

UNIVERSITATEA POLITEHNICA TIMIȘOARA
Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului
Catedra de Tehnologia Silicaților și a Compușilor Oxidici

Fazakas Iosif

TEZĂ DE DOCTORAT

Lianți chimici în sistemul $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Conducător științific,
Prof. Dr. Ing. **Drăgoi Ioan**

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Timișoara, 1998

62/283
366 B

PREFAȚĂ

Lucrarea de față se bazează pe o preocupare mai veche a Catedrei de Tehnologia Silicaților și a Compușilor Oxidici de la Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului a Universității Politehnice Timișoara, în scopul elucidării întăririi lianților pe bază de silicați alcalini.

După cum reiese din lucrările efectuate în acest domeniu, întărirea lianților pe bază de silicați alcalini este rezultatul unor procese fizico-chimice încă insuficient lămurite.

Mult timp nu s-a găsit o explicație univocă pentru elucidarea mecanismului de întărire a acestor lianți, din cauza abaterilor prea mari, rezultate la încercările pe epruvete pentru determinarea rezistențelor chimice - mai ales la apă - și a celor mecanice.

Aceste deficiențe au condus la necesitatea unei abordări complexe a problemei, temă dezvoltată în acest referat.

Considerăm necesar să ne exprimăm recunoștința față de cadrele didactice de la Catedra de Tehnologia Silicaților a Facultății de Chimie Industrială a "Alma Mater"-ului de pe malul Begăi, pentru îndrumare.

N-am putea să nu amintim de Centrul de Documentare al Institutului de Cercetări Chimice București, de INID, de OSIM, care ne-au pus la dispoziție materialul documentar.

Pentru efectuarea lucrărilor de laborator ne-a fost de mare folos: ICPE București, Universitatea București, PROCEMA, PROCELIA, Colectivul de Cercetare de la Combinatul Chimic Râmnicu Vâlcea .

Srijin documentar și îndrumare științifică am primit și de la Universitatea Veszprém - Ungaria.

Mai amintim: Centrul de Cercetare pentru Refractare Brașov, Metalotehnica Târgu Mureș, Institutul de Cercetare Petre Poni Iași, ICEM București și mulți alții, cărora ne exprimăm recunoștința pentru că au acceptat cu amabilitate să avem acces la documentația și experiența lor din acest domeniu.

INTRODUCERE

În ultimele decenii s-a studiat mult sistemul liant $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. amintim în primul rând lucrările lui Iler R.K., [1a] și Vail J.G. [2] care ocupă locul central în domeniu, dar nu mai puțin importante sunt și lucrările autorilor: I. Teoreanu [3], Rijkeno B.N. [4], Thilo E. [5], Alexander G.B. [6], Carmen P.C. [7], Okkerse C [8], Goto K. [9], Bechtold M.F. [10], Babuskin [11], Drăgoi I. [12], Matveev, Grigoriev [12a] și a multor alora greu de enumerat, datorită numărului mare de lucrări .

Atât lucrarea de față cât și referatele I și II s-au realizat pe baza unui studiu documentar de Chemical Abstracts pe perioada 1960-1993, urmată de parcurgerea lucrărilor din reviste și manuale, cum ar fi: Zement-Kalk-Gips (Ger.), Tement (Rus.), Materiale de Construcții (Rom.), Épitőanyag (Ung.), Silikattechnik (Ger.), journal of the American Ceramic Society (SUA), Szilikátechnika (Ung.), American Ceramic Society Bulletin (SUA), Stroitelnie Materiali (Rus.), ș.a., manuale: R.K. Iler "Chimia bioxidului de siliciu" New York, Toronto 1979, Vail J.G. "Soluble silicates", - New York 1952, ș.a., brevete din perioada 1960-1993.

S-au folosit date științifice din surse bibliografice originale, din rezumate și referințe ale autorilor.

Lucrarea a avut tot timpul în centrul atenției orientarea spre cercetarea silicei ca *liant chimic*, lăsând la o parte sumedenia de surse documentare ale altor direcții cum ar fi: soluții de impregnare pentru hârtie și țesături , pulberi silicagel, compoziții antielectrostatice, unsoari de SiO_2 , forme de tumare, agenți de micșorare a adeziunii suprafețelor, aplicații pentru efecte optice și altele.

Din studiul documentar efectuat se detașează concluzia referitoare la capacitatea lianților chimici de a se întări prin formarea de legături chimice la temperatura ambiantă, cu posibilități de reglare a prizei într-un interval larg de timp prin modificarea unuia sau mai multor factori de influență: raport molar al componentilor, raport solid-lichid, concentrația soluțiilor, etc. conferindu-le rezistențe mecanice și chimice ridicate. Tratamentele termice ale acestor mase conduc la formarea de structuri ceramice.

Din parcurgerea literaturii de specialitate referitoare la întărirea lianților chimici în sistemul $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ rezultă o serie de informații legate de întărirea acestor tipuri de lianți.

Astfel se identifică, ca la baza întăririi se află formarea particulelor coloidale sferice, care prin gelifiere, sinereză se transformă în sisteme tridimensionale solide de SiO_2 amorf. Procesul are loc cu participarea unor factori de influență cum ar fi: cationi, anioni, compuși organici, temperatura, pH-ul și altele.

În prezenta lucrare, fără a mai repeta cele stabilite în referatele I și II făcând doar referiri la ele, se abordează direct mecanismul întăririi lianților în sistemul $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Se urmărește etapă cu etapă agregarea prin polimerizare a silicei, formarea particulelor coloidale și întărirea masei prin agregarea particulelor.

Se insistă asupra factorilor de influență a agregării, cum ar fi pH-ul, electroliții, temperatura ș.a..

Se studiază agregarea particulelor prin polimerizare, floclare, coalescență, coagulare, salifiere ș.a., legături care stau la baza acestui tip de lianți.

CUPRINS

	Pag.
<i>Introducere</i>	1
<i>I. Acidul monosilicic</i>	5
1.1. Proprietățile acidului monosilicic	5
1.1.1. Punctul izoelectric P_{ie}	6
1.1.1. Punctul de sarcină zero P_{sz}	6
1.1.3. Reacțiile acidului monosilicic	7
1.1.3.1. Polimerizarea acidului monosilicic	7
1.1.3.2. Reacțiile acidului monosilicic cu acizi	11
1.1.3.2. Reacțiile cu cationi	12
<i>II. Polimerizarea silicei și formarea soluțiilor coloidale</i>	14
2.1. Mecanismul de polimerizare și hidroliză a silicei	14
2.2. Polimerizarea silicei în domeniul pH 2 - 7	19
2.2.1. Formarea oligomerilor	19
2.2.2. Formarea particulelor coloidale	23
2.3. Polimerizarea silicei la PH > 7	24
2.3.1. Creșterea spontană a particulelor	25
2.4. Soluri de silice	28
2.4.1. Metode de preparare	28
2.4.2. Caracterizarea solurilor	30
<i>III. Polimerizarea prin agregare și formarea gelului</i>	36
3.1. Mecanismul formării legăturilor dintre particule	36
3.2. Formarea catenelor și rețelelor catenare în structura gelului	37
3.3. Coalescența incompletă a particulelor de silice în catene	38
3.4. Formarea microgelului și structura lui	40
3.5. Influența electroliților și a coagulanților asupra procesului de gelifiere	42
3.6. Densitatea și structura gelului	42
3.7. Creșterea vâscozității în procesul gelifierii	43
<i>IV. Procese complexe ce au loc la întărirea lanțurilor în sistemul $SiO_2 - H_2O$</i>	45
4.1. Gelifierea	46
4.2. Factorii ce influențează gelifierea	47
4.2.1. pH-ul	47
4.2.2. Dimensiunea particulelor și concentrația silicei	48
4.2.3. Electroliții, lichidele organice și apa	48
4.2.4. Temperatura	50
4.2.5. Rezistența gelurilor	52
4.3. Coagularea	57
4.3.1. Mecanismul coagulării	57
4.3.2. Coagularea în prezența electroliților	59
4.3.2.1. Coagularea cu cationi monovalenți	60
4.3.2.2. Coagularea cu cationi bivalenți	61
4.3.2.3. Coagularea în prezența cationilor cu sarcini multiple	64
4.3.2.4. Influența concentrațiilor și a dimensiunilor particulelor de silice asupra coagulării	66

4.4. Floccularea	67
4.4.1. Floccularea prin hidrofobizare	69
4.4.2. Floccularea prin punți	70
4.4.3. Floccularea cu polimeri prin legături de hidrogen	70
4.4.4. Floccularea silicei sub influența fosfaților	71
4.4.5. Flocculații prin coloizi de bor și aluminiu	72
<i>V. Componentii sistemului liant și factorii de influență</i>	<i>74</i>
5.1. Lianții - soluțiile de silice	74
5.1.1. Silicații alcalini și soluțiile lor	75
5.1.2. Soluri de silice	80
5.2. Activatorii	83
5.2.1. Activatorii de gelifiere și factorii de influență	83
5.2.2. Activatorii de coagulare	84
5.2.3. Activatorii de flocculare	85
5.2. Auxiliarii	87
5.4. Agregatele	88
<i>VI. Parte experimentală</i>	<i>89</i>
6.1. Scopul părții experimentale	89
6.2. Metodologia de lucru	89
6.3. Materii prime utilizate	90
6.3.1. Lianții	90
6.3.1.1. Soluția de silicat de sodiu tip SC	90
6.3.1.2. Silice coloidală de tip Ludox HS	90
6.3.2. Activatorii de întărire	91
6.3.3. Auxiliarii	92
6.3.4. Agregatele	92
6.4. Încercări pe lianți raportate la mecanismul de întărire	92
6.4.1. Studiul gelifierii pure a solului de silice și soluției de silicat alcalin	92
6.4.1.1. Studiul gelifierii pure a solului de silice	92
6.4.1.2. Studiul gelifierii pure a soluției de silicat de sodiu	95
6.4.1.3. Studiul gelifierii pure a amestecului de sol - silicat	97
6.4.2. Studiul agregării complexe (gelifiere-coagulare-flocculare) sub acțiunea concomitentă a PH-ului și a activatorilor	98
6.4.2.1. Stabilirea concentrației optime a activatorilor	99
6.4.2.2. Stabilirea pH-ului optim la concentrațiile stabilite	105
6.5. Realizarea și verificarea maselor obținute din lianți silicici	111
6.5.1. Mase obținute din sol de silice	112
6.5.2. Modificări în compoziția liantului	112
6.5.3. Urmărirea efectului modificator al coborârii pH-ului	113
6.5.4. Utilizarea H_3BO_3 și H_3PO_4	120
6.5.5. Utilizarea H_3PO_4 în obținerea chiturilor	122
6.5.6. Utilizarea H_3BO_3 în straturi de acoperire	123
6.5.7. Influența activatorului asupra rezistențelor	123
6.5.8. Paste utilizabile ca materiale de construcții	125
<i>Concluzii</i>	<i>127</i>
<i>Bibliografie</i>	<i>131</i>

I. ACIDUL MONOSILICIC

Monomerul Si(OH)_4 nu a fost obținut niciodată în stare pură, datorită tendinței sale pronunțate de condensare. Astfel P. Debye arată că creșterea lentă a turbidității soluțiilor de silicat de sodiu indică efectul polimerizării acidului silicic rezultat din hidroliza silicatulului [13].

În soluții apoase diluate monomerul se găsește în echilibru cu faza solidă a silicei [1a].

Acidul monosilicic este un acid foarte slab, hidrofil, neionizat, care nu poate fi separat din apă ca monomer.

Acidul polisilicic cu masa moleculară foarte mică s-a separat în mediu de eter sau benzen sub formă de lichid transparent, vâscos, anhidru, foarte higroscopic. Chiar sub influența vaporilor de apă din aer sau prin încălzire se transformă rapid într-un gel solid transparent.

Monomerul se poate separa din soluții apoase de silicați alcalini cu ajutorul unei rășini schimbătoare de ioni, puternic alcaline, ca urmare a faptului că el se ionizează până la HSiO_3^- sub acțiunea ionilor OH^- care se găsesc pe suprafața rășinii. Apoi ionii HSiO_3^- se adsorb pe rășină.

Solubilitatea de echilibru a monomerului la temperatura camerei în echilibru cu silicea amorfă este de 0,01 - 0,012 % SiO_2 , la pH 3 și 0 °C. Egorova [14] a comunicat că în intervalul de pH 1,2 - 3,7 silicea se află în stare nepolimerizată în soluții apoase timp de două ore.

1.1. Proprietățile acidului monosilicic

Din cauza tendinței pronunțate de polimerizare determinările se efectuează pe soluții foarte diluate.

S-a stabilit [15] că, constanta de difuzie a acidului monosilicic în apă de mare este: $1,0 \pm 0,05 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

După Scerbani [16] valorile constantelor de disociere se prezintă după cum urmează:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_3\text{SiO}_4^-]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} = 2 \cdot 10^{-10} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]} = 2 \cdot 10^{-12}$$

$$K_3 = \frac{[H^+][HSiO_4^{3-}]}{[H_2SiO_4^2]} = 2 \cdot 10^{-12} \quad K_4 = \frac{[H^+][SiO_4^{4-}]}{[HSiO_4^3]} = 2 \cdot 10^{-12}$$

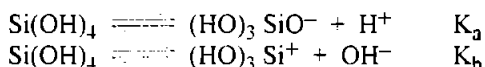
Valori apropiate au obținut și Schindler și Kamber [16a].

S-a măsurat dependența K_1 de temperatură [17].

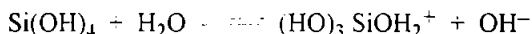
Datele s-au obținut în soluții de concentrație 0,1 - 0,6 M SiO_2 în prezența soluției tampon de borax. pK_1 a variat între $8,88 \pm 0,15$ la $130^\circ C$ și $10,0 \pm 0,2$ la $350^\circ C$.

1.1.1. Punctul izoelectric Pie.

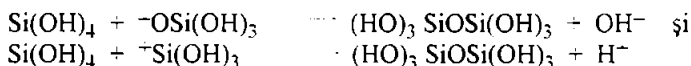
Punctul izoelectric (*pie*) al monomerului $Si(OH)_4$ în soluție în absența silicei coloidale sau a fazei solide este plasat între pK_a și pK_b (probabil - nemăsurat).



Ultima ecuație poate fi scrisă:



Prima etapă a polimerizării (dimerizarea) se poate scrie:



Pie al $Si(OH)_4$ se exprimă prin valoarea pH la care monomerul formează cel mai încet un dimer.

În majoritatea cazurilor de măsurare este prezent $Si(OH)_4$ alături de polimeri, silice coloidală sau fază solidă a silicei.

După Okkerse [18] pie se găsește la pH 2 - 3, după alți autori, la pH 2 - 2,2.

1.1.2. Punctul de sarcină zero Psz.

Punctul de sarcină zero (*psz*) este starea în care sarcina de pe suprafața silicei este egală cu zero. Mobilitatea în câmp electric este nulă. Din măsurătorile efectuate de De Boer, Linsen și Okkerse [19] s-a găsit că valoarea psz se află în domeniul pH 1 - 1,5.

Rezumând datele de la literatura referitoare la pie și psz se pot plasa aceștia între pH 0,5 - 3,7 [20] cu o medie la valoarea $2 \pm 0,5$ pentru diferite tipuri de silice: de la cuarț măcinat până la silice coloidală.

1.1.3. Reacțiile acidului monosilicic

1.1.3.1. Polimerizarea acidului monosilicic

Acidul monosilicic proaspăt preparat prin acidularea unui silicat alcalin (eliminarea cationilor prin schimb ionic) sau prin hidroliza unui eter al acidului silicic, se prezintă sub forma monomeră $M = 96$ corespunzător H_4SiO_4 , necoloidală, demonstrată prin difuzia prin porii unei membrane semipermeabile, crioscopic - prin determinarea masei moleculare ș.a.

În timp se petrece o schimbare a naturii soluției, di-, trimerizare în câteva minute, apoi creșterea diametrului particulelor de acid silicic evidențiată prin măsurarea difuziei, a vâscozității, crioscopic, formându-se o soluție coloidală care ulterior se transformă în gel.

Carmen [7] a fost primul care a stabilit ca acidul silicic polimerizează cu formare de particule discrete care apoi se agregă în lanțuri și în structuri reticulare.

Formarea gelului de silice poate fi considerată în două etape. În prima etapă moleculele de $Si(OH)_4$ se condensează în polisilicați cu formare de legături siloxanice $\geq Si - O - Si <$ rezultând particule coloidale cu posibilități de creștere, stabilite în anumite condiții în soluții apoase. În etapa a doua particulele se pot lega între ele tot prin legături siloxanice, când rezultă lanțuri ramificate care trec în rețele, care se propagă în final în întregul mediu lichid, formând un gel.

Etapile consecutive ale polimerizării [21]

Etapile consecutive ale polimerizării sunt redată schematic în fig. 1.1.

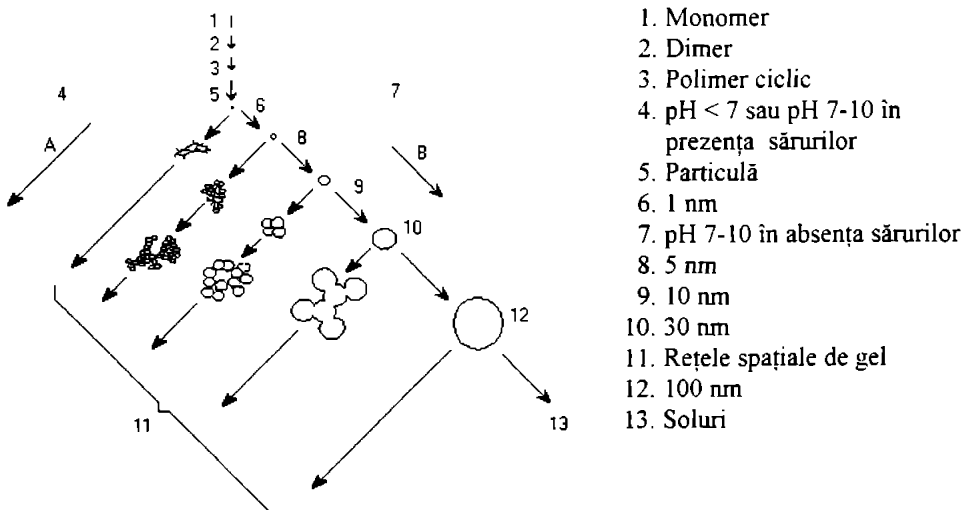


Fig 1.1. Polimerizarea silicei

În soluție alcalină (B) particulele de sol cresc în dimensiune paralel cu micșorarea numărului lor total. În soluție acidă sau în prezența unor săruri floculante (A) particulele se agregă în rețele spațiale cu formare de gel.

a. $\text{Si}(\text{OH})_4$ în soluții apoase la o concentrație mai mare de 0,01 - 0,012 SiO_2 , solubilitatea de echilibru a monomerului cu silicea amorfă, și când lipsește faza solidă pe care silicea solubilă ar putea să se sedimenteze, atunci se produce condensarea prin formare de dimer și alte molecule cu masa moleculară superioară.

b. Polimerizarea are la bază un mecanism ionic. La $\text{pH} > 2$ viteza procesului este proporțională cu concentrația ionilor OH^- , iar la $\text{pH} < 2$ - proporțională cu concentrația ionilor H^+ .

c. Acidul silicic prezintă o pronunțată tendință de formare a polimerilor, având legături siloxanice $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ și mai puțin grupe $\text{Si} - \text{OH}$ necondensate. Astfel chiar în faze incipiente de polimerizare se formează structuri ciclice (tetramerul ciclic). Adăugarea ulterioară a monomerului la structurile polimere ciclice conduce la formarea unor molecule tridimensionale de silice cu creșterea diametrului acestora. Condensarea, care continuă, densifică moleculele păstrând în exterior grupe $\text{Si} - \text{OH}$.

d. Solubilitatea particulelor formate depinde de dimensiunea lor, de raza de curbură a suprafeței. Mai depinde de gradul de eliminare a grupelor OH^- ca urmare a condensării din interiorul particulelor. Dacă faza solidă se formează la temperatura obișnuită atunci numărul grupelor OH^- necondensate este mai mare, la temperatura mai mare de 80 °C și în special la $\text{pH} > 7$ rezultă particule practic anhidre în interior.

e. Deoarece solubilitatea particulelor scade proporțional cu creșterea lor, procesul evoluează prin solvirea particulelor mici, mărirea celor de dimensiuni mai mari, prin sedimentarea silicei (maturizarea Ostwald). Particulele având un diametru sub 5 nm (în special 3 nm) prezintă o solubilitate ridicată.

La $\text{pH} > 7$ și temperatura ambiantă viteza de solvire și sedimentare este ridicată, particulele ajung repede la 5 - 10 nm, după care procesul se încetinește.

La pH-uri joase vitezele de solvire și sedimentare sunt reduse, creșterea particulelor, după ce ating 2 - 4 nm, devine neînsemnată.

Temperatura favorizează creșterea rapidă a particulelor, în special la $\text{pH} > 7$.

Creșterea inițială a particulelor în soluție din acidul monosilicic este un proces rapid, iar maturizarea Ostwald este lentă, neînsemnată la pH-uri mici după ce monomerul a fost complet consumat.

f. La $\text{pH} = 6 - 7$ și în soluții bazice până la $\text{pH} 10,5$, adică în domeniul de solvire a silicei sub formă de silicat, particulele de silice posedă sarcini negative și se resping reciproc. De aceea scade frecvența ciocnirilor și a creșterii prin agregare, predominând creșterea prin sedimentarea monomerului. Prezența însă a unui electrolit într-o concentrație mai mare de 0,2 - 0,3 N (de exemplu când silicatul de sodiu este neutralizat cu un acid) atunci respingerea particulelor încărcate negativ scade și se produce agregarea lor până la gelificare.

Este interesant faptul că ridicarea inițială a temperaturii provoacă prevenirea gelifierii. De exemplu un sol de silice de 2 - 3 % SiO_2 și o concentrație de sare de 0,2 - 0,3 N la pH 6 - 10,5 este supus procesului de îmbătrânire la temperatura ambiantă atunci se produce gelifierea. Dacă acest sol se încălzește inițial la 80 - 100 °C atunci particulele vor crește proporțional cu descreșterea numărului lor, iar procesul de gelifiere va fi puternic frânat sau chiar întrerupt.

g. La pH - uri mici particulele de silice poartă sarcini foarte reduse, prin urmare se pot ciocni între ele, conducând la formarea de agregate sub formă de lanțuri apoi rețele de gel. La pH 5 - 6 se produc două procese paralele: unul de formare a particulelor discrete și unul de agregare a acestora, ambele decurgând cu viteză mare, în special la concentrații peste 1 % SiO_2 . Se presupune că la procesul agregării participă nu numai particulele discrete ci și oligomerii.

Procesul de agregare și gelifiere decurge astfel încât faza solidă se prezintă sub formă amorfă, într-un grad mare de solubilitate în apă și în echilibru cu monomerul. În timpul gelifierii agregatele în creștere au aceeași concentrație în silice ca și solul inițial, păstrând densitatea și indicele de refracție ale solului inițial.

În procesul agregării vâscozitatea se modifică foarte puțin, ca și alte proprietăți fizice. La atingerea punctului de gelifiere se produce o creștere rapidă a vâscozității, gelul devine evident când ocupă jumătate din volumul soluției.

Gelul format își mărește rezistența pe măsură ce spațiile dintre particule scad datorită solvirii și sedimentării silicei prin formarea de legături siloxanice, rezultând structuri tridimensionale de SiO_2 .

Procesul de gelifiere este influențat de pH, dependența redată în fig. 1.2.

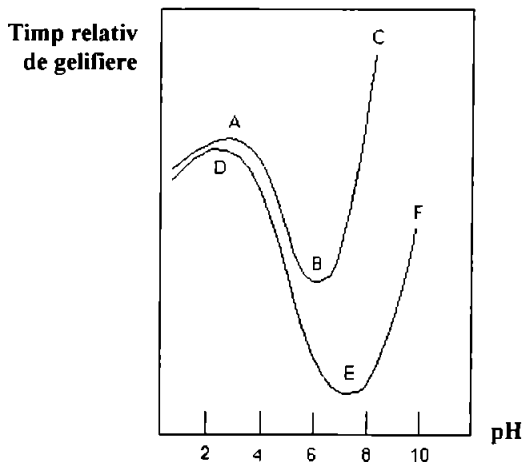


Fig. 1.2. Influența pH - ului asupra procesului de gelifiere a silicei în absența (curba ABC) și în prezența (curba DEF) sărurilor de sodiu (NaCl , Na_2SO_4 în concentrații de 0,2 - 0,3 N)

Dependența constantei de disociere de gradul de polimerizare

Prin determinarea pK_a , prin titrare și a gradului de polimerizare, prin metoda crioscopică, s-a stabilit ca prin polimerizare crește aciditatea soluției. Astfel pentru monomer soluția are $pK_a = 10$, polimeri $pK_a = 6,5$ (după [24] $pK_a = 6,8$).

Conform [23] variația pK_a funcție de gradul de polimerizare este redată în fig. 1.3.

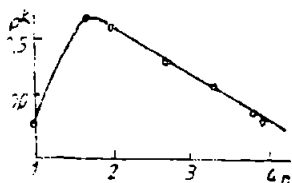
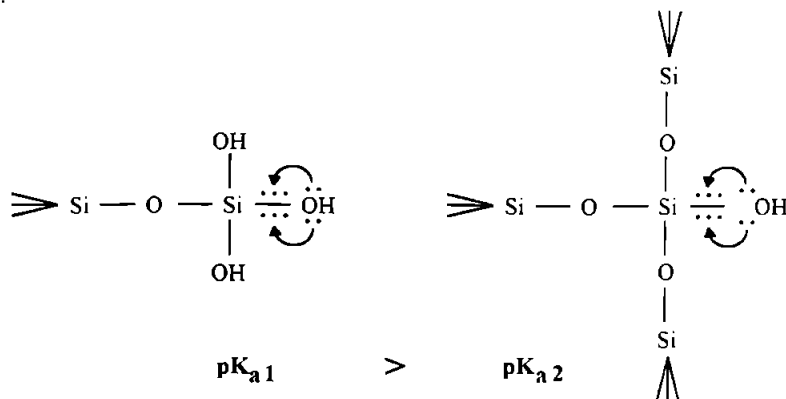


Fig. 1.3. Variația pK_a funcție de gradul de polimerizare a silicei

Pe grafic se vede un maxim al pK_a corespunzător dimerului.

Această valoare ridicată Iler nu o consideră reală, argumentând prin aceea că dimerul fiind foarte instabil pK_a este aproape imposibil de măsurat.

Creșterea acidității cu gradul de polimerizare se explică de autori prin conjugarea electronilor $d_{\pi} - p_{\pi}$ cu atât mai puternic cu cât gradul de substituție a grupelor OH^- cu Si crește.



Aceiași autori au determinat pentru acizii polisilicici $pK_a = 6.5$, în concordanță cu valorile stabilite de alți autori.

Conform determinărilor efectuate de Iler [1a] dependența pK_a de gradul de neutralizare a grupelor OH^- este redată în fig. 1.4.

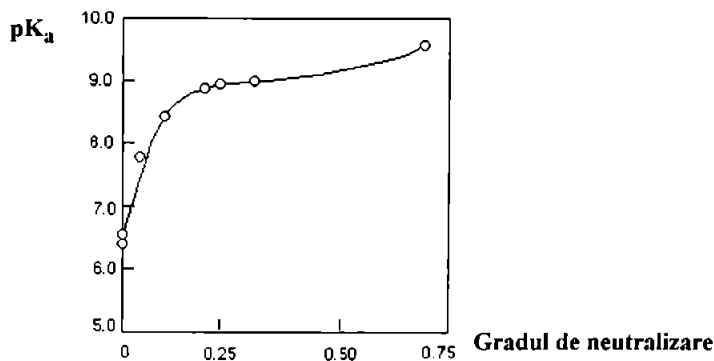


Fig 1.4. Dependența pK_a al grupelor silanolice de pe suprafața siliceii amorfe de gradul de neutralizare

Această comportare a siliceii explică creșterea vitezei reacției de polimerizare pe măsură ce crește greutatea moleculară.

1.1.3.2. Reacțiile acidului monosilicic cu acizi

Reacția cu acidul fosforic și acidul boric.

Ambii acizi reacționează cu silicea sub influența temperaturii dând fosfați, borați polimeri cu legături de tip Si – O – B sau Si – O – P care în soluții apoase hidrolizează.

Reacția cu acidul sulfuric

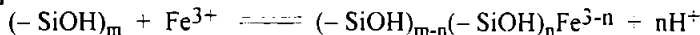
Din interacțiunea siliceii cu acidul sulfuric rezultă compuși de tipul $\text{SiO}(\text{HSO}_4)_2$ - silicohidrosulfați [25]. Din hidroliza acestor compuși se formează monosilanol $\text{HSi}(\text{O})\text{OH}$ și monosilandioli $\text{H}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ insolubile în apă.

1.1.3.3. Reacțiile cu cationii

Reacția cu fierul și uraniul

Se cunoaște că numai cationii acestor metale pot reacționa cu silicea.

Fe^{3+} reacționează cu silicea atât monomeră cât și polimeră eliminând H^+ după schema [26]:



Ionul de uraniu:



Reacția cu cromul și aluminiul

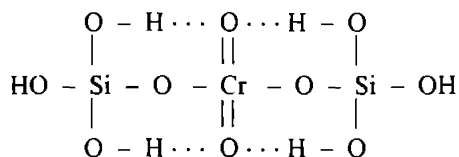
Cr^{3+} datorită volumului său ionic mare reacționează diferit de Al^{3+} cu silicea.

În timp ce Al^{3+} formează alumiinați de tipul $[\text{SiAlO}_4]^-$ intrând în rețeaua siliceii, Cr^{3+} prezintă o inerție specifică față de aceasta. Astfel încălzind un amestec de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ și



$\text{Al}(\text{OH})_3$ cu silica amorfă sub presiune la 300 °C timp de 48 ore, numai Al^{3+} reacționează cu silica dând aluminați.

Cr^{6+} sub forma H_2CrO_4 încetinește procesul de polimerizare și gelificare a silicei în domeniul pH 0,5 - 3 datorită formării unui complex de tipul:



Acest dimer se va transforma în gel cu viteza de 50 % din viteza reacției de gelificare a silicei la aceeași concentrație.

Este cunoscută marea asemănare a ionilor de Al^{3+} și Si^{4+} , fiecare putând forma tetraedri $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{AlO}_4]^{5-}$ rezultând silicați complecși. Raza ionică a $\text{Al}^{3+} = 0,57 \text{ \AA}$, raza ionică a $\text{Si}^{4+} = 0,39 \text{ \AA}$.

Solubilitatea aluminei este mult mai redusă în domeniul pH 5 - 8 la 25 °C decât a silicei. Această dependență este redată în fig. 1.5.

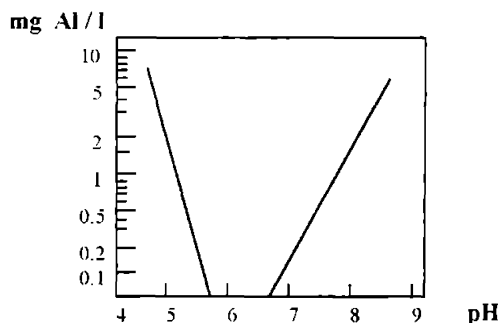
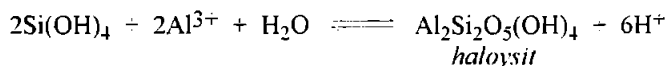


Fig 1.5. Dependența solubilității aluminei funcție de pH

Fixarea aluminaților pe suprafața particulelor de silica conduce la insolubilitatea acestora și micșorarea concentrației silicei monomere în soluție.

Pe de altă parte cationii Al^{3+} blochează monomerul de silica:



Prin adsorbția Al^{3+} pe stratul exterior al silicei, se insolubilizează aceasta datorită formării aluminosilicaților. Chiar cantități extrem de mici de Al^{3+} pot bloca solubilizarea silicei.

Reacția cu cationi bivalenți

Sanschi și Schindler [27] au măsurat stabilitatea complexilor de silice cu ionii Ca^{2+} și Mg^{2+} la pH 8 - 9 în soluție 1 M de perclorat de sodiu la 25 °C. Complexiile erau instabile și se formau numai cu săruri în exces. În apele naturale asemenea complexi nu se formează.

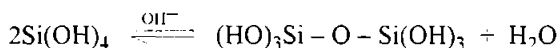
II. POLIMERIZAREA SILICEI ȘI FORMAREA SOLUȚIILOR COLOIDALE

2.1. Mecanismul de polimerizare și hidroliză a silicei

După cum s-a mai arătat în domeniul $pH \sim 2$, viteza de polimerizare a monomerului este minimă. La $pH > 2$ catalizatorul polimerizării este OH^- , iar la $pH < 2$, H^+ .

Iler [21] a descoperit că la $pH < 2$ alături de H^+ , procesul de polimerizare este catalizat și de F^- , chiar la o concentrație de 10^{-4} moli/l (0,00019 % F^-). Deoarece eliminarea sub această limită a ionului de F^- din sistem este practic imposibilă, se admite că cei doi catalizatori își suprapun efectele catalitice.

Polimerizarea monomerului catalizată de OH^- , sub formă mai generală, se prezintă astfel:



Pentru elucidarea mecanismului de polimerizare a silicei trebuie să se țină cont de faptul că ionul tetravalent de siliciu dispune de orbitali vacanți care se pot implica în legături coordinative cu oxigenul (distribuția electronică a atomului de Si este: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$).

Legătura coordinativă se realizează cu O- donor, Si- acceptor pe orbitalul 3d. Siliciul prezintă cifrele de coordinație 5 și 6. Iler [1a] a prezentat starea intermediară cu cifra de coordinație 6 a siliciului redată în continuare.

La $pH > 2$ viteza de dispariție a monomerului are loc după o reacție de ordinul doi, iar la $pH < 2$ după o reacție de ordinul trei.

Ordinul reacțiilor a fost explicat de Okkerse [8], bazat pe faptul că atomul de siliciu își mărește cifra de coordonație la 6 pe măsura formării la $pH < 2$ a unui complex intermediar format din trei atomi de Si, fig. 2.1.b.

La $pH > 2$, pe lângă complexul (fig. 2.1.a.) care constă din doi atomi de Si poate exista o altă variantă (fig. 2.1.c.).

Încă o structură intermediară, în acest domeniu al pH -ului a fost propusă de Dalton [30], fig. 2.1.d.

În cazul în care unul sau doi atomi de Si vor compune acidul polisilicic sau se dispun pe suprafața particulei de silice, apare compusul cu cifra de coordonație 5 al siliciului, fig. 2.1.e.

În oricare din cazuri se presupune că dacă atomul de Si coordonează 5 sau 6 atomi de O, atunci toate legăturile Si - O slăbesc, favorizându-se regrupările.

Rezumând cele de mai sus se pot stabili ecuațiile generale ale reacțiilor de polimerizare a silicei în cele două domenii de pH : sub și peste 2.

Se au în vedere lucrările lui Treandwel, Wieland, [28], Iler [1a], Wail [2], iar pentru ordiul reacțiilor lucrările lui Okkerse [29].

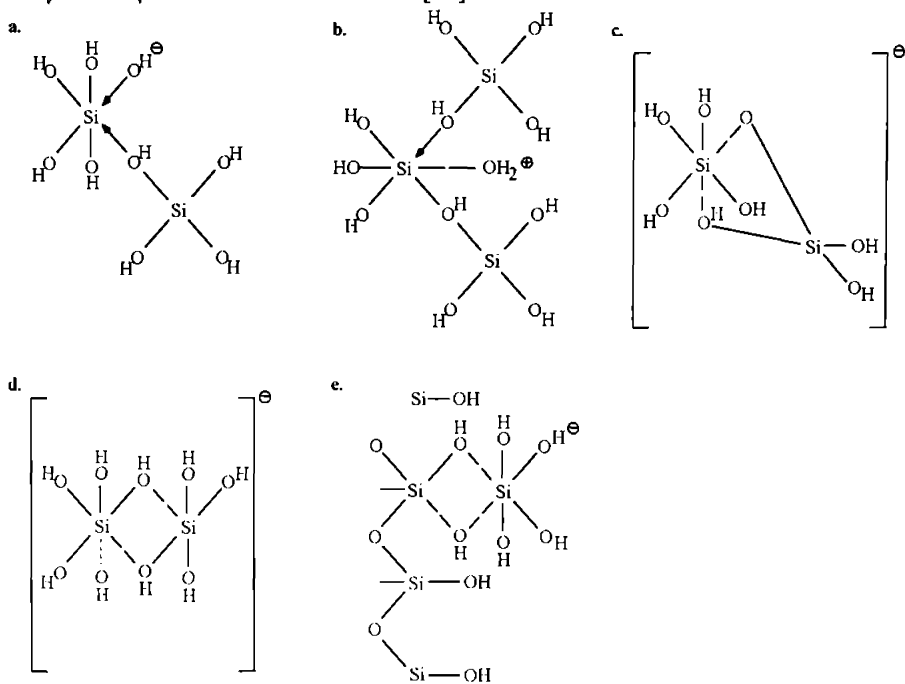
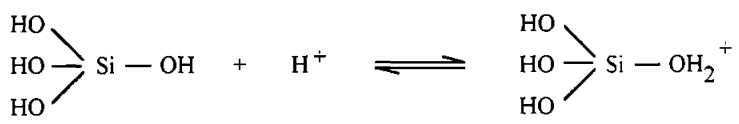
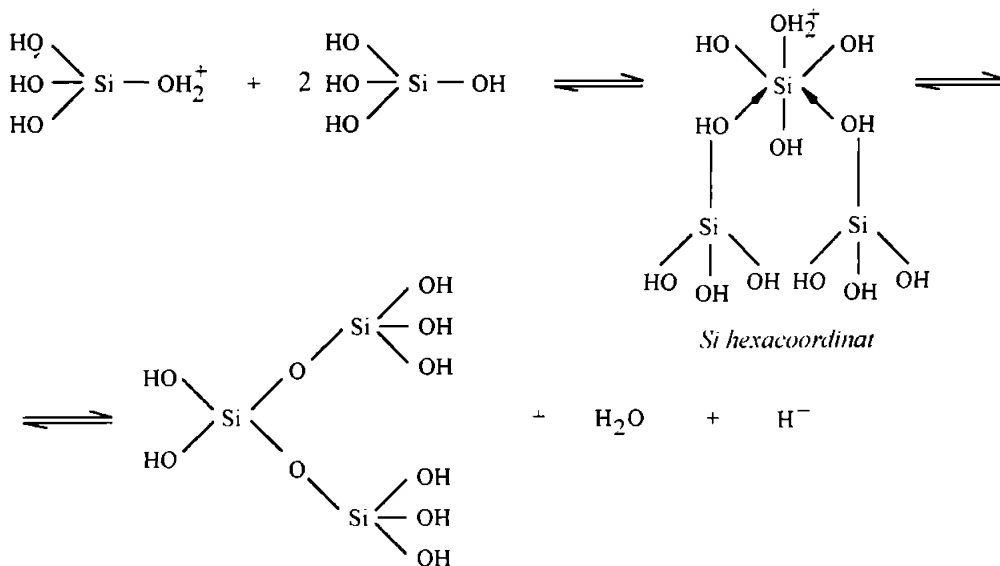


Fig. 2.1. Combinațiile intermediare probabile, care se pot forma la polimerizarea silicei
 a. - complex anionic din doi atomi de Si, cu ionul OH⁻ cuplat
 b. - complex cationic din trei atomi de Si cu ionul H⁺ cuplat
 c. și d. - variante probabile ale complexului a.
 e. - combinație intermediară pe suprafața silicei

În continuare se redau mecanismele reacțiilor de polimerizare a silicei în diferite medii.

