de secado se muestran en las figuras 8,9,10,11 y 12, describiéndose enseguida los picos característicos de cada uno de ellos.

Los espectros IR del gel de sílice fueron obtenidos usando la técnica de reflectancia. Presentan las bandas características del sílice a los 1100, 950 y 800  $\text{cm}^{-1}$ . La primera corresponde al alargamiento Si-O-, la segunda al alargamiento Si-OH, y la tercera a la flexión Si-O-. Las bandas del agua se presentan a los 3400-3500 y a los 1630  $\text{cm}^{-1}$ , siendo respectivamente de estiramiento y flexión de los grupos OH. El tratamiento a 200°C muestra la disminución de la banda a los 3400-3500 por la eliminación del agua superficial, pudiendo observarse el pico a los 3690  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la capa interna de agua unida directamente al grupo silanol por puentes de hidrógeno. Al aumentar la temperatura a 450°C se alcanza a apreciar el pico a los 3740  $\text{cm}^{-1}$  característico del grupo silanol libre (19,26,27,29,41).

La sinterización del gel de sílice es notoria a partir de los 450°C, lo que se puede apreciar en la gradual deformación del pico a los 1100  $\text{cm}^{-1}$  que se hace más agudo.

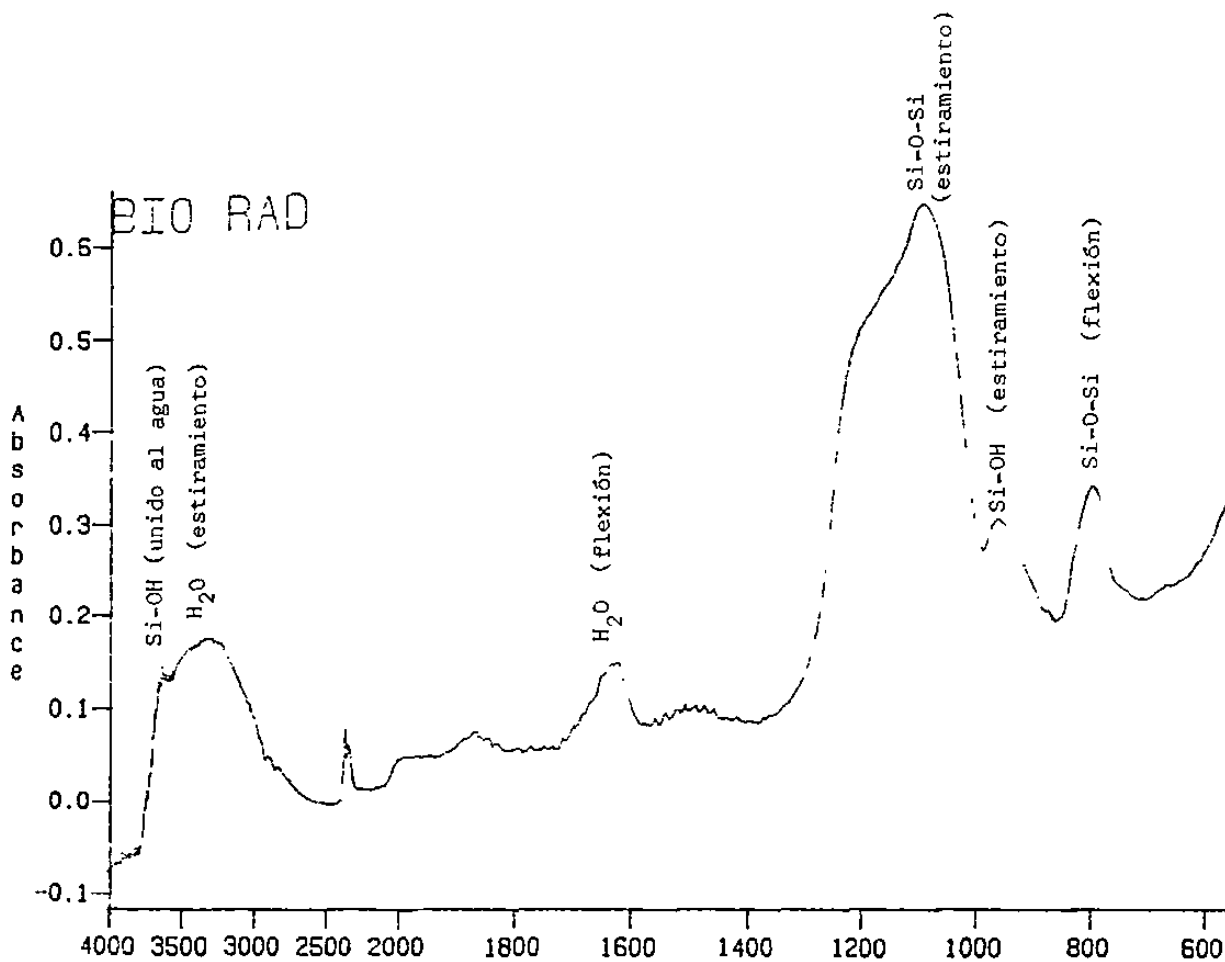


TRATAMIENTO TERMICO SILICA GEL  
