

## Trabajo Fin de Máster

# SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SÍLICES PRECIPITADAS PARA USO EN PASTAS DE DIENTES

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PRECIPITATED SILICAS FOR USE IN TOOTHPASTE

Autor

---

*David Romero Gil*

---

Directoras

Dra. M<sup>a</sup> Pilar Bernal Paredes

Dra. Ana Isabel Elduque Palomo

Departamento de Química Inorgánica

Facultad de Ciencias. Universidad de Zaragoza

2023-2024

## **RESUMEN**

Este trabajo de investigación se enfoca en el desarrollo y caracterización de sílices precipitadas para su uso en pastas dentales, específicamente como agentes abrasivos y espesantes. Se han implementado y optimizado nuevos métodos analíticos, incluyendo la determinación del índice de refracción, la compatibilidad con fluoruros y los ensayos de viscosidad y abrasión, aspectos clave para asegurar la calidad y efectividad de las sílices en aplicaciones dentales.

El estudio también profundiza en cómo las diferentes variables del proceso de precipitación, como el pH, la temperatura y la cantidad de silicato de sodio, influyen en las propiedades finales de la sílice, así como la capacidad de absorción de aceite (DOA), la densidad y la abrasividad. Se han llevado a cabo experimentos para ajustar estas variables y obtener sílices con características específicas, adecuadas para su uso o bien como sílices abrasivas, o bien como sílices espesantes.

Los resultados muestran que varias de las sílices precipitadas desarrolladas cumplen con las especificaciones necesarias para su integración en pastas dentales. De hecho, se identifican varios prototipos de sílices con potencial para escalado industrial, tanto abrasivas como espesantes, resaltando su capacidad de abrasión y su comportamiento reológico respectivamente, factores fundamentales que deben proporcionar este tipo de sílices.

En conclusión, este trabajo representa un avance significativo en la producción y optimización de sílices precipitadas para el mercado de las pastas dentales, proporcionando una base sólida y abriendo nuevas vías de investigación para mejorar sus propiedades y procesos de fabricación.

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. SÍLICE PRECIPITADA .....	1
1.1.1. ASPECTOS GENERALES.....	1
1.1.2. PROCESO DE SÍNTESIS Y FABRICACIÓN.....	1
1.1.3. MERCADOS DE USO .....	3
1.2. PASTA DE DIENTES .....	4
1.2.1. COMPONENTES Y SU FUNCIÓN.....	4
1.2.2. LA SÍLICE PRECIPITADA EN LA PASTA DE DIENTES .....	5
2. CONTEXTO ACTUAL Y OBJETIVOS .....	6
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	7
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....	7
4.1. BREVE ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO Y COMPARATIVA CON LAS SÍLICES ACTUALES EN IQE .....	7
4.2. ESTUDIO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN.....	8
4.2.1. SÍLICES ABRASIVAS.....	8
4.3. ESTUDIO DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN .....	10
4.4. ESTUDIO DE LA REOLOGÍA.....	12
4.4.1. SÍLICES ESPESANTES.....	12
4.4.2. SÍLICES ABRASIVAS.....	14
4.5. ESTUDIO DE LA COMPATIBILIDAD CON FLUORUROS.....	14
4.6. ESTUDIO DE LA ABRASIÓN.....	16
4.6.1. SÍLICES ABRASIVAS.....	17
4.6.2. SÍLICES ESPESANTES.....	21
5. CONCLUSIONES .....	21
6. BIBLIOGRAFÍA.....	22
7. ANEXOS.....	25
ANEXO 1. MERCADOS DE USO .....	25
ANEXO 2. PASTA DE DIENTES, COMPONENTES Y SU FUNCIÓN .....	26
ANEXO 3. ESTRUCTURA DEL DIENTE.....	27
ANEXO 4. PARTE EXPERIMENTAL.....	28
ANEXO 5. BREVE ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO Y COMPARATIVA CON LAS SÍLICES ACTUALES EN IQE .....	42
ANEXO 6. ESTUDIO DEL SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN.	46
ANEXO 7. SÍLICES ABRASIVAS: EFECTO DE LA CANTIDAD DE SILICATO DE SODIO EN FASE 5 .....	51

ANEXO 8. SÍLICES ABRASIVAS: EFECTO DE LA CANTIDAD DE SILICATO DE SODIO EN FASE 2 .....	52
ANEXO 9. SÍLICES ABRASIVAS: EFECTO DEL pH EN FASE 2.....	54
ANEXO 10. SÍLICES ABRASIVAS: EFECTO DE LA TEMPERATURA EN FASE 2 .....	56
ANEXO 11. SÍLICES ABRASIVAS: INFLUENCIA DEL TIPO DE SECADO.....	58
ANEXO 12. ESTUDIO DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN .....	59
ANEXO 13. ESTUDIO DE LA REOLOGÍA DE SÍLICES ESPESANTES .....	63
ANEXO 14. ESTUDIO DE LA REOLOGÍA DE SÍLICES ABRASIVAS .....	68
ANEXO 15. ESTUDIO DE LA COMPATIBILIDAD CON FLUORUROS.....	72
ANEXO 16. ESTUDIO DE LA ABRASIÓN.....	78
ANEXO 17. TRABAJOS FUTUROS .....	89

## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. SÍLICE PRECIPITADA

#### 1.1.1. ASPECTOS GENERALES

La sílice se clasifica en **tres tipos** principales: natural, amorfa sintética (SAS) y polvo de sílice incontrolado. La **sílice natural** es mayormente cristalina, con formas como cuarzo, cristobalita y tridimita, e incluye productos amorfos como la tierra de diatomeas. El **polvo de sílice incontrolado** es un subproducto industrial amorfo, como cenizas volantes y humo de sílice. La **sílice amorfa sintética**, producida intencionalmente por el ser humano, incluye sílices pirogénicas, obtenidas por hidrólisis de clorosilanos a alta temperatura, y sílices de proceso húmedo, que abarcan soles, geles y sílices precipitadas. La **sílice precipitada** por su parte destaca por su estructura compleja, constituida por partículas primarias de tamaño nanométrico que forman agregados y aglomerados. Se trata de un producto altamente demandado debido a sus propiedades ajustables, lo que sumado a su alta porosidad y capacidad de absorción lo convierte en un producto idóneo para múltiples y diferentes aplicaciones, así como en pinturas, papel o pastas de dientes entre otras.

#### 1.1.2. PROCESO DE SÍNTESIS Y FABRICACIÓN

Se define la sílice precipitada como una **sílice amorfa sintética** que ha sido obtenida por precipitación a partir de una disolución de silicato de sodio con un ácido, generalmente inorgánico como el ácido sulfúrico o clorhídrico.

La Figura 1 representa mediante un diagrama de flujo el proceso más utilizado para su obtención, que consta de las siguientes operaciones unitarias en serie: almacenamiento de las materias primas, síntesis/reacción, filtración, lavado, secado, molienda, almacenaje y envasado.<sup>1</sup>

Para la producción de sílice precipitada son necesarias tres **materias primas**: ácido sulfúrico (con riqueza superior al 98% en buena parte de los procesos), silicato de sodio acuoso (27% SiO<sub>2</sub> y 8% Na<sub>2</sub>O, aproximadamente, aunque depende de las condiciones de reacción) y agua osmotizada.

La **precipitación** de la sílice se consigue a través de la siguiente reacción química, que generalmente transcurre en medio neutro o básico:



Donde  $x$  varía dependiendo del silicato de sodio elegido (2-4), si bien interesa utilizar un silicato estable con elevada concentración de  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,33-3,40$ ) para aumentar el rendimiento del proceso y disminuir la cantidad de sales generadas como subproducto. Esta reacción se lleva a cabo en un reactor discontinuo permanentemente calentado, el cual contiene un lecho inicial de agua, con o sin silicato de sodio, que recibe una agitación constante. A este reactor se añaden simultáneamente los dos reactantes (la disolución de silicato de sodio y la de ácido sulfúrico) y a medida que avanza el proceso de precipitación, los iones silicato polimerizan en redes tridimensionales, dando lugar a las partículas primarias de sílice, normalmente porosas, que más tarde se agrupan formando agregados y estos a su vez se unen por medio de puentes de hidrógeno para formar los aglomerados de sílice. Esta etapa es la más importante del proceso ya que las propiedades de la sílice obtenida se ven influenciadas directamente por las condiciones en las que se lleva a cabo la precipitación (pH, temperatura, duración de la precipitación, caudales de adición, velocidad de agitación, etc). También pueden existir distintas etapas con diferentes velocidades de adición de los reactivos, distintos pH, o distintos envejecimientos entre otros muchos posibles cambios para conseguir evolucionar los agregados y aglomerados de sílice a diferentes productos con características de porosidad muy diversas. Para finalizar la precipitación, se adiciona el ácido hasta un pH por debajo de 5,0 para paralizar la reacción y evolución de la sílice sintetizada.

Una vez completada la etapa de precipitación se lleva a cabo una etapa de **filtración**, en la cual la sílice obtenida se separa de la mezcla de reacción y se lava mediante una serie de filtros. En esta etapa se obtiene una torta cuyas propiedades pueden variar en función del equipo de filtración elegido y de las propiedades de la sílice sintetizada.

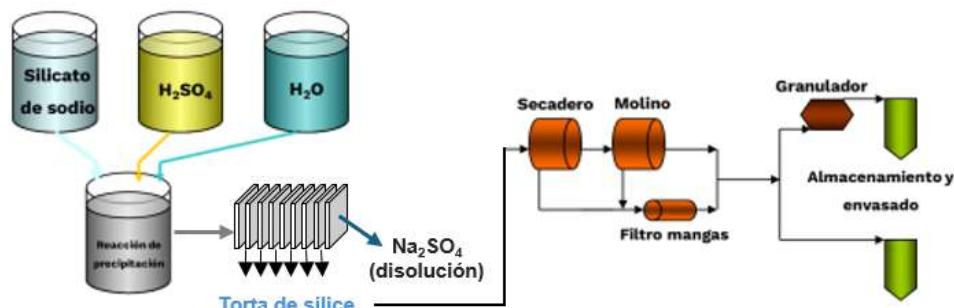
Después de la filtración, se lleva a cabo una etapa de **lavado** para eliminar la mayor parte de las sales que contiene el precipitado, que están formadas por el producto secundario de la reacción de precipitación, es decir, sulfato de sodio. El motivo es que la presencia de estas sales es perjudicial para la mayoría de las aplicaciones de la sílice y que afecta significativamente a la porosidad de la sílice y a otras de sus características.

Finalmente, las tortas provenientes del proceso de lavado, que contienen una alta cantidad de agua (75-85%, aproximadamente), han de ser sometidas a un proceso de **secado**. Esta etapa constituye la operación que demanda la mayor cantidad de energía en el proceso de producción de sílice precipitada. La etapa de secado se puede llevar a

cabo por medio de diferentes equipos y/o procesos dependiendo de las características requeridas para el producto final. En escala industrial, se utilizan principalmente secaderos de chorro de aire (tipo “jet” o “spin-flash”) o secaderos de atomización. En estos secaderos se produce también una rotura y clasificación del producto, gracias a la cual se obtiene un polvo con un tamaño de partícula controlado.

Por último, y solo si se considera necesario, se puede llevar a cabo una etapa de **granulación** en la que las partículas de sílice son sometidas a un proceso de compresión tras el cual se obtienen unos gránulos de sílice de mayor densidad. El objetivo de esta etapa es reducir el volumen de sílice transportado y disminuir el polvo que se genera en su manejo y proceso.

Además, puede haber una etapa de **molienda (con o sin clasificación)** cuyo objetivo es reducir el tamaño de los aglomerados de sílice seca, ajustándolos a las características específicas requeridas para su uso en aplicaciones como pinturas, papel, pasta de dientes, entre otras.

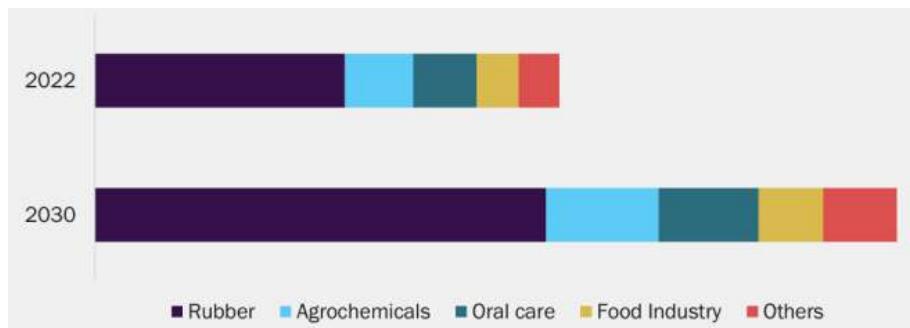


*Figura 1.- Diagrama de flujo del proceso de producción de la sílice precipitada.<sup>1</sup>*

### 1.1.3. MERCADOS DE USO

La sílice precipitada es de utilidad en varios sectores industriales<sup>2</sup>, tal y como se muestra en la Figura 2. En la **industria del dentífrico** la sílice precipitada funciona como agente abrasivo y espesante, mejorando la limpieza dental y las propiedades reológicas de la pasta. El mercado mundial de la sílice precipitada en pastas de dientes era de unas 300000 toneladas en el año 2021, y además se espera un crecimiento estable del 4,85% desde el 2021 hasta el año 2028, debido principalmente al aumento de la población en el mundo y a la creciente preocupación por la higiene y enfermedades bucales<sup>3</sup>. La industria del dentífrico es el **tercer mayor consumidor** de sílice precipitada, representando aproximadamente el 13% de su uso total. Además, como se ha comentado, se espera un **crecimiento sustancial** en la demanda de sílice precipitada

en este sector para el año 2030. En el ANEXO 1 se ofrece una descripción más detallada del mercado de la sílice precipitada.



*Figura 2.- Distribución del mercado de la sílice precipitada en el mundo en el año 2022 y previsión para el 2030.<sup>2</sup>*

## 1.2. PASTA DE DIENTES

### 1.2.1. COMPONENTES Y SU FUNCIÓN

Una **pasta de dientes o dentífrico** es un producto cosmético destinado a la limpieza dental y bucal, cuyo propósito principal es eliminar residuos alimenticios, placa bacteriana y manchas, brindando frescura y limpieza. Su composición<sup>4</sup> es variada, incluyendo agentes terapéuticos contra caries, humectantes, espumantes, conservantes, aglutinantes y edulcorantes. Los componentes principales relevantes para este trabajo son los siguientes (los demás se detallan en el ANEXO 2):

Los **abrasivos** son agentes pulidores sólidos que eliminan la biopelícula de los dientes sin dañar el esmalte. Incluyen sílice precipitada, carbonato de calcio, fosfatos dicálcicos, metafosfato de sodio, pirofosfato de calcio y bicarbonato de sodio. El principal requisito de estos es su compatibilidad con los demás componentes del dentífrico.

Los **aglutinantes o espesantes** mantienen la consistencia de la pasta y evitan la separación de los diferentes ingredientes. Los más utilizados son los alginatos, carregénatos, goma xantana, hidroxietilcelulosa, carboximetilcelulosas y sílices precipitadas.

Los **agentes terapéuticos**, como los iones fluoruro, el triclosán o el nitrato de potasio son aquellos que proporcionan beneficios específicos para la salud dental. El triclosán es un agente antibacteriano que ayuda a controlar la placa y la gingivitis mientras que el nitrato de potasio ayuda a reducir la sensibilidad dental. Por otra parte, los iones fluoruro se pueden encontrar en forma de fluoruro de sodio, fluoruro de estaño o bien

monofluorofosfato de sodio, y su función principal reside en prevenir la caries dental fortaleciendo el esmalte del diente.

### **1.2.2. LA SÍLICE PRECIPITADA EN LA PASTA DE DIENTES**

#### ***1.2.2.1. SÍLICE ABRASIVA***

El uso de la sílice precipitada como **agente abrasivo** en pastas dentales es esencial para eliminar la placa y manchas superficiales sin dañar el esmalte, además de prevenir la caries. Su estructura porosa y tamaño de partícula controlado permiten una limpieza efectiva y suave, manteniendo los dientes blancos y saludables. En el ANEXO 3 se ofrece una descripción minuciosa de la estructura del diente, importante entre otras cosas para saber más acerca sobre qué es y de qué está formado el esmalte dental.

La sílice precipitada es preferida por asegurar una **alta disponibilidad de flúor**, crucial para el efecto anticaries. Según diversos estudios<sup>5</sup>, se ha concluido que es necesaria una **concentración de flúor soluble de al menos 1000 ppm** para que una pasta dental proporcione un efecto anticaries. Es por ello que la **compatibilidad abrasivo-fluoruro** es crucial, ya que garantiza que el flúor se libere en la cavidad bucal y no reaccione dentro del dentífrico, asegurando su función preventiva. Debido a esto, uno de los abrasivos más utilizados en las pastas dentales es la sílice precipitada, ya que presenta una alta compatibilidad con fluoruros.

El flúor es imprescindible a la hora de proporcionar un efecto anticaries debido a que favorece la remineralización del esmalte del diente. La **remineralización**<sup>6</sup> es el proceso opuesto a la **desmineralización**, donde los minerales calcio y fosfato se eliminan del esmalte dental debido a la acción de los ácidos producidos por las bacterias presentes en la placa dental, disolviendo los cristales de hidroxiapatita presentes en el esmalte. Esta desmineralización puede conducir a la formación de caries dentales, debilitando la estructura del diente y formando cavidades. En la remineralización los minerales se redepositan en el esmalte dental. Aquí el flúor juega un papel fundamental ya que facilita la redeposición de estos minerales y además forma fluorapatita, una variante de la hidroxiapatita que es más resistente a los ácidos. De esta forma, la remineralización fortalece el esmalte dental, reparando las lesiones iniciales de caries y previniendo el desarrollo de nuevas caries.

#### ***1.2.2.2. SÍLICE ESPESANTE***

La sílice precipitada no solo se usa como agente abrasivo en las pastas de dientes, también puede actuar como **agente espesante**, contribuyendo de manera trascendental a

la **consistencia** y **estabilidad** de la pasta de dientes, asegurando una **textura** adecuada que facilita su correcta aplicación sobre el cepillo de dientes y su uso durante el cepillado. De esta forma se puede garantizar que la pasta mantiene su forma y no se separa en sus diferentes componentes sólidos y líquidos, además de ayudar a mantener otros ingredientes activos distribuidos uniformemente en la pasta, de tal forma que cada uso de la pasta de dientes sea efectivo por igual.

## 2. CONTEXTO ACTUAL Y OBJETIVOS

**Industrias Químicas del Ebro (IQE)** es una empresa industrial de Aragón, especializada en química inorgánica. Su trabajo se centra en la investigación, desarrollo, producción y comercialización de silicatos sólidos y líquidos y sus derivados y en productos de la química del aluminio, como la sílice precipitada, zeolitas, silicato de aluminio, metasilicato, aluminato de sodio e hidróxido de aluminio. IQE se ha establecido como un proveedor destacado a nivel nacional e internacional en diversos sectores, incluyendo cerámica, detergentes, construcción, tratamiento de aguas, pinturas, elastómeros, alimentación animal, y electrodos, entre otros.

Sin embargo, en IQE no se produce actualmente sílices precipitadas para el mercado de las pastas de dientes. Por tanto, este trabajo de investigación se enfoca sobre todo en la exploración y establecimiento de nuevos métodos analíticos específicos para este tipo de sílices, así como en el desarrollo de éstas. Dicho esto, se pueden resumir los **objetivos** del presente Trabajo de Fin de Máster en los siguientes puntos:

1. Breve estudio bibliográfico de sílices precipitadas.
2. Iniciar el desarrollo de sílices precipitadas para el mercado de las pastas de dientes, tanto abrasivas como espesantes.
3. Dilucidar y comprender mejor cómo y qué variables del proceso de producción afectan a las propiedades de las nuevas sílices obtenidas.
4. Puesta a punto de nuevos métodos analíticos específicos para dichas sílices precipitadas.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**

En el ANEXO 4 se muestra todo el equipamiento de planta piloto, los ensayos de caracterización llevados a cabo en el laboratorio, y los nuevos métodos de análisis desarrollados específicamente para las sílices de pastas de dientes.

### **4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

#### **4.1. BREVE ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO Y COMPARATIVA CON LAS SÍLICES ACTUALES EN IQE**

Como ya se ha comentado previamente, en IQE no se producen sílices precipitadas para pastas de dientes, sino para sectores como caucho y alimentación, principalmente. En el ANEXO 5 se muestran los valores típicos de las propiedades de las sílices precipitadas que se producen en IQE con mayor cuota de mercado.

Las sílices de IQE se agrupan en dos categorías: las de tamaño de partícula menor a 25 micras, producidas con secaderos jet-mill o spin-flash, y las secadas con atomizador, que tienen tamaños mayores a 100 micras. Todas tienen una capacidad de absorción de dioctiladipato (DOA) igual o superior a 200 ml/100g y densidades compactadas no mayores a 280 g/l.

En el ANEXO 5, se presentan dos tablas que resumen los valores promedio de las propiedades de algunas de las principales sílices abrasivas y espesantes que actualmente se encuentran disponibles en el mercado y que suponen el punto de partida para establecer las características que han de buscarse en las sílices objetivo de este trabajo.

Las **sílices abrasivas** para pastas dentales **deben tener un índice de abrasividad (RDA) entre 70 y 180, tamaño de partícula de 5 a 14 micras, absorción de DOA entre 55 y 165 ml/100g, densidad de 250 a 550 g/l, índice de refracción de 1,43 a 1,46 y compatibilidad con fluoruros mayor al 90%**. Las **sílices espesantes requieren tamaños de partícula similares, pero con absorción de DOA de 170 a 500 ml/100g y densidades de 80 a 140 g/l**. Las sílices abrasivas y espesantes para pastas dentales tienen características específicas que en IQE aún no se logran. Por ello, este proyecto es un punto de inicio para desarrollar sílices adecuadas para el mercado de las pastas de dientes, implementando nuevas metodologías y controles de calidad, como la compatibilidad con fluoruros y la evaluación de la abrasividad.

Para llevar a cabo este trabajo, se ha contado con dos **muestras de referencia**, correspondientes a una sílice precipitada abrasiva y a una sílice precipitada espesante,

denominadas **CMU144** y **CMU145**, respectivamente. Las propiedades de estas dos sílices de referencia se resumen en el ANEXO 5. También se incluyen, en este anexo, las curvas de distribución de tamaño de partícula de algunas de las sílices precipitadas producidas en IQE y de las sílices precipitadas de referencia CMU144 y CMU145.

#### **4.2. ESTUDIO DE LAS VARIABLES DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN**

Además del estudio de cómo las diferentes variables del proceso de producción afectan a las propiedades finales de la sílice obtenida, también se ha hecho un estudio del seguimiento de la reacción de precipitación, abarcando tanto sílices abrasivas como espesantes. Este estudio se encuentra detallado en el ANEXO 6.

El objetivo del estudio del seguimiento de reacción es determinar la **importancia de cada fase en la formación y crecimiento de partículas** durante la precipitación de sílice. Dado que las sílices a desarrollar no existen en IQE, se han realizado nuevas precipitaciones con importantes cambios en los parámetros de precipitación, siendo crucial el seguimiento de las reacciones para entender el proceso y el producto final. Los resultados muestran **áreas BET muy elevadas en el punto de floculación** para ambos tipos de sílice, lo que implica generación de partículas primarias muy pequeñas y en gran número. **Se requerirán tiempos de reacción prolongados para reducir esos valores.**

##### **4.2.1. SÍLICES ABRASIVAS**

El tipo de precipitación de sílices abrasivas consiste en **7 fases**, aunque alguna de ellas ha sido eliminada en determinadas reacciones. Estas son:

- 1) Lecho agua.
- 2) Adición silicato de sodio y ácido sulfúrico a pH constante ( $\text{pH}=\text{A}$ ).
- 3) Adición de silicato de sodio hasta pH alcalino ( $\text{A-B}$ , aprox.) y aumento de temperatura.
- 4) Maduración a temperatura constante.
- 5) Adición silicato de sodio y ácido sulfúrico a pH constante ( $\text{pH}=\text{B}$ , aprox.).
- 6) Maduración a temperatura constante.
- 7) Acidulación final.

Al tratarse de nuevas rutas de precipitación se han modificado diversos parámetros de precipitación. En este trabajo tan solo se muestran los más significativos.

- Efecto de la cantidad de silicato de sodio en la fase 5:

Se ha evaluado cómo afecta, a las diferentes propiedades de la sílice precipitada obtenida, la introducción de diferentes cantidades de silicato de sodio en la fase 5 de la reacción de precipitación. Para ello se han obtenido tres sílices precipitadas distintas en

la que la cantidad de silicato de sodio presente en la fase 5 ha variado de  $M_{F5}$ ,  $0,5 \cdot M_{F5}$  y 0, manteniendo el resto de los parámetros de la reacción, tipo de secado y molienda iguales entre sí. La Tabla 1 muestra las principales propiedades de éstas, así como de la sílice abrasiva de referencia CMU144.

MUESTRA	DENSIDAD APARENTE COMPACTADA (g/l)	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	SILICATO TOTAL EN FASE 5 (%)
CAS0804	363,4	147,4	15,1	$M_{F5}$
CAS0904	295,1	165,0	13,8	$0,5 \cdot M_{F5}$
CAS1004	287,3	177,6	14,2	0,0
CMU144	389,0	105,0	13,8	-

*Tabla 1.- Comparativa propiedades sílice en función de la cantidad de silicato de sodio en fase 5.*

**Al disminuir la cantidad de silicato de sodio en fase 5 se produce un aumento en la absorción de DOA y una disminución de la densidad.** Además, ninguna de las sílices preparadas presenta propiedades similares a la sílice de referencia, si bien la sílice CAS0804 tiene una densidad bastante elevada y capacidad de absorción baja, no tanto como la de referencia pero es aceptable.

En el ANEXO 7 se muestra la distribución de tamaños de poro mediante **porosimetría de mercurio** para cada una de estas sílices obtenidas. En ella se observa que **al disminuir la cantidad de silicato de sodio hay un desplazamiento hacia tamaños de poro más altos** desde 57,3 nm (CAS08) hasta 108,3 nm (CAS10). La distribución de la CAS08, aunque con ruido en la medida, es muy similar a la referencia, lo que indica que es un buen punto de partida para otras reacciones, a falta de realizar el estudio de abrasión. Eliminar la fase 5, para minimizar la complejidad de la reacción y acortar tiempos que es interesante a nivel productivo no parece adecuado, salvo que se modifique alguna otra variable de proceso como la temperatura o los caudales de los reactivos o el pH de precipitación.

- Efecto de la cantidad de silicato de sodio en fase 2:

Explicación desarrollada con detalle en el ANEXO 8. Se concluye que **al aumentar la cantidad de silicato en fase 2 se logra una disminución en la absorción de DOA y un aumento de la densidad** con valores muy similares a la sílice de referencia. **También se observa un desplazamiento hacia tamaños de poro más pequeños** a medida que se aumenta la cantidad de silicato.

- Efecto del pH en fase 2:

Explicación desarrollada con detalle en el ANEXO 9. Se concluye que **un aumento de pH en la fase 2** de la reacción de precipitación **conlleva una menor área BET en el punto de floculación**, lo cual implica que se generan partículas primarias más grandes. También se observa que **a mayor pH en la fase 2** de la reacción de precipitación, **menor densidad, mayor absorción de DOA, y desplazamiento hacia tamaños de poro más grandes**.

- Efecto de la temperatura en fase 2:

Explicación desarrollada con detalle en el ANEXO 10. Los resultados obtenidos muestran que **un aumento de temperatura en la fase 2** de la reacción de precipitación **conlleva una menor área BET en el punto de floculación**, lo cual implica la generación de partículas primarias más grandes y en menor número. Además, **a mayor temperatura en la fase 2** de la reacción de precipitación, **mayor es la densidad y la capacidad de absorción de DOA** de la sílice precipitada obtenida. **También se produce un desplazamiento hacia tamaños de poro más grandes** a medida que la temperatura aumenta.

Con todos los ensayos realizados se confirma que la temperatura es una propiedad muy importante a tener en cuenta y que, en el caso de buscar sílices más abrasivas (las adecuadas para fumadores) o más suaves (por ejemplo, para niños), cambiando esta propiedad se pueden lograr sílices con muy distinta porosidad y, posiblemente, diferente abrasividad.

- Influencia del tipo de secado:

Explicación desarrollada con detalle en el ANEXO 11. Los resultados obtenidos muestran que **el tipo de secado no parece influir significativamente en las propiedades finales de la sílice** obtenida.

*Queda para el futuro el investigar más acerca de las diferentes variables del proceso de producción que pueden afectar a las propiedades finales de la sílice obtenida.*

#### **4.3. ESTUDIO DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN**

Como se ha explicado en la parte experimental, **se ha puesto a punto el método de medida de índice de refracción para sílices precipitadas**, que hasta ahora no se había analizado nunca en Industrias Químicas del Ebro para ninguna de sus sílices y que

permitirá de ahora en adelante establecer si una sílice es adecuada, en lo relativo a esta propiedad, para su uso en higiene bucal.

