

Materiales y métodos

4

*«We know what we have to do to achieve the sustainability,
now it's time to do it»*

(A. Azapagic, 2004)

El objeto de este capítulo es la descripción de las instalaciones experimentales, los métodos analíticos, los procedimientos operativos, así como el material, incluidos los reactivos, con los que se han llevado a cabo los experimentos de este trabajo.

Si bien a lo largo de la memoria se presentan particularidades de los métodos operativos, metodologías, e instalaciones utilizadas en el transcurso de la experimentación, en este capítulo se señalan aquellos aspectos comunes que por su generalidad pueden presentarse conjuntamente.

4.1. EQUIPOS EXPERIMENTALES

4.1.1. Equipos para el estudio de neutralización precipitación

Para el estudio de la neutralización/precipitación de los efluentes fluorados y para la caracterización de precipitados se han utilizado equipos rotatorios de diferente capacidad dependiendo del objetivo de los experimentos realizados.

El desarrollo de la neutralización/precipitación se ha llevado a cabo mediante el contacto y la mezcla de los diferentes reactivos en tubos de polipropileno de 50 mL de capacidad agitados en un agitador rotatorio modelo ABT-4 de la casa comercial S.B.S. Instruments S.A.

Por otro lado, dado que para la caracterización de los precipitados es necesaria una cantidad suficiente de producto, de modo que puedan evaluarse las diferentes propiedades del mismo, la neutralización se ha llevado a cabo mediante la utilización de botes de 2.000 mL de capacidad agitados en un agitador rotatorio Heidolph modelo REAX 20.

La centrifugación de las muestras se ha realizado por medio de una centrífuga A.L.C. International modelo 4235 con una velocidad máxima de 6.000 rpm y una carga máxima de 0,702 kg.

La filtración se ha llevado a cabo en una instalación de filtración a vacío compuesta por un erlenmeyer

quitasatos de un litro de capacidad y un embudo Buchner con una placa porosa Millipore. La depresión se consigue con una bomba modelo XX5522050 de la casa comercial Millipore, la cual se conecta al erlenmeyer por medio de un tubo de silicona.

4.1.2. Reactor de lecho fluidizado (FBR)

Los reactores de lecho fluidizado (FBR, Fluidized Bed Reactor) o reactores pellet (Pellet Reactors) en su aplicación para el tratamiento de efluentes tuvo su primera aplicación en el año 1938, cuando Zentner en Checoslovaquia diseñó un reactor cónico de flujo ascendente para el ablandamiento de aguas con cal (Graveland y col., 1983). El sistema fue patentado bajo el nombre de «Spitzenreactor» o «spiractor». El reactor está compuesto de una parte superior cilíndrica y una parte inferior cónica a través de la cual el agua y el reactivo se inyectan tangencialmente. Se han propuesto distintas configuraciones todas ellas relacionadas con el ángulo y la altura de la sección cónica y con la localización y dirección de entrada de ambas corrientes en el reactor. Un esquema del reactor se muestra en la Figura 4.1.(a).

Otra alternativa derivada del spiractor se desarrolló posteriormente en Inglaterra con el nombre de «Blackpool reactor». Este reactor consta, al igual que el anterior, de una sección cónica inferior y una cilíndrica superior. La principal diferencia consiste en que la entrada en el reactor se produce verticalmente desde la parte superior a la parte inferior como se muestra en la figura 4.1.(b), presentando unas características de flujo similares a las obtenidas en el spiractor.

Posteriormente, en 1971 se desarrolló el conocido como reactor «Amsterdam», siendo este totalmente cilíndrico y con un diseño particular en el fondo que permite la inyección separada de agua y reactivo por medio de distintas boquillas tal y como se indica en la Figura 4.1.(c).

Paralelamente se desarrolló el reactor Woordem como alternativa a los anteriores para el ablandamiento de aguas. El reactor consta de tres partes diferenciadas, una parte central cilíndrica y dos superior e inferior

cónicas a través de la cual se introduce el agua y los reactivos, manteniendo fluidizado el sólido en el interior. El reactor «Woerden» se muestra en la Figura 4.1.(d).

Considerando las posibles opciones de diseño de reactor, en el desarrollo experimental que se describe en este trabajo se ha utilizado un diseño híbrido entre los reactores spiractor y reactor Woerden. El reactor diseñado y denominado con el nombre genérico de «FBC-DePRO» (Fluidized Bed Crystallizer DePRO) permite combinar adecuadamente las ventajas de ambos, permitiendo operar fácilmente a escala laboratorio y presentando una elevada flexibilidad en cuanto a su mantenimiento.

Este diseño de reactor ha evolucionado de acuerdo a

las necesidades que durante el desarrollo experimental se han planteado. En una primera etapa del trabajo, el reactor (FBC-DePRO-I) consiste en una columna de metacrilato con tres secciones claramente diferenciadas. La sección inferior de forma cónica, y a través de la cual se introducen ascendentemente las corrientes de flúor y calcio previamente mezcladas, facilita la correcta distribución del flujo en el reactor, lo que permite la fluidización del sólido. En la sección media de la columna, de forma cilíndrica, se produce la acumulación y el crecimiento. Mientras que la sección superior evita el posible arrastre de sólidos del reactor debido al aumento de sección transversal de acuerdo a la forma cónica diseñada.

En el diseño expuesto, no se ha considerado la salida

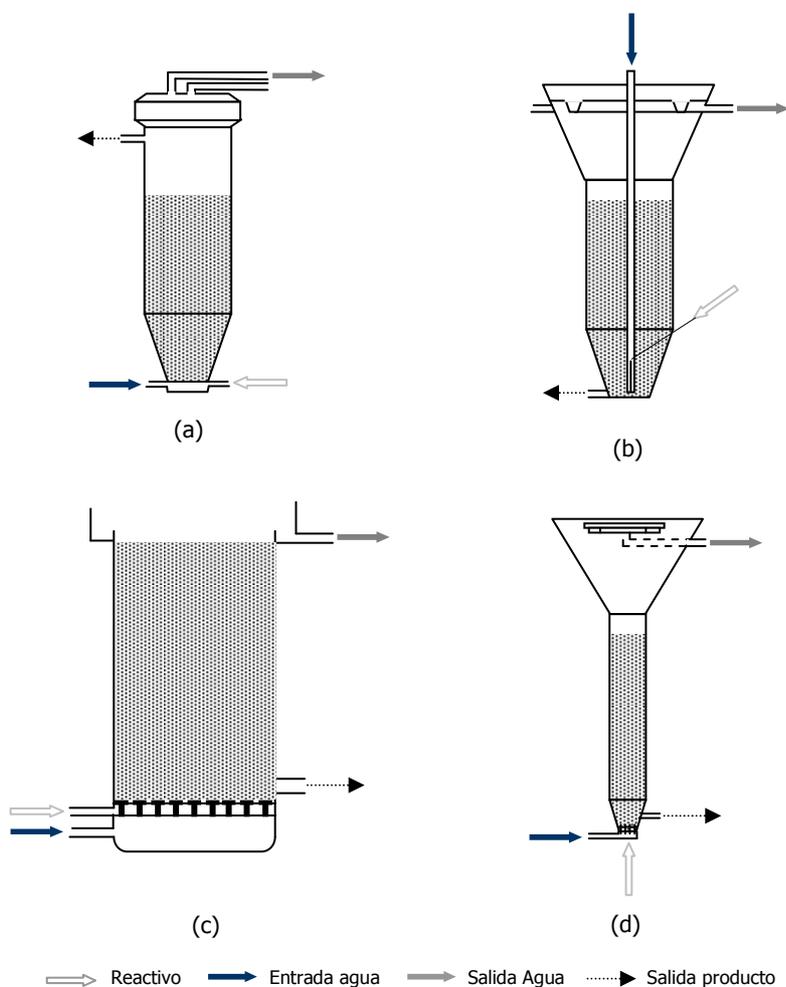


Figura 4.1. Reactores para cristalización en lecho fluidizado. (a) Reactor Spitzemreactor; (b) Reactor Blackpool ; (c) Reactor Amnsterdam; (d) Reactor Woerden.

de sólidos, pues en la primera etapa del trabajo, el objetivo planteado es el estudio de la viabilidad del tratamiento de los efluentes fluorados, sin estudiar el sólido precipitado.