 U.A.N.L. FAC. DE CIENCIAS QUIMICAS DIV. ESTUDIOS SUPERIORES=

**FIGURA No. 8**

**Espectro Infrarrojo obtenido para el gel de sílice tratado a 110°C.**

**Se observan las bandas anchas características del espectro del agua físicamente unida a 3400 y 1627 cm<sup>-1</sup>.**

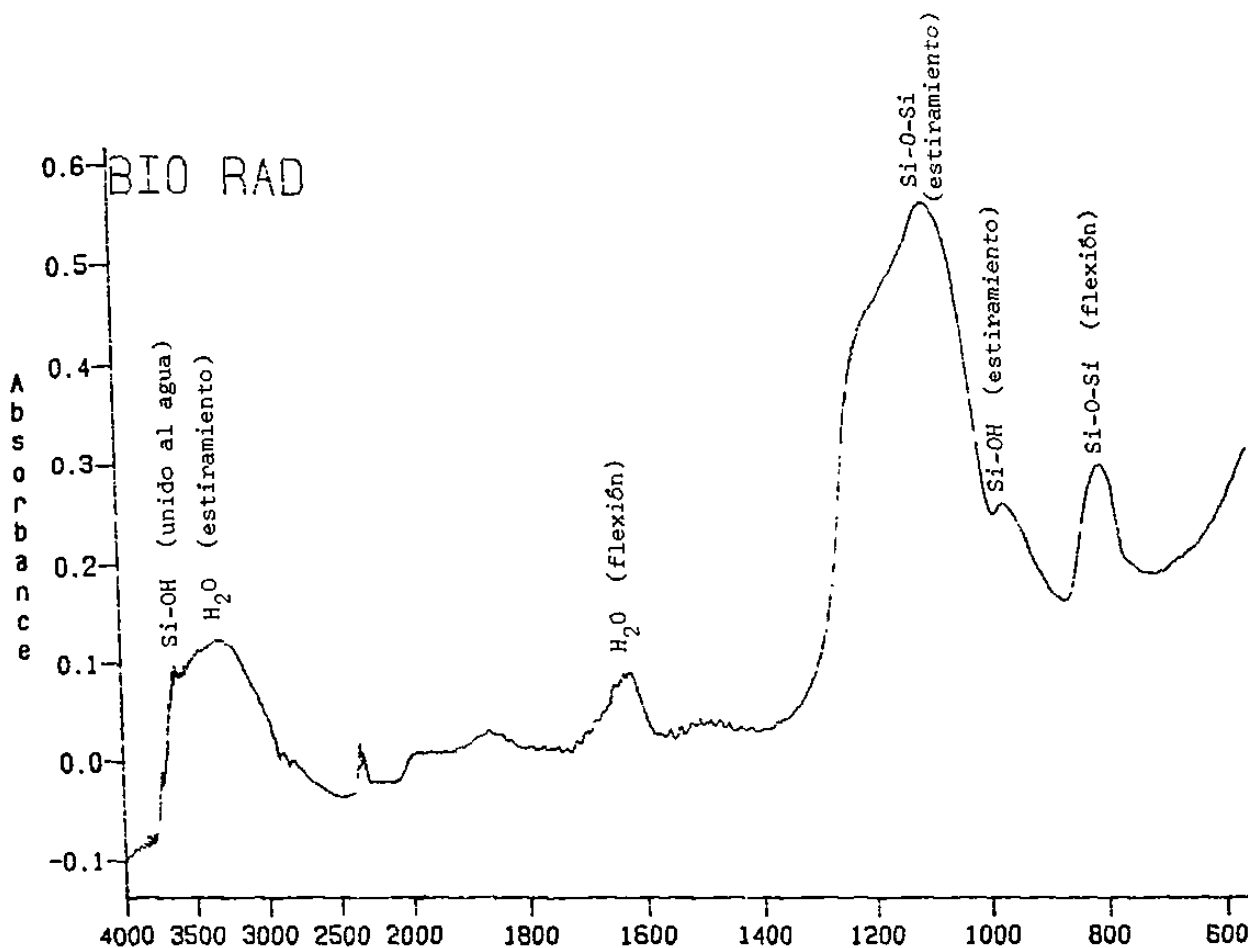


TRATAMIENTO TERMICO SILICA GEL  
 U.A.N.L. FAC. DE CIENCIAS QUIMICAS DIV. ESTUDIOS SUPERIORES

**FIGURA No. 9**

**Espectro infrarrojo obtenido para el gel de sílice tratado a 200°C.**

**Se observa la disminución de la banda del agua y la aparición de un pico a  $3690\text{ cm}^{-1}$ , debido a los silanoles unidos al agua débilmente por puentes de hidrógeno.**



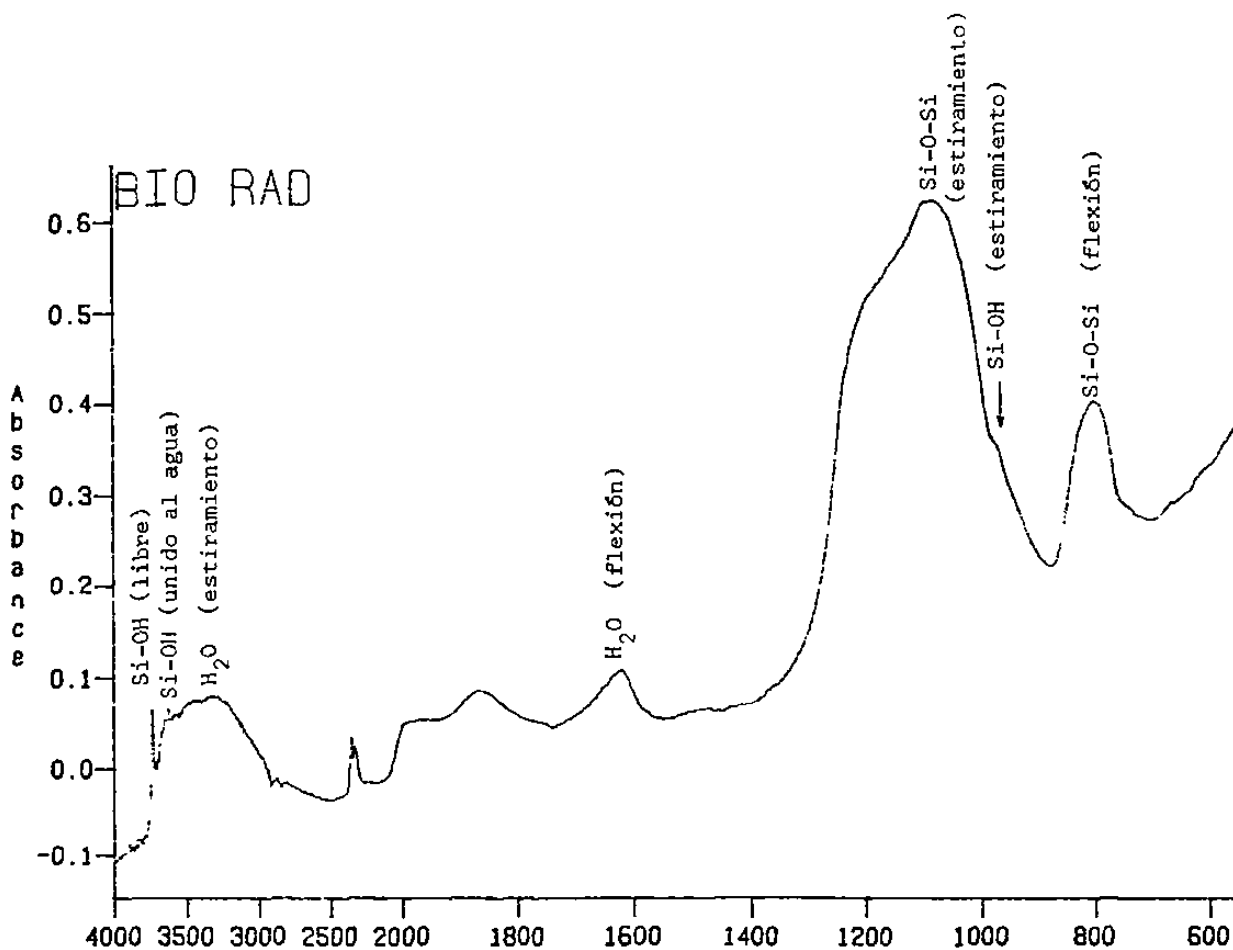
TRATAMIENTO TERMICO SILICA GEL  
 U.A.N.L. FAC. DE CIENCIAS QUIMICAS DIV. ESTUDIOS SUPERIORES

**FIGURA No. 10**

**Espectro infrarrojo del gel de sílice tratado a 450°C.**

Las bandas a 3400 Y 1627  $\text{cm}^{-1}$ , características del agua físicamente unida, son removidas, disminuyendo apreciablemente, también disminuye el pico a los 3690  $\text{cm}^{-1}$ , debido a los silanoles unidos al agua débilmente.

Apenas se aprecia el pico a 3740  $\text{cm}^{-1}$  característico de los grupos silanol libres.