En el ANEXO 12 se presenta una tabla con todos los resultados de los índices de refracción medidos, junto con sus correspondientes transmitancias, de diferentes sílices precipitadas, tanto comerciales como otras producidas en planta piloto. En este anexo también se muestran algunas de las curvas que permiten la obtención de los datos de la tabla.

Se concluye que **todas las sílices precipitadas estudiadas poseen unos índices de refracción que se encuentran entre 1,4393 y 1,4555**, valores entre los que se encuentran las sílices de otros fabricantes de sílices para pastas de dientes, tal y como se ha comentado en el apartado 4.1. Por ello, **las sílices estudiadas cumplen en todos los casos las especificaciones en lo relativo al valor del índice de refracción**.

La muestra de referencia de sílice precipitada abrasiva CMU144 presenta un índice de refracción de 1,4390 y una transmitancia en torno al 60% y las sílices cuyas propiedades se asemejan más a una sílice abrasiva como son las CAS10, CAS11, CAS12, CAS23 o CAS24 (baja absorción de aceite y elevada densidad) tienen valores cercanos a los de la CMU144 puesto que oscilan entre 1,4430 y 1,4525.

Respecto a la comparativa con la sílice espesante CMU145 ( $IR_{CMU145} = 1,4427$ ), entre las sílices estudiadas en lo relativo al índice de refracción que podrían llegar a considerarse espesantes de acuerdo a sus otras características (elevada capacidad de absorción, principalmente) como son la sílice IBERSIL®A400, CAS06 o CAS28, los valores de índice de refracción se encuentran en el orden adecuado (1,4484-1,4494) para su uso en dentífricos.

Algunas **conclusiones adicionales** que se pueden extraer de los resultados obtenidos son las siguientes, aunque se encuentran detalladamente explicadas en el ANEXO 12.

- **El índice de refracción viene dado por la naturaleza intrínseca de la propia sílice**, la cual viene determinada por cómo se haya llevado a cabo la reacción de precipitación y la estructura porosa que se genera.
- **El tamaño de partícula y el tipo de secado no influyen en el índice de refracción de la sílice precipitada.**

- Las tres muestras comerciales de IQE estudiadas presentan buenos valores de índices de refracción, además de transmitancias elevadas. *Queda abierta la línea de estudio de los factores que influyen en la transmitancia, entre los que habría que considerar el escalado industrial, y el envejecimiento de la sílice durante el almacenamiento y en la pasta dental.*

#### 4.4. ESTUDIO DE LA REOLOGÍA

Para simplificar el estudio, tan solo se va a mostrar la curva de viscosidad en la primera bajada (aumento de la velocidad de corte de 40 a  $1000\text{ s}^{-1}$ ). Sólo se representará la curva de viscosidad completa (bajada y subida) en aquellos casos en los que sea conveniente destacar diferencias en las áreas de histéresis observadas.

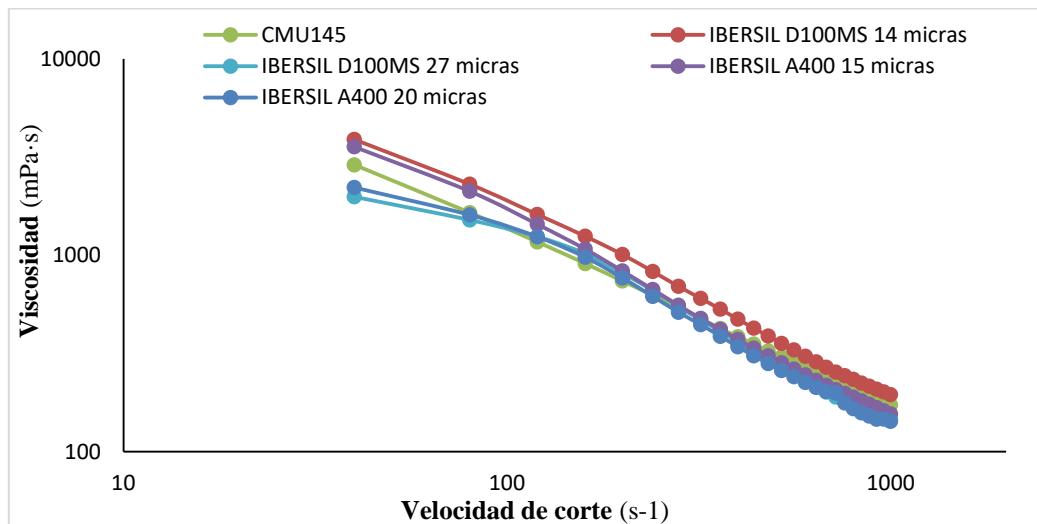
La medida de la reología es interesante particularmente para las sílices catalogadas como espesantes puesto que el aumento de la viscosidad de la pasta, y que ésta se mantenga firme sobre el cepillo de dientes y fluya fácilmente desde el tubo de dentífrico, es la propiedad que debe proporcionar este tipo de sílices. Otras propiedades importantes que también dependen de la reología son por ejemplo la capacidad de la pasta de ser cortada (sin gotear) después de ser colocada en el cepillo, el mínimo esfuerzo que esta necesita para empezar a fluir o la fácil dispersión de la misma en la boca durante el cepillado.

##### 4.4.1. SÍLICES ESPESANTES

- Influencia del tipo de secado y del tamaño de partícula:

En primer lugar, se estudia la **influencia del secado** en la viscosidad para un mismo conjunto de sílices procedentes de una misma reacción de precipitación. Para ello, se estudia la viscosidad de las siguientes sílices precipitadas comerciales: IBERSIL® A400 (a 15 y 20  $\mu\text{m}$  de tamaño) e IBERSIL® D100MS (a 14 y 27  $\mu\text{m}$  de tamaño). La sílice IBERSIL® A400 ha sido secada mediante spin-flash mientras que la IBERSIL® D100MS ha sido secada por atomización, si bien proceden de la misma reacción de precipitación a nivel industrial. Como se puede observar en la Gráfica 1, no hay una influencia significativa del proceso de secado en la viscosidad de la sílice, ya que comparando las sílices del mismo tamaño (A400 a 15  $\mu\text{m}$  con D100MS a 14  $\mu\text{m}$ , y A400 a 20  $\mu\text{m}$  con D100MS a 27  $\mu\text{m}$ ) se observa claramente que, **para diferentes procesos de secado, no hay una diferencia determinante en la viscosidad de dichas sílices**, tanto a bajas como a altas velocidades de corte.

Un parámetro que sí influye es el **tamaño de partícula**. Si se observa en la Gráfica 1 cada una de estas sílices comerciales por separado, se ve que, **para un menor tamaño de partícula de la misma sílice, se genera una mayor viscosidad**. Es decir, la sílice IBERSIL® A400 a 15  $\mu\text{m}$  genera una mayor viscosidad que la de 20  $\mu\text{m}$ , y la sílice IBERSIL® D100MS a 14  $\mu\text{m}$  tiene una mayor viscosidad que la de 27  $\mu\text{m}$ . Esto se cumple sobre todo para velocidades de corte bajas, ya que a altas velocidades de corte parece que el comportamiento reológico es muy parecido en todas las sílices.



**Gráfica 1.- Estudio de la viscosidad en las sílices precipitadas comerciales IBERSIL® A400 e IBERSIL® D100MS.**

- Influencia de la naturaleza de la sílice precipitada:

Algunos **parámetros que influyen directamente en la viscosidad de una sílice** son los siguientes<sup>7</sup>: Absorción de DOA mayor de 250 ml/100g, un volumen de poros con diámetro inferiores a una micra,  $V < 1 \mu\text{m}$ , entre 1,95 y 3,50  $\text{cm}^3/\text{g}$ , y una concentración de silanoles de entre 1 y 3,2 mmol/g. Estos parámetros, derivados del proceso de precipitación, permiten predecir la viscosidad de la sílice. A continuación, se analiza la viscosidad de diversas sílices precipitadas, tanto comerciales como de planta piloto. El estudio completo y detallado se encuentra en el ANEXO 13.

Con los resultados obtenidos se confirma que para las sílices comerciales **la sílice IBERSIL® D100** es la que presenta mayor similitud en cuanto a propiedades respecto a la CMU145, por lo que **parece la más adecuada para usarla como espesante**. Sin embargo, también es importante destacar que la sílice IBERSIL® D100 presenta una mayor área de histéresis, lo que puede perjudicar a la hora de conservar su estructura y forma. Para confirmar su idoneidad como sílice espesante, *sería necesario realizar un*

*estudio adicional de envejecimiento a 50 días y 20 °C, con el objetivo de comprobar que la sílice mantiene un comportamiento reológico similar a medida que el tiempo transcurre. Esto abre una nueva vía para futuras investigaciones.* También se observa que **valores bajos en parámetros como absorción de DOA y V < 1 µm** se traduce generalmente en viscosidades menores.

Para las sílices precipitadas obtenidas en planta piloto **una mayor masa de silicato total** en la reacción de precipitación **produce una sílice con mayor absorción de DOA y mayor volumen de poros con diámetro inferior a una micra**, lo cual hace que la sílice presente una **mayor viscosidad**. Sin embargo, **el caudal de adición de silicato es un parámetro mucho menos influyente en la viscosidad** de una sílice precipitada. *Aquí se abre una posible vía de investigación futura acerca de cómo las diferentes y diversas variables del proceso de precipitación pueden afectar al comportamiento reológico de la sílice precipitada.* La sílice **CAS0603** es la que presenta un comportamiento reológico muy similar a la **CMU145** en todo el rango de **velocidades de corte**, aunque habría que llevar a cabo un ensayo de envejecimiento para confirmar su idoneidad como sílice espesante, como bien se ha mencionado anteriormente.

#### 4.4.2. SÍLICES ABRASIVAS

El estudio completo de la reología de las sílices precipitadas abrasivas se encuentra en el ANEXO 14.

#### 4.5. ESTUDIO DE LA COMPATIBILIDAD CON FLUORUROS

Como ya se ha comentado anteriormente en la introducción, la compatibilidad fluoruro-sílice es de extremada importancia. Todo esto viene explicado con mucho más detalle en el ANEXO 15. De aquí se concluye que **lo ideal es que el valor de compatibilidad con fluoruros sea lo más cercano posible al 100%**, con el fin de asegurar y maximizar la protección dental que las pastas de dientes fluoradas ofrecen, consiguiendo así la satisfacción del consumidor.

En el ANEXO 15 se muestran los valores de compatibilidad con fluoruros hallados para una serie de **sílices precipitadas abrasivas** producidas en planta piloto. Casi todas las sílices presentan **valores por encima de 90%** (algunos ligeramente superiores a 100% debido a una mínima cantidad de fluoruro ya presente previamente en la propia sílice desde su síntesis) sin que exista influencia de parámetros como el tamaño o el secado. Tan solo sílices que no son abrasivas ni espesantes puras, como las **CAS07**, pueden

presentar valores por debajo de 90%. En resumen, **las sílices con características abrasivas (baja capacidad de absorción, bajo volumen de poro, elevada densidad) sintetizadas en este trabajo son compatibles con los iones F<sup>-</sup> y, por tanto, utilizables en la elaboración de pastas de dientes.**

Los datos del ANEXO 15 se obtuvieron poniendo en contacto 7 g de sílice con 30 g de disolución de fluoruros. Sin embargo, algunas sílices espesantes solidificaron tras 24 horas a 37,8 °C, impidiendo la extracción de sobrenadante, lo que indica una alta absorción de fluoruros y resultados inferiores en compatibilidad. Para estas sílices, se redujo la cantidad a 3,5 g para lograr obtener valores de compatibilidad. Aunque las suspensiones de sílices espesantes se prepararon a una concentración menor que las abrasivas, esto es adecuado, ya que en las fórmulas de pasta de dientes la concentración sería similar o menor. De hecho, el porcentaje de sílice utilizado en la mezcla en el caso de las sílices abrasivas es muy cercano a su concentración en la composición de fórmulas de pastas actuales (con un 20% de abrasiva y 7% espesante o con 15% de abrasiva y 5% de espesante<sup>8</sup>) mientras que en el caso de las espesantes la concentración de sílice en la suspensión es considerablemente mayor que la utilizada en la composición de pastas de dientes.

En el ANEXO 15 se muestra el estudio completo de la compatibilidad con fluoruros para las diferentes **sílices precipitadas espesantes producidas en planta piloto. La mayoría de ellas muestran valores de compatibilidad mayores al 90 %**, lo que es positivo y el objetivo buscado. Sin embargo, se presentan casos en los que la compatibilidad con fluoruros es notablemente inferior al 90 %. La bibliografía indica que esto no tiene por qué ser negativo porque las sílices espesantes que captan iones F<sup>-</sup> también actúan adhiriéndose a la dentina y ocluyendo los túbulos de ésta, disminuyendo la sensibilidad dental y llevando de forma efectiva el flúor a la dentina en la cual se desorberá bajo las condiciones de pH de la boca<sup>9</sup>. No obstante, ante los resultados mostrados, parece que **una sílice espesante, generalmente, presenta un valor de compatibilidad con fluoruros inferior al de una sílice abrasiva** para una misma concentración por su capacidad de atrapar las sales de fluoruros.

Con los resultados obtenidos, se podría justificar que **la compatibilidad de una sílice precipitada con fluoruros depende en gran medida de su naturaleza intrínseca**, incluyendo la absorción de DOA, la concentración de silanoles y el volumen de poros menores a una micra (parámetros dados por cómo se ha llevado a cabo la reacción de

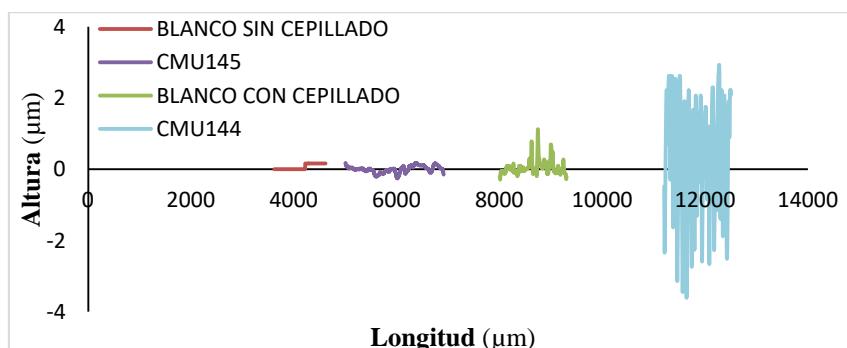
precipitación de dicha sílice). Las sílices espesantes, que suelen mostrar menor compatibilidad, tienen valores más altos en estos parámetros que las abrasivas. Además, el tamaño de partícula y el tipo de secado también pueden influir significativamente en la compatibilidad con fluoruros. Todo esto se encuentra más cuidadosamente explicado en el ANEXO 15.

#### 4.6. ESTUDIO DE LA ABRASIÓN

Los ensayos de abrasión en sílices precipitadas son fundamentales para evaluar la eficacia y seguridad de las pastas dentales, asegurando que eliminan la placa sin dañar el esmalte dental. Estos ensayos son especialmente importantes en sílices abrasivas, cuya principal propiedad es la abrasión que son capaces de generar. Se emplea un simulador de cepillado siguiendo la norma ISO 11609:2017 para medir la abrasión en placas de PMMA usando un slurry abrasivo con la sílice en cuestión.

La abrasividad se evalúa midiendo la **media aritmética de rugosidad ( $R_a$ )** y la **altura máxima ( $R_z$ )**. Mayores valores de  $R_a$  y  $R_z$  indican mayor abrasión. La explicación detallada de estos parámetros de rugosidad se encuentra en el ANEXO 16.

La medida de los blancos y de las sílices de referencia, tanto la abrasiva como la espesante, se encuentran explicadas en el ANEXO 16. Los resultados muestran que la **sílice abrasiva de referencia proporciona valores de  $R_a$  y  $R_z$  significativamente mayores que la sílice espesante de referencia**, lo que permite diferenciarlas claramente. De la medida de los blancos también se concluye que el **propio proceso de cepillado genera cierta abrasión**. A continuación, se presenta gráficamente los perfiles de rugosidad de las placas de PMMA correspondientes a los blancos y a las sílices precipitadas de referencia, a partir de los cuales se obtienen los valores de medias aritméticas de rugosidad ( $R_a$ ) y de alturas máximas ( $R_z$ ).



**Gráfica 2.- Perfiles de rugosidad para las muestras CMU144, CMU145, blanco con cepillado y blanco sin cepillado.**

Visualmente se aprecia que la CMU144 es la que más abrasión genera, erosionando en mayor medida la placa de PMMA. En esta gráfica también se observa que se ha generado mayor abrasión en el blanco con cepillado que sin cepillado.

En el ANEXO 16 se presentan dos ejemplos de perfiles de rugosidad, uno para una sílice abrasiva, CAS1103, y otro para una espesante, CAS0603. En ellos se puede observar claramente la diferencia entre una sílice abrasiva y espesante. Para la abrasiva se aprecia una erosión muy elevada, lo que resultará en altos valores tanto de  $R_a$  como de  $R_z$ . Por el contrario, para el caso de la sílice espesante el perfil de rugosidad es muy plano, no existe una erosión apreciable, lo que se traducirá en unos valores muy bajos de  $R_a$  y  $R_z$ . Finalmente, se muestran en las siguientes imágenes dos ejemplos de placas de PMMA después de ser sometidas al ensayo de abrasión mediante cepillado en presencia de un slurry que contiene la sílice precipitada correspondiente.



*Figura 3.- Fotografías de las placas de PMMA tras ser sometidas al proceso de cepillado: a) CAS1103 b) CAS0608*

La fotografía a) muestra una placa de PMMA que ha sido sometida a cepillado en presencia de una sílice abrasiva, CAS1103, mientras que la fotografía b) se trata de una placa de PMMA sometida a cepillado en presencia de una sílice espesante, CAS0608. En la imagen se aprecia bastante bien que para el caso de la fotografía a) quedan marcadas las rayas horizontales resultantes del proceso de cepillado, mientras que en la fotografía b) estas rayas no son visibles. Por tanto, resulta obvio comprobar que lo que se aprecia visualmente en la placa después del ensayo de abrasión coincide o tenga sentido con los resultados de los parámetros de rugosidad  $R_a$  y  $R_z$ .

#### 4.6.1. SÍLICES ABRASIVAS

- Variabilidad de la medida:

Se toma una muestra que por sus valores de absorción de DOA, volumen de poro inferior a una micra y densidad parece ser abrasiva (CAS2303) y se realiza la medida tres veces para determinar la variabilidad de la medida. A continuación, se muestra una tabla con los resultados obtenidos:

MUESTRA	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>z</sub> (nm)
CAS2303 (1)	860,0	6444,0
CAS2303 (2)	1347,0	8472,0
CAS2303 (3)	862,0	6100,0

**Tabla 2.- Variabilidad de los resultados de rugosidad obtenidos al usar la sílice CAS2303 como agente abrasivo.**

Como se puede ver en la tabla anterior, una de las medidas difiere un poco más respecto a las otras dos, pero en todos los casos el valor de R<sub>a</sub> es superior a los 850 nm y el de R<sub>z</sub> a los 6000 nm. Esto implica que, si bien dentro de una cierta variabilidad, **la sílice que realmente es abrasiva muestra unos valores de rugosidad significativamente más altos que una espesante y que el blanco con cepillado**. *Queda pendiente para el futuro el seguir trabajando en la mejora del simulador de cepillado para así obtener resultados más precisos y reproducibles, además de un estudio ampliado acerca de la variabilidad de la medida.*

- Influencia del tipo de secado:

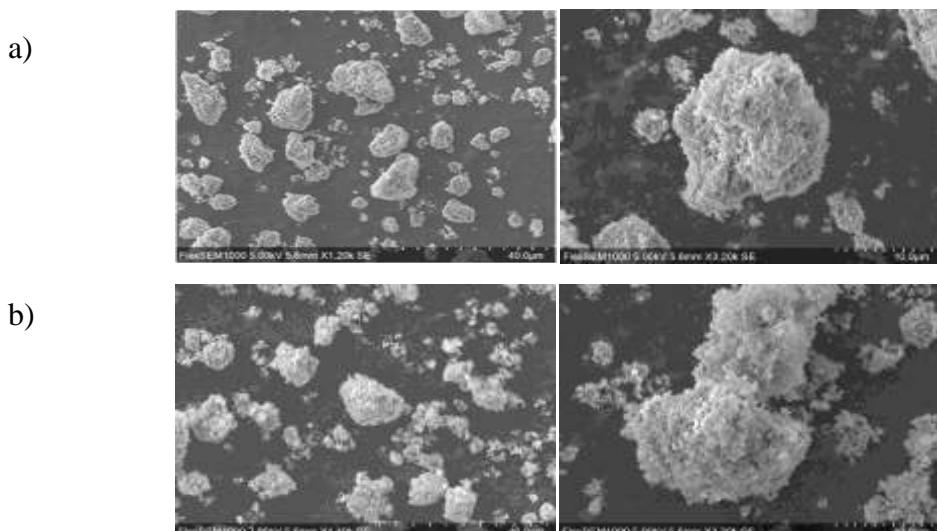
En primer lugar, se estudia la **influencia del secado** en la abrasión para un mismo conjunto de sílices procedentes de una misma reacción de precipitación. Para ello, se estudia la abrasión de las siguientes sílices precipitadas producidas en planta piloto. Las sílices CAS1106 y CAS1103 proceden de la misma reacción de precipitación y están molidas al mismo tamaño de partícula, de tal forma que la única diferencia entre ellas es el tipo de secado al que han sido sometidas. La CAS1103 ha sido secada por spin-flash, mientras que la CAS1106 ha sido secada por atomización. Como se puede observar en la Tabla 3, **el secado por spin-flash parece generar sílices con mayor capacidad de abrasión que las secadas por atomización**, ya que se obtienen valores mucho mayores de R<sub>a</sub> y R<sub>z</sub> para el caso de las secadas por spin-flash. Además, también se ve que la capacidad de abrasión de la sílice CAS1103 es muy similar a la muestra de sílice abrasiva de referencia CMU144.

MUESTRA	SECADO	TAMAÑO DE PARTÍCULA (μm)	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>z</sub> (nm)
BLANCO CON CEPILLADO	-	-	102,0	1388,0
CMU144	-	23,6	880,0	5524,0
CAS1103	SPIN-FLASH	7,1	962,0	5862,0

CAS1106	ATOMIZACIÓN	7,7	100,0	1370,0
---------	-------------	-----	-------	--------

**Tabla 3.- Abrasión de diferentes sílices en función del tipo de secado.**

En la Figura 4 se puede visualizar el aspecto de las partículas de la sílice CAS11 en función de los dos tipos de secado diferentes. En cuanto a su aspecto superficial, su textura es similar en todos los casos, con aglomerados de sílice heterogéneos, muy diversos en forma y con irregularidades. **No se aprecian diferencias visuales en las partículas de sílice entre un tipo de secado y el otro.**



**Figura 4.- Fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) para las muestras a) CAS1103 y b) CAS1106.**

De forma análoga, en el ANEXO 16 se estudia la influencia del tipo de secado para las sílices CAS1003 y CAS1005. Los resultados muestran que **el secado por spin-flash genera, al igual que en el caso anterior, sílices con mayor capacidad de abrasión que las atomizadas.**

- Influencia del tamaño de partícula:

Otro aspecto que es necesario estudiar es la **influencia del tamaño de partícula** en la capacidad de abrasión de una sílice. Para ello, se estudia la abrasión de las siguientes sílices precipitadas producidas en planta piloto. Las sílices CAS1101, CAS1103 y CAS1104 proceden de la misma reacción de precipitación y han sido secadas por spin-flash, de tal forma que la única diferencia entre ellas es el tamaño de partícula. Al observar la Tabla 4 se ve que las sílices CAS1101 y CAS1103 presentan niveles de abrasión muy similares a la CMU144, tanto en valores de  $R_a$  como de  $R_z$ . También se observa que **la sílice molida a menor tamaño de partícula presenta mayor abrasión** que la de 14  $\mu\text{m}$ , que también es abrasiva pero en menor medida. Esto puede deberse a

que, cuando el tamaño es muy pequeño, las partículas pueden aglomerarse en el proceso abrasivo y generar una erosión mayor que la sílice original. No obstante, la precipitación para obtener la sílice CAS11 es interesante como prototipo posible para su escalado industrial.

MUESTRA	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ (nm)	$R_z$ (nm)
BLANCO CON CEPILLADO	-	102,0	1388,0
CMU144	23,6	880,0	5524,0
CAS1101	64,0	885,0	6124,0
CAS1103	7,1	962,0	5862,0
CAS1104	13,3	576,0	3882,0

*Tabla 4.- Abrasión de diferentes sílices en función del tamaño de partícula.*

De manera análoga, en el ANEXO 16 se estudia también la influencia del tamaño de partícula por una parte para las sílices CAS1201, CAS1203 y CAS1204, y por otra para las sílices CAS2301 y CAS2303. Los resultados para ambos grupos de sílices muestran, como se ha comentado previamente, que **la sílice molida al menor tamaño de partícula es la que presenta mayor abrasión, tanto en valores de  $R_a$  como de  $R_z$ .**

- Influencia de las variables de reacción en la capacidad de abrasión:

El estudio completo viene perfectamente detallado en el ANEXO 16. Con los resultados obtenidos, se puede afirmar que ciertas variables de reacción, así como la cantidad de silicato, temperatura o pH, influyen en las propiedades de la sílice obtenida, incluyendo la abrasión. **Menos cantidad de silicato, mayor temperatura y/o mayor pH aumentan los valores de  $R_a$  y  $R_z$  obtenidos, incrementando la abrasión.**

Hasta el momento, parece claro que aquellas **sílices que generan en las placas de PMMA un  $R_a$  de más de 400 nm y un  $R_z$  superior a 3000 nm se pueden considerar como posibles prototipos para su uso como sílices abrasivas**, al menos en lo que a términos puros de capacidad de abrasión se refiere (CAS1103, por ejemplo).

*Queda pendiente para el futuro seguir trabajando en otras técnicas para evaluar la abrasión generada en las placas de PMMA, como por ejemplo la técnica de análisis con microscopía confocal 3D, comentada en el ANEXO 16, y hacer medidas de RDA a los prototipos de sílices abrasivas.* El método de abrasión radiactiva de la dentina (RDA) se encuentra explicado en el ANEXO 4.

#### **4.6.2. SÍLICES ESPESANTES**

El estudio completo de abrasión de las sílices precipitadas espesantes se encuentra en el ANEXO 16.

### **5. CONCLUSIONES**

- El tiempo de reacción es una variable crucial en la obtención de sílice precipitada, ya que influye en el área superficial específica BET y la distribución del tamaño de poro. Tanto en sílices abrasivas como espesantes, se obtienen áreas BET elevadas en el punto de floculación, por lo que se requieren tiempos de reacción muy elevados para reducir estos valores.
- En las sílices precipitadas abrasivas, la reducción de silicato en las fases 2 y 5 de la precipitación, así como el aumento del pH o la temperatura en la fase 2, influyen en la absorción de DOA, la densidad y el tamaño de poro de la sílice, mientras que el secado no parece afectar a las propiedades finales de la sílice obtenida.
- Se han puesto a punto diferentes métodos analíticos específicos para las sílices precipitadas destinadas al mercado de las pastas de dientes, así como la determinación del índice de refracción, los ensayos de compatibilidad con fluoruros, los ensayos de viscosidad y los ensayos de abrasión.
- Las sílices precipitadas estudiadas cumplen, en todos los casos, las especificaciones en lo relativo al valor del índice de refracción, todos se hallan en el rango de 1,43-1,46.
- El índice de refracción de una sílice precipitada viene determinado por la naturaleza intrínseca de la propia sílice, la cual está directamente influenciada por cómo se ha llevado a cabo la reacción de precipitación de dicha sílice. El tamaño de partícula y el tipo de secado no afectan significativamente al índice de refracción de una sílice precipitada.
- La viscosidad de una sílice precipitada espesante depende en gran medida de su tamaño de partícula (mayor cuanto menor es su tamaño) y de parámetros asociados a su naturaleza intrínseca, así como la absorción de DOA, la concentración de silanoles, y el volumen de poros con diámetro inferior a una micra. Estos últimos vienen dados por cómo se ha llevado a cabo la reacción de precipitación de dicha sílice. Por el contrario, el tipo de secado no parece influir significativamente en la viscosidad de la sílice precipitada espesante.

