Influencia de la molienda en la energía superficial de fritas para esmaltes

A. TAMAYO, F. RUBIO, J. L. OTEO, J. RUBIO

Instituto de Cerámica y Vidrio. CSIC. c/Kelsen, nº 5. Campus Cantoblanco. 28049 Madrid.

Se ha estudiado el proceso de molienda en dos fritas de la industria cerámica. Las dos fritas, de composiciones similares pero en una se ha sustituido parte de la sílice por 5% de óxido de boro, fueron molidas por vía seca o húmeda y se caracterizaron mediante FT-IR, valoración Karl-Fischer e IGC-ID. Mediante valoración se han determinado los contenidos en moléculas de agua e hidroxilos. El mayor contenido en hidroxilos lo posee la frita sin boro seguida de la de boro ambas molidas en húmedo, poseyendo 28 y 26 grupos OH por cada 100 Å², respectivamente. Estos resultados coinciden con IGC-ID, sin embargo es la frita sin boro molida en seco la de mayor energía superficial (44 mJ.m⁻²) y constante ácida (0.13 kJ.mol⁻¹). Aunque las dos fritas tienen centros ácidos y básicos, la que no contiene boro presenta mayor basicidad que la de boro. La molienda influye de forma diferente en las dos fritas aumentando la basicidad en la que no tiene boro y disminuyendo en la que lo contiene. Esto se debe a la localización de los grupos hidroxilo en la superficie de la frita, poseyendo mayor interacción con los grupos hidroxilo la frita sin boro molida en húmedo.

Palabras clave: Fritas, molienda, húmedo, seco, cromatografía, hidroxilos.

Influence of milling process in the surface energy of glass tile frits

In this work has been studied the influence of the milling process of two ceramic frits used in the ceramic tile industry. Both glass frits were of similar chemical composition changing SiO₂ by 5% of B₂O₃ and both of them were water or dry milled. Glass frit surfaces were characterized by FT-IR, Karl-Fischer (K-F) titration and Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution (IGC-ID). By K-F titration it was observed that water milled frits presented 28 and 26 OH groups for 100 Å² if they do not contain or contain boron, respectively. These surface changes are also observed by IGC-ID. Thus, the glass frit without boron and dry milled presented the highest dispersive surface energy (44 mJ.m⁻²) and the less acidic constant (0.13 kJ.mol⁻¹). Both glass frits are amphoteric with acidic and base surface active sites, and that frit without boron presents the higher basicity. Milling process influences in the acid-base surface characteristics of both frits by increasing the basicity for the one without boron and increasing for the other one. This has been assigned to the different location of hydroxyl groups where the higher interaction is the one that does not contain boron and dry milled as K-F results.

Keywords: Frits, milling, wet, dry, chromatography, hydroxyls.

1. INTRODUCCIÓN

En el proceso de preparación de fritas para esmaltes de pavimentos y revestimientos cerámicos, la obtención de las partículas de frita consiste en dejar caer desde el horno de fusión un chorro del vidrio fundido bien sobre un baño de agua o bien sobre unos rodillos refractarios enfriados en su interior y, en ambos casos, recoger el producto resultante, es decir, la frita (1,2) En el primer caso, al proceso se denomina fritado en húmedo y debido al choque térmico producido al entrar en contacto el fundido con el agua se produce la rotura del vidrio en pequeños fragmentos de forma irregular. Estos fragmentos se suelen extraer del agua mediante cubetas que permiten el filtrado del agua y ser transportadas hasta un secadero para eliminar la humedad. Por otro lado, el fritado entre rodillos se le denomina fritado en seco o en aire y los fragmentos que se obtienen se consiguen haciendo pasar el vidrio sobre los citados rodillos lo que da lugar a la formación de una lámina de vidrio de pequeñas dimensiones que por ser muy frágil

se rompe con bastante facilidad en pequeñas partículas. Así pues, las partículas obtenidas, aunque tienen composiciones químicas similares, sin embargo poseen características algo diferentes ya que en el fritado en húmedo o en seco tiene lugar importantes interacciones con el medio (agua o aire) en el que se enfría el vidrio (3).

Es bien conocido que el vidrio fundido al ser fritado sobre agua no solo sufre un choque térmico importante sino que también se modifica la superficie de las partículas obtenidas al entrar en contacto con el agua sufriendo el ataque de ésta. Este ataque depende tanto de la composición como de la temperatura a la que se lleva a cabo el fritado. Así pues, cuando se frita en húmedo, para una misma composición de frita a mayor temperatura del fundido que se frita mayor será el ataque que sufran las partículas de frita obtenidas y, también, cuanto más soluble sea la frita, de acuerdo a su composición química, mayor será dicho ataque. Por el

contrario, cuando se fritó en seco el proceso de ataque por el agua no tiene lugar y en principio no debería afectar ni a la composición ni a la temperatura de fritado (4).