Figura 4.2. Reactor FBC-DePRO-I.

Para el análisis del producto, y con el objetivo de minimizar el contenido de material de siembra en el reactor que permita seguir la evolución del sólido precipitado, se ha proyectado el diseño de un segundo reactor (FBC-DePRO-II). En este se reduce el volumen de los 1.500 mL del primero a los 300 mL. Además, para facilitar la toma de muestras de sólido, así como la alimentación del material de siembra y la mejora de las operaciones de limpieza, se han previsto varias conexiones de entrada a través de racores y la división del reactor en tres módulos independientes. Igualmente,

en este caso la inyección de las corrientes se produce separadamente en el fondo de la sección cónica inferior.

Las Figuras 4.2 y 4.3 muestran los dos reactores utilizados en el trabajo.



Figura 4.3. Reactor FBC-DePRO-II.

4.2. TÉCNICAS ANALÍTICAS

4.2.1. Determinación potenciométrica de fluoruros

Para la determinación potenciométrica de fluoruros se emplea un electrodo selectivo que permite medir una diferencia de potencial que se traduce en unidades de concentración mediante una recta de calibrado obtenida previamente.

El electrodo selectivo de iones se basa en un proceso de intercambio iónico a diferencia de los electrodos basados en procesos redox, donde se intercambian electrones.

El electrodo selectivo de fluoruros es un electrodo de membrana sólida consistente en un monocristal de fluoruro de lantano (F_3La). Los iones F^- se mueven y los iones La^{+3} están fijos en la red. Por esta razón, a través del monocristal que constituye la membrana pueden difundir iones F^- , pero no otros que por su carga, tamaño o forma no cumplen los requerimientos de la red, por lo que el electrodo es selectivo para iones F^- .



Figura 4.4. Electrodo Selectivo de Fluoruros.

También se requiere un electrodo de referencia, ya que no es posible medir el potencial de un electrodo aislado por ser necesario formar una pila o celda galvánica con el electrodo indicador y el de referencia, de composición conocida, estable y constante, que tendrá un potencial conocido, constante y reproducible. El electrodo empleado es de $AgCl/Ag^0$, que está constituido por un alambre de plata metálica recubierto por una capa de cloruro de plata. La disolución de llenado es una disolución de cloruro potásico de composición constante (3 Molar) saturada de cloruro de plata.

El equipo empleado en la medida de fluoruros consta de un electrodo selectivo Crison, cat n°52-41, Ref. $Ag/AgCl$ y un electrodo de referencia Crison a 120/S7, tipo 15-215-3000. En la Figura 4.4 se muestra el equipo utilizado.

Se establece que la relación entre la concentración de fluoruros en disolución y el potencial observado en el equipo viene dada por la ecuación:

$$E = K_C + S_C \cdot \log[F] \quad (4.1)$$

La constante K_C incluye términos como el factor de actividad, por lo que para que sea constante e igual en todas las disoluciones a medir, se debe añadir a las muestras una disolución de electrolito fuerte, de forma que la fuerza iónica de las disoluciones y por tanto, el factor de actividad dependa sólo de la concentración iónica proporcionada por el electrolito añadido.

El término S_C depende de la temperatura, del estado del electrodo y de las condiciones de operación. Para el electrodo selectivo de F^- debe tener un valor comprendido entre -54 y -58 .

Puede suceder que en la disolución problema exista alguna interferencia del electrodo selectivo. Esta interferencia puede ser:

- por la presencia de algún otro ión que también es sensible a la membrana del electrodo, como los iones OH^- que tienen el mismo tamaño que los iones F^- y difunden a través de la membrana;
- porque el ión objeto no esté como ión libre: el ión H^+ convierte al F^- en HF , y los iones Si^{+4} , Al^{+3} y Fe^{+3} forman complejos fluorados;
- por la presencia de un ión que reaccione con la membrana del electrodo;

Para evitar estas interferencias y, al mismo tiempo, ajustar la fuerza iónica se añade una disolución de citrato sódico y cloruro sódico a pH 5,5, ya que el citrato compleja cationes, el pH ligeramente ácido evita la presencia de OH^- pero sin producir la conversión del fluoruro a HF , y el cloruro sódico ajusta la fuerza iónica por ser un electrolito fuerte.

El procedimiento experimental requiere dos etapas:

1) Obtención de la recta de calibrado, es decir, de los valores de K_c y S_c , mediante la medida de patrones de concentración conocida.

2) Determinación de la concentración de fluoruro en las muestras.

El ejemplo de una recta de calibrado se muestra en la Figura 4.5.

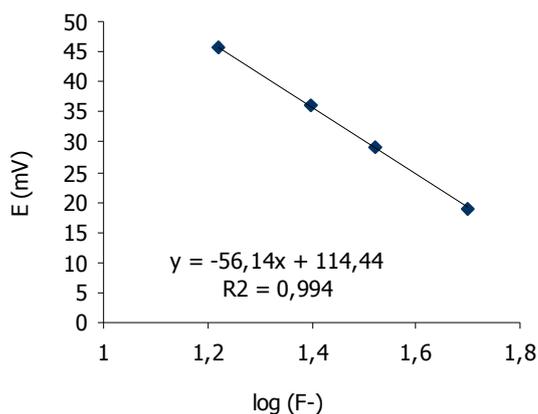


Figura 4.5. Recta de calibrado para la medida de la concentración de fluoruros.

4.2.2. Medida de pH

La medida de pH se basa en el uso de un electrodo selectivo. Se ha utilizado un pHmetro modelo Crison basic GLP 22 (Crison Instruments SA, Barcelona, España). El pHmetro ha sido calibrado previamente a cada conjunto de medidas realizado.

4.2.3. Medida de Turbidez

La fotometría ha sido utilizada tradicionalmente para la determinación de la turbidez en el análisis de aguas. Ésta se define como una expresión de la propiedad óptica mediante la cual la luz se dispersa y absorbe en lugar de transmitirse en línea recta a través del agua. La turbidez es producida por materias en suspensión, materias orgánicas e inorgánicas finamente divididas, compuestos orgánicos solubles coloreados y otras sustancias que son causa de una pérdida de «transparencia» en el agua.

En el caso concreto de este trabajo, se ha utilizado la turbidez como una medida semicuantitativa del contenido de sólidos en suspensión en aguas. Cuantos más sólidos en suspensión haya en el agua, más «sucia» parecerá ésta y más alta será la turbidez.

La medida de la turbidez puede proporcionar por tanto una estimación de la concentración de sólidos en suspensión (SS).

Para la determinación de la turbidez se utilizó un turbidímetro Turbiquant® 3000, cuya imagen se indica en la Figura 4.6.



