

Marco Antonio Utrera Martines, Marian Rosaly Davolos e Miguel Jafelicci Júnior
 Instituto de Química - UNESP - CP 355 - 14801-970 - Araraquara - SP

Recebido em 24/10/95; aceito em 23/5/96

DIFFERENT PARTICLE SIZE SILICAS FROM WATER GLASS. Non-crystalline silica was obtained with different particle sizes. Samples were prepared from soluble sodium silicate (water glass) and sulfuric acid solutions. Dialysis was performed for sodium sulfate elimination. Products were dried in a microwave oven, milled and characterized by X-ray powder diffraction, infrared spectrum and sedimentation analysis. Products milled for more than 120 minutes showed uniform particle size distribution with average silica particle size of 4.5 μm .

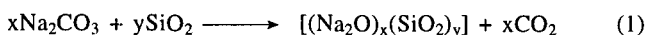
Keywords: silica; soluble sodium silicate; particle size.

I. INTRODUÇÃO

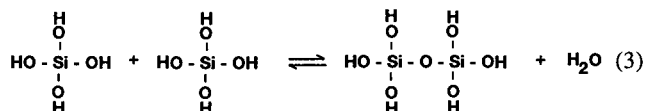
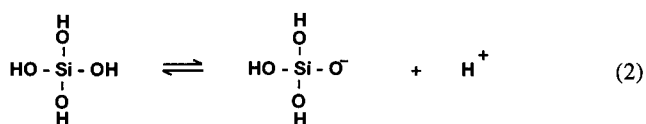
Óxido de silício, comercialmente denominado sílica, é um dos componentes mais abundantes na crosta terrestre e é largamente utilizado como matéria-prima na indústria de vidros, cerâmicas, polímeros e tintas, e como produto com diversas aplicações.

Em aplicações específicas, várias denominações são utilizadas para distinguir tipos de sílica provenientes de obtenções diferentes¹. Sílica é comercializada como material vitrificado isolante² e como detector de radiação Cerenkov³. É utilizada como suporte de catalisador⁴⁻⁷, adsorvente e fase estacionária^{5,6} para cromatografia gasosa ou líquida, agente reforçador em borracha e em elastômero, adsorvente e material isolante⁷. Também é um importante agente para aprimorar o acabamento de superfícies recobertas com tintas, lacas e outras camadas orgânicas ("flattening"). Para aplicações de sílica como: agente texturizante, material de enchimento, abrasivos, material de polimento e isolante, via de regra, necessita-se de agregados pequenos para se obter suspensão estável.

Um dos principais produtos utilizados para obtenção de sílica é o silicato de sódio solúvel, conhecido comercialmente como "vidro-líquido". Este^{1,8} pode ser produzido pela dissolução de silicato de sódio em água, sob pressão. O silicato de sódio pode ser obtido por fusão alcalina, onde carbonato de sódio (barrilha) e areia reagem em fornos à temperatura de 1500°C, conforme a reação (1).



As estruturas e as estabilidades das espécies presentes no silicato de sódio solúvel são complexas. A distribuição das espécies é governada por dois equilíbrios interdependentes: ácido-base, equação (2) e polimerização-despolimerização, equação (3).



Abaixo de pH=9 a solubilidade de todas as espécies da policondensação do ácido silícico é baixa, ocorrendo precipitação

de sílica não cristalina ou gel. Acima de pH=9 a dissociação torna-se significativa e a solubilidade das espécies monoméricas aumenta. Nestas condições tem-se uma mistura complexa das espécies em equilíbrio dinâmico^{1,8}.

Sílica pode ser obtida através da precipitação a partir de soluções de silicato de metal alcalino solúvel com solução aquosa de ácidos minerais⁸⁻¹². Muitos parâmetros, tais como: velocidade e ordem de adição dos reagentes, temperatura, velocidade de agitação e natureza dos reagentes influem nas características finais da sílica¹³.

Sílica de alta pureza pode ser obtida a partir de tetracloreto de silício e, mais recentemente, pela técnica sol-gel a partir de alcóxido de silício^{14,15}. Porém, o custo de alcóxido de silício no mercado nacional comparado ao do vidro-líquido indica que esse último precursor, dependendo da aplicação, é economicamente mais viável, mesmo que seja necessária a purificação do precipitado. Na tabela 1 estão relacionados alguns precursores de silício, pureza e custo aproximado.