Una vez obtenidas las partículas de fritas éstas poseen una amplia distribución de tamaños y por ello no pueden ser utilizadas para el proceso de esmaltado. Para adecuar el tamaño de las partículas al requerido en la barbotina es necesario realizar un proceso de molienda el cual también puede ser llevado a cabo por vía seca o por vía húmeda. En el primer caso, la molturación se realiza mediante molinos de martillos o pendulares y las partículas obtenidas pasan por un tamiz que selecciona los tamaños requeridos para la barbotina. Por otro lado, en la molienda por vía húmeda se utilizan molinos de bolas ya sean continuos o discontinuos y como líquido se utiliza agua llevándose la mezcla preparada a un tamizado para seleccionar los tamaños adecuados (5,6).

En el trabajo que aquí se presenta se han estudiado dos fritas de similar composición química pero con contenido en boro diferente, habiéndose fritado ambas bien en agua o en seco. A su vez, la fritas obtenidas en agua se ha molido por vía húmeda, mientras que la fritas obtenidas en aire se ha molido por vía seca. Para los cuatro tipos de fritas se ha estudiado la energía superficial de las partículas obtenidas utilizando fundamentalmente la técnica de cromatografía de gases a dilución infinita.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Fritas y molienda

Las fritas estudiadas en este trabajo se obtuvieron a partir de la fusión de las materias primas correspondientes en un horno continuo a una temperatura próxima a 1500° C. El fundido de vidrio se fritó, una parte sobre un baño de agua y otra parte sobre una placa refractaria. Así mismo, las partículas fritadas en agua o en placa se recogieron y se molturaron en un molino de bolas bien en presencia de agua o en seco, respectivamente. Cada cierto tiempo se realizó el tamizado de la mezcla hasta obtener la distribución de tamaños de partícula requeridos para los estudios. La composición de las dos fritas estudiadas fue similar habiendo sustituido parte de la sílice por óxido de boro. Así la fritas 55Si poseía 55% SiO₂ y la 50Si5B 50% de SiO₂ y 5% de B₂O₃. El porcentaje del resto de componentes (Al₂O₃, K₂O, ZrO₂, MgO, CaO y ZnO) fue similar para ambas fritas con una variación de menos del 5% entre ellas.

2.2. Caracterización

La caracterización de estas fritas se llevó a cabo mediante espectroscopía infrarroja (FT-IR, Perkin-Elmer mod. BX) utilizando la técnica de dilución en KBr en el intervalo de números de onda de 4000 y 400 cm⁻¹, adsorción de nitrógeno (Micromeritics, mod. Tristar 3000) a 77 K, análisis de cantidad de hidroxilos y agua superficial por el método Karl-Fischer, y mediante cromatografía inversa de gases a dilución infinita (ICG-ID).

El método Karl Fischer determina la cantidad de agua adsorbida en un sólido mediante una reacción de oxidación-reducción entre yodo y dióxido de azufre. Estos dos compuestos

en presencia de una base adecuada, reaccionan consumiendo una molécula de agua por cada molécula de yodo reaccionado. Para llevar a cabo esta valoración se han utilizado los reactivos Hydranal Solvent (el cual es una disolución de dióxido de azufre e imidazol en metanol), e Hydranal Titrant-5 (el cual es una disolución de yodo con un contenido de 5 mg de agua por ml de disolución). Dado que el Hydranal Solvent puede poseer agua (que absorba por envejecimiento de la disolución en la botella), es necesario valorar o bien neutralizar toda esta agua con el Hydranal Titrant-5. Una vez neutralizada dicha agua se añade la muestra de polvo de fritas a la solución, se agita bien y se valora de nuevo con Hydranal Titrant-5. La valoración se aprecia bien por viraje de la disolución a color amarillo.

El método IGC-ID ha sido descrito en varias publicaciones y, en resumen, sirve para obtener los valores de la energía superficial tanto dispersiva (γ_s^d) como específica o ácido-base (constantes ácida y básica, k_A y k_B , respectivamente) del sólido analizado (7). Así, γ_s^d se puede determinar a partir del volumen de retención ($V_{N,n}$) de n-alcenos consecutivos, mediante la ecuación:

$$\gamma_s^d = \left(\frac{\Delta G_{CH_2}}{2 N a_{CH_2}} \right)^2 \frac{1}{\gamma_{CH_2}} \quad [1]$$

siendo:

$$\Delta G_{CH_2} = - RT \ln \left[\frac{V_{N,n}}{V_{N,n+1}} \right] \quad [2]$$

donde N es el número de Avogadro, a_{CH_2} es el área de un grupo CH₂ (0.06 nm²), y γ_{CH_2} es la componente dispersiva de la tensión superficial de un sólido formado por solo grupos CH₂ (polietileno).