Figura 4.6. Turbidímetro, Turbiquant® 3000.

El método de medida de turbidez utilizado en el equipo corresponde a la norma EN ISO 7027, basado en la dispersión de 90° que sufre el rayo de luz que atraviesa un fluido con partículas en suspensión. Las unidades de turbidez empleadas son NTU (Nephelometric Turbidity Units).

Es necesario un calibrado, para lo que se emplean cinco disoluciones estándar de calibración con una turbidez de 0,02, 10, 100, 1.750 y 10.000 NTU que aseguran un calibrado óptimo en todo el rango de medida del equipo.

4.2.4. Medida de filtrabilidad

La filtración es una operación unitaria que implica la separación de una mezcla de sólidos contenidos en un fluido haciendo pasar éste a través de un medio físico poroso sobre el que se depositan los sólidos. La mayor

parte de las partículas quedan retenidas sobre el filtro, mientras que el fluido circula a través del medio filtrante en virtud de una diferencia de presión, que en este caso se genera haciendo vacío aguas abajo. (MacCabe, 2001).

Aunque se han desarrollado distintos trabajos experimentales que han permitido establecer distintas teorías de la filtración que posibilitan la correlación de datos experimentales y su extrapolación a una escala mayor para sistemas sólido-líquido concretos, no se ha llegado a concretar un modelo matemático que describa con precisión el comportamiento de la filtración. Por ello, resulta más rápido, a la vez que seguro, la determinación de las condiciones necesarias para los filtros industriales mediante experiencias realizadas a pequeña escala.

En este estudio se ha utilizado como medio filtrante filtros de acetato y nitrato de celulosa de tamaño de poro de $0,45 \mu\text{m}$ (MF-Millipore Membrane Filter). El flujo es descendente ayudado por depresión o vacío en la parte del permeado.

No existe un indicador normalizado de la filtrabilidad. Esta se suele expresar mediante la velocidad de paso de fluido a través del medio filtrante, medida como tasa de filtración o velocidad de filtración (q_F), es decir, como el cociente entre el caudal del fluido a través del filtro (Q) y la superficie del mismo (A_F) de acuerdo a la ecuación 4.2.

$$q_F = \frac{Q}{A_F} \quad (4.2)$$

Las unidades de la tasa de filtración serán expresadas en unidades de volumen/(superficie·tiempo).

La velocidad de filtración es directamente proporcional a la fuerza impulsora del proceso que, en este caso, es un gradiente de presión. Por otro lado, es inversamente proporcional a la resistencia al flujo generada por el medio filtrante. Puesto que en el desarrollo experimental, se ha trabajado con una depresión constante, las diferentes velocidades de filtración se deberán a diferentes resistencias del medio filtrante, que a su vez serán función del número y tamaño

de las partículas, de su densidad y de las características electroquímicas que posea.

Así, al comenzar la operación, la pérdida de carga se debe exclusivamente a las características del medio filtrante y a la velocidad y viscosidad del fluido. Sin embargo, una vez avanzada la operación, los sólidos contenidos en el fluido cubrirán los poros del filtro disminuyendo su porosidad inicial, con lo que la pérdida de carga aumentará por la reducción del área de paso del flujo. Esto provoca que la velocidad de filtración no sea constante con el tiempo, sino que vaya disminuyendo.

Resulta obvio, por tanto, que las características del sólido tendrán una influencia directa en la velocidad de filtración, y en consecuencia, la velocidad de filtración expresada en la ecuación 4.2 puede arrojar una visión un tanto engañosa de la eficacia de la filtración. Por ello se ha calculado otro parámetro que relaciona la velocidad de filtración con la cantidad de sólidos en suspensión filtrados mediante la ecuación 4.3:

$$m_F = \frac{SS}{A_F \cdot t} \quad (4.3)$$

Las unidades de velocidad másica de filtración son masa/(volumen·area·tiempo).

4.2.5. Determinación de sólidos en suspensión

La determinación de los sólidos en suspensión se ha realizado de acuerdo a la Norma Europea UNE-EN 872:1996.

El procedimiento seguido consiste en la filtración mediante un equipo a vacío o a baja presión a través de un filtro de nitrato y acetato de celulosa (MF-Millipore Membrane Filter, $0,45 \mu\text{m}$) seguido de un secado a 105°C hasta pesada constante. La masa del residuo retenido en el filtro es determinada mediante pesada.

El límite inferior del método es $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, no existiendo límite superior.

4.2.6. Determinación del contenido de flúor en espato flúor ácido. Método potenciométrico tras destilación

La International Organization for Standardization (ISO) especifica un método potenciométrico usando un electrodo selectivo tras destilación para la determinación del contenido de flúor en espato flúor grado ácido (ISO 5439-1978).

El método es válido para productos con un contenido mínimo de fluoruro cálcico del 90%.

Como paso previo a la determinación del contenido de flúor, se determina la pérdida de masa a 105 °C (ISO 4282-1992) con el objetivo de preparar la muestra.

El principio del método está basado en la separación de flúor de la muestra mediante una fusión alcalina y una destilación en un destilador con arrastre de vapor según el método modificado de Willard Winter. El contenido de flúor se determina mediante la titración con citrato sódico y su medida con un electrodo selectivo.

En este sentido, el método desarrollado es una adaptación del especificado en la ISO 5439, tanto en la separación del flúor como en su determinación potenciométrica, en la que se ha utilizado citrato sódico en lugar de nitrato de lantano, de acuerdo al procedimiento seguido por Derivados del Flúor, S.A. (Ontón, Cantabria) para la determinación de la riqueza de sus productos.

4.2.7. Análisis termogravimétrico

La composición del producto obtenido se ha estudiado por termogravimetría (TG). Un análisis térmico implica medir una propiedad física que pueda expresarse en función de la temperatura y que se desarrolle en condiciones controladas de temperatura.

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de la muestra inmersa en una atmósfera controlada, mientras se sigue un programa de

aumento de la temperatura de la muestra con el tiempo, normalmente de forma lineal.

La información que proporcionan los métodos termogravimétricos es relativamente limitada en comparación a otros métodos térmicos, puesto que en el análisis termogravimétrico una variación de la temperatura tiene que causar un cambio en la masa de la muestra. Por tanto, estos métodos están limitados en su mayor parte a reacciones de descomposición y de oxidación y a procesos físicos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción.

La termogravimetría (TG) o análisis termogravimétrico (TGA) proporciona una medición cuantitativa de cualquier cambio de peso asociado a transiciones térmicamente inducidas. El equipo Perkin Elmer TGA 7, Figura 4.7, compuesto por un analizador TGA 7 y un controlador de análisis térmico TCA 7/DX conectados a una estación personal de trabajo DEC, permite determinar la variación de la masa del sólido, su pérdida o ganancia en función de la temperatura o del tiempo.



Figura 4.7. Equipo para el análisis termogravimétrico. (Perkin Elmer TGA 7).

El equipo de termogravimetría está dotado de un horno específico para alcanzar altas temperaturas, hasta 1.500 °C, con velocidades de calentamiento entre 0,1 y 100 °C·min⁻¹ en incrementos mínimos de 0,1 °C, siendo la precisión de la medida de temperatura de ±5 °C. El sistema de microbalanza tiene capacidad hasta 250 ml, con una sensibilidad en el peso de 10 µg y precisión del 0,1%.

El análisis de las muestras sólidas se ha efectuado utilizando aire sintético (pureza > 99,999%; Air Liquid, S.A.) con un caudal de 30 mL·min⁻¹. El peso de la muestra utilizado ha estado comprendido en el intervalo de 10-20 mg.