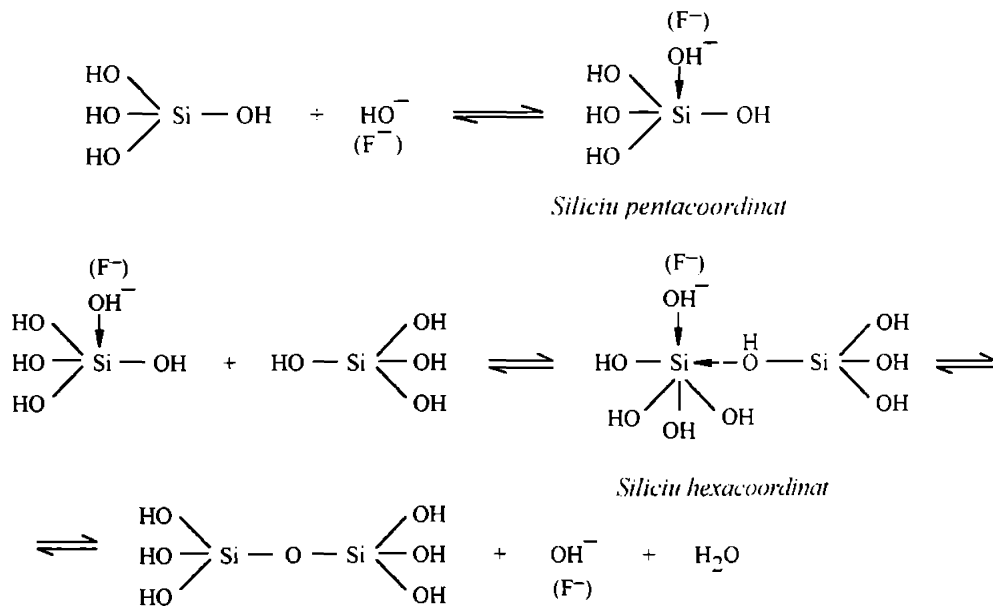
Reacții de polimerizare la pH < 2 (pie)



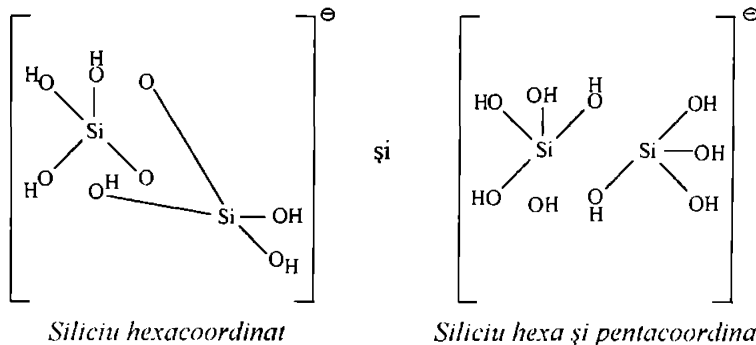


Viteza de dispariție (adiție) a monomerului este determinată de o reacție de ordinul 3.

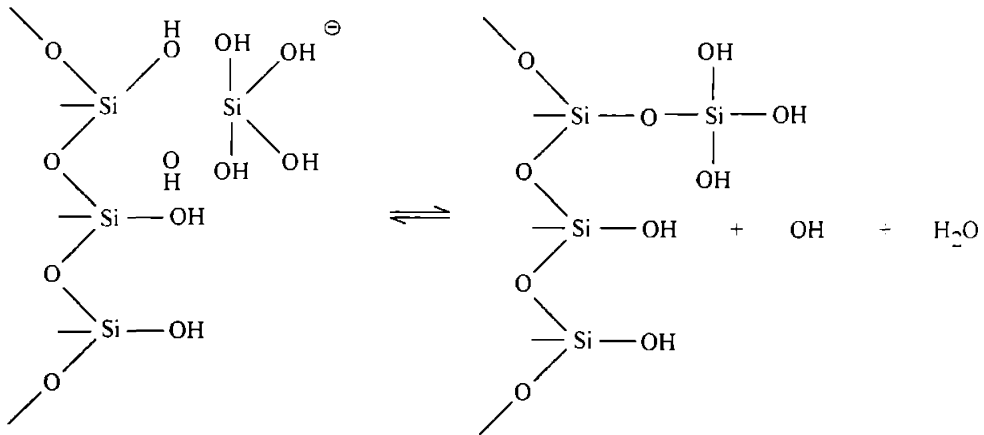
Reacții de polimerizare la pH > 2



În cazul adității a doi monomeri, Dalton [30] mai pune în evidență și alți intermediari:



Viteza de dispariție (adiție) a monomerului este determinată de o reacție de ordinul doi și include o fază intermediară cu siliciu pentacoordinat (din motive sterice):



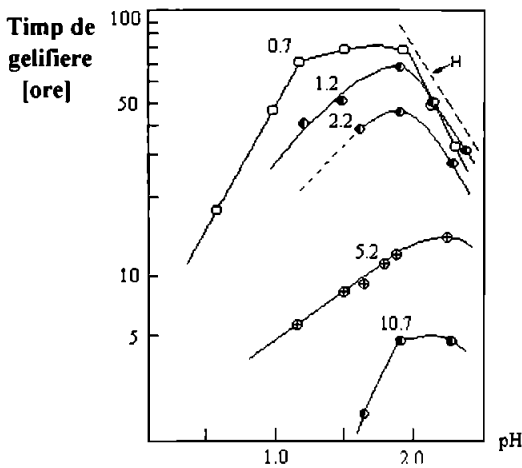
Efectul catalitic al HF

După cum s-a mai arătat (pag. 13) urmele de F^- , chiar în concentrații de 10^{-4} mol/l, au un efect catalitic al polimerizării însemnat la $pH < 2$, în special sub forma de HF. Viteza reacției este proporțională cu concentrațiile H^+ și F^- . Această dependență este redată în fig. 2.2.

Fluorurile nu influențează polimerizarea la $pH = 7$.

Tai și Chen [31] au arătat că dacă gelul de silice s-a format la valori mici ale pH -ului în prezența F^- , aceștia din urmă se mențineau pe suprafața gelului și apăreau în lichidul degajat prin sinereză. În schimb în mediu alcalin nu s-au identificat ioni F^- pe suprafața gelului. Acest fenomen este explicat de Wilhelm Hinz [32] prin aceea că la pH alcalin F^- participă la reacția de polimerizare, din compuși precum Na_2SiF_6 sau K_2SiF_6 , după același mecanism ca și OH^- în care Si trece prin starea hexacoordinată.

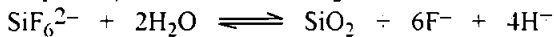
621283
 DUS, 366 B



H = efectul OH⁻
 Cifrele = conc. NaF [mmol/l]
 Conc. SiO₂ = 1 mmol/l
 Conc. Al₂O₃ = 0,3 mmol/l

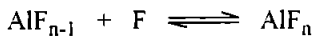
Fig. 2.2. Dependența timpului de gelificare a solurilor de silice din soluții de silicat de Na funcție de pH și concentrația F⁻ [33], în condițiile în care concentrația Al³⁺ și Fe³⁺ se menține constantă.

Conform lui Scerbani [16] constanta echilibrului chimic al reacției de hidroliză a fluosilicatulului în prezența unui exces de SiO₂ are următoarea valoare:



$$\frac{[\text{F}^-]^6[\text{H}^+]^4}{[\text{SiF}_6^{2-}]} = 10^{-17}$$

Prezența Al³⁺ și a Fe³⁺ în soluție frânează efectul catalitic al F⁻ prin aceea că se formează compuși care rețin F⁻ după următoarea reacție [16]:



La 25 °C valorile pK_n, unde n este 1;2;3;4; sunt de 6,69; 5,35; 3,68; și respectiv 2,74.

2.2. Polimerizarea silicei în domeniul pH 2 - 7

Polimerizarea silicei într-o soluție în domeniul pH sub și peste 7 trebuie examinată separat din următoarele motive:

a., Numai la valori mici ale pH - ului, polimerizarea decurge destul de încet, ceea ce permite ca ea să fie urmărită în stadiile ei incipiente. Modificările corspunzătoare care au loc timp de câteva ore la pH = 2 , se termină în câteva minute sau chiar secunde la pH = 8 - 9.

b., Unitățile polimere sau particulele discrete, formate la pH - uri mici, nu poartă sarcini și, numai dacă concentrația silicei nu este prea mică, curând după formarea acestor particule polimere începe agregarea lor. Acest proces are loc nu numai ca urmare a lipsei de sarcini pe suprafața particulelor, ci și din cauza că particulele sunt extrem de mici și încetează să crească după ce ating dimensiunea de 2 - 3 nm. Deoarece procesul de agregare depinde în special de concentrația particulelor și mai puțin de dimensiunea lor, procesul decurge și în cazul unor concentrații foarte mici de silice.

c., La pH > 7 particulele individuale cresc până la dimensiuni mari, proces favorizat de creșterea temperaturii, dacă nu intervine suprapunerea agregării și gelifierii declanșate de prezența unui electrolit într-o concentrație critică de coagulare.

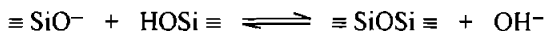
Prin urmare, numai la pH - uri mici poate fi urmărită polimerizarea treptată a monomerului și formarea inițială a rețelelor tridimensionale de polimeri de silice.

2.2.1. Formarea oligomerilor

Oligomerii sunt acizi polisilicici cu masa moleculară mică de la trimer până la octamer sau dodecamer, aceștia reacționează cu acidul molibdenic în 10 - 20 minute. Oligomerii au structura liniară, ciclică sau policiclică. Studiarea acestor compuși se efectuează pe formele lor stabile rezultate din eterificare când se obțin complecși trimetilsilicilici.

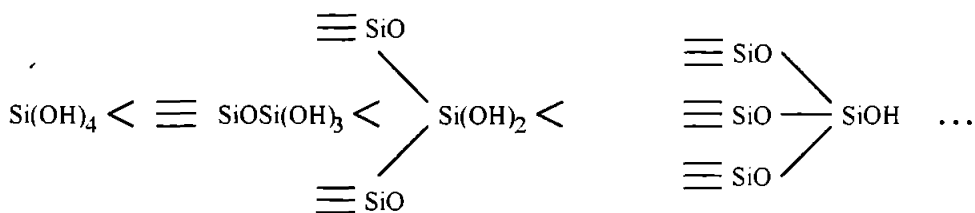
Creșterea oligomerilor până la dimensiunile finale ale particulelor coloidale decurge rapid dacă în soluție este prezent în concentrație suficientă monomerul.

Polimerizarea, formarea oligomerilor are la bază următoarea reacție:



Reacția se bazează pe următoarele condiții de echilibru:

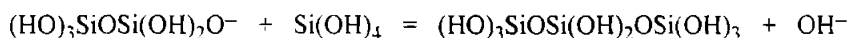
- Valorile pK_a variind între 9,9 pentru monomer și 6,7 pentru polimerii superiori, rezultă că aciditatea compușilor crește în următoarea ordine:



Aceasta înseamnă că aditia monomerului și viteza de polimerizare crește în același sens.

- La pH - uri mici când monomerul este ionizat într-un grad foarte redus și sunt absente variante polimere, procesul de dimerizare decurge lent.

- Dacă dimerul este un acid mai puternic decât monomerul, atunci reacția cu dimerul ionizat va fi:



Deoarece trimerul linear este o formă de tranziție, concentrația sa rămâne mică.

- Datorită ionizării particulele dimerului se pot uni formând un tetramer linear.

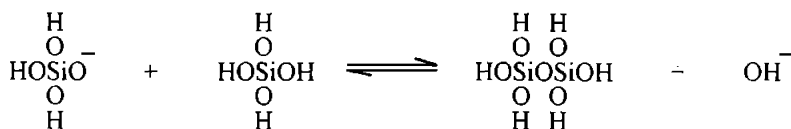
- Datorită amplasării apropiate a grupelor de capăt – SiOH într-un polimer linear, de exemplu un tetramer, la o concentrație redusă a monomerului se produce o rapidă ciclizare. Se formează în principal un tetramer ciclic [34]. Trimerul nu poate forma ciclul datorită tensiunilor în unghiuri.

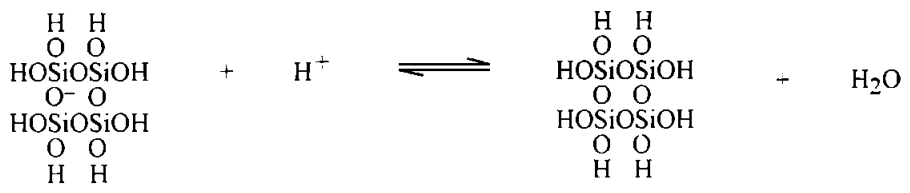
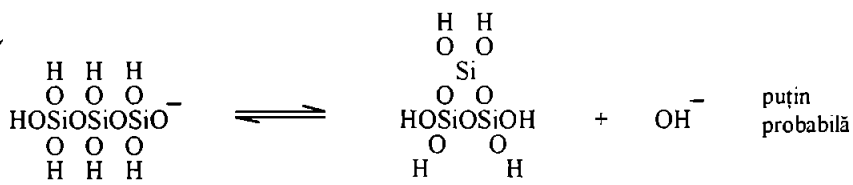
- Imediat după apariția formelor ciclice se produce aditionarea monomerului și dimerului, crescând masa moleculară.

- În același timp se produce o condensare internă a grupelor SiOH ducând la apariția varietăților polimere compacte, premergătoare particulelor coloidale.

- Cele două procese de aditie a monomerului și condensare internă decurg până la consumarea monomerului, ajungându-se la formarea particulelor coloidale ale căror structuri interne sunt formate din SiO₂, iar suprafața lor este acoperită cu grupe SiOH ionizate. Aceste modificări decurg cu viteză mare la pH > 7 și la temperaturi ridicate.

Evoluția procesului de formare a oligomerilor și a particulelor coloidale este redată în schema de mai jos și în figurile 2.3. și 2.4.





Conform determinărilor efectuate de Iler [35] formarea trimerului ciclic este improbabilă.

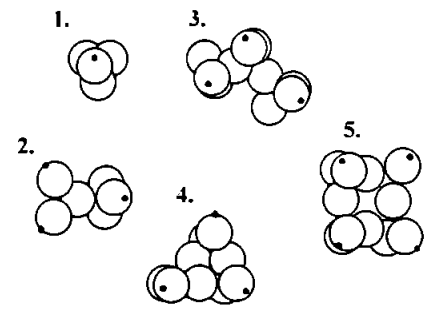


Fig. 2.3. Modele moleculare ale acizilor silicici. Atomii de O sunt reprezentați sub formă de sferă, atomii de H sub forme de puncte negre, atomii de Si din interiorul tetraedrilor nu pot fi văzuți.
 1 - $\text{Si}(\text{OH})_4$ 2 - $(\text{OH})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_3$ 3 - $(\text{OH})_3\text{SiOSi}(\text{OH})_2\text{OSi}(\text{OH})_3$
 4 - $[(\text{OH})_2\text{SiO}]_3$ 5 - $[(\text{OH})_2\text{SiO}]_4$

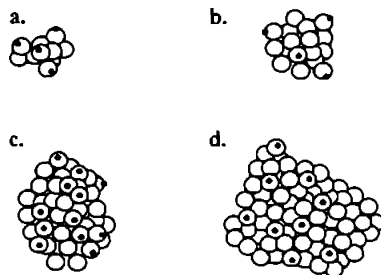


Fig. 2.4. Modele de acizi polisilicici și de particule coloidale.

a - acid trisilicic ciclic
 b - acid octasilicic cubic
 c și d - particule coloidale

După cum s-a arătat în cadrul mecanismului de polimerizare și depolimerizare concentrația ionilor de OH^- activează în egală măsură atât ionizarea și condensarea cât și hidroliza și depolimerizarea.

Astfel fiecare din varietățile polimere se află în sistem în starea de echilibru cu o anumită concentrație de monomer în soluție.

Din cercetările efectuate de Olsson [36], Müller, Kochne și Sliwinski [37] rezultă formarea octamerului cubic din condensarea a doi tetrameri ciclici, considerat sistem inițial sau nucleu elementar din care cresc particulele coloidale prin adăugarea monomerului.

Din calcule geometrice efectuate de Iler se deduce pentru 48 - mer cu raport $\text{OH}:\text{Si}$ de 0,8 - 0,5 (determinat chimic 0,7), diametrul particulei hidroxilate 1,6 nm (determinat chimic 1,3 nm). Diametrul particulei anhidre de SiO_2 1,09 nm.

Chiar 48 - merul, ca particulă se găsește în stare de solubilitate echilibrată cu monomerul.

Imediat ce acești germeni s-au format, ei încep să crească datorită monomerului, independent de faptul, dacă monomerul există în soluție sau se formează prin solvirea oligomerilor.

Diferența principală dintre sistemul $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ și alte soluții apoase ale combinațiilor anorganice constă în faptul că în cazul silicei se observă efecte catalitice cu influență asupra ruperii și formării legăturilor siloxanice, pe când în procesele de formare a centrelor de cristalizare și de creștere a cristalelor moleculare sau ionice nu se sesizează nici un astfel de fenomen. Astfel nici un fel de centre de cristalizare adăugate în soluții de silice nu favorizează formarea particulelor. Asemenea germeni omogeni se formează în urma condensării acidului monomer $\text{Si}(\text{OH})_4$, dacă gradul de suprasaturație este suficient de mare.

Atât pentru substanțe ionice cât și pentru acizii silicici germenii sunt formați din 10 - 100 ioni, respectiv unități SiO_2 , având diametrul 1 - 2 nm. În acest caz concentrația critică pentru formarea germenilor de silice trebuie să fie egală cu 0,0358 %.

Marshall [38] a urmărit dispariția monomerului la pH 8, când concentrația relativ înaltă a OH^- capacitează desfășurarea rapidă a procesului solvire - precipitare. El a observat că există o perioadă de inducție, ca și cum ar avea loc formarea de germeni. Această perioadă durează de la un minut la concentrația monomerului de 0,0697 % până la 1000

0,0359 %. Acest fapt desigur arată că valoarea critică a gradului de suprasaturație poate fi de ordinul 5 - 10.

Rezultă că în timpul primelor etape de polimerizare este necesar un timp destul de îndelungat pentru a se forma particule polimerizate de un anumit tip, capabile să funcționeze ca germeni. La un grad de suprasaturație de 2 - 3 timpul de formare a germeilor este de la câteva minute până la câteva ore.

2.2.2. Formarea particulelor coloidale

După cum s-a arătat mai înainte, studiul evoluției polimerizării și formării particulelor coloidale nu este posibilă decât în medii acide, pH 2 - 3, temperaturi sub 25°C și numai în soluții foarte diluate ~ 0,012 %, când viteza procesului este minimă. În alte condiții polimerizarea și agregarea decurg cu viteze foarte mari.

Gradul de polimerizare se determină cu ajutorul metodei molibdenice a lui Alexander [6].

Din determinările efectuate de Ordway [39] rezultă că într-o soluție de silice, monomerul și dimerul se adăunează pe suprafața particulelor, cu preferință la Si trisubstituit (unde din cele patru grupe OH, trei sunt înlocuite cu legături siloxanice). Mecanismul acestei substituiri s-a arătat mai înainte.

Adiția monomerului și a dimerului până când particula sub formă sferică, fără goluri, atinge gradul de polimerizare de cca. 300.

Pe măsură ce scade concentrația monomerului și a dimerului, începe procesul de depolimerizare a oligomerilor, care se aflau în echilibru cu monomerul. Monomerul astfel rezultat se adăunează în continuare pe particulele aflate în creștere.

Concentrația oligomerilor atinge valoarea maximă în momentul în care jumătate din întreaga cantitate de monomer s-a consumat cu polimerizarea. În acest moment încep să se formeze particule coloidale cu masa moleculară mai mare datorită oligomerilor a căror concentrație scade treptat.

După consumarea și a oligomerilor începe fenomenul de depolimerizare a particulelor mici, rezultând monomer, care continuă să se adăuneze pe particule mari.

Astfel numărul total de particule scade, în final se formează un sol cu particule destul de uniforme, aflate în echilibru cu monomerul.

Fenomenul polimerizării și formării particulelor coloidale a fost studiat și de Bogdanova [40]. Soluțiile studiate au concentrația de 0,006 - 0,56 mg SiO₂ / ml și pH < 3,6.

Din măsurători s-a observat că la pH - uri în domeniul studiat, pH < 3,6, se formează cu precădere forma α a acizilor polisilicici, pe când la pH - uri mai ridicate se evidențiază formele β și γ .

Forma α corespunde moleculei de monomer, dimer care reacționează cu reactivul molibdat în mai puțin de 5 minute.

Forma β al acidului polisilicic corespunde moleculei oligomerilor (3 Si - 10 Si), timpul de reacție cu molibdatul este de 10 - 30 minute.

Forma γ al acidului polisilicic este forma de polimeri superiori, conținând mai mult de 10 atomi de Si cu timp de reacție peste 30 minute.

Se mai constată că, cu creșterea diluției soluției se produce depolimerizarea acizilor polisilicici, rezultând predominant forma α .

Autorii mai precizează că polimerizarea decurge cu viteze mai mari dacă soluția inițială conține forma α pe lângă formele β și γ .

Cijerskaia și Sinegribova [41] cercetând comportarea silicei la limita de separație a fazelor în sistemul HNO_3 - acid silicic decan în soluții de 1 - 5 g SiO_2 / l și 0 - 6 moli / l HNO_3 evidențiază echilibrul $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$, arătând că forma α scade în timpul menținerii în repaos al soluției și cu creșterea concentrației de SiO_2 , când crește gradul de polimerizare, crescând concentrația formelor α și β . Scăderea concentrației formei α acidului silicic funcție de concentrația SiO_2 este redată în fig. 2.5.

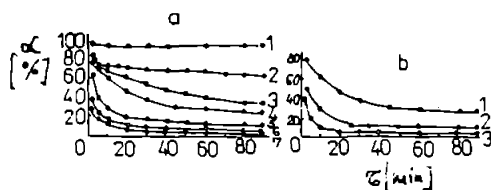


Fig. 2.5. Variația conținutului formei α a acidului silicic, funcție de
a., concentrația HNO_3 , mol 1:1 - H_2O ; 2-1, 3-2, 4-3, 5-4, 6-5, 7-6
b., concentrația acidului silicic, g SiO_2 /l: 1-1, 2-3, 3-5

2.3. Polimerizarea silicei la $\text{pH} > 7$

Față de polimerizarea la $\text{pH} < 7$, când inițial se formează germeni care apoi cresc până la dimensiunea de 2 - 3 nm, după care se agregă în catene formând polimeri cu masa moleculară mare, la $\text{pH} > 7$ fenomenul diferă net. În acest domeniu se constată o ionizare mult mai puternică a varietăților polimere, astfel încât polimerizarea monomerului într-un astfel de sistem și micșorarea concentrației sale la 25 °C decurge foarte repede, posibil chiar în câteva minute. În același timp particulele de silice cresc repede pînă la o anumită dimensiune, în funcție, în primul rând de temperatură. Dar nici o agregare în catene nu are loc, deoarece particulele au sarcini electrice și se resping reciproc.

Acest proces decurge când silicea se găsește în soluția alcalină, $\text{pH} = 6 - 10$, în absența cationilor.

2.3.1. Creșterea spontană a particulelor

Aproape toate etapele incipiente ale polimerizării monomerului până la obținerea oligomerilor și a particulelor cu un diametru de 1 - 2 nm, la pH > 7 decurg într-un timp extrem de scurt (câteva minute) urmată de creșterea dimensiunii particulelor și scăderea concentrației monomerului - maturizarea Ostwald.

Solubilitatea particulelor de silice este redată în fig. 2.6.

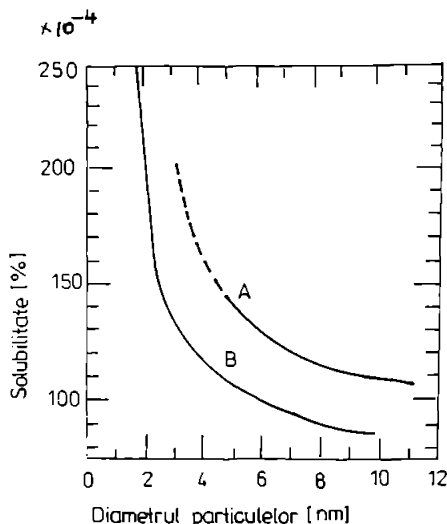


Fig. 2.6. Dependența solubilității în apă a silicei amorfe față de dimensiunea particulelor la 25°C și pH = 8

A - particule încălzite în prealabil la 80 - 100 °C

B - particule obținute la 25- 80 °C, soluție neîncălzită

Viteza de creștere a particulelor depinde de distribuția lor pe dimensiuni, deoarece creșterea se produce ca rezultat al solvirii particulelor mai solubile, de dimensiuni mai mici, și al sedimentării silicei pe particule mai mari. Fenomenul de creștere continuă, deci până când se ajunge la o uniformizare relativă a dimensiunii particulelor - maturizare Ostwald. Desigur că dimensiunea finală depinde de temperatură.

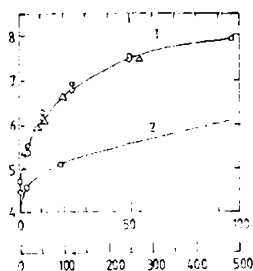
Iler [1a] a stabilit că dimensiunea finală a particulelor la un anumit raport SiO₂:Na₂O nu depinde de concentrația silicei. Astfel preparând soluția de silice, cu raportul SiO₂:Na₂O

constant, având diferite concentrații și încălzite la 100 °C timp de 48 ore, a găsit următoarele dimensiuni de particule:

% SiO ₂	pH	Diametru part. [nm]
7,75	9,9	13,5
3,0	9,9	13,4
1,0	9,66	12,5
0,3	9,25	13,1

După cum se poate vedea din diagrama fig.2.7., în aceste soluții la o anumită temperatură dimensiunea particulelor se apropie asimptotic de valoarea finală care depinde de temperatura, după care creșterea aproape stagnează.

**Diametrul
particulelor
[nm]**



Timp [ore]

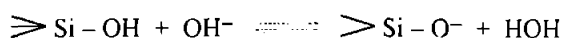
Fig. 2.7. Creșterea particulelor de silice la pH = 8,5.
Concentrația SiO₂ = 3% SiO₂; Na₂O = 102
1 - la 90 °C; 2 - la 50 °C

Un sol cu particule de 15 nm se menține la temperatura normală și pH = 9-10 aproape neschimbată timp de 20 ani. Teoretic, dacă toate particulele ar avea același dimensiune, atunci nu s-ar produce nici o modificare a lor.

În realitate însă particulele cele mai mari reprezintă un diametru triplu față de a celor mici.

S-a demonstrat experimental că solii acidului silicic stabiliți cu alcalii polimerizează în câteva luni la 30 °C la o mărime medie de 5 nm. În schimb la 90 °C particulele cresc în câteva zile la 7 - 8 nm după creșterea aproape stagnează. Deoarece prin creșterea particulelor scade suprafața lor specifică, aceasta atrage după sine scăderea numărului grupelor hidroxil.

Deoarece stabilizarea solilor se face cu ioni OH⁻, după reacția:



rezultă că în urma creșterii particulelor se disponibilizează din ce în ce mai mult OH⁻ ceea ce duce la creșterea pH - ului și a stabilității solului.

trecând repede peste pH = 5 - 6 (când există pericolul gelifierii), la pH > 7 se stabilizează cu OH⁻ și urmând procesul maturizării Ostwald se cresc particulele la mărimea dorită prin creșterea temperaturii.

Prepararea solurilor cu particule mari conduce la creșterea modulului de silice.

Dacă un silicat de sodiu se poate prepara până la un modul de silice de maximum 4 (peste care din cauza vâscozității ridicate devine inutilizabil), solurile de silice pot fi preparate până la module de 40 - 150, chiar 700 - 800 lucru foarte important la prepararea lianților cu rezistențe mecanice și în special chimice (în primul rând rezistente la apă) ridicate.

În tabelul de mai jos este redată creșterea dimensiunii particulelor sub influența temperaturii. Aceste suspensii au putut fi concentrate până la un conținut de SiO₂ 60%.

Modulul de silice	Timp	Temperatura [°C]	Suprafața specifică [m ² /g]	Diametrul aproximativ al particulelor [nm]
100	1 oră	80	600	5
64	6 ore	85	510	6
100	5 ore	95	420	7
78	6 ore	98	406	7
80	30 min	100	350	8
85	3 ore	160	200	15
85	3,25 min	270	200	15
85	0,9 min	250	225	15
90	3,1 min	200	271	10
85	10 min	200	228	12
85	10 min	295	78	36
85	30 min	295	-	64
Ft. mare *	3 ore	340	-	88
Ft. mare	6 ore	340	-	105
Ft. mare	3 ore	350	20	150

* Prezența Na⁺, rămas în particulele inițiale de silice după deionizarea solului, duce la o valoare finală a pH - ului de 8.

În intervalul pH 8 - 10 viteza creșterii particulelor nu este proporțională cu concentrația OH⁻, influența sa este neînsemnată.

În fig. 2.8. se arată creșterea particulelor de silice sub influența temperaturii și a pH-ului cu dimensiunea medie a particulelor de 3,5 nm.

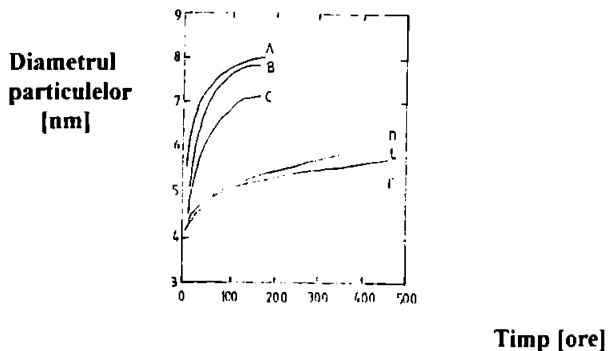


Fig. 2.8. Viteza de creștere a particulelor de silice la 50 °C și la 90 °C la diferite pH-uri

Curba	Temperatura [°C]	SiO ₂ : Na ₂ O	pH
A	90	97	8.8 - 9.7
B	90	186	7.9 - 9.7
C	80	470	7.1 - 8.1
D	50	97	8.8 - 9.0
E	50	186	7.9 - 8.4
F	50	470	7.1 - 7.5

Timpe de 100 ore la 50 °C particulele creșteau până la 5 nm, iar la 90 °C până la 7 - 8 nm, după care creșterea lor a încetinit. Crescând pH-ul la 8 - 10, creșterea a fost ușor favorizată.

2.4. Soluri de silice

2.4.1. Metode de preparare

Pentru a produce soluri stabile la concentrații mari, este necesară să se crească particulele la o anumită dimensiune, în mediu alcalin, având în vedere că ele să nu floculeze și să nu se gelifice.

a. Neutralizarea silicatilor solubili cu acizi

La neutralizarea parțială a soluțiilor diluate de silicat de sodiu, la pH 8 - 9, se formează sol de silice în cazul în care sarea de sodiu rezultată are concentrația 0,3 N și neutralizarea are loc la temperaturi ridicate.

Reacția decurge în două etape:

- În prima etapă se realizează un sol cu nuclee de particule de silice, prin îndepărtarea ionului de Na^+ cu rășini schimbătoare de ioni, dintr-o soluție de silicat de Na cu 2,2 % SiO_2 .

- În a doua etapă se încălzește solul diluat la 100 °C timp de 10 minute, apoi se adaugă simultan soluțiile diluate de H_2SO_4 și silicat de Na, se agită timp de opt ore la temperatura de 95 °C, pH - ul menținându-se la < 9. Este esențială neutralizarea rapidă, ca nimic din amestec să nu rămână în domeniul pH 5 - 6, știind că aici acidul silicic gelifiază.

b. Dializa

Această metodă este folosită pentru îndepărtarea electroliților din silice. Se prepară astfel o silice coloidală relativ pură. Cu toate acestea nu se folosește la scară industrială, deoarece dializa este o metodă relativ lentă.

c. Electro dializa

La baza acestei metode stă îndepărtarea ionilor de Na^+ din soluția de silicat de Na. În acest caz ionii sunt deplasați spre membrană sub influența câmpului electric.

d. Schimbul ionic

Metoda clasică a schimbului ionic constă în trecerea unei soluții relativ diluate de silicat de Na printr-un pat de rășini schimbătoare de ioni. Astfel se produce un sol acid relativ liber de ioni de Na^+ , care ulterior este stabilizat. O alternativă utilizată este cea a creerii mediului slab alcalin 9, temperatură ridicată. În aceste condiții particulele de silice cresc continuu și se obțin soluri de 10 - 15 % concentrații.

e. Peptizarea gelurilor

Gelul de silice poate fi lichefiat sub acțiunea alcaliilor. Se prepară soluri din gel prin încălzirea și tratarea cu amoniac sau din geluri cu alcalinitate remanentă, obținute în urma neutralizării incomplete a alcaliilor dintr-un silicat.

f. Hidroliza unor compuși de siliciu

S-au preparat soluri de silice foarte pure prin hidroliza SiCl_4 din care acidul a fost îndepărtat până la pH 6,8 prin hidroliza silicatulului de etil în mediu alcalin, în prezența apei și a NH_3 . Au fost realizate astfel particule cu dimensiuni de 50 - 900 nm.

g. Dizolvarea Si elementar

Dacă Si metalic pulverizat este tratat mai întâi cu HF pentru îndepărtarea stratului de oxid, el se reactivează rapid cu apa în mediu alcalin, în special cu NH_3 , pentru a forma silice coloidală, care se stabilizează cu alcool. Solurile fabricate astfel au particule poroase, de 8 - 35 nm.

h. Silice în fază de vapori

Silicea trece în fază de vapori numai la temperatura de cca. 2000 °C, dar dacă este prezent un agent reducător, există posibilitatea să se formeze SiO. Temperatura de sublimare este 1700 °C. SiO se evaporă într-o atmosferă oxidantă, în care se formează SiO₂. SiO₂ este condensat într-o formă extrem de fin divizată.

Procedeu cel mai comun pentru aplicarea acestei metode: combustia SiCl₄ în gaz natural. Din această combustie rezultă HCl și vapori de SiO₂ care condensează ca o pudră foarte voluminoasă.

Un alt procedeu este vaporizarea cu arc electric, când rezultă dispersii coloidale.

Solul de silice se poate obține și prin dispersarea mecanică a "fumului" de silice. O dispersare mai rapidă și mai stabilă se obține prin adăugarea în materia primă de SiCl₄, a unei mici cantități de TiCl₄ sau AlCl₃.

În general procedeele de tip "fum de silice" sau "hidroliza în flacără" nu dau o silice dispersabilă în apă, care să producă soluri de particule discrete, cu vâscozitate mică la concentrații mari, care sunt caracteristice solurilor obținute prin procedeu de polimerizare în mediul apos. Totuși silicile pirogene cu particule de dimensiunea finală de 10 - 25 nm pot fi dispersate cu acvasoluri prin tratament mecanic convenabil și folosind agenți dispersanți.

Purificare. Tratamenete speciale

În solurile concentrate de silice cresc adesea microorganismele. Ca mijloace de protecție se adaugă formaldehide sau alcoolii polihidroxicili împreună cu pentaclorofenat.

Pentru îndepărtarea sărurilor din solurile concentrate se recomandă un tratament cu rășini schimbătoare de ioni - astfel se îndepărtează sărurile solubile, apoi se stabilizează cu o bază slabă, de exemplu NH₃. Excesul de NH₃ se îndepărtează prin fierbere pentru purificarea totală a solului.

2.4.2. Caracterizarea solurilor

Caracterizarea solurilor a devenit posibilă numai după ce s-au dezvoltat metodele de urmărire a polimerizării silicei, măsurându-se dimensiunile particulelor și definind gradul lor de agregare. O înțelegere a chimismului suprafeței silicei și natura interacțiunii dintre silice și apă a fost necesară pentru realizarea stabilității și creșterea particulei fără agregare.

a., Prezența speciilor subcoloidale

Caracteristicile solului de silice pot fi afectate de prezența în cantități relativ mici a silicelor "active", cum ar fi monomerul Si(OH)₄, acizii polisilicici inferiori sau - în soluțiile alcaline - ionii de silicat. Aceștia sunt detectabile prin reacția solului cu acidul molidbentic, observând gradul de formare prin cantitatea de complex galben silicomolibdentic.

