

VARIACIONES DEL pH DURANTE LAS REACCIONES DE ATAQUE SUPERFICIAL DE LOS VIDRIOS ⁽¹⁾

F.J. GOMEZ
M.A. RODRIGUEZ
J.L. OTEO

Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C. Arganda del Rey (Madrid)

RESUMEN

Se presentan en este trabajo los resultados experimentales obtenidos al estudiar la variación instantánea que sufre el pH de varias disoluciones acuosas de diferente pH inicial al ponerse en contacto con ellas el polvo de vidrio «E», a temperatura y relación SA/V constantes.

En la determinación experimental se utiliza un analizador selectivo de iones, que permite la determinación directa de los iones hidrógeno y sodio que intervienen en la reacción. La adquisición de los datos de las correspondientes concentraciones se lleva a cabo, mediante la comunicación del correspondiente instrumento con un microordenador, que se encarga, así mismo, de los correspondientes cálculos y de las representaciones gráficas.

pH Variations in the reactions of surface attack of glasses

This paper presents the experimental results obtained in the study of the instantaneous variation in the pH of several aqueous solutions, of different initial pH values, when placed in contact with «E» glass powder at constant temperature and SA/V ratio.

In the experimental determination, a selective ion analyzer is used. This allows the direct determination of the hydrogen and sodium ions that take part in the reaction. Data acquisition of the respective concentrations is done with the instrumentation coupled to a microcomputer, which also performs the corresponding calculations and graphical plots.

Variations du pH au cours des réactions d'attaque superficielle des verres

Ce travail présente les résultats obtenus d'une expérience visant à étudier la variation instantanée que subit le pH de diverses solutions aqueuses à pH initiaux différents, quand on les met en contact avec de la poudre de verre «E», avec une température et un rapport SA/V constants.

Pour la détermination expérimentale, on emploie un analyseur sélectif d'ions, lequel permet le repérage direct des ions d'hydrogène et de sodium qui interviennent dans la réaction. L'acquisition des données des concentrations correspondante est assurée grâce à la liaison entre cet appareil et un micro-ordinateur auquel sont également confiés les calculs et les représentations graphiques.

Änderung des pH-Grades bei chemischen Einwirkungen auf die Glasoberfläche

In der Arbeit werden die experimentellen Ergebnisse vorgelegt, die bei einer Untersuchung der momentanen pH-Änderung verschiedener wässriger Lösungen mit unterschiedlichem Ausgangs-pH-Grad erhalten wurden, wenn sie mit «E»-Glaspulver bei konstanter Temperatur und SA/V-Relation in Berührung gebracht werden.

Zur experimentellen Bestimmung wird ein selektiver Ionenanalysator verwendet, der eine unmittelbare Bestimmung der an der Reaktion beteiligten Wasserstoff und Natriumionen gestattet. Die Daten für die verschiedenen Lösungen werden durch Koppelung des jeweiligen Meßinstruments mit einem Kleinrechner erhalten, der auch die Rechenarbeit und das Plotting der graphischen Darstellungen übernimmt.

1. INTRODUCCION

Aunque todos los autores se muestran de acuerdo con la idea de que la lixiviación de los vidrios inorgánicos por disoluciones ácidas, viene regida por un proceso de intercambio entre los cationes modificadores del retículo vítreo con los iones H⁺ de la disolución, son pocos los investigadores que realizan la experiencia de observar cual es la variación del pH de la disolución atacante a lo largo del tiempo (1) (2). En un trabajo, llevado a cabo por El-Shamy y col. (3) sobre el ataque químico de los vidrios sodocálcicos por soluciones acuosas, se señaló la brusca variación del pH observada al poner este tipo de vidrio en contacto con agua destilada, aunque no se pre-

sentan en este trabajo resultados cuantitativos sobre esta variación, que tiene lugar en pocos segundos. Posteriormente, Rodríguez y Oteo (4), cuantificaron variaciones similares, trabajando con vidrios silicobóricos y disoluciones ácidas.

Estos bruscos cambios del pH vienen seguidos de una variación, muchísimo menos importante, que va atenuándose a medida que aumenta el tiempo de reacción.

Los primeros autores mencionados sugerían que la rápida variación del pH se debía a la brusca extracción de iones alcalinos, mientras que Rodríguez y Oteo (4), apuntaban la idea de la formación de una doble capa de cargas sobre la superficie del vidrio, debida a la diferencia ácido-base entre la superficie y la disolución.