Por otro lado, las constantes k_A y k_B se pueden obtener a partir de los valores de V_N de vapores sonda específicos como los que se recogen en la Tabla 1. Así, si se representan gráficamente los valores de V_N para cada vapor se observa que los n-alcenos se sitúan en una línea recta, mientras que el resto están situados encima de ella, siendo la distancia que los separa de dicha recta el valor de la energía específica ΔG_A^{SP} de cada vapor. Realizando esta operación a tres temperaturas distintas se puede obtener el valor de la entalpía específica ΔH_A^{SP} la cual está relacionada con las k_A y k_B a partir de la siguiente ecuación (8):

$$\Delta H_A^{SP} = DN \cdot k_A + AN^* \cdot k_B \quad [3]$$

siendo DN y AN^* los números dador y aceptor de electrones, respectivamente, de cada vapor sonda, valores que están recogidos en la Tabla I (9).

En este trabajo además se propone un nuevo cálculo en el cual se determinará la energía de específica de los hidroxilos ya sean silanoles o boranoles de la superficie de cada fritas estudiada. Para ello el procedimiento llevado a cabo es el mismo que para calcular k_A y k_B solo que en este caso se han utilizado los n-alcoholes consecutivos como metanol, etanol, propanol y butanol. En este caso la interacción ΔG_A^{SP} de cada vapor corresponderá a la que tiene lugar entre el grupo OH con los hidroxilos de la superficie de la fritas, es decir ΔG_A^{OH} .

TABLA I. CONSTANTES DE VAPORES Sonda UTILIZADOS (9).

Probe	Abbreviation	Character	AN* (kJ.mol ⁻¹)	DN (kJ.mol ⁻¹)	$(h\nu)^{1/2} \alpha_v 10^{49}$ (C ^{3/2} m ² V ^{-1/2})
n-pentano	C5	Neutro	0	0	8.1
n-hexano	C6	Neutro	0	0	9.2
n-heptano	C7	Neutro	0	0	10.3
n-octano	C8	Neutro	0	0	11.4
n-nonano	C9	Neutro	0	0	12.6
Chloroformo	CL	Ácido	22.6	0	7.8
Diclorometano	DC	Ácido	16.3	0	7.0
Benceno	BZ	Ácido	0.7	0.4	8.6
Acetona	AC	Anfótero	10.5	71.1	5.8
Etil Acetato	EA	Anfótero	6.3	71.5	7.9
Dietil Eter	DE	Básico	5.9	80.6	7.3
Tetrahydrofurano	THF	Básico	2.1	83.7	6.8
n-Metanol	MeOH	Ácido	50.16	20	-
n-Etanol	EtOH	Ácido	43.05	19	-
n-Propanol	PrOH	Ácido	40.15	-	-
n-Butanol	BtOH	Ácido	38.03	-	-

3. RESULTADOS

Las fritas estudiadas fueron primeramente caracterizadas mediante adsorción de nitrógeno obteniendo los valores que están recogidos en la Tabla 2. Se puede apreciar cómo son bastante parecidos si bien la frita que no tiene boro posee valores algo superiores. Se aprecia, sin embargo, que por el hecho de moler en húmedo, la superficie específica aumenta ligeramente, lo que es debido al proceso de ataque por agua que tienen las partículas durante la molienda. El resto y más importantes tipos de caracterizaciones llevadas a cabo en estas fritas fueron mediante espectroscopía infrarroja por Transformadas de Fourier (FT-IR), valoración Karl-Fischer e IGC-ID.

3.1. Espectroscopía FT-IR

En la Figura 1 se muestran los espectros FT-IR de las cuatro fritas analizadas. Se puede comprobar cómo las fritas con boro muestran dos bandas situadas sobre 1402 cm⁻¹ y 713 cm⁻¹ atribuidas a la tensión y deformación de los enlaces B-O (10). Las posiciones de estas bandas no cambian con el tipo de molienda realizado. Por otro lado, tanto las fritas con B como sin él muestran las bandas de tensión asimétrica y simétrica de los enlaces Si-O situadas sobre 1040 cm⁻¹ y 800 cm⁻¹, respectivamente, así como la de deformación de dichos enlaces a 460 cm⁻¹, bandas todas ellas que tampoco cambian con el tipo de molienda (11). El análisis por deconvolución espectral de estas bandas tampoco ha mostrado que existan cambios en el área integrada de cada banda una vez realizada la molienda en húmedo o en seco. Así pues, según estos resultados los cambios que puedan haber ocurrido durante la molturación no son apreciables mediante FT-IR, hecho que es debido a que son espectros de transmisión y por ello en las bandas que aparecen tiene más importancia la masa de las partículas de frita que su superficie.

Figura 1. Espectros FT-IR de las cuatro fritas estudiadas.