Para cada aplicação há necessidade de um tipo específico de sílica com faixa de granulação determinada. Assim, o controle da granulação e a técnica de obtenção de sílica são igualmente importantes.

II. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo preparar sílica a partir de silicato de sódio solúvel e ácido sulfúrico, investigando-se a granulometria em função do tempo de moagem.

III. PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

Neste trabalho utilizou-se solução comercial de silicato de sódio solúvel (vidro-líquido da ICI do Brasil, tipo semi-alcalino H300 NDL e razão molar SiO₂:Na₂O igual a 3,30); ácido sulfúrico concentrado (Merck p.a.); etileno glicol (Merck p.a.) e hexametáfosfato de sódio (Nuclear p.a.).

Métodos

Obtenção

Sílica foi obtida adicionando-se solução de ácido sulfúrico na solução de silicato de sódio solúvel, previamente diluída com água desionizada. A adição de solução ácida foi feita com o sistema sob agitação moderada (agitador mecânico - Fanem,

Tabela 1. Custo de reagentes, precursores utilizados na preparação de sílica.

Reagente	Pureza	Custo aproximado/R\$.kg ⁻¹	Embalagem disponível/(kg)
tetrametil-ortossilicato (Aldrich)	99 %	1.526	0,09
tetrametil-ortossilicato (Aldrich)	98 %	155	0,47
tetraetil-ortossilicato (Aldrich)	99,999 %	1.760	0,1
tetraetil-ortossilicato (Aldrich)	98 %	1.064	0,1
silicato de sódio solúvel H300 NDL	comercial	0,87	280

* preço obtido em 01/09/1995

Contrac MOD 1000), à temperatura de 80°C (controlada por banho termostático - Veb MLW Prüfgerate-Werk Medingen Sitz Freital U6) e refluxo, mantendo-se estas condições por 1 hora. Para eliminação do sulfato de sódio o produto obtido foi dialisado contra água desionizada (saco de diálise Inlab, dimensões de 25x16 mm). O produto foi seco em forno de microondas (White Westinghouse EM 900) adaptado no laboratório¹⁶. A amostra foi cominuída em moinho de bolas (Veb Leuchtenbau 4600) nos tempos de 30, 60, 120 e 240 min.

Caracterização

As amostras obtidas foram caracterizadas por difratometria de raios X (HGZ 4B), utilizando radiação Cu K α , gerada a 20 mA e 36 kV filtro de Ni; por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (Nicolet, FT-IR Impact 400), na região de 4000-400 cm⁻¹, em pastilhas de KBr na razão de 1:93 (m/m). A caracterização de tamanho de partícula foi realizada por sedimentometria detectada por raios X, radiação primária da linha L α do W e energia de 10000 eV (Micromeritics Sedigraph 5000 ET). A amostra foi suspensa, em banho de ultra-som (Thornton, modelo T14), em solução de etileno glicol em água desionizada a 70% (m/m) contendo ca. 0,03 % de hexametáfosfato de sódio.

Granulometria

Análise de tamanho de partículas¹⁷ por sedimentação depende da velocidade de equilíbrio de sedimentação da partícula num meio viscoso e sob a ação da força gravitacional. A lei de Stokes relaciona o tamanho ou o volume de partícula com a velocidade de sedimentação. Para partículas esféricas, a lei de Stokes é expressa por:

$$D = kv^{1/2} \quad (4)$$

onde:

$$K = [18\eta / (\rho - \rho_0)g]^{1/2} \quad (5)$$

e D é o diâmetro da partícula, v é a velocidade de sedimentação no equilíbrio, e ρ é a densidade. O meio fluido é caracterizado pela viscosidade η , densidade ρ_0 e aceleração da gravidade g.

Formas irregulares não podem ser descritas por uma dimensão linear simples. A lei de Stokes é praticamente utilizada para especificar o tamanho de partículas não esféricas, porque se admite que estas tenham a mesma velocidade de sedimentação que partículas esféricas de mesma dimensão. Para partículas não esféricas usa-se o termo "diâmetro de Stokes", ou "diâmetro esférico equivalente" (ESD).