În mod arbitrar s-a stabilit că, dacă solul de silice reacționează între 3 - 5 minute, el este de tip "α"; dacă reacția decurge mai încet, solul este de tip "β" sau "γ".

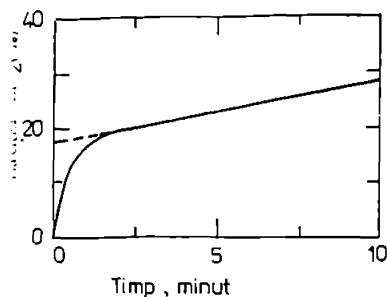


Fig. 2.9. Dependența cantității de silice în reacție cu acidul molibdenic, în funcție de timp (după datele lui Goto și Okkerse)

b., Dimensiunea particulelor

- Microscopia electronică. Importanța utilizării microscopiei electronice intervine la determinarea diametrului mediu și a suprafeței specifice. *Diametrul mediu* este diametrul d_w , care poate fi observat direct prin microscop electronic. *Suprafața specifică* este suprafața externă a particulelor de silice, calculată din microfotografiile electronice. În calcul se folosește *diametrul mediu al suprafețelor* - d_s -, care este diametrul unei particule sferice care are aceeași suprafață specifică ca și aceea a ansamblului tuturor particulelor luate în calcul.

Suprafața specifică se calculează după relația:

$$A_d = \frac{6 \cdot 10^3}{\text{densit} \cdot d_s} = \frac{2 \cdot 720}{d_s}$$

- Difuzia luminii

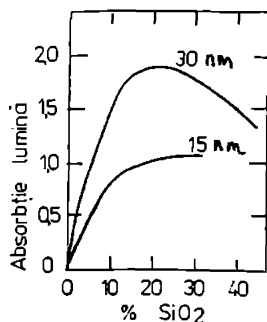


Fig. 2.10. Dependența absorbției luminii soluțiilor coloidale de silice în funcție de concentrația silicei la o lungime de undă de 400 nm și de diferite dimensiuni ale particulelor

Metoda de determinare a difuziei luminii se bazează pe măsurarea masei moleculare prin difuzie, diametrul particulei fiind calculat în ideea ca particulele de silice coloidală amorfă și anhidră sunt dense, în concordanță cu ecuația:

$$\lg d = K_1 \lg M + K_2 \quad K_1 = 0,44; \quad K_2 = 0,84$$

d - diametrul particulei [nm]

M - masa moleculară [$\times 10^6$]

- Difuzia razelor X de unghi mic

Difuzia razelor X de unghi mic este utilă la măsurarea dimensiunii particulei în soluri relativ diluate.

- Ultracentrifugarea

Datele obținute prin ultracentrifugarea silicei coloidale privind distribuția dimensiunilor particulelor sunt în concordanță cu datele obținute prin microfotografie electronică..

- Estimarea dimensiunilor particulelor prin suprafața specifică

Se aplică la solurile în care particulele sunt de peste 5 nm în diametru și relativ uniforme, cu o distribuție a dimensiunii în jurul unei valori medii.

Metoda uzuală de determinare a suprafeței specifice constă în acidularea unui sol până la, aproximativ, punctul de neutralitate. Apoi se adaugă un volum egal de alcool butilic sau alcool n-propilic și se lasă la gelifiere, după care se usucă în aer. Se elimină apa și se determină suprafața specifică prin metoda BET.

Alte alternative uzuale sunt: adsorbție de N_2 , adsorbție de colorant roșu de metil, metoda titrării Sears, adică titrarea suprafeței alcaline de silice în soluția puternică de sare.

- Gradul de dizolvare a particulelor

Se presupune că gradul de depolimerizare sau dizolvarea particulelor de silice este proporțională cu suprafața specifică a particulelor. Astfel diferiții solvenți, ca HF diluat, acid molidenic sau alcalii diluate, care transformă în mod permanent monomerul de silice spre alți compuși ai siliciului, pot fi întrebuințați pentru măsurarea suprafeței. Dificultăți s-au prezentat prin faptul că tipurile de particule de silice studiate au fost foarte variate și greșit definite, până recent, când solurile cu particule solide, discrete și unifome au devenit disponibile.

Metoda este aplicabilă doar dacă există siguranța ca toate probele au aceeași structură.

O modificare a metodei de măsurarea a gradului de dizolvare constă în urmărirea schimbării conductivității electrice.

c., pH. Sarcina ionică

- Măsurarea pH - ului

pH - ul unui sol este una dintre cele mai inconstante caracteristici ale sale, deoarece comportarea sa poate varia mult la cea mai mică schimbare de pH. Măsurările se fac în mod obișnuit cu electrozi de sticlă, pentru precizie mai mare este necesară folosirea *punții de gel*.

- Sarcina ionică

Silicea obișnuită este în stare *izoelectrică*, adică particulele nu se mișcă atunci când se aplică un potențial electric de-a lungul soluției la orice pH sub 3. Silicea comercială conține suficiente impurități pentru a da un punct izoelectric în jur de 3,5. Pe de altă parte, la pH mic adsorbția cationilor de Al^{3+} poate genera o încărcare pozitivă a suprafețelor care poate explica comportarea cationică observată uneori la pH mic.

Sarcinile ionice din soluțiile obișnuite de silice constau din câteva grupe acide care rămân constante într-un domeniu larg de pH plus sarcinile negative adăugate la pH mare, datorate creșterii adsorbției de ioni OH^- sau disocierii grupelor silanolice. Între pH = 3.5 - 10.5 ionii OH^- sunt adsorbiți în cantități ce cresc cu creșterea pH - ului.

Concentrația sarcinilor anionice poate fi exprimată ca miliechivalenți de bază / m^2 de suprafață, sau ca număr de ioni de OH^- sau sarcini / nm^2 .

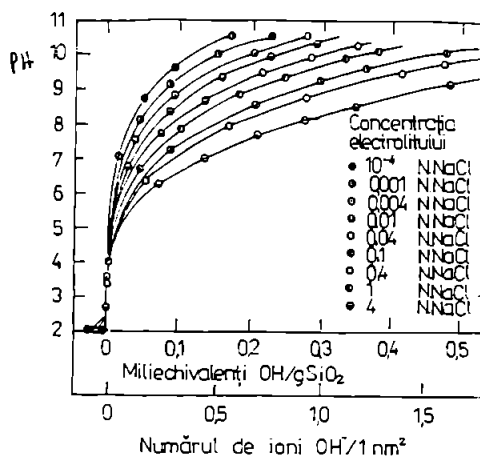


Fig. 2.11. Dependența densității încărcării exprimate prin numărul de ioni OH^- ce se găsesc pe suprafața particulelor de silice coloidală, cu suprafața specifică de $180 m^2/g$ în funcție de pH și de diferențele concentrației ale $NaCl$, după datele lui Bolt [42]

d., Contraionii și stratul dublu

Na^+ sau alți contra-ioni din mediul apos care încarcă particulele de silice nu sunt ușor de îndepărtat prin filtrare sau centrifugare și rămân pe suprafață când silicea este uscată. La agitație termică cei mai mulți contraioni formează un nor difuz în jurul particulelor, denumit *stratul Guy*, în timp ce aceia care rămân la suprafață sunt considerați a fi în *stratul Stern*.

Anionii adsorbiți pe suprafață și norul însoțitor a mediului de cationi formează un *dublu strat*.

Tipuri de contraioni

În mod obișnuit solurile sunt stabilizate cu NaOH și în cazul când este necesar să fie înlocuite cu alți cationi, solurile se deionizează cu rășina schimbătoare de ioni și se restabilează cu cationii doriți.

Stabilizarea cu NH_4^+ se utilizează când se dorește o silice pură.

Li^+ pare a fi singurul dintre cationii metalelor alcaline cu efect stabilizant față de care amestecul apă - alcoolii poate fi adăugat fără gelifierea solului. Iler stabilește că la silicea coloidală poate fi adăugat LiOH în proporție ridicată.

Ionii compușilor inferiori de alchil - amoniu ternar, în special tetraetilamoniu dau un anume grad de stabilizare prin formarea unui strat adsorbit de ioni în jurul suprafeței silice. Aceste soluri sunt de asemenea foarte rezistente la îngheț

e., Relația dintre vâscozitate, densitatea particulei și starea de agregare

Vâscozitatea unui sol depinde de volumul fracției în *faza dispersă*, în concordanță cu ecuația lui Einstein:

$$\eta_{\text{rel}} = 1 + 2.5\phi$$

η_{rel} = vâscozitatea relativă sau raportul vâscozității sistemului de dispersie față de cea a mediului de dispersie;

ϕ = fracțiunea de volum ocupat de particulele sferice dispersate.

Pentru o concentrație dată de silice într-un sol, ϕ variază cu volumul sarcinii ionice din stratul dublu care înconjoară fiecare particulă și cu porozitatea particulelor.

Dacă η este măsurată la pH = 2 acesta poate fi folosit pentru a deduce sub ce formă este legată apa: în interiorul particulelor poroase sau agregate, deoarece această apă trebuie considerată ca o parte a fazei disperse. Datele de vâscozitate arată că limita apei corespunde la un strat de grosime monomoleculară. Ele sugerează că distanța medie de la suprafața silice până la suprafața de separare este 15 Å, care corespunde la 5 straturi moleculare de apă - la pH = 2.8. La pH ridicat crește grosimea stratului.

Mooney a extins ecuația lui Einstein pentru a fi aplicată la o suspensie de concentrație finită:

$$\ln \eta_{\text{rel}} = \frac{2.5\phi}{1 - 1.43\phi}$$

Această ecuație s-a arătat a fi precisă chiar la concentrații relativ ridicate de faza dispersă.

Thomas trage concluzia că ecuația cea mai potrivită pentru datele din întreg domeniul de concentrație este:

$$\eta_{\text{rel}} = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + 0.00273 \exp(16.6\phi)$$

Pentru concentrații mai mici ca 0,25 termenul exponențial poate fi neglijat.

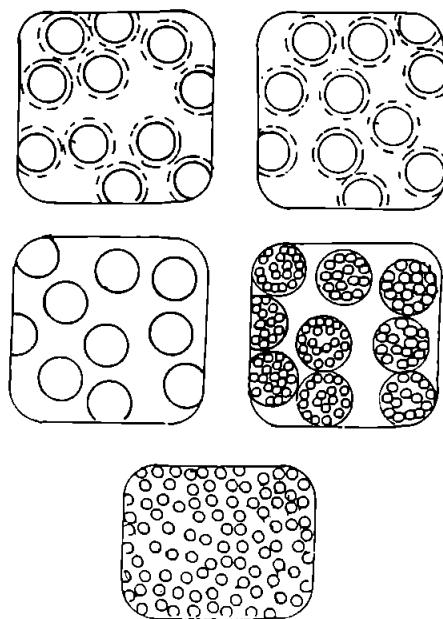


Fig 2.12. Schema influenței diferiților factori asupra vâscozității soluției coloidale

Pentru concentrații identice ale silicei particulele încărcate mai mult (a) contribuie la o valoare mai mare a vâscozității soluțiilor coloidale în comparație cu particulele slab încărcate (b). Vâscozitatea soluțiilor coloidale cu particule dense (c) mai scăzută decât în cazul agregatelor poroase, compuse din particule mici în dimensiune (d), agregate neformate, mici, (e) de asemenea dau vâscozitate mai scăzută decât particulele agregate.

III. POLIMERIZAREA PRIN AGREGARE ȘI FORMAREA GELULUI

În cazul în care particulele de silice nu posedă sarcini electrice, ele se leagă între ele prin legături siloxanice, formând lanțuri ramificate spațiale. Aceste microdomenii de gel continuă să crească, consumând silicea din soluție până când microgelul solid va ocupa cca. jumătate din întregul volum.

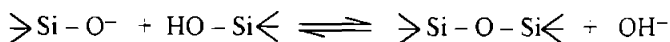
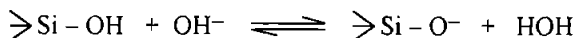
În acest moment vâscozitatea devine mare și solul atinge punctul de gel.

Prin metoda dispersiei Elkins și colaboratorii [43] au demonstrat că structura gelului de silice este formată din lanțuri, având la bază particule sferice, în care diametrul sferelor este de 30 - 60 Å.

3.1. Mecanismul formării legăturilor dintre particule

Particulele coloidale în soluții apoase aflate în echilibru cu monomerul se gelifică în anumite condiții formând gelul de silice care în continuare elimină apa prin sinereză, rezultând mase compacte de silice amorfă.

Mecanismul legării particulelor are la bază ciocnirea acestora și formarea de legături siloxanice între ele, respectând aceleași condiții ca la polimerizarea silicei din molecule mici:



După cum se vede unii și aceeași factori catalizează atât procesul de polimerizare cât și de gelifiere - ca ultim stadiu al polimerizării.

Este valabilă și constatarea referitoare la viteza redusă de formarea gelului la $\text{pH} \sim 2$ ca și în cazul polimerizării în acest domeniu.

Monomerul Si(OH)_4 are de asemenea rol de formare a noii legături siloxanice în punctele de contact dintre particule. Explicația afirmației constă în faptul că solubilitatea silicei la o rază de curbură negativă este mai mică decât în cazul unei raze de curbură pozitivă sau nulă.

La contactul a două particule sferice în punctul de contact va exista o rază de curbură negativă infinit de mică, iar solubilitatea în acest punct va fi zero. Prin urmare silicea monomeră se va sedimenta imediat în acest punct. [1a]

Schematic legarea particulelor se redă în fig. 3.1.

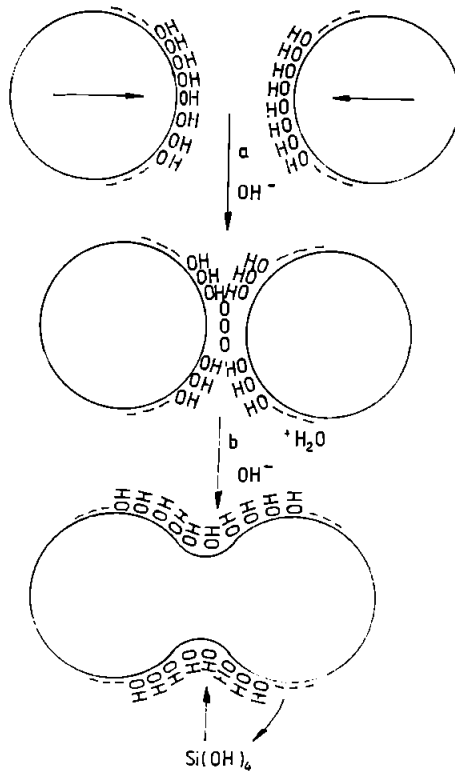


Fig. 3.1. Formarea legăturilor între particule de silice

3.2. Formarea catenelor și a rețelelor catenare în structura gelului

În sistemul $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ solul de silice formează gel care înglobează tot volumul lichidului chiar în concentrații foarte mici, de numai 1 % SiO_2 în care particulele ocupă 0.5 % din volum.

Studiul microscopiei electronice [44] a dus la observația ca în solul de silice se formează lanțuri de particule care se transformă treptat în fibre și bastonașe care înglobează toată apa. Gelul elimină treptat apa prin sinereza formând o masă poroasă cu o distribuție omogenă a porilor pe dimensiuni.

Volumul porilor coincide cu distanțele dintre fibre.

O serie de lucrări ale lui Usher, Ress, Thomas, McCorkle, Derjaghin ș.a. [45] au contribuit la elucidarea agregării particulelor de silice în catene.

Se arată că particulele singulare se combină prioritar cu cea mai apropiată pereche de particule spre a forma legătură liniară și nu ciclică sau ramificată, întrucât trebuie să învingă forța de respingere doar a unei particule aparținând perechii respective.

După Ress face excepție de la mecanismul arătat situația când în soluție se găsesc cationi. În prezența acestora și în mediu neutru se va forma un precipitat de particule de silice legate electrostatic prin punți de cationi.

Analizând mecanismul gelifierii în soluri lipsite de cationi, aceiași autori au evidențiat existența unui contur echienergetic în jurul a două sfere în contact cu un anumit potențial electrocinetic și o anumită concentrație de electroni.

Formarea liniilor echipotențiale arată că particulele singulare apropiindu-se de pereche sau de o catenă scurtă a particulelor legate, va avea posibilitatea mai mare să depășească bariera de sarcini electrice, dacă ea se va apropia în lungul axei longitudinale a catenei. Astfel particula se va uni cu capătul catenei.

Rămâne incomplet elucidat mecanismul de formare a gelului la $\text{pH} < 2$ (pie). Este cunoscut faptul că la acest pH sarcina pe suprafața particulelor este probabil egală cu zero și formarea legăturilor siloxanice se produce foarte greu. Totuși în acest domeniu se produc, chiar dacă lent, catene care duc la gelifiere asemănător proceselor la pH-uri mari.

Explicațiile care s-au dat se referă pe de o parte la posibilitatea chiar redusă de ionizare urmată de polimerizare conform schemei generale și, pe de altă parte la mecanismul de legare catenară prin ciocniri consecutive în urma cărora rezultă structuri liniare și ramificate.

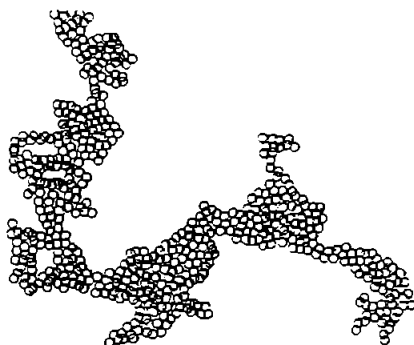


Fig. 3.2. Proiecția unei catene ramificate formate din agregarea prin ciocniri reciproce a particulelor în domeniul pie.

Probabil sinteza ambelor posibilități explică, mai mult sau mai puțin, agregarea.

3.3. Coalescența incompletă a particulelor de silice în catene

O etapă importantă în formarea gelului durabil este formarea și consolidarea legăturilor dintre particule, peste acele câteva punți siloxanice, care se formează în punctele de contact (fig. 3.1.)

La punctul de contact a două particule sferice, cu solubilitatea minimă în acest loc, se va adăuna preferabil monomerul. Se tinde ca istmul format să crească spre a forma o rază de curbură apropiată de cea a particulelor r_1 , după cum se vede în fig. 3.3.

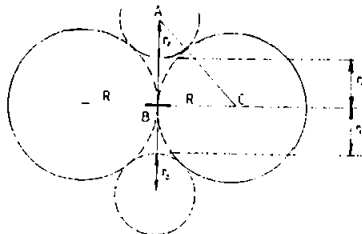


Fig. 3.3. Solubilitatea silicei, în zona istmului dintre sfere, cu raza de curbură negativă, este mai mică decât în alte zone ale sferelor.

Prin contopirea particulelor și coalescență se formează fibre și bastonașe de lungimi care înglobează întregul volum de lichid, transformându-se în gel, redată în fig. 3.4.

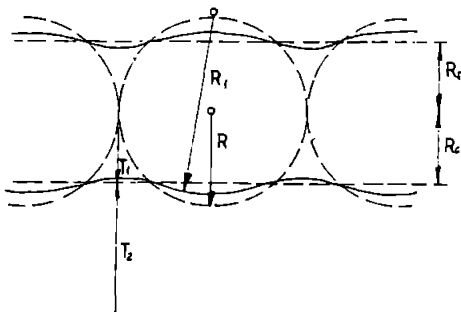


Fig. 3.4. Catena formată din particule mici care se transformă după legile solubilității în fibre sau bastonașe

Astfel în gelul format inițial din particule discrete unite în catene, procesul de coalescență va transforma în mod analog structura specific coalescentă în rețea fibroasă, în special dacă dimensiunile particulelor este mai mică de 10 nm.

Dacă însă dimensiunea particulelor este mai mare, atunci în aceleași condiții de îmbătrânire, când particulele se aranjează în forme de fibre, se observă un grad mult mai mic de coalescență, fig. 3.5.

În fig. 3.6. este arătată în plan trecerea unui astfel de gel, constând din particule, într-un gel având o structură fibroasă și o valoare foarte mare a suprafeței specifice.

Solubilitatea gelului format, obținut din particule foarte mici este mai mică decât a particulelor de sol din care s-a format. Solubilitatea descrește mult în timpul îmbătrânirii.

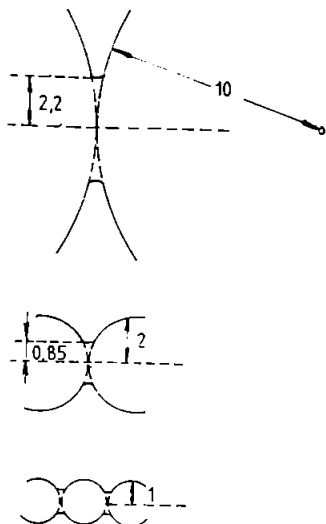


Fig. 3.5. Geluri având aceeași concentrație de silice și diferite dimensiuni ale particulelor. Particulelor cu diametrul mai mic le corespund coalescențe mai mari, durabilitate mai mare, iar structura devine filiformă.

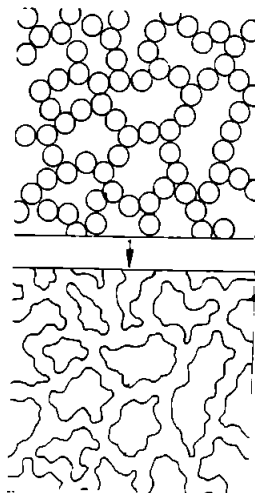


Fig. 3.6. Proiecția în plan a structurii rețelei de gel fibros.

3.4. Formarea microgelului și structura lui

Se precizează deosebirea dintre proprietățile microgelului și a sedimentului de silice:

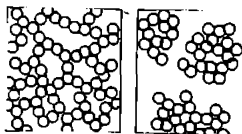
- Concentrația particulelor de silice din rețeaua spațială a microgelului este aceeași ca și a solului înconjurător, în timp ce în cazul sedimentelor sau flocculelor concentrația particulelor de silice este mult mai mare decât a lichidului înconjurător.

- Indicele de refracție din microgel este același ca și a solului care-l înconjoară, astfel ca microgelul nu poate fi observat.

- Densitatea microgelului este identică cu a solului, de aceea nu poate fi separat prin centrifugare.

Spre deosebire de microgel, sedimentele au atât indicele de refracție cât și densitatea diferite de ale lichidului înconjurător, prin urmare sedimentul este vizibil și se poate separa prin centrifugare [53].

Aceste diferențe se pot vedea în fig 3.7.



*Fig. 3.7. Proiecția în plan a structurii gelului și a sedimentului.
Deosebirea dintre cele două structuri este evidentă*

După cum se vede în fig. 3.8., etapele inițiale ale formării microgelului constau într-o agregare a particulelor constituite în catene scurte. Pe măsură ce lungimea catenei crește, particulele încep să se lege nu numai de capete ci și lateral. Particulele libere din interiorul acestui domeniu se alipesc de rețeaua de silice formată astfel încât aceasta cuprinde curând toate particulele formând faza gel. Procesul continuă până când fazele de gel ce cuprinde întregul volum.

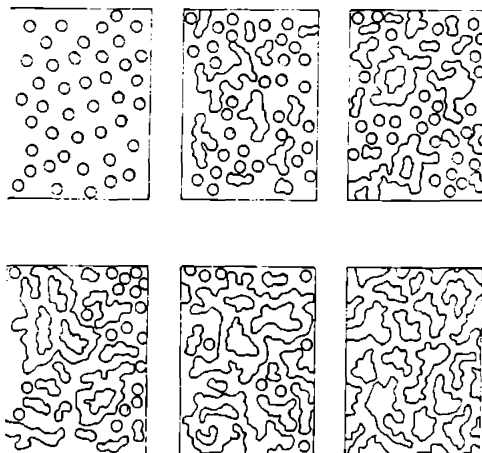


Fig. 3.8. Schema gelifierii

Faza de gel este indivizibilă, transparentă, având același indice de refracție și densitate în toate punctele și egal cu al solului.

Cu progresarea gelifierii crește vâscozitatea, la început în măsură redusă, dar suficientă pentru a obtura porii membranei semipermeabile.

Separarea și studierea microgelului în diferite faze ale evoluției sale se realizează prin diluarea la momentul stabilit a sistemului sol-gel la diluții de cca. trei ori, când gelul, care nu se dilată rămâne izolat în soluție, putând fi separat prin centrifugare.

Pentru blocarea evoluției gelifierii în momentul separării se aduce soluția la $\text{pH} = 1,5 - 2,0$ înainte de diluare și se adaugă electroliți în cantitate corespunzătoare, ca după diluare să păstreze aceeași concentrație ca cea inițială. Această operație stabilizează sistemul pentru un timp suficient efectuării experimentărilor.

3.5. Influența electroliților și a coagulanților asupra procesului de gelifiere

La $\text{pH} < 6$ în prezența sau în absența electroliților sau la $\text{pH} > 7$, când concentrația sării, ex. Na_2SO_4 , este redusă se produce gelifierea. Dacă însă $\text{pH} > 6$ și concentrația sării depășește $0,3 \text{ N}$, la temperaturi peste cea normală, are loc mai curând coagularea silicei decât gelifierea.

Coagulanții sunt cationi de metale, în special cu mai multe sarcini sau unele baze organice sub formă de cationi (amine, amide), substanțe tensioactive, etc.

Sub influența coagulanților și a mediului adecvat rezultă un precipitat alb, iar în unele cazuri un gel alb opac, din cauza existenței concomitente a celor două forme de agregare.

3.6. Densitatea și structura gelului

Manegold [46] și Iler [1a] examinând structura gelului au ajuns la concluzia că așezarea particulelor de silice una față de cealaltă și legarea lor între ele, prin legături siloxanice, corespunde unei aranjări coordinative, când particulele sunt înconjurate de alte particule având diferite cifre de coordinație.

În cazul gelurilor dense, fiecare particulă sferică este înconjurată de 12 sfere, sfera centrală ocupând o fracție de volum egală cu $0,75$.

În cazul unei structuri mai deschise a rețelei de gel cifra de coordinație este 3 și fracțiunea de volum ocupat de sfera centrală $0,05$.

În catene simplu ramificate cifra de coordinație este $2,3$.

În fig. 3.9. se poate vedea o rețea în care cifrele de coordinație alternează în ordinea: $3;2;2;3;2;2;...$ în care, fracțiunea de volum a sferei centrale este $0,0083$. Acest gel corespunde unui sol inițial cu o concentrație de $0,83 \% \text{ SiO}_2$ în volum sau $1,8 \%$ în greutate.

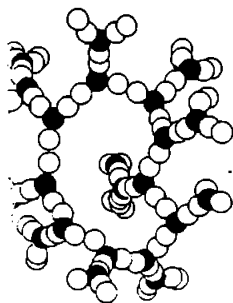


Fig. 3.9. Structura de gel cu cifrele de coordinație 3;2;2;3;2;2 ...

În cazul unor particule mici solul de silice poate forma o rețea de gel slabă, neîntreruptă în întregul volum, chiar la un conținut de sol de 1 % SiO_2 și chiar mai puțin. În acest caz cifrele de coordinație se succed astfel: 3;2;2;2;3;..., fig. 3.10.

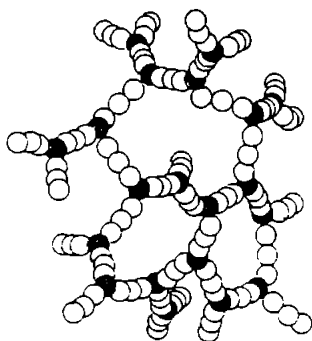


Fig. 3.10. Structura de gel cu cifrele de coordinație 3;2;2;2;3;...

3.7. Creșterea vâscozității în procesul gelifierii

În timpul gelifierii vâscozitatea crește proporțional cu volumul ocupat de faza de gel.

Pe măsura formării și dezvoltării microgelului, în anumite zone din volumul total ocupat, aceasta crește prin contopire cu particule libere sau catene la periferia lui. Cu toate că pentru această dezvoltare de gel se consumă silice din lichid, concentrația acesteia rămâne neschimbată, atât în zonele de lichid, cât și în cele de gel. Această afirmație se bazează pe faptul că în orice punct al sistemului proprietățile fizice precum, vâscozitatea, densitatea, indicele de refracție rămân aceleași și microgelul nu poate fi separat prin centrifugare.

Pe măsura creșterii volumului microgelului spre 50 % din volumul total, vâscozitatea crește rapid, deoarece particulele de microgel tind să se compacteze dens și în mod spontan. Peste volumul de 50 % rețeaua de gel devine atât de extinsă în întregul volum, încât vâscozitatea nu mai poate fi măsurată.

Punctul marcând începutul gelifierii este situat la timpul când masa moleculară a silicei este cca. 6000 [47].

Energia de activarea a procesului gelifierii variază în funcție de pH după cum urmează:

pH	Kcal / mol
4,0	15,0
5,0	14,5
7,0	11,9

IV. PROCESE COMPLEXE CE AU LOC LA ÎNTĂRIREA LIANȚILOR ÎN SISTEMUL $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Întărirea lianților în sistemele reale se bazează pe formarea de legături chimice și electrostatice multiple. Pe lângă structura de gel, tipică solurilor de silice pure, în condițiile existenței în sistem a factorilor de influență - electroliți, substanțe organice, alte substanțe, diverse condiții de reacție - au loc procese de coagulare, floclare, aranjări ale particulelor, etc.

Ansamblul formelor de agregare conduce la întărirea lianților și obținerea de betoane sau mortare rezistente mecanic și la agenți chimici [88].

În acest context se impune a se face distincție între diferitele feluri de agregare a silicei, fig. 4.1.

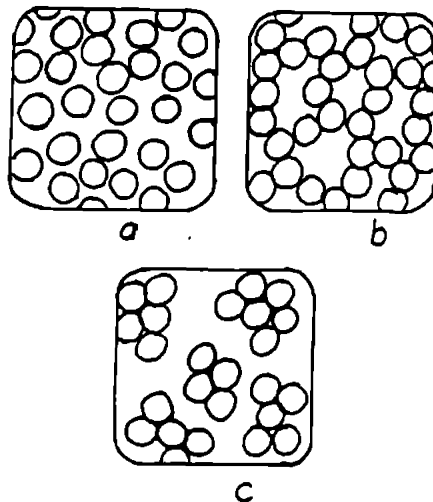


Fig. 4.1. Diverse forme de agregare: a - sol;
b - gel; c - floclat, sediment

Formele de agregare mai importante sunt:

- Gelul

Particulele sunt legate covalent una de alta, în catene ramificate care umplu întregul volum al soluției coloidale, fără a crea zone de densitate sau de concentrații diferite. În schimb întregul mediu devine vâcos, care ulterior se solidifică în rețea spațială cu particule

legate covalent. Această rețea, grație structurii capilare poate reține apa, care se elimină treptat prin sinereză, apoi prin evaporare.

- Coagulatul

Particulele se sedimentează sub forma de precipitate relativ dense, în zone unde concentrația și densitatea diferă de cele ale soluției.

- Floculatul

Particulele sunt legate covalent, în catene scurte (fibre), care la rândul lor sunt legate prin punți de electroliți. Structura agregatului rămâne deschisă. Flocularea apare evidentă în soluții diluate.

În continuare se va analiza ansamblul factorilor de influență pentru fiecare tip de agregare, regăsite în măsură mai mare sau mai mică în procesul real de întărire a lianților pe bază de SiO_2 .

4.1. Gelifierea

Despre mecanismul de gelifiere s-a vorbit mai înainte, în acest capitol se vor studia condițiile de formare și de stabilitate a gelului.

Bocico E. A. [48] prezintă gelifierea silicei ca un proces în trei trepte, fig. 4.2.

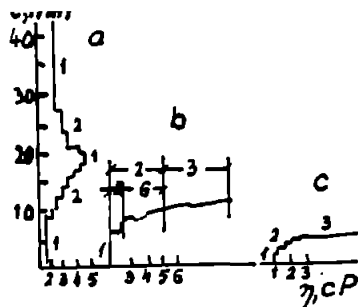


Fig. 4.2. Modificarea vâscozității soluțiilor coloidale ale silicatulului de sodiu în timp. Raportul dintre soluția de silicat de sodiu cu densitatea de $1,27 \text{ g cm}^3$ și agentul de întărire (fluosilicat de sodiu) este de 10:1 (a); 10:2 (b); 10:3 (c). Stadiile de formare a gelului: 1 - de dispersie liberă; 2 - de dispersie legată (K - perioada coagulării lente, G - perioada de formare a gelurilor); 3 - de consolidare a structurii

Stadiul dispersiei libere, rezultată imediat după amestecarea componentilor, se caracterizează prin constanța vâscozității, neutralizarea sarcinilor particulelor, începutul agregării.

Stadiul formării legăturilor între faza dispersată, subîmpărțită în K - coagulare lentă și G - formarea gelurilor. În faza K se produce agregarea particulelor pe seama tendinței lor de micșorare a gradului de dispersie și a energiei superficial, fără a se separa din soluție și a crea neomogenități. Vâscozitatea crește treptat. Microconcentrația silicei scade ca urmare a agregării, reluarea următoarelor contopiri trebuind să învingă distanța mai mare dintre particule (datorită consumului continuu de particule din unitatea de volum), astfel ca gelifierea se produce ciclic sau în trepte, până la consumarea fazei disperse în așa măsură încât poate apărea o nouă fază omogenă - gel.

Stadiul consolidării legăturilor structurale se caracterizează prin viteza mare de desfășurare a acestei faze și consolidării agregatelor formate în faza precedentă cu efecte cunoscute de sinereză și contracție a porilor.

4.2. Factorii care influențează gelifierea

4.2.1. pH - ul

Pentru ca două particule de silice cu grupe - OH dispuse radial pe suprafața lor să se lege prin legături siloxanice > Si - O - Si < este necesară o ionizare catalizate de ioni OH^- și o deshidratare [81].

Rezultă că viteza agregării este direct proporțională cu pH. Totuși la $\text{pH} > 6$ viteza agregării scade datorită ionizării înaintate a particulelor și a respingerilor reciproce.

În fig. 4.3. este redată dependența gelifierii de pH.

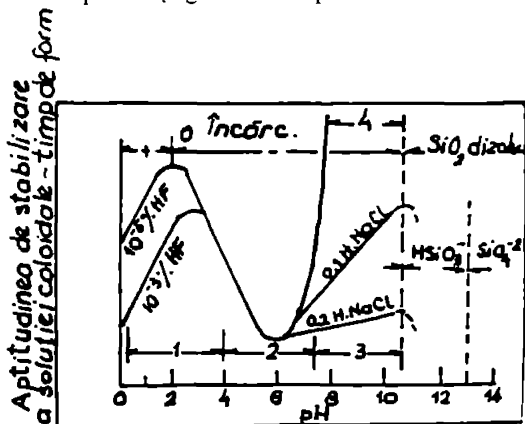


Fig. 4.3. Variația gelifierii funcție de pH

- 1 - domeniu metastabil
- 2 - domeniul de agregare rapidă a particulelor
- 3 - domeniul de creștere a particulelor
- 4 - soluții coloidale stabilizate

Este evident că maximele de stabilitate se află la $\text{pH} > 8$ și la $\text{pH} \sim 1,5$ iar minimumul la $\text{pH} = 5 - 6$. La $\text{pH} < 1,5$ ionii F^- au influență catalitică asupra gelifierii chiar în concentrații de 0,0001 %. (Astfel de urme există în orice condiții). Efectul catalitic al F^- este blocat de Al^{3+} când se formează AlF_6^{3-} .

Imediat după formarea legăturilor siloxanice între particule, începe procesul de adăugare a silicei în punctele de contact datorită razei negative, cu viteze mari la $\text{pH} > 5$ și $\text{pH} < 1,5$.

4.2.2. Dimensiunea particulelor și concentrația silicei

Acești doi factori sunt legați reciproc având în vedere că suprafața totală a particulelor influențează direct proporțional formarea gelului.

Prin urmare, soluțiile coloidale ce au unul și același raport de concentrație de silice față de diametrul particulelor, vor gelifia cu aceeași viteză.

În fig. 4.4. se redă variația timpului de gelifiere cu concentrația de silice la diferite pH - uri.

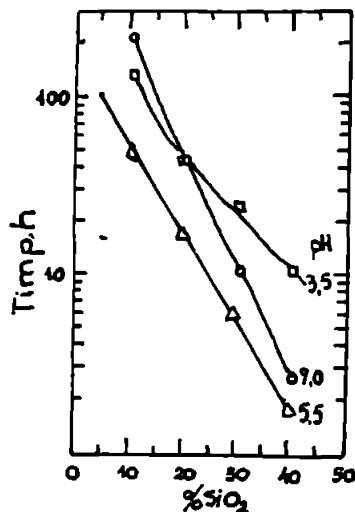


Fig. 4.4. Variația timpului de gelifiere funcție de conținutul de SiO_2 la diverse pH - uri a unui sol cu diametrul particulelor de 14 nm

4.2.3. Electroliții, lichidele organice și apa

Efectul adaosurilor de electroliți se accentuează odată cu creșterea pH -ului. Acțiunea gelifiantă a electroliților constă în neutralizarea de către cationi a sarcinilor negative ale

particulelor până la sarcina aproximativ neutră. Peste acest prag efectul stabilizator a particulelor crește cu creșterea concentrației cationilor, rezultând particule încărcate pozitiv.

Ca rezultat al neutralizării sarcinilor particulelor cu cationi, soluțiile diluate coagulează și se sedimentează.

În soluțiile concentrate se produce gelifierea.

În anumite limite de concentrații a silicei și a electrolitului rezultă un complex agregat sub formă de gel, sediment și floculat - de fapt situația reală în cazul întăririi lianțurilor.

Lichidele organice produc efecte asemănătoare cu ale electroliților, întrucât prin aceasta constanta dielectrică a mediului scade.

Cercetările roentgenografice efectuate de B. M. Mitiuk și colaboratorii săi [49], pentru lămurirea interacțiunii lichidului intermicelar, a electroliților cu suprafața particulelor elementare ale scheletului hidrogelurilor au avut la bază: H_2O , NH_4OH , și KF .