- La gran mayoría de las sílices precipitadas estudiadas, tanto abrasivas como espesantes, presentan valores de compatibilidad con fluoruros mayores al 90 %.
- Generalmente, una sílice precipitada espesante presenta un valor de compatibilidad con fluoruros inferior al de una sílice precipitada abrasiva.
- El valor de compatibilidad con fluoruros depende de la naturaleza intrínseca de la propia sílice, la cual viene expresada en parámetros tales como la absorción de DOA, la concentración de silanoles y el volumen de poros con diámetro de poro inferior a una micra (parámetros que vienen dados por cómo se ha llevado a cabo la reacción de precipitación de la sílice). Aunque también hay algunos casos en los que el tipo de secado y el tamaño de partícula parecen tener importancia.
- El método y simulador de cepillado desarrollado para llevar a cabo los ensayos de abrasión ayuda a diferenciar claramente una sílice abrasiva de una espesante. Sin embargo, aún es necesario seguir trabajando en el método y mejorar en la medida de lo posible el simulador experimental con el fin de conseguir unos resultados lo más reproducibles posibles.
- Una sílice precipitada abrasiva genera unos valores en los parámetros de rugosidad ( $R_a$  y  $R_z$ ) muy superiores a los que genera una sílice espesante.
- Además del tipo de secado y del tamaño de partícula, ciertas variables de reacción, así como la cantidad de silicato, temperatura o pH, influyen en la capacidad de abrasión de la sílice.
- A la vista de los resultados obtenidos, acordes con las sílices de referencia y el estudio bibliográfico, hay varios prototipos para su escalado industrial en ambos tipos de sílices, tanto en abrasivas (CAS1103, por ejemplo) como en espesantes (CAS0603, por ejemplo).

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Julve Sebastián, Daniel. *Estudio de silices precipitadas para la mejora de mezclas de cauchos*, Universidad de Zaragoza, **2009**.
- [2] *Precipitated Silica Market Size & Growth Analysis Report, 2030*. Market Research Reports & Consulting | Grand View Research, Inc.,

s. f. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/precipitated-silica-market> (accedido el 03/07/2024).

[3] *Crecimiento constante en el tamaño del mercado de sílice para pasta de dientes - ALPA Powder Technology.* Home - ALPA Powder Equipment, s. f. <http://www.alpapowder.com/es/118711> (accedido el 02/07/2024).

[4] Contreras Rosales, J.; De la Cruz Cardoso, D.; Castillo Chaires, I.; Arteaga Mejía, M. Dentífricos Fluorurados: Composición. *vertientes* **2015**, 17.

[5] Carrera, C. A.; Giacaman, R. A.; Muñoz-Sandoval, C.; Cury, J. A. Total and soluble fluoride content in commercial dentifrices in Chile. *Acta Odontol. Scand.* **2011**, 70 (6), 583–588. DOI: 10.3109/00016357.2011.640287

[6] Machado Costa, Emanuela Beanina. *Role and Influence of the Toothpaste Components in the Oral Biochemistry*, Universidade do Porto, **2011**.

[7] Valente, J.; Feral, M. C.; Fayolle, C. Silica for Oral Care Compositions. WO2021069256A1, 2021.

[8] *Whitening Toothpaste*. -Glenn Corp-, s. f. <https://glenncorp.com/formulations/whitening-toothpaste/> (accedido el 21/07/2024).

[9] Fonters, J.; Loetscher, J.; Brunella, A. Oral Care Compositions. WO2019120467A1, 2019.

[10] Picó Monllor, J. A. *Cosmetotecnia de los dentífricos. Relevancia del comportamiento reológico*. Tesis doctoral, Universidad de Valencia, Valencia, **2016**.

[11] Kostinko, J. A.; Fultz, W. C.; McGill, P. D. Abrasive, lower structure, precipitated silica composition for clear toothpaste. US2003/027634, **2004**.

[12] Mueller, K.-H.; Neumueller, M.; Tuerk, G. Transparent dental care composition. US721487A, **1987**.

[13] Wason, S. K. High fluoride compatibility dentifrice abrasives and compositions. US4340583A, **1982**.

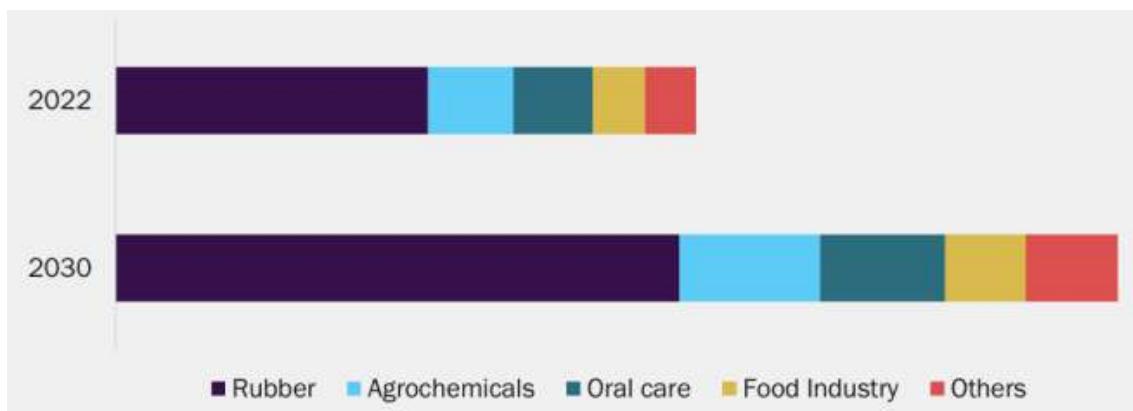
[14] Enax, J.; Meyer, F.; Schulze zur Wiesche, E.; Fuhrmann, I. C.; Fabritius, H.-O. Toothpaste Abrasion and Abrasive Particle Content: Correlating High-Resolution Profilometric Analysis with Relative Dentin Abrasivity (RDA). *Dent. J.* **2023**, 11 (3), 79. DOI: 10.3390/dj11030079

- [15] Technical Committee ISO/TC 106. *Dentistry-Dentrifrices-Requirements, test methods and marking*; ISO 11609:2017(E); Geneva, **2017**.
- [16] *Productos - Grupo IQE*. Grupo IQE, s. f. <https://www.iqe.es/productos/> (accedido el 21/08/2024).
- [17] *Madhu Silica : Home*. Madhu Silica : Home, s. f. <https://madhusilica.com/tyres-bias-ridals.aspx> (accedido el 21/08/2024).
- [18] *ORAL CARE: CREATING CAREFREE SMILES WITH ZEODENT® - Evonik Industries*. Your silica expert - Evonik is one of the world's leading silica producers. - Evonik Industries, s. f. <https://www.silica-specialist.com/en/our-markets/oral-care> (accedido el 21/08/2024).
- [19] Quechen Silicon Chemical, s. f. <https://www.quechen.com/en/pro/82.html> (accedido el 21/08/2024).
- [20] *Products Search / Search / Solvay*. Solvay | A Pioneering Chemical Company, s. f. [https://www.solvay.com/en/search?f\[0\]=fsection:Products](https://www.solvay.com/en/search?f[0]=fsection:Products) (accedido el 31 / 08 / 2024).
- [21] *Products*. Home, s. f. <https://grace.com/products/> (accedido el 21/08/2024).
- [22] *Precipitated Silica – GMGB*. GMGB, s. f. <https://gmgb silica.com/precipitated-silica/> (accedido el 21/08/2024).
- [23] Karpe, R.; Nadkami, S.; Ramakrishnan, R.; Kostinko, J. Precipitated silicas suitable for transparent dentrifrices. EP2251303A1, 2010.
- [24] Hagar, W. J.; Gallis, K. W. Continuous Silica Production Process and Silica Product Prepared from same. EP2538915B1, 2018.
- [25] Ceresa, A.; Neumann, M.; Mance, M.; Kock-Bernard, N.; Brunella, A.; Holerka, M.; Schollbach, T. Silica for thickening as fluoride support for tailored delivery and slow release. CN114760975A, 2022.
- [26] *Medición de rugosidad superficial: Parámetros / Evident*. Olympus Inspection Solutions—NDT, Microscopes, XRF, RVI, s. f. <https://www.olympus-ims.com/es/metrology/surface-roughness-measurement-portal/parameters/> (accedido el 25/07/2024).

## 7. ANEXOS

### ANEXO 1. MERCADOS DE USO

La sílice precipitada es de utilidad en varios sectores industriales. Atendiendo al volumen de demanda mundial de este producto en la última década, los principales sectores consumidores de sílice precipitada son: la industria del caucho, aplicaciones industriales (agroquímicos, fundamentalmente), aplicaciones en productos de salud y alimentación, y la industria del dentífrico. En la Figura 2 se muestra la distribución del mercado de la sílice precipitada en el mundo en el año 2022 y su evolución hasta el año 2030.



*Figura 2.- Distribución del mercado de la sílice precipitada en el mundo en el año 2022 y previsión para el 2030.<sup>2</sup>*

La **industria del caucho** es el principal consumidor. En este caso la sílice precipitada se utiliza como carga reforzante en neumáticos, suelas de calzado, piezas técnicas y cables.

Las **aplicaciones industriales** incluyen el uso de la sílice precipitada en pinturas, barnices, papeles especiales y separadores de baterías, proporcionando propiedades como mateado, absorción de tinta y porosidad. También se utilizan en agricultura para mejorar el control de la humedad del terreno así como para soporte de sustancias activas, fluidificante y antiaglomerante de polvos y ayuda de molienda de productos empleados en el campo.

En el **sector de la salud y la alimentación** la sílice precipitada es utilizada para convertir líquidos en polvo, ya que actúa como soporte para aditivos en alimentos para animales y en productos farmacéuticos. También evita el apelmazamiento de productos pulverulentos como lactosueros, vitaminas soportadas, etc.

## **ANEXO 2. PASTA DE DIENTES, COMPONENTES Y SU FUNCIÓN**

La composición de una pasta de dientes es muy amplia y variada y se puede encontrar desde agentes terapéuticos para la prevención de caries hasta humectantes, espumantes, conservantes, aglutinantes y edulcorantes. A continuación, se ofrece una descripción detallada del resto de los componentes presentes en una pasta de dientes y que no han sido explicados en la memoria<sup>4</sup>.

Los **humectantes** ayudan a prevenir el secado de la pasta dentífrica una vez abierto el tubo, evitando así el secado y endurecimiento del producto. En la actualidad se utiliza sobre todo glicerina, sorbitol, xilitol, propilenglicol y polietilenglicos de bajo peso molecular.

Los **detergentes o espumantes** ayudan a crear una suspensión estable del abrasivo en la boca, lo cual ayuda a distribuir mejor los ingredientes activos logrando así una limpieza más efectiva. Los más utilizados son el lauril sulfato sódico, N-lauroil sarcosinato sódico, ricinoleato sódico y sulforicinoleato sódico.

Los **conservantes** se adicionan con el objeto de proteger la pasta dentífrica del efecto de los microorganismos. Se emplean principalmente el benzoato sódico, metilparabeno, metilparabeno sódico, propilparabeno sódico, mezcla de parabenos y formalina.

Los **edulcorantes** se utilizan para mejorar el sabor de la pasta de dientes sin causar caries. Entre los edulcorantes más utilizados se encuentran la sacarina de sodio, ciclamato de sodio, xilitol, glicirrato aniónico, esencias de menta piperita, hierbabuena, eucalipto, canela, badiana, mentol, aromas frutales y cola.

### ANEXO 3. ESTRUCTURA DEL DIENTE

El **diente** es un órgano resistente y muy duro cuya función básica es la masticación de alimentos. En el diente se diferencian, a nivel macroscópico, **dos partes**: la corona, porción situada por encima de la encía, y la raíz, porción insertada en la encía. La zona intermedia que separa a ambas se le denomina cuello. El esmalte y la dentina son tejidos duros, mientras que la pulpa es el tejido blando.<sup>10</sup>

El **esmalte** es la capa más externa y dura. Está formada principalmente por hidroxiapatita (95 %), mientras que el resto es materia orgánica (2 %) y agua (3 %). Protege el diente contra el desgaste y los ácidos, aunque es frágil. En presencia de iones flúor (F<sup>-</sup>), la hidroxiapatita del esmalte dental se transforma en fluorapatita, menos vulnerable a los ácidos, con lo cual se mejora la consistencia del esmalte y su resistencia a la agresión.<sup>10</sup>

La **dentina** está situada debajo del esmalte. Al igual que en el esmalte, la sustancia predominante es la hidroxiapatita, aunque en menor proporción, del orden del 70 %, siendo el resto materia orgánica (18 %) y agua (12 %). La dentina no es particularmente resistente a la abrasión y al ataque ácido, con lo que cobra relevancia el desarrollo de dentífricos que protegen esta capa.<sup>10</sup>

La **pulpa** es el núcleo del diente, contiene nervios y vasos sanguíneos.

El **cemento** cubre la raíz del diente y ayuda a anclarlo al hueso maxilar a través del ligamento periodontal.

A continuación, se muestra una figura acerca de la morfología del diente:



Figura 5.- Morfología del diente.<sup>10</sup>

## **ANEXO 4. PARTE EXPERIMENTAL ENSAYOS EN PLANTA PILOTO**

Para la obtención de las diferentes sílices precipitadas, en esta investigación se ha utilizado una **instalación piloto**, situada en la misma empresa, y que consiste en una escala reducida (1:100), pero con los mismos elementos que la instalación a escala industrial. Esta instalación piloto se puede dividir en cuatro zonas bien diferenciadas:

La **zona de reacción** cuenta con varios tanques de acero inoxidable para preparar y almacenar silicato de sodio, agua y ácido sulfúrico. La reacción de síntesis de sílice precipitada se realiza en un tanque con agitadores. Las materias primas se añaden al tanque de reacción mediante una serie de tuberías y bombas controladas, produciendo de esta forma sílice, sulfato de sodio y agua.



*Figura 6.- Fotografía del tanque de reacción de la instalación piloto.*

La **zona de filtración** tiene como objetivo la separación de la sílice sintetizada del medio de reacción. El contenido del tanque de reacción se bombea a un filtro prensa a través de una tubería con un caudalímetro másico. El filtro prensa, compuesto por 11 placas cuadradas, filtra la sílice atrapándola en sus cámaras mientras el líquido sale por los canales laterales. Luego, se realiza un lavado con agua desionizada para reducir los

iones presentes. Las membranas del filtro se hinchan con aire para eliminar más agua, y la sílice, con menor contenido de agua, se lleva a los equipos de secado para obtener el producto final.

La **zona de secado** incluye dos equipos: un secador spin-flash y un atomizador (spray-dryer). Ambos operan de manera continua a altas temperaturas y tienen bajos costes de mantenimiento. En el spin-flash, la torta de sílice, procedente del filtro prensa, se homogeneiza y se alimenta a una cámara de secado donde un agitador mecánico y aire caliente fluidifican y secan las partículas, que se recogen en un ciclón y un filtro de mangas, consecutivamente. En el atomizador, una suspensión de sílice, que se obtiene por agitación vigorosa de la torta de sílice más una determinada cantidad de agua, se pulveriza en gotas finas y se seca con aire caliente, produciendo esferas de sílice seca recogidas en una cinta transportadora. Este proceso es más energético pero produce partículas con alta fluidez.

Finalmente, se cuenta con la **zona de molienda**, donde la sílice precipitada obtenida se muele utilizando un molino micronizador "Netzsch-CONDUX" equipado con una rueda clasificadora. Dependiendo de las revoluciones por minuto de esta rueda, se obtienen diferentes tamaños de partícula. A mayores revoluciones por minuto, menor es el tamaño de partícula obtenido.



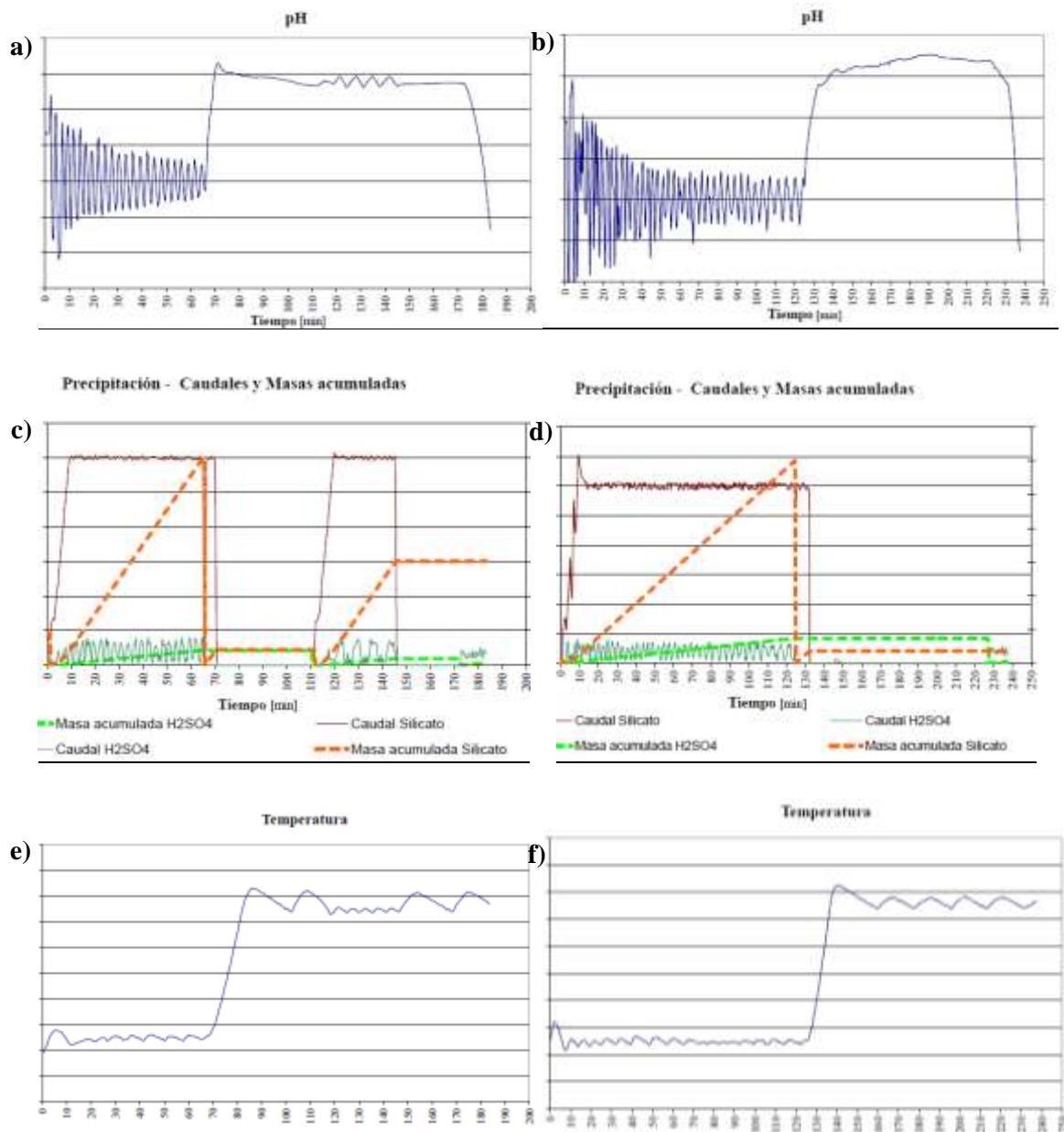
*Figura 7.- Fotografía del molino micronizador de la instalación piloto.*

La mayor parte de las propiedades de la sílice se definen en el proceso de reacción, que se ha llevado a cabo en el reactor de planta piloto (Figura 6). Con el fin de obtener mayor reproducibilidad de cara a un escalado industrial, esta es la menor escala utilizada en este trabajo. En cada reacción **se obtienen entre 4 y 8 kg de sílice precipitada**. Los controles utilizados son similares a los empleados en la planta industrial pero con menores restricciones en control para estudiar más variables. En este trabajo la reacción de precipitación para obtener la sílice precipitada abrasiva se divide en **siete fases** (la espesante en algunos casos carece de alguna de estas etapas), a diferencia de otras sílices que se están desarrollando en la actualidad en IQE:

1. Lecho de agua a temperatura Ta.
2. Adición de silicato de sodio y ácido sulfúrico a pH constante ( $\text{pH}=\text{A}$ ) y temperatura Ta. Se produce la generación y crecimiento de agregados y también precipitados inestables de pequeño tamaño.
3. Adición de silicato de sodio hasta pH básico ( $\text{pH}=\text{B}$ ) e incremento de temperatura ( $\text{Tb}$ ). Se produce la redisolución parcial de las partículas más grandes generadas antes y la disolución total de las partículas más pequeñas para uniformar el lecho y hacerlo crecer y madurar.
4. Maduración a temperatura constante ( $\text{Tb}$ ).
5. Adición de silicato de sodio y ácido sulfúrico a pH constante ( $\text{pH}=\text{B}$ ). Se produce la disolución y crecimiento en equilibrio de los agregados y precipitados. Con el aumento de temperatura se aumentan las colisiones formándose canales más uniformes, resultando en una estructura más uniforme.
6. Maduración a temperatura constante ( $\text{Tb}$ ).
7. Acidulación hasta pH ácido ( $\text{pH}=\text{C}$ ). Se detiene la reacción.

Dependiendo de cómo se realicen las distintas etapas del proceso de precipitación y de cómo se ajusten las diferentes variables operativas, se obtendrán diferentes propiedades en la sílice precipitada final.

A continuación se muestran, a modo de ejemplo, las gráficas de las diferentes variables de operación para la precipitación de dos sílices precipitadas, CAS08 y CAS11. No se presentan los valores de los ejes por cuestiones de propiedad intelectual:



**Figura 8.-** a) c) y e) corresponden a las diferentes variables de operación para CAS08 y b) d) y f) corresponden a las variables de operación para CAS11.

En el caso de la sílice espesante, la fase 1 presenta una determinada cantidad de silicato, no existiendo las fases 3 a 5 y utilizándose distintas temperaturas y pHs de reacción con respecto a las sílices abrasivas.

## MÉTODOS DE ANÁLISIS DE LA CALIDAD DE LA SÍLICE PRECIPITADA

Las siguientes propiedades de la sílice son las que se analizan en el control rutinario de las empresas que producen sílice precipitada y todas las sílices obtenidas que aparecen en esta memoria han sido analizadas a través de esta serie de medidas. Estas son:

**pH:** Se mide a través de un pHmetro “Crison GLP 21+” correctamente calibrado una suspensión de nuestro producto seco al 5 % en agua (ISO 787/9).

**Conductividad:** Esta medida determina la calidad del lavado de sólidos ya que la medida de conductividad es una medida indirecta de la cantidad de sales solubles (sulfato de sodio principalmente) que aún permanecen presentes en la sílice precipitada. La preparación de la muestra es igual que en la medida de pH y se obtiene un valor de conductividad en mS/cm el cual lo podemos relacionar directamente con el porcentaje de sales solubles presentes. La medida se lleva a cabo a través de un conductímetro “Thermo Scientific Orion Star A222” (ISO 7888).

**Humedad:** Se determina como la pérdida de peso producida a temperatura constante (105 °C) y viene expresada en porcentaje respecto al peso inicial. Esta medida se lleva a cabo en una termobalanza “Mettler Toledo HB73” (ISO 787/2).

**Densidad aparente compactada:** Se calcula tras aplicar 2500 golpes a una probeta que contiene la muestra de sílice con el fin de compactar el producto. Al conocer tanto la masa de sílice en el interior de la probeta como el volumen que esta ocupa al ser compactada, se puede calcular fácilmente su densidad aparente compactada en kg/m<sup>3</sup> (ISO 787/11).

**Tamaño de partícula:** Se mide mediante un equipo de difracción láser por vía húmeda. El equipo de medida se compone de un banco óptico, “Mastersizer 2000 de Malvern Panalytical”, y una unidad de dispersión, “Hydro 2000G”. Este análisis permite conocer la distribución del tamaño de partícula para una sílice dada (ISO 13320-1).



*Figura 9.- Equipo de difracción láser por vía húmeda “Mastersizer 2000 de Malvern Panalytical”.*

**Área superficial específica BET:** Esta técnica se basa en la adsorción física de moléculas de nitrógeno gas sobre la superficie de un material poroso (la sílice en este

caso) a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido. Se emplea la aproximación matemática de Brunauer, Emmet y Teller (BET) para determinar la superficie específica accesible a la molécula de nitrógeno en la muestra de sílice precipitada. Para realizar la medición, primero se desgasifica la muestra (a 200°C durante 45 min) y luego se coloca en el dispositivo de medición. Despues de crear un vacío, el equipo cuantifica el volumen de nitrógeno inyectado. Con base a este volumen, la presión relativa en el tubo de análisis y el volumen libre del tubo, se calcula el volumen de nitrógeno adsorbido en la superficie y los poros de la muestra. El equipo utilizado para esta medición es un “Tristar 3000 de Micromeritics”. Un valor alto de este parámetro (dado en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) indica una alta porosidad de la sílice (ISO 5794-1).

**Capacidad de absorción de dioctiladipato (DOA):** Para realizar esta medida se utiliza un absorbómetro “DABS de Hitec Luxemburgo S.A” con el cual se va añadiendo un caudal constante de DOA (4ml/min) a una cantidad de 12,5 g de sílice hasta que el par motor de la cámara de mezclado excede el valor de 1000  $\text{mN}\cdot\text{m}$  y alcance su máximo. Esta medida dada en ml DOA/100 g sílice da una idea de la capacidad de absorción de la sílice (ISO 19246).



*Figura 10.- Absortómetro “DABS de Hitec Luxemburgo S.A”.*

**Cantidad de grupos silanol (Si-OH) presentes:** Se determina la cantidad de grupos silanol (Si-OH) en la sílice precipitada, expresada en mmol/g, mediante una termobalanza “TG 209 F1 Libra de Netzsch”, que permite realizar un análisis termogravimétrico (TGA). Este análisis detecta cambios en el peso de una muestra en una atmósfera controlada bajo un programa de temperatura preestablecido. Para las

sílicas precipitadas, el TGA ayuda a estimar el agua adsorbida y la cantidad de grupos silanol. El procedimiento implica calentar la muestra a 5 °C/min hasta 170 °C, luego aumentar la velocidad de calentamiento a 10 °C/min hasta 900 °C, momento en el cual se finaliza la recolección de datos y se enfriá la muestra.

Finalmente, destacar que tanto la distribución del tamaño de partícula, como el área superficial específica BET y la absorción de DOA son los parámetros que más van a verse influenciados por las condiciones en las que se lleva a cabo tanto la etapa de precipitación como la del secado de la sílice precipitada.

### SEGUIMIENTO DE LAS REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

El **procedimiento consiste**<sup>1</sup> en coger muestras del tanque de reacción a diferentes tiempos, concretamente desde el punto de floculación en adelante, y acidificarlas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 15% para detener la reacción (hasta pH < 3 aproximadamente). Estas muestras se someten a un lavado con agua y centrifugado para eliminar las sales solubles que pueda contener, secado en la estufa a 105°C para eliminar la humedad y finalmente se someten a un estudio de su área superficial específica BET. En las muestras más significativas, además del estudio mediante área BET, también se realizó un estudio mediante porosimetría de mercurio.

El **punto de floculación** se define como el momento en el que comienza el proceso de polimerización coloidal, es decir, el momento en el cual el medio de reacción deja de ser un sol de sílice y comienza a tener partículas coloidales unidas (agregados). El punto de floculación se detecta por el cambio de turbidez en ese punto y por la formación de pequeños gránulos de sílice que se observan al trasluz sobre una varilla de vidrio.

La **porosimetría de mercurio**<sup>1</sup> es una técnica utilizada para determinar las características de porosidad de un material a partir de los datos de volumen de mercurio introducido en la muestra y la presión ejercida para introducir dicho volumen. El principio básico de operación consiste en que un líquido no reactivo y que no moja (mercurio) no puede penetrar en poros o grietas a menos que se aplique la suficiente presión para forzarlo a entrar. Se han utilizado dos equipos diferentes (9500 AutoPore IV y 9600 Autopore V de Micromeritics), siguiendo la misma rutina, variando la presión desde 0,5 psia hasta 6000 psia.

La porosimetría de mercurio da una representación gráfica de la distribución de volumen de poro por unidad logarítmica de tamaño de poro, es decir, proporciona

información acerca de la cantidad de poros que hay con un determinado diámetro de poro.

Además, también nos da información acerca de un parámetro muy importante,  $V<1 \mu\text{m}$ . Este hace referencia al volumen de poros constituido por aquellos cuyo diámetro es inferior a  $1 \mu\text{m}$ .

Tanto la distribución de volumen de poro como  $V<1 \mu\text{m}$  vienen dados por cómo se ha llevado a cabo la reacción de precipitación en la obtención de cada sílice y ambos factores pueden ser muy influyentes en las propiedades de la sílice precipitada obtenida.

### **ESTUDIO DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN**

El **procedimiento<sup>11</sup>** llevado a cabo para hacer el estudio relativo a los índices de refracción de las diferentes sílices consiste en:

Se prepara una serie de disoluciones entre el 70 % y 90 % en masa de glicerina en agua, de tal forma que esta serie de disoluciones abarquen un rango de índices de refracción desde 1,43 hasta 1,46, aproximadamente. Para determinar los índices de refracción de estas disoluciones se añaden una o dos gotas de cada una sobre un refractómetro digital “Zuzi”. A continuación, en botes diferentes de 20 ml cada uno se añaden con precisión 2 g de la sílice estudiada y 18 g de cada una de las disoluciones glicerina/agua preparadas anteriormente. Los botes se agitan vigorosamente para formar las correspondientes dispersiones y con los tapones quitados se dejan reposar en un desecador durante 120 minutos. Después de que las muestras de sílice/glicerina/agua alcancen la temperatura ambiente, se mide el porcentaje de transmitancia a una longitud de onda de 590 nm usando un espectrofotómetro “Zuzi 4211/20”. Para ello, se añade una alícuota de cada dispersión a su respectiva cubeta de vidrio y se registra el porcentaje de transmitancia a 590 nm. Finalmente se obtiene una serie de datos de índices de refracción con sus correspondientes transmitancias. Esta serie de datos se representa en una curva, y el índice de refracción de la sílice estudiada se define como aquel en el cual se obtiene el valor máximo de porcentaje de transmitancia.