A curva de porcentagem (%) de massa de partículas acumulada em função do diâmetro esférico equivalente, obtida diretamente do sedígrafo, é denominada curva de distribuição de tamanho de partícula e está representada na figura 1. Dessas curvas foram feitos histogramas de tamanho de partícula em função da frequência, figuras 3-6. Como a distribuição de tamanho de partícula não segue uma distribuição normal, foram

calculados o tamanho médio de partícula (\bar{x}) pela equação 6, e o desvio-padrão (σ), através da equação 7.

$$\bar{x} = \frac{\sum Fx}{n} \quad (6)$$

$$\sigma = \left[\frac{(\sum Fx^2 - n\bar{x}^2)}{(n-1)} \right]^{1/2} \quad (7)$$

onde: $\sum x$ = somatório do tamanho de partícula;

$\sum x^2$ = somatório dos quadrados do tamanho de partícula;

n = número de famílias;

F = frequência.

Mediana e moda também são parâmetros utilizados para caracterização de tamanho de partícula e foram obtidos a partir dos histogramas (Tabela 2). Mediana é a família de tamanho de partícula onde a soma das frequências é igual a 50% do valor total (50% da massa acumulada) e pode ser obtida diretamente das curvas da figura 1. Moda é a família ou conjunto de famílias mais populosas (maior frequência).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma de raios X da amostra de sílica cominuída por 30 min não apresenta picos de difração porque o aquecimento durante a secagem em forno de microondas não levou à formação de fases cristalinas e o tratamento por diálise eliminou o produto sulfato de sódio cristalino.

O espectro vibracional de absorção no infravermelho da amostra de sílica cominuída por 30 min está na figura 2 e é típico de sílica não cristalina. A banda larga e intensa na região de 1250-1000 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento assimétrico Si-O e Si-O-(Si). Os picos em 964 cm⁻¹ e 802 cm⁻¹ são atribuídos ao estiramento assimétrico de SiO⁻ e estiramento simétrico SiO, respectivamente, enquanto o pico a 469 cm⁻¹ se refere à deformação OSiO¹⁸. Não foi observada a banda típica de cristobalita¹⁹ em torno de 625 cm⁻¹. O espectro apresenta banda de estiramento e deformação típicos de água nas regiões de 3600-3000 cm⁻¹ e de 1637 cm⁻¹, respectivamente. Essa região de maior energia inclui também o estiramento OH do grupo silanol. A deformação de água em hidratos²⁰ é esperada na faixa de 1660-1590 cm⁻¹, no entanto, para sílica²¹ já foi atribuída a banda em 1670 cm⁻¹ a deformação de H₃O⁺. Portanto, essa banda é devida à presença de água ou H₃O⁺ adsorvidos na superfície da sílica^{20,21}. O espectro no infravermelho não apresenta bandas que possam ser atribuídas aos modos vibracionais do íon sulfato.

Através de peneiramento da amostra de sílica obtida antes da cominuição, em peneira 150 mesh (Granutest), constatou-se que apenas 18,5% da massa possui tamanho de partícula menor que 105 μ m. A cominuição da sílica em diferentes tempos leva a diferentes granulacões, cujas curvas de sedimentação para cada tempo de cominuição estão representadas na figura 1. Relacionando-se os valores de média, desvio-padrão, mediana e moda da tabela 2 com os histogramas das figuras 3-6, observa-se que as medianas e as modas são os parâmetros mais representativos da distribuição de tamanho de partícula.

Tabela 2. Parâmetros de tamanho de partícula de sílica obtidos em função do tempo de cominuição.

tempo de moagem/min.	tamanho de partícula/ μm			
	média	desvio-padrão	mediana	moda
30	20,0	22,7	10,0	5-10
60	10,5	11,3	6,8	1-5
120	4,5	4,8	2,9	0-2
240	4,3	4,5	2,8	0-2

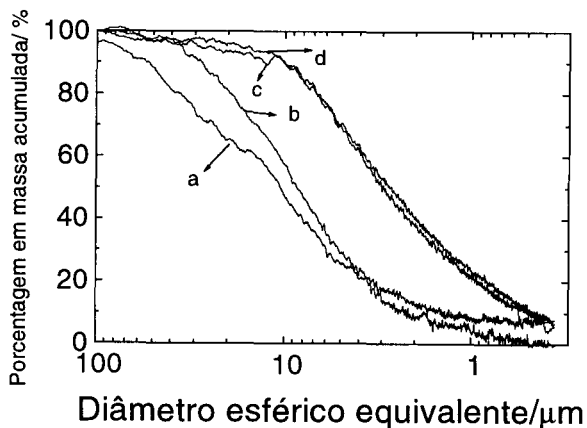


Figura 1. Curvas de distribuição de tamanho de partícula de sílica cominuída por: a) 30 min; b) 60 min; c) 120 min e d) 240 min.