S-au determinat distanțele interatomice și cifrele de coordinație ale siliciului în sistemele cercetate (hidrogel obișnuit - spălat cu apă distilată, hidrogel tratat cu NH_4OH , KF - spălată cu apă distilată, silicagel - netratat, spălat, uscat).

Tratamentul cu NH_4OH și KF s-a efectuat cu scopul deshidratării particulelor prin schimb ionic $H^+ \leftrightarrow$ cation (NH_4^+ , K^+) precum și pentru mărirea porozității gelului prin tratarea acestuia cu NH_4OH [50].

Rezultatele cercetării sunt redată în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1.

Hidrogel	Cifra de coordinație a atomilor de Si	Distanța interatomică Si - O Å	Distanța interatomică O - O Å
Spălat cu apă distilată, 35,5 % H_2O	5,7	1,62	2,88
Spălat cu soluție de amoniac 41,7 % H_2O	4,7	1,62	2,90
Prelucrat cu soluție KF 42,6 % H_2O	4,9	1,63	3,05
Spălat cu apă distilată 75,0 % H_2O	5,8	1,67	2,93
Silicagel	3,5	1,60	2,95

După cum se vede cifra de coordinație a siliciului la gelurile prelucrate este aproximativ aceeași: NH_4OH - 4,7; KF - 4,9; în schimb la gelurile neprelucrate, valoarea cifrei de coordinație este mult mai mare: 75,0 % H_2O - 5,8; 35,8 % H_2O - 5,7.

Aceasta confirmă interacțiunea intensă a apei intermicelare asupra particulelor de silice ale gelurilor netratate (/nehidrofobizate).

Alois Burian și Jiri Kristek [51] prezintă modelul particulelor de silice solvate în mediu de dispersie apos stabilit pe baza determinărilor derivatografice și a deshidratării cu alcool etilic, fig. 4.5:

Apa totală din sistem: $W = W_1 + W_2 + W_v$, unde W_1 - apa din stratul interior legată de particulă prin legături de hidrogen care execută cu particulele mișcare browniană. W_2 - apa din stratul exterior legată slab; W_v - apa intermicelară.

În cazul unei soluții de silicat de 48 - 50° Be, $W_1 = 8 \%$, $W_2 = 36 \%$, și $W_V = 12 \%$.

Pentru gelifiere trebuie să se străpungă straturile de solvatare, pe lângă neutralizarea sarcinilor de același semn ale particulelor ducând la realizarea destabilizării solului și declanșarea agregării.

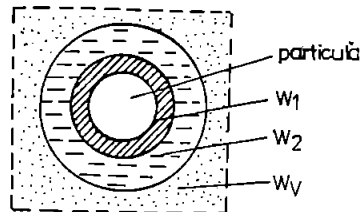


Fig. 4.5. Reprezentarea schematică a componentelor individuale ale apei în silicat: W_1 - apa legată în interior, W_2 - apa legată în exterior, W - apa liberă

4.2.4. Temperatura

Deoarece se poate vorbi de cinetica procesului de agregare, atunci este oportun a se presupune că viteza de formare a gelului crește cu creșterea temperaturii.

S. P. Moulik și B. N. Ghosh [52] utilizând acizii silicici puri și studiind variația timpului de gelifiere la diferite temperaturi au stabilit funcția dintre cei doi parametri, din trasarea funcției:

$$\log t = f(1/T)x$$

au rezultat drepte, fig. 4.6.

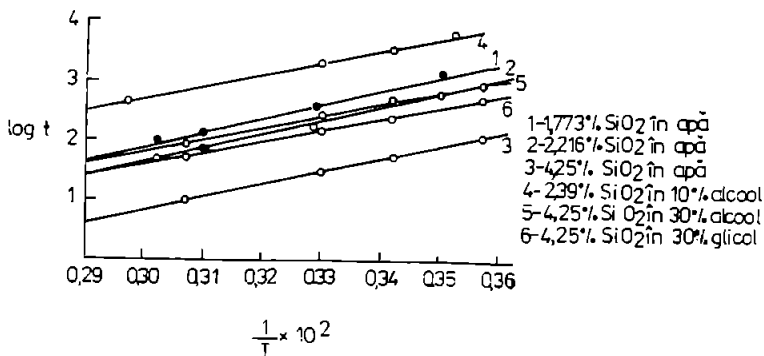


Fig. 4.6. Variația $\log t$ în funcție de $1/T \cdot 10^2$; 1 - 1,773 % SiO₂ în apă; 2 - 2,216 % SiO₂ în apă; 3 - 4,25 % SiO₂ în apă; 4 - 2,39 % SiO₂ în 10 % alcool; 5 - 4,25 % SiO₂ în 30 % alcool; 6 - 4,25 % SiO₂ în 30 % glicol

Autorii confirmă că reacția de condensare a silicei este de ordinul III, explicat prin reacția dintre doi acizi silicici și un catalizator.

În linii mari acestea sunt adevărate. Se remarcă însă și fenomene secundare care complică rezultatele. Spre exemplu în domeniul $\text{pH} > 3$ prin ridicarea temperaturii, pe lângă gelifiere, se produce și mărirea diametrului particulelor. Mai au influență electroliții, alte substanțe, concentrația silicei și altele.

S-a stabilit o dependență a energiei de activare, funcție de concentrația SiO_2 și pH după cum urmează:

Concentrația SiO_2 [%]	pH	Energie de activare [Kcal/mol]
20	5,5	10.7
30	5.5	7.6
20	3.0	16.4
30	3.0	11.9

Lazarev V.B. și colaboratorii săi au studiat transformările solului de silice sub influența tratamentului termic cu vapori de apă până la temperaturi de 450°C și presiuni de 300 at.

După cum arată acești autori și Wilhelm Hinz [53] difractogramele RX nu pun în evidență nici un fel de structură cristalină în particulele de silice. Se arată că particulele au o structură spongioasă prin înglobarea unei cantități de apă.

Studiul transformărilor particulelor s-a urmărit cu microscopul optic și electronic.

V. B. Felonov, D. V. Tarasova, V. Ju. Gavrilov au studiat formarea structurii silicagelului la uscare [54].

Stadiile de uscare a xerogelului sunt reprezentate schematic și grafic în fig. 4.7. și fig. 4.8.

Etapa I. - uscare: corespunde evaporării lichidului, apei, din soluție, scade diametrul meniscului lichidului, crește tensiunea superficială, crește rezistența opusă deplasării particulelor, se tinde spre o egalizare a concentrației silicei în sistem.

Etapa II. - uscare: corespunde deplasării evaporării în apropierea granulelor fără a atinge stratul de solvatare. Se produc străpungeri ale frontului de evaporare printre granule creindu-se, astfel, pori în continuă înmulțire și creștere a diametrului lor, și în unele porțiuni formarea de granule izolate. Scăderea razelor de curbură a meniscurilor conduce la creșterea tensiunilor superficial active și tensionarea întregului sistem.

Etapa III. - uscare: afectează stratul de solvatare a particulelor, presiunea de vapori și evaporarea scade rapid, se continuă deformațiile locale, prin înlăturarea stratului de solvatare se favorizează apropierea particulelor și formarea legăturilor siloxanice prin depunerea pe istmul dintre particule a monomerului. Cationii, în special cei alcalini produc flocularea și formarea de agregate cu porozitate scăzută. În prezența cationilor alcalini stadiul III începe mai devreme, (la umiditate mai ridicată).

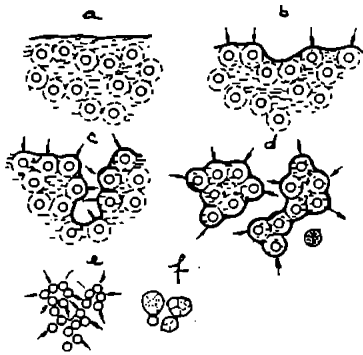


Fig. 4.7. Schema formării structurii xerogelului la uscarea hidrogelului în stadiile I. (a,b) II. (c,d) III. (e,f) Săgețile indică sensurile de acțiune a forțelor capilare.

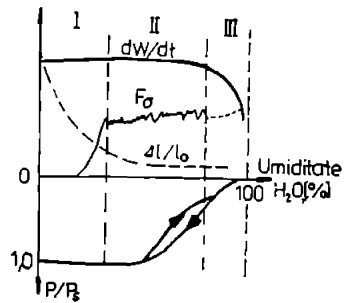


Fig.4.8. Variația vitezei de uscare dw/dt , a gradului de deformare $\Delta l/l_0$, a forțelor capilare F_σ și a presiunii echilibrate de vapori P/P_0 , I - III stadiile uscării.

4.2.5. Rezistența gelurilor

Gelul de silice se transformă ireversibil după uscare în silice insolubilă.

Transformarea soluției coloidale în gel uscat are loc prin următoarele stadii:

- întărirea - solidificarea soluției coloidale, până la formarea rețelei tridimensionale, de gel, compus din lanțuri ramificate de silice, în care lichidul este reținut în capilare.
- întărirea legăturilor dintre particulele vecine în punctele de contact prin coalescența particulelor.

- sinereza rețelei tridimensionale și evaporarea apei.

- dezvoltarea tensiunilor în rețeaua de silice.

- apariția fisurilor în gelul uscat și formarea din aceasta a bucăților sparte.

Examinarea etapelor de uscare a gelului se poate observa cu ușurință pe o placă de sticlă netedă, fig. 4.9.

În prima etapă se formează o peliculă de gel transparent, apoi pe măsura uscării, pelicula se comprimă prin contracție, cu fisuri în direcția uscării, rezultând fâșii înguste fisurate, casante.

Peliculele formate din particule mai fine (care conțin mai multă apă) se fisurează mai puternic ca cele din particule mari (care conțin apă mai puțină).

Dacă în prealabil s-a concentrat solul de silice până aproape de punctul de gelificare atunci stratul aplicat pe placa de sticlă nu se fisurează și prezintă o aderență bună.

Prin încălzirea unor pelicule subțiri de gel până la uscare și cu tratamente termice cu vapori nu se pun în evidență formațiuni cristaline [83] [86].

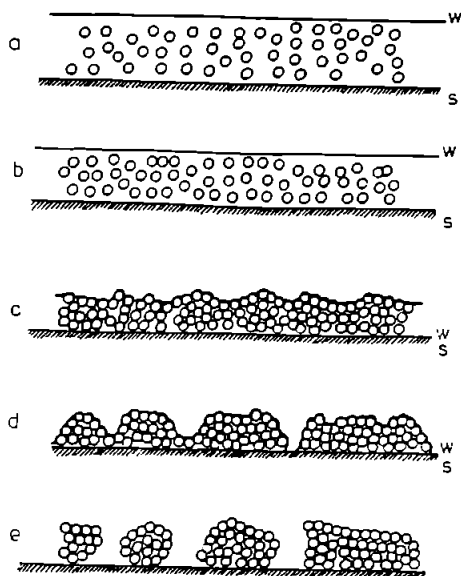


Fig. 4.9. Schema transformării peliculei soluției coloidale de silice în gel și uscarea gelului (secțiune transversală a peliculei)

a - sol; b- începutul agregării particulelor din sol concentrat; c - comprimarea gelului sub influența tensiunii superficiale; d - fisurarea gelului în urma contractiei; e - fragmente de gel nelegate; w - peliculă de apă; s - suportul solid.

Funcție de conținutul de apă gelurile au o consistență diferită. Astfel la:

- 300 molecule H_2O / 1 molecula SiO_2 - gelul este mobil
- 30 - 40 molecule H_2O / 1 molecula SiO_2 - gelul este rigid, poate fi tăiat cu cuțitul
- 10 molecule H_2O / 1 molecula SiO_2 - gelul este friabil
- 6 molecule H_2O / 1 molecula SiO_2 - gelul poate fi măcinat
- 1,5 - 3 molecule H_2O / 1 molecula SiO_2 - terminarea uscării

Deshidratarea are ca efect o contracție de volum - sursă de fisuri. Volumul porilor într-un gel de silice variază între 0,348 - 0,870. Aranjarea cea mai compactă a particulelor corespunde cu coordinația 6 [1a].

E util de remarcat faptul că utilizând două sau mai multe soluri ale căror particule au dimensiuni diferite se obțin straturi uscate nefisurate, rezistente și aderente.

Astfel un amestec de soli compus din particule poligranulare după următoarea distribuție:

74 %	particule de	100 nm
11,9 %	particule de	22 nm
2,3 %	particule de	10 nm
2,8 %	particule de	7 nm

a format o peliculă uscată rezistentă, compactă, cu aderență puternică la suport, având un conținut de 80,4 % SiO_2 .

O astfel de împachetare se poate vedea în fig. 4.10.

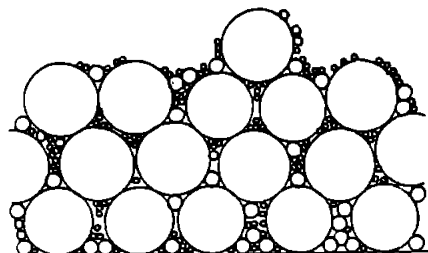


Fig. 4.10. Schema formării gelului dens, nefisurat, din particule de sol poligranulare de silice

De asemenea Yates [55] a descoperit că adaugând unei soluții coloidale cantități relativ mici de silicat solubil se obțin mase întărite, rezistente și compacte.

Conform cercetărilor lui Sippel [56] se obțin mase rezistente din soluții de silicat de potasiu, silice coloidală și agent de întărire.

La aceeași concluzie a ajuns și Wanqing Cao și colaboratorii săi [57] arătând că geluri rezistente, cu porozitate controlată pentru betoane s-au preparat din amestecul de silicat de potasiu și sol de silice, activate cu formamidă, urmată de spălare cu soluție de azotat de amoniu, acid azotic și apă, pentru îndepărtarea ionilor de potasiu.

Astfel de materiale se obțin și din compoziții ce au la bază ortosilicatul tetraetilic de sodiu, apă alcool și catalizator (H^+ , OH^-).

Fisurarea acestor produse la uscare se elimină, în primul rând datorită porilor mari (60 - 300 nm) ce se formează. Porii mici sunt surse de tensiuni.

Autorii menționați utilizează în experimentările lor următorii componenți:

- solul de silice; conținut, în greutate: 4 % SiO_2 , 0,41 % Na_2O , restul apă. Diametrul mediu al particulelor încărcate negativ este de 15 nm, pH = 9,7.

- soluția de silicat de potasiu; conținut, în greutate: 20,8 % SiO_2 , 8,3 % K_2O , restul apă, pH = 11,3.

- soluția de formamidă - activator; conținut, în greutate: 40 % HCONH_2 și 60 % H_2O .

- soluția de spălare: 1 N NH_4NO_3 și 1 N HNO_3 , metanol.

Modul de lucru: Solul de silice și soluția de silicat de potasiu se amestecă înainte de prepararea liantului sub agitare în diverse proporții:

- sol de silice 10 - 30 %, în greutate
- soluție de silicat 90 - 70 %, în greutate
- soluția de formamidă se adaugă în general în proporție de 25 %, în greutate, față de amestecul sol - silicat.

După amestecarea activatorului rezultă geluri umede, care se consolidează prin tratament termic, la 70 - 80 °C timp de 1 - 2 ore. După tratament se obține un beton compact dur.

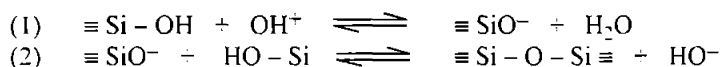
Se aplică acestei mase întărite o dezalcalinizare prin spălare repetată cu următoarele soluții, în ordine: NH_4NO_3 , HNO_3 , apă distilată la 90 °C.

În sfârșit se scufundă proba de beton în metanol, menținându-se 8 - 10 ore, după care se usucă.

Se poate practica și un tratament termic până la 1350 °C.

S-a stabilit de autori că, separat, nici solul de silice, nici silicatul nu formează geluri rezistente.

Mecanismul reacției de agregare:



În domeniul mai acid $\text{pH} < 5$, concentrația ionilor $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ este scăzută și echilibrul reacției (2) se deplasează spre stânga, îngreunând agregarea.

Gelifierea are la bază reacția (2) dintre particulele de silice din sol, iar în locul de contact, pe istmul format, se adăunează monomer și oligomeri ai silicatlului alcalin - datorită solubilității minime în această zonă.

Prin consolidarea punctelor de contact ale particulelor rezultă legături puternice, geluri rezistente.

Pe măsură ce creșterea particulelor de silice continuă, unele din acestea se vor aglomera, în timp ce altele vor rămâne izolate.

Rezultă că, creșterea și aglomerarea se produc funcție de raportul silice / silicat.

Într-o soluție în care predomină solul de silice, contopirea particulelor se produce atât în faza de formare cât și de creștere a lor, ceea ce conduce la o dispersie mare a dimensiunii porilor, în contrast cu porii formați din soluri în care predomină silicați care dau naștere la pori mari.

În fig. 4.11. este reprezentată această dependență a dimensiunii porilor funcție de conținutul de silice coloidală. Dimensiunea medie a porilor s-a măsurat prin penetrația Hg. După cum se poate vedea prin adăugarea solului de silice dimensiunea porilor scade, în timp ce suprafața specifică, evident, crește [57].

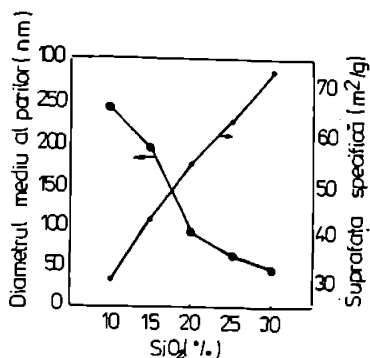
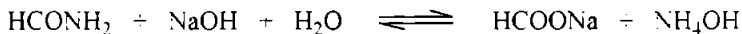


Fig. 4.11. Variația dimensiunii porilor și a suprafeței specifice a gelului de silice funcție de adaosul de silice coloidală

Autorii mai constată că epruvetele care conțin pori mari au rezistența mecanică ridicată și se fisurează mai puțin în timpul uscării decât cele cu pori mici.

Rolul activatorului este de a neutraliza sarcinile negative ale particulelor solului de silice prin ionii NH_4^+ și scăderea pH-ului, producând destabilizarea sistemului de agregare. Transformarea activatorului se produce după următoarea reacție:



Desigur, o cantitate prea mare de ioni NH_4^+ crează o nouă stabilitate, transformând încărcarea particulelor în pozitivă.

Se mai precizează că prin acest mod de gelificare, silice - silicat - amidă, aproape toată cantitatea de K^+ trece în soluție prin sinereză.

Prin absorbție atomică s-a demonstrat că dintr-un amestec de 25% silice și 75% silicat, în care există 41% K^+ , în gel se regăsește numai 0,7% K^+ , fig. 4.12.

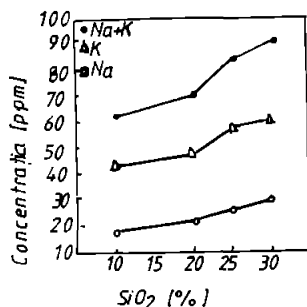


Fig. 4.12. Concentrația ionilor alcalini reziduali, determinată prin spectroscopia de absorbție atomică

După tratamentul de spălare cu HNO_3 și H_2O , Na^+ și K^+ reziduali este sub 100 ppm.

Important este faptul că, chiar proporții ridicate de silicat în raportul silicat / sol de silice conduc la un conținut scăzut de alcalii în gel.

4.3. Coagularea

Deși în procesele de întărire a lianților pe bază de SiO_2 este inevitabilă formarea concomitentă a gelurilor și a sedimentelor (coagulatelor), diferind net unul de celălalt, tratarea problemei trebuie să se facă separat, deoarece cele două procese au mecanisme complet diferite.

4.3.1. Mecanismul coagulării

Coagularea are la bază atracția a două particule și legarea lor prin legături Van der Waals sau prin punți, atracție în echilibru cu respingerea datorată sarcinilor electrice identice, ecranate de hidratarea grupelor OH.

Astfel la $\text{pH} > 3.5$ se produce ionizarea grupelor hidroxilice și încărcarea negativă sau formarea stratului de contraioni prin fixarea cationilor sub formă de strat dublu electric parțial neutralizat, când sarcina particulei din negativă poate trece în pozitivă, creând condiții de stabilitate.

Efectul electroliților este minim la $\text{pH} = 2$ (pie) în soluții diluate când sarcina particulelor este minimă și hidratarea maximă.

Totuși, chiar și în acest domeniu coagulează particulele foarte mari de silice, 50 - 100 nm [58]. În acest domeniu se presupune existența și a legăturilor de hidrogen.

În intervalul $\text{pH} = 7 - 10$ solul este stabil dacă concentrația electrolitului nu depășește o anumită valoare, după care începe coagularea.

Problema coagulării electrolitice poate și trebuie privită prin două aspecte:

- agregarea sub influența forțelor de atracție Van der Waals (de dispersie);
- agregarea prin punți de electroliți sau particule;

În primul caz coagularea se produce ca urmare a neutralizării parțiale a sarcinilor $-\text{O}^-$ ale particulei cu cationi la o anumită valoare a concentrației cationului, numită coagulare la concentrația critică (k. k. k.). Prin neutralizarea unei părți reduse de sarcini negative și crearea stratului de cationi se reduce în acele puncte respingerea electrostatică și se deshidratează parțial particula, eliminându-se astfel ecranarea prin moleculele de apă și favorizarea agregării prin atracție Van der Waals. Din măsurături se deduce ca valoarea concentrației cationului care participă la neutralizare, în comparație cu concentrația acestuia

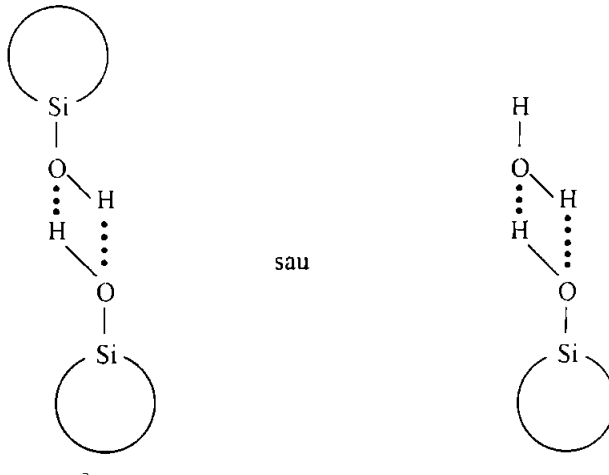
în mediul de dispersie este infimă la punctul k. k. k. Astfel de exemplu este în cazul ionului de Na^+ .

În al doilea caz agregarea se produce ca urmare a legării particulelor prin punți de macroioni sau chiar particule coloidale. În acest context în punctul k. k. k. particula pe post de punte (agentul de agregare) participă în concentrație mare la procesul agregării, rămânând în concentrație redusă în mediul de dispersie.

Evident există situații intermediare, în special când agentul de agregare este cationul cu sarcini multiple sau policationul cu dimensiuni mici.

Legarea prin legături Van der Waals necesită unele precizări: silicea coloidală, față de alte sisteme disperse, la pie și psz prezintă o stabilitate maximă datorită pe de o parte lipsei de catalizator de polimerizare, pe de altă parte datorită puternicei hidratări, ceea ce anulează practic atracția Van der Waals. Acest efect de blocare a agregării datorită hidratării este pronunțat în cazul particulelor mici sub 25 nm. Contrar se manifestă atracția pentru particulele mari peste 100 nm, când predomină legăturile Van der Waals.

Hidratarea particulelor, chiar legate împreună, (legături slabe), are la bază formarea legăturilor de hidrogen după următoarea schemă [80]:



particule izolate

aglomerări

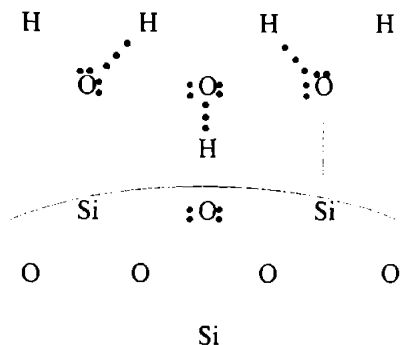


Fig. 4.13. Interacțiuni între particule de aerosil asupra moleculei de apă

4.3.2. Coagularea în prezența electroliților

Coagularea în prezența electroliților prezintă particularități, deoarece silicea are o comportare diferită față de alți soli liofobi. Dacă concentrația electrolițului pentru solii liofobi pentru atingerea gradului de coagulare este relativ redusă, miligramechivalenți, necesitănd doar neutralizarea sarcinilor negative ale particulei, în cazul silicei pentru coagulare este necesară o cantitate mult mai mare de electrolit, până la concentrații normale sau chiar soluții saturate.

Allen și Matievici [59] au descoperit că electrolitul ia locul atomului de hidrogen din grupa hidroxil de pe suprafața particulelor, iar coagularea depinde în primul rând de numărul de protoni substituiți de cationi și mai puțin de sarcina acestuia.

Prin această substituție și transformare: $-OH \rightarrow -O-R^+$ se *deshidratează* particula nemaifiind posibilă legarea apei de gruparea hidroxil prin legături de hidrogen. În felul acesta se elimină bariera de *suprafață hidratată* din calea agregării și este posibilă atracția Van der Waals. Desigur se are în vedere și neutralizarea sarcinilor negative ale particulei cu cationii, fig. 4.14. [80]

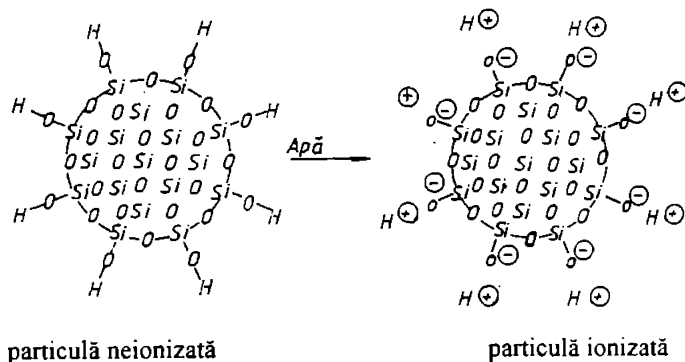


Fig. 4.14. Reacția de ionizarea particulelor de silice

Referitor la solidificarea soluțiilor de silicați alcalini E. I. Ved și colaboratorii [60] prezintă date referitoare la existența ionilor polimeri în soluție, fig. 4.15., și a influenței Na_2SiF_6 în procesul întăririi lianților, fig. 4.16.

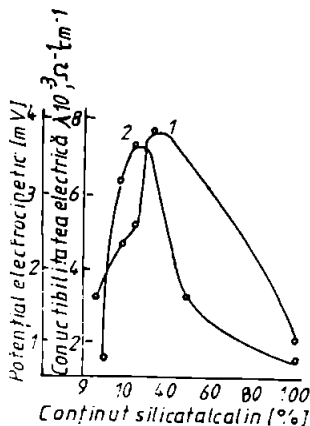


Fig. 4.15. Influența concentrației soluției de silicat asupra conductibilității electrice și asupra potențialului electrocinetic

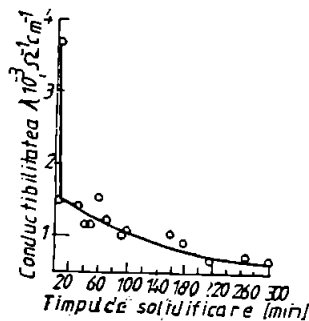


Fig. 4.16. Variația conductibilității electrice a soluției de silicat la adaosul a 15% Na_2SiF_6

Mai trebuie precizat că la $\text{pH} > 7$ toți cationii Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ au același prag de coagulare, pe când la $\text{pH} > 10$ produc coagularea doar Li^+ și Na^+ .

Explicația fenomenului are în vedere capacitatea sterică a cationilor de a se apropia în vederea substituției în particulă în locul protonilor în condițiile în care $\text{pH} > 10$ numărul sarcinilor negative este mai ridicat și particula necesită o neutralizare mai înaintată pentru coagulare. Pe de altă parte cationii voluminoși adionați formează un strat gros ce izolează particula de interacțiunea altei particule.

4.3.2.1. Coagularea cu cationi monovalenți

Cationii monovalenți produc agregarea particulelor prin punți. Formarea punților are în vedere capacitatea de hidratare a cationului. Se știe că Na^+ leagă 6 molecule de apă.

Mecanismul de formare a punților de Na^+ se vede în fig. 4.17.

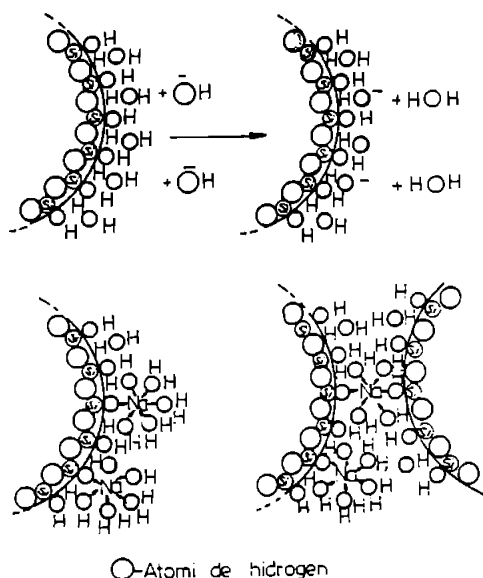


Fig. 4.17. Schema coagulării siliceii cu Na⁺

Cu cât numărul cationilor absorbiți este mai mare, cu atât și numărul punților crește, rezultând agregate de mai multe particule.

Depasse și Warlus [61] au arătat că la pH > 7,5 ionii de tetraetilamoniu sunt agenți de coagulare mult mai puternici decât guanidina, amoniul sau sodiul, având pragul de coagulare de cca. 0,1 M. La concentrații mari acești agenți produc dimpotrivă stabilizarea solului, deoarece crează un strat protector în jurul particulei.

Iler [62] a mai stabilit că temperatura acționează direct proporțional, iar mărimea particulelor invers proporțional cu viteza de coagulare.

4.3.2.2. Coagularea cu cationi bivalenți

Caracteristic cationilor bivalenți este faptul că, cel puțin în prima etapă, prin adiționare neutralizează doar o singură sarcină negativă. Pragul de coagulare se găsește la concentrații ale cationilor mult sub valorile de neutralizare. Mecanismul agregării particulelor sub influența acestor cationi este același ca al cationilor monovalenți. Coagularea se produce, de exemplu, la concentrația de cca. 10^{-3} moli / l CuSO₄, la pH = 5,2. În medii mai bazice alături de coagulat se produce precipitarea cu Cu(OH)₂.

De asemenea Co²⁺ coagulează silicea la concentrații sub 10^{-4} moli / l la pH = 7.

Ca²⁺ coagulează la pH = 8 - 9, când pentru fiecare ion de Ca²⁺ adsorbit revine $1 \pm 0,05$ ioni OH⁻ [63].

La concentrații mai ridicate ale cationilor se formează dublu strat electric, contraioni, particula stabilizându-se cu încărcare pozitivă.

Agregarea în cazul cationilor bivalenți este mai slabă decât în cazul cationilor monovalenți, coagularea fiind reversibilă, în anumite limite.

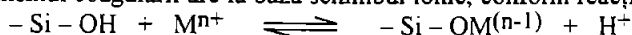
R. A. Prihodenco și colaboratorii [64] experimentând influența electroliților asupra coagulării soluției coloidale de silice prezintă concentrațiile acestora necesare declanșării coagulării. (tabelul 4.2)

Tabelul 4.2.

Adaos	Cantitatea adaosului [mg-echiv/l]	Timpul de la începutul experienței [ore-min]		
		I începutul coagulării	II coagularea vizibilă	III sfârșitul coagulării
LiCl	0	10 - 10	11 - 10	12 - 10
	100	10 - 10	11 - 10	12 - 10
	200	8 - 40	10 - 10	11 - 10
	300	8 - 40	9 - 40	11 - 10
	400	8 - 40	10 - 10	11 - 10
NaCl	100	8 - 10	9 - 40	10 - 10
	200	8 - 40	9 - 40	10 - 10
	300	8 - 40	9 - 40	10 - 10
	400	8 - 40	9 - 40	11 - 10
KCl	100	5 - 10	8 - 10	10 - 10
	200	4 - 10	5 - 10	9 - 10
	300	4 - 10	5 - 10	9 - 10
	400	4 - 10	5 - 10	9 - 10
MgCl ₂	100	0 - 50	nu este indicat	1 - 10
	200	0 - 50	5 - 10	1 - 03
	300	0 - 50	1 - 10	2 - 10
	400	0 - 50	1 - 10	2 - 10
CaCl ₂	100	0 - 55	1 - 10	1 - 30
	200	0 - 55	1 - 03	2 - 50
	300	0 - 55	1 - 15	3 - 05
	400	0 - 50	1 - 30	3 - 45
SrCl ₂	100	0 - 50	1 - 10	5 - 40
	200	0 - 50	1 - 10	5 - 10
	300	0 - 50	1 - 10	5 - 40
	400	0 - 57	1 - 38	3 - 45
BaCl ₂	100	0 - 50	1 - 03	1 - 20
	200	0 - 50	1 - 15	1 - 37
	300	0 - 57	1 - 27	3 - 55

Lawrence și colaboratorii [65] studiind coagularea solurilor de silice Ludox HS și Ludox AM în prezența NaCl, LiCl, CsCl, NaBr, NaI, CaCl₂ și Ca(NO₃)₂ funcție de pH. au stabilit că toate aceste săruri (cationi) destabilizează solul de silice proporțional cu creșterea pH-ului, la pH-uri acide efectul este neglijabil. Excepție constituie KCl și CsCl care prezintă un minimum de stabilitate la un pH neutru.

Mecanismul coagulării are la bază schimbul ionic, conform reacției:



Mⁿ⁺ - ion de sarcină n+.

Factorii coagulanti după autorii menționați sunt:

- pH.
- concentrația Mⁿ⁺ la care începe coagularea.

[Mⁿ⁺] depinde de:

- natura cationului: sarcină, polarizabilitate, volum
- gradul de hidratare a particulei de silice pentru NaCl și Ca(NO₃)₂.

În tabelul 4.3. se arată corelația factorilor de activitate pentru NaCl și Ca(NO₃)₂. (k. k. k - concentrația critică de coagulare)

Tabelul 4.3.

pH	NaCl k. k. k. [moli/l.ora]	M. eq. OH ⁻ / grame silice consumate	Ca(NO ₃) ₂ k. k. k. [moli/l.ora]	M. eq. OH ⁻ / grame silice consumate
6.1	4.0	0.066	-	-
7.8	-	-	1.0 · 10 ⁻¹	0.23
8.4	1.0	0.24	1.0 · 10 ⁻²	0.24
9.5	-	-	1.0 · 10 ⁻³	0.45
9.9	0.4	0.46	-	-

Se arată că concentrația electrolitului are același efect coagulant, indiferent de concentrația silicei. Aceasta datorită faptului că doar o infimă parte din electrolit participă la coagulare, concentrația totală rămânând practic cea din soluție.

Anionii nu au nici o influență în coagulare. Astfel, CaCl₂ sau Ca(NO₃)₂ dau același prag de coagulare.

Capacitatea de coagulare pentru cationii grupei I principale are următoarea ordine: Cs⁺ > K⁺ > Na⁺ > Li⁺.

Concentrațiile critice de coagulare ale K⁺ și Cs⁺ prezintă minime pentru Ludox HM.

Observațiile anologice sunt valabile și pentru alte soluri, cum ar fi HS, când CsCl prezintă un minimum la concentrația critică de coagulare la pH corespunzător.

În sfârșit se precizează rolul deshidratării ca factor destabilizant. Prin schimbul ionic între cation și H⁺ se produce și o eliminare a stratului de solvatare care creează condiții de atracție prin punți și aglomerare a particulelor.

4.3.2.3. Coagularea în prezența cationilor cu sarcini multiple

Coagularea silicei în prezența cationilor trivalenți, ca Al^{3+} , La^{3+} diferă net de coagularea în prezența cationilor mono- și bivalenți.

Spre deosebire de cationii mono- și bivalenți, cationii trivalenți în soluții apoase formează alături de ioni monomeri Cr^{3+} , Al^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} , cationii polimeri cu încărcare multiplă, până la dimensiunea coloidală. Aceste particule se formează prin precipitarea hidroxizilor și adăugarea pe suprafața particulei formate a cationilor proprii.

Coagularea (flocularea) are la bază acțiunea coagulantă atât a cationilor monomeri cât și a particulelor pozitive prin agregare prin punți și neutralizare a sarcinilor negative ale silicei la o concentrație critică.

Este important de precizat că particulele pozitive au o eficacitate coagulantă (floculantă) considerabilă față de cationii monomeri. Astfel acest mod de coagulare conduce la înglobarea aproape integrală a cationilor, pe când în cazul cationilor monomeri o mare cantitate din aceștia se vor găsi în mediul de dispersie și numai o cantitate infimă se va implica în agregare.

Chiar și particulele formate din cationi trivalenți aflați deasupra punctului izoelectric, deci încărcate negativ, contribuie la flocularea silicei. Agregarea în acest caz se produce ca urmare a formării legăturilor — Si — O — Fe —. În acest caz coagulantul reprezintă o parte a precipitatului.

Hahn și Strumm [66] au explicat mecanismul de coagulare cu Al^{3+} evidențiind trei stadii:

a. formarea coagulantului sub formă de policationi prin hidroliza și polimerizarea Al^{3+} .

b. destabilizarea sistemului de dispersie în urma adsorbției policationilor pe particulele de silice și scăderea potențialului acestora.

c. coagularea prin transformarea particulelor coloidale prin mișcare browniană.

Etapele a. și b. decurg repede, etapa c. decurge încet, determinând viteza de coagulare.

Conform datelor lui Gotto [67] flocularea silicei cu oxidul de aluminiu este optimă la $pH \sim 4,5$, iar menținerea în soluție la $pH \sim 9$.

James și Healy [] au extins cercetările și asupra altor cationi: Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ca^{2+} , La^{3+} și Th^{4+} și au constatat că adsorbția acestora sub formă de cationi monomeri sau particule embrionare este favorizată de creșterea pH , când se produce neutralizarea sarcinilor negative până la încărcarea pozitivă a particulelor de silice..