### **ENSAYOS DE VISCOSIDAD**

El **procedimiento<sup>12</sup>** llevado a cabo para hacer estos ensayos difiere en función de si se tiene una sílice abrasiva o espesante:

Para **sílices abrasivas**, se prepara una suspensión al 30 % en sílice, añadiendo 60 g de la sílice estudiada, 70 g de glicerina y 70 g de agua destilada en un vaso de precipitados de

400 ml. La dispersión se agita manualmente con una varilla de vidrio durante un minuto y se deja reposar durante 24 horas, momento en el cual se mide la viscosidad de la muestra. La viscosidad es medida en un reómetro rotativo “Rheolab MC120” siguiendo la rutina indicada a continuación y a una temperatura de 25 °C:

1. Se introduce en el cilindro la muestra que se atempera con ayuda del baño “JULABO F12” a 25°C.
2. Se introduce la aguja de medida y se aumenta la velocidad de corte de 40 a 1000 s<sup>-1</sup>, midiendo la velocidad de corte, el esfuerzo de corte y el torque generado
3. Se mantiene a 1000 s<sup>-1</sup> durante 15 s.
4. Se disminuye la velocidad de corte de 1000 a 40 s<sup>-1</sup>.

Se trata de una medida de viscosidad dinámica porque la sílice genera fluidos tixotrópicos, es decir, su viscosidad varía con la velocidad de agitación y la fuerza ejercida, por ello, si se cuenta con un viscosímetro dinámico, las medidas son más representativas que las que se pueden obtener con el típico viscosímetro “Brookfield”, que también es útil en condiciones muy controladas.

En el caso de **sílices espesantes**, se prepara una suspensión al 15 % en sílice, añadiendo 30 g de la sílice estudiada, 85 g de glicerina y 85 g de agua destilada en un vaso de precipitados de 400 ml. A partir de aquí el procedimiento a operar es el mismo que en el caso de las sílices abrasivas.

### **ENSAYOS DE COMPATIBILIDAD CON FLUORUROS**

Las sílices precipitadas abrasivas para pastas de dientes se evalúan por su compatibilidad con diferentes especies de fluoruro mediante una **prueba de lodo abrasivo de 24 horas**<sup>13</sup>. Para la prueba, se prepara una solución estándar de fluoruro de sodio (1624 ppm) disolviendo 2,80 gramos de NaF, 21,5 gramos de NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> y 83,4 gramos de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O en 672,5 gramos de agua destilada desionizada, y se almacena en una botella de polietileno. Se pesan 30 gramos de esta solución, se añaden 7 gramos de la sílice abrasiva y se mantienen a 37,8 °C durante 24 horas. Tras 24 horas, la mezcla se centrifuga a 15000 rpm durante 20 minutos o hasta que el sobrenadante esté claro. Se pipetean 10 ml del sobrenadante en un vial de plástico, junto con 10 ml de una solución de EDTA/THAM (0,2 molar en EDTA y THAM, ajustada a pH 8,0). De esta mezcla se pipetea 1 ml y se diluye hasta 50 ml con agua miliQ. Se agrega una barra magnética y se inicia una agitación suave. Finalmente, se halla el valor de la

concentración de fluoruro en la disolución mediante cromatografía iónica con un cromatógrafo ICS6000 HPIC. El valor de compatibilidad de fluoruros para una determinada sílice se halla en forma de porcentaje al dividir la concentración real de fluoruros obtenida por cromatografía iónica (multiplicada por el factor de dilución, 100 en este caso) una vez hecha la prueba de lodo abrasivo de 24 h entre la concentración de fluoruros de la solución estándar preparada al comienzo del procedimiento.



*Figura 11.- Imagen del cromatógrafo iónico utilizado.*

## ENSAYOS DE ABRASIÓN

El método de abrasión radiactiva de la dentina (RDA) es el más común para determinar la abrasividad de las pastas dentales, pero es demasiado costoso. Por lo tanto, se necesita un método más simple y estandarizado para ajustar rápidamente las formulaciones de pasta dental a los requisitos específicos de abrasividad. Es por ello que en este trabajo se ha evaluado la abrasión de las diferentes sílices precipitadas mediante un método alternativo utilizando perfilometría de contacto en superficies de polimetacrilato de metilo (PMMA), las cuales han sido sometidas al cepillado en presencia de las diferentes sílices precipitadas.

El **método de abrasión radiactiva de la dentina (RDA)**<sup>14</sup> es una técnica utilizada para medir la abrasividad de los dentífricos en la dentina. En este método, se marcan las muestras de dentina con un isótopo radiactivo, como el fósforo-32, y se someten a un proceso de cepillado con el dentífrico en cuestión. Posteriormente, se mide la profundidad de la abrasión en la dentina utilizando técnicas de detección de la

radiactividad residual en las muestras. Este método proporciona una evaluación cuantitativa de la capacidad de un dentífrico para desgastar la dentina y se utiliza para comparar la abrasividad de diferentes pastas de dientes.

En el **método alternativo basado en perfilometría**<sup>14</sup> seguido en este trabajo, las diferentes pruebas de abrasión se llevan a cabo utilizando un simulador de cepillado como el que se puede ver en la Figura 16. Este método aparece reflejado como alternativa en la norma ISO 11609:2017, Anexo B (dentistry-Dentrifrices-Requirements, test methods and marking) y otros fabricantes de sílice lo emplean<sup>7</sup>. En [https://products.evonik.com/assets/47/58/TI\\_1418\\_ZEODENT\\_Dental\\_Cleaning\\_Silicas\\_EN\\_EN\\_244758.pdf](https://products.evonik.com/assets/47/58/TI_1418_ZEODENT_Dental_Cleaning_Silicas_EN_EN_244758.pdf) se muestra una correlación entre RDA y la rugosidad promedio en probetas de plástico, que es bastante buena y válida para estudios internos previos a la realización de la medida en RDA. Indicar que la medida de RDA solo se realiza en 2 laboratorios en todo el mundo y su coste es elevado (1091\$/muestra en el Oral Health Research Institute de Indiana University).

Se usan cepillos de dientes manuales de cerdas de nylon suaves y rectas (para minimizar su efecto abrasivo per se) “Jordan Green Clean”, tal y como indica la norma, los cuales se montan en el simulador ejerciendo un peso sobre las placas de PMMA de 150 g y asegurando que la superficie de las cerdas del cepillo es paralela a la superficie de la placa de PMMA.



**Figura 12.-** Cepillos Jordan Green Clean utilizados para ensayo de abrasión.

Durante el cepillado, la placa de PMMA se encuentra en presencia de un slurry abrasivo, el cual contiene la sílice precipitada. La simulación de cepillado sobre las placas de PMMA consiste en 10000 ciclos con un patrón de movimiento lineal y a una

velocidad de 160 ciclos/minuto, resultando en un tiempo total de 62,5 minutos por cada prueba. Finalmente, estas placas de PMMA que han sido sometidas al cepillado en presencia del slurry abrasivo se limpian con agua, se secan y se analiza la superficie de cada una mediante perfilometría (medidas realizadas en el Instituto de Cerámica y Vidrio de Madrid) con un rugosímetro de contacto “Taylor-Hobson Surtronic 3”.



**Figura 13.-** Perfilómetro Taylor-Hobson Surtronic 3.

También se han realizado unas medidas exploratorias con un microscopio 3D de alta resolución con Interferometría y Perfilometría LEICA DCM8 del Laboratorio de Técnicas No Destructivas del Museo Nacional de Ciencias Naturales de Madrid que ha permitido realizar unas medidas de rugosidad y otro tipo de imágenes de la rugosidad de las placas que se considerarán para trabajos futuros.



**Figura 14.-** Microscopio confocal 3D LEICA DCM8 del MNCN-CSIC.

Para la preparación del slurry abrasivo<sup>15</sup> se mezclan 10 g de la sílice precipitada con 50 ml de una disolución de referencia. Esta última consiste en una disolución acuosa al 0,5% de carboximetilcelulosa (CMC) y 10% de glicerina. Para preparar 1 l de esta disolución se calientan 50 ml de glicerina a 60°C y se añaden 5 g de CMC con agitación. Cuando la mezcla es homogénea, se añaden 50 ml de glicerina caliente y se continúa agitando durante 60 minutos. A continuación, se transfiere la solución a un matraz de 1 l y se enrasa con agua destilada. Finalmente se deja enfriar con agitación lenta hasta el día siguiente y, para estabilizar la viscosidad, se deja reposar la disolución sin agitación otras 24 horas. El simulador de cepillado se ha diseñado en este trabajo siguiendo las indicaciones de la norma ISO 11609:2017 y ha sido realizado en el taller mecánico de IQE. Se realizó un primer prototipo que se desestimó por su corto periodo de obsolescencia.



*Figura 15.- Primer prototipo del simulador experimental de cepillado.*



**Figura 16.-** Simulador experimental de cepillado en el que se han llevado a cabo las diferentes pruebas de evaluación de abrasividad de las diferentes sílices precipitadas.

## **ANEXO 5. BREVE ESTUDIO BIBLIOGRÁFICO Y COMPARATIVA CON LAS SÍLICES ACTUALES EN IQE**

A continuación, se muestra una tabla resumen de los valores típicos de las propiedades de las sílices precipitadas que se producen en IQE con mayor cuota de mercado.

PRODUCTO	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	DENSIDAD (g/l)	HUMEDAD (%)	pH
IBERSIL® A150	20	200	200	6,0	6,8
IBERSIL® A400	14	265	125	7,0	7,0
IBERSIL® D250	300	225	275	6,5	6,8
IBERSIL® D300	300	260	245	6,5	6,8
IBERSIL® D100	120	240	240	6,5	6,8
IBERSIL® D100MS	180	265	230	6,5	6,8
EBROSIL® S125PD	20	225	200	6,0	6,8

*Tabla 5.- Resumen de las propiedades de las sílices precipitadas producidas en IQE<sup>16</sup>.*

A continuación, se presentan dos tablas que resumen los valores promedio de las propiedades de algunas de las principales sílices abrasivas y espesantes que actualmente se encuentran disponibles en el mercado y que suponen el punto de partida para establecer las características que han de buscarse en las sílices objetivo de este trabajo.

PRODUCTO	RDA	TAMAÑO PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	DENSIDA D (g/l)	HUM EDAD (%)	pH	ÍNDICE REFRACCI ÓN	COMPATIB ILIDAD F <sup>°</sup> (%)
<b>MADHU SILICA</b>								
ABSIL 100L	70	9	130	250	5	7	1,446	>90
ABSIL 100C	100	10	110	290	5	7,2	1,443	>90
ABSIL 100	150	10	100	340	5	7	1,443	>90
ABSIL 125	130	10	100	340	5	7	1,443	>90
ABSIL 200	180	5	50	500	5	7	1,436	>90
ABSIL HC	170	9	55	550	5	7	1,436	>90
<b>EVONIK</b>								
ZEODEN T 103	18*	8	60	-	-	-	1,435-1,441	>90
ZEODEN T 124	8*	10	70	-	-	-	1,438-1,441	>90
ZEODEN T 113	4*	9	90	-	-	-	1,438-1,448	>90
ZEODEN T 115	3*	9	100	-	-	-	1,445-1,458	>90
<b>QUECHEN SILICON CHEMICAL</b>								
NEWSIL DA119	-	5-14	85-110	-	-	7-8	-	-
NEWSIL DA124	-	5-14	60-80	-	-	7-8	-	-
<b>SOLVAY</b>								
TIXOSIL 63	120	9	90	410	5	-	-	-
TIXOSIL 73	100	9	115	320	5	-	-	-
<b>GRACE SILICAS</b>								
SYLOBL ANC 81	-	5	165	-	7	6	-	-
SYLODE NT SM830C	-	10	120	-	3	7	-	-
<b>GLASSVEN C.A.</b>								
DENTSIL DS60	60	10	130	-	6	7	-	-
DENTSIL DS160	160	10	80	-	6	7	-	-
<b>JINSHA PRECIPITATED SILICA MANUFACTURING CO., LTD</b>								
JS-80	-	13	70	-	4,8	7	1,43-1,45	-
<b>GMGBSILICA</b>								
MANSIL ABR	-	7-12	>80	300	<6	6-8	1,440-1,446	-

**Tabla 6.- Resumen de las propiedades de las sílicas abrasivas en el mercado<sup>17,18,19,20,21,22</sup>.**

\*REA: Relative Enamel Abrasivity. Medida análoga al RDA, pero en este caso se mide la capacidad de abrasión para desgastar el esmalte, en vez de la dentina.

PRODUCTO	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	ABSORCIÓN DOA (100ml/100g)	DENSIDAD (g/l)	HUMEDAD (%)	pH	ÍNDICE DE REFRACTIÓ N	COMPATIBILI DAD DE F (%)
<b>MADHU SILICA</b>							
MFIL-P	12,5	210	100	4,5	7	1,453	>90
MFIL-LV	12	170	140	4,5	7	1,448	>90
MFIL-HV	12,5	260	80	4,5	7	1,453	>90
<b>EVONIK</b>							
ZEODENT 153	9-12	170	-	-	-	1,436-1,443	>90
ZEODENT 165	12	220	-	-	-	1,445-1,46	>90
<b>QUECHEN SILICON CHEMICAL</b>							
NEWSIL DT153	5-14	125-175	-	-	7-8	-	-
NEWSIL DT165	5-14	175-200	-	-	7-8	-	-
NEWSIL DT167	5-14	200-260	-	-	7-8	-	-
<b>SOLVAY</b>							
TIXOSIL 331	3,50	>245	-	-	7	-	-
TIXOSIL 43	9-13	-	120	-	7	-	>90
<b>GRACE SILICAS</b>							
SYLODENT SM614T	13	200	-	3	7	-	-
SYLODENT SM880T	17	240	-	3,5	7	-	-
SYLODENT SM990T	14	240	-	3,5	7	-	-
SYLOBLANC 82	10	215	-	4	7	-	-
<b>GLASSVEN C.A.</b>							
DENTIL DS230	12	230	-	-	7	-	-
<b>JINSHA PRECIPITATED SILICA MANUFACTURING CO., LTD</b>							
JS-185C2	8,5	265	-	4	7	-	-
JS-260	-	310	-	5,6	7	-	-
<b>GMGBSILICA</b>							
MANSIL THK	10-15	420-520	80-130	<6	6,5	1,46	-

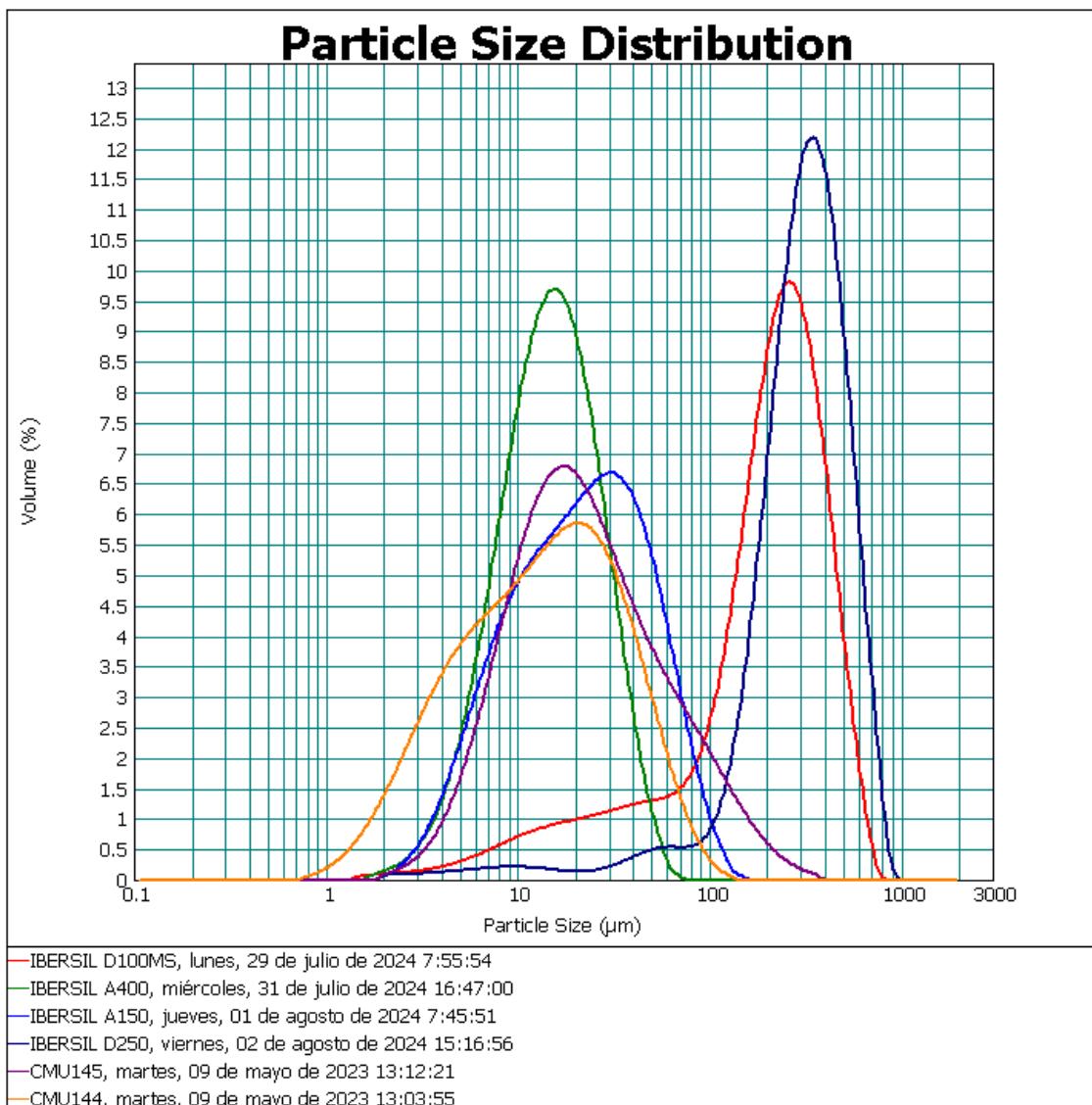
**Tabla 7.- Resumen de las propiedades de las sílices espesantes en el mercado<sup>17,18,19,20,21,22</sup>.**

Las propiedades de las dos sílices precipitadas de referencia, CMU144 y CMU145, se resumen en la siguiente tabla:

MUESTRA	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	DENSIDAD (g/l)	HUMEDAD (%)	pH	[SILANOLES] (mmol/g)	V < 1 $\mu\text{m}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
CMU144	23,6	105,0	389,0	7,4	7,9	3,40	0,71
CMU145	21,1	265,0	155,0	7,1	7,2	3,06	2,40

**Tabla 8.- Resumen de las propiedades de las sílices precipitadas de referencia abrasiva (CMU144) y espesante (CMU145).**

En la siguiente gráfica se presentan las diferentes curvas de distribución de tamaño de partícula para algunas de las sílices precipitadas que se producen en IQE, y también para las sílices precipitadas de referencia CMU144 y CMU145.



*Gráfica 3.- Distribución de tamaño de partícula para algunas de las sílices precipitadas producidas en IQE y para las sílices precipitadas de referencia CMU144 y CMU145.*

## **ANEXO 6. ESTUDIO DEL SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN SÍLICES ABRASIVAS**

Resultado del estudio bibliográfico y experimental de las características de las sílices abrasivas, se desprende que este tipo de sílices presentan una baja estructura (lo que implica una capacidad de absorción entre 55 y 165 ml/100g a menor absorción<sup>23</sup>, mayor RDA<sup>24</sup>), lo que suele ir unido a un área BET inferior a 100 m<sup>2</sup>/g (la muestra CMU144 presenta un área BET de 89m<sup>2</sup>/g, frente a los valores de las sílices de IQE que en todos los casos son superiores a 125m<sup>2</sup>/g) y densidades elevadas, normalmente por encima de 290-300g/l para tamaños de 9-14 micras, es decir, una baja porosidad.

Esto supone un nuevo diseño de precipitación, que implica cambios fundamentalmente en temperatura de síntesis, tiempos de reacción y pH en diferentes etapas, además de elevadas concentraciones de sílice en el lecho de reacción.

Por cuestiones de propiedad intelectual, no se indicarán los valores concretos de pH, temperatura y tiempos de reacción, pero sí cualitativamente la relación entre el valor de estos entre unas síntesis y otras.

Tras seleccionar un tipo de precipitación con elevadas temperaturas, se modifican tiempos y pH y se realiza seguimiento del área BET de la reacción para determinar qué fases son las más significativas, en el caso de las abrasivas, en la bajada de la porosidad. En el caso de la sílice CAS1101, que por sus características de absorción, área BET y densidad, era un posible buen prototipo, se realizó el estudio de porosidad vía porosimetría de Hg.

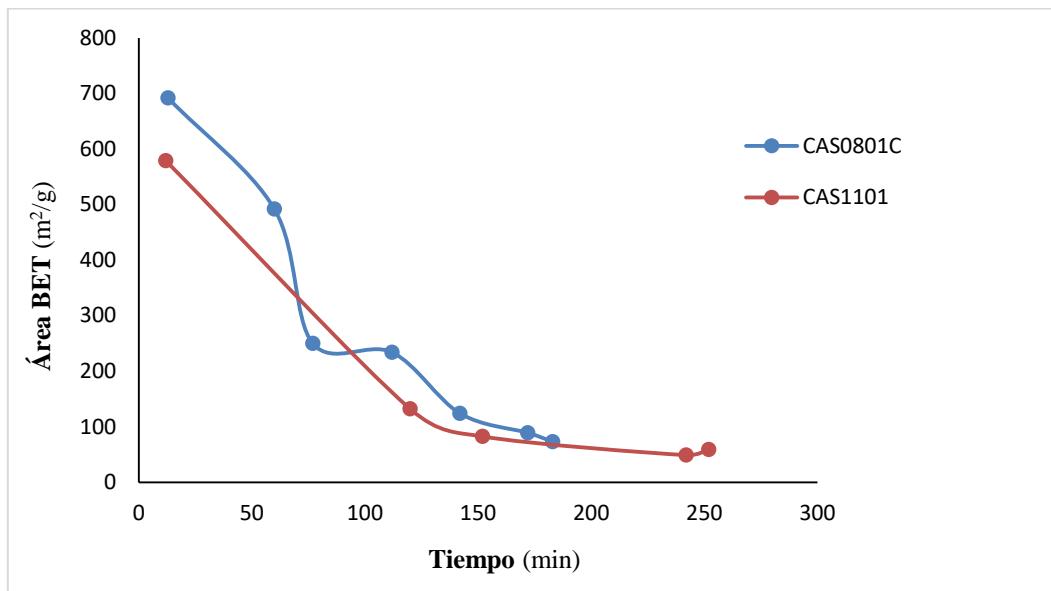
En la Tabla 9 se muestran las características de las sílices resultantes de la precipitación CAS08 y CAS11 tras secado en spin-flash. Ambas presentan características de sílices de baja estructura, que podrían evaluarse, tras molienda, como sílices abrasivas.

MUESTRA	DENSIDAD APARENTE COMPACTADA (g/l)	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA BET (m <sup>2</sup> /g)	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	TAMAÑO PARTÍCULA (μm)	V < 1 μm (cm <sup>3</sup> /g)
CAS0801	410	62	152,0	21,3	0,86
CAS1101	460	68	134,0	64	0,74

*Tabla 9.- Características de las sílices CAS0801 y CAS1101.*

A continuación, se muestra un gráfico con dos tipos diferentes de precipitación en el que se estudia la evolución del área BET de CAS08 y CAS11. Las diferencias entre

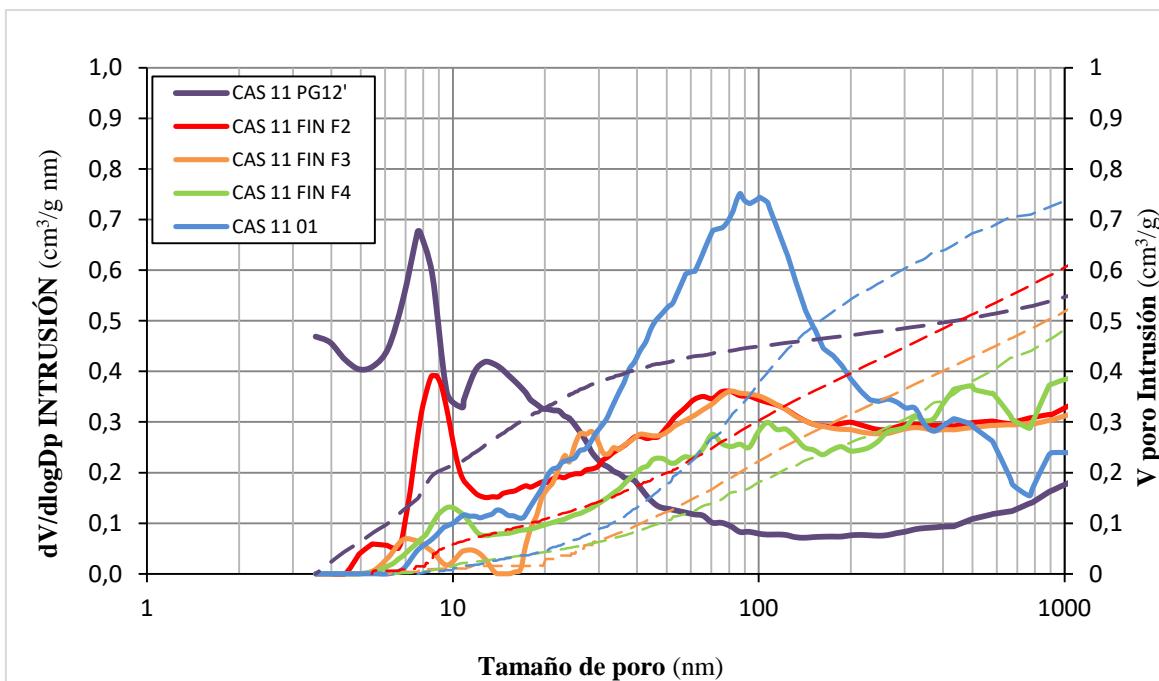
ambas precipitaciones residen en el aumento de la cantidad de silicato en fase 2 y la eliminación de las fases 5 y 6 en la CAS11 frente a la CAS08, lo que implica un aumento de la concentración de sílice de 6.98% a 7.63% en el lecho de reacción. Una sílice estándar tiene una concentración en el lecho de 3-6%, lo que es un importante incremento de la cantidad de sílice sintetizada por precipitación y esto supondrá una evolución de las partículas primarias, agregados y aglomerados de precipitación bastante diferente al de una sílice estándar.



*Gráfica 4.- Estudio del seguimiento de la reacción mediante BET para la sílice CAS0801C y CAS1101.*

Se observa que ambas **sílices tienen unos valores de área BET muy elevados en el punto de floculación**, lo cual quiere decir que se están generando partículas primarias muy pequeñas y en gran número. Esto implica que **para disminuir esa área BET van a ser necesarios tiempos y temperaturas muy elevadas**. En ambos casos la variación del área BET desde el inicio de la floculación hasta el final es superior a  $550\text{ m}^2/\text{g}$  y en 120 min ya se ha llegado a  $100\text{ m}^2/\text{g}$ , comenzando un periodo de estabilización, que es más claro en la CAS11. Los valores conseguidos para el área, junto con su poca variación en los últimos 100 min, hace que la precipitación CAS11, a falta de medir otras propiedades, sea adecuada preliminarmente como sílice abrasiva para pasta de dientes.

A continuación, se muestra el seguimiento de la reacción **mediante porosimetría de mercurio** para la sílice abrasiva CAS1101.