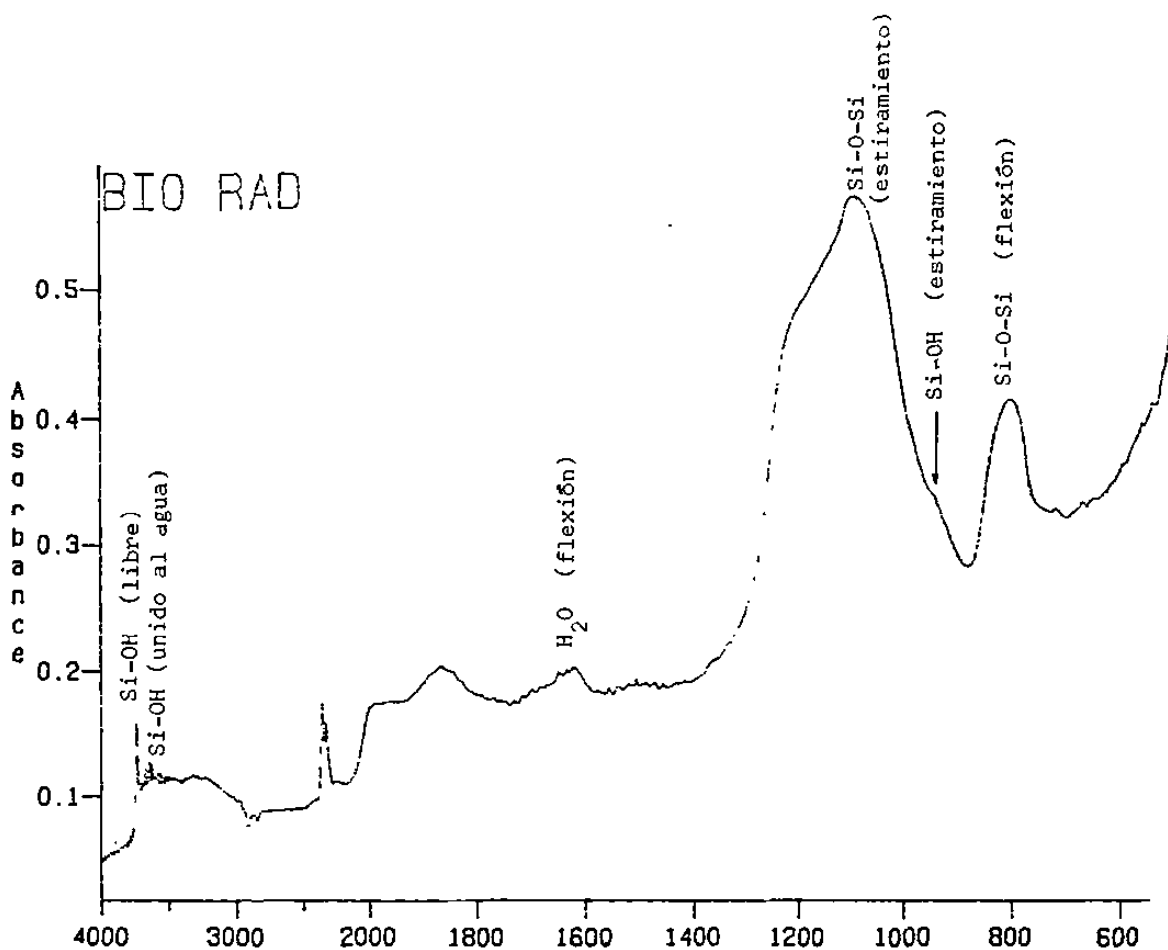


TRATAMIENTO TERMICO SILICA GEL  
 U.A.N.L. FAC. DE CIENCIAS QUIMICAS DIV. ESTUDIOS SUPERIORES

**FIGURA No. 11**

**Espectro infrarrojo del gel de sílice tratado a 700°C.**

Se observa una gran disminución del pico de 3400 a 3690  $\text{cm}^{-1}$ , se aprecia claramente el pico a los 3740  $\text{cm}^{-1}$  debido al silanol.



TRATAMIENTO TERMICO DE SILICA GEL  
 U.A.N.L. FAC. DE CIENCIAS QUIMICAS DIV. ESTUDIOS SUPERIORES=

**FIGURA No. 12**

**Espectro infrarrojo del gel de sílice tratado a 960°C.**

Desaparece prácticamente la banda de los 3400 a los 3690 y la de 1627  $\text{cm}^{-1}$  debida al agua unida.

El pico a los 3740  $\text{cm}^{-1}$  se aprecia todavía lo que indica que el gel aún no sinteriza totalmente, sin embargo, se puede apreciar la mayor agudeza en el pico a los 1100  $\text{cm}^{-1}$  característico de los grupos Si-O-Si.

#### IV.-DISCUSION DE RESULTADOS

##### a) Análisis de materias primas.

El silicato de sodio en solución corresponde al tipo N de PROVEQUIM S.A., lo que se concluye de la comparación de los % de sólidos obtenidos contra la reportada para este tipo de silicato por el proveedor.

Su relación en peso fue determinada analíticamente y corresponde a la obtenida mediante la gráfica que se muestra en la figura No. 13 de acuerdo a la densidad en grados Baume ( $^{\circ}\text{Be}$ ). Aunque dicha relación es un poco alta con respecto al recomendado normalmente en la obtención de gel de sílice, puede ser usado con buenos resultados (18).

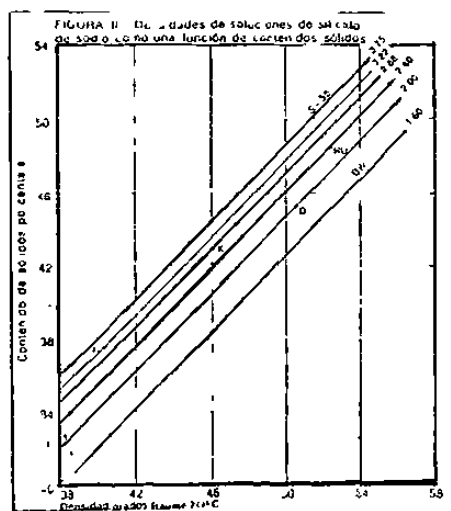


FIGURA No. 13

Densidad específica del silicato de sodio en solución acuosa contra % de sólidos.

La presencia de iones férricos en el gel obliga a la eliminación de estos una vez formado el gel, ya que dichos



iones son adsorbidos fuertemente por la superficie. Los iones férricos en concentraciones apreciables alteran la carga superficial del gel de negativa a positiva (29).

b) Sistemas de tres variables.

Sistema 1.-

Se utilizó el sistema de diseño factorial para determinar los efectos producidos por las diferentes variables y sus interacciones, siendo los siguientes.

Efecto de la concentración de silicato	- 85
Efecto del pH	193
Efecto del secado a vacío	-228
Interacción pH x Conc. de silicato	110
Interacción pH x vacío	12
Interacción Conc. de silicato x vacío	89

Esto nos indica que el efecto mas importante en el área del gel de sílice es debido al secado a vacío, seguido del pH, pero al no ser factores aislados la interacción más significativa es la del pH con la concentración de silicato.

Los experimentos realizados muestran que a pH neutro casi neutro el gel se obtiene rápidamente, lo que coincide

con la información bibliográfica y se muestra en la figura 14, (19).

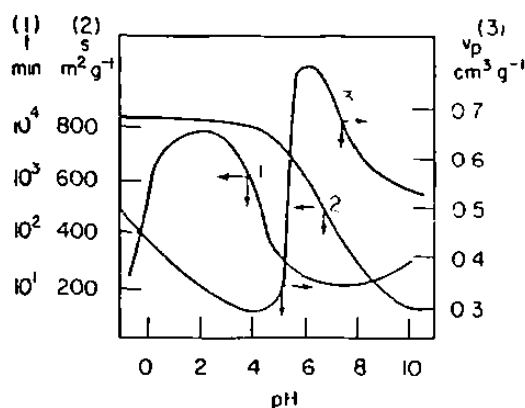


FIGURA No. 14  
Relación entre pH vs Tiempo  
de gelado.

Los resultados muestran también que a menor concentración de silicato el área es mayor, esto se explica por la disminución de la velocidad de reticulación, lo que permite el crecimiento de las partículas.

En el caso de los geles obtenidos a concentraciones bajas, las áreas superficiales son grandes, por lo que se seleccionó el pH bajo y la concentración de silicato de sodio al 10 % como los óptimos para obtener gel de sílice de tipo intermedio de área adecuada y con poco tiempo de gelado.

## Sistema 2 .

Los efectos a considerar en este sistema son:

Efecto de la concentración de ácido	-189
Efecto de la eliminación de sales	117
Efecto del secado	-98

y las interacciones:

Conc. de ácido x eliminación de sales	-162
Conc. de ácido x secado	-2
Eliminación de sales x secado	-2

observándose que la concentración de ácido es la variable de mayor efecto y su interacción con la eliminación de sales la mas importante.

El gel se obtiene rápidamente usando HCl concentrado, pues fácilmente se alcanza el pH adecuado, sin embargo la reticulación rápida produce areas superficiales menores.

El lavado viene a producir un efecto de envejecimiento que se hace mas marcado en los geles obtenidos a partir de ácidos y silicatos y cuyas propiedades dependen del pH al cual el gel fue formado y el pH al cual fue lavado antes de secarse, la figura 15 muestra ese efecto.

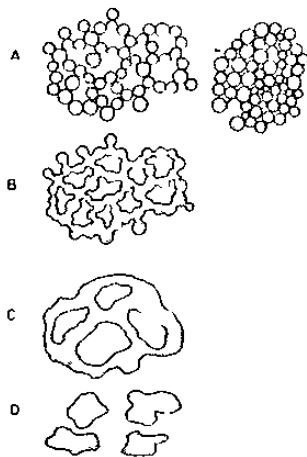


FIGURA No. 15

Estados en el envejecimiento del gel.

A) el gel es formado y secado.  
B) el lavado incrementa la coalescencia.

C y D) estructuras groseras del gel.

c) Sistemas de dos variables.

Sistema 1. Tipo de ácido.

Según se reporta en la literatura, la presencia de iones sodio y cloruro acelera el proceso de gelado.

La diferencia de área al usar el ácido sulfúrico se explica por el efecto de coalescencia o fusión entre las partículas promovido por el ácido.

Particularmente en el caso del ácido sulfúrico esta diferencia podría explicarse por la solubilidad de la sílica, que es mayor en ácido sulfúrico que en otros ácidos, (19).

Sistema 2 .- Orden de adición.

El orden de adición inverso (Silicato sobre ácido), según indica la literatura produce geles de área adecuada

si se agita fuertemente evitando la coagulación prematura, (19).

Aunque el valor obtenido para el área es mayor con el orden de adición inverso que con el normal, este último proporciona geles de áreas aceptables y el proceso es más controlable.