Coprecipitarea se produce scăzându-se pH -ul până la valori cu puțin sub cel de început al precipitării hidroxizilor metalici în soluție, în lipsa silicei.

Anionii, cum ar fi F^- , halogenurile frânează efectul coagulant al cationilor ca Fe^{3+} , Th^{4+} , pentru silicea coloidală, prin formare de ioni complecși.

Coagularea silicei cu Al^{3+} se produce în două etape: la început se formează aluminați $[AlO_2]^-$ pe suprafața particulei prin întrepătrunderea tetraedrilor de aluminați cu cel de silice.

În etapa a doua această suprafață intră în reacție cu silicea monomeră sau a particulelor învecinate, producându-se flocularea.

Harding [69] cercetând coagularea silicei cu Al^{3+} a găsit că concentrația electrolitului, funcție de dimensiunea particulelor, peste o anumită limită o frânează.

De asemenea coagularea silicei cu Fe_2O_3 la $\text{pH} = 3$ nu are loc, când concentrația KCl este mai mare de 10^{-3} moli / l.

A. Szabó ș. a. au cercetat influența zgurelor în procesul întăririi lianților pe bază de silice (silicat). O serie de date experimentale confirmă teoria generală a coagulării solurilor de silice cu electroliți.

Viteza de întărire a silicaților de calciu și a oxidului de calciu, în comparație cu viteza de întărire a cimentului M-400 în reacție cu soluția de silicat de sodiu este arătată în fig.4.18.

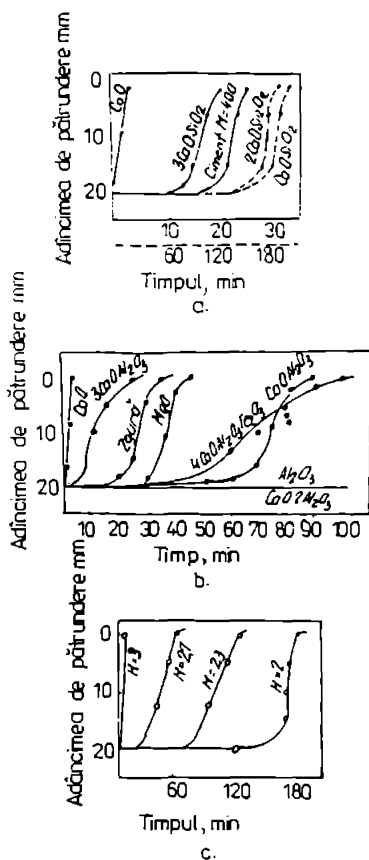


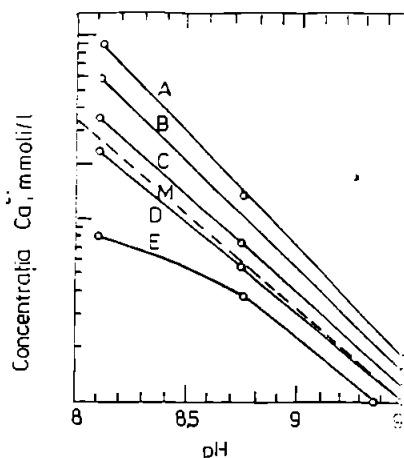
Fig. 4. 18. Variația vitezei de întărire a amestecului dintre silicații de calciu și silicatul de sodiu. a - compuși aluminosi; b - silicatul bicalcic pur; c - silicatul de sodiu de diferite module .

Pentru a se urmări influența modulului silicatului de sodiu asupra vitezei de întărire s-au efectuat amestecuri între silicatul bicalcic pur și soluțiile de silicat de sodiu de diferite module. Rezultatele prezentate în fig.4.18.-c arată că paralel cu creșterea modulului silicatului de sodiu are loc accelerarea vitezei de reacție. Din diagramele prezentate rezultă că toți constituenții cimenturilor metalurgice și ai zgurelor reacționează cu silicatul de sodiu producând întăriri corespunzătoare. [70]

4.3.2.4. Influența concentrațiilor și a dimensiunilor particulelor de silice asupra coagulării

Concentrația particulelor, în strânsă legătură și interdependență cu dimensiunea lor, influențează coagularea, dat fiind faptul că pentru agregare este nevoie de ciocniri reciproce spre a învinge bariera electrocinetică a ionilor. Deci numărul particulelor pe unitatea de timp influențează procesul direct proporțional (din cauza mobilității).

Pe de altă parte coagularea cu Ca^{2+} cu volum ionic relativ mare, leagă numai o singură grupare $-\text{OH}^-$, cealaltă valență a sa rămânând liberă, necesită o "aglomerare" mare la suprafața particulei pentru a produce coagularea. Această aglomerare devine din ce în ce mai greoaie (steric) cu scăderea diametrului particulelor de silice concentrația totală a Ca^{2+} pentru atingerea pragului de coagulare trebuie să fie din ce în ce mai mare. fig. 4.19.



Curba	Suprafața specifică [m ² ·g]	Diametrul particulelor [nm]
A	540	5
B	404	7
C	215	13
D	114	24
E	0	∞
Ma	210	13

Fig. 4.19. Dependența k_c a ionilor de calciu în funcție de pH pentru diferitele dimensiuni a particulelor de silice

De asemenea cationii voluminoși împiedică apropierea particulelor de silice și formarea între acestea a legăturilor siloxanice, spre deosebire de ionii alcalini (Na^+ cu volum mult mai mic).

De aceea precipitatele sunt reversibile în anumite limite.

Cationii voluminoși creează pe suprafața particulei o încărcare electrică tip mozaic (alternare $+$ și $-$) ceea ce permite adăugarea acizilor grași și hidrofobizarea suprafeței.

4.4. Flocularea

Flocularea este o formă de agregare și coagulare care se produce în prezența unui micel polimer sau coloidal sau de particule capabile de a fi adsorbite simultan pe suprafața a două particule de silice, legându-le în felul acesta. Aceasta se produce cu ajutorul unor grupări cationice sau a grupărilor capabile de a forma legături de hidrogen.

Astfel de agenți organici de floculare pot fi:

- a. substanțe cationice superficial active, care pot forma miclele.
- b. polimeri organici cationici.
- c. combinații neionice solubile în apă sau polimeri ce conțin grupe donore de electroni (eterice, acide, amine).

Flocularea celor trei categorii este redată în figurile 4.20. - 4.22.

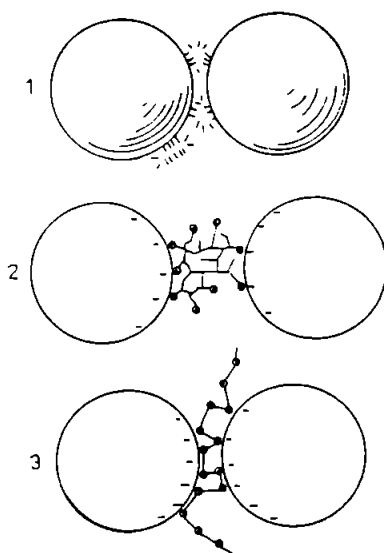


Fig. 4.20. Schema floculării SiO_2 . Formarea punților de legătură, prin
1. ioni cetil-dimetri amoniu; 2. macromolecule de amidon;
3. polimeri liniari, ex: molecule de polietilenamină

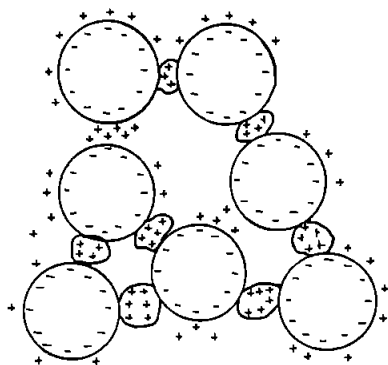


Fig. 4.21. Schema floculării SiO_2 sub acțiunea altor particule coloidale cu încărcare opusă.

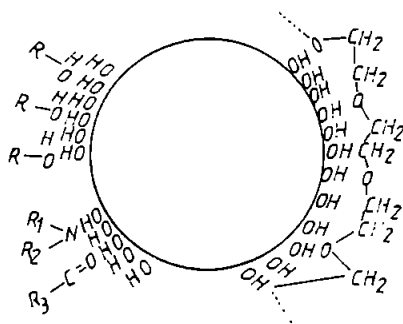


Fig. 4.22. Schema floculării SiO_2 cu policațiuni

În tabelul 4.4. se redau condițiile de floculare și tipurile agenților de floculare.

Tabelul 4.4.

Tipul agentului	Exemplu	Mecanismul de acționare	pH
<i>Masă moleculară redusă</i>			
Compuși organici cationici	Bromura de orto trimetil amoniu	Atracție ionică; formare de miceli	4 - 10,5
Compuși organici neionici	(eteri, acizi, amine, etc.)	Legături de hidrogen; formare de miceli	< 3
Sare bazică de metal	Clorură bazică de aluminiu	Atracție ionică	< 7

Tabelul 4.4. (continuare)

Tipul agentului	Exemplu	Mecanismul de acționare	pH
<i>Masă moleculară ridicată</i>			
Polimer cationic	Poliacriilați de amoniu cuaternari	Atracție ionică	3 - 9
Polimer neionic	Oxid de polietilenă	Legături de hidrogen	5
Substanță coloidală cationică anorganică	Oxid de aluminiu coloidal	Atracție ionică	3 - 7

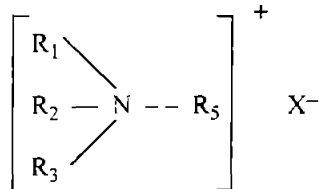
Flocularea se bazează pe două mecanisme de agregare :

- *Flocularea prin hidrofobizare*, este agregarea particulelor de silice și se produce ca efect al hidrofobizării suprafeței acestora, ca urmare a adsorbției unei molecule (macromolecule) organice, în așa fel, încât gruparea polară a moleculei organice se leagă de particule și cea nepolară constituie substrat exterior. Flocularea în acest caz se produce identic cu flocularea particulelor hidrofobe, la pie.

- *Flocularea prin punți* este agregarea particulelor de silice ca urmare a legăturilor prin punți cu micel sau molecule polare organice sau anorganice de semn contrar și formare de aglomerate care se stabilizează sau peptizează prin schimbarea semnului încărcării electrice a particulelor.

4.4.1. Flocularea prin hidrofobizare

În acest caz floculanții sunt aminele organice cu lanțuri lungi, în special săruri de amoniu cuaternare substituie cu radicali alchilici:



Adăugarea floculantului duce la hidrofobizarea particulei, devenind astfel posibilă agregarea. Excesul de floculant duce la formarea celui de-al doilea strat de amină - legat prin forțe Van der Waals - însă de la acesta cu dispunerea grupării polare în exterior se realizează stabilizarea particulelor prin stratul pozitiv.

Astfel de floculanți sunt: dodecilamina, bromura de octadeciltrimetil amoniu, cetilpiridina, bromura de cetiltrimetilamoniu.

Agregarea în acest caz se produce în foițe, lamelar. Fig. 4.23.

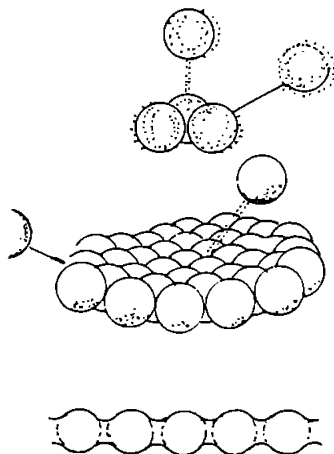


Fig. 4.23. Schema agregării SiO_2 sub formă de foite.

Acest mecanism are la bază teoria barielor energetice, conform căreia forțele de respingere la marginea catenelor sau foitelor este mai mică decât în interior.

4.4.2. Flocularea prin punți

Polimerii cu masa moleculară ridicată provoacă flocularea silicei coloidale datorită formării punților între particule, (cu condiția ca pe suprafața silicei să rămână zone libere nelegate cu polimerii) care să se poate uni prin istm.

Fiind importantă realizarea punților dar nu și acoperirea totală a suprafeței particulei, polimerii cu catene lungi sunt favorabili floculației; cu scăderea lungimii lanțurilor activitatea floculantă scade exponențial.

Astfel de floculant este gelatina, care poate avea catene lungi de 12000 Å; ea poate produce flocularea silicei chiar dacă particulele se află la o distanță de 500 Å una față de alta. Alți floculanți: policlorura de 2-metil-5-vinil piridina; poli (1, 2 dimetilvinil piridin metilsulfatul); poli [(R-metilamoni) dietilsulfat], unde R = metil, acril, oxietil, dietil, polietilenimin.

4.4.3. Flocularea cu polimeri prin legături de hidrogen

În domeniile pie. psz sau apropiate de acestea se poate produce această floculație: Iler [71] a realizat o astfel de floculație și în cazul unui $\text{pH} > 3$, după ce a modificat suprafața silicei, transformând-o parțial în aluminat.

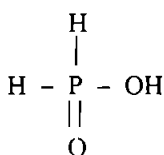
Legăturile de hidrogen și gruparea hidrofobă a polimerului organic se comportă asemănător cu floculația prin punți.

Exemple de floculanți: polizaharide, eteri, oxidul de polietilenă, poliacrilamida.

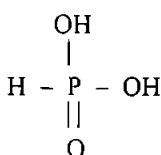
4.4.4. Flocularea silicei sub influența fosfaților

Fosforul, datorită structurii sale electronice $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, nu formează combinații ionice, tinzând să-și completeze stratul electronic exterior prin formare de legături covalente prin participarea orbitalului "p". Prin electronii neparticipanți $3s^2$ poate forma combinații complexe având rol de donor.

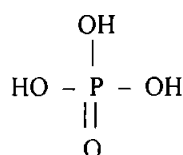
Dintre acizii fosforului:



acid hipofosforos



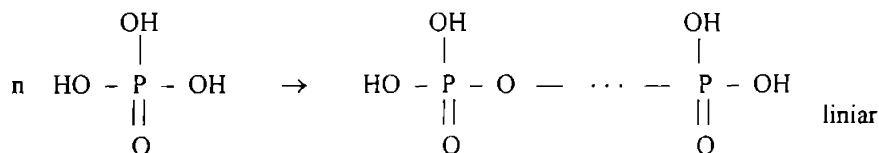
acid fosforos



acid fosforic

Al treilea formează un tetraedru regulat, pe când primii doi formează tetraedri deformați. Ca urmare a simetriei, acidul fosforic și fosfații sunt stabili.

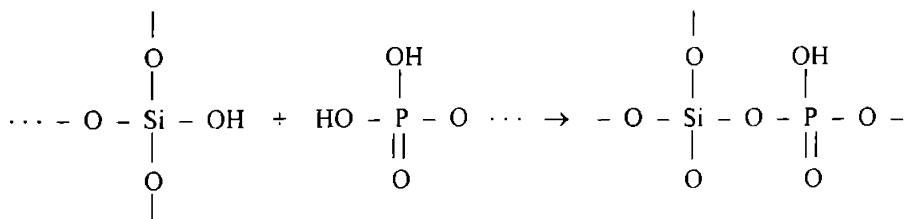
Acidul fosforic și fosfații au tendința de a polimeriza (policondensa) asemenea acizilor silicici după următoarea schemă:



acid polifosforic

Se pot forma și polimeri ciclici cu 3, 4 molecule sau cu catene ramificate. În soluții apoase se pot hidroliza în timp, ca silicea, astfel:

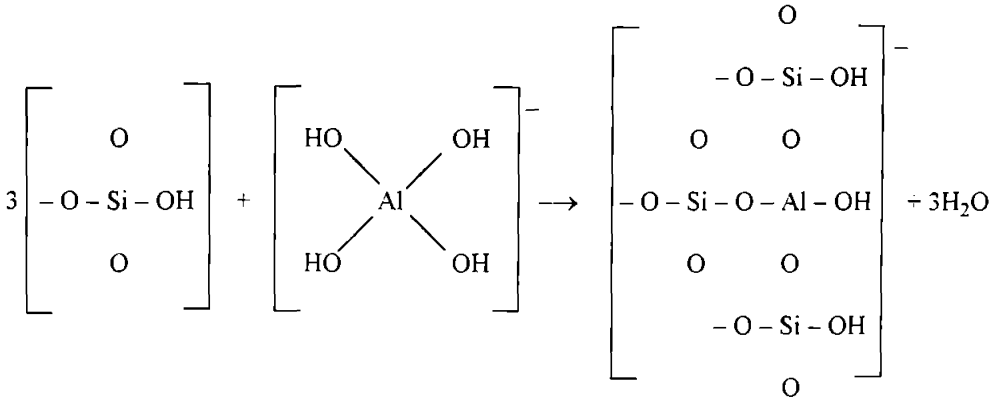
- acizii și fosfații polimeri pot forma substituții ai tetraedrilor asemenea aluminaților:



sau:

Datorită razelor ionice apropiate $r_{Al} = 0,57$; $r_{Si} = 0,39$, ambii ioni pot coordina 4 respectiv 6 atomi de oxigen. Întrucât ionul de aluminat $Al(OH)_4^-$ formează tetraedru asemănător cu $Si(OH)_4$, poate exista o substituție a Si cu Al atât superficială cât și în profunzime în particulă, introducându-se câte o sarcină negativă cu fiecare Al, rezultând silicați de aluminiu.

Schematic, substituția decurge în felul următor :



Milliken [72] arată că anionul aluminat nu este stabil în prezența H^+ , ci numai a unui cation NH_4^+ . Astfel la $pH < 3$ Al tetracoordinat s-a transformat în hexacoordinat, trecând în soluție. Astfel soluția coloidală de silice a fost stabilă în mediul neutru [73].

S-au preparat soluții coloidale ale căror particule de silice s-au acoperit cu pelicule de silicat de aluminiu groase de 3 - 25 nm, în care raportul Si : Al = 1 : 1 - 10, sau chiar particule integral compuse din silicat de amoniu.

Coloidul de $Al(OH)_3$, precum și cei de $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Cd(OH)_2$ provoacă de asemenea flocularea prin agregare a silicei coloidale.

V. COMPONENTII SISTEMULUI LIANT ȘI FACTORII DE INFLUENȚĂ AI ÎNTĂRIRII

Pe baza studiului documentelor [77,82] se poate conveni o împărțire a componenților pe următoarele grupe:

- lianți - soluțiile de silice
- activatori de întărire
- auxiliari
- agregate

Se prezintă în continuare acești componenți precum și rolul lor în întărirea lianților de silice.

5.1. Lianții - soluțiile de silice

Soluțiile de silice sunt:

- soluții de silicați alcalini, mai frecvent de Na și K;
- soluri de silice.

Se cunoaște că lianții preparați din silicații alcalini își au limitele lor fizico-chimice datorită reversibilității reacției de întărire [1,85].

Prezența ionilor Na^+ în procent ridicat 6,75 - 19,7 % contribuie la formarea cu precădere a coagulatelor cu rezistențe slabe și solubilitate ridicată. Utilizarea soluțiilor cu modul mai ridicat nu este posibilă din cauza vâscozității mari.

Prepararea lianților din soluri de silice cu $m \approx 30$, prin gelifiere, de asemenea nu duce la rezultate favorabile, datorită vitezelor reduse de gelifiere, chiar la pH 5 - 6 și datorită sfărâmării produsului prin fisurare din cauza tensiunilor foarte mari ce apar în procesul de uscare.

Cele două situații se consideră extreme: "coagulare pură" - "gelifiere pură", neadecvate pentru lianții cercetați.

Se caută obținerea de lianți în care să coexiste gelifierea - coagularea - floccularea, ceea ce plasează acești lianți, din punct de vedere a legăturilor, în situația cimenturilor Portland și a altor cimenturi anorganice.

✓ În lucrare se caută creșterea modului de silice pentru îmbunătățirea rezistenței la agenți chimici, precum și favorizarea unei împachetări compacte cu particule de silice poligranulare, în vederea evitării tensionărilor masei și a creșterii rezistențelor mecanice. .

Se caută favorizarea în primul rând a formării particulelor mari, care au module de silice superioare, dau pori mari și conferă produselor rezistențe mecanice bune (elasticitatea), a îmbunătățirii eliminării apei și a cationilor prin sinereză. Acest lucru se realizează folosind sol de silice sau amestec de silicați alcalini și soluri de silice cu granulație variată.

Amestecarea silicat-sol are importanță și pentru faptul că prin aceasta se declanșează gelifierea, rezultând o nouă distribuție granulometrică-poligranulară, cu împachetare compactă.

Se recomandă utilizarea silicatului de potasiu în locul celui de sodiu datorită următoarelor:

– K^+ leagă doar 3 molecule de apă în loc de 6, ca la Na^+

– soluțiile rezultate cu stabilizarea potasiului sunt mai stabile, putându-se prepara de exemplu soluții concentrate prin amestecarea soluției de silicat de potasiu $m = 2,4$ cu pulbere amorfă de silice.

– gelurile rezultate din soluții de silicat de potasiu în amestec cu sol de silice sunt durabile, dense, omogene, K^+ se îndepărtează ușor. Probele uscate termic sunt durabile și nefisurate.

5.1.1. Silicații alcalini și soluțiile lor

• Sistemul $Na_2O - SiO_2$. [74,84]

Compuși:

- ortosilicatul de sodiu - $2Na_2O \cdot SiO_2$
- piroxilicatul de sodiu - $3Na_2O \cdot 2SiO_2$
- metasilicatul de sodiu - $Na_2O \cdot SiO_2$
- disilicatul de sodiu - $Na_2O \cdot 2SiO_2$

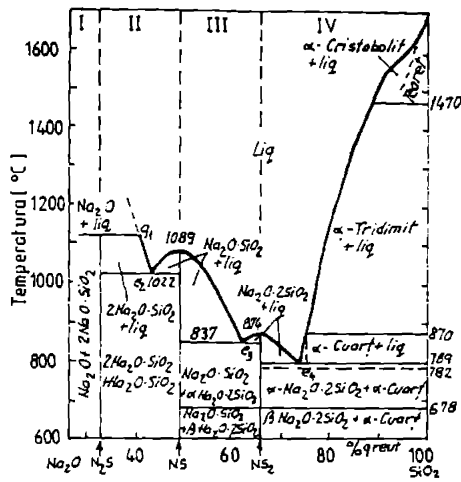


Fig. 5.1. Sistemul $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

• Sistemul $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

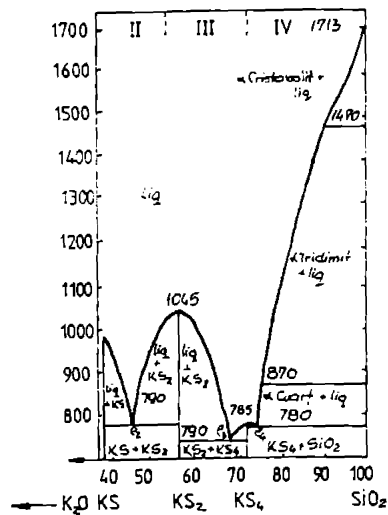


Fig. 5.2. Sistemul $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2$

Compușii:

- metasilicatul de potasiu - $K_2O \cdot SiO_2$
- disilicatul de potasiu - $K_2O \cdot 2SiO_2$
- tetrasilicatul de potasiu - $K_2O \cdot 4SiO_2$

În domeniul silicaților solubili cel mai uzual este silicatul de sodiu, compusul $Na_2O \cdot SiO_2$ are aplicații în prepararea lianților.

Metasilicatul de sodiu solid se dizolvă în apă la peste 100 °C și presiune de 3 - 4 at, rezultând soluție de silicat de sodiu, ușor gălbui, puțin opalescentă.

Diagrama Hinz [74] delimitează domeniile de formare ale diferiților silicați de sodiu în raport cu apa.

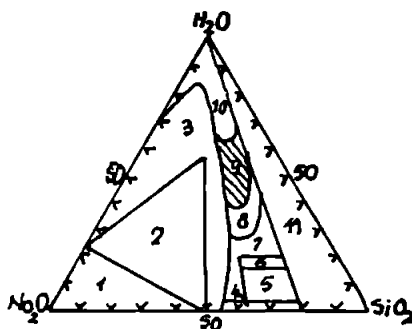


Fig. 5.3. Domenii de formare ale diverșilor silicați solubili în sistemul $Na_2O - SiO_2 - H_2O$

1. Ortosilicat de sodiu anhidru în amestec cu NaOH
2. Silicați alcalini cristalini
3. Amestecuri parțial cristalizate, ale căror fabricație nu este economică
4. Sticle
5. Sticle hidratate – fabricație neeconomică
6. Soluții deshidratate
7. Materiale semirezistente – fără fabricație
8. Soluții vâscoase – fabricație puțin economică
9. Soluții de uz comercial
- 10, 11. Soluții instabile și geluri

Sub denumirea de *sticlă solubilă* se înțeleg silicații alcalini puternic hidrolizați, dizolvați și dispersați în apă [1].

Sticla solubilă, în stare lichidă, este o soluție apoasă asemănătoare arăt cu soluțiile de electroliți cât și cu soluțiile de polimeri, cu diferența că soluția conține în același timp ioni metalici și ioni ai acidului silicic cu grad redus de polimerizare.

Compoziția chimică a sticlei solubile într-o formă simplificată corespunde formulei generale $R_2O \cdot mSiO_2$, în care m este modulul de silice a sticlei solubile care influențează toate caracteristicile acesteia.

Deoarece în practică cel mai mult se utilizează sticla solubilă, prezentarea proprietăților se va face mai ales prin prisma acesteia.

Modulul de silice a sticlei solubile se calculează în baza datelor analizei chimice după relația:

$$m = \frac{\%SiO_2}{\%Na_2O} \cdot 1,032$$

în care 1,032 = raportul dintre M_{Na_2O} și M_{SiO_2}

Cel mai mult se utilizează sticlele solubile cu moduli între 1.5 - 3.5 dintre care frecvența și mai mare au cele cu module de 2.6 - 2.8.

Modulul și concentrația soluțiilor determină densitatea lor, conform datelor prezentate în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1.

Sticla solubilă	Densitatea [kg dm ³]	Modulul	Compoziția %		
			SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O
Lichidă	1.34	3.3	26.5	7.0	66.5
Lichidă	1.41	3.3	29.0	8.9	62.1
Consistentă	1.55	2.6	35.0	13.5	51.5
Vâscoasă	1.71	2.1	37.0	18.0	45.0
F. vâscoasă	1.92	1.6	37.0	23.0	40.0

Se observă că numai primele două soluții sunt lichide, ceea ce determină aplicabilitatea lor.

După Weldes și Lange [75] soluțiile tipice comerciale sunt cele din tabelul 5.2

Tabelul 5.2.

Metalul alcalin	Raport $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$	Conținutul de		Densitatea $[\text{kg}/\text{m}^3]$	Vâscozitate $[\text{cp}]$
		SiO_2	M_2O		
Sodiu	3,75	25,3	6,75	1,32	220
	3,25	29,9	9,22	1,41	830
	3,25	28,4	8,7	1,39	160
	3,22	27,7	8,6	1,38	100
	2,87	32,0	11,1	1,49	1250
	2,58	32,1	12,5	1,51	780
	2,50	26,5	10,6	1,40	60
	2,40	33,2	13,85	1,56	2100
	2,20	29,2	13,3	1,50	-
	2,00	29,4	14,7	1,53	400
	2,00	36,0	18,0	1,69	70000
	1,90	28,5	15,0	1,52	-
	1,80	24,1	13,4	1,44	60
1,60	31,5	19,7	1,68	7000	
Potasiu	2,50	20,0	8,3	1,26	40
	2,20	19,9	9,05	1,26	7
	2,10	26,3	12,5	1,38	1050

Concentrația fazei solide nu poate depăși limita peste care vâscozitatea o face greu de manipulat. [1a.78,79].

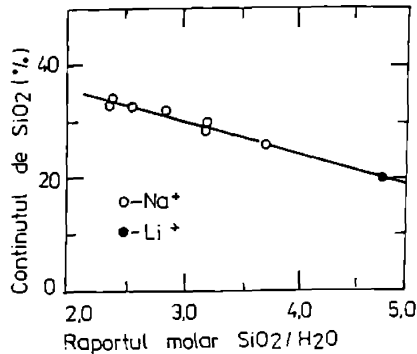


Fig. 5.4. Dependența concentrației maxime a SiO_2 față de raportul molar de $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ al soluției de silicat cu o vâscozitate la care încă se mai păstrează fluiditatea sa

După cum s-a arătat [76], ionii silicat SiO_3^{2-} , în soluția apoasă, există numai la $\text{pH} > 13,6$, în intervalul $\text{pH} 13,6 - 10,9$ se pun în evidență ioni $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ (mai exact ionii HSiO_3^- legați prin legături de hidrogen cu apa).

La $\text{pH} < 10,9$ sunt prezenți numai ioni polimeri, pe când la $\text{pH} < 9$ silicea există în special sub formă de particule coloidale în echilibru cu $\text{Si}(\text{OH})_4$ (soluri de silice).

5.1.2. Soluri de silice

Solurile de silice sunt dispersii coloidale apoase ale particulelor sferice discrete de bioxid de siliciu, cu suprafața hidroxilată. Lichidele opalescente au un aspect ușor albăstrui.

În soluții alcaline grupările siloxanice de pe suprafața particulelor de silice reacționează cu ionii OH^- , rezultând configurații cu sarcini negative, care se resping reciproc și se produce stabilizarea sistemului, împiedicând gelifierea.

Mediul bazic se asigură cu NaOH sau NH_4OH .

Conform Buletinului tehnic MONSATO IC SCS 237, soluțiile coloidale ale principalilor producători se prezintă astfel:

Tabelul 5.3.

Soluția coloidală. firma fabricantul	Marca. sortul	SiO_2 %	Stabilizator		SiO_2 Na_2O	pH	Diam part [μm]	Supr sp [m^2/g]	Buletin industrial
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Ludox E. I. du Pont du Nemours and Co. Wilmington USA	HS-40	40	Na_2O	0,41	95	9,7	12	230	E10260 (1976)
	HS-30	30	Na_2O	0,32	95	9,8	12	230	E10260 (1976)
	TM	50	Na_2O	0,21	240	9,0	21	130	E10260 (1976)
	SM	30	Na_2O	0,56	54	9,9	-	360	E10260 (1976)
	AS ^a	40	NH_3	-	-	9,0	12	130	E10260 (1976)
	LS	30	Na_2O	0,10	300	8,2	21	130	E10260 (1976)
	WP ^b	35	Na_2O	0,62	130	11,0	21	130	E08913 (1976)
	AS ^c	30	NH_3	-	-	9,6	13-14	210-230	A82273 (1974)
	AM ^d	30	Na_2O	0,13	230	9,0	15	210	A21163
<i>Soluția coloidală încărcată pozitiv și substituită cu Al_2O_3</i>									
	130M ^e	30	Al	0,9	-	4,4	13-15	210	A85845 (1975)
	CL-x	46	-	-	-	9,1	-	-	E09550 (1976)

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Nalcoag (Nalco Chemical Co. Chicago, USA)	1115	15	Na ₂ O	0.8	19	10.4	4	750	K-115
	2326 ^f E136	14.5	Na ₂ O	0.01	-	9.0	5	600	K-2326 (1975)
	1130	30	Na ₂ O	0.65	46	10.0	8	375	K-1030 (1976)
	1030	30	Na ₂ O	0.40	75	10.2	11-13	190-270	
	1140	40	Na ₂ O	0.40	100	9.7	15	200	K-1140 (1972)
	1050	50	Na ₂ O	0.35	143	9.0	17-25	120-176	K-1140 (1972)
	1034A ^g	34			-	3.1	16-20	135-190	K-1140 (1972)
	1129 ^h			-	3.5	16-25	150		specificația (1974)
	E127 2325 ⁱ	35			-	5	20	150	K-2325 (1975)
	43J25 2327 ^j	40	NH ₃	0.10	-	9.3	20	150	K-2325 (1975)
	41D01 2600 ^k	57	Na ₂ O	0.10	-	-	20	150	specificația (1973)
	1060	50	Na ₂ O	0.25	-	8.5	60	50	K-1060 (1975)
	40D04 ^l	50	-	-	-	4.0	16-22	-	
	D2149 ^m	30	NH ₃	0.03	-	9.5	12-15	210	
	D2361 ⁿ	30	Al ₂ O ₃	1.8	-	3.8	20	150	
Nyacol (Nyacol Inc. Ashland, USA)	215	15	Na ₂ O	0.75		11	3-4	-	date prez. in 1976
	830	30	Na ₂ O	0.45		10.7	8	-	
	1430	30	Na ₂ O	0.35		10.4	14	-	
	1440	40	Na ₂ O	0.48		10.4	14	-	
	2050	50	Na ₂ O	0.48		10	20	-	
	2034A ^o	34	-	-		3.5	20	-	
	2046EC	46	fără date				9.8	20	-
1430NH ₃	30	NH ₃	0.2		9.4	15-15	-		
Snowtex (Nissan Chem. Industries Ltd Tokio, Japan; New York, USA)	20	20	Na ₂ O	0.35	-	9.5- 10	10-20	-	date prez. in 1997
	30	30	Na ₂ O	0.6	-	9.5- 10.5	10-20	-	
	C	20	Na ₂ O	0.2	-	8.5- 9.0	10-20	-	
	N P	20	Na ₂ O	0.04	-	9.0- 10.0	10-20	-	
	O P	20				-	3-4	10-20	-

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Syton (Monsanto Ltd London, England)	W15	15	fără date		-	9,8- 10,6	36	75	Nr. 53-3(E) M-E-2 (1975)
	W30	30	"		-	9,8- 10,6	36	75	
	W50	50	"		-	9,8- 10,6	36	75	
	T15	15	"		-	9,6- 10,2	18	150	
	T30	30	"		-	9,6- 10,2	18	150	
	X30	30	"		-	9,6- 10,2	11	250	
	D30	30	"		-	9,5- 10,0	8,5	325	
<i>Soluții coloidale, care nu se livrează</i>									
Syton (Monsanto Co. Saint Louis, USA)	C30	30	fără date		0,04	10,1	40	-	
	C40	40	"		0,26	9,8	40	-	
	C50	50	"		0,22	9,8	40	-	
	200	30	"		0,04	9,3	16	-	
	240	40	"		0,26	8,9	16	-	
	250	45	"		0,25	9,2	16	-	

- a - soluția coloidală conține 0,16 % NH_3 și 0,08 % Na_2O
- b - în valoarea pentru SiO_2 este inclus 0,6 % Al_2O_3
- c - tipul lansat mai înainte care a fost diluat și a avut particule mai mici
- d - suprafața modificată cu ioni de silcat de amoniu 0,2 % Al_2O_3
- e - 30 % din componenta solidă cuprinde 26 % SiO_2 și 4 % Al_2O_3
- f - stabilizat cu amoniac 0,3 %
- g - stabilizat numai cu acid
- h - stabilizat cu acid diluat cu soluție apoasă de alcool
- i - dispersat în dimetilformamidă, valoarea pH este dată pentru 50 % diluare în apă
- j - stabilizat cu amoniac
- k - dispersat în ulei (43 %), se livrează sub forme de fibră
- l - dispersat în etilenglicol al eterului de monoacril (s-a livrat în 1970)
- m - stabilizat în soluție de 0,25 % NH_3 (s-a livrat în 1970)
- n - primele soluri simple (s-a livrat în 1970)
- o - stabilizat numai cu acid
- p - stabilizatorul de dispersie nu este indicat

5.2. Activatorii

Întărirea lianților de silice are la bază fenomenul complex de gelifiere - coagulare - floclare a solurilor de silice, predominând mai mult sau mai puțin una sau alta din acestea.

Activatorii în sistemul studiat sunt substanțe anorganice sau organice care destabilizează solurile de silice prin neutralizarea sarcinilor negative ale particulelor, eliminându-se respingerile și formându-se atracția prin legături Van der Waals, electrostatice (directe sau prin punți), creându-se posibilitatea formării legăturilor siloxanice, care în final formează gel, coagulat sau floclat.

5.2.1. Activatorii de gelifiere și factorii de influență

- **pH - ul**

Coborârea pH - ului la valori sub 9 conduce la neutralizarea sarcinilor negative ale particulelor și declanșarea legării acestora prin legături siloxanice, formarea catenelor de particule cu depunerea concomitentă a monomerului în locul de contact al particulelor, apariția legăturilor transversale și în final gelifierea.

Curba are maxime de stabilitate la $\text{pH} > 8$ și $\text{pH} \approx 1,5$, iar minimum la $\text{pH} 5 - 6$. La $\text{pH} < 1,5$ F^- catalizează gelifierea chiar în concentrații de 0,0001 %.

- **Dimensiunea particulelor**

Este strâns legată de concentrația silicei solului în procesul gelifierii.

Mărimea suprafeței totale și raza de curbură a particulelor influențează direct proporțional formarea gelului, fig. 5.5.

- **Electrolitii**

La $\text{pH} > 6$ cationii anorganici sau organici în concentrații reduse (ex.: NaCl 0,2 - 0,3 N) produc gelifierea, iar în concentrații mai mari coagularea.

La $\text{pH} < 6$ electroliții au influență mai mică în gelifiere.

Gelifierea cu electroliți are la bază neutralizarea sarcinilor negative ale particulelor.

- **Temperatura**

Viteza de formare a gelului crește proporțional cu creșterea temperaturii [1].

Temperatura mai contribuie și la stabilizarea gelului prin evaporarea apei.

Temperatura accelerează gelifierea în cazul când sunt asigurate condițiile de gelifiere prin alți activatori.

În situația când se încălzește un sol stabil, urmat de activare, de exemplu cu coborârea pH - lui, procesul de gelifiere este mult întârziat. Prin încălzire s-a produs maturizarea Oswald.

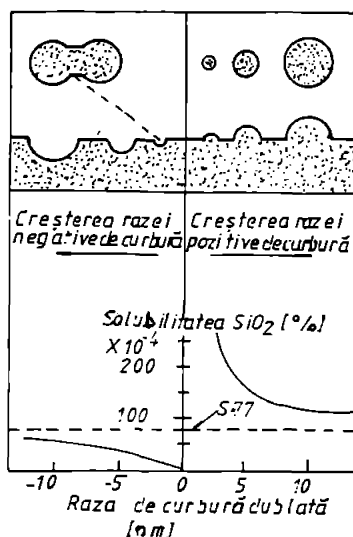


Fig. 5.5. Dependența solubilității silice de raza de curbură a suprafeței

5.2.2. Activatorii de coagulare

• Activatorii de coagulare prin legături Van der Waals

Sunt electroliții care produc legături de hidrogen sau alte legături de dispersie, ex. Na^+ contribuie la neutralizarea parțială a sarcinilor negative, deshidratare, creând posibilități de apropiere a particulelor și stabilizarea de legături Van der Waals, care conduc la formarea legăturilor siloxanice.