**Gráfica 5.- Estudio del seguimiento de la reacción mediante porosimetría de mercurio para la sílice CAS1101.**

MUESTRA	ÁREA Hg (m²/g)	TAMAÑO PORO (nm)	V < 1µm (cm³/g)
CAS11 PG12'	196,2	7,8	0,55
CAS11 FIN F2	66,6	8,8	0,61
CAS11 FIN F3	33,0	28,3	0,52
CAS11 FIN F4	32,6	43,4	0,48
CAS1101	49,8	86,8	0,74

**Tabla 10.- Parámetros porosimetría de mercurio para la sílice CAS1101 a diferentes tiempos de reacción.**

Esta gráfica representa la distribución de volumen de poro por unidad logarítmica de tamaño de poro, es decir, proporciona información acerca de la cantidad de poros que hay con un determinado diámetro de poro. Si se observa la Gráfica 5, **a medida que avanza el tiempo de reacción se ve que hay una desaparición de las partículas primarias individuales y los agregados de pequeño tamaño que viene acompañada de un crecimiento importante de agregados de tamaño mayor** (de 7,8 nm en el punto de floculación hasta 86,8 nm en el fin de la fase 4). Su estructura<sup>1</sup>, aunque se va definiendo a lo largo de la reacción, es más ancha que la de una sílice de alta estructura que se caracteriza por un tamaño de poro predominante en valores de 20-40 nm y con un pico de menor anchura, más definido, en lugar de la amplitud que se ve en CAS1101, que indica una baja estructura. Por otro lado, V<1 µm hace referencia al volumen de poros constituido por aquellos cuyo diámetro es inferior a 1 µm. A lo largo de la

reacción va cambiando, pero en valores muy bajos, manteniendo un volumen por debajo de 1 cm<sup>3</sup>/g, lo que está por debajo de CMU144 que dio 1,10 cm<sup>3</sup>/g, esto significa baja porosidad, importante abrasividad, en general. Esto implica que **el tiempo de reacción es una variable muy importante, ya que este nos determina cómo va a ser la distribución del tamaño de poro de la sílice.**

Se ha realizado el **seguimiento por área BET** de todas las reacciones y, para el caso de las **sílices abrasivas**, la variación de este parámetro **ha oscilado desde 450-748 m<sup>2</sup>/g en el punto de floculación hasta 46-74 m<sup>2</sup>/g al final de la reacción** para todas ellas. Variando el tiempo de precipitación, se podría modular el área BET final.

## SÍLICES ESPESANTES

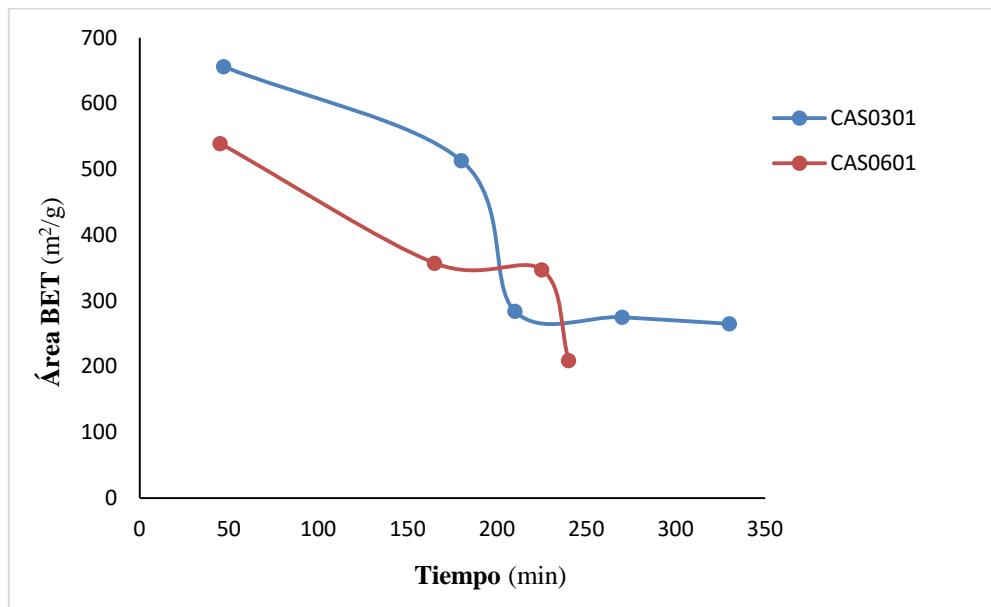
Determinar si una sílice es espesante es más complicado que las abrasivas solo observando las propiedades típicas de análisis de una sílice (área BET, capacidad de absorción, densidad, tamaño...) pero, en general, se trata de sílices de elevada estructura, lo que significa alta capacidad de absorción (desde 170 hasta 500ml/100g), lo que implica baja densidad (80-140 g/l) y tamaños de 5 a 14 o hasta 22 micras, como la sílice CMU145.

Alguna de las sílices de IQE reúnen estas características (IBERSIL®A400, A150 y EBROSIL®S125PD) y otras solo precisan ser molidas para obtener el tamaño correcto puesto que el resto de propiedades ya cumplen lo exigido. Esto no significa que sean espesantes pero, al menos, sus propiedades fundamentales como sílice, lo cumplen a falta de determinar su comportamiento reológico en mezcla. Por ello, se han molido con el micronizador, observándose que es necesario utilizar más velocidad de la rueda clasificadora para las espesantes (por ejemplo, 4700 rpm para CAS0303 que es espesante a 13,69 µm partiendo de CAS0301 a 34,0 µm) frente a las abrasivas (3000 rpm para CAS1203 para 14,16 µm partiendo de CAS1201 a 38 µm), es decir, las abrasivas en la fricción de la molienda, al ser más duras, precisan de menos energía.

De todos modos, se han realizado algunas precipitaciones para estudiar nuevas rutas de precipitación que originen sílices de alta estructura. En estos casos tiene especial importancia la concentración del lecho inicial de silicato sobre el que se realiza la adición a caudales constantes de silicato y ácido de forma simultánea.

A continuación, se muestra **la evolución del área BET** de dos ejemplos de sílices con propiedades como sílice que podrían ser espesantes, como son la CAS0301 y la

CAS0601, que difieren en la temperatura de precipitación (mayor en CAS06 desde el inicio) y un tiempo inferior en fase 3.

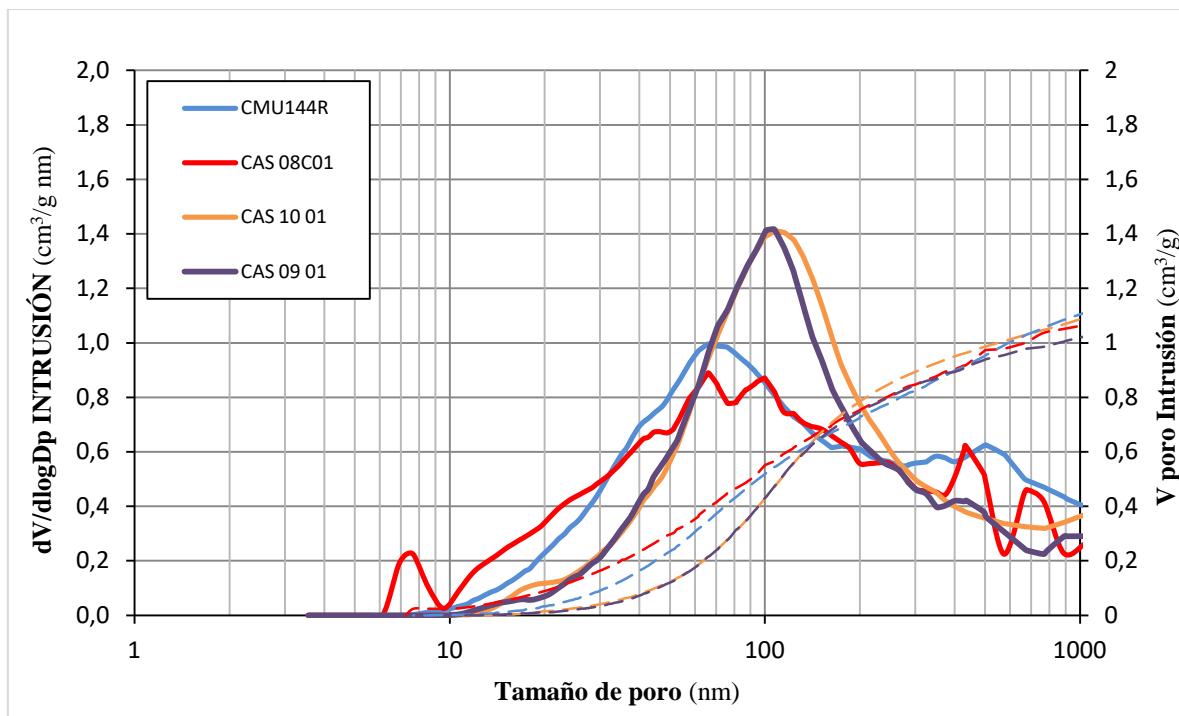


**Gráfica 6.- Estudio del seguimiento de la reacción mediante BET para la sílice CAS0301 y CAS0601.**

Estas reacciones tienen una concentración final de 6,9% en SiO<sub>2</sub>, en el lecho de reacción, similar a una de las abrasivas anteriores y, sin embargo, **el área final y la evolución de esta es bastante diferente porque la presencia del lecho de silicato hace que el producto final tenga otro tipo de porosidad. Por ello, es determinante todo el proceso y sus variables, siendo la temperatura y el tiempo de reacción dos de las más importantes.**

## ANEXO 7. SÍLICES ABRASIVAS: EFECTO DE LA CANTIDAD DE SILICATO DE SODIO EN FASE 5

A continuación, se muestra la distribución de tamaños de poro mediante **porosimetría de mercurio** para cada una de estas sílices estudiadas:



*Gráfica 7.- Comparativa distribución de tamaños de poro en función de la cantidad de silicato de sodio en fase 5.*

MUESTRA	ÁREA Hg (m²/g)	TAMAÑO PORO (nm)	V < 1µm (cm³/g)
CMU144	60,1	66,4	1,10
CAS08C01	81,3	57,3	1,06
CAS0901	45,7	106,8	1,02
CAS1001	47,6	108,3	1,09

*Tabla 11.- Parámetros de porosimetría de mercurio para las sílices CMU144, CAS0801, CAS0901 y CAS1001.*

## **ANEXO 8. SÍLICES ABRASIVAS: EFECTO DE LA CANTIDAD DE SILICATO DE SODIO EN FASE 2**

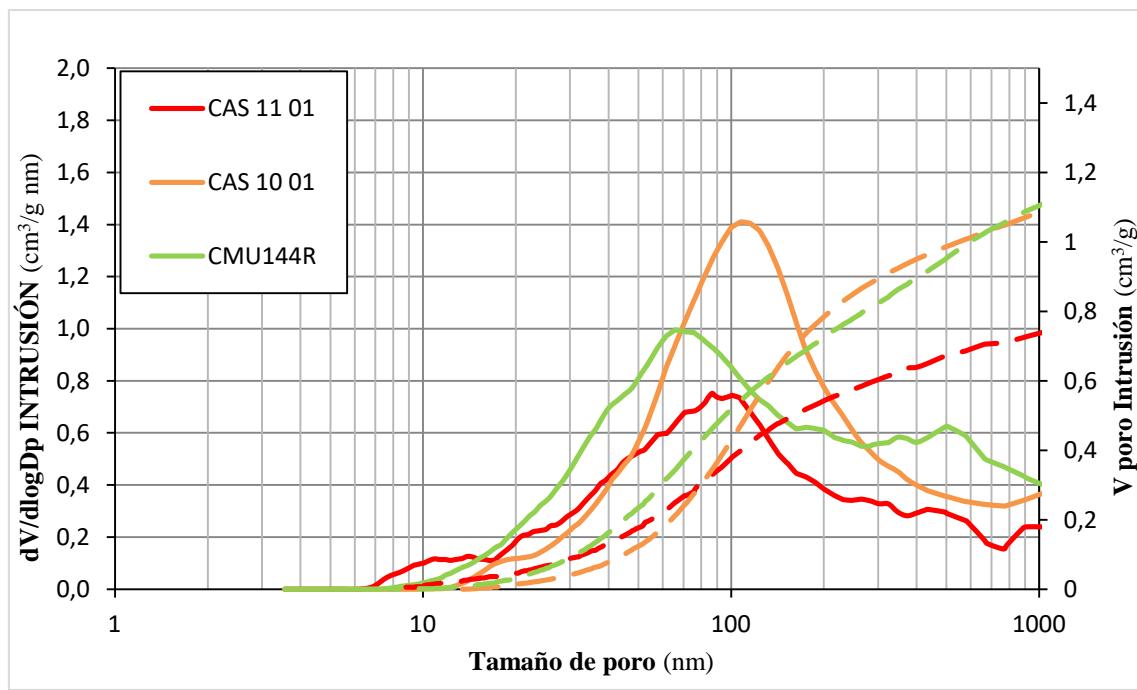
Se ha evaluado cómo afecta a las diferentes propiedades de la sílice precipitada obtenida la introducción de diferentes cantidades de silicato de sodio (con el mismo caudal) en la fase 2 de la reacción de precipitación ( $M_{F2}$ ). Las sílices CAS1004 y CAS1104 utilizan  $M_{F2}$  y  $2M_{F2}$ , respectivamente, manteniendo el resto de los parámetros de la reacción, tipo de secado y molienda iguales entre sí. Al aumentar la masa de fase 2, se pretende disminuir la porosidad puesto que aumenta el tiempo posfloculación<sup>1</sup> y evoluciona, de manera que se evita tener que realizar la fase 4 y 5, disminuyendo la complejidad de la precipitación y obteniendo características cercanas al objetivo, al ir evolucionando los agregados y aglomerados que se están formando y que se han formado, como se ve en la Tabla 12.

MUESTRA	ÁREA BET (m <sup>2</sup> /g)	DENSIDAD APARENTE COMPACTADA (g/l)	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	TAMAÑO DE PARTÍCULA (μm)	SILICATO TOTAL EN FASE 2 (kg)
CAS1004	71,0	287,3	177,6	14,2	$M_{F2}$
CAS1104	68,0	375,5	116,0	13,3	$2M_{F2}$
CMU144	62,0-80,0	389,0	105,0	13,8	-

*Tabla 12.- Comparativa propiedades sílice en función de la cantidad de silicato de sodio en fase 2.*

**Se ha logrado una disminución en la absorción de DOA y un aumento de la densidad con valores muy similares a la sílice de referencia**, por lo que conviene estudiarla más en profundidad.

A continuación, se muestra la distribución de tamaños de poro mediante **porosimetría de mercurio** para esta última sílice:



**Gráfica 8.- Comparativa distribución de tamaños de poro entre sílice CAS10, CAS11 y sílice de referencia.**

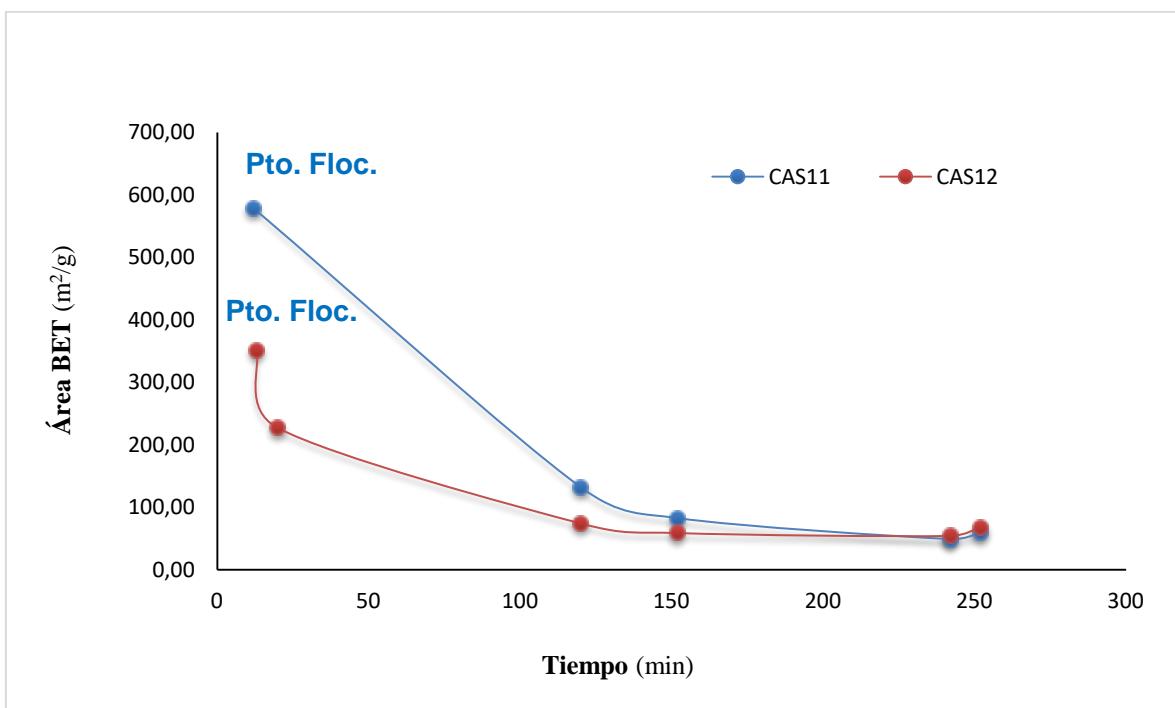
MUESTRA	ÁREA Hg (m²/g)	TAMAÑO PORO (nm)	V < 1µm (cm³/g)
CAS1001	47,6	108,3	1,09
CAS1101	49,8	86,8	0,74
CMU144 (1)	60,1	66,4	1,10

**Tabla 13.- Parámetros porosimetría de mercurio para las sílices CAS1001, CAS1101 y CMU144.**

Se observa que para la sílice CAS11 la curva de porosimetría es muy cercana en la zona del máximo a nuestra sílice abrasiva de referencia. En la zona del máximo se tiene un tamaño de poro de 86,8 nm en CAS11 respecto a los 66,4 nm de la sílice de referencia. Sin embargo, la curva se aleja más en los valores entre 100 y 1000 nm de tamaño de poro. Se obtiene que **a mayor cantidad de silicato en fase 2, hay un desplazamiento hacia tamaños de poro más pequeños**, siendo más ancha la curva y con menor porosidad (volumen de poro menor de 1 µm muy bajo, 0,74 cm³/g).

#### ANEXO 9. SÍLICES ABRASIVAS: EFECTO DEL pH EN FASE 2

Se ha evaluado la variación de pH durante la fase 2 de la reacción de precipitación,  $pH_A$  en CAS11 y  $pH_B$  en CAS12 (uno ácido y el otro alcalino, respectivamente) pero mismo pH al final de fase 3. El resto de parámetros de la reacción de precipitación, tipo de secado y molienda se han mantenido iguales entre ambas sílices. **El aumento de pH en la fase 2 de la reacción de precipitación conlleva una menor área BET en el punto de floculación, lo cual implica que se generan partículas primarias más grandes que en el caso de la CAS11.** También se observa que, pese a haber un área BET final muy similar en ambos casos, ha habido una evolución muy diferente de los agregados de sílice (Gráf. 9).

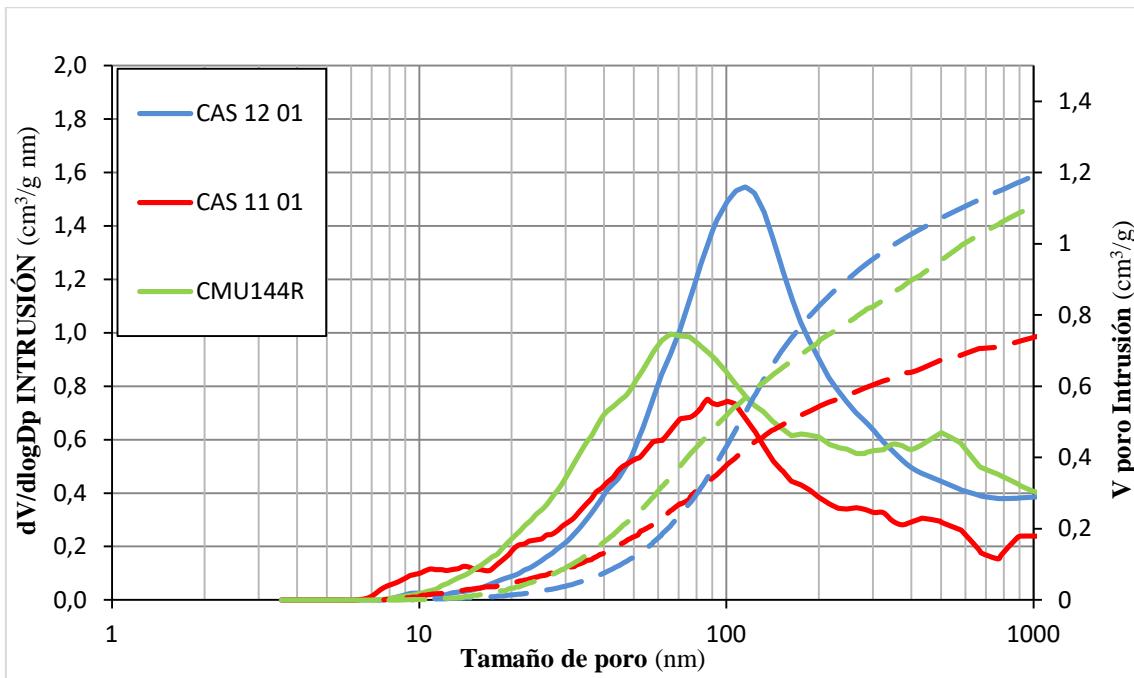


**Gráfica 9.- Estudio del seguimiento de la reacción mediante BET para las sílices CAS1101 y CAS1201.**

Como se puede observar en la Tabla 14, **a mayor pH en la fase 2 de la reacción de precipitación, menor densidad y mayor absorción de DOA**, alejándose de las características de una sílice de baja estructura, lo que se observa en las curvas de porosimetría de Hg.

MUESTRA	ÁREA BET (m <sup>2</sup> /g)	DENSIDAD APARENTE COMPACTADA (g/l)	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	TAMAÑO DE PARTÍCULA (μm)	pH FASE 2
CAS1104	68,0	375,5	112,2	13,3	pH <sub>A</sub>
CAS1204	60,0	251,5	170,2	14,2	pH <sub>B</sub>
CMU144	62,0	389,0	105,0	13,8	-

Tabla 14.- Propiedades sílice en función del pH de precipitación en fase 2.



Gráfica 10.- Comparativa distribución de tamaños de poro en función del pH en la fase 2 de la reacción de precipitación.

MUESTRA	ÁREA Hg (m <sup>2</sup> /g)	TAMAÑO PORO (nm)	V < 1μm (cm <sup>3</sup> /g)
CAS1201	49,7	108,4	1,19
CAS1101	49,8	86,8	0,74
CMU144 (1)	60,1	66,4	1,10

Tabla 15.- Parámetros porosimetría de mercurio para las sílices CAS1101, CAS1201 y CMU144 (dos veces).

Como se puede observar, a mayor pH en la fase 2 de la reacción de precipitación, hay un desplazamiento hacia tamaños de poro más grandes, desde 86,8 nm a pH<sub>A</sub> hasta 108,4 nm a pH<sub>B</sub>.

## **ANEXO 10. SÍLICES ABRASIVAS: EFECTO DE LA TEMPERATURA EN FASE 2**

Se ha evaluado la variación de temperatura en la fase 2 de la reacción de precipitación. Para ello, se han obtenido tres sílices precipitadas a T<sub>2A</sub>, T<sub>2B</sub> y T<sub>2C</sub>, siendo T<sub>2A</sub> 10°C inferior a T<sub>2B</sub> y 20°C menos que T<sub>2C</sub>. En este caso, no se pudo realizar la molienda de la sílice a menor temperatura y, por ello, se muestran los resultados de las muestras CAS2001, CAS2101 y CAS2201, que son las sílices directamente obtenidas de spin-flash, y de las muestras que se han molido a 18-20 micras.

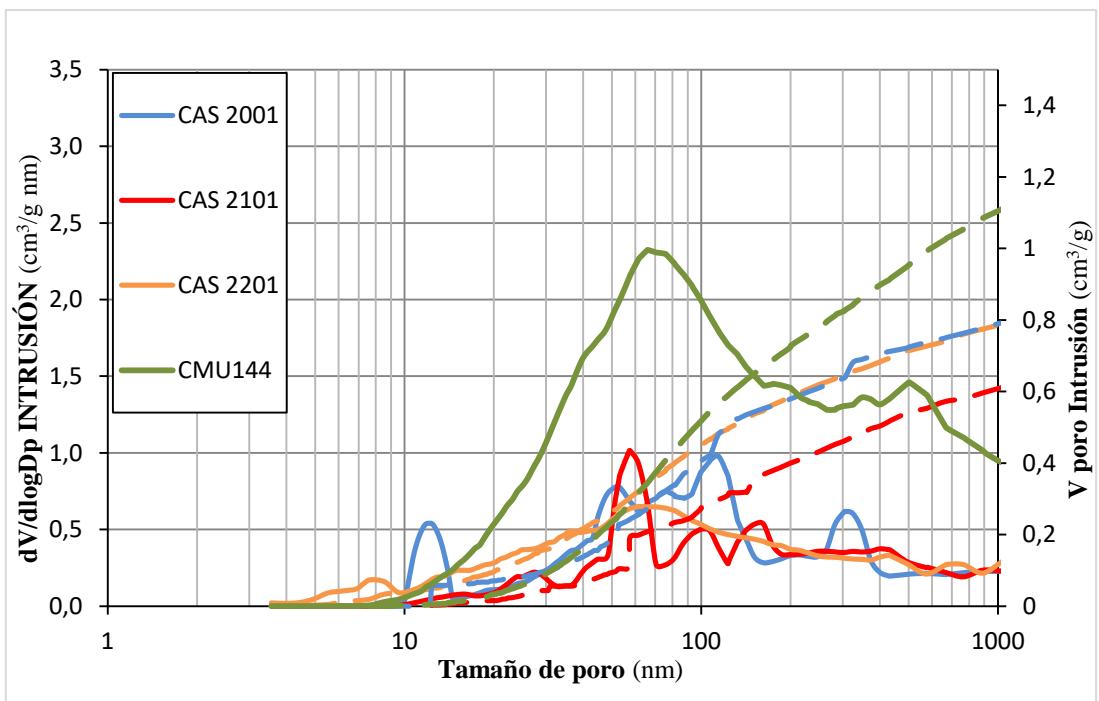
**Un aumento de temperatura en la fase 2 de la reacción de precipitación conlleva una menor área BET en el punto de floculación, lo cual implica la generación de partículas primarias más grandes y en menor número, tal y como muestra la Tabla 16.**

MUESTRA	ÁREA BET PUNTO FLOCULACIÓN (m <sup>2</sup> /g)	ÁREA BET (m <sup>2</sup> /g)	DENSIDAD APARENTE COMPACTADA (g/l)	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	TAMAÑO DE PARTÍCULA (μm)	TEMPERATURA (°C)
CAS2201	748	91	462	140	42,2	T <sub>2A</sub>
CAS2001	643	74	459	146	65,9	T <sub>2B</sub>
CAS2101	450	45	548	126	40,9	T <sub>2C</sub>
CAS2004	-	62,0	430,0	120,0	18,0	T <sub>2B</sub>
CAS2103	-	50,0	485,0	132,0	20,0	T <sub>2C</sub>
CMU144	-	62,0- 80,0	389,0	105,0	23,6	-

*Tabla 16.- Propiedades sílice en función de la temperatura de precipitación en fase 2.*

Como se puede observar, **a mayor temperatura en la fase 2 de la reacción de precipitación, mayor es la densidad y la capacidad de absorción de DOA** de la sílice precipitada obtenida.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos mediante porosimetría de mercurio:



**Gráfica 11.- Comparativa distribución de tamaños de poro en función de la temperatura en la fase 2 de la reacción de precipitación.**

MUESTRA	ÁREA Hg (m²/g)	TAMAÑO PORO (nm)	V < 1µm (cm³/g)
CAS2201	77,4	57,3	0,79
CAS2001	56,9	52,6	0,79
CAS2101	31,7	43,4	0,61
CMU144	61,6	70,5	1,12

**Tabla 17.- Parámetros porosimetría de mercurio para las sílices CAS2001, CAS2101 y CMU144.**

Como se puede observar, **un aumento de temperatura en la fase 2 de la reacción de precipitación produce un desplazamiento hacia tamaños de poro más pequeños**. Desde 52,6 nm a 80 °C hasta 43,4 nm a 90 °C.

Este mismo ensayo se realizó con otro conjunto de tres sílices pero sintetizadas a un pH de fase 2 algo superior y se obtuvieron resultados similares, lo que confirma la temperatura como una propiedad muy importante y que, en el caso de buscar sílices más abrasivas (las adecuadas para fumadores) o más suaves (por ejemplo, para niños), cambiando esta propiedad se pueden lograr sílices con muy distinta porosidad y, posiblemente, diferente abrasividad.

## **ANEXO 11. SÍLICES ABRASIVAS: INFLUENCIA DEL TIPO DE SECADO**

Se ha evaluado cómo afecta a las propiedades de la sílice precipitada obtenida el tipo de secado realizado. Para ello, se atomizaron las tortas provenientes de una misma precipitación y se molieron a valores similares de molienda que las tortas secadas por spin-flash. A continuación, se muestra una tabla comparativa de dos sílices que provienen de la misma reacción de precipitación y que están molidas al mismo tamaño de partícula, de tal forma que la única diferencia entre ellas es el tipo de secado al que han sido sometidas.

MUESTRA	SECADO	DENSIDAD APARENTE COMPACTADA (g/l)	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	TAMAÑO DE PARTÍCULA (μm)
CAS1103B	SPIN-FLASH	222,4	109,3	7,1
CAS1106	ATOMIZADOR	195,0	118,0	7,7
CMU144	-	387,0	105,0	23,6

*Tabla 18.- Propiedades sílice en función del tipo de secado.*

Como se puede observar, **el tipo de secado no parece influir significativamente en las propiedades finales de la sílice obtenida**. Este hecho se corroboró con las sílices CAS10.