#### Sistema 3.- Secado en espreea.

Solo fue posible secar dos lotes en el dispersor de polvos. Puede observarse que aunque el area difiere de la que presentan los geles secados a vacío, esta diferencia no es tan grande como la de la forma y tamaño de las partículas, que es mucho mejor que en los secados a vacío.

En los primeros la forma es esferoidal y la distribución de tamaño de partícula es más pequeña, lo que coincide con lo reportado para el secado en espreea, (3).

#### Sistema 4.- Molido

La fricción entre las partículas del gel en el molino de bolas se considera la causa probable de la diferencia de áreas entre los geles molidos por este método contra los molidos en licuadora. Puesto que el área superficial no depende del tamaño de partícula, la disminución del

área deberá atribuirse a la pérdida de grupos activos durante la permanencia dentro del molino de bolas.

## B) Caracterización del Gel de Sílice.

### a) Tamaño de partícula.

Se observa que el tamaño de partícula obtenida en el dispersor de polvos es mayor a mayor concentración de silicato de sodio, lo que es congruente con lo reportado, (3).

La regularidad de la partícula y la forma esferoidal también corresponden a lo esperado, (3,4).

El uso del microscopio óptico es adecuado para medir la partícula secada en esprea, pero para geles tamizados sólo servirá para corroborar la irregularidad de los mismos.

La distribución del tamaño de partícula sólo se obtuvo para los geles secados en esprea.

### b) Área superficial.

La diferencia encontrada entre los resultados obtenidos por el método BET y por el método de Titulación para la misma muestra se contrapone a lo reportado,

que indica un 10 % de diferencia entre ambos métodos, esto obligó a un tercer análisis. Se obtuvieron mediciones para el gel de sílice nuestro y para el de la UNAM. Los valores obtenidos por los distintos laboratorios se muestran en el Apéndice B. De acuerdo a lo anterior, se puede suponer que la diferencia entre ambos métodos se debe a la existencia de microporos en el gel, los cuales sólo pueden ser llenados con iones pequeños (OH) y no por nitrógeno, como indica la literatura al respecto (19,46).

c) Volumen de poro.

El volumen de poro obtenido tanto en el gel secado en espreea como en el secado a vacío se encuentran en el intervalo que presentan los geles de densidad intermedia.

Aunque el método de Fisher y Mottlou puede ser considerado rudimentario, proporciona una estimación adecuada del volumen de poro, según lo que se ha reportado en la literatura (1,21).

d) Contenido de agua.

El resultado del contenido de agua para los lotes secados en espreea es muy bajo, lo cual es explicable por la alta temperatura de la cámara del secador de espreea (300°C), que elimina las dos primeras capas de agua, esto

indica que el % de agua obtenido corresponde a la readsorvida en el intervalo entre el secado del gel y la determinación de agua.

El gel secado a vacío contiene un % de agua que coincide con lo esperado para este tipo de gel, es decir, aproximadamente 6 % a la temperatura de activación.

El porcentaje de agua obtenido a temperaturas de 450 y 700°C permiten suponer la eliminación de la tercera capa de agua y el comienzo de la sinterización del gel. La pequeña diferencia obtenida a 960°C permite asumir que la sinterización es alta.

e) Actividad.

La comparación hecha de la capacidad de adsorción del gel de sílice obtenido contra el gel comercial fue satisfactorio, ya que la separación de los colorantes fue buena. Con respecto al tiempo de retención, fue mayor que el del gel comercial.



#### IV.-CONCLUSIONES

El análisis de los resultados del diseño experimental factorial y de los experimentos adicionales, permiten concluir que la forma más sencilla para obtener el gel de sílice de características adecuadas para cromatografía es usando silicato de sodio en solución al 10 %, ajustando a pH entre 7 y 8 con ácido clorhídrico, lavando y secando el gel hasta eliminación de sales y vacío. El secado en esprea proporciona resultados muy interesantes, desgraciadamente no fue posible seguir su desarrollo debido a la falta de dicho equipo. No obstante se puede concluir que el secado a vacío proporciona partículas irregulares que deben ser molidas y tamizadas para su empleo, y que el gel secado en esprea proporciona partículas de mayor uniformidad en el tamaño y la forma.

En cuanto al costo del gel que fue obtenido, este es aproximadamente ocho veces menor que el de las marcas comerciales.

En lo que respecta a la caracterización del gel, los parámetros que se consideran fundamentales son: área superficial, volumen de poro y contenido de agua, puesto

que el tamaño de partícula es determinado por el proceso en sí (tamizado), y la actividad depende del área superficial, del contenido de agua y del volumen de poro. Para el gel que se considera adecuado, estos parámetros tienen los siguientes intervalos:

Area superficial	200	-	500m <sup>2</sup> /g	
Contenido de agua	6	-	8%	a temperatura de activación.
Volumen de poro	0.9	-	1.1 mL/g	

los métodos para determinar los son:

Titulación

Gravimetría

Fisher y Mottlou

que requieren de poco material y equipo y proporcionan resultados satisfactorios.

De lo anterior se puede concluir que es factible obtener gel de sílice con las características adecuadas para cromatografía preparativa en los laboratorios de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL.

## APENDICE A

### OBTENCION DEL GEL DE SILICE

Durante el proceso se emplea silicato de sodio en solución al 10 % P. y ácido clorhídrico 1:10. El mezclado se efectúa dosificando la adición del ácido sobre la solución bajo agitación mecánica fuerte. Se continúa la adición hasta pH 7 - 8.

El gel obtenido se lava, filtrando a vacío hasta prueba negativa para los iones cloruro, silicato y férrico, utilizando nitrato de plata en solución para la prueba de silicato y cloruros, y tiosulfato de potasio para la prueba de ión férrico.

El gel lavado se seca a temperatura de 110°C en estufa de vacío a 25 unidades de presión reducida.

El producto obtenido se muele en licuadora y se criba entre malla 200 y 300.

APENDICE B  
DETERMINACION DE AREA SUPERFICIAL

Las discrepancias entre el área superficial para el gel de sílice por método de titulación y método BET obligaron a realizar una tercera determinación, usando además geles de sílice comercial y experimental (UNAM) como testigos. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

	Titulación	BET 1	BET 2
Sílice I	302	238.3	237.98
Sílice UNAM	550 (reportado)	234.57	215.96

La desviación estándar obtenida para el método de titulación fué de 0.165.

El fundamento para el método del BET es el siguiente:

1.- Teoría.

Una forma de la bien conocida ecuación de BET que describe la adsorción de un gas sobre una superficie sólida es:

$$\frac{P/\alpha}{V(1-P/P\alpha)} = \frac{1}{V_m C} + \left[ \frac{(C-1)}{(V_m C)} \right] \frac{P}{P\alpha} \quad (1)$$

donde  $V$  es el volumen (a temperatura y presión estándares) de gas adsorbido a la presión  $P$ ;  $P\alpha$  es la presión de saturación, la cual es la presión de vapor del gas licuado a la temperatura de adsorción;  $V_m$  es el volumen molar del gas (CNPT) requerido para formar la capa monomolecular adsorbida; y  $C$  es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área superficial  $S$  de la muestra, conociendo el volumen de gas de la monocapa adsorbida  $V_m$  (CNPT) se calcula con la siguiente ecuación:

$$S = V_m \frac{AN}{M} \quad (2)$$

donde  $A$  es el número de Avogadro,  $M$  es el volumen molar del gas, y  $N$  es el área de cada molécula de gas adsorbida. La constante  $C$  de la ecuación (1) es típicamente grande, de donde dicha ecuación se reduce a

$$\frac{P/P\alpha}{V(1- P/P\alpha)} = \frac{1}{V_m} \left[ \frac{1}{4} + \frac{P}{P_\alpha} \right] \quad (3)$$

Ahora, si  $\frac{P}{P\alpha} \gg \frac{1}{C}$ , la ecuación (3) se puede representar así

$$\frac{P/P_{\alpha}}{V\left(1-\frac{P}{P_{\alpha}}\right)} = \left(\frac{1}{V_m}\right) \left(\frac{P}{V_{\alpha}}\right) \quad (4)$$

que reorganizando resulta ser

$$V_m = V\left(1-\frac{P}{P_{\alpha}}\right) \quad (5)$$

Sustituyendo la ecuación (5) en la (2) obtenemos el área en función del volumen de gas adsorbido.

$$S = \frac{V AN}{M} \left(1-\frac{P}{P_{\alpha}}\right) \quad (6)$$

donde S es el área en metros cuadrados.