3.2. Valoración Karl-Fischer

La cantidad de agua e hidroxilos existente en la superficie de las partículas de frita se estudió mediante valoración Karl-Fischer. Estas partículas contienen grupos hidroxilo (generalmente de tipo silanol: Si-OH), los cuales adsorben rápidamente moléculas de agua del exterior. Además estas moléculas de agua pueden adsorber a más moléculas de agua por enlace de hidrógeno. Para eliminar estas últimas moléculas de agua es necesario desgasificar la muestra por encima de 120° C durante al menos 24 horas. De esta forma, solamente se valorarán las moléculas de agua adsorbidas directamente sobre los grupos hidroxilo. Como cada molécula de agua se supone que está adsorbida a dos grupos hidroxilo, entonces al determinar las moléculas de agua adsorbidas se puede deducir el número total de grupos hidroxilos existentes en la superficie de las partículas de frita. Si la muestra de frita se valora sin desgasificar a 120° C, entonces lo que se determina es el número total de moléculas de agua existentes en una

multicapa sobre la superficie de las partículas. Un factor nuevo que debe ser tenido en cuenta en estas valoraciones es la presencia de B en las fritas. Este B puede reaccionar con el agua ambiental y formar ácido bórico el cual también es valorado (como si fuera agua) por el método Karl-Fischer. Para eliminar este ácido bórico se debe lavar la muestra con metanol y realizar rápidamente el análisis del agua restante. La Tabla II recoge los valores de las moléculas de agua y de los grupos hidroxilos existentes en las fritas analizadas.

TABLA II. CANTIDAD DE MOLÉCULAS DE AGUA Y GRUPOS HIDROXILO EN LAS FRITAS.

	55Si-h	55Si-s	50Si5B-h	50Si5B-s
Se (m ² /g)	1.21	1.28	1.11	1.17
Molec H ₂ O / 100 A ² multicapa	7	7	10	4
Molec H ₂ O / 100 A ² en superficie	14	7	13	7
OH / 100 A ² en superficie	28	13	26	14

Los resultados de la Tabla II indican que la frita de B molida en húmedo posee más agua adsorbida que si se muele en seco. A su vez esta agua no solo está en la superficie formando multicapas sino que también está fuertemente adsorbida sobre los hidroxilos superficiales. Esto hecho, por el contrario, no ocurre con la frita que no posee B, ya que la cantidad de agua adsorbida en multicapas es la misma que si se muele en húmedo o en seco. Por otro lado, el número de hidroxilos existente en la superficie de las fritas es mayor en la que no contiene B y es molida en húmedo, si bien cuando está molida en seco el valor es similar al obtenido en la frita con B.

3.3. Energía superficial

3.3.1. COMPONENTE DISPERSIVA DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL

Los valores de la componente dispersiva de la energía libre superficial de las fritas se ha obtenido a partir de la variación del volumen de retención de moléculas apolares como son los n-alcanos. En las Figuras 2 y 3 se muestra la variación de los valores V_N a las tres temperaturas de medida para una de las fritas estudiadas y a 40 °C para las cuatro fritas, respectivamente.

Figura 2. Variación de V_N para la frita 55Si-h a 40, 50 y 60 °C.

Figura 3. Variación de V_N para las cuatro fritas a 40 °C.

A partir de las pendientes de estas rectas (con coeficientes de regresión iguales o superiores 0.99) se han determinado los correspondientes valores de γ_s^d utilizando la ecuación (1). La Tabla III recoge los valores obtenidos así como el extrapolado a la temperatura de 25 °C.

TABLA III. VALORES DE γ_s^d A DIFERENTES TEMPERATURAS Y DE OTRAS VARIABLES PARA LAS FRITAS ESTUDIADAS.

Temperatura (°C)	55Si-h	55Si-s	50Si5B-h	50Si5B-s
40	36	37	33	25
50	35	33	28	24
60	29	29	25	20
γ_s^d (25 °C) (mJ.m ⁻²)	42	44	39	32
h_s^d (mJ.m ⁻²)	144	168	158	131
s_s^d (mJ.m ⁻² .K ⁻¹)	-0.34	-0.42	-0.39	-0.33
$-s_s^d / \gamma_s^d$ (K ⁻¹)*100	0.81	0.95	1.02	1.03

De acuerdo con los resultados de la Tabla III puede observarse como las fritas poseen energías dispersivas que dependen de la composición y del tipo de molienda (12). Así, la frita que no posee boro en su composición tiene una energía superficial superior a la de la frita que posee boro, y también se observa como la molienda en húmedo origina una superficie de mayor energía superficial que la molienda en seco, siendo este último resultado más evidente cuando la frita posee boro. Este resultado se debe al ataque del agua de molienda sobre el boro superficial existente en la frita.