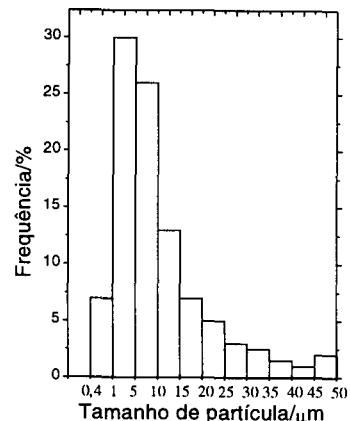


Figura 4. Histograma de distribuição de tamanho de partícula de sílica cominuída por 60 min.

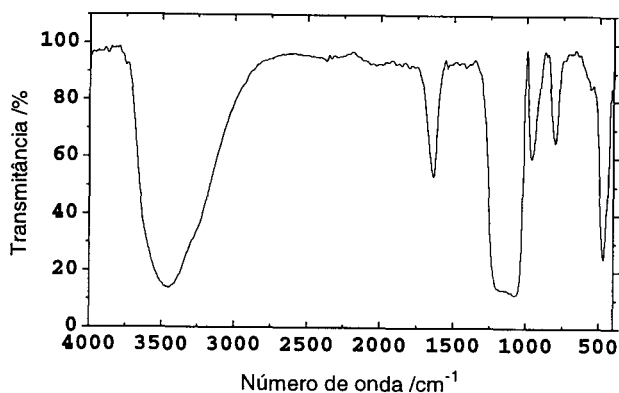


Figura 2. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho de sílica cominuída por 30 min.

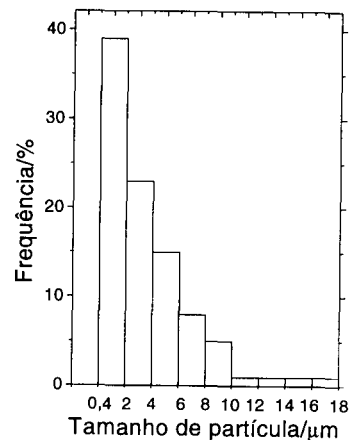


Figura 5. Histograma de distribuição de tamanho de partícula de sílica cominuída por 120 min.

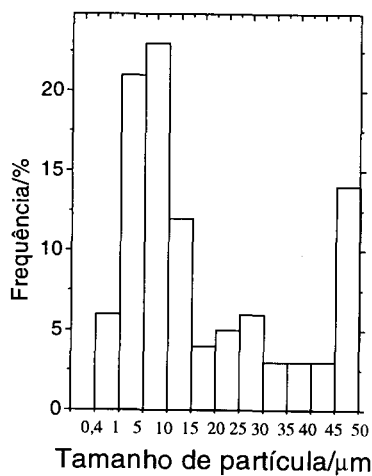


Figura 3. Histograma de distribuição de tamanho de partícula de sílica cominuída por 30 min.

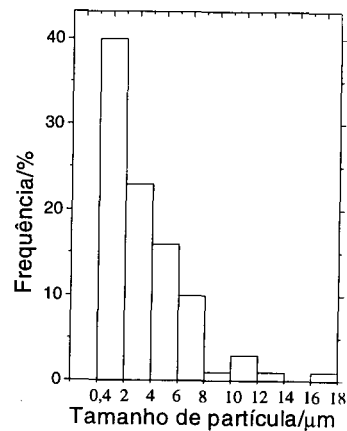


Figura 6. Histograma de distribuição de tamanho de partícula de sílica cominuída por 240 min.

Comparando-se as curvas de distribuição para sílica cominuída por 30 min, figura 3, com a de 60 min, figura 4, observa-se nesta última distribuição uma maior uniformidade de tamanho de partícula, aproximando-se de uma distribuição normal. Neste caso, foram produzidas partículas menores do que as formadas por cominuição de 30 min, como pode ser verificado pela tabela 2, e a alteração de tamanho de partícula é mais significativa para partículas maiores, conforme figuras 3-6.