## 2.- Principio de Operación.

El equipo Flowsorb 2300 está diseñado para medir el área superficial a nivel molecular de materiales estables granulados y pulverizados. La determinación se realiza midiendo la cantidad de gas que se adsorbe como una capa monomolecular sobre la muestra. Dicha adsorción se realiza en o cerca del punto de ebullición del gas adsorbido. Bajo condiciones específicas, el área cubierta por cada molécula de gas se conoce dentro de límites relativamente estrechos. El área de la muestra es entonces calculable

directamente del número de moléculas adsorbidas, que se deriva de la cantidad de gas en las condiciones prescritas, y del área ocupada por cada una.

Para una mezcla de nitrógeno y helio al 30% en volumen de nitrógeno, las condiciones más favorables para la formación de una monocapa de nitrógeno adsorbido se establecen a la presión atmosférica y a la temperatura del nitrógeno líquido. Para otras mezclas de gases las condiciones serían diferentes.

En general, el resultado de área superficial obtenido por el método de multipunto usando nitrógeno como adsorbato es más confiable que uno de punto único, y el nitrógeno gas es preferible a otros gases.

### 3.- Construcción Básica.

Mecánicamente, los elementos esenciales del Flow Sorb 2300 son:

- a) Los componentes para encender y apagar el flujo de gas, regular y dirigir el flujo e indicar la velocidad de flujo;
- b) puntos de unión en los cuales el gas pasa a través de una trampa de enfriamiento para remover trazas de

- humedad que pudieran estar presentes en el gas, puntos en los cuales la muestra se expone al gas calentado para liberarla de gases y vapores extraños, y puntos en los cuales se desarrolla la prueba;
- c) Un septum por medio del cual se introduce una cantidad conocida de gas para calibración;
  - d) un filtro para prevenir que el polvo sea arrastrado a partes críticas;
  - e) celdas selladas de conductividad térmica operando a una temperatura fija de  $42 \pm 1^\circ \text{C}$  para la detección de la concentración del gas;
  - f) un arreglo de válvulas por medio del cual se puede controlar la entrada de gas a una de las celdas s; y
  - g) un recipiente Dewar.

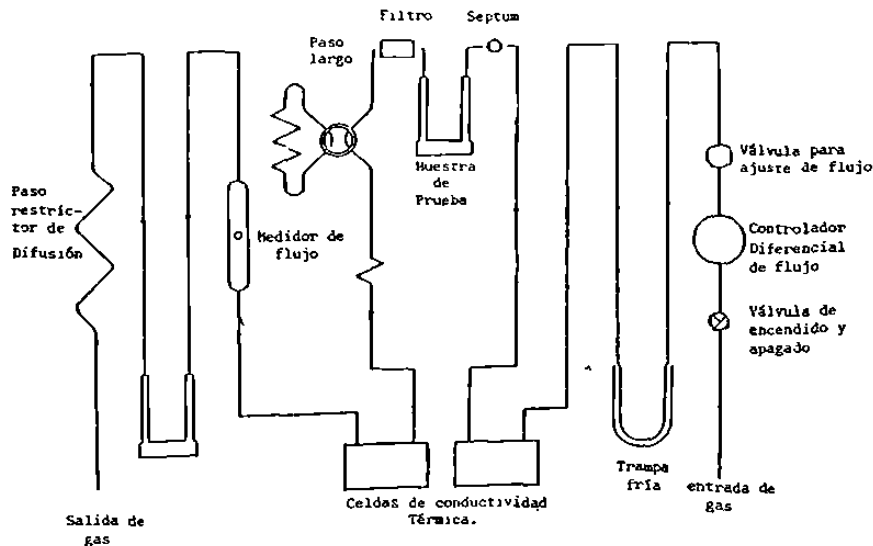


Figura No. 1 Diagrama Esquemático



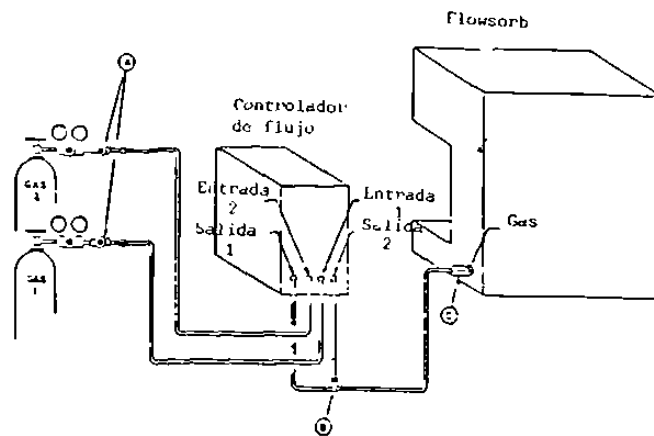


Figura No. 2 Conexión de Líneas de Gas

#### 4.- Portamuestras.

Es un tubo de vidrio en forma de V, que se conecta al sistema mediante dos uniones macho. La misma unidad se utiliza tanto para desgasificar la muestra como para hacer la determinación .

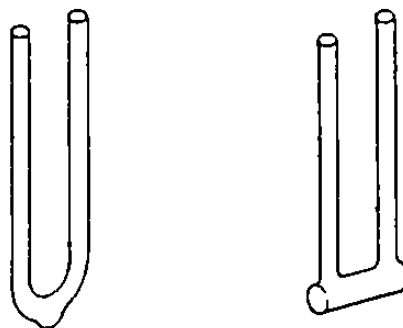


Figura No. 3 Tubos de Muestra

**5.- Manta de Calentamiento.**

Se utiliza para desgasificar la muestra. Se instala sobre el portamuestras.

**6.- Recipiente Dewar.**

Se requiere para contener el nitrógeno líquido.

**7.- Especificaciones.**



## ANALYSIS RESULTS

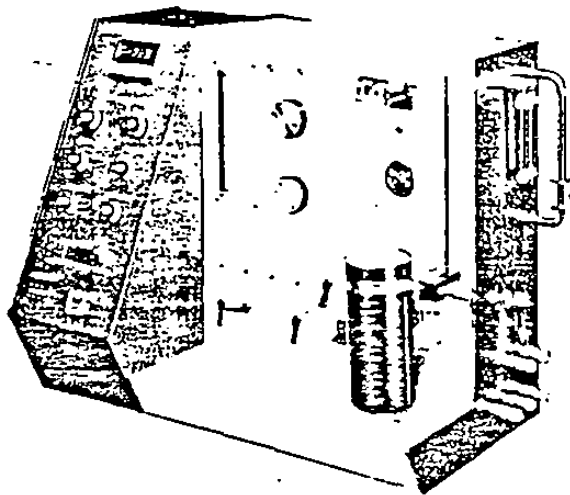
### B. E. T. SURFACE AREA REPORT

Sample *Silica S-I (atmo-1)* .....  
Weight .. . . . *0.0446 gr.* .....  
Outgassing conditions *300°C x 3 hrs.*.....

*see NITROGEN*

---

Total surface area	<i>10.6245</i>	m <sup>2</sup>
Specific surface area	<i>238.2167</i>	m <sup>2</sup> /g



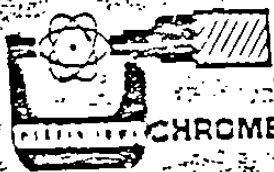
*SUPERVISOR*  
*[Signature]*  
*J. R. HERRING GARCIA*

## QUANTASORB SURFACE AREA ANALYZER

Date 2/26/91 Sample Silicon 5-1 (4hrs 1) Total Weight 11.5050 gms.  
 Operator Lucia Carmona Outgas Procedure 300°C-13hrs. -Tare 11.4604  
 Sample Weight (W) 0.0446 gms.