Uno de los aspectos más importantes de esta técnica es la selección correcta de las rampas de temperatura para la descomposición de las diferentes fracciones por las que está compuesto el sólido y no perder ninguna información de los productos térmicos formados. En la Tabla 4.1 se muestra el programa de temperaturas y las velocidades de calentamiento utilizadas.

Tabla 4.1. Programa de temperaturas para el análisis termogravimétrico.

Temperatura	Tiempo (min)	Velocidad (°C·min ⁻¹)
20	0	20
120	10	20
350	10	20
475	10	20
800	10	20
800		

Se han elegido dichas secuencias térmicas para los productos en base a las temperaturas de descomposición de Ca(OH)₂ y CaCO₃ y a las pérdidas de humedad libre y ligada. En la Tabla 4.2 se muestran las reacciones que se producen y los rangos de temperaturas en los que tienen lugar.

Conocidas las estequiometrías de las reacciones que tienen lugar durante el análisis termogravimétrico y las

variaciones de masa para cada una de las etapas, se puede conocer la composición química del sólido inicial por mol de calcio.

Tabla 4.2. Pérdidas de masa durante termogravimetría.

Temperatura (°C)	Fenómeno
20 - 120	Perdida de humedad libre
125 - 350	Humedad ligada
350 - 475	Deshidratación de Ca(OH) ₂ Ca(OH) ₂ → CaO + H ₂ O
600 - 800	Descomposición de CaCO ₃ CaCO ₃ → CaO + CO ₂

El contenido de CaF₂ en el producto obtenido en los procesos de precipitación y/o cristalización se ha determinado por medio de termogravimetría considerando las limitaciones de muestra para el análisis por medio del método de determinación potenciométrica tras destilación.

Si bien no es posible la determinación directa del contenido de CaF₂ por medio de termogravimetría, tomando en consideración la medida de la humedad libre, ligada, Ca(OH)₂ y CaCO₃, se puede considerar como hipótesis que la diferencia respecto del total de la masa es CaF₂, despreciando otras posibles impurezas presentes en la muestra.

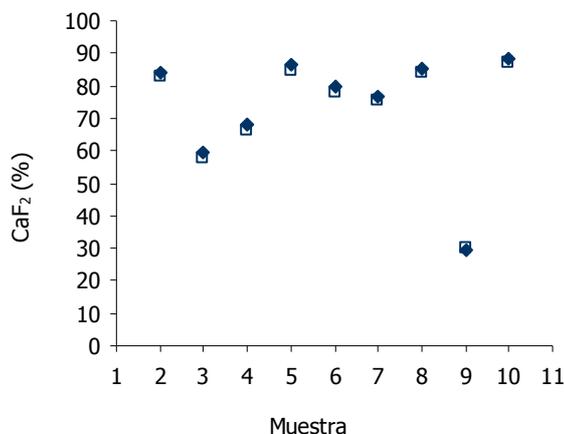


Figura 4.8. Determinación del contenido de CaF₂ en muestras de fluoruro cálcico sintético. □ Potenciometría tras destilación, ♦ Termogravimetría.

Para la comprobación de esta hipótesis, y con el objetivo de determinar la validez del método, se han realizado distintos análisis por ambos métodos, termogravimetría y potenciometría tras destilación, a varias muestras de producto con distintas composiciones. Los resultados del análisis se muestran en la Figura 4.8.

A partir de los resultados obtenidos del análisis de nueve muestras, es posible concluir que la medida del contenido de flúor en las muestras de fluoruro cálcico sintético precipitado y cristalizado puede determinarse mediante termogravimetría con un error en el intervalo entre 1-5% como se muestra en la Figura 4.9.

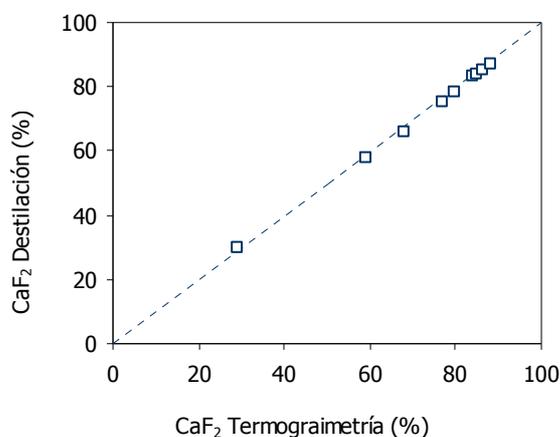


Figura 4.9. Curva de paridad para la determinación del contenido de flúor en sólidos mediante termogravimetría y potenciometría tras destilación. $r^2=0,998$.

4.2.8. Distribución de tamaños de partícula

La distribución de tamaños de las partículas del producto obtenido se ha medido por difracción láser. El tamaño de las partículas del producto juega un papel importante no sólo durante la operación de filtración sino también en la reutilización del CaF₂ obtenido. Además, en los procesos con reacción química en los que intervienen sólidos es de vital importancia conocer el tamaño de las partículas que conforman al sólido, o lo que es lo mismo, su distribución de tamaños, ya que la misma puede incidir sobre la reactividad del sólido.

Dentro de los métodos de difracción uno de los

procedimientos de análisis consiste en la irradiación de un conjunto de partículas con un haz de luz láser. En este caso se ha estudiado la distribución de tamaños a través de la técnica de difracción láser, utilizando un Mastersizer X y Martersizer S (Malvern Instruments). El equipo Mastersizer X utilizado se muestra en la Figura 4.10.

Este procedimiento de determinación de tamaños es versátil en sus aplicaciones y efectúa las medidas con rapidez y alta reproducibilidad, ya que la técnica se basa en propiedades físicas fundamentales, una vez puesta a punto la metodología de trabajo para el sólido objeto de estudio. El equipo se controla a través del ordenador personal al que se transfieren los resultados de las medidas.



Figura 4.10. Equipo de difracción láser (Mastersizer X, Malvern Instruments, Inc.)

El instrumento consta de una fuente estable de energía radiante, que en este caso es un láser de Helio y Neón de una longitud de onda de 6328 Å (612 nm, es región visible), un celda para contener la muestra, un dispositivo que aísla una región restringida del espectro para la medida, un detector de radiación que convierte la energía radiante en una señal utilizable (energía eléctrica) y un sistema de procesamiento y lectura de la señal, que visualiza ésta en una escala de medida.

La suspensión se expone a un rayo de luz láser dispersando el haz en un rango de ángulos determinado, siendo localizado por un conjunto de detectores. Dado que la fuente de radiación es un láser, sus propiedades

amplificadoras de la luz hacen que origine un haz estrecho y sumamente intenso, así que en primer lugar se lleva a un filtro espacial que consigue obtener un haz de rayos paralelos de 12 mm de diámetro.

Cuando el «haz analizador», que es un haz colimado de luz monocromática de baja potencia, incide sobre el portamuestras que contiene las partículas de interés, éstas difractarán la luz del láser. La luz que ha sido dispersada por las partículas, junto a la luz no dispersada, incide sobre un sistema de lentes receptoras que operan como una transformada de Fourier. La situación de la muestra respecto de la lente permite diferenciar las técnicas en óptica convencional de Fourier u óptica inversa de Fourier. Este sistema emplea el método denominado «óptica convencional de Fourier»; Estas lentes se caracterizan porque no importa en qué parte del haz del láser se encuentre la partícula, el patrón de difracción es siempre estacionario y centrado alrededor del eje óptico. La óptica del sistema es lo suficientemente rápida como para que el movimiento de las partículas de la muestra no interfiera con la medida.