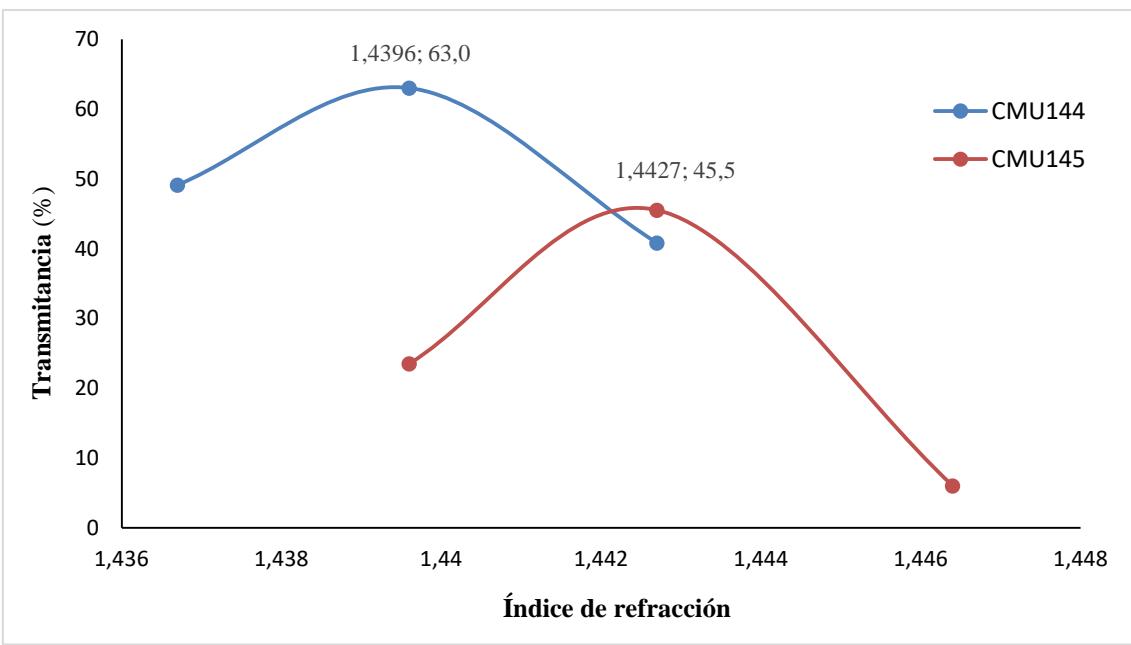
## ANEXO 12. ESTUDIO DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN

En la siguiente tabla se presentan los resultados de los índices de refracción medidos, junto con sus correspondientes transmitancias, de diferentes sílices precipitadas, tanto comerciales como otras producidas en planta piloto.

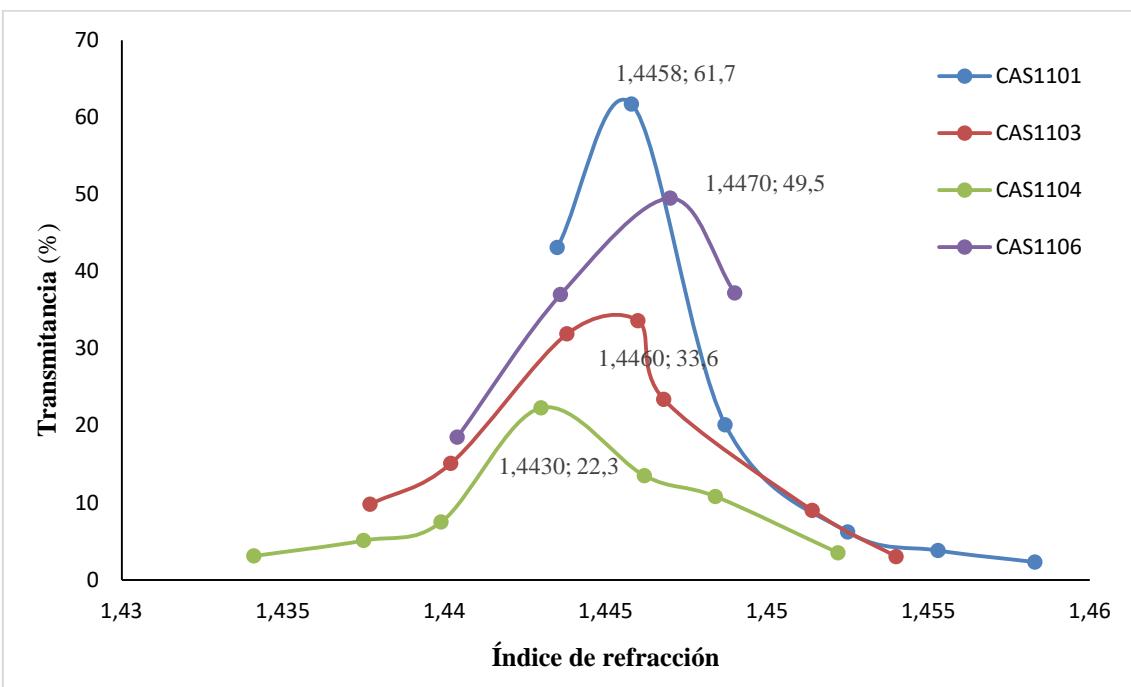
MUESTRA	ÍNDICE DE REFRACCIÓN	TRANSMITANCIA (%)
CMU144 (ref. abrasiva)	1,4396	63,0
CMU145 (ref. espesante)	1,4427	45,5
CAS0601	1,4486	35,1
CAS0604	1,4485	34,7
CAS0608	1,4494	7,4
CAS0701	1,4528	8,6
CAS0703	1,4553	38,5
CAS0706	1,4578	20,2
CAS0803	1,4493	56,5
CAS0903	1,4452	74,8
CAS1001	1,4464	39,5
CAS1003	1,4455	75,7
CAS1004	1,4472	77,9
CAS1005	1,4461	58,3
CAS1101	1,4458	61,7
CAS1103	1,4460	33,6
CAS1104	1,4430	22,3
CAS1106	1,4470	49,5
CAS1201	1,4520	39,8
CAS1203	1,4508	71,7
CAS1204	1,4525	78,6
CAS2301	1,4427	45,1
CAS2303	1,4464	32,8
CAS2403	1,4404	21,2
CAS2801	1,4494	66,9
A-400	1,4494	91,3
A-150	1,4553	54,6
S-125	1,4555	96,8

**Tabla 19.- Resumen de los índices de refracción y transmitancias registradas para diferentes sílices precipitadas, tanto comerciales como producidas en planta piloto.**

A continuación, se muestran algunas de las curvas que permiten obtener los datos de la tabla anterior.



**Gráfica 12.-** Representación gráfica Transmitancia (%) vs Índice de refracción para las sílices precipitadas de referencia CMU144 y CMU145.

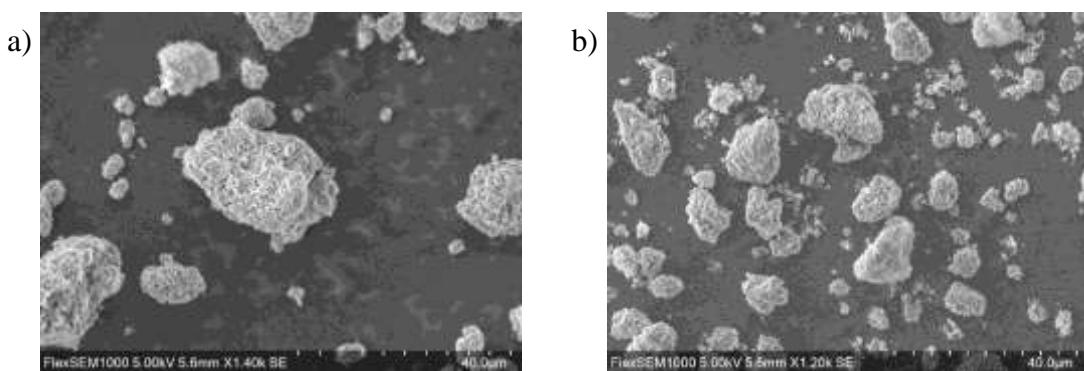


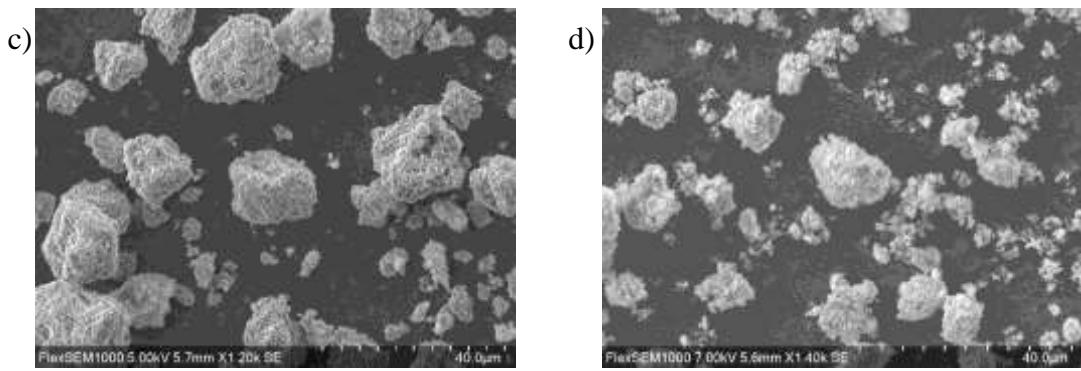
**Gráfica 13.-** Representación gráfica Transmitancia (%) vs Índice de refracción para las sílices precipitadas de referencia CAS1101, CAS1103, CAS1104 y CAS1106.

Alguna de las **conclusiones adicionales** que se pueden extraer de los resultados mostrados en la tabla anterior son las siguientes:

- **El índice de refracción viene dado por la naturaleza intrínseca de la propia sílice**, la cual viene determinada por cómo se haya llevado a cabo la reacción de precipitación y la estructura porosa que se genera. Si se observan los índices de refracción de todas las muestras CAS11 (todas ellas obtenidas a partir de la misma reacción de precipitación) se ve que no hay una variabilidad significativa en los índices de refracción, manteniéndose las dos primeras cifras decimales y pequeños cambios en las dos siguientes. Lo mismo ocurre para las CAS10, CAS12 y CAS06, entre otras. Recordar que las diferencias entre las sílices con una misma codificación inicial (ej. CAS1001, CAS1003, etc.) residen en el distinto tamaño de partícula y/o proceso de secado, procediendo de la misma precipitación, filtración y lavado.

- **El tamaño de partícula y el tipo de secado no influyen en el índice de refracción de la sílice precipitada.** Comparando los índices de refracción obtenidos para las muestras CAS1101 (64  $\mu\text{m}$ ), CAS1103 (7,09  $\mu\text{m}$ ) y CAS1104 (13,31  $\mu\text{m}$ ), se ve que no hay diferencias significativas en los índices de refracción obtenidos para cada uno de estos tamaños. En cuanto al tipo de secado, si se compara los índices de refracción de las muestras CAS1103 (spin-flash) y CAS1106 (atomizada), ambas molidas al mismo tamaño de partícula, también se observa que no hay diferencias significativas para los índices de refracción obtenidos. Lo mismo ocurre con la CAS1003 (spin-flash) y CAS1005 (atomizada). En la Figura 17 se muestra la apariencia de las distintas partículas de la muestra CAS11 con distintos tamaños. En cuanto a su aspecto superficial, su textura es similar en todos los casos, con aglomerados de sílice heterogéneos, muy diversos en forma y con irregularidades.





**Figura 17.-** Fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) para las muestras a) CAS1101, b) CAS1103, c) CAS1104 y d) CAS1106.

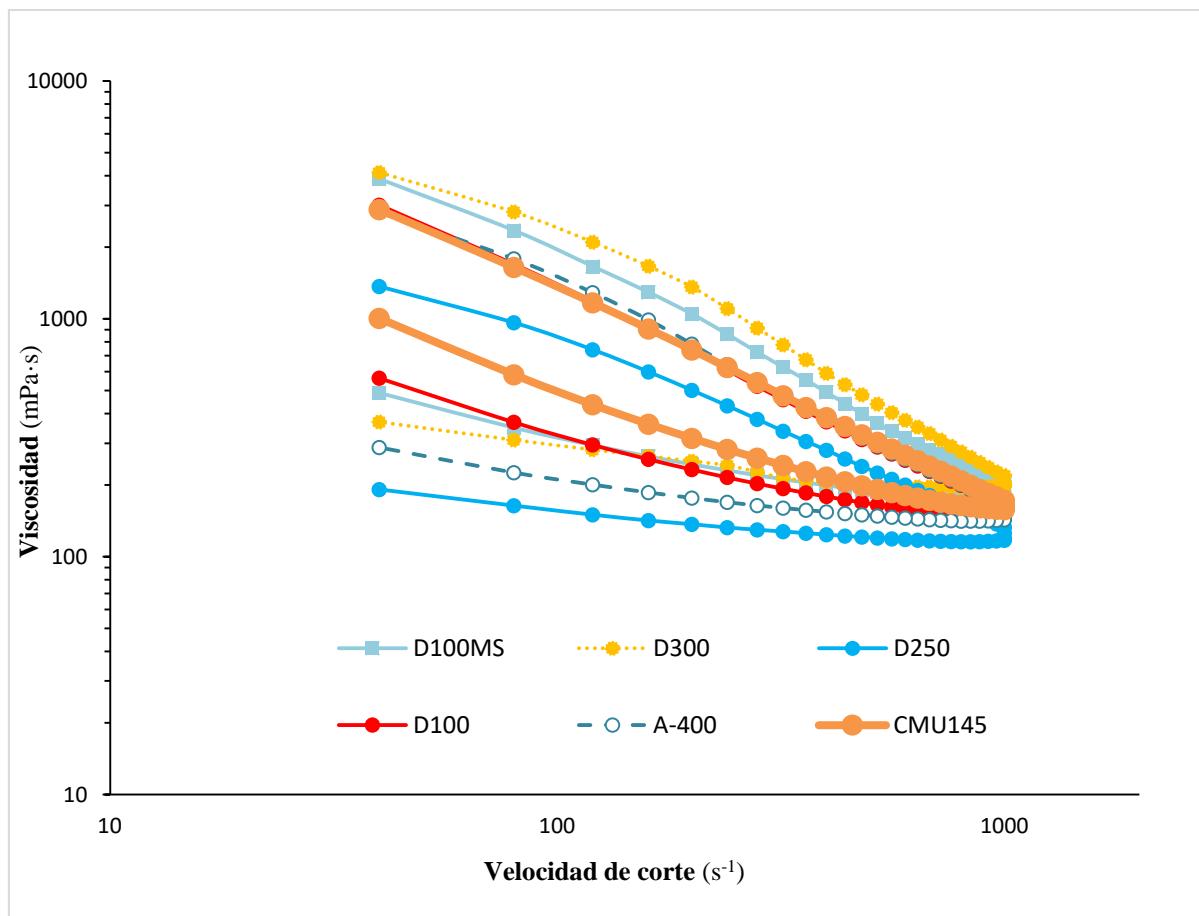
Para sílices con tamaños de partícula similares como son CAS0703 ( $d_{50} = 8,13 \mu\text{m}$ ; moda =  $9,45 \mu\text{m}$ ; span = 1,56) y CAS1003 ( $d_{50} = 7,69 \mu\text{m}$ ; moda =  $8,57 \mu\text{m}$ ; span = 1,64) que han sido molidas a 4500 rpm en ambos casos, cada una procedente de su correspondiente sílice secada en spin-flash, muestran una diferencia de 0,01 en el índice de refracción (1,4553 para CAS0703 y 1,4455 para CAS1003), lo que es significativo y que muestra la influencia de la naturaleza de la sílice. Aunque habrá que seguir investigando, parece intuirse una relación entre la menor porosidad, menor absorción con menor índice de refracción, pero no es totalmente clara.

- **Las tres muestras comerciales de IQE estudiadas presentan buenos valores de índices de refracción, además de transmitancias elevadas.** *Queda abierta la línea de estudio de los factores que influyen en la transmitancia, entre los que habría que considerar el escalado industrial, y el envejecimiento de la sílice durante el almacenamiento y en la pasta dental.*

## ANEXO 13. ESTUDIO DE LA REOLOGÍA DE SÍLICES ESPESANTES

- Influencia de la naturaleza de la sílice precipitada:

Las **sílices comerciales** objeto de estudio se muelen a tamaños de  $14,5 \pm 1 \mu\text{m}$ , el cual es un tamaño normal para una sílice espesante, tal y como se ha mostrado en la Tabla 7. No obstante, este tamaño es menor que el de la sílice espesante de referencia, CMU145 ( $21 \mu\text{m}$ ), y por ello se obtendrán unas viscosidades mayores que las que se obtendrían a  $21 \mu\text{m}$ . Este tamaño de  $14,5 \mu\text{m}$  es un tamaño que las sílices IBERSIL® D no tienen pero que se puede lograr en condiciones de molienda energéticamente no muy complejas o de elevado consumo. Para llevar a cabo el estudio, se ha medido la viscosidad de las siguientes sílices precipitadas comerciales: IBERSIL® D300, IBERSIL® D250, IBERSIL® D100, IBERSIL® D100MS e IBERSIL® A400, además de la sílice precipitada espesante de referencia, CMU145. Seguidamente se presentan las medidas de viscosidad completas para las sílices citadas anteriormente, además de una tabla con algunas de las propiedades más influyentes en la viscosidad.



Gráfica 14.- Estudio de la viscosidad en las sílices precipitadas comerciales IBERSIL® D100, D250, D300, D100MS y A400.

MUESTRA	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	[SILANOLES] (mmol/g)	$V < 1 \mu\text{m}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	ÁREA DE HISTÉRESIS (Pa/s)
CMU145	21,1	265,0	3,06	2,40	54700
IBERSIL® D300	14,0	280,0	3,10	1,97	121800
IBERSIL® D250	14,5	228,0	3,13	1,91	49052
IBERSIL® D100	13,4	262,0	2,73	2,03	63142
IBERSIL® D100MS	13,8	257,0	3,01	2,40	94192
IBERSIL® A400	15,6	256,0	3,21	2,14	74324

*Tabla 20.- Propiedades determinantes de la viscosidad para las sílices precipitadas comerciales IBERSIL® D100, D250, D300, D100MS y A400.*

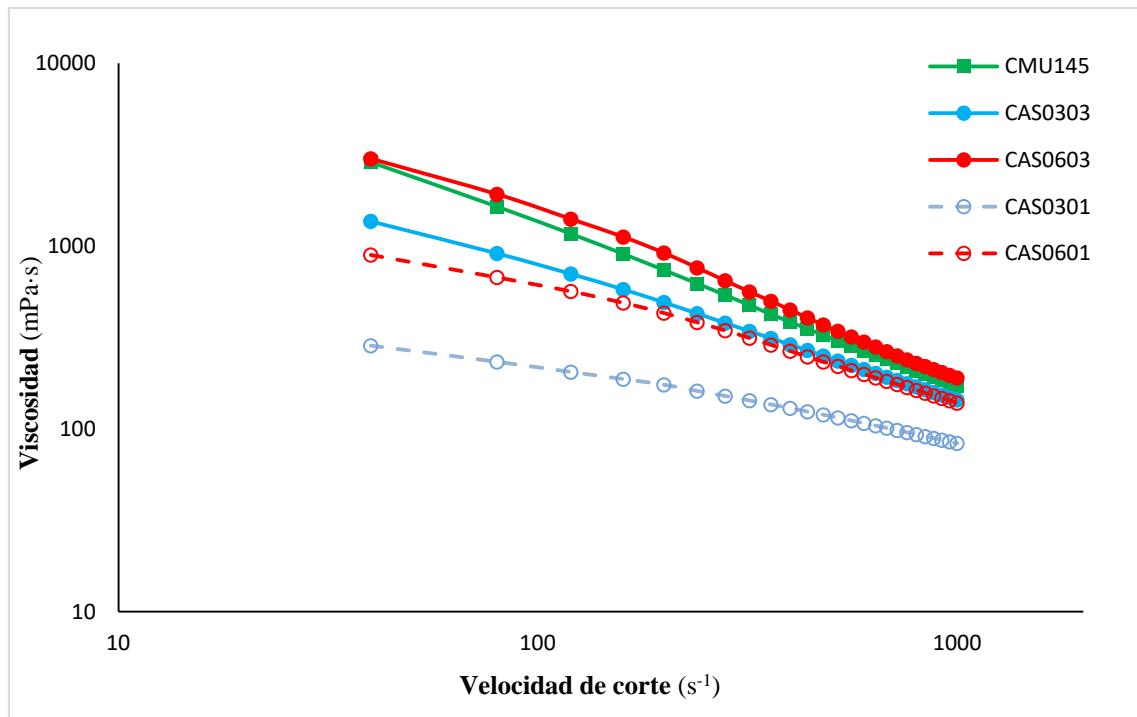
Al observar la Gráfica 14 y la Tabla 20, se ve claramente que la sílice que presenta una menor viscosidad (sobre todo a velocidades de corte bajas) es la que tiene la absorción de DOA y el  $V < 1 \mu\text{m}$  más bajos. Es el caso de la sílice IBERSIL® D250. Por este motivo, las sílices D300, D100MS, A400 y D100 generan mayor viscosidad. Sin embargo, la D300, D100MS y la A400 tienen mucha más histéresis que la sílice espesante de referencia (CMU145), no recuperando tan bien como D100 al finalizar el ciclo. **La sílice IBERSIL® D100 parece que es la que presenta mayor similitud en cuanto a propiedades respecto a la CMU145**, por lo que parece la más adecuada para usarla como espesante.

A partir de todos estos datos, se confirma la premisa inicial sobre los valores de los parámetros que influyen directamente en la viscosidad de una sílice precipitada. **Se concluye que tanto el tamaño de partícula de la sílice como su naturaleza intrínseca** (esta última determinada por cómo se ha llevado a cabo la reacción de precipitación y reflejada en parámetros como la concentración de silanoles, la absorción de DOA y el volumen de poros con diámetro inferior a una micra) **van a determinar la viscosidad de la misma**. Por tanto, conociendo estos datos se podrá predecir qué sílice va presentar una mayor viscosidad.

De acuerdo a estos ensayos, la sílice IBERSIL® D100 se perfila como una buena candidata a sílice espesante, ya que muestra una viscosidad similar a la sílice espesante de referencia CMU145. Sin embargo, también es importante destacar que **la sílice IBERSIL® D100 presenta una mayor área de histéresis, lo cual puede no ser positivo a la hora de conservar su estructura y forma**. *Para confirmar su idoneidad como sílice espesante, sería necesario realizar un estudio adicional de envejecimiento a*

*50 días y 20 °C, con el objetivo de comprobar que la sílice mantiene un comportamiento reológico similar a medida que el tiempo transcurre. Esto abre una nueva vía para futuras investigaciones.*

Las **sílices precipitadas obtenidas en planta piloto** a las que se les va a hacer un estudio de viscosidad son: CAS0601 (22 µm), CAS0603 (14,5 µm), CAS0301 (34 µm) y CAS0303 (13,7 µm). Las CAS06 se corresponden a un tipo de precipitación y las CAS03 a otra, además todas han sido secadas mediante spin-flash, de tal forma que la única diferencia entre la CAS0601 con la CAS0603, y la CAS0301 con la CAS0303 es el tamaño de partícula. Esto resulta en que, como bien se puede observar en la Gráfica 15, **a menor tamaño de partícula mayor viscosidad**. Es decir, la sílice precipitada CAS0603 tiene una mayor viscosidad que la CAS0601, y la sílice precipitada CAS0303 tiene una mayor viscosidad que la CAS0301, puesto que en ambos casos los tamaños de partícula de las muestras 03 son menores que los de las 01. Otra conclusión que se puede extraer de la Gráfica 15 es que **la viscosidad no solo depende del tamaño de partícula, sino también de la propia naturaleza de la sílice precipitada**. Esto se ve al comparar sílices precipitadas del mismo tamaño pero que corresponden a precipitaciones diferentes, como bien pueden ser la CAS0303 con CAS0603, ambas en torno a las 14 µm de tamaño de partícula. En este caso se ve que en todo el rango de velocidades de corte las viscosidades para una y otra sílice difieren significativamente, siendo mayor en este caso para la CAS0603. En este caso concreto, la precipitación de la sílice CAS06 difiere de la de la CAS03 en la cantidad total de silicato presente, siendo mayor en la CAS06. Se concluye de esta forma que **para una mayor masa de silicato total en la reacción de precipitación se obtiene una sílice con mayor absorción de DOA y mayor volumen de poros con diámetro inferior a una micra, lo cual hace que la sílice presente una mayor viscosidad**. Aquí se abre una posible vía de investigación futura acerca de cómo las diferentes y diversas variables del proceso de precipitación pueden afectar al comportamiento reológico de la sílice precipitada. Como se observa en la gráfica, **la sílice CAS0603 tiene un comportamiento reológico muy similar a la CMU145 en todo el rango de velocidades de corte**.