• Cationi monovalenți

La $\text{pH} > 7$ Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ au același prag de coagulare.

La $\text{pH} > 10$ produc coagularea doar Li^+ și Na^+ . Explicația constă în frânarea steerică.

Legăturile se produc prin punți de cationi [1]. Alți cationi coagulanți: tetraetilamoniu, guanidina, NH_4^+ .

Pentru neutralizarea sarcinilor negative ale particulelor este necesară o concentrație foarte ridicată de cation, până la concentrații normale sau chiar saturate, din care numai o infimă parte participă la coagularea silice.

La concentrații foarte mari cationul produce stabilizarea solului.

• Cationi bivalenți

Participă la neutralizarea sarcinilor negative ale particulelor numai cu o singură valență. La concentrații mai ridicate se produce stabilizarea prin contraioni pozitivi.

Legăturile în coagulat sunt reversibile, mai slabe decât cele ale cationilor monovalenți.

Cationii M^+ și M^{2+} destabilizează solul proporțional cu creșterea pH-ului. Excepție KCl, CsCl care prezintă un minimum de stabilitate la pH neutru.

Factorii coagulanți sunt deci: pH, concentrația M^{n+} la care începe coagularea (concentrația cationului depinde de natura lui, sarcina, polarizabilitatea, volumul), gradul de hidratare a particulei de silice.

Concentrația silicei nu influențează esențial coagularea, dat fiind faptul că electrolitul participă doar cu infimă parte la proces.

Temperatura acționează direct proporțional, iar mărimea particulelor invers proporțional cu viteza de coagulare.

Același lucru este valabil și pentru cationii coagulanți.

• Cationi cu sarcini multiple

Coagularea în acest caz diferă net de cea cu cationi mono și bivalenți. prin acea că. cationii cu sarcini multiple formează particule coloidale proprii, din hidroxizii lor, care neutralizează sarcinile negative ale particulelor de silice, destabilizându-le la k.k.k. și participă la legătura prin punți.

Foarte important este faptul, că participarea acestor cationi la coagularea silicei devine aproape integrală, rămânând în soluție în concentrație foarte redusă.

Cationii frecvent utilizați în coagulare sunt: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} , Th^{4+} , dintre care interes deosebit prezintă Al^{3+} care produce și o insolubilizare a silicei prin substituirea Si.

Coprecipitarea se produce prin scăderea pH-ului până la valori puțin inferioare celui de început de precipitare a hidroxizilor metalici în soluție în lipsa silicei.

5.2.3. Activatorii de floclurare

Floclurarea este o formă de agregare în prezența unui micel coloidal sau de particule capabile de a fi adsorbite simultan pe suprafața a două particule de silice, legându-le în felul acesta.

• Floclulanți prin hidrofobizare

Sunt de tipul sărurilor de amoniu cuaternar substituie cu radicali alchilici. Grupa polară se leagă de particulă, iar cea nepolară hidrofobizează particula.



Ex.: dodecilamina, bromura de octadeciltrimetilamoniu, cetilpiridina, bromura de cetiltrimetilamoniu.

Mecanismul floculării se bazează pe hidrofobizarea particulei și eliminarea respingerilor electrostatice. Excesul de floculant duce la formarea celui de al doilea strat electric ceea ce stabilizează solul.

• Floculanți prin punți

Polimerii cu masă moleculară mare crează punți între particule. Ex.: gelatina, policlorura de 2-metil-5-vinil piridina, poli-[1,2,-dimetil-vinbil-piridin-metil sulfatul], poli-[R-metil-amoniu dietilsulfatul], R-metil,-acril,-oxietil,-dietil,-polietilenimin.

• Floculanți prin legături de hidrogen

Se aplică în special la pie, psz. Ex.: zaharide, eteri, oxidul de polietilenă, poliacrilamida.

• Floculanți fosfatici

Acizii și fosfații polimeri formează floculanți prin punți, având la bază substituirea tetraedrilor de silice cu cei de fosfați.

• Floculanți de bor și amoniu

Poliionii acidului boric ionici, datorită stratului de cationi adsorbiți produc flocularea silicei.

Datorită stabilității reduse a polimerilor borici, aceștia se hidratează după flocularea silicei, de aceea pe lângă efectul floculant au și un efect de întârziere a agregării silicei.

Aluminiul Al^{3+} datorită razei ionice apropiate de cea a siliciului ($r_{Al^{3+}} = 0.57$, $r_{Si^{4+}} = 0.39$) poate coordina 4, respectiv 6 atomi de oxigen. Întrucât ionul de aluminat $Al(OH)_4^-$ formează tetraedri asemănători ai $Si(OH)_4$, poate exista o substituție a Si cu Al. atât superficial, cât și în profunzimea particulei.

Particula acoperită cu aluminat se coagulează ușor. în același timp prezintă insolubilitate față de apă.

Coloizii de $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_3$, $Cd(OH)_2$ provoacă de asemenea flocularea prin agregare a silicei coloidale.

Ionul aluminat este stabil în prezența NH_4^+ la $pH > 6$.

5.3. Auxiliarii

• Auxiliari copolimerizanți

Auxiliarii folosiți sunt de obicei monomeri organici și acceleratori de polimerizare de tip spumă poliuretanică, stiren, rășini fenol-formaldehidice, rășini fenol-rezolice, etc., care copolimerizează independent de silice, dând mase cu proprietăți cumulate.

Tot ca auxiliari se mai folosesc:

- ciment Portland,
- agenți de dispersie: ex.: alcool furfurilic < 3%, polistiren, lacuri concentrate în benzen, benzină sau cloroform, PVC, polistiren, etc.
- întârziatori de întărire: compușii borului, Ba^{2+}
- plastifianți inerti pentru modificarea proprietăților reologice: butil-benzil-ftalat, dioctil-ftalat, etc.
- solvenți inerti: esteri, aldehyde, cetone, hidrocarburi, pentru favorizarea suplimentară a dispersiei.
- armante: fibre de azbet crisotilic, fibre ceramice
- pigmenți: TiO_2 , Cr_2O_3 , CoO , $HPbCO_3$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4
- gaze pentru spumare sau solidificare: aer, CO_2 , propan-butan
- agenți de îngroșare: metilceluloză, amidon,
- agenți de umectare și emulgare: alchilen-oxizi, acizi grași, fenol-alchil-sulfonați
- insolubilizante.

Vorbind despre insolubilizare se știe despre silice că în structura microgranulară este mai puțin solubilă, dacă însă probele se păstrează până la echilibru în apă, până la hidratare puternică, atunci structura macrogranulară devine mai insolubilă.

Solubilitatea silicei crește mult în domeniul $pH > 9$.

Influența adaosurilor asupra solubilității: Al sau Al^{3+} scad considerabil solubilitatea silicei, prin substituirea tetraedrilor de Si cu Al. insolubile.

Efect insolubilizant mai au: Zn^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Cd^{2+} , Y^{2+} , pirocatechina, glicina, alcoolii superiori. Gradul de eliminare a grupelor OH^- , din particule contribuie direct proporțional la insolubilizarea silicei.

5.4. Agregatele

Agregatele în general se consideră inerte. Formularea impune totuși precizarea că în fond nu sunt inerte, creându-se legături de dispersie Van der Waals, chiar electrostatice între agregate și lianți. Ex.: nisipul măcinat, activat prin valențele parțiale create în faza de măcinare se leagă destul de puternic de liantul de silice prin formele de legături arătate, legături siloxanice [87].

Agregatele frecvent utilizate în paste, mortare și betoane de silice: nisip cuarțos, zgură de furnal, calcar, roci vulcanice, pietre sintetice, sticle, sterile din prepararea minereurilor, roci sedimentare, deșeuri ceramice. [22].

VI. PARTE EXPERIMENTALĂ

6.1. Scopul părții experimentale

Partea experimentală a avut ca scop obținerea unor mase rezistente la acțiunea corozivă a agenților chimici, în special a acizilor și a apei, pe bază de lianți silicici.

În vederea cercetării mecanismului de întărire a lianților din sistemul $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ s-a urmărit:

- gelifierea pură a solului de silice și a soluției de silicat alcalin (soluție de liant).
- agregarea complexă a soluției de liant.
 - stabilirea concentrației optime a activatorilor
 - stabilirea pH-lui optim
- realizarea și verificarea maselor obținute din lianți silicici.

Lianții cercetați vin să completeze gama de lianți, în special acolo unde se cer rezistențe antiacide și la atacul apei.

6.2. Metodologia de lucru

În prima fază s-a avut în vedere efectuarea unor încercări preliminare.

Pentru acest stadiu se dozează soluția de silicat alcalin sau solul de silice (sau amestecul lor), se modifică pH-ul - dacă este necesar -, se adaugă sub formă de soluții cu concentrații cunoscute activatorul, se agită și se urmărește vizual dacă se observă transformări - gelifiere - precipitare - în aspectul inițial a soluției; timpul până la începerea procesului se cronometrează.

În baza datelor preliminare s-a trecut la studii și experimentări pentru determinarea condițiilor fizico-chimice de apariție și evoluție a proprietăților liante în sistemul $\text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Compozițiile de liant - activator la concentrații și pH optim din punctul de vedere al proprietății liante au fost folosite pentru obținerea maselor rezistente la agenți chimici și față de apă, în condițiile unor rezistențe mecanice bune.

Verificare proprietăților s-a făcut pe epruvete confecționate din aceste mase.

6.3. Materii prime utilizate

6.3.1. Lianții

6.3.1.1. Soluția de silicat de sodiu tip SC conform STAS 2902-75.

S-a ales pentru experimentări acest tip de silicat, deoarece întrunește cel mai bine condițiile necesare lianților cu proprietăți anticorozive: modul, procent de silice, densitate relativă, toate maxime și în corelații optime.

De asemenea se fabrică în mod uzual.

Se redau în continuare condițiile de calitate impuse:

- Soluția de silicat de sodiu tip SC

Tabel 6.1.

Caracteristici	Valoare
Aspect	Soluție vâscoasă, opalescentă
Densitatea relativă [kg/dm^3]	1,47 - 1,5
Modulul	2,6 - 2,8
SiO_2 , min [%]	29,5
Na_2O , max [%]	12,8
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, max [%]	1,0
Fe_2O_3 , max [%]	0,20
CaO , max [%]	0,20
NaCl , max [%]	0,10
pH la 25°C	12,5

6.3.1.2. Silice coloidală tip Ludox HS

Tabel 6.2.

Caracteristici	Valoare
Aspect	Soluție vâscoasă, ușor albăstrui
Densitatea relativă [kg/dm^3]	1,211
Diametru mediu al part. [nm]	12
Suprafață specifică [m^2/g] (BET)	220 - 235
SiO_2 , min [%]	30,1
Na_2O , max [%]	0,32
NaCl , max [%]	0,01
Na_2SO_4 , max [%]	0,05
Vâscozitatea la 25°C [Cp]	5,01
pH la 25°C	9,8

S-a ales această silice, deoarece este un sol stabilizat, cu conținut redus de NaOH (0,32 % Na₂O), conținând în același timp SiO₂ în proporție ridicată. Încărcarea particulelor fiind stabilizată devine posibilă utilizarea activatorilor cationici pentru agregare. Vâscozitatea redusă ușurează prepararea maselor, în același timp dimensiunea suficient de mare a particulelor conduce la formarea maselor cu contracții reduse, implicit împiedică fisurarea maselor întărite.

6.3.2. Activatorii de întărire

Alegerea acestor activatori are în vedere verificarea referințelor teoretice privind agregarea particulelor în sistemul SiO₂ - H₂O prin gelifiere - coagulare - floclulare, cu cationi mono-, bi-, și polivalenți, precum și pH la obținerea lianților propuși.

Se redă în continuare lista activatorilor aleși:

Tabel 6.3

Activatorul	Calitatea (puritatea)
NaCl	pa
NH ₄ Cl	pa
NH ₄ HCO ₃	pa
(NH ₄) ₃ PO ₄	pa
NH ₄ NO ₃	pa
CuCl ₂ · 2H ₂ O	pa
BaCl ₂	pa
H ₃ BO ₃	pa
CaCl ₂ sicc	pa
ZnCl ₂	pa
Co(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	pa
Fe ₂ (SO ₄) ₃ · 4H ₂ O	pa
FeCl ₃ · 6H ₂ O	pa
Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O, AlCl ₃	pa
Al(OH) ₃ coloidal	tehnic
Gelatina	tehnic
Alcool polivinilic	tehnic
Poliacrilamida	tehnic M = 3000 - 5000
Uree	tehnic
Glicol	pa
Dietanolamida	pa
NH ₄ H ₂ PO ₄	pa
HCl conc	pa
CH ₃ COOH glacial	pa

6.3.3. Auxiliarii

Se utilizează cu scop de aditivare și dispersie în faza de amestecare a componentelor masei, auxiliarii folosiți în lucrare s-au ales în baza indicațiilor din literatură.

Se redau mai jos aceștia:

Tabel 6.4.

Auxiliarii	Calitatea (puritatea)
Alcool benzilic	pa
Alcool metilic	pa
Amidon	tehnice

6.3.4. Agregatele

Ca agregat s-a folosit nisip cuarțos de Miorcani activat prin măcinare la următoarea granulometrie:

Tabel 6.5.

Nr. sită	R [%]
0315	15
025	36
010	53
0080	65
0063	90
T	10

6.4. Încercări pe lianți raportate la mecanismul de întărire

Având în vedere complexitatea proceselor de întărire a lianților silicatici și comportarea specifică a fiecărui liant în parte, pentru lianții aleși în prezenta lucrare s-au făcut încercări de stabilire a condițiilor concrete de comportare și întărire. În acest scop s-a urmărit:

6.4.1. Studiul gelifierii pure a solului de silice și soluției de silicat alcalin

6.4.1.1. Studiul gelifierii pure a solului de silice

Cunoscând faptul că asupra gelifierii solurilor de silice factorul predominant este pH-ul s-a studiat acțiunea acestuia asupra solului de silice pură (Ludox HS).

Rezultatele sunt redate în tabelul .6., respectiv fig. 6.1.

Tabel 6.6.

pH	Timp de gelifiere [ore]
9.8	Foarte lung
9.5	452
8.5	160
7.5	91
6.5	72
5.5	147
4.5	270
3.5	503
2.5	698
1.5	650

Această transformare s-a urmărit prin modificarea pH-ului cu HCl conc. de la valoarea inițială de pH=9,8 a solului pînă la 1,5. Timpul parcurs pînă la apariția gelifierii s-a cronometrat.

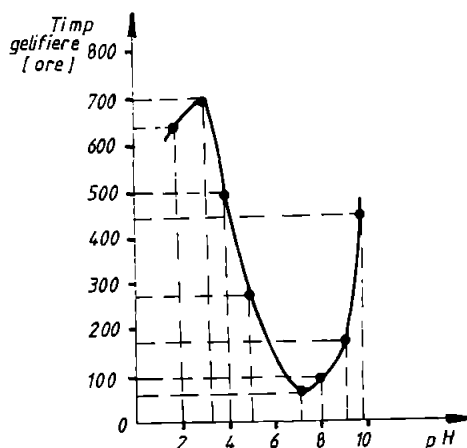


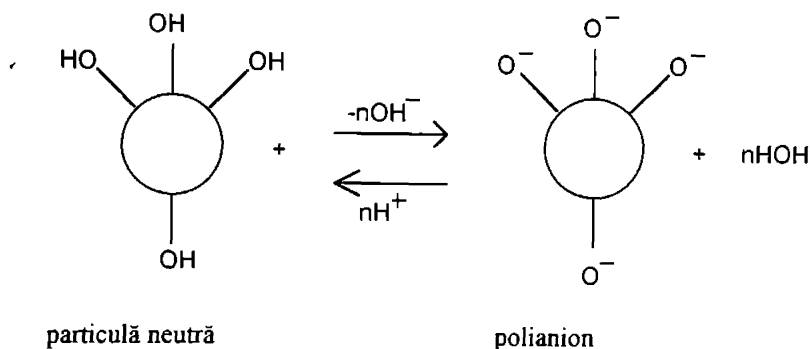
Fig. 6.1. Variația timpului de gelifiere în raport cu pH.

După cum se observă din grafic, timpul de gelifiere nu variază în mod direct proporțional cu pH-ul, ci descrie o curbă sinusoidală.

Domoniile semnificative sunt: de minimă stabilitate a solului la pH ~ 5-7 și de maximă stabilitate la pH ~ 2-3.

Analizând curba în sensul pH 9,8 -> pH 1,5, evidențiem următoarele porțiuni:

- pH 9.8 - 5.0: la pH ridicat solul este stabil datorită formării stratului electric negativ pe suprafața particulelor care se resping, cu atât mai ionizate cu cât pH-ul este mai mare:

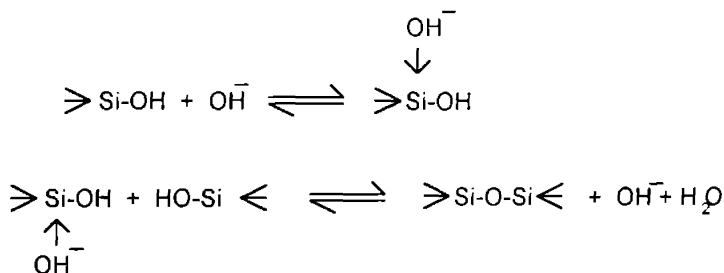


Prin coborârea pH-lui se reduce ionizarea particulelor implicit a respingerilor.

La pH 5-7 (6) se produc două fenomene concurente:

- de respingere slabă a particulelor datorită ionizării încă prezente; respingerea nulă fiind în domeniul psz, la pH=2-3.

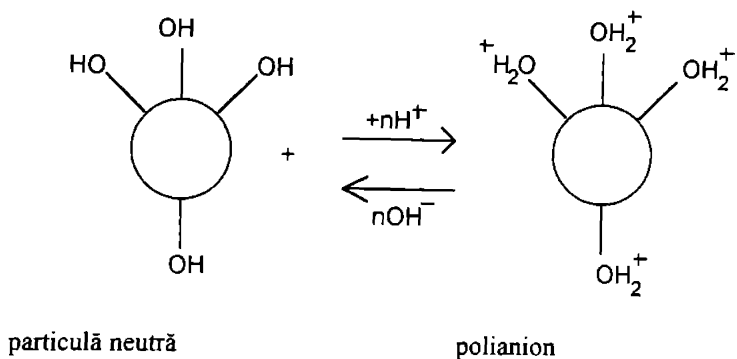
- de policondensare a particulelor în prezența monomerului, care este atât mai intensă cu cât concentrația OH^- este mai ridicată. reacție de ordinul 2, catalizată de OH^- .



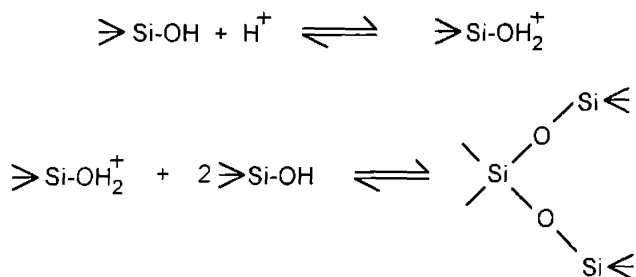
Evident procesul de policondensare începe imediat după adăugarea H^+ la solul cu pH 9,8, dar viteza reacției pornind de la valoarea nulă crește după curba din figura 6.1. până la ~ 5.

• pH 5- 2.5: Adăugând în continuare H^+ , viteza reacției de agregare scade datorită scăderii concentrației $[\text{OH}^-]$ - catalizatorul procesului, până la pH 2-2.5, când se atinge domeniul punctului de sarcina zero - psz. În acest interval chiar dacă nu există respingeri a particulelor agregarea este minimă, datorită lipsei catalizatorului OH^- .

• pH 2.5 - 1.5: În acest domeniu se schimbă sarcina electrică a particulelor în [+]



De asemenea se produce policondensarea catalizată de H^+ printr-o reacție de ordinul 3 - cu viteza mult mai redusă decât în cazul catalizei cu OH^- (reacție de ordinul 2).



Evident la pie și psz stabilitatea solului este maximă datorită concentrației relative minime a celor doi catalizatori ai proceselor de policondensare (OH^- respectiv H^+).

La cele arătate mai sus se adaugă și suprapunerea hidratării puternice a particulelor și legăturii de hidrogen, grosimea mare a stratului de solvatare, îngreunând agregarea.

6.4.1.2. Studiul gelifierii pure a soluției de silicat de soiu

Soluțiile de silicați alcalini diferă net de solurile de silice prin pH de stabilizare = 11,5 - 13, față de 9,8 caracteristic pentru silice și natura fazei dispersate, deci și comportarea la gelifiere pură va fi diferită.

Astfel adăugarea treptată a HCl la soluția de silicat conduce la formarea instantanee de microgeluri izolate în jurul particulelor de acid, restul soluției rămânând neschimbată. Adăugarea în continuare a acidului duce în final la separarea a două faze: una de geluri și alta de soluție apoasă cu pH constant de 11,5.

Timpul de formare a gelului nu este decelabil, fiind practic instantaneu.

Încercarea s-a repetat cu un acid slab - CH_3COOH concentrat, rezultatele rămânând aceleași.

S-a mai încercat obținerea de soluție de silicat "prevenită" prin încălzire la 100°C și răcire, în scopul frânării vitezei de gelifiere. Rezultatele sunt comparabile cu cele de mai sus.

În continuare s-a studiat gelifierea cu CH_3COOH , diluat la diferite diluții cu apa. Pentru experimentări s-a folosit 1 ml soluție de silicat de sodiu.

Rezultatele se prezintă în tabelul 6.7 și fig. 6.2.

Tabel 6.7

Silicat/Apă	1/1	1/2	1/3	1/4	1/5	1/6	1/7	1/8
Timp. gelif. [sec]	Instantaneu			2	8	15	22	30
pH	- neschimbat 11,5 -							

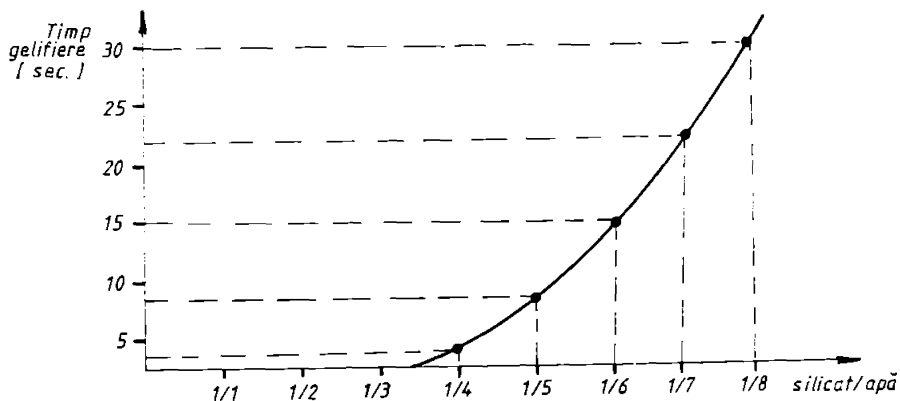


Fig. 6.2. Variația timpului de gelifiere a soluției de silicat funcție de diluția cu apă

S-a reținut diluție 1:6, utilizând 1 ml silicat și 6 ml apă, mărind treptat cantitatea de CH_3COOH , după cum se observă din datele prezentate în tabelul 6.8.

CH_3COOH conc. [ml]	0,8	1,2	1,6	2,0
Timp gelif. [sec]	f.lung	120	60	20

Se reține pentru gelifiere compoziția:

- soluție silicat 1 ml.
- apă 6 ml.
- CH_3COOH 2 ml.
- timp de gelifiere 20 sec.

Evoluția proceselor conform tabelelor 6.7 și 6.8. pentru proporția aleasă se poate urmări în fig. 6.3.

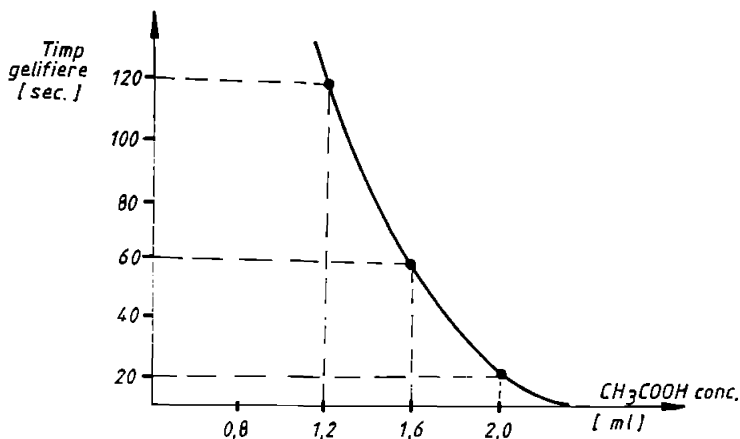


Fig. 6.3. Variația timpului de gelificare a soluției de silicat apă în proporție de 1 (1 ml silicat - 6 ml apă) la adăugarea CH₃COOH

6.4.1.3. Studiul gelifierii pure a amestecului sol-silicat

Din experimentări se știe că amestecarea solurilor cu silicați declanșează gelifierea precedată de formarea unor particule cu distribuție poligranulară, foarte importantă pentru obținerea de geluri rezistente nefisurate.

S-au efectuat încercări de gelifiere concomitentă a celor două soluții, rezultatele fiind redată în tabelul 6.9. și fig. 6.4.

Tabel 6.9

Nr crt.	Sol silice		Sol silicat Na		Timp gelif [sec]	Obs.
	V [ml]	Fracțiunea	V [ml]	Fracțiunea		
1	1	0.2	4	0.8	200	microgel
2	2	0.4	3	0.6	30	gel
3	3	0.6	2	0.4	110	gel+liq
4	4	0.8	1	0.2	300	"

În continuare se reține amestecul nr. 2, sol silice 40% + soluție silicat 60%, acesta având timpul de gelifiere convenabil și totodată formează un gel clar, omogen în toată masa.

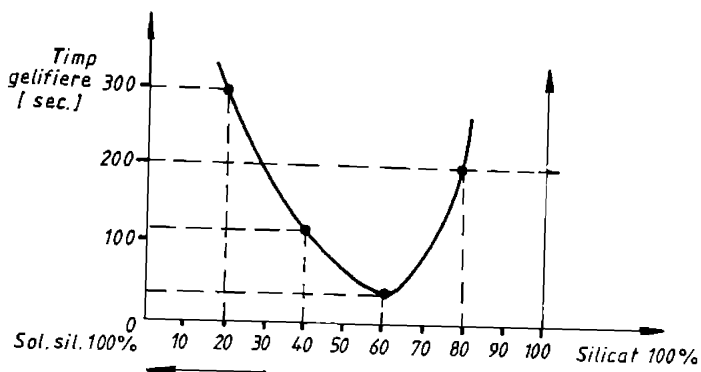


Fig. 6.4. Variația timpului de gelificare funcție de amestecul silicat - sol în diferite proporții

6.4.2. Studiul agregării complexe (gelificare-coagulare-floculare) sub acțiunea concomitentă a pH-ului și a activatorilor.

Acest tip de agregare, de fapt cel real în întărirea lianților silicici, face inseparabile cele trei tipuri de fenomene: gelificare-coagulare-floculare.

Pentru studiu se are în vedere influența următorilor factori variabili:

- pH
- natura și concentrația activatorilor
- natura și concentrația lianților.

Toate acestea sunt raportate la timpul de agregare.

Modul de lucru are la bază, în prima etapă, menținerea constantă a pH-ului (conform majorității referințelor bibliografice acesta se fixează la 8,5) și variația pentru fiecare activator a concentrației acestuia. În a doua etapă se menține constantă concentrația optimă a activatorului (rezultată din prima etapă), variind pH-ul.

Experimentările se efectuează cu sol de silice.

Pentru alinierea rezultatelor la cele din literatură se calculează toate concentrațiile de activatori în concentrații normale, după formula adaptată acestor probe:

$$C_N = \frac{10C_a \cdot V_a}{(V_L + V_a) \cdot E_a}, \text{ unde:}$$

- C_N - concentrația normală a activatorului în soluția de liant [N];
- C_a - concentrația activatorului în soluția apoasă [%];
- V_a - volumul soluției de activator [ml];
- V_L - volumul soluției de liant [ml];
- E_a - echivalentul sării (activatorului).

Variația pH-lui s-a făcut cu HCl conc.

6.4.2.1. Stabilirea concentrației optime a activatorilor.

• pH = 8,5 (fixat cu HCl)

a., Agregarea cu cationi monovalenți:

Pentru influența cationilor monovalenți asupra agregării s-au folosit săruri de Na^+ și de NH_4^+ în concentrații recomandate în literatură, tot aici s-a încadrat ureea, dietanolamina, și glicolul.

Rezultatele s-au redat în tabelul 6.10 și fig. 6.5.

Tabel 6.10.

Nr crt	Formula (Denumire)	Activatorul			Timp gelif. [sec]	Obs.
		V _a [ml]	C _a [%]	C _N [N]		
1.	NaCl	0,5	20	0,5	180	
		1,5	20	1,1	50	
		2,5	20	1,5	30	
		3,5	20	1,8	8	
		4,5	20	2,0	3	
		< 4,5	20	< 2,0	instantaneu	fără peptizare
2	NH ₄ Cl NH ₄ NO ₃ NH ₄ HCO ₃	0,5	10	0,5	95	Nu se observă diferențe esențiale între activatori
		1,0	10	1	45	
		1,5	10	1,2	30	
		2,0	10	1,5	12	
		2,5	10	1,6	5	
		3,0	10	1,8	instantaneu	peptizare
3.	NH ₄ H ₂ PO ₄	0,5	10	0,37	> 200	Neutilizabile pentru lianți la pH = 8.5
		1,0	10	0,65	"	
		1,5	10	0,86	"	
4.	Uree	0,5	20		-	Nici după câteva zile nu se obs. început de gelif.
		1,5	20		-	
		2,0	20		-	
5.	Glicol	1,0	10		-	"
		2,0	10		-	
		3,0	10		-	
6.	Dietanolamina	0,2	10		-	"
		0,8	10		-	
		2,0	10		-	

Analizând concentrațiile utilizate la diverse săruri monovalente se observă că cele de Na^+ pentru timpi de gelifiere comparabili cu sărurile de NH_4^+ necesită concentrații mai mari. (De aceea cationii metalelor alcaline nu sunt recomandați nici în literatură.

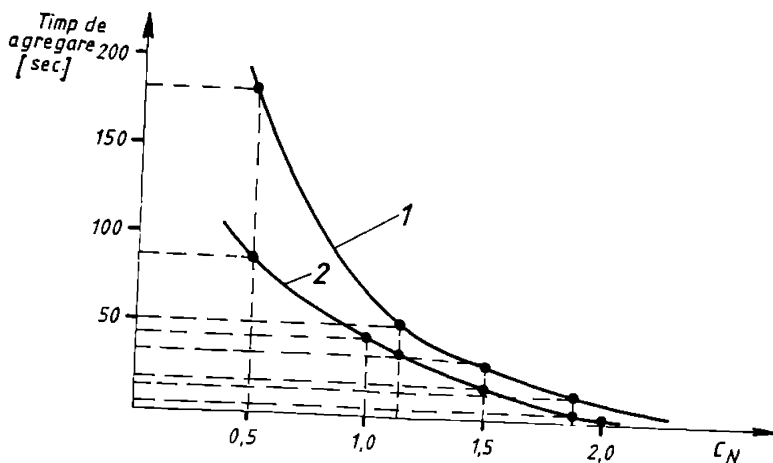


Fig. 6.5. Variația timpului de agregare funcție de concentrația activatorilor monovalenți

Se observă că ioni de Na^+ produc agregarea solului la concentrații foarte ridicate, de ordinul 1-2 N, dând coagulate care se separă încet, voluminoase și foarte slab rezistente.

Coagulatul format se sfărâmățează în timp și spre exteriorul probei apar fulgi mari, albi, solubili. Toată masa întărită se redizolvă în apă - chiar rece.

Adăugarea peste pragul de coagulare a soluției de activator de Na^+ nu duce la peptizare, ci se observă o diluare continuă a coagulatului.

Ionul de Na^+ produce deci, predominant salifiere, mai puțin coagulare: gelifierea este aproape inexistentă.

Ionii de NH_4^+ se comportă mult mai activ în agregare decât cei de Na^+ . Astfel concentrația critică de agregare variază între 0,5-1,5 N, producând brusc peptizare la concentrații mai mari de 1,6 N - fenomen specific gelifierii.

Agregatul se separă brusc la timpi foarte bine definiți pentru fiecare concentrație de activator.

În timp proba de agregat devine compactă, densă și translucidă.

Se confirmă și aici - în general - referirile teoretice, conform cărora anionii nu influențează agregarea, nefiind diferențe între anionii de Cl^- , NO_3^- , HNO_3 , în ceea ce privește timpii de agregare și natura agregatelor.

Excepție face de la această afirmație anionul H_2PO_4^- . Astfel activatorul $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ la nici o concentrație nu produce agregare la timpi sub 200 sec, ceea ce îl face neadecvat pentru întărirea lianților.

Explicația poate avea la bază cele două agregări concomitente: agregarea declanșată de NH_4^+ și cea a H_2PO_4^- . Legarea prin agregare a polimerilor fosfatici de suprafața silanolică a particulelor de silice duce la acoperirea acestora cu un strat fosfatic, care conduce la, stabilizare, constituind o frână în calea agregării particulelor cu NH_4^+ .

Din această cauză activatorul $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ nu poate fi utilizat în agregarea lianților de silice.

Ureea, glicolul și dietanolamina s-au adăugat în diverse concentrații la sol, însă la nici una dintre probe nu s-a constatat agregarea, nici chiar după două zile.

b., Agregarea cu cationi bivalenți.

La studiul influenței cationilor bivalenți s-au folosit săruri ale metalelor alcalino-pământoase, precum și săruri de Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , cele din urmă având efecte vizibile chiar la concentrații foarte mici.

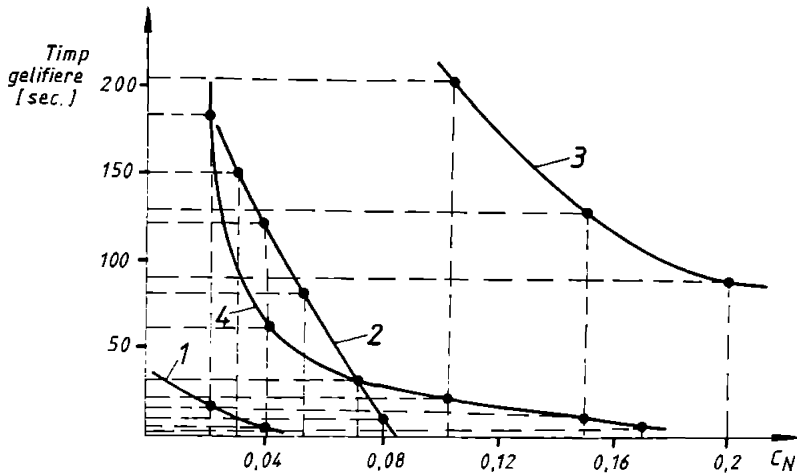


Fig 6.6. Variația timpului de agregare funcție de concentrația activatorilor bivalenți

- 1- $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 2- BaCl_2 3- CaCl_2
 4- ZnCl_2 5- $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Rezultatele măsurătorilor sunt redată în tabelul 6.11. și fig. 6.6.

Tabel 6.10.

Nr crt	Formula (Denumire)	Activatorul			Timp gelif. [sec]	Obs.
		V_a [ml]	C_a [%]	C_N [N]		
0	1	2	3	4	5	6
1.	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,5	10	0,5	instantaneu	pH=8.5 La toate probele rezultă micro-geluri dispersate
		1,0	10	1,1	"	
		2,0	10	1,5	"	
		3,0	10	1,8	"	
		4,0	10	2,0	"	
		0,1	5	0,02	20	pH=6.5
		0,2	5	0,04	12	
		0,5	5	0,10	instantaneu	

0	1	2	3	4	5	6
2.	BaCl ₂	0,1	10	0,01	foarte lung	
		0,2	10	0,03	150	
		0,3	10	0,04	120	
		0,4	10	0,05	80	
		0,5	10	0,07	45	
		0,6	10	0,08	15	
		0,7	10	0,09	instantaneu	peptizare
3.	CaCl ₂	0,2	10	0,05	240	
		0,5	10	0,1	210	
		0,75	10	0,15	130	
		1,0	10	0,2	80	
		1,5	10	0,4	65	
		> 1,5	10	> 0,6	15	fără peptizare
4.	ZnCl ₂	0,05	10	0,02	180	
		0,1	10	0,04	60	
		0,2	10	0,1	30	
		0,3	10	0,15	20	
		0,4	10	0,17	6	
		0,5	10	0,2	instantaneu	fără peptizare
5.	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O					În prima fază la toate probele apar microgeluri de culoare roz. care treptat trec în gel albastru
		0,2	5	0,03	-	
		0,3	5	0,08	600	
		0,8	5	0,11	480	
		1,0	5	0,13	120	

La acești cationi se observă diferențierea comportării la pH 6,5 față de 8,5. la care au coagulat cationii monovalenți.

Dintre acești cationi fiecare trebuie analizat separat, datorită comportării diferite a fiecăruia la agregare:

Cationul Cu²⁺. La acest cation variind concentrația activatorului în limitele 0,2-0,04 N la pH=8,5 se constată apariția microgelurilor de ϕ 2-3 mm. dispersate în soluție, fără a se putea realiza o gelifiere în toată masa.