Sílica cominuída por 120 min, figura 5, e 240 min, figura 6, possui tamanho de partícula menor do que sílica cominuída em tempos menores e distribuição de tamanho mais uniforme. Aumentando-se o tempo de cominuição da sílica de 120 min para 240 min não há alteração significativa na curva de distribuição de tamanho de partícula e nos valores de média, desvio-padrão, mediana e moda. Assim o tempo ideal para a obtenção de partículas mais uniformes por esse método é de 120 min.

V. CONCLUSÃO

Sílica em pó pode ser obtida com baixo custo a partir de silicato de sódio solúvel e ácido sulfúrico. A purificação através da diálise retira o sulfato de sódio, até pelo menos abaixo do limite detectável por difratometria de raios X. A partir de 120 min de cominuição a variação dos parâmetros de distribuição de tamanho de partícula torna-se pequena e a sílica resultante é mais uniforme. O tempo ótimo de cominuição observado foi de 120 min., gerando partículas com tamanho médio de 4,5 μm .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro, à ICI do Brasil Ltda (atual Gessy Lever-Crosfield division/Brasil) pela doação de silicato de sódio solúvel e ao Prof. Dr. Sérgio R.A. Leite pela leitura crítica. M.A.U.M. agradece à CAPES pela bolsa.

REFERÊNCIAS

1. Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*; John Wiley & Sons: New York, 1979; p 462-4.

2. Schaefer, D. W.; *Science* **1989**, *243*, 1023.
3. Fricke, J.; *Sci. Am.*, **1988**, *258*, 92.
4. Frolov, Yu. G.; Shabanova, N. A.; Khorkin, A. A.; Reshetnikova, L. V.; Sudina, R. K.; Rastegin, Yu. I.; Ruzmin, M. P.; *Khim. Prom-st* **1985**, *3*, 160. Apud *Chemical Abstracts* **1985**, *102*, ref. 222794a.
5. Nasuto, R.; *Pol. Pat. N° 139432*, **1988**. Apud *Chemical Abstracts* **1990**, *113*, ref. P155331j.
6. Ito, M.; Okamura, K.; Yamada, G.; *Jpn. Pat. N° 0133012*, **1989**. Apud *Chemical Abstracts* **1989**, *110*, ref. P215716p.
7. Kumins, A. C.; Greening, G. R.; *US. Pat. N° 2588853*, **1952**.
8. Glasser, L. S. D.; *Chem. Britain* **1982**, *18*, 33.
9. Seki, A.; Narita, Y.; Nagata, T.; *Jpn. Pat. N° 63291808*, **1988**. Apud *Chemical Abstracts* **1989**, *110*, ref. P117692h.
10. Seki, A.; Narita, Y.; Nagata, S.; *Ger. Pat. N° 3830777*, **1990**. Apud *Chemical Abstracts* **1990**, *112*, ref. P182381m.
11. Shioda, E.; Yamamoto, K.; Sasaki, M.; *Jpn. Pat. N° 6252120*, **1987**. Apud *Chemical Abstracts* **1987**, *107*, ref. P137022f.
12. Watabe, Y.; Ando, M.; Kagaminiya, T.; *Jpn. Pat. N° 6207622*, **1987**. Apud *Chemical Abstracts* **1988**, *108*, ref. P115113e.
13. Packter, A.; *Cryst. Res. Technol.* **1986**, *21*, 575. Apud *Chemical Abstracts* **1986**, *105*, ref. 49856j.
14. Hench, L. L.; Vasconcelos, W.; *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1990**, *20*, 269.
15. Melliar-Smith, C. M.; *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 574.
16. Pecoraro, E.; Davolos, M. R.; Jafellici Jr, M.; aceite para publicação em *Química Nova*.
17. Allen, T.; *Particle Science Measurement*; 3rd ed., Chapman & Hall; London, 1981.
18. Etchepare, J.; *Spectrochimica Acta* **1970**, *26A*, 2147.
19. Ocaña, M.; Fornes, V.; Garcia-Ramos, J. V.; Serna, C. J.; *Phys. Chem. Minerals* **1987**, *14*, 527.
20. Lutz, H. D.; *Structure and Bonding* **1988**, *69*, 97.
21. Lazarev, A. N., *Infrared Spectra and Structure of Silicates*, Consultants Bureau: New York, 1972, p. 174.