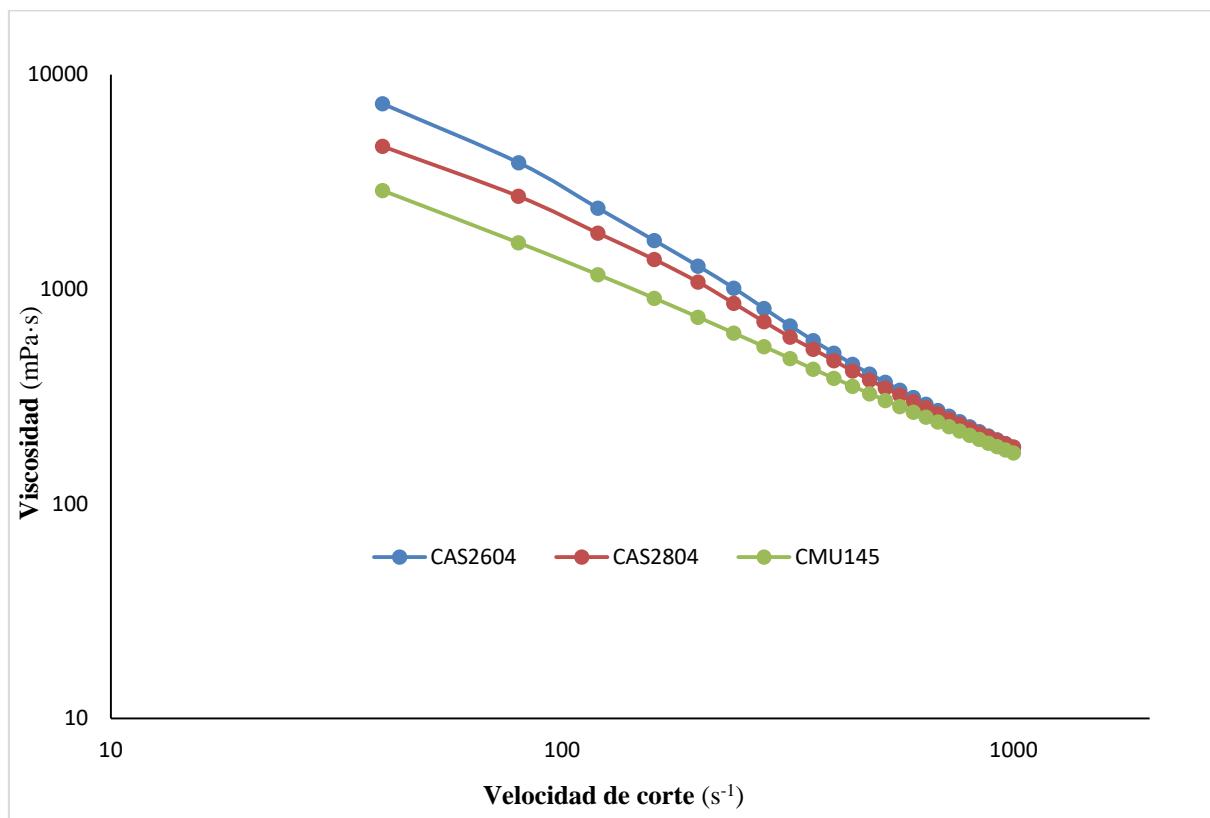
**Gráfica 15.- Estudio de la viscosidad en las sílices precipitadas de planta piloto CAS0601, CAS0603, CAS0301 y CAS0303.**

MUESTRA	TAMAÑO DE PARTÍCULA (μm)	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	[SILANOLES] (mmol/g)	V < 1μm (cm³/g)
CMU145	21,1	265,0	3,06	2,40
CAS0303	13,7	211,0	3,15	2,00
CAS0603	14,6	227,0	3,01	2,30

**Tabla 21.- Propiedades determinantes de la viscosidad para las sílices precipitadas obtenidas en planta piloto CAS03 y CAS06.**

En la Gráfica 16 se comparan las viscosidades de las sílices CAS2604 y CAS2804. Ambas están molidas al mismo tamaño de partícula (15,5 μm), de tal forma que la única diferencia que hay entre ellas es la precipitación a través de la cual han sido obtenidas. La única diferencia en la precipitación de estas sílices es el **caudal de adición de silicato sódico**. En el caso de la CAS26 el caudal de adición de reactivos ha sido dos veces el de la CAS28. Como se puede observar en la Tabla 22, esta variación en la forma en la que se ha llevado a cabo la precipitación apenas da cambios muy significativos en los valores de absorción de DOA, volumen de poros con diámetro inferior a una micra, y concentración de silanoles. Esto justifica la poca diferencia observada en las viscosidades mostradas en la Gráfica 16. Por tanto, con estos datos se puede concluir que **la masa total de silicato en la precipitación es un parámetro**

**mucho más influyente en la viscosidad de una sílice precipitada que el caudal de adición de silicato.**



**Gráfica 16.- Estudio de la viscosidad en las sílices precipitadas de planta piloto CAS2604 y CAS2804.**

MUESTRA	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	[SILANOLES] (mmol/g)	$V < 1\mu\text{m}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
CMU145	21,1	265,0	3,06	2,40
CAS2604	15,5	260,0	3,26	2,13
CAS2804	15,4	244,0	3,18	2,41

**Tabla 22.- Propiedades determinantes de la viscosidad para las sílices precipitadas obtenidas en planta piloto CAS26 y CAS28.**

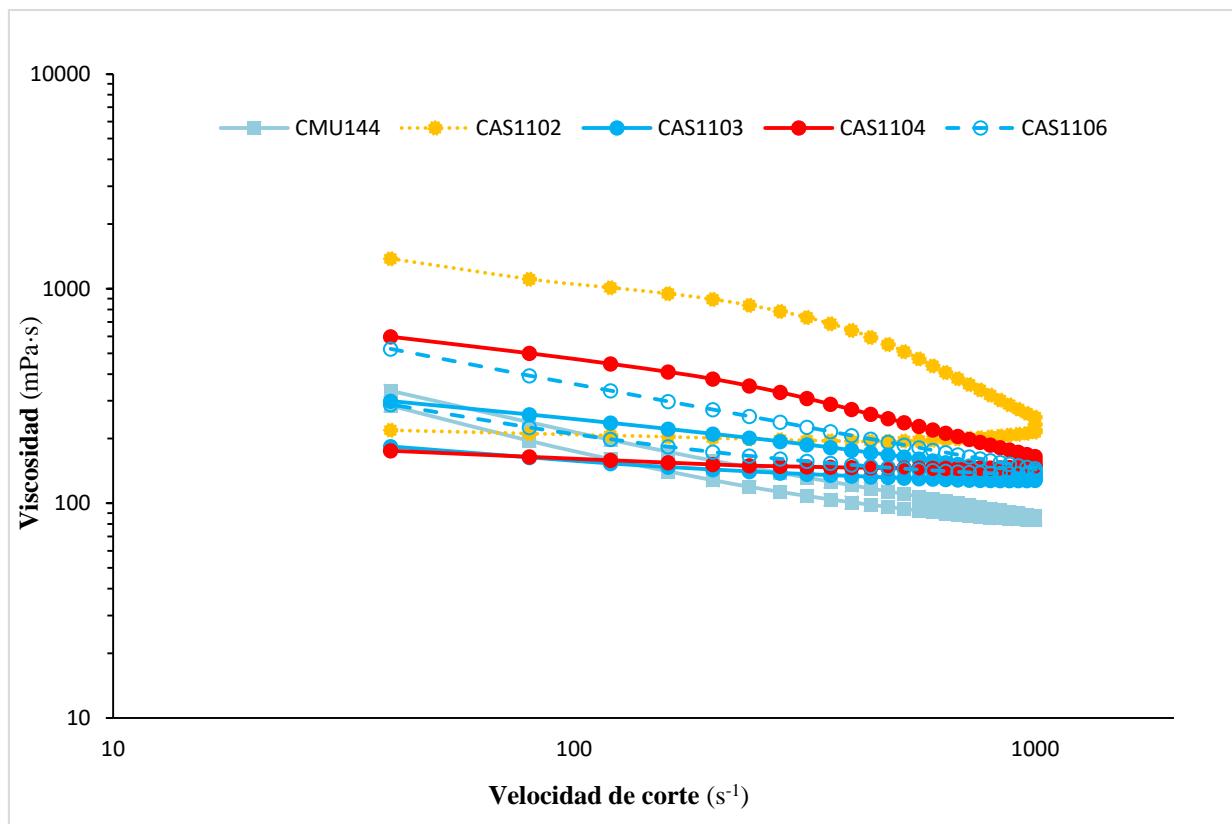
Se concluye que **para las sílices precipitadas espesantes estudiadas, tanto comerciales como las obtenidas en planta piloto, los factores que más afectan a su viscosidad son su tamaño de partícula y parámetros asociados a su naturaleza intrínseca, así como la absorción de DOA, la concentración de silanoles, y el volumen de poros con diámetro inferior a una micra.** Estos últimos vienen dados por cómo se ha llevado a cabo la reacción de precipitación de dicha sílice.

## **ANEXO 14. ESTUDIO DE LA REOLOGÍA DE SÍLICES ABRASIVAS**

- Influencia del tipo de secado y del tamaño de partícula:

En primer lugar, se estudia la **influencia del secado** en la viscosidad para una misma reacción de precipitación. Para ello, se estudia la viscosidad de las siguientes sílices precipitadas producidas en planta piloto: CAS1102, CAS1103, CAS1104 y CAS1106. Las sílices precipitadas CAS1103 y CAS1106 tienen el mismo tamaño de partícula y han sido obtenidas a partir de la misma reacción de precipitación, de tal forma que la única diferencia entre ellas es el secado. La CAS1103 ha sido secada por spin-flash, mientras que la CAS1106 ha sido secada por atomización. Como se puede observar en la Gráfica 17, la sílice precipitada CAS1106 presenta una mayor viscosidad que la CAS1103 en la primera bajada de la curva, por lo que podemos concluir que **el secado por atomización parece generar mayor viscosidad que por spin-flash**, sobre todo a bajas velocidades de corte. En la Gráfica 17, si se observa la curva de viscosidad completa de cada sílice, de esta se deduce que **el tipo de secado parece no generar diferencias notables en las áreas de histéresis de dichas sílices.**

Otro aspecto que también merece la pena comentar es el **tamaño de partícula**. Las sílices precipitadas CAS1102 y CAS1106 proceden de la misma reacción de precipitación y han sido sometidas al mismo secado (spin-flash), por lo que la única diferencia entre ellas es el tamaño de partícula. La CAS1102 tiene un tamaño de 80  $\mu\text{m}$ , mientras que la CAS1106 tiene un tamaño cercano a 8  $\mu\text{m}$ . En la Gráfica 17 se observa que la CAS1102 tiene una viscosidad mayor que la CAS1106 en la primera bajada de la curva, de modo que para las sílices abrasivas **un mayor tamaño de partícula parece producir una mayor viscosidad**. De manera análoga al caso anterior, al observar la Gráfica 17 y Tabla 23, se ve que hay grandes diferencias en las áreas de histéresis. Parece ser que **un mayor tamaño genera una mayor área de histéresis**. No obstante, los valores de viscosidad que genera una sílice abrasiva es mucho menor que una de características espesantes.



**Gráfica 17.- Estudio de la viscosidad completa en las sílices precipitadas de planta piloto CAS1102, CAS1103, CAS1104 y CAS1106.**

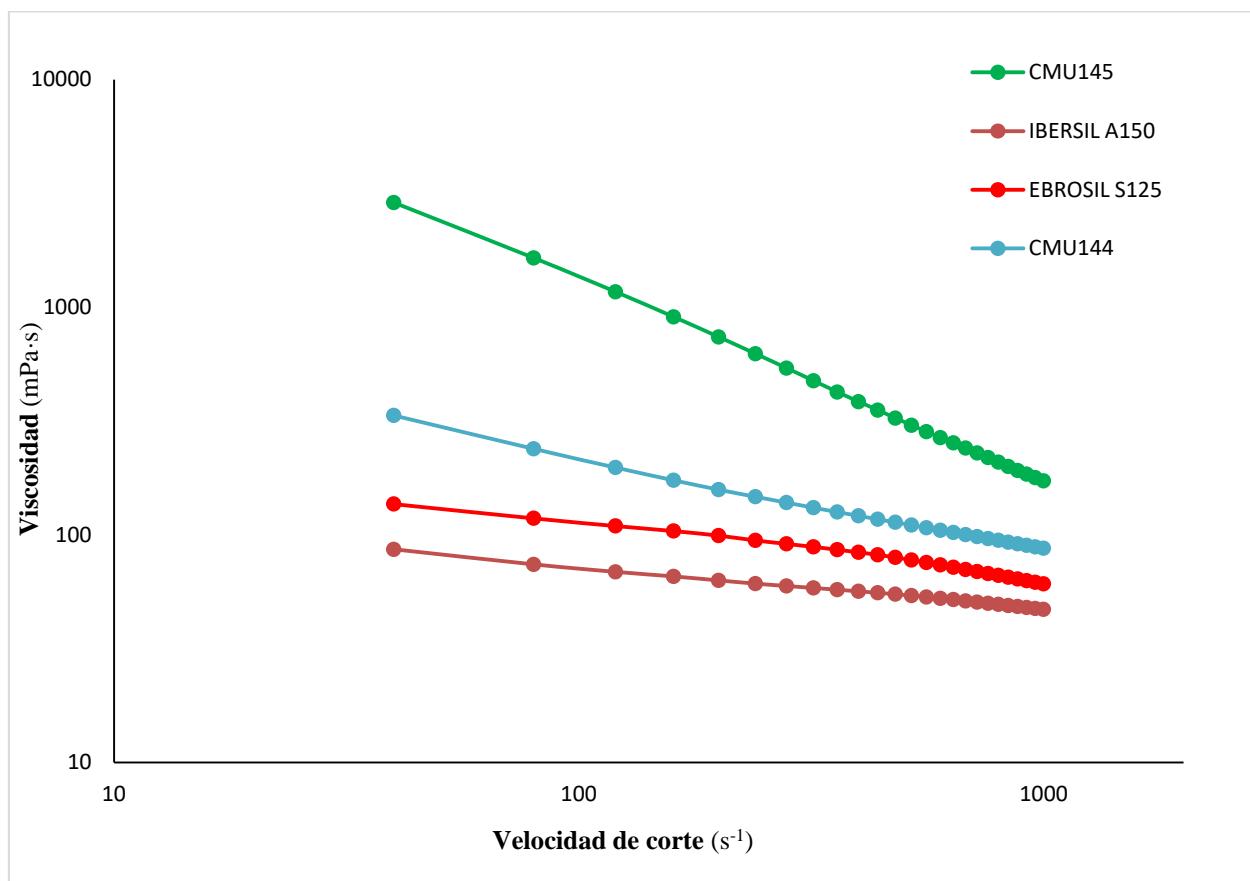
MUESTRA	SECADO	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	ÁREA DE HISTÉRESIS (Pa/s)
CAS1102	ATOMIZADO	79,8	117680
CAS1103	SPIN-FLASH	7,1	13222
CAS1104	SPIN-FLASH	13,3	37658
CAS1106	ATOMIZADO	7,7	17325

**Tabla 23.- Características de las sílices precipitadas producidas en planta piloto CAS1102, CAS1103, CAS1104, CAS1106.**

- Influencia de la naturaleza de la sílice precipitada:

Al igual que se ha explicado anteriormente en el caso de las sílices precipitadas espesantes, los **parámetros que más influyen en la viscosidad** y que están relacionados con la naturaleza intrínseca de la propia sílice son: la absorción de DOA, la concentración de silanoles y el volumen de poros con diámetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Estos parámetros vienen dados por cómo se ha llevado a cabo la reacción de precipitación en la obtención de la sílice. A continuación, se estudian las sílices comerciales IBERSIL® A150 y EBROSIL® S125. La principal diferencia entre ellas es la precipitación

mediante la cual han sido obtenidas. Ambas sílices tienen el mismo tamaño de partícula (alrededor de 20  $\mu\text{m}$ ) y una concentración de silanoles también muy similar. Sin embargo, la sílice precipitada EBROSIL® S125 ofrece una mayor absorción de DOA y un mayor volumen de poros con diámetro inferior a una micra. Todos estos datos vienen recogidos en la Tabla 24. Al observar la Gráfica 18, se observa que la sílice EBROSIL® S125 tiene una mayor viscosidad que la IBERSIL® A150, lo cual es lógico atendiendo a los datos de la Tabla 24, en la cual se muestra que la IBERSIL® A150 tiene una capacidad de absorción y un volumen de poros con diámetro inferior a una micra menores en ambos casos que para la EBROSIL® S125. Por el mismo motivo, estas dos sílices precipitadas, A150 y S125 tienen viscosidades menores que las sílices de referencia CMU144 y CMU145.



**Gráfica 18.-** Estudio de la viscosidad en las sílices precipitadas comerciales IBERSIL® A150 y EBROSIL® S125.

MUESTRA	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	[SILANOLES] (mmol/g)	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	$V < 1\mu\text{m}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
CMU144	23,6	3,40	105,0	0,71
CMU145	21,1	3,06	265,0	2,40
EBROSIL S125	20,0	2,54	225,0	2,04
IBERSIL A150	20,0	2,43	200,0	1,71

*Tabla 24.- Propiedades determinantes en la viscosidad para las sílices precipitadas comerciales EBROSIL® S125 e IBERSIL® A150.*

De todo lo anterior, se concluye que el tamaño de partícula de las sílices espesantes es determinante para la generación de viscosidad en las pastas de dientes, de modo que **cuanto menor el tamaño, mayor la viscosidad en las mezclas y tiene que ir acompañado de una absorción superior a 235 ml DOA/100g, un volumen acumulado de poro inferior a 1  $\mu\text{m}$  mayor de 1,95  $\text{cm}^3/\text{g}$  y una concentración de silanoles superior a 2 mmol/g.**

Será necesario una vez seleccionada la sílice abrasiva que conformará la estructura de la pasta de dientes medir su viscosidad para determinar cuánta va a aportar para disminuir, si fuera preciso, una cierta concentración de la sílice espesante.

**Existen buenas candidatas para su uso como sílices espesantes tanto de investigación procedentes de este proyecto (CAS0303, CAS0603, CAS2804, etc.) como de otras ya existentes tras un proceso de molienda (IBERSIL® D100, A400, etc.).**

*Será necesario estudiar la influencia del envejecimiento tanto de las sílices como de las mezclas para medida de viscosidad para evaluar la conveniencia de unas sílices u otras.*

## **ANEXO 15. ESTUDIO DE LA COMPATIBILIDAD CON FLUORUROS**

La sílice precipitada es muy usada como agente abrasivo en las pastas dentales por la alta compatibilidad con flúor que esta presenta. Esto ayuda a que el flúor permanezca disponible en la cavidad bucal y no reaccione dentro del dentífrico, por lo que se garantiza la eficacia protectora que ofrece el flúor, el cual es esencial para prevenir caries mediante la remineralización del esmalte dental. Por tanto, el hecho de hallar cuantitativamente **la compatibilidad con fluoruros de la sílice precipitada** es de vital importancia por varios motivos, ya que este valor numérico **da una idea acerca de:**

- La **disponibilidad de flúor** para fortalecer el esmalte y prevenir caries. Esto está directamente relacionado con la interacción del flúor con el resto de los componentes de la pasta dental. Si hay una alta interacción la disponibilidad del flúor será menor.
- La **conservación del flúor durante el almacenamiento**, de tal forma que la concentración de este se mantenga constante. *Para esto se requeriría algún ensayo adicional no presente en este trabajo, como por ejemplo estudiar cómo varía el valor de compatibilidad con fluoruros a medida que se incrementa el tiempo de contacto entre la sílice y la disolución de fluoruros de concentración conocida. Esto queda pendiente para una investigación futura.*
- La **calidad del producto**. Un alto nivel de compatibilidad con fluoruros indica que la pasta de dientes es eficaz y por tanto de alta calidad.

Con todo esto, lo ideal es que el valor de compatibilidad con fluoruros sea lo más cercano posible al 100%, con el fin de asegurar y maximizar la protección dental que las pastas de dientes fluoradas ofrecen, consiguiendo así la satisfacción del consumidor.

A continuación, se muestra una tabla con los valores de compatibilidad con fluoruros hallados para una serie de sílices precipitadas abrasivas producidas en planta piloto:

MUESTRA	COMPATIBILIDAD CON FLUORUROS (%)	MUESTRA	COMPATIBILIDAD CON FLUORUROS (%)
CMU144	93,7	CAS1005	94,4
CAS0701	> 100	CAS1101	94,2
CAS0702	> 100	CAS1102	95,0
CAS0703	96,6	CAS1103	92,2
CAS0704	91,6	CAS1104	99,1
CAS0706	12,8	CAS1106	97,7
CAS0801	> 100	CAS1201	95,1
CAS0802	95,0	CAS1202	95,0
CAS0803	98,7	CAS1203	93,1
CAS0804	98,9	CAS1204	97,0
CAS0806	94,3	CAS2001	95,3
CAS08C01	93,1	CAS2201	80,5
CAS0901	94,9	CAS2301	97,9
CAS0902	95,0	CAS2303	> 100
CAS0903	95,3	CAS2304	95,5
CAS0904	93,1	CAS2401	93,4
CAS1001	92,0	CAS2403	> 100
CAS1002	95,0	CAS2501	> 100
CAS1003	94,4	CAS2503	> 100
CAS1004	90,9	CAS2504	> 100

*Tabla 25.- Compatibilidades con fluoruros de sílices precipitadas abrasivas producidas en planta piloto.*

A continuación, se muestra una tabla con los valores de compatibilidad con fluoruros hallados para las diferentes sílices precipitadas espesantes producidas en planta piloto:

MUESTRA	COMPATIBILIDAD CON FLUORUROS (%)
CMU145	95,2
CAS0201	> 100
CAS0203	6,8
CAS0301	81,7
CAS0303	92,9
CAS0304	94,8
CAS0401	> 100
CAS0601	91,5
CAS0602	> 100
CAS0603	94,3
CAS0604	79,7
CAS0608	8,1
CAS26B01	> 100
CAS2604	96,3
CAS2901	> 100
CAS2904	> 100

*Tabla 26.- Compatibilidades con fluoruros de sílices precipitadas espesantes producidas en planta piloto.*

Debido a que la manera de operar es diferente en función de si se tiene una sílice precipitada abrasiva o espesante, se ha procedido a comparar el valor de compatibilidad con fluoruros obtenido por ambos métodos para una misma sílice, con el objetivo de determinar si la cantidad de sílice es un parámetro importante en la determinación de la compatibilidad con fluoruros en aquellas sílices con compatibilidad inferior a 90 %. Los resultados obtenidos, tal y como se puede ver en la tabla siguiente, indican que **se obtiene un valor más alto de compatibilidad con fluoruros con menor cantidad de sílice** porque esta puede actuar “secuestrando” los iones F<sup>-</sup> cuando una sílice tiene una elevada porosidad<sup>25</sup> lo que indica que la cantidad de sílice espesante presente en una pasta dental puede tener una influencia de cierta consideración en la disponibilidad de fluoruros. Si se considera el porcentaje de F<sup>-</sup> absorbido por gramo de sílice, en ambos casos es muy próximo: 5,8 y 6,7 %/g para 3,5 g y 7,0 g, respectivamente. La bibliografía indica que esto no tiene por qué ser negativo porque las sílices espesantes que captan iones F<sup>-</sup> también actúan adhiriéndose a la dentina y ocluyendo los túbulos de

ésta, disminuyendo la sensibilidad dental y llevando de forma efectiva el flúor a la dentina en la cual se desorberá bajo las condiciones de pH de la boca<sup>9</sup>.

MUESTRA	MÉTODO PREPARACIÓN	COMPATIBILIDAD CON FLUORUROS (%)
CAS0604	3,5 g en 30 g disolución	79,7
CAS0604	7 g en 30 g disolución	52,8

*Tabla 27.- Influencia de la cantidad de sílice en la compatibilidad con fluoruros.*

Como se puede observar en la Tabla 25, la mayor parte de las sílices precipitadas abrasivas estudiadas ofrecen valores de compatibilidad con fluoruros mayores al 90 %, lo cual implica que serían adecuadas para su uso en pastas de dientes (en lo que a compatibilidad sílice-fluoruro se refiere), aunque hay algún caso como la CAS0706, CAS08B01 y la CAS2201 que dan valores de compatibilidad con fluoruros menores al 90 % (sobre todo la CAS0706). Para el caso de las sílices espesantes (Tabla 26) también hay casos en los que la compatibilidad es menor al 90 %, como es el caso de la CAS0203, CAS0301, CAS0604 y CAS0608. Atendiéndose a los resultados, las sílices precipitadas CAS0203, CAS0608 y CAS0706 son las que presentan los valores de compatibilidad con fluoruros más bajos de todas las sílices estudiadas, teniendo incluso valores por debajo del 10 % (y que serían incluso menores de haber sido preparadas por el procedimiento habitual, en el caso de la CAS0203 y CAS0608). Estos valores tan bajos indican una alta interacción del flúor con la sílice precipitada y/o absorción en la sílice para su posterior disponibilidad en la dentina. La justificación del por qué una sílice precipitada presenta mayor o menor valor de compatibilidad con fluoruros parece residir, entre otros factores, en la naturaleza intrínseca de la propia sílice, la cual viene expresada en parámetros tales como la absorción de DOA, la concentración de silanoles y el volumen de poros con diámetro de poro inferior a una micra. Estos parámetros vienen dados por cómo se ha llevado a cabo la reacción de precipitación de dicha sílice. Generalmente, las sílices espesantes, con valores inferiores de compatibilidad con fluoruros, tienen valores de DOA y de volumen de poros con diámetro inferior a una micra mayores que los de una sílice abrasiva. Este parece ser un motivo muy influyente en la compatibilidad sílice precipitada-fluoruro. En la tabla siguiente se puede ver reflejado:

MUESTRA	COMPORTAMIENTO	[SILANOLES] (mmol/g)	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	V < 1µm (cm <sup>3</sup> /g)
CMU144	ABRASIVA	3,40	105,0	1,10
CAS1101	ABRASIVA	2,71	134,0	0,74
CMU145	ESPESANTE	3,06	265,0	2,40
CAS0601	ESPESANTE	3,01	253,0	2,30

*Tabla 28.- Propiedades determinantes en la compatibilidad con fluoruros.*

Sin embargo, parece ser que no únicamente es la propia naturaleza de la sílice la que influye en este valor de compatibilidad con fluoruros. **El tamaño de partícula parece ser un factor de gran importancia en algunos casos.** La sílice precipitada CAS0201 (22,3 µm) presenta un valor de compatibilidad con fluoruros cercano al 100 % mientras que la sílice precipitada CAS0203 (12,5 µm) presenta un valor de tan solo el 6,8 %. Estas dos muestras proceden de la misma reacción de precipitación y ambas han sido secadas del mismo modo (spin-flash), de modo que la única diferencia entre ellas es el tamaño de partícula. Esto pone de manifiesto que para esta sílice concreta el tamaño de partícula influye en gran medida en la compatibilidad con fluoruros. Esto mismo ocurre, aunque en menor medida, para las sílices CAS0601 (22,2 µm) y CAS0604 (7,8 µm). Para estos casos, a menor tamaño de partícula, menor es la compatibilidad con fluoruros. Esto puede deberse a la porosidad interparticular ya que, a menor tamaño de partícula, mayor número de estas por cm<sup>3</sup> y se puede generar poros entre las partículas que atrapen a los iones fluoruro. Sin embargo, para el caso de las sílices precipitadas CAS0301 (34 µm), CAS0303 (13,7 µm) y CAS0304 (6,0 µm) ocurre lo opuesto. Las muestras molidas a menor tamaño tienen mayor valor de compatibilidad con fluoruros que la muestra sin moler, aunque las diferencias entre las muestras sea pequeña. Esta información queda reflejada en la siguiente tabla:

MUESTRA	TAMAÑO PARTÍCULA (µm)	COMPATIBILIDAD CON FLUORUROS (%)
CAS0201	22,3	> 100
CAS0203	12,5	6,8
CAS0601	22,2	91,5
CAS0604	7,8	79,7
CAS0301	34,0	81,7
CAS0303	13,7	92,9
CAS0304	6,0	94,8

*Tabla 29.- Influencia del tamaño de partícula en la compatibilidad con fluoruros.*

**El tipo de secado también puede ser un factor determinante en algún caso.** La sílice precipitada CAS0703 (spin-flash) presenta un valor de compatibilidad con fluoruros cercano al 100%, mientras que la sílice precipitada CAS0706 (atomizada) presenta un valor de compatibilidad con fluoruros de tan solo el 12,8%. Estas dos muestras proceden de la misma reacción de precipitación y ambas han sido molidas al mismo tamaño de partícula, por lo que la única diferencia entre ellas es el secado. Como se puede observar, la sílice secada por atomización presenta un valor de compatibilidad con fluoruros muy bajo en comparación con la sílice secada por spin-flash. De forma análoga, la misma conclusión se extrae con las sílices CAS0603 (spin-flash) y CAS0608 (atomizada). Es posible que cambie la concentración de silanoles o la química superficial de las sílices con el secado. Esta información queda reflejada en la siguiente tabla:

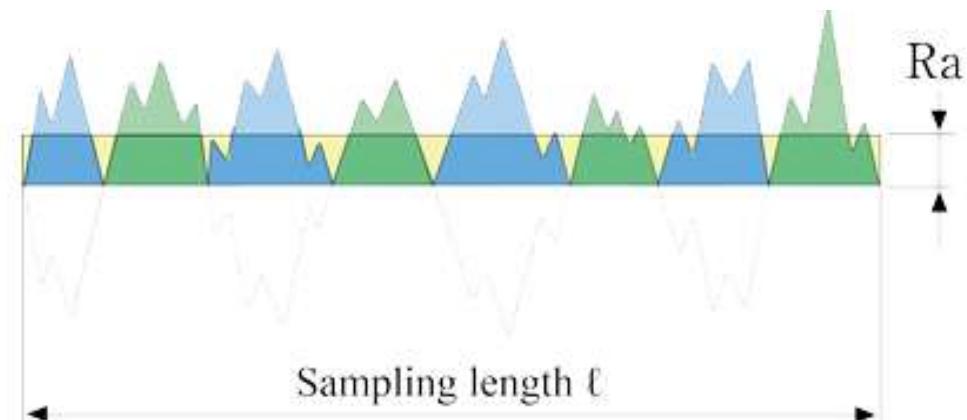
MUESTRA	TIPO DE SECADO	COMPATIBILIDAD CON FLUORUROS (%)
CAS0703	SPIN-FLASH	96,6
CAS0706	ATOMIZADOR	12,8
CAS0603	SPIN-FLASH	94,3
CAS0608	ATOMIZADOR	8,1

*Tabla 30.- Influencia del tipo de secado en la compatibilidad con fluoruros.*

## ANEXO 16. ESTUDIO DE LA ABRASIÓN

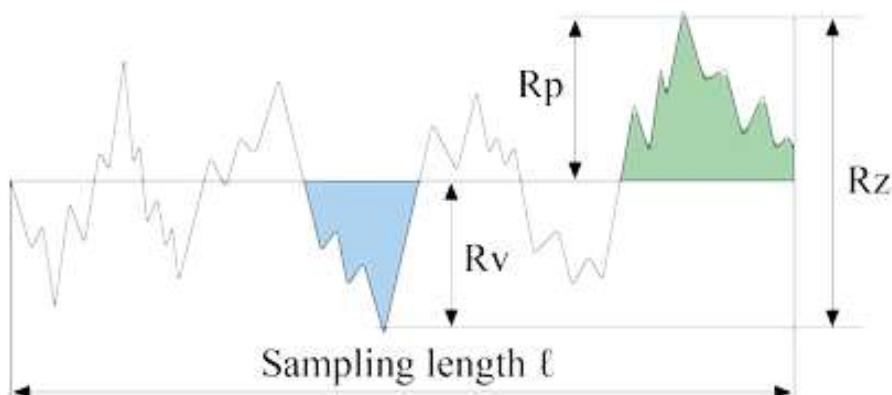
La abrasividad se evalúa midiendo la media aritmética de rugosidad ( $R_a$ ) y la altura máxima ( $R_z$ ). Mayores valores de  $R_a$  y  $R_z$  indican mayor abrasión.