En el caso más simple, el ángulo de difracción es inversamente proporcional al tamaño de partícula. Sea cual sea la posición de las partículas o su movimiento se focaliza en un sistema de detectores múltiple. La señal procedente de cada elemento detector se amplifica, digitaliza pasando a un sistema electrónico de medida y transfiere a un ordenador con el que se procede a su análisis mediante el correspondiente software.

El flujo de luz dispersada contiene información sobre la distribución de tamaños de las partículas. Las diferentes compañías suministradoras tienen su propio software informático de interpretación de datos, ya que deben hacerse ciertas suposiciones al transformar el diagrama de difracción en datos de tamaño de partículas. Sin embargo, sus ventajas son la facilidad de uso y elevada reproducibilidad.

La determinación del tamaño de la partícula se mide por integración de la dispersión debida a todas las partículas interpuestas en el camino del láser. La cantidad

de partículas necesaria varía entre 100 y 1000, dependiendo de su tamaño. Con el fin de disminuir el error durante la medición, ésta se repite durante cinco segundos y de un promedio resulta la distribución de tamaño de partícula.

Como resultado de este análisis se obtiene el diámetro de partícula medio y la distribución de tamaño de partícula. Una vez analizada la muestra se estima, para cada rango de diámetros, el porcentaje en volumen de partículas cuyo tamaño cae en dicho rango. Los diámetros de partícula resultado del análisis se calculan a partir de esferas equivalentes y de la optimización de la distribución en intervalos de clases para la mejor resolución del detector y la configuración óptica. El diámetro de partícula resultante será la media geométrica de los valores extremos del intervalo. Los mismos principios de cálculo se aplican a los estadísticos de la distribución, desviación standard y momentos de orden superior.

A través de la medida de la luz dispersada se ha obtenido la distribución de tamaño de partículas, en formato tabular o gráfico, que permitirá la evaluación de las características del producto precipitado así como su velocidad de crecimiento.

4.2.9. Microscopía de barrido electrónico (S.E.M.)

La microscopía de barrido electrónico se basa en el bombardeo de una muestra con un haz de electrones, estudiando el haz reflejado (microscopía de barrido, S.E.M.), o el que atraviesa la muestra (de transmisión, T.E.M.). Este haz procedente de la muestra es recibido por una placa sensible diseñada para maximizar el contraste de la imagen obtenida.

La resolución de un microscopio electrónico depende de la longitud de onda del haz de electrones bombardeado sobre la muestra, la cual a su vez depende del potencial acelerador utilizado:

$$\lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2em_eV}} = \sqrt{\frac{150}{V}} \quad (4.4)$$

En el equipo se ha utilizado un potencia acelerador de 25 KV, con lo que la longitud de onda del haz es de 0,077 Å, que corresponde a una resolución del orden de 40 Å.

En la preparación de la muestra es necesario depositar una fina capa de un conductor para evitar que los electrones irradiados permanezcan en la muestra; se ha utilizado una capa de oro de un espesor del orden de 100 Å.

El quipo utilizado para la determinación de las imágenes S.E.M. ha sido un equipo JEOL modelo JSM 5800LV.

4.2.10. Difracción de rayos X (X.R.D.)

La técnica de difracción de rayos X permite la identificación de los diferentes compuestos cristalinos presentes en una muestra sólida a partir de su espectro de difracción.

El fundamento de esta técnica se basa en la emisión de una radiación X, monocromática y colimada, de longitud de onda conocida, sobre un porta donde se coloca la muestra en polvo, el cual gira continuamente con un ángulo θ . Los rayos difractados son registrados en un detector que gira con un ángulo 2θ , de manera que en el difractograma resultante, las alturas de los picos son directamente proporcionales a las intensidades de los efectos de difracción que los han causado.

En cada ángulo debe satisfacerse la ecuación de Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (4.5)$$

donde n es un número entero, λ la longitud de onda, d la distancia entre planos paralelos sucesivos del cristal y θ el ángulo de incidencia y reflexión sobre el plano del cristal.

El quipo utilizado para el análisis ha sido un Philips PW 1729.

4.2.11. Medida de superficie específica. Equipo B.E.T.

Para la medida de la superficie específica de los sólidos se ha dispuesto de un equipo ASAP 2000 de Micromeritics, el cual puede calcular adicionalmente la distribución del tamaño de poros así como la superficie específica de un sólido.

El fundamento de la técnica del cálculo de la superficie específica de los sólidos se basa en obtener inicialmente la isoterma de adsorción del N_2 en el sólido a la temperatura del nitrógeno líquido (77 °K), para posteriormente calcular a partir de la ecuación B.E.T. el valor de la cantidad adsorbida en la monocapa, el cual será necesario para el cálculo de la superficie específica.

La ecuación B.E.T. más empleada para el ajuste de una isoterma de adsorción viene dada por la expresión (Gregg y Sing, 1967):

$$\frac{P}{x(P_0 - P)} = \frac{1}{x_m C} + \frac{C - 1}{x_m C} \frac{P}{P_0} \quad (4.6)$$

donde P/P_0 es la presión relativa (a la saturación del N_2), x_m es la cantidad adsorbida en la monocapa, x la cantidad adsorbida a cada presión relativa, y C es un parámetro relacionado con la energía de adsorción y el calor de condensación.

$$C = \exp \frac{(E_1 - L)}{RT} \quad (4.7)$$

donde E_1 es la energía de adsorción y L el calor de condensación.

La representación de $P/x(P_0-p)$ frente a P/P_0 implica la obtención de una recta de cuya pendiente y ordenada en el origen se calculará el valor de x_m . No obstante, sólo se cumple el intervalo de linealidad entre unas presiones relativas de 0,05 y 0,30.

Una vez determinado x_m se calcula S_e mediante la siguiente ecuación:

$$S_e = \frac{x_m}{M} N A_m 10^{-20} \quad (4.8)$$

donde M es el peso molecular del gas, N el número de Avogadro y A_m el área transversal de la molécula adsorbida sobre la superficie, que depende del gas elegido para realizar la isoterma de adsorción.

Para el cálculo de A_m se considera como si todo el gas estuviera condensado. A su vez,

$$A_m = f \left[\frac{M}{\rho N} \right]^{2/3} \quad (4.9)$$

donde ρ es la densidad del adsorbato líquido y f un factor de empaquetamiento que toma un valor de 1,091 para el nitrógeno, mientras $M/\rho N$ es el volumen de una molécula y el exponente $2/3$ relaciona el volumen con la superficie de una molécula. Para el N_2 , A_m toma el valor de $16,2 \text{ \AA}^2$.

En referencia a la superficie específica de un sólido, es conveniente distinguir entre la superficie externa e interna. La estructura del sólido está compuesta por grietas y fisuras de las cuales alguna puede penetrar profundamente en el sólido, estas contribuyen a la superficie interna, es decir, las paredes de los huecos, poros y cavidades que tiene una abertura hacia el exterior, no así las paredes de los poros cerrados. A la externa contribuyen las grietas superficiales y las indentaciones, es decir, todas las prominencias y todos los huecos que son más anchos que profundos.

La distribución de tamaño de poros refleja el valor de la superficie interna de un sólido. Por su tamaño, los poros pueden clasificarse según IUPAC en microporos, mesoporos y macroporos (Tabla 4.3)

Tabla 4.3. Clasificación de poros por su tamaño (Rouquerol y col, 1994).