El objeto del presente trabajo es el de estudiar la intensidad de la variación del pH en función del pH inicial e intentar dilucidar las causas que lo provocan.

(1) Original recibido el 23 de octubre de 1984.

2. EXPERIMENTAL

Dado que la relación área de la superficie atacada/volumen de disolución atacante, afecta a la reacción de desalcalinización, acelerándose el proceso al aumentar ésta, una alta relación SA/V dará lugar a un ataque fuerte y rápido, que permitirá una buena cuantificación del cambio de pH.

La mejor forma de conseguir una alta relación SA/V es trabajar con vidrios pulverulentos, que presentan siempre una mayor superficie específica. Por este motivo, el estudio de variación del pH en función del tiempo de lixiviación, se llevó a cabo utilizando un vidrio «E» industrial, en polvo, obtenido a partir de bolas («marbles») del vidrio original que se sometieron a un proceso de fraccionado y molienda, en mortero automático de ágata, bajo atmósfera de nitrógeno.

Tras la molienda, se somete el polvo obtenido a un tamizado, del que se separa la fracción $<37\mu\text{m}$. Mediante el método dinámico de adsorción de nitrógeno se determinó la superficie específica de esta fracción que resultó ser de $1,33\text{ m}^2/\text{g}$. El diámetro al 50% de la misma, determinado por el método Coulter, es de $7\mu\text{m}$.

Experiencias anteriores de Rodríguez y Oteo (4), aconsejaban el empleo para este tipo de determinaciones de una relación SA/V igual a 200 cm^{-1} , valor que se ha mantenido constante en el desarrollo de este estudio. El proceso de lixiviación se llevó a cabo en frascos de polietileno, manteniendo la temperatura constante a 37°C , mediante un baño termostático. Para lograr un ataque homogéneo en toda la superficie del vidrio, se mantuvo la suspensión en agitación constante mediante un agitador magnético.

Para las medidas pH-métricas se empleó un pH-metro autovalorador Radiometer Mod. PHM82 con registro gráfico, que permite la adquisición de datos fiables dentro de un amplio margen de trabajo (de 0 a 300 s, y/o de 0 a 20 h). Las determinaciones de la variación de pH con el tiempo de ataque se llevaron a cabo utilizando el polvo de vidrio «E» de las características antedichas, y disoluciones de ácido clorhídrico de concentraciones 0,1; 0,01 y 0,001 N. Las curvas resultantes de la variación del pH observada, se muestran en la fig. 1.

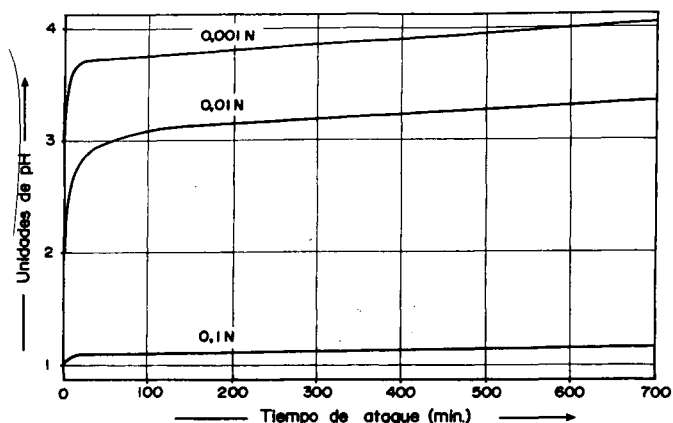


Fig. 1.—Variación del pH de la disolución atacante con el tiempo para los ataques al polvo de vidrio «E», con disoluciones de ClH de diferentes concentraciones iniciales.

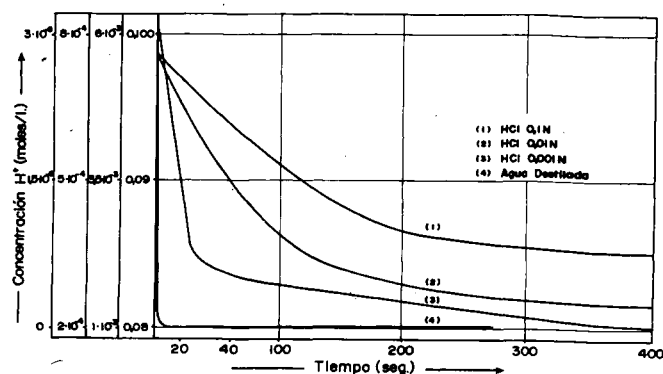


Fig. 2.—Variación de la concentración de protones, en la disolución lixivante, en los primeros segundos de la reacción del vidrio «E» con disoluciones de ClH de diferentes concentraciones y con agua destilada.