Point	Adsorbate Flow (F <sub>ad</sub> ) ml/min	Carrier (F <sub>c</sub> ) ml/min	$\frac{P_{ad} \cdot P_t}{P_{ad} + P_t + P_c}$	P/P <sub>0</sub>	P <sub>0</sub> /P	(P <sub>0</sub> /P) <sup>-1</sup>	Calibration Volume (V <sub>c</sub> ) cc	X <sub>c</sub> Grams	Signal Area (A)	Calibration Area (A) <sub>cal</sub>	$X = \frac{(A) \cdot X_c}{(A)_{cal}}$	$\frac{1}{X \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right)^{-1} \right]}$	
I				0.294	3.4	2.7	3.5	4.0 x 10 <sup>-3</sup>	1420	1336	4.3 x 10 <sup>-3</sup>	1.04 x 10 <sup>2</sup>	96.5360
I				0.194	5.1	4.1	3.0	3.4 x 10 <sup>-3</sup>	1310	1145	3.9 x 10 <sup>-3</sup>	1.6 x 10 <sup>2</sup>	61.2462
I				0.096	10.2	9.2	2.75	3.2 x 10 <sup>-3</sup>	1111	1045	3.4 x 10 <sup>-3</sup>	3.12 x 10 <sup>2</sup>	32.0429
V													
V													
I													
I													
I													

Total Surface Area (S<sub>t</sub>) \* =  $\frac{X_m (6.02 \times 10^{23}) A_{cs}}{M_a}$   
 \* For N<sub>2</sub> S<sub>t</sub> = X<sub>m</sub> (3.483 × 10<sup>3</sup>) m<sup>2</sup>  
 S<sub>t</sub> = 10.6245 m<sup>2</sup>  
 Specific Surface Area (S) =  $\frac{S_t}{W}$   
 S = 238.2167 m<sup>2</sup>/g  
 PLOT  $\frac{1}{X \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right)^{-1} \right]}$  vs P/P<sub>0</sub>  
 Slope, (S) = 3.29.0464  
 Intercept, (I) = 1.28066  
 X<sub>m</sub> =  $\frac{I}{S + I} = 0.003050$   
 Correlation = 0.998  
 Adsorbent Pressure, P<sub>a</sub> = 757 mmHg  
 Sample Pressure (above ambient), P<sub>s</sub> = ..... mmHg  
 Cell Pressure, P<sub>c</sub> = P<sub>a</sub> + P<sub>s</sub> = ..... mmHg  
 Cell Pressure (above ambient), P<sub>g</sub> = ..... mmHg  
 Saturated Vapor Pressure, P<sub>0</sub> = P<sub>g</sub> + P<sub>a</sub> = ..... mmHg  
 Cell Temperature, T = 20°C = 293.15 °K  
 Molecular Weight of Adsorbate, M<sub>a</sub> = ..... g  
 Adsorbate Cross Sectional Area, A<sub>cs</sub> = ..... m<sup>2</sup>  
 Adsorbent Weight, X<sub>c</sub> =  $\frac{P_a V_c}{6.235 \times 10^{23}}$  = 1.926855 x 10<sup>-8</sup>



CHROME CORPORATION

# ANALYSIS RESULTS

## B. E. T. SURFACE AREA REPORT

Sample *Silica (WAM) (Litho-3)* .....

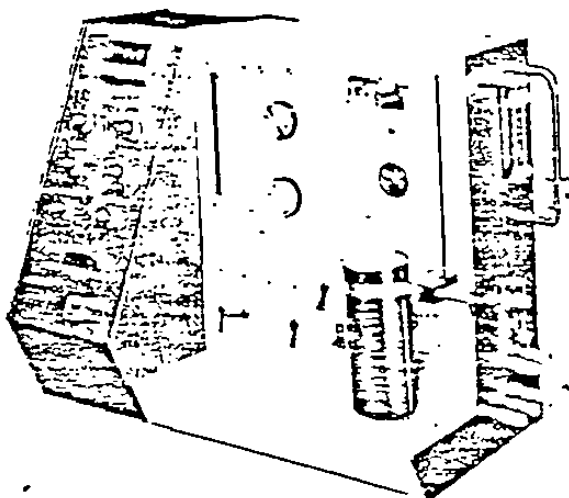
Weight ..... *0.0213 gm.* .....

Outgassing conditions *300°C X 3 hrs.* .....

---

Total surface area *4.9763* m<sup>2</sup>

Specific surface area *234.5696* m<sup>2</sup>/g



*Supervisor*  
*[Signature]*  
 J. G. I. Hernandez Garcia

### QUANTASORB SURFACE AREA ANALYZER

Date 3/24/71 Sample Silica Uday (4110-3) Total Weight 11.3912 gms.  
 Operator Luis Carrazo Output Procedure 300°C 12 hrs -Ture 1/4 04  
 Sample Weight (W) 0.0213 gms.

Adsorbate Flow (F <sub>ad</sub> ) ml/min	Carrier (F <sub>c</sub> ) ml/min	$\frac{F_{ad} \cdot P_t}{P_{ad} = F_{ad} + F_c}$	P/P <sub>0</sub>	P <sub>0</sub> /P	(P <sub>0</sub> /P) <sup>-1</sup>	Calibration Volume (V <sub>c</sub> ) cc	X <sub>c</sub> Grams	Signal Area (A)	Calibration Area (A) <sub>cal</sub>	X = (A) · X <sub>c</sub> / (A) <sub>cal</sub>	X [(P <sub>0</sub> /P) <sup>-1</sup> ]
			0.294	3.4	3.4	1.7	1.7 × 10 <sup>-3</sup>	1269	1235	2.63 × 10 <sup>-3</sup>	205.5769
			0.126	5.1	5.1	1.55	1.7 × 10 <sup>-3</sup>	1193	1152	1.86 × 10 <sup>-3</sup>	130.9624
			0.096	10.2	9.2	1.35	1.6 × 10 <sup>-3</sup>	1002	920	1.6 × 10 <sup>-3</sup>	68.5660

ambient pressure, P<sub>a</sub> = ..... 7.57 ..... mmHg  
 cell pressure (above ambient), P<sub>s</sub> = ..... mmHg  
 cell pressure, P<sub>t</sub> = P<sub>a</sub> + P<sub>s</sub> = ..... mmHg  
 cell pressure (above ambient), P<sub>g</sub> = ..... mmHg  
 saturated vapor pressure, P<sub>0</sub> = P<sub>g</sub> + P<sub>a</sub> = ..... mmHg  
 ambient temperature, T = 20°C = 273.15 K  
 molecular weight of adsorbate, M<sub>a</sub> = ..... g  
 adsorbate cross sectional area, A<sub>cs</sub> = ..... m<sup>2</sup>  
 adsorbate gas weight, X<sub>c</sub> =  $\frac{P_a M_a V_c}{6.235 \times 10^4 T} = 1.26855 \times 10^{-3}$

PLOT  $\frac{1}{X} \left[ \frac{P_0}{P} \right]^{-1}$  vs P/P<sub>0</sub> Total Surface Area (S<sub>t</sub>) =  $\frac{X_m (6.02 \times 10^{23}) A_{cs}}{M_a}$   
 Slope, (S) = 6.99 : 0.964  
 Intercept, (I) = 1.915  
 X<sub>m</sub> =  $\frac{1}{S + I} = 0.001434$   
 S<sub>t</sub> = 4.99963... m<sup>2</sup>  
 \* For N<sub>2</sub>, S<sub>t</sub> = X<sub>m</sub> (3.103 × 10<sup>3</sup>) m<sup>2</sup>  
 Specific Surface Area (S) =  $\frac{S_t}{W}$   
 S = 234.5699... m<sup>2</sup>/g

## APENDICE C

### DISEÑO EXPERIMENTAL

#### Diseño Factorial General y Diseño Factorial en dos niveles.

Para la realización del diseño general factorial, se selecciona un número fijo de niveles o versiones para cada número de variables (factores) y entonces se corren los experimentos con todas las posibles combinaciones. Si hay  $l_1$  niveles para la primer variable,  $l_2$  para la segunda y  $l_k$  para la  $k^{\text{ésima}}$ , el arreglo completo de  $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$  experimentos es llamado un diseño factorial  $l_1 \times l_2 \times \dots \times l_k$

Se discutirá aquí el diseño factorial en el que cada variable presenta solamente dos niveles.

Las razones que justifican el empleo de este diseño son:

- 1.- Se requiere de relativamente pocas corridas por factor estudiado, permitiendo éstas determinar una dirección promisoría para futura experimentación.
- 2.- Puede ser complementado para efectuar una exploración cabal aumentando el diseño en forma compuesta.

3.- Se puede usar para dos niveles en forma fraccional, esto permite evitar los factores que se consideren de menor importancia.

4.- Pueden simplificarse o hacerse más complejos de acuerdo al tipo de problema a estudiar.

5.- La interpretación de las observaciones producidas pueden ser hechas ampliamente con el uso del sentido común y la aritmética elemental.