Poros	Tamaño
Microporos	< 20 Å
Mesoporos	20 - 500 Å
Macroporos	> 500 Å

La determinación de la mesoporosidad de un sólido a partir de la isoterma de adsorción está basada en el principio de Kelvin, el cual mantiene que cuando un vapor condensa en un menisco cóncavo, la presión a la que condensa es inferior a la de saturación de ese líquido a esa temperatura:

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{2 \sigma V_L}{R T r_k} \quad (4.10)$$

donde σ es la tensión superficial del adsorbato líquido, V_L es el volumen molar del mismo y r_k el radio de curvatura del menisco. No obstante, el radio real del poro no es el radio de Kelvin, sino que será necesario tener en cuenta el espesor de la capa adsorbida en el poro antes de que haya tenido lugar la condensación capilar. El quipo dispone de software necesario basado en el método B.J.H. (Barreto, Joyner y Halenda) para la obtención de la distribución del tamaño de poros, teniendo en cuenta tanto la adsorción en multicapa como la condensación capilar.

A partir de la isoterma de adsorción también es posible conocer la superficie y el volumen de microporosidad del sólido. Para calcularlo es necesario aplicar previamente las ecuaciones de Halsey o de Harkins y Jura, que relacionan el espesor de las capas adsorbidas con la presión relativa. Por ejemplo, la ecuación de Harkins y Jura tomaría la forma:

$$t = \left[\frac{13,9900}{(0,0340 - \log(P/P_0))} \right]^{0,5} \quad (4.11)$$

donde t es el espesor de la capa adsorbida. De la representación del volumen adsorbido frente a t debe obtenerse una línea recta, al menos en el intervalo de presiones relativas entre 0,10 y 0,20, que corresponde entre 3,5 y 5 Å de espesor. Si la recta pasa por el origen, el sólido no tiene microporos, pero si la ordenada en el origen es positiva, el volumen de microporos será proporcional a la misma. A partir de la pendiente de dicha recta se puede calcular la superficie denominada externa (incluye macro y mesoporos), que restada a la $S_{B.E.T}$, permitirá conocer la superficie de microporos del sólido.

El equipo ASAP 2000 consta de dos secciones: la de desgasificación y la de análisis. Inicialmente, se requiere la desgasificación de la muestra, para lo cual se introduce la misma en el portamuestras y se desgasifica hasta una presión de 5 μm de Hg. La desgasificación se realiza a 140 $^{\circ}\text{C}$ para eliminar la humedad y las impurezas presentes en los poros. Una vez conocido el peso real de la muestra ya desgasificada se introduce en la sección de análisis la cual está controlada por el PC. El portamuestras es introducido en un Dewar con nitrógeno líquido. Una vez medida la presión de saturación se van introduciendo dosis sucesivas de N_2 hasta alcanzar el equilibrio, operación que se realiza a cada presión relativa, completando así tanto la adsorción como la desorción.

En la Figura 4.11 se muestra el equipo B.E.T utilizado para la determinación de la superficie específica.



Figura 4.11. Equipo B.E.T. para la determinación de la superficie específica (Mastersizer X, Malvern Instruments, Inc.)

4.3. PRODUCTOS UTILIZADOS

En el estudio llevado a cabo se ha empleado dos grupos de productos: la corriente sintética de fluoruros y un segundo grupo que comprende los distintos reactivos cálcicos. Además, arena de sílice, arena caliza, y otras

disoluciones empleadas en los métodos de análisis, constituyen el conjunto de productos empleados cuya descripción es objeto de este punto.

4.3.1. Preparación de agua residual sintética

El efluente residual analizado es una corriente sintética preparada a partir de la disolución de ácido fluorhídrico reactivo del 48% (Hydrofluoric Acid 48%, Panreac) para obtener las distintas concentraciones (100-5500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) para el desarrollo experimental.

De esta manera se evita que puedan interferir en cada uno de los estudios desarrollados otras variables tales como sólidos en suspensión, temperatura y otros compuestos solubles presentes en el agua residual, algo que resulta inevitable cuando se trabaja con aguas residuales dada su heterogeneidad.

4.3.2. Reactivos Cálcicos

En cuanto a los reactivos cálcicos, se ha utilizado hidróxido cálcico, óxido cálcico, carbonato cálcico y cloruro cálcico.

Hidróxido cálcico

Los parámetros característicos de tamaño de partícula y la composición del hidróxido cálcico suministrado por Panreac se muestran en las Tablas 4.4 y 4.5 respectivamente.

Tabla 4.4. Parámetros característicos de tamaño de partícula del $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Parámetro	Unidad	
d(v,0.5)	μm	3,95
d(v,0.1)		1,40
d(v,0.9)		14,96
D[4,3]		6,91
D[3,2]		2,46
Moda		2,28

Tabla 4.5. Composición sobre muestra seca de Ca(OH)_2 a 110 °C.

Especificación	Unidad	Límites
Ca(OH)_2 soluble	%	>95,00
RI en H_2O		<2,00
H_2O libre		<2,00
SiO_2		<0,70
Fe_2O_3		<0,20
Mn_3O_4		<0,05
CO_2		<3,00

Óxido de calcio

La composición y parámetros característicos de tamaño de partícula del óxido cálcico suministrado por Calcinor, S.A. (Dolomitas del Norte, S.A., Castro Urdiales, Cantabria) pueden verse en las Tablas 4.6 y 4.7.

Tabla 4.6. Composición sobre muestra seca de CaO a 110°C.

Especificación	Unidad	Límites
CaO útil	%	>85
CO_2		<4,5
RI + SiO_2		<1
H_2O a 600°C		<1,5
H_2O a 110°C		<0,5
Fe_2O_3		<0,5
Al_2O_3		<0,5
MgO		<1

Tabla 4.7. Parámetros característicos de tamaño de partícula de la cal micronizada comercial.

Parámetro	Unidad	Límites
$d(v,0.5)$	μm	52,04
$d(v,0.1)$		3,26
$d(v,0.9)$		166,42
Diámetro medio		70,77

Carbonato cálcico

La composición y parámetros característicos de tamaño de partícula del carbonato cálcico suministrado por Calcinor, S.A. (Dolomitas del Norte, S.A., Castro Urdiales, Cantabria) pueden verse en las Tablas 4.8 y 4.9.

Tabla 4.8. Composición sobre muestra seca de CaCO_3 a 110 °C.

Especificación	Unidad	Límites
CaCO_3	%	>95
S		<0,05
SiO_2 + RI en H_2O		<1
Fe_2O_3		<0,5
CaO		>54,0
MgO		<1

Tabla 4.9. Parámetros característicos de tamaño (en micras) de la caliza micronizada comercial.

Parámetro	Unidad	Límites
$d(v,0.5)$	μm	23,4
$d(v,0.1)$		5,59
$d(v,0.9)$		62,4
Diámetro medio		31,62

Cloruro cálcico

El cloruro cálcico empleado es de calidad reactivo, suministrado por la casa Panreac y su composición puede verse en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Composición sobre muestra seca de CaCl_2 a 110°C .