En la fig. 2, se representan las variaciones de la concentración de protones observadas en las disoluciones atacantes, asociadas al cambio de pH observado en los primeros segundos de la reacción, junto a la observada para un ataque con agua destilada ($\text{pH} = 5,55$), realizado en las mismas condiciones experimentales. A partir de estos valores es posible determinar la variación del pH que tiene lugar en los 20 primeros segundos de la reacción, en función del pH inicial de la disolución, variación que aparece reflejada en la fig. 3.

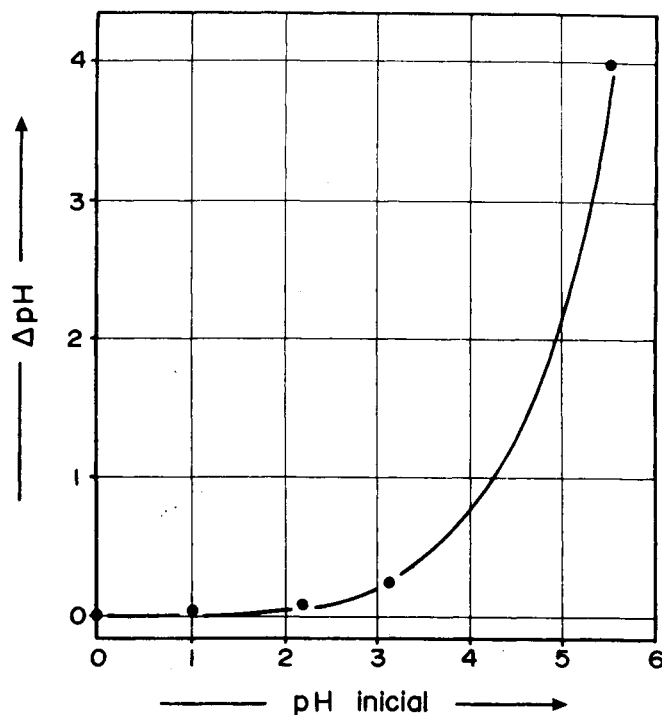


Fig. 3.—Variación del incremento del pH que sufren las disoluciones ácidas, en los primeros 20 segundos del ataque al vidrio «E», en función del pH inicial de las mismas.

Para el seguimiento pormenorizado del proceso de extracción de los iones sodio a tiempos muy bajos, se utilizó un electrodo selectivo de sodio Orión Mod. 9712,

calibrado con disoluciones de sales de este elemento en concentración próxima a la esperada en la medida.

El electrodo se conectó a un analizador de iones Radiometer Mod. Ion 85, unido, a través de una interfase RS-232 a un microordenador Olivetti P 6066, que actúa como sistema de adquisición de datos, archivo y registro gráfico. Para el trasvase y adquisición de datos, representaciones gráficas, etc., se elaboró un programa en lenguaje Basic, cuyo diagrama de bloques se presenta en la fig. 4.