Cationul Ba²⁺. Concentrațiile încercate la acest ion au variat între 0,01-0,09 N, obținându-se timpi acceptabili la concentrațiile din intervalul 0,05-0,08 N. La concentrații > 0,09 N se observă peptizarea și redizolvarea agregatului, datorită restabilizării solului cu ioni pozitivi.

Cationul Ca²⁺. La acest cation s-a utilizat pentru agregare sarea CaCl₂ în soluție de 0,1-0,6 N, considerându-se concentrația optimă cea între 0,4-0,6 N când timpii de agregare sunt de 80-65 sec. La concentrații > 0,6 N nu se observă peptizare.

Cationul Zn^{2+} . În procesul de activare a solului se remarcă o activitate a ionilor Zn^{2+} . Astfel concentrații reduse de Zn^{2+} produc agregare intensă. Concentrațiile încercate la $pH=8,5$ sunt în domeniul 0,02-0,2 N.

Cationul Co^{2+} . Acest cation are o comportare deosebită în procesul de întărire a lianților siliciici.

Astfel la $pH=8,5$ nu se reușește obținerea de agregate - gel omogene, rezultând zone de microgeluri de culoare roz, asemănătoare celor produse de Cu^{2+} (mai puțin culoarea).

Culoarea roz apărută la început trece treptat în albastru.

S-au încercat concentrații de cationi în limitele 0,03-0,13 N a sării $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ și concentrații mult mai mari, fără a se obține zone omogene de gel.

c., Agregarea cu cationi cu sarcini multiple

La acest tip de cationi s-au folosit săruri de Fe^{3+} și Al^{3+} , indicate în literatură ca săruri cu activitate deosebită.

Rezultatele experimentărilor sunt cuprinse în tabelul 6.12. și fig. 6.7.

Tabelul 6.12

Nr crt	Formula (Denumire)	Activatorul			Timp gelif. [sec]	Obs.
		V_a [ml]	C_a [%]	C_N [N]		
1.	$Fe_2SO_4 \cdot 4H_2O$ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0,05	10	0,03	90	pH=8,5 Diferențe neesențiale între cei doi activatori
		0,1	10	0,06	55	
		0,2	10	0,12	5	
		0,3	10	0,18	instantaneu	
		0,4	10	0,22	"	
2.	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ $AlCl_3$	0,2	2,5	0,05	30	Între cei doi activatori nu se observă diferențe esențiale
		0,4	2,5	0,07	17	
		0,6	2,5	0,10	5	
		0,8	2,5	0,12	instantaneu	
		1,0	2,5	0,15	peptizare	

La cationul Al^{3+} trebuie remarcat faptul, că la concentrații mai mari de 2,5 % se formează instantaneu microgeluri.

Pentru verificarea efectului acestor cationi s-au încercat cei de Fe^{3+} și Al^{3+} .

Cationul Fe^{3+} . La acest cation se confirmă încă odată afirmațiile teoretice conform cărora anionii în general nu au influență în procesul de agregare.. neconstatându-se diferențe între comportarea sulfatului sau a clorurii.

La $pH=8,5$ s-au încercat concentrații în limitele 0,03-0,1 N.

Se constată o agregare intensă la concentrații reduse (față de alți activatori) și foarte sensibilă la creșterea concentrației, astfel încât timpul de agregare variază după o curbă exponențială la adaosul de sare.

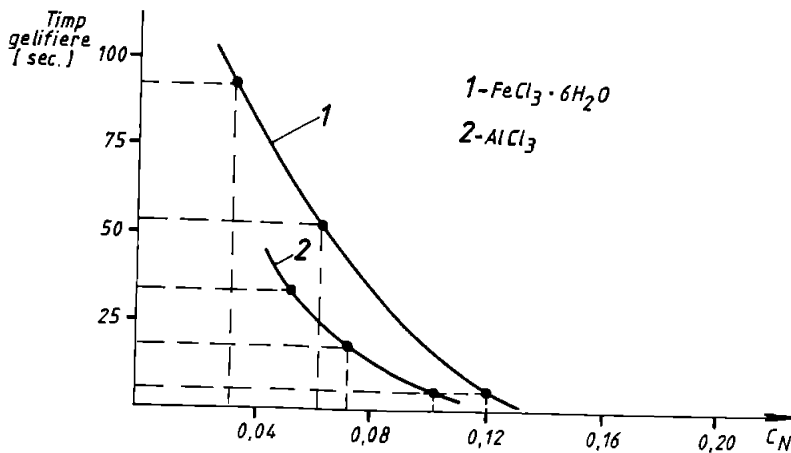


Fig 6.7. Variația timpului de agregare funcție de concentrația activatorilor cu sarcini multiple

Agregatul are aspect și comportare de gel, constatându-se și o peptizare la concentrații de 0,22 N.

Cationul Al^{3+} . La probele efectuate cu acest cation s-au folosit sărurile $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ și $AlCl_3$. Observația referitoare la lipsa influenței anionilor este valabilă și în acest caz.

Domeniul de concentrații care prezintă interes este cel de 0,05-0,15 N.

Se constată activitatea foarte intensă a acestor activatori în procesul agregării. C_N fiind de ordinul a 0,05-0,07 N. Agregatele au aspect predominant de gel, observându-se și fenomenul de peptizare la concentrații de 0,15 N.

d. Agregarea cu formațiuni polimere

Pentru studiul acestei grupe s-au utilizat următoarele materiale: gelatina, alumina coloidală, alcoolul polivinilic, poliacrilamida.

Rezultatele acestor probe se prezintă în tabelul 6.13.

Tabelul 6.13

Nr crt	Formula (Denumire)	Activatorul			Timp gelif. [sec]	Obs.
		V_a [ml]	C_a [%]	C_N [N]		
1.	Gelatină	0,2	10	-	> 200	Neutilizabile pentru lianți la pH=8,5
		0,8	10	-	"	
		2,0	10	-	"	
2.	$Al(OH)_3$	0,2	10	-	> 200	"
		0,8	10	-	"	
		2,0	10	-	"	
3.	Alcool polivinilic	0,2	10	-	> 200	"
		0,8	10	-	"	
		2,0	10	-	"	
4.	Poliacrilamidă	0,2	10	-	> 200	"
		0,8	10	-	"	
		2,0	10	-	"	

Încercarea activatorilor floclanți - gelatină, alumină coloidală, alcool poliyinilic, poliacrilamidă - la pH 8,5 a condus la formarea de agregate cu aspect gelatinos după timpi foarte lungi de ordinul a 20-30 ore, ceea ce demonstrează că la acest pH nu au influență .

Aici agregarea se produce mai degrabă ca urmare a unei gelifieri pure și mai puțin influențat de activatori.

Dintre probele prezentate la punctele *a.-d.* se rețin în continuare acele concentrații ale activatorilor care prezintă timpi de agregare aplicabili în obținerea lianților.

Concentrațiile alese sunt cuprinse în tabelul 6.14.

Tabelul 6.14

Nr crt	Formula (Denumire)	Activatorul			Timp gelif. [sec]	Obs.
		V _a [ml]	C _a [%]	C _N [N]		
1.	NaCl	2,5	20	1,50	30	
2.	NH ₄ NO ₃	2.0	10	0.60	10	
3.	CuCl ₂ ·H ₂ O	0.2	5	0,04	12	
4.	BaCl ₂	0,6	5	0,08	15	
5.	CaCl ₂	1.0	10	0,40	15	
6.	ZnCl ₂	0,2	10	0,10	10	
7.	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	1,0	5	0,13	10	
8.	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0,2	10		5	
9.	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	0,6	2,5	0,10	5	
10.	Gelatină, APV, Al(OH) ₃ coloid., poliacrilamidă	-	10	-	> 100	Se repetă stabilirea conc. la pH=4

6.4.2.2. Stabilirea pH-lui optim la concentrațiile stabilite ale activatorului.

Variația pH-lui la aceeași concentrație de activator s-a efectuat prin dozarea treptată a HCl conc. la același volum de sol de silice și volumul de activator găsit corespunzător în etapa I.

Gelifierea și în acest caz s-a urmărit vizual, iar timpul de gelifiere prin cronometrare.

a., Agregarea cu cationi monovalenți.

S-au utilizat aceleași săruri ca la punctul 6.4.2.1. Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în tabelul 6.15. și fig. 6.8.

Tabelul 6.15

Nr crt	Formula (Denumire)	Activatorul			Timp gelif. [sec]	pH	Obs.
		V _a [ml]	C _a [%]	C _N [N]			
1.	NaCl	2.5	20	1.5	30	8.5	
		2.5	20	1.5	50	7.5	
		2.5	20	1.5	90	6.5	
		2.5	20	1.5	> 300	5.0	
2.	NH ₄ NO ₃	2.0	10	0.5	10	8.5	
		2.0	10	0.5	30	7.5	
		2.0	10	0.5	90	6.5	
		2.0	10	0.5	> 300	5.0	

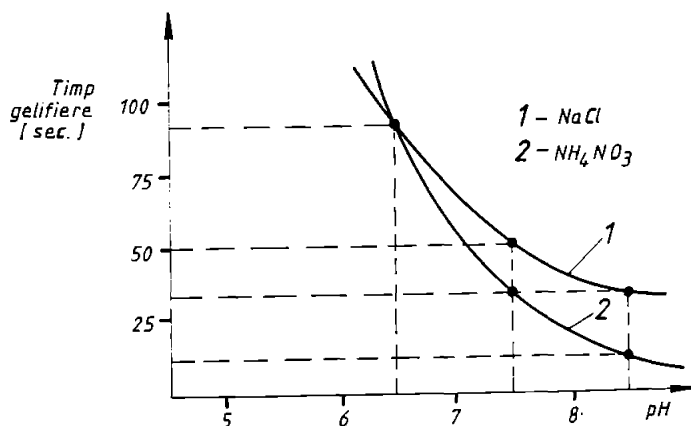


Fig. 6.7. Variația timpului de agregare funcție de pH-ul soluției la săruri monovalente

Se observă că la cationii de Na⁺ variind pH-ul spre valori mai mici și păstrând concentrația cationului constantă la 1,5 N cresc timpii de coagulare, ceea ce denotă o și mai slabă participare la coagulare a cationului de Na⁺.

Din rezultatele experimentărilor se consideră concentrația optimă pentru NaCl cea de 1,5 N la pH=8,5.

La cationii de NH₄⁺ scăderea pH-lui de la 8,5 la 5,0 conduce la creșterea accentuată a timpului de agregare.

În continuare pentru încercări pe epruvete se reține sarea NH₄NO₃ în soluție de 0,5 N la pH = 8,5.

b. Agregarea cu cationi bivalenți

Pentru studiul influenței cationilor bivalenți s-au folosit aceleași săruri ca în prima etapă. Rezultatele acestor probe sunt cuprinse în tabelul 6.16 și fig 6.9.

Tabelul 6.15

Nr crt	Formula (Denumire)	Activatorul			pH	Timp gelif. [sec]	Obs.
		V _a [ml]	C _a [%]	C _N [N]			
1.	CuCl ₂ . 2H ₂ O	0,5	5	0,4	8,5	3	
		0,5	5	0,4	7,5	10	
		0,5	5	0,4	6,5	17	
		0,5	5	0,4	5,0	> 300	
2.	BaCl ₂	0,6	5	0,08	8,5	15	
		0,6	5	0,08	7,5	45	
		0,6	5	0,08	6,5	100	
		0,6	5	0,08	5,0	> 300	
3.	CaCl ₂	1,0	10	0,4	8,5	15	
		1,0	10	0,4	8	40	
		1,0	10	0,4	7,5	90	
		1,0	10	0,4	5,0	> 300	
4.	ZnCl ₂	0,2	10	0,1	8,5	10	
		0,2	10	0,1	7,5	36	
		0,2	10	0,1	6,5	72	
		0,2	10	0,1	5,0	> 300	

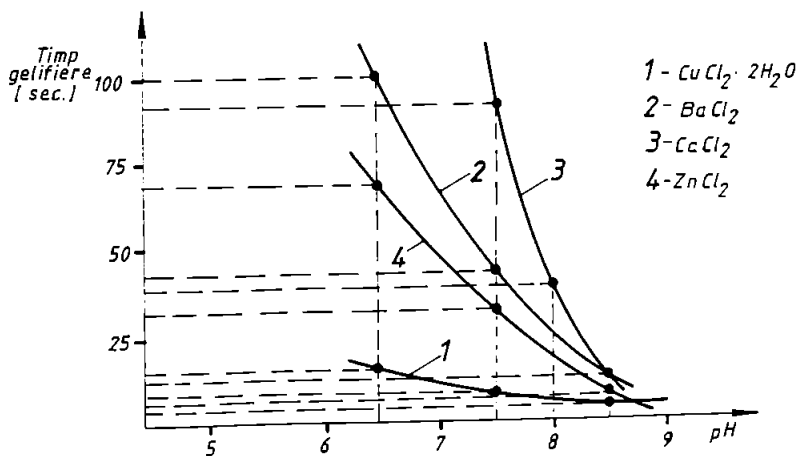


Fig. 6.9. Variația timpului de agregare funcție de pH-ul soluției la săruri bivalente

Analizând cationii bivalenți din punct de vedere al comportării lor la variația pH-lui se constată următoarele:

Pentru cationii de Cu^{2+} prin coborârea pH-lui se ajunge la o limită $\text{pH}=6,5$ la care soluția se gelifică vizibil și la timpuri acceptabile în tot volumul ei. Se constată de asemenea că este necesară o cantitate foarte mică de adaos, doar de $0,02 \text{ N}$ pentru un timp de gelifiere 20 sec .

Coborând pH-ul mai departe se ajunge ca la $\text{pH}=5$ timpul de gelifiere să fie $> 300 \text{ sec}$.

Apare evidentă și o mare sensibilitate a solului de silice la micile variații ale concentrației activatorului și a pH-lui.

Se reține pentru continuarea încercărilor pe mase și paste concentrația $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de $0,04 \text{ N}$ și $\text{pH}=7,5$, când timpul de gelifiere este de 5 sec .

Gelul format în aceste condiții după uscare devine verzui, lucios și dur.

La cationii de Ba^{2+} scăderea pH-lui sub $8,5$ face ca timpurile de agregare să crească după o pantă accentuată, la $\text{pH}=5$ fiind $> 300 \text{ sec}$.

Această prelungire a agregării se datorește procesului de stabilizare a particulelor de SiO_2 prin ionii pozitivi (schimbarea sarcinii), prin efect anulat al cationului și protonului.

După uscare agregatul rămâne compact, cu rezistențe slabe, sfărâmându-se ușor.

Se reține mai departe pentru BaCl_2 concentrația de $0,08 \text{ N}$ și $\text{pH}=8,5$, cu care se prepară masele necesare confecționării epruvetelor.

În cazul cationului de Ca^{2+} scăzând pH-ul de la $8,5$ la $5,0$ se observă o creștere accentuată a timpului de agregare.

Întărirea și uscarea coagulatului format la concentrațiile și pH optime conduce la formarea unei mase albe, lucioase cu aspect sticlos, rezistent, lipsind fulgii cristalini.

Se reține în continuare pentru obținerea maselor soluția de CaCl_2 cu concentrația de $0,4 \text{ N}$ la un $\text{pH}=8,5$.

La cationii de Zn^{2+} scăderea pH-lui spre valori de $\text{pH}=5$ conduce la o creștere proporțională a timpurilor de agregare.

Agregatul are aspect de gel transparent, rezistent, producând agregarea la timpuri bine definite.

Agregatul întărit și uscat formează mase albe, sticloase, rezistente.

Pentru lucrările în continuare se rețin soluțiile de ZnCl_2 de $0,1 \text{ N}$ și $\text{pH}=8,5$ optime pentru încercările de lianți.

Pentru cationii de Co^{2+} coborârea pH-lui până la $\text{pH}=5,0$ face ca începând de la $\text{pH}=8,0$ să se separe faza omogenă de gel, iar timpul de gelifiere crește puternic accentuat, paralel cu scăderea pH-lui.

După uscare masa întărită are aspect lucios, compact, rezistent, de culoare maro.

Pentru continuarea experimentărilor și a încercărilor pe mase se reține soluția de $0,13 \text{ N}$ la $\text{pH}=7,5$.

c., Agregarea cu cationi cu sarcini multiple

În condiții identice s-a studiat influența cationilor polivalenți, ale căror rezultate se ăredau în tabelul 6.17. și fig. 6.10.

Tabel 6.17.

Nr crt	Formula (Denumire)	Activatorul			pH	Timp gelif. [sec.]	Obs.
		V _a [ml]	C _a [%]	C _N [N]			
1.	FeCl ₃ ·6H ₂ O	0,2	10	0,12	8,5	5	neutilizabil
		0,2	10	0,12	8,0	25	
		0,2	10	0,12	7,5	60	
		0,2	10	0,12	5,0	> 300	
2.	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	0,6	2,5	0,1	8,5	5	neutilizabil
		0,6	2,5	0,1	7,5	7	
		0,6	2,5	0,1	6,5	15	
		0,6	2,5	0,1	5,0	> 300	

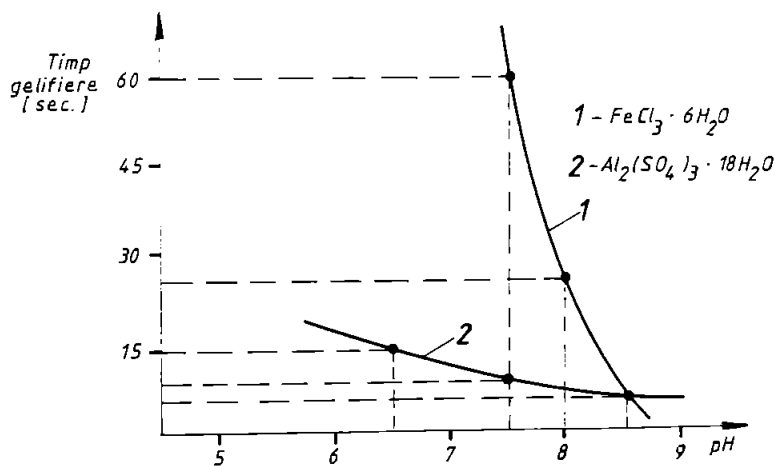


Fig. 6.10. Variația timpului de agregare funcție de pH-ul soluției la săruri polivalente

La cationii de Fe³⁺ variind pH-ul până la pH=5 se înregistrează o creștere sensibilă a timpilor de agregare, curba pH - timp devine exponențială.

Se reține în continuare proba de FeCl₃·6H₂O în concentrație de 0.12 N la pH=8.5.

Masa întărită și uscată are culoare gălbuie, cu aspect lucios, compact și rezistent.

La probele efectuate cu cationii de Al³⁺ variația pH-lui spre pH=5.0 conduce la creșterea ușoară a timpilor de agregare.

Datorită sensibilității relativ reduse la variații ale concentrației și pH-ului, în anumite limite există domenii largi în care se pot obține agregate gelificate, importante pentru aplicații în prepararea lianților.

Se reține în continuare proba de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ în concentrație de 0,1 N și pH=8,5.

Agregatul întărit și uscat are culoare albă, aspect translucid, compact și rezistent.

d., Agregarea cu activatori floculanți

La acest tip de agregare s-au folosit substanțe organice polimere - gelatină, alcool polivinilic, poliacrilamidă - și alumină coloidală.

Aici la pH peste 4 nu s-a observat gelifierea.

Rezultatele probelor se redau în tabelul 6.18.

Tabel 6.18.

Nr. crt.	Formula (Denumire)	Activatorul pH				Timp gelif. [sec]	Obs.
		V_a [ml]	C_a [%]	C_N [N]	pH		
1.	Gelatină, $Al(OH)_3$ col. APV Poliacrilamidă	0,2				50	pH=4, conform datelor din literat. pepetizare
		0,5				8	
		0,8	10	-	4	3	
		1,0				-	
		>1,0				-	

Din încercări și în baza datelor din literatură s-a stabilit că pH - ul optim de agregare pentru toți acești activatori este de pH=4,0.

Într-adevăr la pH=4,0 s-a reușit agregarea cu activatorii menționați în timpi corespunzători scopului urmărit, excepție făcând APV, care prin copolimerizare produce stabilizarea solului de silice.

Agregatele prezintă un aspect gelatinos, producându-se și pepetizarea la concentrații mai mari. Cele întărite și uscate sunt sticloase, transparente și rezistente.

În continuare se rețin acele probe pentru prepararea maselor de lianți care au pH =4 și concentrație de 10 %.

Din datele prezentate în tabelele anterioare se rețin concentrațiile și pH - rile optime, care se redau în tabelul 19.

Tabel 19.

Nr. crt.	Formula (Denumire)	Activatorul pH				Timp gelif. [sec]	Obs.
		V_a [ml]	C_a [%]	C_N [N]	pH		
1.	NaCl		20	1,5	8,5	30	
2.	NH_4NO_3		10	0,5	8,5	10	
3.	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$		5	0,04	7,5	5	
4.	$BaCl_2$		5	0,08	8,5	15	
5.	$CaCl_2$		10	0,4	8,5	15	
6.	$ZnCl_2$		10	0,1	8,5	10	
7.	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$		5	0,13	7,5	60	
8.	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$		10	0,12	8,5	5	
9.	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$		2,5	0,1	8,5	5	
10.	Gelatină, $Al(OH)_3$ coloidal, APV, poliacrilamidă		10	-	4,0	3 - 8	

6.3. Realizarea și verificarea maselor obținute din lianții silicici

Din cauza comportamentului deosebit al acestui liant metodele de verificare ale rezistențelor mecanice și la agenți chimici nu se încadrează întocmai în normele prevăzute în acest domeniu, ci s-au folosit metode specifice, aplicabile într-un cadru mai restrâns, special pentru lianții chimici.

Din compozițiile liant-activator optime, prezentate în tabelul 6.19. cu adaos de agregat (nisip cuarțos măcinat) s-au preparat paste care s-au turnat în tipare în scopul obținerii unor cuburi de 2x2x2 cm, destinate încercării la compresiune și la agresivitate chimică.

Decofrarea s-a făcut funcție de timpul de priză, în interval de 2-8 ore.

Încercările pe epruvete s-au efectuat după 7 zile, păstrate în aer liber, la temperatura camerei.

Sucesiunea operațiilor a fost următoarea:

- dozarea componentelor astfel:

- 8 g nisip măcinat,

- 3 ml liant.

- soluție de activatori, pentru fiecare în parte cantitatea necesară

agregării liantului, la concentrația și pH optime redate în tabelul

6.19.

- amestecarea componentelor, omogenizarea masei.

Cantitățile de mai sus s-au folosit pentru încercări preliminare, dintre care s-au eliminat acelea, care au fost sfărâncioase, fără nici o tendință de liere.

- compozițiile cu tendință de liere s-au turnat în tipare (cuburi 2x2x2 cm) și s-au compactat.

- decofrarea epruvetelor și păstrarea lor în aer liber la temperatura camerei (20-22°C).

- încercarea la compresiune a epruvetelor, la 7 zile de la turnare.

- determinarea rezistențelor la agenți chimici pe fracțiuni obținute din epruvetele distruse la compresiune.

Determinarea rezistențelor mecanice s-a făcut la o presă hidraulică cu creșterea progresivă și uniformă a forței aplicate.

Rezistențele la agenți chimici se determină pe fracțiunile obținute în urma încercării la compresiune.

6.5.1. Masele obținute din sol de silice

Având la bază rezultatele obținute din tabelul 6.19. s-au preparat și verificat mase conform tabelului 6.20.

Tabel 6.20

Nr. crt.	Denumire activator	Rezistența la compresiune 7 zile [daN/cm ²]	Rezistența la agenți chimici		
			H ₂ O [%]	NaOH [%]	HCl [%]
Fierbere 1 oră					
1.	Al ₂ (SO ₄) ₃	52	99,8	10	99
2.	CuCl ₂	45	96,0	2	98,5
3.	APV	67	99,5	0	99,5
4.	Poliacrilamidă	56	97	0	93
5.	FeCl ₃	45	96	4	95
6.	NH ₄ Cl	48	95	2	88
7.	ZnCl ₂	46	99	0	98
8.	BaCl ₂	37	98	0	95
9.	CaCl ₂	32	95	0	98,5
10.	Gelatină	51	96	0	99,5
11.	NaCl	14	75	0	98
12.	Co(NO ₃) ₂	40	96	0	99,5

Din rezultatele prezentate în tabelul 6.20. se observă că aceste probe având ca liant numai sol de silice au rezistențe bune și foarte bune față de acizi și medii apoase (aceste mase nu sunt rezistente față de medii alcaline), dar au rezistențe mecanice scăzute.

6.5.2. Modificări în compoziția liantului

Pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice la solul de silice s-a adăugat silicat de sodiu, s-a adăugat HCl conc. și apă. Încercările efectuate pe mase cu acești lianți s-au obținut rezultatele redate în tabelul 6.21.

Tabel 6.21.

Nr. crt.	Compoziții liant				Rezistența la compres. [daN/cm ²]	Rezist. la agenți chimici [%]		
	sol: [ml]	silicat: [ml]	HCl: [ml]	H ₂ O [ml]		H ₂ O	NaOH 2N	HCl 2N
1.	-	3	0,75	2,25	450	2	0	99,5
2.	1	2	1,50	1,50	420	20	0	99,5
3.	1,5	1,5	2,25	0,75	450	52	2	99,5

6.5.3. Urmărirea efectului modificador al coborării pH-lui

În baza rezultatelor din tabelul anterior s-au mai pregătit serii în care s-a putut urmări efectul puternic modificador al coborării pH-lui (cu HCl conc.), al adaosului de soluție de silicat alcalin, respectiv al adaosului de apă, după cum rezultă din tablelele de mai jos: (obs. în continuare s-a lucrat cu 3 ml liant + 8 g nisip măcinat).

Tabel 6.22.

Nr. crt.	Adaos HCl conc. [ml]	Adaos H ₂ O [ml]	Calitatea masei rezultate		
			Aspect	Timp înmuiere [sec]	Timp întărire [sec]
1*	1.00	-	granule nisipoase nelegate	-	-
1	0.75	-	nelegat	-	instant.
2	0.50	-	compact	30	600
3	0.20	-	bine legat	60	700
4	0.10	-	neintărit, fără priză	-	-
5	1.00	1.00	nelegat	-	instant.
6	0.75	0.75	"	-	"
7	0.50	0.50	bine legat	30	900
8	0.20	0.20	"	60	2 h
9	0.10	0.10	neintărit, fără priză	-	-
10	1.00	2.00	sfărâmăcios	-	10
11	0.75	1.50	legat slab, sfărâmăcios	-	10
12	0.50	1.00	legat	30	2 h
13	0.20	0.40	"	30	3.5 h
14	0.10	0.20	neintărit, fără priză	-	-
15	1.00	3.00	legat	30	180
16	0.75	2.25	"	30	420
17	0.50	1.50	"	30	2 h
18	0.20	0.60	"	30	4 h
19	0.10	0.30	neintărit, fără priză	-	-

Din datele prezentate în tabelul 6.22. se observă că probele cu adaos de numai 0,10 ml HCl nu se întăresc.

La această serie de încercări - fiind preliminară - evaluarea întăririi s-a făcut vizual.

În timpul încercărilor cea mai bună lucrabilitate, precum și timp de întărire au dovedit probele nr. 2. și 16.

Proble 3,7,8,12,13,17,18 au avut timpi de întărire lungi. în timpul întăririi s-a observat eliminarea apei, deși probele întărite au avut rezistențe mecanice ridicate: sunt slab rezistente la agenți chimici.

Aceste constatări au dus la dezvoltarea altor "serii preliminară" prezentate în continuare.

Pentru proba nr. 16 cu buna lucrabilitate s-a efectuat înlocuirea parțială a silicei cu silicat alcalin și s-a adăugat HCl diluat (s-a păstrat raportul de la proba nr. 16: pentru 3 ml liant 0,75 ml HCl + 2,25 ml H₂O) în cantități crescânde; rezultatele sunt redată mai jos.

Tabelul 6.23.

Nr. probă	HCl 1:3 [ml]	Silicat alc. [ml]	Sol silice [ml]	Calitatea masei rezultate
21	0,6	0,6	2,4	sfărâmăcios, nelegat
22	1,2	1,2	1,8	legat inst. dar sfărâmăcios
23	1,8	1,8	1,2	timp. întăr. 4'; plastic
24	2,4	2,4	0,6	timp. întăr. 4'; plastic dar cu fisuri

Aceeași înlocuire parțială a liantului de sol de silice cu silicat de Na s-a făcut în prezența HCl:H₂O = 1:1 în scopul reducerii apei nedorite în sistem.

Tabelul 6.24.

Nr. probă	HCl 1:1 [ml]	Silicat alc. [ml]	Sol silice [ml]	Calitatea masei rezultate
25	0,2	0,6	2,4	sfărâmăcios
26	0,4	1,2	1,8	legat dar nelucrabil
27	0,6	1,8	1,2	plastic, bine lucrabil
28	0,8	2,4	0,6	foarte plastic, încă lucrabil

Din probele de mai sus cel mai bine lucrabil s-a dovedit proba nr. 27, în care raportul de sol silice:silicat alc. = 0,4:0,6.

Repetând seria de sol:silicat s-a încercat eliminarea totală a apei, cu următoarele rezultate:

Tabelul 6.25.

Nr. probă	HCl conc [ml]	Silicat alc. [ml]	Sol silice [ml]	Calitatea masei rezultate
29	0,1	0,6	2,4	foarte sfărâmăcios, nelegat
30	0,2	1,2	1,8	sfărâmăcios, nelegat
31	0,3	1,8	1,2	legat, dar sfărâmăcios
32	0,4	2,4	0,6	legat, neplastic

După cum se observă, pentru a obține o masă lucrabilă este necesară prezența apei.

În scopul constatării dacă lucrabilitatea se îmbunătățește - știind că surplusul de apă nu este dorit - s-a încercat adaosul de HCl:H₂O 1:4.

Tabelul 6.26.

Nr. probă	HCl 1:4 [ml]	Silicat alc. [ml]	Sol silice [ml]	Calitatea masei rezultate
33	0,75	0,6	2,4	sfărâmăcios
34	1,50	1,2	1,8	semiplastic
35	2,25	1,8	1,2	plastic
36	3,00	2,4	0,6	plastic, elimină apa

Dintre raporturile de sol : silicat aplicate, cel mai bun s-a dovedit 40 : 60 probele 23, 27, 35.

Acest raport de sol : silicat = 40 : 60 se va păstra în continuare, cu adaos constant de 0,75 ml HCl concentrat (ca și la proba nr. 16) pentru 3ml liant și se urmărește influența cantității crescânde de apă, care se dozează împreună cu silicatul.

Tabelul 6.27.

Nr. probă	H ₂ O [ml]	Sol:silicat (total 3 ml)	Obs.	Calitatea masei rezultate
37	2,0	0,4:0,6	-	lucrabil, dar nu vizibil mai mult decât proba nr.35
38	2,5	"	-	lucrabil
39	3,0	"	-	plastic, bine lucrabil
40	3,5	"	0,4 ml Al ³⁺ sol5%	foarte bine lucrabil

În continuare se păstrează raportul de sol : silicat = 40 : 60 (1,2 : 1,8 ml) constant și se dezvoltă "seria" cu adaos de 0,5 ml HCl, const. pentru 3 ml liant.

Tabelul 6.28.

Nr. probă	H ₂ O [ml]	Sol:silicat (total 3 ml)	Obs.	Calitatea masei rezultate
41	1,0	0,4:0,6	-	sfărâmăcios, slab legat
42	1,5	"	-	plastic, dar încă greu lucrabil
43	2,0	"	-	plastic, bun pentru prelucrare
44	2,5	"	-	plastic, foarte bine lucrabil
45	2,5	"	+0,4 ml Al ³⁺ sol5%	foarte plastic, foarte bine lucrabil

Din evaluările asupra probelor enumerate reiese importanța prezenței solului de silice în amestec, a coborârii pH-ului (cu HCl) și a dozării activatorului.

După un termen de trei zile de la confecționarea probelor s-a putut observa o puternică liere, obținerea unei mase foarte compacte a probei nr. 3. din tabelul 6.3. ceea ce a dus la dezvoltarea și a acestei serii, astfel:

Tabelul 6.29.

Nr. probă	HCl conc [ml]	Silicat alc. [%]	Sol silice [%]	Activator Al ³⁺ sol5%	Calitatea masei rezultate
46	0,2	100	0	0,4 ml	lucrabil
47	0,2	80	20	"	bine lucrabil
48	0,2	60	40	"	plastic, bine lucr.
49	0,2	40	60	"	foarte bine lucrabil
50	0,2	20	80	"	"

Pentru amestecurile cu aspect lucrabil s-a pregătit cantități necesare determinării consistenței normale, a timpului de priză și confecționării a câte trei epruvete sub formă de cuburi 2x2x2 cm.

În acest scop s-au cântărit:

- 330 g nisip măcinat
- 120 ml liant
- soluții de activatori în mod proporțional

Prin "liant" - după cum rezultă din tabelele următoare se înțeleg de la caz la caz:

- sol de silice
- soluție de silicat alcalin
- amestec sol : silicat

Din datele anterioare se observă că timpii de gelifiere sunt de ordinul secundelor, termene prea scurte pentru a prelucra pastele în amestec cu nisip.

Prelungirea acestor timpi - pentru a se încadra în domeniul timpului de priză obișnuit la lianții hidraulici - se poate realiza prin:

- adăugare de apă - nu este indicată, apa de solvare îngreunează formarea punților de legătură, în acest caz deși se obține buna lucrabilitate și timpi de priză corespunzători, rezistențele finale sunt mult mai slabe, nu se asigură un gel compact.

- scăderea concentrației activatorului - deși aparent dă rezultate bune, se formează un număr scăzut de punți, o slabă structură a masei întărite.

- coborârea pH-ului - varianta cea mai indicată, prelungirea timpului de priză fără modificarea însemnată a rezistențelor finale.

S-a ales pH = 8,5 realizat prin adăugarea de HCl concentrat: adaos de apă doar în proporții reduse, conform datelor din tabelele de prezentare a probelor preliminare.

Consistența pastei s-a verificat cu sonda Tetmayer de 300g masă total și 1 cm diametru, s-au considerat de "consistență normală" acele paste lucrabile la care această sondă a pătruns până la 5-7 mm deasupra plăcii de sticlă, pe care se află inelul în care s-a introdus pasta. - STAS 227/3-86.

Priza acestor paste s-a determinat în mod identic cu a cimentului - conform STAS 227/4-86; în mod analog s-a considerat și începutul prizei (momentul în care acul Vicat de 1 mm² secțiune nu mai poate străbate complet pasta de consistență normală din inelul aparatului Vicat) precum și sfârșitul prizei (momentul în care acul Vicat nu lasă pe suprafața pastei de ciment o urmă mai adâncă de 1 mm).

Rezultatele măsurătorilor sunt redată în tabelul 6.30.

Tabelul 6.30.

Nr. probă	Compoziție adaos [ml]		Aspect	Început priză	Sfârșit priză	Rezistența la compres [daN/cm ²]	Observ.
	HCl conc.	H ₂ O					
1*	40	-	granulat	-	-	-	
1	30	-	nelegat	-	-	-	
2	20	-	lucrabil	2'	1/2 h	250	priză falsă
3	8	-	pastă	45'	2 h	520	
4	4	-	fluid	-	-	-	
5	40	40	nelegat	-	-	-	
6	30	30	granulat	-	-	-	priză falsă
7	20	20	bine legat	30'	3 h	450	
8	8	8	fluid	1 h	8 h	470	
9	4	4	fluid	-	-	-	
10	40	80	sfărâmcios	-	-	-	
11	30	60	legat slab	-	-	-	
12	20	40	fluid	1 h	12 h	380	priză falsă
13	8	16	fluid	1 h 20'	8 h 30'	420	priză falsă
14	4	8	fluid	-	-	-	
15	40	120	legat slab	slab inst	1/2 h	25	
16	30	90	legat	inst	1 h	150	
17	20	60	fluid	1 h	15 h	350	priză falsă
18	8	24	fluid	1 h 40'	10 h	390	"
19	4	12	fluid	-	-	-	

Probele tabelului 6.30. conțin ca liant numai sol de silice, la care s-a adăugat HCl conc. pentru modificarea pH-ului - în scopul urmăririi efectului acestuia și apă pentru îmbunătățirea lucrabilității.

În legătură cu determinarea prizei trebuie remarcat faptul că la unele probe - precizate la rubrica "Observații" apare "priza falsă". La acestea masa pregătită din liant agregat - (apă) în contact cu HCl conc. se întărește instantaneu după care într-un interval de 30-60 sec se înmoaie sub acțiunea frecării amestecării și devine complet fluidă.

Începutul prizei s-a considerat din momentul "reintării", după această priză falsă.

În următoarea fază s-a înlocuit o parte din solul de silice cu soluție de silicat alcalin, în prezența HCl 1:3.

Rezultatele sunt redată în tabelul 6.31.

Tabelul 6.31.

Nr. probă	Compoziție adaos [ml]			Aspect	Început priză	Sfârșit priză	Rezistența la compres [daN/cm ²]
	HCl 1:3	Sol silice	Silicat alcalin				
	[raport greutate]						
21	1	4	1	sfărâmat	-	-	-
22	2	3	2	slab legat	inst.	2'	50
23	3	2	3	legat	4'	15'	126
24	4	1	4	legat	3'	10'	81

După cum reiese din datele prezentate, această înlocuire, precum și prezența permanentă apei în raport triplu față de HCl duce la scăderea rezistențelor mecanice, dar se observă că valoarea maximă apare și aici - ca și în cazul probelor preliminare la raportul sol:silicat = 2:3.

În scopul măririi rezistenței mecanice, dar asigurând și lucrabilitatea maselor s-a încercat aceeași serie cu HCl 1:1.

S-au obținut valorile prezentate în tabelul 6.32.

Tabelul 6.32.

Nr. probă	Compoziție adaos [ml]			Aspect	Început priză	Sfârșit priză	Rezistența la compres [daN/cm ²]
	HCl 1:3	Sol silice	Silicat alcalin				
	[raport greutate]						
25	0,3	4	1	legat, fisurat	-	-	-
26	0,6	3	2	legat slab	4'	10'	68
27	1,0	2	3	legat	12'	30'	154
28	1,3	1	4	legat	8'	20'	106

Se observă o îmbunătățire a rezistenței mecanice, cu aceeași apariție maximă la raportul sol:silicat = 2:3, dar valorile sunt încă mult sub cele din tabelul 6.30.