En dicha Tabla III también se observa como al aumentar la temperatura de medida el valor de γ_s^d disminuye. Este hecho es común a todos los materiales heterogéneos en los que las interacciones intermoleculares decrecen con el aumento de temperatura (13). Dado que γ_s^d varía con la temperatura, a la hora de analizar la energía de la superficie de un sólido y el efecto que tiene la temperatura sobre dicha energía es mejor utilizar los valores de la componente dispersiva de la entalpía, h_s^d , y de la entropía superficial, s_s^d . Estos valores se calculan mediante la ecuación (4):

$$\gamma_s^d = h_s^d - T \cdot s_s^d \quad [4]$$

Sin embargo, para cuantificar la influencia de la temperatura en las propiedades de las superficies de las fritas es necesario determinar el gradiente relativo de γ_s^d expresado como porcentaje de s_s^d , es decir:

$$-s_s^d / \gamma_s^d \quad [5]$$

Los valores de h_s^d , s_s^d , y $-s_s^d/\gamma_s^d$ se recogen también en la Tabla 3. Así se puede ver cómo la frita que contiene B en su composición posee un mayor gradiente (0.86) que la que no contiene B (0.81), lo que indica que su energía superficial puede variar más con pequeños aumentos de temperatura. El efecto de la molienda se aprecia tan solo en la frita que no contiene B, pasando de 0.81 a 0.95 cuando se muele en seco.

3.3.2. COMPONENTE ESPECÍFICA (ÁCIDO-BASE) DE LA ENERGÍA SUPERFICIAL

Figura 4. Determinación de la energía específica para las fritas 55Si-h y 50Si5B-s a 40 °C.

Los valores de la energía específica ácido-base tipo Lewis se ha obtenido a partir de los valores de V_N de las moléculas sonda polares con carácter ácido, base y anfótero, descontando en todos los casos la interacción dispersiva (la de las moléculas apolares, n-alcanos) que cada una de ellas tiene con la superficie sólida, es decir, representando los valores de V_N de todas las moléculas de la Tabla I excepto los n-alcoholes frente a una propiedad característica de cada molécula como es su polarizabilidad de inducción molecular α_0 (14). En diferentes trabajos se ha demostrado como esta propiedad multiplicada por $h\nu$, potencial de ionización molecular, es la más adecuada

para poder obtener los valores de la energía específica de vapores adsorbidos sobre superficies sólidas (14). Los valores de α_0 y $h\nu$ están recogidos en la Tabla I. En la Figura 4 se muestran las representaciones para la frita 55Si-h y 50Si5B-s a 40 °C.

La distancia de cada vapor a la recta de los n-alcanos corresponde a la energía específica de interacción correspondiente, es decir ΔG_s^{sp} . Realizando esto para cada vapor a las tres temperaturas de medida, y luego utilizando la ecuación (4) se han calculado los valores de la entalpía específica, ΔH_s^{sp} para cada frita. Estos valores de ΔH_s^{sp} se han utilizado para calcular las constantes ácida y básica, k_A y k_B , respectivamente, de acuerdo a la ecuación (3). En la Figura 5 se muestra esta representación y en la Tabla IV se recogen los valores de ambas constantes.

Figura 5. Determinación de k_A y k_B a partir de ΔH_s^{sp} , DN y AN^* .

TABLA IV. CONSTANTES ÁCIDAS Y BÁSICAS E INTERACCIÓN OH DE LAS FRITAS ESTUDIADAS

Temperatura (°C)	55Si-h	55Si-s	50Si5B-h	50Si5B-s
k_A (kJ.mol ⁻¹)	0.09	0.13	0.11	0.12
k_B (kJ.mol ⁻¹)	0.34	0.28	0.06	0.11
$k_A + k_B$	0.43	0.41	0.17	0.23
k_A/k_B	0.26	0.46	1.84	1.09
k_{OH} (kJ.mol ⁻¹)	43	18	22	15

De acuerdo con los resultados de la Tabla IV se puede concluir que la frita 55Si ya sea molida en seco o en húmedo posee más energía superficial específica ($k_A + k_B$) que la frita 50Si5B. El tipo de molienda no afecta mucho a la frita 55Si, mientras que si que afecta más a la 50Si5B, disminuyendo la energía específica desde 0.23 a 0.14 kJ mol⁻¹. Por otro lado, también se observa cómo ambas fritas tiene tanto centros ácidos como básicos, es decir, son anfóteras pero la acidez es mucho mayor en la frita con B que en la que no tiene B. El tipo de molienda también afecta y de forma diferente a la acidez-basidad de las superficies de ambas fritas. Así mientras que la 55Si disminuye la acidez al moler en húmedo, sin embargo en la frita 50Si5B aumenta.