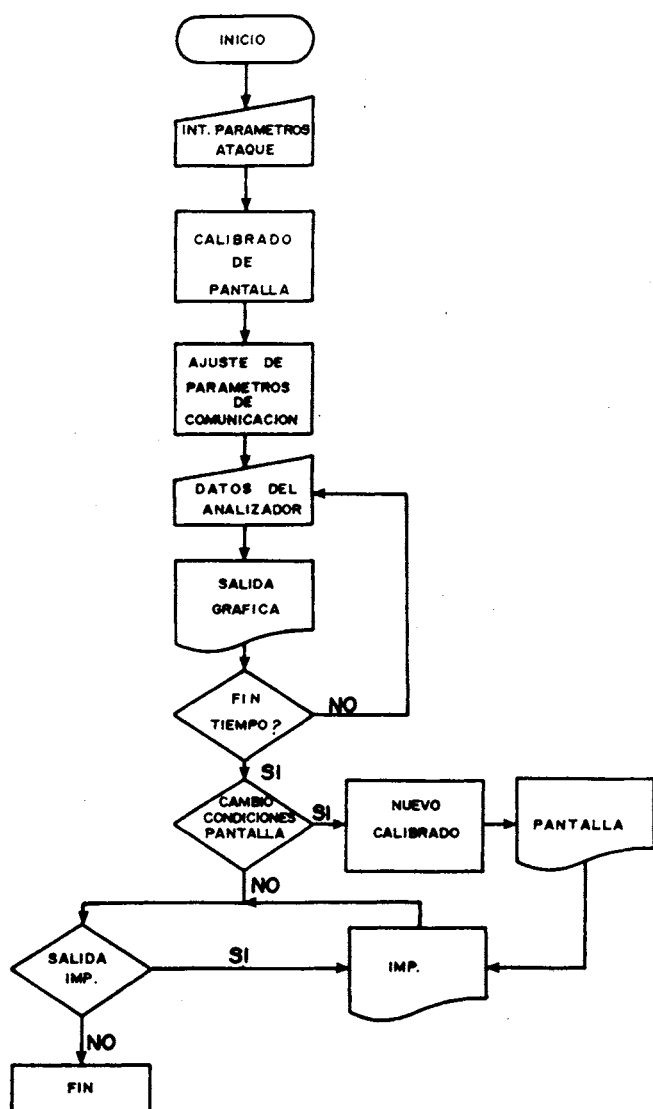


Fig. 4.—Diagrama de bloques del programa de comunicaciones y adquisición de datos para la medida de la concentración de iones H^+ y Na^+ en las disoluciones atacantes.

Puesto que el analizador de iones, no permite la medida simultánea de las concentraciones de protones y sodio, se realizaron dos experiencias, una para cada ion, manteniendo las mismas condiciones de temperatura y relación SA/V, descritas anteriormente, empleando como disolución lixivadora agua destilada, ya que las limitaciones del electrodo selectivo impiden la medida con las disoluciones más ácidas.

Las curvas de variación de la concentración de estos dos iones en los primeros segundos de la reacción, dibu-

jadas sobre las gráficas dadas por el ordenador para eliminar señales parásitas, se muestran en la fig. 5, en la que la línea de trazos extrapola la concentración de sodio en el intervalo de concentraciones en el que existe interferencia con los iones hidrógeno.

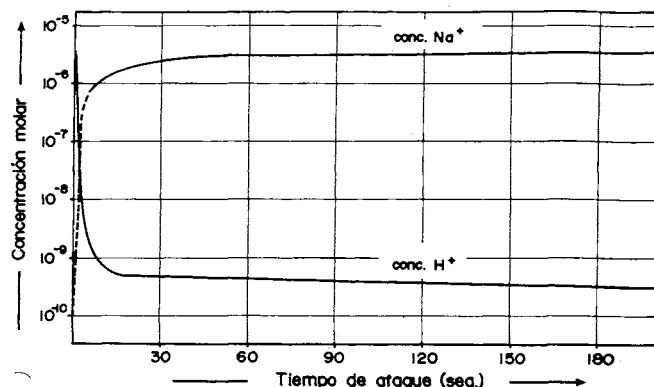


Fig. 5.—Variación de la concentración de protones e iones sodio con en tiempo en el ataque al vidrio «E» con agua destilada.

A partir de estos datos experimentales, adquiridos por el ordenador, es posible calcular la cantidad de protones «consumidos» y la de sodios lixivados, en los primeros segundos de la reacción. Esta variación de concentraciones se muestra en la fig. 6 en función del tiempo de ataque.

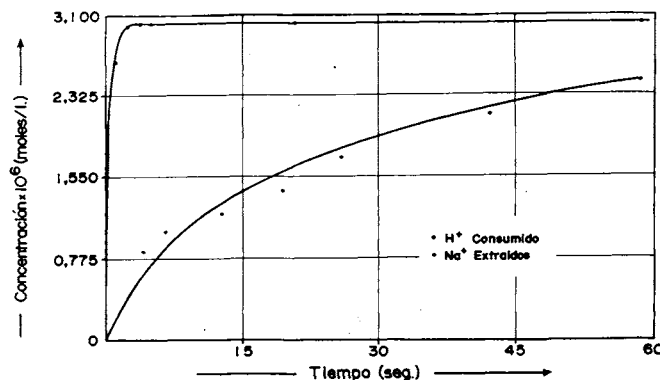


Fig. 6.—Variación de la concentración de protones consumidos en la disolución atacante y de iones sodio extraídos del vidrio «E», en los primeros instantes del ataque con agua destilada.