S-a determinat priză la aceleași rapoarte de sol:silicat, folosind de această dată HCl conc. Se redau în tabelul 6.33. rezultatele acestor măsurători:

Tabelul 6.33.

Nr. probă	Compoziție adaos [ml]			Aspect	Început priză	Sfârșit priză	Rezistența la compres [daN/cm ²]
	HCl conc	Sol silice	Silicat alcalin				
	[raport greutate]						
29	0,15	4	1	foarte sfărâmăcios	-	-	-
30	0,30	3	2	sfărâmăcios	-	-	-
31	0,60	2	3	granulat	-	-	-
32	1,00	1	4	legat, fisurat	-	-	-

Din tabelul de mai sus reiese că prezența apei este necesară pentru a obține lucrabilitatea pastei, cu toate inconvenientele ei, la probele de mai sus nu s-a putut determina nici priză și nu s-au obținut nici rezistențe mecanice măsurabile.

La următoarele probe determinarea prizei s-a încercat în prezența $HCl:H_2O = 1:4$ rezultatele sunt redată în tabelul 6.34.

Tabelul 6.34.

Nr. probă	Compoziție adaos [ml]			Aspect	Început priză	Sfârșit priză	Rezistența la compres [daN/cm ²]
	HCl 1:4	Sol silice	Silicat alcalin				
	[raport greutate]						
33	1	4	1	sfărâmițos	-	-	-
34	2	3	2	semiplastic	instant.	-	-
35	3	2	3	plastic	15'	45'	158
36	4	1	4	plastic, elimină apa	12'	30'	112

Aceeași constatare se poate face și în acest caz în privința raportului optim de sol:silicat = 2:3, respectiv procentual 40:60, s-au obținut cele mai convenabile valori ale timpului de priză și a rezistenței mecanice.

În continuare se va păstra acest raport, asigurând pH-ul de 8 prin adaos de HCl conc. și se va urmări obținerea rezistenței mecanice maxime în corelația cu lucrabilitate maximă. În acest scop s-a adăugat la amestecul de mai sus apă în cantități crescânde, care în prealabil se amestecă cu silicatul.

Rezultatele acestor încercări sunt prezentate în tabelul 6.35.

Tabelul 6.35.

Nr. probă	Adaos H ₂ O [ml la 120 ml] [liant]	Aspect	Început priză	Sfârșit priză	Rezistența la compres [daN/cm ²]	HCl conc [ml]
37	80	legat, plastic	3'	13'	122	30
38	90	" , "	5'	15'	145	"
39	100	" , fluid	8'	20'	105	"

Pentru proba nr.38 încercările s-au repetat, cu adaos de activator cationic, Al³⁺, folosind sare de Al₂(SO₄)₃ în soluție de 5%, următoarele rezultate:

40	90 + 16 ml sol. Al ₂ (SO ₄) ₃ 5%	legat, foarte bine lucrabil	5'	15'	474	20
----	--	-----------------------------	----	-----	-----	----

După cum se observă, prezența activatorului cationic a făcut posibilă reducerea adaosului de HCl conc. și s-a obținut valoarea rezistenței mecanice comparabile cu cea din datele din literatură.

La probele din tabelul 6.35, s-au determinat și rezistențele față de medii corosive (prin fierbere în HCl) și față de apă.

Valorile determinărilor se redau mai jos:

Tabelul 6.36.

Nr. probă	Rezistența la agenți chimici - HCl [%]	Rezistența la apă [%]	Observații
41 (37)	41	36	
42 (38)	47	-	S-a sfărâmat în apă
43 (39)	40	-	"
44 (40)	100	88	După fierberea probei în HCl nu s-a observat nici o modificare.

Se poate constata că în același timp cu obținerea rezistenței mecanice foarte bune în prezența activatorului se îmbunătățește mult și cea față de medii corosive, respectiv față de apă.

În continuare s-a determinat rezistența la compresiune a probei nr. 40, dar folosind numai 75 ml apă - având în vedere că se introduce apă în care s-a dizolvat sarea activatorului.

S-au obținut rezultatele de mai jos:

Tabelul 6.37.

Nr. probă	Compoziție adaosuri la 120 ml liant	Început priză	Sfârșit priză	Rezistența la compres [daN/cm ²]	Rezistența la agenți chimici [%]	
					HCl	H ₂ O
45	Raport sol:silicat = = 40:60 [%] 75 ml H ₂ O 20 ml HCl conc. Al ₂ (SO ₄) ₃ = 16 ml - sol. 5%	5'	15'	580	100	88

6.5.4. Utilizarea H₃BO₃ și H₃PO₄

Rezultate similare se obțin și atunci când în loc de HCl se folosește H₃BO₃ și H₃PO₄, care în plus formează polimeri ai acestor acizi, conferind produselor formate, ex. mortare, rezistențe mecanochemice superioare, utilizabile la captușirea rezervoarelor de acizi sau a turnurilor de reacție care conțin HCl sau HNO₃.

Astfel un întăritor s-a preparat prin amestecarea a 371 g H₃BO₃ (pulbere mojarată) cu 651 g H₃PO₄ (conc. 85%) și adăugarea a 30 g H₂O la 35 °C.

Amestecul denumit A s-a uscat la 95°C timp de 24 ore într-un uscător cu vid, s-a calcinat 1 oră la 700°C și s-a mărunțit la o dimensiune a particulelor sub 0,5 mm. În continuare mortarul antiacid s-a preparat astfel:

- amestecul A: 2,5 părți
- caolin Harghita: 2,5 părți

- pulbere cuarț: 95 părți
- liant silicic(silicat/sol = 60/40): 37,0 părți

Epruvetele încercate după 7 zile au dat următoarele rezultate:

- rezistența la compresiune: 250 daN/cm²
- rezistența chimică; - HCl: 99,0 %
- H₂O: 86,0 %

Prin modificarea cu cation metallic a amestecului A s-a obținut un activator utilizabil în obținerea pastelor de acoperire.

Astfel activatorul - amestecul A - este preparat prin calcinarea la 800°C a următoarelor: H₃BO₃, H₃PO₄ și un sulfat sau fosfat de Fe.

- H₃BO₃: 12 părți
- H₃PO₄: 19 părți
- FeSO₄: 25 părți

Pasta de acoperire se prepară din:

- amestecul A: 2,5 părți \
- caolin Harghita: 2,5 părți |
- silicat alcalin: 37,0 părți /

Pelicula aplicată pe un suport de beton se tratează termic la 180-200°C.

Aceeași rețetă s-a repetat cu deosebirea că o parte din soluția de Na₂SiO₃ s-a înlocuit cu sol de silice (10%) - proba 2.

Această modificare a mărit rezistența pastei față de apă.

Rezultatele încercărilor:

Rezistența față de agenți chimici Proba 1, Proba 2.

HCl conc.....	98 %	100 %
H ₂ O	94 %	98 %

Pastele preparate cu lianți silicatic colorate cu pigmenți anorganici, de obicei oxidici.

Astfel nisip 100 părți și pigment verde de Cr₂O₃ 2 părți sau amestecat cu 30 părți amestec A, care conține H₃PO₄ 15%, ZnCl₂ 5%.

Pasta a fost preparată în proporția:

- amestec A: 3,0 părți
- nisip: 10,0 părți
- Cr₂O₃: 0,2 părți
- liant silicic : 40,0 părți

Tratată termic la 150°C a avut o foarte bună comportare față de apă la fierbere: R(%) = 99 %, fără modificarea culorii.

6.5.5. Utilizarea H_3PO_4 în obținerea chiturilor

Chiturile obținute pe bază de silicat de sodiu se utilizează în domeniul materialelor de construcții. Acestea de obicei au timpi de întărire - gelifiere potrivit și se întăresc rapid la temperatura obișnuită pentru a forma straturi de legare rezistente din punct de vedere mecanic și rezistente la apă.

Un astfel de chit s-a preparat din liant de silicat de sodiu cu întăritor obținut prin calcinarea H_3PO_4 împreună cu bentonita.

Modul de preparare și cantitățile utilizate au fost următoarele:

- S-au amestecat 50 g bentonită și 41 g H_3PO_4 85%, s-au calcinat la $50^\circ C$ timp de 3 ore, apoi s-au măcinat la finețea de cca. 70μ pentru a obține un agent de întărire.
- Soluție de silicat de sodiu 100 p.g., magnezită 38 p. g., activator 20 p.g., bentonită 5 p.g.

Acest chit aplicat pe plăci s-a turnat în forme. După o oră este bine întărit și în continuare rezistă bine la medii agresive și apă.

Acest activator cu aceleași adaosuri s-a amestecat cu un liant compus din 70 % N_2SiO_3 și 30% Sol. În urma acestei modificări s-a îmbunătățit rezistența față de acizi și apă.

Rezultatele încercărilor pe chituri se prezintă în tabelul 6.40.

Tabelul 6.40.

Nr. probă	Liant [%]	Activator [%] sau p.g.	Alte adaosuri p.g.	Rezistența la compres. [daN/cm^2]	Rezistența chimică [%]	
					HCl	H_2O
8. [27]	Na_2SiO_3	H_3PO_4 41 g bentonită 50 g	magnezită 38 bentonită 5	-	92	65
9. [27]	Na_2SiO_3 -70 H_2SiO_3 -30	"	"	-	97	93

6.5.6. Utilizarea H_3BO_3 în straturi de acoperire

Un strat de acoperire rezistent, aderent și uniform s-a obținut prin calcinarea a 20 p.g. amestec de H_3BO_3 și BaO raport 1:1 la 500 °C. Acesta s-a dispersat în 100 p.g. Na_2SiO_3 la care s-a mai adăugat 20 p.g. Al_2O_3 .

Compușii s-au amestecat bine prin mojarare, pasta s-a aplicat pe diferite suprafețe - azbest, țiglă, gresie, etc.- s-a ținut 40 minute la 180°C, în urma căreia s-a format un strat uniform și lucios de acoperire. [62]- Proba 1.

Și la această compoziție s-a repetat proba cu un liant în care 30 % s-a înlocuit cu Sol. S-a îmbunătățit rezistența față de agenți chimici. - Proba 2.

Rezistența la agenți chimici:	proba 1.	proba 2.
RHCl	86 %	95 %
RH ₂ O	70 %	90 %

Se constată faptul că H_3BO_3 singur ca activator nu dă rezultate satisfăcătoare, iar în combinații cu alte adaosuri manifestă o foarte bună activitate de agregare.

6.5.7. Influența activatorului asupra rezistențelor

Pentru determinarea influenței asupra rezistenței mecanice și a celei la agenți chimici a raportului sol silice : silicat alcalin în prezența activatorului s-au efectuat încercările din tabelul 6.38.

Tabelul 6.38.

Nr. probă	Silicat alcalin [%]	Sol silice [%]	Rezistența la compresiune [daN/cm ²]	Rezistența la agenți chimici	
				HCl	H ₂ O
46	100	0	486	98	80
47	80	20	512	99	85
48	60	40	580	100	88
49	40	60	421	100	92
50	20	80	387	100	94

La toate probele din tabelul 6.38. s-a adăugat 20 ml HCl conc. și 16 ml soluție 5 % de $Al_2(SO_4)_3$.

Decofrarea s-a făcut la toate probele după 24 ore, la care compozițiile cu buna lucrabilitate nu au prezentat nici o dificultate.

Ținând cont de dimensiunile reduse ale epruvetelor (2x2x2 cm) încercarea la compresiune s-a făcut după 7 zile; măsurătorile efectuate au dat rezultate care dovedesc că în straturi subțiri întărirea maselor pe bază de silicați alcalini sau sol de silice se face mai accentuat.

Întărirea a avut loc în mediul ambiant, fără aplicarea unui tratament termic sau mediu apos.

Obținerea valorilor apropiate de cele din literatură la termene relativ scurte se explică și prin utilizarea nisipului cuarțos, activat prin măcinare, ca material de umplutură.

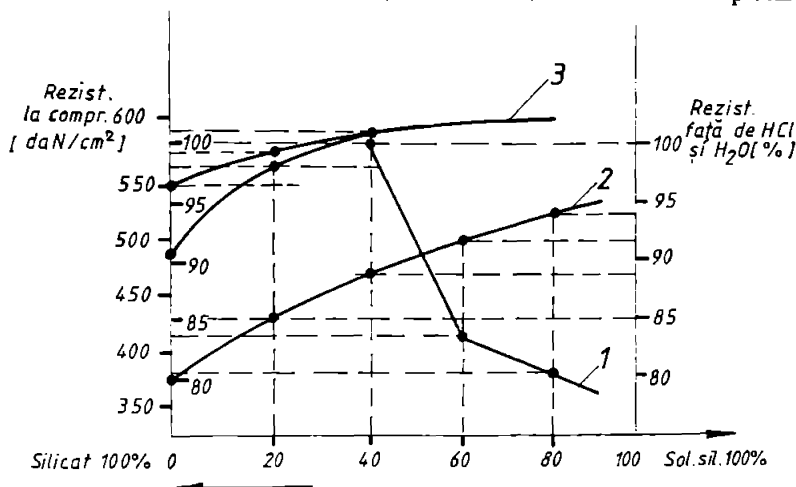


Fig. 6.11. Valorile rezistențelor mecanice și a rezistenței față de agenți chimici funcție de raportul sol de silice-silicat de sodiu.

- 1 - rezistența mecanică
- 2 - rezistența față de apă
- 3 - rezistența față de HCl

Se menționează că toate valorile prezentate în tabelele 6.30 - 6.38 sunt rezultatele a trei determinări de fiecare dată.

Păstrând aceleași condiții de policondensare s-au încercat și alți activatori:

Pentru un mortar antiacid s-a utilizat Na₂SiF₆ astfel:

- liant silicit: 100 părți
- Na₂SiF₆: 5 părți
- nisip cuarțos: 300 părți

Rezultatele încercărilor pe epruvete după 7 zile:

- rezistența la compresiune: 300 daN/cm²
- rezistența la agenți chimici - HCl: 98 %
- H₂O: 89 %

Cu liant de silicat de sodiu s-a obținut un strat de acoperire, în care pe lângă întăritorul Na₂SiF₆ s-a introdus ciment aluminos, argilă și nisip. Componentii s-au amestecat cu o cantitate de apă pentru a obține o fluiditate potrivită acoperirii.

- Cantitățile folosite: - nisip cuarțos: 60 %
- argilă: 10 %
- liant silicit: 10 %
- Na₂SiF₆: 5 %
- ciment aluminos: 15 %

Rezultatele încercărilor pentru aceste straturi se prezintă astfel:

Rezistența la agenți chimici:

- HCl: 94 %
- H₂O: 92 %

6.5.8. Paste utilizabile ca materiale de construcții

a). Silicatul de sodiu s-a amestecat cu H₃BO₃, cu etilenamidă, la care s-a adăugat în continuare ZnO, SiO₂ coloidal, TiO₂ și CaCO₃ și s-au măcinat pentru a obține o pastă care are o stabilitate bună și este utilizat ca material de construcție.

Cantitățile utilizate în amestec au fost următoarele:

- Na₂SiO₃ - soluție: 100 g
- ZnO: 1,2 g
- apă: 40 g
- H₃BO₃: 10 g

Acestea s-au încălzit sub agitare timp de o oră, apoi s-a adăugat:

- etilenamidă: 0,5 g
- SiO₂ coloidal: 30 g
- TiO₂: 98 g
- CaCO₃: 49 g

După măcinare amestecul a fost aplicat pe o placă de azbest și uscat. S-a obținut un strat rezistent la căldură și apă.

b). Amestecuri cu rezistență mare la apă și la temperaturi ridicate s-au obținut din soluție de silicat de sodiu cu activator combinat din Al(OH)₃ și uree, la care s-a adăugat perlită spongioasă măcinată, azbest, argilă și ZnO.

Compoziții s-au amestecat și amestecul s-a turnat în forme, obținând o masă dură, rezistentă la medii agresive.

S-au utilizat următoarele cantități:

- Perlită măcinată: 50 g
- Argilă șuncuiș: 6 g
- Al(OH)₃: 6 g
- ZnO: 6 g
- Uree: 4 g
- Azbest: 3 g
- liant silicic: 120 g

Rezultatele încercărilor :

	Rezistența la compresiune [daN/cm ²]	Rezistența la agenți chimici [%]	
		HCl	H ₂ O
Proba "a"	156	96	90
Proba "b"	ned.	97	89

’ Datele prezentate în partea experimentală fac cunoscute performanțele lianților silicici și dau o imagine asupra domeniului de rezistențe mecanice și chimice ce pot fi atinse.

Datele experimentale constituie bază pentru obținerea de prototipuri și produse pentru aplicații practice.

CONCLUZII

În baza rezultatelor experimentărilor se constată că întărirea lianților silicatici poate avea loc în două moduri:

- întărirea prin gelifiere pură
- întărirea prin procesul complex: gelifiere-coagulare-floculare

Dacă în prima grupă se poate evidenția o agregare a particulelor coloidale prin punți siloxanice - covalente în toată masa întărită - în cazul celei de-a doua grupe cele trei forme de agregare sunt inseparabile, produsele diferă între ele prin predominanță mai mare sau mai mică a unei sau altei forme de agregare.

A. Întărirea prin gelifiere pură

1. Soluția de silicat alcalin singură nu este capabilă de a forma particule și agregate complexe stabile, datorită în primul rând pH-ului ridicat de 11,5-13,0 a prezenței NaOH, ceea ce frânează formarea legăturilor siloxanice, precum și ruperea acestora în reacția de echilibru în mediu apos.

Nici coborârea pH-ului la valori mai mici de 9 nu este posibilă, aici se trece deja în domeniul de polimerizare și agregare.

2. Adăugarea acizilor produce zone de microgeluri, soluția rămasă păstrându-și tot timpul pH-ul de 11,5.

Din această cauză în lianții obținuți din soluții de silicat de sodiu agregatele se leagă prin zonele de microgeluri - iar pH-ul mare rămas desface ușor punțile formate în mediul umed. Aceasta explică și de ce epruvetele numai cu liant de silicat alcalin prezintă dispersie mare de rezistență mecanică și sunt ușor atacabile cu apă.

3. Soluției de silicat, diluată cu apă i se poate realiza o coborâre a pH-ului sub 9, când rezultă polimeri (particule) și grupe de agregare ale acestora, asemenea soluțiilor de silice.

Acest mod de obținere a lianților nu este adecvat, deoarece apa adăugată scade considerabil rezistențele mecanice, intervine hidratarea puternică a particulelor, care împiedică formarea legăturilor siloxanice și produce fisurarea puternică prin contracție la uscare.

4. Prezența Na^+ scade considerabil rezistențele mecanice ale epruvetelor.

5. Soluțiile de silice cu pH=9,8, datorită particulelor relativ uniforme duc la formarea de agregate rezistente atât sub influența pH-ului, cât și a activatorilor.

Solurile având un conținut de Na^+ redus ($\text{Na}_2\text{O} \sim 0,32\%$) prezintă avantajul unui modul de silice ridicat ~ 30 , față de 2,5 - 3,5 ale silicaților; astfel inconveniențele silicaților se elimină prin utilizarea solurilor de silice.

6. Studiind gelifierea pură se observă că solul de silice gelifiază cu viteză maximă în domeniul pH 5 - 7, în cca. 10 ore.

Pentru aplicații în prepararea lianților acest tip de agregare a solului nu este utilă, datorită timpului de gelifiere ridicat și datorită tensiunilor interne la uscare, care conduc la sfărâmarea produsului.

7. Merită privită cu atenție gelifierea concomitentă a solului cu silicatul, care se declanșează ușor, conducând la redizolvarea și refacerea particulelor, rezultând o distribuție poligranulară, în acest caz nu au mai apărut fisuri pe epruvete.

Raportul optim s-a dovedit a fi silicat/sol = 60/40, raport ce conduce la gelifiere în timp acceptabil.

Epruvetele realizate din geluri pure de sol de silice și păstrate mai mulți ani nu au rămas compacte, sfărâmându-se în fragmente. S-a constatat că masele rezultate din geluri obținute din amestecul sol-silice în raport optim s-au menținut nefisurate, prezentând rezistențe chimice deosebite de ridicate în special la atacul apei.

Se consideră că astfel de lianți ar putea fi aplicate pentru acoperiri anticorozive, domeniul necesitând o cercetare în acest sens.

B. Întărirea prin procesul complex: gelifiere-coagulare-floculare

Sub influența factorilor: pH, activatori, temperatură procesul de întărire a lianților silicatici evoluează în timp pentru a da mase compacte rezistente fizic și chimic.

1. Referitor la pH, în acest caz s-a constatat că în aplicații pentru lianți agregarea are loc astfel:

- produc agregarea la pH 8,5 următorii activatori cationici: Na^+ , NH_4^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+}
- pentru ceilalți activatori cationici încercați pH-urile optime sunt: Cu^{2+} - pH=7,5; Co^{2+} - pH=7,5.
- activatorii floculanți produc agregarea la pH=4, aici se încadrează gelatina, $\text{Al}(\text{OH})_3$ coloidal, APV, poliacrilamida.

2. În privința activatorilor s-a avut în vedere gruparea după valență (mono-, bi- și polivalenti), după felul agregării cu predominanță: gelifiere, coagulare, floculare.

a). Cationii monovalenți activează solul în concentrații ridicate 0,5-1,5N, dând în general agregate salifiate și coagulate lipsind în mare parte gelurile.

Exudează săruri sub formă de fulgi pe suprafața epruvetelor.

Epruvetele se sfărâmă de la sine în timp, prezentând o intensă higroscopicitate și rezistențe chimice aproape nule.

Excepție fac cationii NH_4^+ care dau agregate tipice de geluri; epruvetele prezintă rezistențe mecanice și chimice bune, activatorul se volatilizează sub formă de NH_3 .

b). Cationii bivalenți au comportări diferite în activere. Astfel Ca^{2+} asemenea Na^+ trebuie adăugat în concentrații ridicate de 0,1-0,6N dând agregate mai rezistente decât Na^+ , dar predominând coagularea și mai puțin gelifierea rezultă produse cu rezistențe mecanice și chimice slabe.

Ba^{2+} produce agregare, predominant gelifiere în concentrații de 0,01-0,09N, asemenea Zn^{2+} cu pragul de gelifiere 0,02-0,2N.

Masele sunt compacte și rezistente.

Co^{2+} și Cu^{2+} chiar în concentrații mici de 0,04-0,2N produc microgeluri care nici la concentrații mari nu gelifică toată masa.

c). Cationii trivalenți Al^{3+} , Fe^{3+} , produc agregarea cu precădere gelifiere, la concentrații reduse de 0,03-0,1N. Produsele întărite sunt rezistente la atacul chimic în special al apei.

d). Agenții floculanți: gelatina, $\text{Al}(\text{OH})_3$ coloidal, poliacrilamida dau agregate translucide la $\text{pH}=4$ în care este prezentă și gelifierea în proporție ridicată.

e). Anionii nu influențează procesul de agregare, excepție făcând fosfații, boraiții, care copolimerizează cu silicea, fixându-se pe suprafața particulelor, blocând declanșarea polimerizării acestora. Afirmația este valabilă la temperatura obișnuită. La temperaturi ridicate este posibil copolimerizarea separată a celor două formațiuni. La fel se comportă și alcoolul polivinilic.

f). Se consideră oportună continuarea cercetărilor în domeniul activării agregării silicei cu agenți floculanți organici și cu activatori copolimerizabili de tipul fosfaților, boraiților și a monomerilor organici pentru obținerea de mase plastice silicice, copolimerizate cu macromolecule organice, când se pot obține piese antielectrostatice, rezistente mecanic și chimic.

3. Referitor la temperatură s-a constatat că aceasta are efect accelerator și se recomandă tratamentul termic al produselor la 80-100 °C.

4. Masele cercetate în lucrare se referă la lianți pentru paste la care s-a urmărit în primul rând rezistența la atacul chimic a apei, în condițiile unei rezistențe mecanice acceptabile.

Epruvetele confecționate din mase având la bază ca liant solul de silice și activatori au rezistențe la agenți chimici foarte bune, în schimb rezistențele mecanice sunt slabe.

Amestecurile de lianți: sol + silicat cu coborârea pH-ului dau epruvete ale căror rezistențe mecanice sunt foarte ridicate: $\sigma_c > 400 \text{ daN/cm}^2$, rezistența la $\text{HCl} = 99,5 \%$, în schimb rezistența la apă este foarte redusă: 2-52 %.

Între cele două extreme s-a căutat calea obținerii de mase cu rezistențe mecanice, chimice bune.

5. Încercându-se diverse proporții de sol / silicat în masă s-a ajuns la concluzia că raportul optim este de 40 / 60 pentru a se realiza atât rezistența mecanică cât și chimică.

De importanță hotărâtoare este factorul pH care s-a coborât atât cu HCl conc. cât și în amestec cu apă.

Din încercări s-a stabilit că pentru raportul optim al liantului arătat mai sus există o concentrație optimă de HCl în raport optim cu apă: liant (60% silicat + 40% sol): $H_2O : HCl = 55 : 35 : 10$.

Apa adăugată în plus duce la formarea de mase sfărâmăcioase.

Proporția de activator este conform tabelului 6.19 în care apa de dizolvare este inclusă în apa de liant.

6. Agregatele recomandate pentru utilizări practice trebuie să fie constituite din nisip cuarțos activat prin măcinare, pentru că oferă posibilitatea de legare chimică prin punți siloxanice.

7. Prin studiul asupra activatorilor s-a constatat că, pentru scopul urmărit, activatorii cei mai adecvați sunt Al^{3+} și Fe^{3+} care conduc la obținerea rezistenței la atacul apei bune, datorită substituirii tetraedrelor de silice cu cei de alumina, respectiv combinării efectelor de agregare prin gelifiere-coagulare-floculare, având în vedere și posibilitatea formării de punți cationici al Al^{3+} și Fe^{3+} .

Pentru acești activatori pragul de coagulare se află la concentrații mici.

8. Prin lucrare s-a urmărit elucidarea mecanismului de întărire a lianților pe bază de silice. S-a reușit prin stabilirea faptului că la baza întării stă policondensarea acizilor silicici, formarea nucleului elementar de octamer cubic, creșterea acestuia până la formarea particulelor de silice care prin condensare formează lanțuri unite între ele prin legături siloxanice, prin punți de cationi sau prin policationi, rezultând agregate de gel, coagulat sau flocculat.

S-a stabilit de-asemenea că în lianții cercetați coexistă toate cele trei forme de agregare în proporții variate. Aceste proporții pot fi influențate prin conținutul de sol, silicat, pH, apă, activatori, temperatură.

Atât din lucrările de cercetare realizate pe bază de contracte, alte lucrări și brevete de invenții proprii, cât și din prezenta lucrare rezultă o serie de domenii de aplicare ale acestor lianți :

- Mortare pentru câpțișiri anti acide și rezistente la atacul apei pe bază de sol de silice activat cu Al^{3+} ;
- Mortare și betoane antiacide cu rezistențe mecanice ridicate din soluții de silicați alcalini, preparate cu scăderea pH – ului;
- Mortare, betoane și paste de acoperire antiacide și rezistente la atacul apei, obținute din amestec sol – silicat activat cu Al^{3+} sau Fe^{3+} ;
- Obținerea de mase antiacide și rezistente la atacul apei din liant silicic (sol/silicat = 0,4/0,6) împreună cu H_3BO_3 , H_3BO_4 prin copolimerizarea acestora.

Se consideră, că prin lucrare s – au deschis noi căi de abordare în special pentru aplicații practice.

BIBLIOGRAFIE

1. *Drăgoi, Ioan* - Protocol de încheiere a contractului "Obținerea unor mortare și betoane anticorosiv din recuperarea de roci dure din carieră, liate cu silicați alcalini" – I.P." Traian Vuia " Timișoara 1980
2. *Iler, Ralph K.* - Chimia bioxidului de siliciu. Solubilitate. Polimerizare. Proprietăți coloidale și superficiale. Biochimia silicei. New York - Toronto 1979 - Trad din lb. rusă Moscova 1982
3. *Vail, I.* - Soluble silicates. Book division New York, 36 USA 1952.
4. *Borisev, M. V., Râjenko, B. N.* - Geochimia 1367, 9 (1974)
5. *Thilo E., Krüger G.* - Angew. Chem. 68, 154 (1956)
6. *Alexander G.B.* - Silica and Me. Garden City, N.Y. 1967
7. *Carmen P.C.* - Trans Faraday Soc. 36, 694 (1940)
8. *Okkerse C.* - Thesis tehn. H.S., N.Y. 1961
9. *Goto K., Okur T.* - Kagau Tokio 23, 426 (1953)
10. *Bechtold M.F., Snyder O.E* - Pat. 2574902 (Du Pont) 1951.
11. *Babuskina M., Babuskin W.* - Silikattechnik 10, 343 – 345 (1975)
12. *Drăgoi Ioan* - Tehnologia lianților și betoanelor Vol. 1 Editura IP "Traian Vuia" Timișoara 1980
- 12a. *Matveev, Grigoriev* - Structura și solidificarea sticlei solubile - Politehnica Harkov (trad. din lb. rusă) - 1974
13. *Naumann R.M., Debye P.* - J.P.Chem. 55,1 (1951)
14. *Egorova I.D.* - Izv. ANSSR Ser. Him. 1,13 (1954)
15. *Wollast R., Garrels R.* - Nature Phys. Sci. 229,94 (1971)
16. *Scerbani I.D.* - Doc. ANSSR 177,1200 (1967)
- 16a. *P. Schindler, Kamber M.* - Helvetica Chimica Acta 51, 7 (1968)
17. *Busey R. H., Mesmer R. E.* - Inorg. Chem. 16, 2444 (1977)
18. *Okkerse C.* - Submicroporous and macroporous Silica, Delftch Unigevers Mastschappif - Delft 1961
19. *De Boer,*

Linsem, Okkerse C. - K. Nad. Akad. Wet. Proc. Ser. B 63, 360 (1960)

20. *Parks G.A.* - Chem. Rev. 65, 177 (1965)
21. *Iler R.K.* - Surface and Colloid Science Vol. VI. N.Y. 1973
22. *Tamás F.* - Szilikátipari kézikönyv
Műszaki Könyvkiadó Budapest 1982
23. *Beliakov V.N.* - Ukranskii Himiceskii Jurnal 3,40 (1974)
24. *Beliakov V.N.,
Soltiewski H. M.* - Ukranskii Himiceskii Jurnal 40,256 (1977)
25. *Blount D.H.* - Pat. SUA 3929972, 1975
26. *Weber W. J.,
Stumm W.J.* - Inorg. Nucl. Chem. Jurnal 27, 237 (1965)
27. *Sanschi P.H.,
Schindler P.W.* - Jurnal Chem. Soc. (Dalton) 11,181 (1974)
28. *Treadwell W. D.,
Wieland W.* - Helv. Chim. Acta 13,842 (1970)
29. *Okkerse C.* - Porosous Silica - Acad. N.Y. 1970
30. *Dalton R. L.,
Iler* - J. Phys. Chem. 60, 955 (1956)
31. *Thai A. P.,
Chen Y. S.* - Hua Hsueh H. Pao 29, 384 (1963)
32. *Hinz W.* - Silikate, Grundlagen Berlin 1961
33. *Iler R. K.* - Silicea coloidală. Departamentul industriei chimice.
Stația experimentală Du Pont, Willington, Delaware 1972
34. *Hoebbel D.,
Wieker W.* - Z. Anorg. Allgem. Chem. 400, 148 (1973)
35. *Iler R.K.* - J. Phys. Chem. 57, 604 (1953)
36. *Olsson* - K. Ark. Kem. 13 (37), 367 (1958)
37. *Müller, Köchne,
Sliwinski* - J. Pract. Chem. - 9, 71 (1959)
38. *Marshall* - J. Chem. Ind. London 19 775 (1974)
39. *Ordway F.* - Science 143, 800 (1964)
40. *Bogdanova* - Institut Gheol. i Gheofiz. – Novosibirsk 2/12, 89 (1969)
41. *Cierskaja,
Sinegribova* - UDK - Inst. Mendeliev Moskova 1, 694 (1977)
42. *Bolt G.H.* - Phys. Chem. 61, 1166 (1957)
43. *Elkins* - Ind. Eng. Chem. 37, 327 (1945)
44. *Sutherland D.N.* - Colloid Interface Sci. 25, 373 (1967)
45. *Usher F.L.* - Proc. R. Soc. London A 125, 143 (1929)
46. *Mangold A. Z.* - Colloid Z. 96, 186 (1941)
47. *Iler R.K.* - Ind. Eng. Chem. 39, 13 (1947)
48. *Bociko E. A.* - U.D.K. 541. 182. 42
49. *Mitiuc B.M.* - Jurnal Neorganiceskii Himii 17,903 (1972)
50. *Mitiuc B.M* - Ucranskii Himiceskii Jurnal 32/ 8 , 833 (1966)
51. *Alois Burian,*

- Jiri Kristek* - Rev. Slevaremstri, 3, 125 (1977)
52. *Moulik S.P., Ghosh B. N.* - Jour. Indian Chem. Soc 40,11,909 (1963)
53. *W. Hinz* - Silikate Einführung in Theorie Und Praxis. Berlin 1963
54. *Fenelonov s.a.* - Cinetica și cataliza - Inst. Cataliză pentru Reg. Siberiei; Akad. St. Novosibirsk. 1977 (trad din lb. rusă)
55. *Yates P.C.* - Patent SUA 3592832 (Du Pont) 1971
56. *Sippel* - Patent SUA 3397153 (Du Pont) 1971
57. *Wanging Cao* - Prepararea gelurilor de silicat de K - silice: Centrul de Cercetare pentru ceramică; Universitatea Rutgers - New Jersey 1988 (trad din lb. engleză)
58. *Harding* - Colloid Interface Sci. 35, 172 (1971)
59. *Allen și Matievici* - Colloid Interface Sci. 31, 287 (1969)
60. *E. I. Ved s.a.* - Structura și solidificarea sticlei. Inst. Politehnic "Lenin" Harkov (trad din lb. rusă) - 1974
61. *Depasse și Watillon* - Colloid Interface Sci. 33, 431 (1970)
62. *Iler R. K.* - Pat. SUA 2956958 (Du Pont) 1960
63. *Tadros E., Lyklema J.* - Jurnal Elektroanalysis Chem., Interface, Electrochem. 22,1 (1969)
64. *Prihodcenko R.A* - Jurnal pentru coloizi. 27, 5 1965
Inst. Politehn. Novocernask (trad din lb. rusă)
65. *Lawrance H.* - Stability of Colloidal Silica- Institut of Colloid and Surface Science of Chemistry Clarkson College of Technology 13676 N.Y. (1969)
66. *Hahn și Strumm* - Colloid Interface Sci. 73, 385 (1952)
67. *Gotto K.* - Bulletin Chem. Soc. Jap. 29, 740 (1956)
68. *Healy s.a.* - Colloid Interface Sci. 42, 647 (1973)
69. *Harding R.D.* - Colloid Interface Sci. 10, 164 (1972)
70. *A. Szabó, E. Cohn* - Metalurgia 21, 12 (1969)
71. *Iler R. K.* - Colloid Interface Sci. 55, 25 (1976)
72. *Milliken s.a.* - Disc Faraday Soc. 8, 279 (1950)
73. *Iler R. K.* - Pat. SUA 2897797 (Du Pont) 1959
74. *Solacolu S.* - Chimia fizică a solidelor, Editura Dacia Cluj 1984
75. *Brintzinger H.* - Z. Anorg. Allgemeine Chemie 181, 237 (1929)
76. *Marsh A. R.* - Energy Res. and Develop. Adm., Univ. California 1975
77. *Suhareva L. A., Morosova N.I.* - U.D.K. 666, 651, 2: 678.7
78. ***** - Journal of Colloid and Interface Science 41,3 (1972)
79. *Debye B. P., R. V. Naumann* - Cornell Univ. Ithaca N.X. Dep. Chem. Conference 24 Sept. 1960
80. *Bode R., H. Ferkh* - Kautscuk und Gummikunststoffe 10, 578 (1967)
81. *Ivanov, Arbuzov* - U.D.K. 541. 182. 644. 546. 284

82. *Vulcu V.,
Jakab E.* - Metalurgia 17,5 (1965)
83. *Lazarev V. S.,
Panasiuc G.P.* - Neorganiceskie Materiali 14, 11 (1978) Acad.URSS
84. *F. Winter* - Chimia fizică a silicaților, Editura I.P. "Traian Vuia" Timișoara 1971
85. *Teoreanu I.* - Bazele fizico-chimice ale întăririi lianților anorganici; Editura Didactică și pedagogică București 1972
86. *Gogu O.* - Refractare în legătura chimică; Editura I.P. "Traian Vuia" Timișoara 1982
87. *Juhász Z.* - Bonding mechanism of Sorel 's' cement and mechanical activation of MgO; Periodica Politehnica Vol. 22; Budapest 1978
88. *Toropov N.A.,
Estrioev K. S.* - Himia Kremmia Fiziceskaia Himia Silicatos - Moskova - Gosudarstvennie Izol. 1950
89. *N.I. Voinea,
D. Mugioiu* - Chimie și materiale de construcții, Editura Didactică și Pedagogică București 1969
90. *Fazakas J.
Köcher J* - Brevet nr. 72449/ 1977
91. *Fazakas J.
Sudrigean T.* - Brevet nr. 64372/ 1977
92. *Enache M.
Fazakas J.* - Brevet nr. 98772/ 1989
93. *Fazakas J.
Enache M.* - Brevet nr. 98260/ 1989
94. *Fazakas J.
Mihaly L.* - Brevet nr. 102806/ 1988
95. *Fazakas J.* - Certificat de inovator nr. 808/ 1983 MIMUEE
96. *Fazakas J.
Drăgoi I.
Muntean M.* - Studiul gelifierii solurilor de silice și a soluțiilor de silicați alcalini, Materiale de Construcții (sub tipar)
97. *Fazakas J.
Drăgoi I.
Muntean M.* - Influența activatorilor anorganici în procesul de gelifiere a lianților silicici, Materiale de Construcții (sub tipar)