La **media aritmética de rugosidad ( $R_a$ )** representa la media aritmética de la ordenada absoluta  $Z$  ( $x$ ) en la longitud del muestreo. Para visualizarlo más claramente a continuación se muestra gráficamente la media aritmética para un caso de un perfil de rugosidad:



**Figura 18.- Media aritmética de un perfil de rugosidad<sup>26</sup>.**

Otro parámetro importante en la medida de la rugosidad superficial es la **altura máxima ( $R_z$ )**. La altura máxima representa la suma de la altura máxima del pico ( $R_p$ ) y la profundidad máxima del valle ( $R_v$ ), pertenecientes a un perfil. El pico del perfil es la parte que está por encima de la línea de perfil media (eje X). El valle del perfil es la parte que está por debajo de la línea de perfil media (eje X). Por tanto, se tiene que  $R_z = R_p + R_v$ . A mayor valor de  $R_z$ , mayor abrasión. Para visualizar mejor el concepto a continuación se presenta gráficamente la altura máxima de un perfil de rugosidad:



**Figura 19.- Altura máxima de un perfil de rugosidad<sup>26</sup>.**

En primer lugar, se llevan a cabo dos **medidas de blanco**. La primera de ellas consiste en la medida directa de  $R_a$  y  $R_z$  de la superficie de una placa de PMMA. La segunda consiste en la medida de  $R_a$  y  $R_z$  de la superficie de una placa de PMMA que ha sido sometida a cepillado en presencia de la disolución de referencia que contiene carboximetilcelulosa, glicerina y agua (no contiene sílice precipitada). En la tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos.

MUESTRA	$R_a$ (nm)	$R_z$ (nm)
BLANCO SIN CEPILLADO	44,0	128,0
BLANCO CON CEPILLADO	102,0	1388,0

*Tabla 31.- Resultados abrasión muestras de blanco.*

Con los resultados obtenidos se concluye que **el propio cepillo ejerce cierta abrasión**, lo cual es lógico, si bien se trata de un cepillo de cerdas suaves tal y como indica la norma. El valor de  $R_z$  es muy superior en el blanco con cepillado que en el blanco sin cepillado. Por otro lado, la diferencia en el valor de  $R_a$  va desde los 44 nm hasta los 102 nm, lo cual hay que valorar si es o no una diferencia significativa. Para ello, se realiza la medida de  $R_a$  de una placa de PMMA que ha sido sometida a cepillado en presencia de un slurry abrasivo que contiene la **sílice precipitada abrasiva de referencia CMU144**, y de otra que ha sido sometida a cepillado en presencia de un slurry que contiene la **sílice precipitada espesante de referencia CMU145**. En la tabla siguiente se presentan los resultados obtenidos:

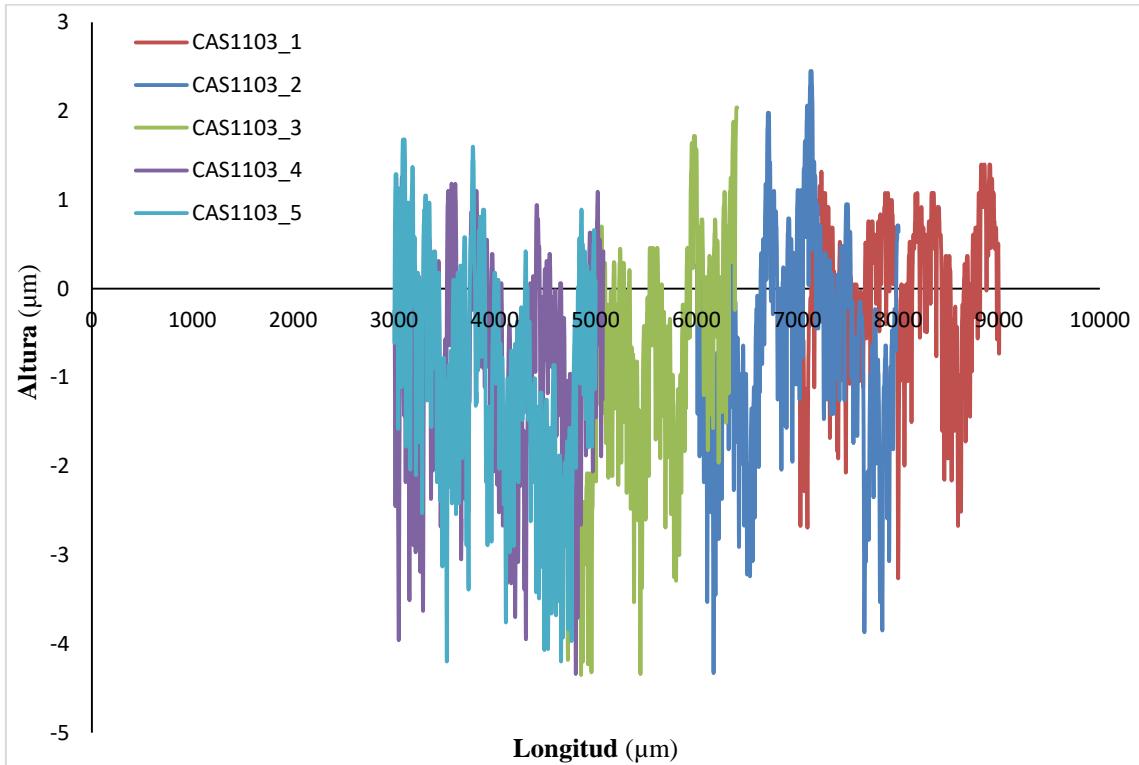
MUESTRA	$R_a$ (nm)	$R_z$ (nm)
CMU144 (ref. abrasiva)	880,0	5524,0
CMU145 (ref. espesante)	132,0	774,0

*Tabla 32.- Resultados abrasión muestras de referencia.*

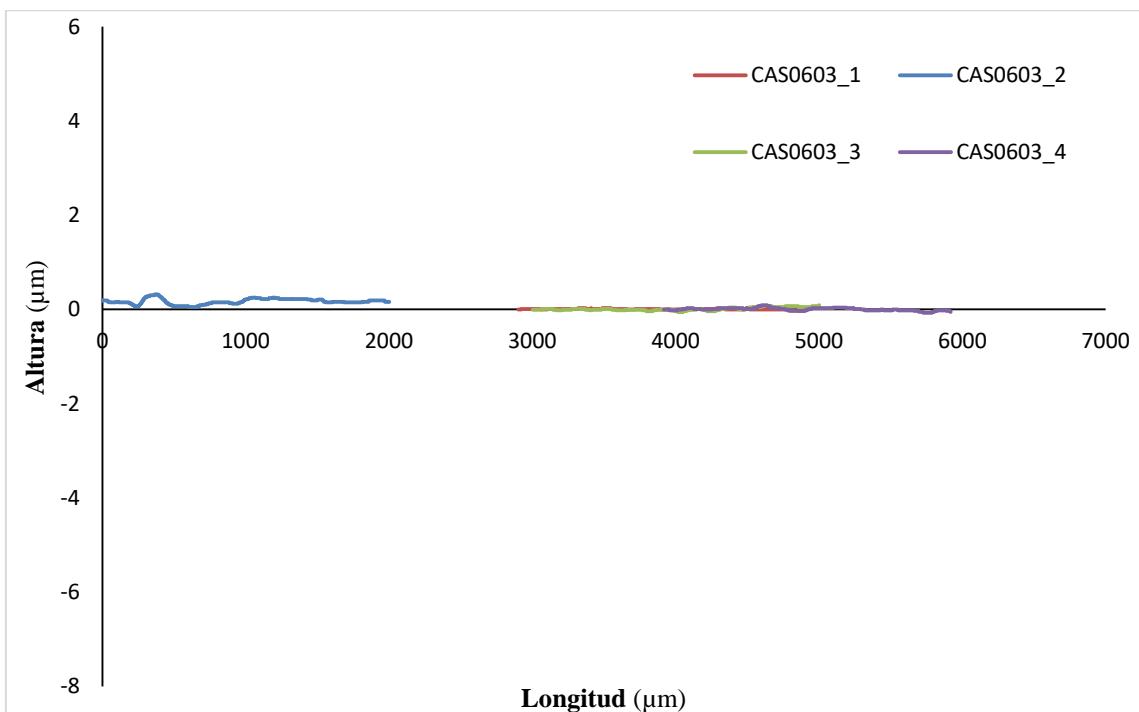
Como se puede observar, el valor de  $R_a$  para la sílice abrasiva de referencia es de 880 nm, mientras que para la sílice espesante de referencia se tiene un valor de  $R_a$  de 132 nm, el cual es un valor muy próximo al obtenido en el blanco con cepillado. En cuanto al valor de  $R_z$ , este es también muy superior para el caso de la sílice abrasiva. Por tanto, ante los resultados obtenidos se puede concluir que **este método permite diferenciar claramente entre una sílice precipitada abrasiva y una espesante**.

A continuación, se presentan dos **ejemplos de perfiles de rugosidad**, uno para una sílice abrasiva, CAS1103, y otro para una espesante, CAS0603. En ellos se puede observar claramente la diferencia entre una sílice abrasiva y espesante. Para la abrasiva se aprecia una erosión muy elevada, lo que resultará en altos valores tanto de  $R_a$  como

de  $R_z$ . Por el contrario, para el caso de la sílice espesante el perfil de rugosidad es muy plano, no existe una erosión apreciable, lo que se traducirá en unos valores muy bajos de  $R_a$  y  $R_z$ .

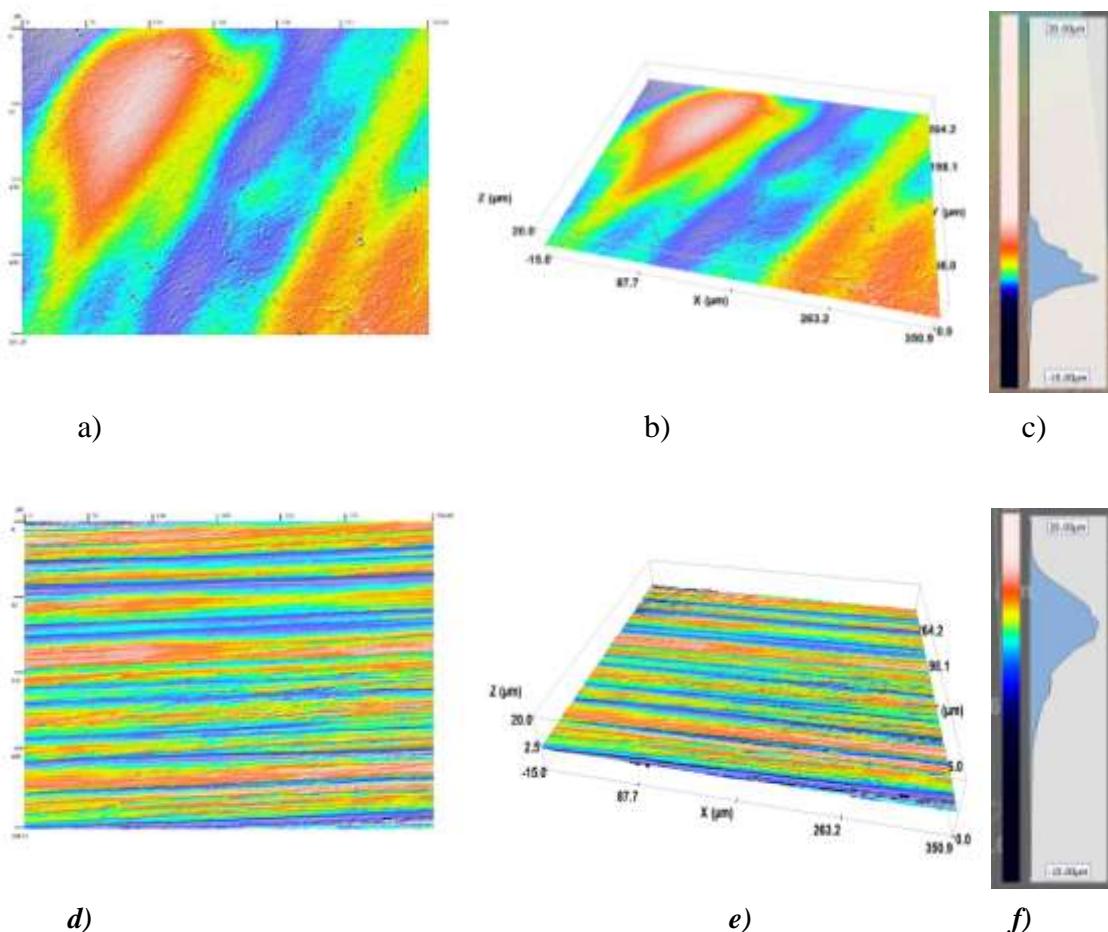


**Gráfica 19.-** Perfiles de rugosidad para la sílice CAS1103.



**Gráfica 20.-** Perfiles de rugosidad para la sílice CAS0603.

Indicar que, en los últimos meses de este Trabajo Fin de Máster, se iniciaron medidas en el Museo Nacional de Ciencias Naturales de España (MNCN-CSIC) con un microscopio confocal 3D (también recogido en la norma ISO) y se obtuvieron resultados cualitativamente semejantes a los obtenidos con el rugosímetro. Se analizó un blanco sin cepillado y una muestra cepillada (CAS1102) y se obtuvieron las imágenes que se ofrecen a continuación. *Queda pendiente, como trabajo futuro, trabajar con esta técnica para la evaluación de las placas de PMMA y establecer una correlación cuantitativa entre un método y el otro de perfilometría.*



**Figura 20.-** Imágenes 2D (a y d), 3D (b y e) y escala de las muestras BLANCO SIN CEPILLAR y CAS1102 con microscopio confocal.

MUESTRA	R <sub>a</sub> (nm)
BLANCO SIN CEPILLADO	46
CAS1102	314

**Tabla 33.-** Resultados abrasión con microscopio confocal 3D de dos muestras.

Los datos obtenidos para la media aritmética de la rugosidad están bastante alineados con ambas técnicas siendo 44 y 46 nm para el blanco sin cepillado con el

rugosímetro y con el microscopio confocal, respectivamente y para CAS1102 son 170 y 314 nm, respectivamente. *No obstante, habrá que seguir estudiando la correlación entre ambas técnicas y estudiar otros parámetros de la rugosidad con ambas técnicas, como línea de investigación futura.*

## SÍLICES ABRASIVAS

- Influencia del tipo de secado:

A continuación, se estudia la influencia del tipo de secado para las sílices CAS1003 y CAS1005. Ambas proceden de la misma reacción de precipitación y están molidas al mismo tamaño de partícula. La CAS1003 ha sido secada por spin-flash, mientras que la CAS1005 ha sido secada por atomización. En la Tabla 34 se puede observar que los valores de  $R_a$  son muy similares para ambas sílices, pero sin embargo el valor de  $R_z$  es considerablemente mayor para el caso de la sílice secada por spin-flash. Por tanto, cabría esperar que **el secado por spin-flash genere, al igual que en el caso anterior, sílices con mayor capacidad de abrasión que las atomizadas.**

MUESTRA	SECADO	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ (nm)	$R_z$ (nm)
BLANCO CON CEPILLADO	-	-	102,0	1388,0
CMU144	-	23,6	880,0	5524,0
CAS1003	SPIN-FLASH	7,7	691,0	7374,0
CAS1005	ATOMIZACIÓN	7,0	657,0	4294,0

*Tabla 34.- Abrasión de diferentes sílices en función del tipo de secado.*

- Influencia del tamaño de partícula:

A continuación, se estudia la influencia del tamaño de partícula para las sílices CAS1201, CAS1203 y CAS1204. Estas proceden de la misma reacción de precipitación y han sido secadas por spin-flash, de tal forma que la única diferencia entre ellas es el tamaño de partícula. Al observar la Tabla 35 se deduce en primer lugar que la capacidad de abrasión de las sílices CAS12 es menor que la de las CAS11. También, como se ha comentado previamente, **la sílice molida al menor tamaño de partícula es la que presenta mayor abrasión**, tanto en valores de  $R_a$  como de  $R_z$ , y puede deberse a que cuando el tamaño es muy pequeño, se produce una aglomeración de las partículas durante el proceso abrasivo, generando una mayor abrasión que la sílice original.

MUESTRA	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ (nm)	$R_z$ (nm)
BLANCO CON CEPILLADO	-	102,0	1388,0
CMU144	23,6	880,0	5524,0
CAS1201	38,2	322,0	1340,0
CAS1203	14,2	291,0	2250,0
CAS1204	6,0	372,0	3000,0

*Tabla 35.- Abrasión de diferentes sílices en función del tamaño de partícula.*

A continuación, se estudia la abrasión para las sílices CAS2301 y CAS2303. Ambas proceden de la misma reacción de precipitación y han sido secadas por spin-flash, por lo que la única diferencia entre ambas es su tamaño de partícula. Al observar la Tabla 36 se observa que **la sílice de menor tamaño de partícula es la que presenta mayores valores de  $R_a$  y  $R_z$ , y por tanto es la que presenta mayor abrasión**, posiblemente debido al fenómeno descrito antes. La sílice CAS2303 presenta una abrasión similar a la sílice de referencia abrasiva CMU144.

MUESTRA	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ (nm)	$R_z$ (nm)
BLANCO CON CEPILLADO	-	102,0	1388,0
CMU144	23,6	880,0	5524,0
CAS2301	69,4	376,0	3165,0
CAS2303	12,5	860,0	6444,0

*Tabla 36.- Abrasión de diferentes sílices en función del tamaño de partícula.*

- Influencia de las variables de reacción en la capacidad de abrasión:

Las sílices CAS0803, CAS0903 y CAS1003 proceden de diferentes precipitaciones en las que se ha variado la **cantidad de silicato en la fase 5**, manteniendo el resto de parámetros de reacción iguales entre sí. Todas tienen tamaños de partícula similares y han sido secadas por spin-flash. Tal y como se puede observar en la Tabla 37, a mayor cantidad de silicato en la fase 5 menor absorción de DOA. Si bien la absorción de DOA puede servir para indicar si una sílice es válida como abrasiva, así como su área BET (menor de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , en general a la luz de los resultados de este trabajo), el ensayo de aplicación es el que mejor predice cuál sílice es más abrasiva. Como se puede observar en la Tabla 37, **a menor cantidad de silicato de sodio en la fase 5 de la reacción de**

**precipitación, mayores son los valores de  $R_a$  y  $R_z$ , lo cual se traduce en una mayor abrasión.**

MUESTRA	SILICATO EN FASE 5 (%)	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	ÁREA BET (m <sup>2</sup> /g)	$R_a$ (nm)	$R_z$ (nm)
BLANCO CON CEPILLADO	-	-	-	102,0	1388,0
CMU144	-	105,0	62,0-80,0	880,0	5524,0
CAS0803	25,0	125,1	55,4	257,0	862,0
CAS0903	14,0	137,8	61,1	174,0	1440,0
CAS1003	0,0	147,3	65,5	691,0	7374,0

*Tabla 37.- Abrasión de diferentes sílices en función de la cantidad de silicato de sodio en la fase 5 de la reacción de precipitación.*

Por otra parte, para evaluar cómo afecta a la abrasión la **temperatura** de la reacción de precipitación se ha variado la temperatura de precipitación manteniendo el resto de parámetros de reacción iguales entre sí. La sílice CAS2201 se ha llevado a cabo a 70 °C, la CAS2001 a 80 °C y la 2101 a 90 °C. Los tamaños de partícula de estas oscilan desde las 40 µm (para la CAS2101 y CAS2201) hasta las 65 µm (para la CAS2001) y todas han sido secadas por spin-flash. El ensayo de abrasión de la muestra CAS2201 no fue concluyente puesto que había demasiada curvatura microscópica en la propia placa de PMMA, por lo que sólo se tienen en cuenta los resultados de los ensayos correspondientes a CAS2001 y CAS2101. Como se puede observar en la Tabla 38, **a mayor temperatura en la reacción de precipitación, mayores son los valores de  $R_a$  y  $R_z$  obtenidos y, por tanto, mayor es la abrasión.** La sílice CAS2101, sin moler, presenta buenas propiedades de abrasión a 40 µm de tamaño de partícula, por lo que puede ser una buena candidata a sílice abrasiva (en lo que a propiedades abrasivas se refiere).

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	ÁREA BET (m <sup>2</sup> /g)	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>z</sub> (nm)
BLANCO CON CEPILLADO	-	-	-	102,0	1388,0
CMU144	-	105,0	62,0-80,0	880,0	5524,0
CAS2001	80,0	146,0	74,0	250,0	3000,0
CAS2101	90,0	126,0	45,0	688,0	4868,0

*Tabla 38.- Abrasión de diferentes sílices en función de la temperatura en la reacción de precipitación.*

Las sílices CAS2001 y CAS2301 proceden de diferentes precipitaciones en las que se ha variado el **pH** al cual tiene lugar la precipitación, manteniendo el resto de parámetros de reacción iguales entre sí. La sílice CAS2001 se ha obtenido a pH = B, mientras que la sílice CAS2301 se ha obtenido a un pH mayor, pH = B'. Ambas tienen tamaños de partícula similares (en torno a 65-70 µm) y han sido secadas por spin-flash. Como se puede observar en la Tabla 39, **a mayor pH en la reacción de precipitación, mayores son los valores de R<sub>a</sub> y R<sub>z</sub>, es decir, mayor es la abrasión.**

MUESTRA	pH	ABSORCIÓN DOA (ml/100g)	ÁREA BET (m <sup>2</sup> /g)	R <sub>a</sub> (nm)	R <sub>z</sub> (nm)
BLANCO CON CEPILLADO	-	-	-	102,0	1388,0
CMU144	-	105,0	62,0-80,0	880,0	5524,0
CAS2001	8,0	146,1	74,0	250,0	3000,0
CAS2301	8,8	141,3	69,0	376,0	3165,0

*Tabla 39.- Abrasión de diferentes sílices en función del pH en la reacción de precipitación.*

Con los resultados obtenidos, se puede afirmar que ciertas variables de reacción, así como la cantidad de silicato, temperatura o pH, influyen en las propiedades de la sílice obtenida, incluyendo la abrasión.

Hasta el momento, parece claro que aquellas sílices que generan en las placas de PMMA un R<sub>a</sub> de más de 400 nm y un R<sub>z</sub> superior a 3000 nm se pueden considerar como posibles prototipos para su uso como sílices abrasivas, al menos en lo que a términos puros de capacidad de abrasión se refiere.

## SÍLICES ESPESANTES

A continuación, se realiza un estudio de distintas sílices precipitadas, que debido a sus diferentes propiedades de capacidad de absorción de DOA y viscosidad, se consideran adecuadas como sílices espesantes. Se espera por tanto que estas sílices, por sus características, generen poca abrasión.

En la Tabla 40 se muestra las diferentes propiedades de las sílices CAS06. Todas ellas proceden de la misma reacción de precipitación y han sido secadas por spin-flash, de manera que la única diferencia entre ellas es su tamaño de partícula. Como se puede observar, la sílice CAS0601 genera valores de abrasión bajos (bajos valores de  $R_a$  y  $R_z$ ), del orden de la sílice espesante de referencia CMU145 (ambas tienen tamaños similares). Tal y como se puede observar en la tabla, al moler la muestra a 15 y 8  $\mu\text{m}$ , se obtienen valores bajos de abrasión para la sílice a 15  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, para la sílice a 8  $\mu\text{m}$  aumenta considerablemente la capacidad de abrasión, esto se ve tanto en los valores de  $R_a$  como de  $R_z$ . Este hecho puede indicar que **las sílices de tamaño demasiado pequeño pueden ser inadecuadas para su uso como sílices espesantes debido a que, en el momento del cepillado se pueden formar aglomerados de mayor tamaño que la sílice original generando una mayor abrasión**, tal y como aquí sucede. Por tanto, la implementación de este método para una sílice espesante puede ser de gran relevancia a la hora de asegurarse que dicha sílice espesante no va a incrementar la abrasividad de la pasta de dientes. Por otro lado, comparando las sílices CAS0603 y CAS0608, en las cuales la única diferencia existente entre ellas es el secado, se puede ver que **para la sílice atomizada hay mayor capacidad abrasiva que para la obtenida por spin-flash**.

MUESTRA	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	SECADO	$R_a$ (nm)	$R_z$ (nm)
BLANCO CON CEPILLADO	-	-	102,0	1388,0
CMU145	21,1	-	132,0	774,0
CAS0601	22,2	SPIN-FLASH	143,0	626,0
CAS0604	7,8	SPIN-FLASH	329,0	1830,0
CAS0603	14,6	SPIN-FLASH	56,0	160,0
CAS0608	14,0	ATOMIZACIÓN	425,0	1910,0

*Tabla 40.- Abrasión de diferentes sílices precipitadas espesantes.*

Para el caso de las sílices CAS0201, CAS0301 y CAS0401, todas ellas son sílices con buenas características para ser espesantes. De hecho, ya se ha comentado en el apartado 4.5.1 el comportamiento reológico de la sílice CAS03. En la Tabla 41 se puede ver que todas estas sílices tienen valores de abrasión similares a los de la sílice precipitada espesante de referencia. Un aspecto importante a comentar, es que la principal diferencia entre las sílices CAS0201 y CAS0401 reside principalmente en una parada en el momento de floculación para homogeneizar el lecho, lo cual puede ayudar a conseguir un producto más robusto, lo que tal vez implique una mayor cohesión en los aglomerados de precipitación y que por ello, aumenten los valores de los parámetros  $R_a$  y  $R_z$ . De cualquier modo, se observa que **generalmente las sílices precipitadas espesantes estudiadas en este trabajo presentan unos valores de  $R_a$  inferiores a 300 nm, y unos valores de  $R_z$  menores de 2000 nm, lo que se traduce en unos niveles de abrasión muy bajos**, como cabría esperar.

MUESTRA	TAMAÑO DE PARTÍCULA ( $\mu\text{m}$ )	SECADO	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_z$ ( $\mu\text{m}$ )
BLANCO CON CEPILLADO	-	-	102,0	1388,0
CMU145	21,1	-	132,0	774,0
CAS0201	22,3	SPIN-FLASH	193,0	822,0
CAS0301	34,0	SPIN-FLASH	148,0	600,0
CAS0401	27,4	SPIN-FLASH	309,0	1462,0

*Tabla 41.- Abrasión de diferentes sílices precipitadas espesantes.*

Considerando todas las muestras estudiadas, se concluye que habrá que seguir trabajando en el método, mejorando el simulador experimental en la medida de lo posible para mejorar la reproducibilidad de los diferentes ensayos de abrasión. Por otra parte, actualmente el método ayuda a discernir claramente entre una sílice con propiedades abrasivas de otra con propiedades espesantes. Hasta el momento, parece claro que valores de  $R_a$  inferiores a 300 nm y valores de  $R_z$  menores de 2000 nm son característicos de las sílices espesantes. Por el contrario, **parece claro que aquellas sílices que generan en las placas de PMMA un  $R_a$  de más de 400 nm, un  $R_z$  superior a 3000 nm, una compatibilidad con fluoruros mayor al 90%, un índice de refracción entre 1,43 y 1,46, un tamaño de partícula entre 5 y 14  $\mu\text{m}$ , una densidad entre 250 y 550 g/l y una absorción de DOA entre 55 y 165 ml/100g se pueden considerar como posibles prototipos para su uso como sílices abrasivas** y así enviar

a hacer una medida más exacta de su capacidad de abrasión como es el RDA (explicado en apartado 3.4.4). Dicho esto, por su similitud en propiedades con la sílice abrasiva de referencia CMU144 y porque cumple con todos estos requisitos citados anteriormente parece que **la sílice CAS1103 es una de las mejores candidatas a prototipo de sílice abrasiva.**

## **ANEXO 17. TRABAJOS FUTUROS**

A lo largo de este proyecto de investigación se han logrado avances muy significativos. Además, tal y como se ha ido indicando a lo largo de la memoria, se han ido identificando varios aspectos que requieren un estudio más profundo. A continuación se describen las líneas de investigación futuras que se sugieren para continuar y ampliar los resultados obtenidos hasta la fecha:

- **Estudios de envejecimiento:** Con el objetivo de verificar cómo se mantiene el comportamiento reológico de una sílice a lo largo del tiempo, se cree conveniente realizar un estudio adicional de envejecimiento a 50 días y 20 °C.
- **Estudiar cómo afecta el tiempo de contacto sílice-disolución de fluoruros en el valor calculado de compatibilidad con fluoruros.**
- **Análisis de variables en el proceso de producción de la sílice precipitada:** Es necesario seguir investigando cómo las diferentes variables del proceso de producción afectan al comportamiento reológico y a la abrasión de la sílice precipitada obtenida.
- **Mejora del simulador experimental de cepillado:** Hasta ahora, el simulador actual construido ha sido de gran utilidad a la hora de obtener conclusiones en los diferentes ensayos de abrasión realizados. Sin embargo, se cree conveniente continuar mejorando el simulador experimental para obtener una mejor precisión y variabilidad en las medidas. Con esto, se llevará a cabo un estudio más amplio acerca de la variabilidad de la medida que ofrece el método.
- **Hacer medidas de RDA** (método de abrasión radiactiva de la dentina) **y REA** (método de abrasión radiactiva del esmalte) en laboratorios certificados de los mejores prototipos de sílices abrasivas.
- **Ánálisis con microscopio confocal 3D:** Se propone como trabajo futuro utilizar esta técnica para evaluar la abrasión generada en las placas de PMMA sometidas a los diferentes ensayos de abrasión, y establecer una correlación cuantitativa con el método perfilométrico utilizado en este trabajo. Se continuará estudiando otros parámetros de rugosidad de ambas técnicas.
- Hacer un **escalado industrial de los mejores prototipos** de sílice abrasiva y espesante.
- **Ensayar los mejores prototipos seleccionados en una fórmula estándar de pasta de dientes.**