3.3.3. INTERACCIÓN CON HIDROXILOS DE LA SUPERFICIE

Dentro de las interacciones ácido-base tipo Lewis es posible desglosar aquellas que son originadas por los hidroxilos

superficiales para lo cual se han utilizado como sondas los n-alcoholes. En la Figura 6 se muestran los resultados obtenidos para la fritas.

Figura 6. Determinación de la interacción con OH para las fritas 55Si-h y 50Si5B-s a 60 °C.

Puede observarse en estas Figuras como los n-alcoholes se separan de la recta de los n-alcanos, dicha separación corresponde a la interacción originada por el grupo OH del alcohol con los hidroxilos de la superficie de las fritas. Esta interacción, denominada ΔG_s^{OH} , permite calcular ΔH_s^{OH} (también denominado como k_{OH}) a partir de su variación con la temperatura según la ecuación (4). Los valores de k_{OH} están recogidos en la Tabla IV.

De acuerdo con los valores de k_{OH} se puede concluir que la superficie de la frita sin boro (55Si) posee más hidroxilos que la de la frita con boro (50Si5B), a la vez que el proceso de molienda también influye en la cantidad de dichos grupos hidroxilo, existiendo más grupos cuando la molienda se hace en medio acuoso.

Según varios investigadores (15, 16) el valor de k_{OH} está relacionado con el número de interacciones existentes entre el grupo hidroxilo del alcohol y el grupo hidroxilo de la superficie del sólido y, por lo tanto, con el número de grupo hidroxilo existentes en dicha superficie. Así, si existen hidroxilos vecinales como los de la Figura 7-a, la interacción llega a ser de unos 32 kJ.mol⁻¹, mientras que si los hidroxilos están aislados como los de la Figura 7-b, dicha interacción es de solo unos 16 kJ.mol⁻¹.

Por lo tanto, la única frita que posee varios grupos hidroxilos superficiales de tipo vecinal es la 55Si molida en húmedo, mientras que las otras fritas poseen hidroxilos aislados. Respecto al proceso de molienda se aprecia en ambas

fritas que si ésta se hace en húmedo aumenta la interacción k_{OH} lo que está relacionado con una mayor concentración de grupos hidroxilo en la superficie de la frita. Se aprecia también que es la frita que no contiene B la que presenta mayor interacción por grupos hidroxilo, resultado que está de acuerdo con la mayor interacción ácido-base tipo Lewis obtenida para esta frita.

Figura 7. Interacción de n-alcoholes con hidroxilos superficiales de fritas (15). Izquierda: OH vecinales ($-\Delta H^{OH} = 32 \text{ kJ.mol}^{-1}$); derecha: OH aislados ($-\Delta H^{OH} = 16 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

4. DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en este estudio han mostrado cómo la técnica de IGC-ID permite caracterizar la superficie de diferentes fritas y es posible incluso obtener variaciones según el tipo de molienda. Mediante la técnica de espectroscopía FT-IR puede decirse que no se aprecian diferencias en los espectros de las fritas molidas en húmedo o en seco, lo que se debe a que los fenómenos que tienen lugar en la superficie de las partículas son muy débiles en comparación con todo el resto de la masa de la partícula. Sin embargo si que se ha observado una cierta relación entre los resultados obtenidos por IGC-ID y la valoración Karl-Fischer sobre la concentración de grupos hidroxilo superficiales en las fritas estudiadas.

Los valores obtenidos de la energía dispersiva de las cuatro fritas son bastante parecidos a los que tienen los materiales vítreos como las fibras de vidrio silicoaluminosas (17), o las fibras de lana de roca (18) o fibras de vidrio E (19), con valores de 39, 44 y 45 mJ.m⁻², respectivamente, así como para portas de vidrio (20) con un valor de 38 mJ.m⁻², o microesferas de vidrio (12) con 39 mJ.m⁻². El hecho de que sean algo inferiores a todos estos últimos es debido a la amplia composición química que poseen las fritas, tal y como se ha observado en microesferas de sílice modificadas por diferentes óxidos alcalinos y alcalinotérreos (21). Se observa que la mayor energía dispersiva corresponde a la frita sin boro y que ha sido molturada en seco lo que indica que los enlaces Si-O-Si son los que más contribuyen a este tipo de energía superficial. Este resultado coincide a su vez con la menor concentración de grupos hidroxilo en esta frita según la valoración Karl-Fischer, confirmando de nuevo la importancia de los grupos siloxano. Por el contrario, la frita con B posee la menor energía dispersiva cuando está molida en seco y cuando se muele en húmedo ésta aumenta. Dicho aumento solamente se puede explicar en base a la eliminación de átomos fundamentalmente de boro superficiales que dan lugar a una superficie más rica en sílice, con lo que ahora dicha superficie tiende a ser más parecida a la frita sin boro, de ahí que las energías tiendan a ser parecidas.