En el método experimental para la obtención del gel de sílice se diseñaron dos sistemas que se describen enseguida.

Los experimentos realizados en el sistema 1 (para tres variables) corresponden al diseño factorial  $2^3$ , donde las variables son: concentración del silicato de sodio, pH, y unidades de presión reducida.

Todas las variables son cuantitativas y se consideraron dos niveles, el nivel bajo y el nivel alto. Como nivel denominado bajo se designó al de menor magnitud, siendo hecha la selección de estos niveles de acuerdo a la literatura consultada para cada variable.

Enseguida se muestra la matriz obtenida para este



diseño.

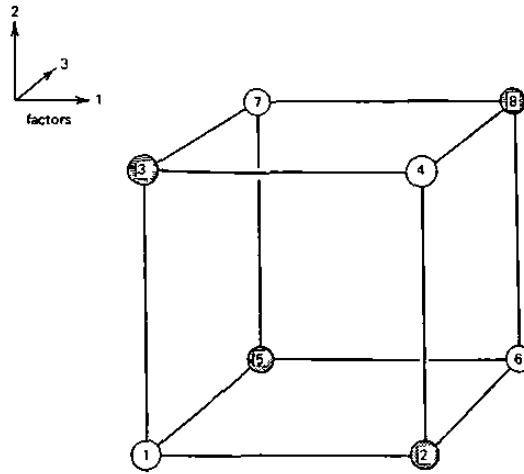
**Sistema 1.**

<b>Prueba</b>	<b>% de silicato</b>	<b>pH</b>	<b>Presión reducida</b>	<b>Area</b>
1	3	7.5	15	829
2	10	7.5	15	330
3	3	9.5	15	580
4	10	9.5	15	302
5	3	7.5	25	734
6	10	7.5	25	698
7	3	9.5	25	740
8	10	9.5	25	640

**Cálculo de los Efectos Principales.**

**Promedio individual de la medida de los efectos.**

Consideremos las primeras dos pruebas que se muestran en la matriz. Aparte del error experimental difieren solamente en pH, las otras variables, concentración del silicato de sodio y presión reducida son las mismas para esas pruebas. En conjunto hay 4 mediciones del efecto de pH para cada una de las cuatro combinaciones de las condiciones de las otras variables, lo que se muestra en el siguiente esquema.



De donde se pueden obtener las siguientes tablas.

Medida individual del efecto del cambio de pH		Condiciones de comparación	
Diferencia de Area	% Silicato	Presión red	
$y_3 - y_1 = -95$	3	15	
$y_4 - y_2 = 160$	10	15	
$y_7 - y_5 = 368$	3	25	
$y_8 - y_6 = 338$	10	25	

El promedio de esas 4 mediciones es llamado el efecto principal de pH. Eso mide el promedio del efecto de pH sobre todas las condiciones de las otras variables.

El diseño seleccionado, por ser de dos niveles, presenta simetría, lo que permite obtener un set similar de cuatro medidas para los efectos de % de concentración de silicato de sodio y presión reducida.

Diferencia entre dos promedios.

El efecto más importante de cada una de las variables viene a ser la diferencia entre dos promedios.

$$\text{Efecto principal} = y^+ - y^-$$

donde  $y^+$  es la respuesta promedio para el nivel superior de la variable y  $y^-$  la respuesta para el nivel inferior.

Así, para cada variable el resultado será:

pH	193
Concentración	-82
Presión reducida	-228

Interacción de Efectos.-

Interacción de dos factores.

En este caso, el promedio del efecto de pH es 193 es obvio sin embargo, que el efecto del pH es mucho mayor con la concentración de 3% que con la de 10 % esto significa que las variables no se comportan aditivamente y en consecuencia se tiene la mencionada interacción.

Una medida de esta interacción es proporcionada por la diferencia entre el promedio del efecto de pH con la concentración al 3 % y el promedio del efecto del pH con la concentración del 10 % de silicato de sodio. Por convención la mitad de la diferencia es llamada

Interacción pH x Concentración de silicato de sodio.

<b>pH x Concentración silicato de sodio</b>		
$y_1 + y_4 + y_5 + y_8$	$-$	$y_2 + y_3 + y_6 + y_7$
$\frac{\quad}{4}$		$\frac{\quad}{4} = 110.25$

Las interacciones para cada una de las otras variables son obtenidas de la misma forma.

Interacción pH x Presión reducida	12
Interacción Conc. silicato X Presión reducida	89

Interpretación de resultados.

El resultado del análisis factorial para el sistema 1 está resumido en el esquema siguiente:

Efecto de % de silicato de sodio	-85
Efecto del pH	192
Efecto del secado a presión reducida	-228
Interacción pH x % silicato de sodio	110
Interacción pH x Presión reducida	12
Interacción % silicato x Presión red.	89

El efecto principal de una variable podría ser interpretado individualmente solamente si no hay evidencia de que esa variable interactúe con otras variables, en esos casos las variables deben ser consideradas juntas.

Los resultados obtenidos muestran que la variable que tiene el efecto principal es el vacío, seguido del pH, y la interacción más importante es la del pH con el % de silicato de sodio.

Siguiendo el procedimiento descrito se determinaron los efectos e interacciones de las variables en el sistema 2, los datos obtenidos fueron:

Efecto de la concentración de ácido	-189
Efecto de la eliminación de sales	-117
Efecto del tipo de secado	-132
Interacción Conc.de ácido X Elim. de sales	-162
Interacción Conc.de ácido x Secado	-2
Interacción elim de sales x Secado	-2

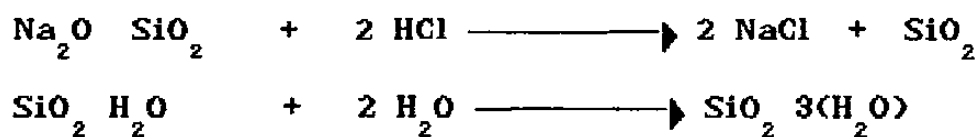
Un cálculo rápido de los efectos se puede realizar usando Algoritmos de Yates (6).

## APENDICE D

Comparación de costos de gel de sílice para cromatografía.

Los costos fueron estimados para un gel de sílice de área superficial mayor a  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , de densidad intermedia con tamaño de partícula entre  $44$  y  $74 \mu$ , la comparación contra geles comerciales se hizo calculando la conversión de dólares a pesos al tipo de cambio actual (\$ 3070.00).

Se consideró la estequiometría siguiente:



Gel de sílice obtenido	43,250.00 Kg
Sílica gel Divisil	316,363.50 Kg
Sílica gel Merck	325,113.00 Kg
Sílica gel Baxter	383,289.50 Kg

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- Alexander G. B. y Iler R. K. "Determination of Particle Sizes in Colloidal Silica" Vol. 57 página 932, (1953).
- 2.- Barth H.G. y Sun Shao-Tan" Particle Size Analysis" Anal. Chem. Vol. 57 No. 5 páginas 151-175, (1985).
- 3.- Bergna H. E. y Kirkland J. J. "Spray dried Silica for Chromatography" U.S. Pat. 4'131,542, (1978).
- 4.- Bergna H.E. y Kirkland J. J. "Process for Preparing Superficially Porous Supports for Chromatography and Catalysts" U.S. Pat. 4;477,492 (1984).
- 5.- Boudreau S.P. y Cooper W.T. "Analysis of thermally and Chemically Modified Silica Gels by Heterogeneous Gas-Solid Chromatography and Infrared Spectroscopy" Anal. Chem. Vol. 61 páginas 41-47, (1989).
- 6.- Box G. E. P., Hunter J. S. "Statistics for Experimenters" Cap 10. John Wiley & Sons, 1978.
- 7.- Cadogan D.F. y Sawyer D.T. "Gas-Solid Chromatography Using Various Thermally Activated and Chemically Modified Silicas" Anal. Chem. Vol. 42 No. 2, (1970).