Especificación	Unidad	Límites
CaCl_2	%	>95
Insoluble en H_2O		<0,1
Acidez (en HCl)		<0,01
Fosfato		<0,005
Sulfato		<0,05
Amonio		<0,01
As		<0,0001
Cu		<0,002
Fe		<0,005
Ni		<0,002
Pb		<0,002

4.3.3. Materiales de siembra para la cristalización

i. Arena de Sílice

La arena de Fontainebleau es una arena con un elevadísimo contenido de sílice ($\text{SiO}_2 > 99,8\%$) y con una superficie específica del orden de $155 \text{ cm}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ y una densidad de $2.650 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

La arena utilizada en este trabajo y suministrada por PROLAVO tiene un tamaño de partícula comprendido en el intervalo de 150-300 μm , cuya distribución de tamaños acumulada se indica en la Figura 4.12.

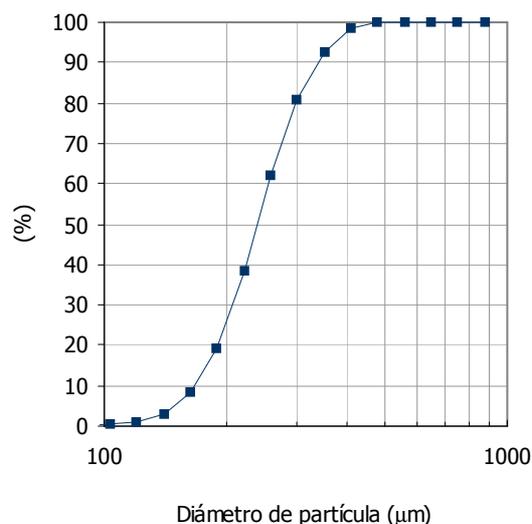


Figura 4.12. Distribución de tamaños acumulada de la arena de sílice de Fontainebleau.

La Figura 4.13 muestra una microfotografía S.E.M. de la arena utilizada.

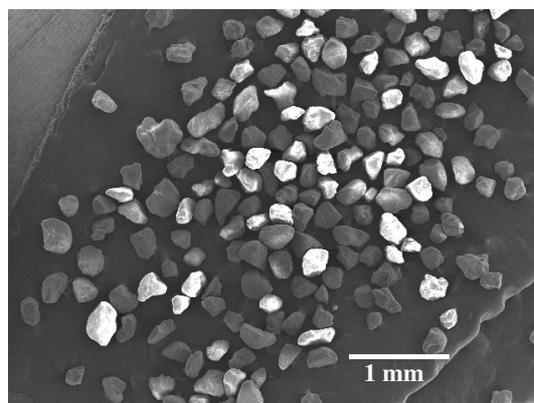


Figura 4.13. Microfotografía S.E.M. de la arena de sílice de Fontainebleau.

ii. Arena caliza

La arena caliza utilizada como material de siembra para la cristalización de fluoruro cálcico sintético en reactor de lecho fluidizado ha sido suministrada por la empresa Calcinor, S.A. fabricado por la Cantera de Alzo, S.A. (Guipúzcoa).

Tabla 4.11. Características de la arena caliza (Calcinor, S.A. Alzo (Guipúzcoa)).

Propiedad	Unidad	Límites
CaCO ₃	%	98,5
Humedad	%	1,4
Densidad	gr·cm ⁻³	0,77

El tamaño de partícula de la arena caliza está comprendido entre 100 y 600 μm, habiéndose tamizado en distintas fracciones de tamaño según el objetivo propuesto. Las propiedades químicas correspondientes al filler calizo utilizado se presentan en la Tabla 4.11.

4.4. PROCEDIMIENTOS OPERATIVOS

4.4.1. Estudio de neutralización/precipitación

Se ha desarrollado un procedimiento experimental para el estudio de la neutralización/precipitación de aguas fluoradas mediante la utilización de distintos reactivos cálcicos.

La influencia de la dosificación de reactivo en las características del agua neutralizada se estudia a través de experimentos discontinuo mediante la reacción del agua fluorada sintética preparada de acuerdo al procedimiento descrito en el punto 4.3.1 de este capítulo con distintas cantidades de reactivos cálcicos. El contacto se ha realizado en tubos de polipropileno, donde son introducidos 40 mL de una disolución de fluoruro y las

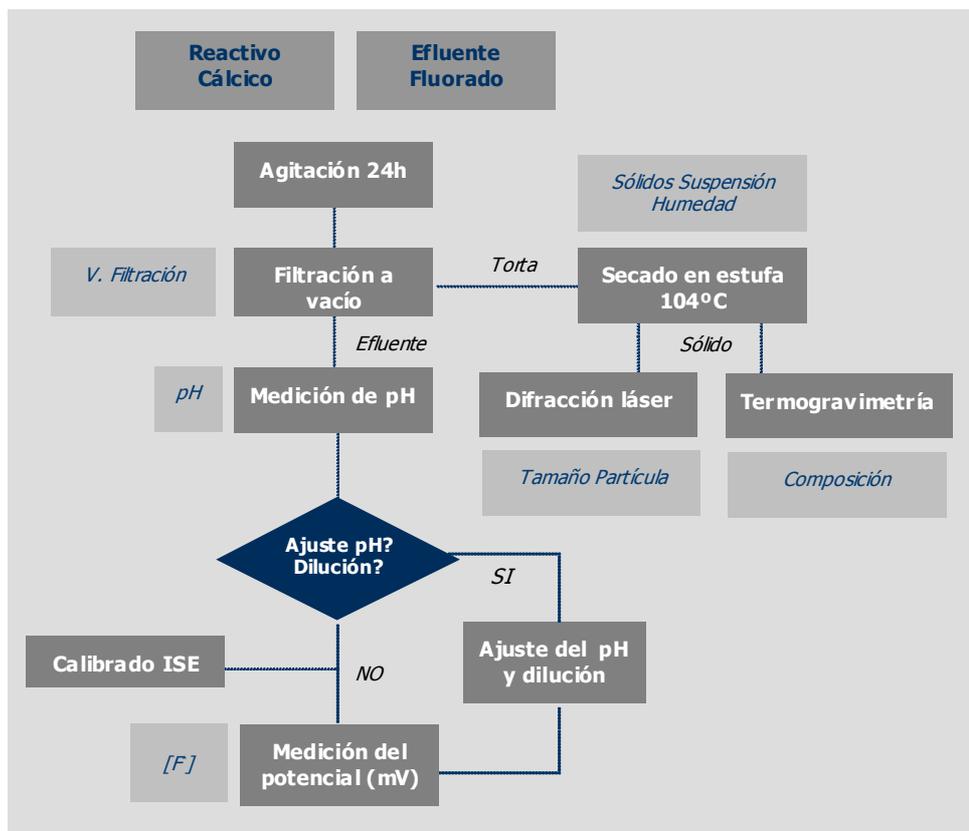


Figura 4.14. metodología experimental para el estudio de neutralización/precipitación de fluoruros.

correspondientes dosificaciones de los reactivos cálcicos. Para favorecer la reacción, la mezcla se mantiene en agitación constante durante 24 horas, para lo que los tubos deben ser acoplados a un agitador rotatorio. Transcurrido este tiempo los botes son centrifugados durante 10 minutos a una velocidad de 4000 rpm para separar la mayor cantidad de sólido posible. El líquido obtenido es filtrado a vacío con papel de filtro de 0,45 μm . El pH es medido en un pHmetro.

El precipitado obtenido se analiza por termogravimetría, determinando además por difracción láser la distribución de tamaños de partícula.

Para asegurar que la medida de la concentración de fluoruro en las muestras se realiza en condiciones de pH próximas a la neutralidad, tal y como requiere el método, se precisa añadir unas gotas de indicador, que facilite el ajuste visual del pH. Como indicador se utilizó Anaranjado de Metilo (solución 0,1%, indicador de pH: 3,2 rojo; 4,4 amarillo).