En relación con la acidez-basicidad de las fritas los valores obtenidos están de acuerdo a los encontrados para fibras de vidrio (22) en donde $k_A=0.34$ y $k_B=0.40$, o para sílice vítrea (23) donde $k_A=1.08$ y $k_B=0.89$, o para microbolas de vidrio (12) en donde $k_A=1.63$ y $k_B=2.54$. También se observa cómo la incorporación de boro modifica muy poco la acidez mientras que hace disminuir bastante la basicidad de dichas fritas. Sin embargo, el proceso de molienda en húmedo o seco produce cambios distintos. Así en la frita sin boro la molienda en húmedo hace disminuir la acidez y aumentar la basicidad, y en la frita con boro ocurre lo contrario. Dado que la cantidad de hidroxilos determinada por Karl-Fischer aumenta para ambas fritas una vez molidas en húmedo, los cambios en k_A y k_B indican que estos hidroxilos están situados en átomos de silicio rodeados por diferentes heteroátomos como han demostrado Sun y Berg (24). Así pues, para la frita sin boro la molienda en húmedo crearía grupos hidroxilo que estarían más rodeados por átomos de Si, mientras que en la frita con B los hidroxilos formados en los lugares donde se hayan podido eliminar átomos de boro.

Así pues, cuando se muele en húmedo aumenta el número de grupos hidroxilo en la superficie tal y como era de esperar, sin embargo, este aumento depende de la composición de la frita, siendo más alto cuando la frita no contiene boro. El proceso de molienda en húmedo o seco no solo aumenta el número de grupos hidroxilo, tal y como se ha observado por la valoración Karl-Fischer o bien por IGC-ID, sino que también cambia la energía superficial dispersiva y ácido-base de la superficie de las fritas. En general, la frita que no contiene B posee más energía superficial, ya sea dispersiva cómo ácido-base, que la que lo contiene, y el proceso de molienda hace alterar esta energía aumentando si es en húmedo para la frita que no contiene B y disminuyendo para la que lo contiene.

De las fritas estudiadas, la única frita que posee varios grupos hidroxilos superficiales de tipo vecinal es la 55Si molida en húmedo. Este valor más elevado de k_{OH} coincide con el máximo valor obtenido mediante valoración Karl-Fischer para la misma frita. Así mismo, el siguiente valor más alto de k_{OH} es para la frita 50Si5B molida en húmedo, la cual también tiene el segundo valor más alto de grupos hidroxilo calculado por Karl-Fischer, hecho que indica que la molienda en húmedo genera más grupos hidroxilo en la superficie de las fritas que la molienda en seco.

La valoración Karl-Fischer ha permitido determinar tanto la concentración de moléculas de agua adsorbidas en multicapas como las adsorbidas sobre los grupos hidroxilo y, a partir de éstas, los grupos hidroxilos superficiales. Así, se ha observado cómo la frita que contiene B es la que más agua superficial adsorbida en multicapas posee cuando se muele en húmedo. Sin embargo, esta frita no posee el mayor número de grupos hidroxilo ni la mayor energía de interacción OH, lo que indica que dichas moléculas de agua están solamente adsorbidas en multicapas en los átomos de boro superficiales.

5. CONCLUSIONES

Los estudios realizados en este trabajo han mostrado como la técnica IGC-ID aporta bastante información sobre la superficie de fritas vítreas y de los cambios que tienen en dichas superficies cuando la molienda se hace en seco o en

húmedo. Estos cambios que no son apreciables mediante espectroscopía FT-IR sin embargo si que se observan mediante IGC-ID y coinciden con la valoración Karl-Fischer en la que se determina tanto el agua adsorbida como la cantidad de grupos hidroxilo existentes.

Los resultados obtenidos indican que la frita que no contiene boro posee mayor energía superficial dispersiva debida a la mayor presencia de enlaces siloxano, energía que disminuye al moler en húmedo. Sin embargo la frita con B tiene menor energía y ésta aumenta al moler en húmedo debido a la pérdida de algunos átomos de B que dejan la superficie más parecida a la frita anterior.