- 8.- Cox G.B. "Practical Aspects of Bonded Phase Chromatography" J. Chromatogr. Sci. Vol. 15 página 385, (1977).
- 9.- Cheng W. "Differential Density Method for Determination of Carbon load on Chromatographic Packings" Anal. Chem. Vol. 5 No. 12, (1985).
- 10.- Cheng W. "Static Exclusion Method for Determination of Specific Pore Volumen" Anal. Chem. Vol. 56 No. 11 páginas 1781-1785, (1984).
- 11.- Danielson N. D. y Kirkland J. J. "Synthesis and Characterization of 2  $\mu$  Wide-Pore Silica Microspheres as Column Packings for the Reversed-Phase Liquid Chromatography of Peptides and Proteins" Anal. Chem. Vol. 59 páginas 2501-2506, (1987).
- 12.- Den T. S. y Kettrup A.A. "Synthesis of Phenylalkyl Bonded Stationary Phases and their Application in the HPLC of Aromatic Hidrocarbons" Chromatographia Vol. 19 páginas 231-235, (1985).
- 13.- Farey M.G. y Tucker B.G. "Determination of Surface Areas by An Improved Continuous Flow Method" Anal. Chem. Vol. 43 No. 10 páginas 1307-1310, (1971).



- 14.- Giddings J. C., Myers M. N. y Caldwell K. D. "Steric Field-Flow Fractionation as a Tool for the Size Characterization of Chromatographic Supports" J. Chromatogr. Vol. 185 páginas 261-171, (1979).
- 15.- Goldis H. F., López G. y Gómez Daza O. "Producción de sílica gel de gran superficie activa" Sociedad Química de México, México Vol. 24 No. 1 página 45-48, (1982).
- 16.- Golka H. y Trezebiatowska B. J. "Determination of the Specific Surface of Adsorbents by the Dynamic Adsorption Method" Anal. Chem. Vol. 48 No. 12 página 1754-1759, (1976).
- 17.- Grushka E. y Kikta E.J. Jr. "Chemically Bonded Stationary Phases in Chromatography" Anal. Chem. Vol. 49 No. 12, (1977).
- 18.- Harkins W. y Jura G. "Surfaces of Solids. XIII.- A vapor Adsorption method for the Determination of the Area of a Solid Without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules. J. Am. Chem. Soc. Vol. 66 páginas 1366-1373, (1944).
- 19.- Iler R. K. "The Chemistry of Silica" Wiley & Sons,

Interscience New York varias páginas, (1979).

- 20.- Iler R. K. y Dalton R. L. "Degree of Hidration of Particles of Colloidal Silica in Aqueous - Solution" J. Phys. Chem. Vol. 60 página 455, (1956).
- 21.- Innes W. B. "Total Porosity and Particle Density of Fluid Catalysts by Liquid Titration" Anal. Chem. Vol. 28 NO. 3, (1956).
- 22.- Kennedy G.J. y Knox J.H. "The Performance of Packings in High Performance Liquid Chromatography (HPLC) . I.- Porous and Surface Layered Supports" J. Chromatogr. Vol. 10 página 549, (1972).
- 23.- Kirkland J. J. "Silicon Compounds (Synthetic Inorganic Silicates)" Encyclopedia of Chemical Technology Kirth Othmer Vol 20 páginas 855-880 3a. Ed., (1981).
- 24.- Kirkland J. J. "Porous Silica Microsphere Column Packings for High-Speed Liquid-Solid Chromatography" J. Chromatogr. Vol. 18 páginas 149-167, (1973).
- 25.- Kirkland J. J. "High Performance Liquid Chromatography with Porous Silica Microspheres" J. Chromatogr. Vol. 10 página 597, (1972).

- 26.- Köhler J., Chase D. B., Farlee R. D., Vega A. J. y Kirkland J.J. "Comprehensive Characterization of some Silica-based Stationary Phases for High Performance Liquid Chromatography J.Chromatogr. Vol. 352 páginas 275-305, (1986).
- 27.- Kohler J. y Kirkland J. J. "Improved Silica-based Column packings for High Performance Liquid Chromatography". J. Chromatogr. Vol. 385 páginas, 125-150 (1987).
- 28.- Lagowski J. J. "Química Inorgánica Moderna". Ed. Reverté, S.A. páginas 354-361, (1986).
- 29.- López T., Zamudio T., Méndez J. "Estudio de la saturación de la red de sílice con hierro por el método sol-gel". II Simposio de Química del Silicio. Abril de 1991 Universidad de Guanajuato. Guanajuato México.
- 30.- Majors R.E. "High Performance Liquid Chromatographic on Small Particle Silica Gel" Anal. Chem. Vol. 44 No. 11 página 1722, (1972).
- 31.- Majors R.E. "Recent Advances High Performance Liquid Chromatography Packings and Columns" J. Chromatogr.

- Sci. Vol. 15 página 334, (1977).
- 32.- Maron S.H., Prutton C.F. "Fundamentos de Fisicoquímica" Editorial Limusa, 1a. Ed. en español, (1964).
- 33.- Marshall D. B. y Stuter K. A. "Synthesis of L.C. Reversed Phases of High Efficiency by Initial Partial Deactivation of the Silica Surface" J. Chromatogr. Sci. Vol. 22 página 217, (1984).
- 34.- Miller M. L. y Linton R. W. "X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) of Thermally Treated SiO<sub>2</sub> Surfaces" Anal. Chem. Vol. 57 páginas 2314-2319, (1985).
- 35.- Nelsen F. M. y Eggertsen F.T. "Determination of Surface Area Adsorption Measurements by A Continuous Flow Method" Anal. Chem. Vol. 30 No. 8 página 1387, (1958).
- 36.- Nikolov R., Werner W. y Halász I. "Pore Size Distribution in situ. Coated Silica Gels Determined by Exclusion Chromatography". J. Chromatogr. Sci. Vol. 18 página 207, (1980).
- 37.- Pacheco M., España J. L., Báez O. J. "Silicato de sodio" Simposio de Química del Silicio. Universidad de Guanajuato. Guanajuato, México. Abril de 1991.

- 38.- Rehak V. y Smolkova E. "Comparacion of Linear and Branched Non-polar Chemically Bonded Stationary Phases in High Performance Liquid Chromatography" J. Chromatogr. Vol. 191 páginas 71-79, (1980).
- 39.- Sarra A., Pascual J. y Gassiol M. "Determination of Some Physico-chemical Magnitudes in Tridimensional Chromatography of Chemically Bonded Phases" J. Chromatogr. Sci. páginas 659-663, (1976).
- 40.- Scott R. P. W. y Traiman S. "Solute-solvent Interaction on the Surface of Silica Gel. III.- Multilayer Adsorption of Water on the Surface of Silica Gel. J. Chromatogr. Vol. 196 páginas 193-205, (1980).
- 41.- Scott W. J. "The Silica Gel Surface and its Interactions with Solvent and Solute in Liquid Chromatography" J. Chromatogr. Sci. Vol. 18 páginas 297-306, (1980).
- 42.- Shapiro I. y Kolthoff I. M. "Studies on Aging of Precipitates and Coprecipitation. XIII.- Thermal Aging of Precipitates Silica (Silica Gel)" J. Am. Chem. Soc. Vol. 72 páginas 776-782, (1950).
- 43.- Shapiro I. y Weiss H. G. "Bound Water in Silica Gel" J.

- Phys. Chem. Vol. 57 páginas 219-221, (1952).
- 44.- Shigenori K. "Pore Size Distribution Analysis of Gel Sustances by Exclusion Chromatography" J. Chromatogr. Vol. 206 páginas 449-461, (1981).
- 45.- Steen H. H., Helboe P., Thomsen M. and Land "High Performance Liquid Chromatography on Dynamically Modified Silica. II\* Modification of Various Silica Packings with Cetyltrimethylammoniumbromide" J. Chromatogr. Vol. 210 páginas 453-460, (1981).
- 46.- Vannordstrand R.A. Curse in Heterogeneous Catalysis. Departamento de Química. Instituto Mexicano del Petróleo, 1969.
- 47.- Verzele M, Lammers J. y Van Roelen Bosh "Simplified High Performance Liquid Chromatography Phase Characterization Particle Size, Surface Area, Mean Pore Diameter, Amount of Bonded Phase and Activity" J. Chromatogr. Vol. 186 páginas 435-441, (1979).
- 48.- Werner W. y Halász I. "Pore Structure of Chemically Modified Silica Gel Determined by Exclusion Chromatography" J. Chromatogr. Sci. Vol. 18 páginas 277-283, (1980).

- 49.- Wickramanayare P.P. y Walter A. "Empirical Correlation of Layer Thickness and Size in Chemically Bonded Phases" J. Chromatogr. Vol. 195 páginas 25-34, (1980).
- 50.- Willey J. D. "Silica (Amorphous)" Encyclopedia of Chemical Thechnology Kirth Othmer Vol. 20 páginas 773-781, 3a. Ed. (1981).