3. DISCUSION DE RESULTADOS

Como puede verse claramente en la fig. 1, la variación de pH que tiene lugar durante el ataque del vidrio «E» por disoluciones ácidas, se produce, preferentemente, en los primeros minutos de la reacción, y sobre todo en los primeros segundos de la misma, para continuar posteriormente aumentando ligeramente, apreciándose además una clara diferencia de saltos del pH entre el ataque con $C1H$ 0,1 N y los otros dos.

Este fenómeno es explicable teniendo en cuenta que pequeñas variaciones del pH, cuando estos son bajos, suponen cambios cuantitativos en la concentración de hidrógeno más importantes, que el que corresponde a variaciones mayores a pH más altos.

Este fenómeno se aprecia mejor en la fig. 2, en la que se demuestra claramente, no sólo que el contacto del vidrio con las soluciones acuosas ácidas, provocan un rapidísimo cambio del pH de la disolución, cuyo valor está relacionado exponencialmente con el pH inicial de la disolución (fig. 3), aumentando al aumentar este, sino que también pone de manifiesto que el cambio es tanto más rápido cuanto mayor es el pH de partida.

Estos resultados experimentales conducen a pensar en que este proceso puede ser atribuido a la adsorción de los iones hidrógeno de la disolución por la superficie del vidrio, adsorción que será debida a la naturaleza de la carga superficial del propio vidrio. Esta adsorción será el paso previo, que la reacción debe dar, antes de proceder al proceso de cambio iónico entre los protones de la disolución y los iones sodio de la superficie del vidrio.

El estudio de la variación de la concentración de sodio extraído durante este proceso de adsorción, demuestra que este catión, que se considera por su gran movilidad el modificador más lixiviable, y tal como muestran las figs. 5 y 6, se extrae del vidrio, después que ha tenido lugar la adsorción de protones.

Sólo parte de estos protones adsorbidos dan lugar, en los primeros segundos de la reacción a un proceso de cambio iónico, y deben permanecer en la superficie del vidrio formando una doble capa de carga eléctrica, compensando los lugares negativos de la superficie.

En cualquier caso parece claro, que con independencia de la mayor o menor velocidad del proceso de intercambio iónico, se produce como paso previo de la reacción de lixiviación, la rápida adsorción de protones sobre la superficie del vidrio con la consiguiente formación de la doble capa de carga eléctrica.

Por desgracia, las limitaciones del electrodo selectivo no permiten comprobar experimentalmente estos asertos en el caso de disoluciones muy ácidas, aunque en principio, pueden hacerse extensivos a este tipo de disoluciones, teniendo siempre en cuenta las diferencias demos-

tradas (fig. 2) en la variación de la velocidad de adsorción de los protones en función del pH inicial de la solución lixivadora.

En cualquier caso un estudio detallado en los márgenes de pH adecuados, en función de otros parámetros (composición del vidrio, relación SA/V, temperatura... etc.), permitirá en un futuro conocer en profundidad la formación de esta «doble capa», de gran interés a la hora de realizar tratamientos superficiales del vidrio «E» o a otros vidrios de interés industrial.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con la discusión precedente, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

1. Durante el ataque del vidrio «E» por las disoluciones acuosas ácidas se produce, en los primeros segundos de la reacción, un brusco incremento del pH de la disolución atacante.

2. Este incremento es tanto más rápido cuanto mayor es el pH inicial de la disolución, y su valor es función exponencial del pH inicial.

3. Este proceso es atribuible a la adsorción de los protones de la disolución sobre la superficie del vidrio, adsorción que, como se demuestra en el caso del agua destilada, es previa a la extracción del sodio del retículo vítreo por intercambio iónico.

BIBLIOGRAFIA

1. BUDD, S.M., FRACKLEWICZ, J. The mechanism of chemical reaction between silicate glass and attacking agents. *Physics Chem. Glasses*. 2 (1961)4, 115-118.
2. MCGRAIL, B.P., KUMAR, A., DAY, D.E. Sodium diffusion and leaching of simulated nuclear waste glass. *J. Amer. Ceram. Soc.* 67 (1984)7, 463-467.
3. EL-SHAMY, T.M., DOUGLAS, R.W. Kinetics of reaction of water with glass. *Glass Technol.* 13 (1972) 77-80.
4. RODRIGUEZ, M.A. y OTEO, J.L. Attacabilité chimique des verres de silicoborate de sodium. *XIII Int. Congress on Glass*. Hamburgo (1983).