La presencia de boro en la composición de la frita modifica muy poco la acidez pero disminuye bastante la basicidad. Así la frita sin boro molida en húmedo aumenta su basicidad y disminuye su acidez mientras que para la frita con boro ocurre lo contrario. Este hecho es debido a la diferente situación, es decir sobre qué átomos están situados, los hidroxilos formados tras la molienda en húmedo. Estos hidroxilos dan lugar a un aumento en la energía k_{OH} determinada por IGC-ID y coincide con el aumento obtenido por Karl-Fischer. En la frita que no contiene B tras la molienda en húmedo se forman más hidroxilos vecinales que en la frita que no contiene B.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. R. Taylor, A. C. Bull. Ceramic Glaze Technology. Institute of Ceramics. 1986
2. E. Sanchez, J. E. Enrique. Materias primas empleadas en la fabricación de fritas cerámicas. I Jornadas sobre materias primas en la industria cerámica. ATC. Castellón. 22 y 23 Mayo, 1996
3. R. Galindo. Pastas y Vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos. Faenza Editrice Iberica. Castellón. 1994
4. F. Sanniguel, V. Ferrando, J. L. Amorós, M. J. Orts, M. F. Gazulla, P. Gómez. Solubilidad de fritas en suspensiones de esmalte. Influencia de algunas variables de operación sobre la cinética del proceso. Pp. 81 – 95 en Qualicer 1998
5. M. F. Gazulla, P. Gómez, A. Moreno, E. Bou. Estudio de algunos factores que afectan a la solubilidad de fritas en suspensiones de esmaltes. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 40 (2) 131-138, 2001
6. J. L. Amorós. Vidriados para pavimentos y revestimientos cerámicos. Evolución y perspectivas. Pp. 11-15 en Qualicer-1992
7. Martos, C; Rubio, F; Rubio, J; Oteo, J. L. Surface energy of silica-TEOS-PDMS ormosils. Journal of sol-gel science and technology. 20 (2) 197-210, 2001
8. C. Saint-Flour, E. Papirer. Gas-Solid chromatography. A quick method of estimating surface free-energy variations induced by the treatment of short glass-fibres. J. Colloid-Interface Sci. 91 (1) 69 – 75, 1983
9. A. van Asten, N. van Veenendaal, S. Koster. Surface Characterization of Industrial Fibers with Inverse Gas Chromatography. J. Chromatography. A. 888, 175 – 196, 2000
10. A. Tamayo, S. Pérez-Villar, F. Rubio, M. A. Rodríguez, J. Rubio, J.L. Oteo. Caracterización estructural de vidrios del sistema SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O mediante espectroscopías IR y Raman. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 48, 5, 237-243, 2009.
11. S. Pérez-Villar, A. Tamayo, M. A. Mazo, F. Rubio, J. Rubio. Aplicación de las espectroscopías IR/ATR y Raman al estudio de la superficie de vidrios sometidos a molturación. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio. 47 (2), 89-94, 2008
12. S. Comte, R. Calvet, J.A. Dodds, H. Balard. Surface properties of low specific surface powders using inverse gas chromatography. Powder Technology 157, 39 – 47, 2005
13. R. Peña-Alonso, L. Téllez, J. Rubio, F. Rubio. Surface Chemicals and physical properties of TEOS-TBOT-PDMS hybrid materials. J. Sol-Gel Sci. Tech. 38, 133-145, 2006
14. J. B. Donnet, S. J. Park, H. Balard. Evaluation of specific interactions of solid-surfaces by inverse gas-chromatography - a new approach based on polarizability of the probes. Chromatographia. 31 (9-10), 434-440, 1991
15. P. A. Sewell, A. M. Morgan. Methanol vapor adsorption on silica and soda-lime-silica glass. J. Am. Ceram. Soc. 52 (3), 136-138, 1969
16. J. C. Díez-Masa. Incorporación de átomos de nitrógeno a la superficie del vidrio Pyrex y su aplicación a la cromatografía de gases. Tesis Doc. U.Complutense. Madrid. 1977

17. M.C. Bautista, J. Rubio, J. L. Oteo. Adsorción de n-alcanos sobre fibras de vidrio silicoaluminosas (tratadas térmicamente) en la zona de recubrimiento cero. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*. 31 (3) 349-352, 1992
18. C. Sain-Flour, E. Papirer. Gas-Solid Chromatography. A Method of measuring surface free energy characteristics of short glass fibres. 2. Through Retention Volumes Measured near Zero Surface Coverage. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 21, 666-669, 1982
19. K. Tsutsumi, T. Oshuga. Surface characterization of modified glass fibers by inverse gas chromatography. *Colloid Polym. Sci.* 268, 38-44, 1990
20. E. Chibowski, A. V. Delgado, K. Rudzka, A. Szczes, L. Holysz. Surface modification of glass plates and silica particles by phospholipid adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 353, 281-289, 2011
21. S. K. Milonjic. Surface properties of metal ions modified silicas. *Colloids Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects* 149, 461-466, 1999
22. I. Ulkem, H. P. Schreiber. The role of interactions at interfaces of glass-fiber reinforced composites. *Comp. Interfaces*. 2 (4) 253-263, 1994
23. A. Tamayo, R. Peña-Alonso, J. Rubio, R. Raj, G, D. Soraru, J. L. Oteo. Surface Energy of Sol Gel-Derived Silicon Oxycarbide Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 (12) 4523-4533, 2011
24. C. Sun, J. C. Berg. A review of the different techniques for solid surface acid-base characterization. *Adv. Colloid Interface Sci.* 105, 151-175, 2003

Recibido: 05/03/2013
 Aceptado: 19/03/2013