En las muestras neutralizadas que contienen una concentración alta de fluoruro se ha observado un pH muy ácido por lo que debe aumentarse añadiendo NaOH para trabajar en condiciones próximas a la neutralidad. Estas muestras requieren además la dilución con agua ultrapura para acotar la medida en el rango de concentración de la recta de calibrado.

Para el estudio de la filtrabilidad se han realizado varias series de experimentos trabajando con relaciones $\text{Ca}^{2+}/\text{F}^-$ diferentes, con el fin de estudiar la influencia de la cantidad de producto sólido formado en la velocidad de filtración.

Para la medida se toman cien mililitros y se mide el tiempo de filtrado. No obstante, en algunos casos no se ha llegado a filtrar esta cantidad por obstrucción del filtro, por lo que se mide el volumen obtenido durante treinta minutos de filtración a vacío.

Se mide además los sólidos en suspensión contenidos en el efluente neutralizado y la humedad contenida en la torta tras la filtración.

La composición del producto sólido obtenido, una vez seco, es analizada por termogravimetría.

La distribución de tamaños se ha estudiado también a partir del sólido obtenido mediante difracción láser. Antes de la medida se procede a la dispersión de la muestra de polvo en una solución soporte, en este caso 2-propanol. Las características que debe cumplir este medio dispersante, además de ser transparente al láser, son la insolubilidad de las partículas en él, la no formación de aglomerados, la no alteración de sus propiedades físico-químicas y que el índice de difracción sea diferente al del sólido con el fin de evitar interferencias ópticas.

Para el análisis se ha tomado aproximadamente 15 mL de isopropanol en los que se diluyó una pequeña cantidad del producto sólido obtenido de cada muestra neutralizada. Para asegurar una buena dispersión, ésta se realiza en un baño de ultrasonidos. Se ha cuidado especialmente que el vaso donde se hizo la disolución estuviera libre de partículas de polvo que pudieran interferir en la medición del láser. Por el mismo motivo se limpiaron escrupulosamente las lentes del portamuestras.

En la Figura 4.14 se muestra un diagrama de flujo de los pasos seguidos durante el procedimiento experimental.

4.4.2. Estudio de cristalización en reactor de lecho fluidizado

La corriente de fluoruro que se introduce al sistema ha sido preparada a partir de agua desionizada y ácido fluorhídrico comercial del 48% para obtener concentraciones entre 250 y 2000 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Con esto se consigue evitar la influencia de otras sustancias presentes en las aguas residuales industriales.

El ácido fluorhídrico presenta unas características físicas y químicas que lo convierten en un reactivo de alta toxicidad, por lo que su manejo requiere unas precauciones específicas.

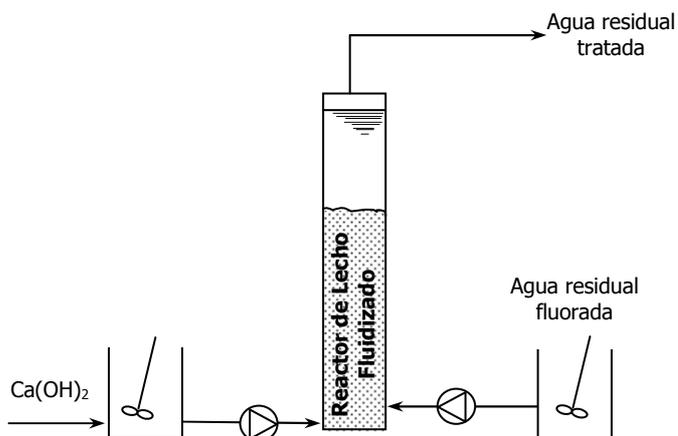


Figura 4.15. Instalación experimental básica para la precipitación de CaF_2 en reactor de lecho fluidizado.

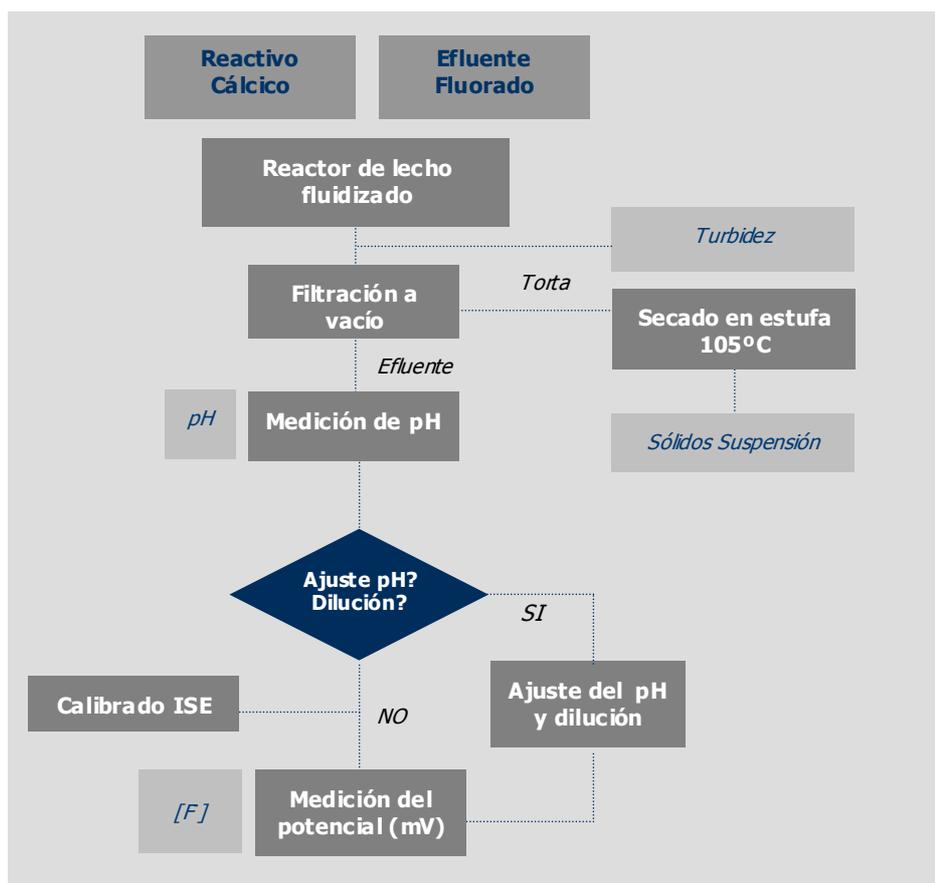


Figura 4.16. Metodología experimental para la precipitación de fluoruros en reactor de lecho fluidizado.

La corriente de reactivo cálcico que se introduce en el sistema se prepara a partir de hidróxido cálcico reactivo. Sus características físicas y químicas se muestran en las Tablas 4.4 y 4.5 respectivamente.

El sistema experimental está constituido por dos tanques de 6 litros de capacidad agitados con un agitador magnético cuya capacidad de agitación varía entre los 600 y 1600 rpm. Un esquema del sistema experimental básico se muestra en la Figura 4.15.

Las corrientes de calcio y fluoruro se introducen mediante dos bombas peristálticas de la casa comercial Watson Marlow 313 y 323 respectivamente por la parte inferior de una columna. Los dos reactores empleados en el desarrollo experimental se han mostrado en el punto 4.1.2 de este capítulo.

El efluente de salida de la columna es analizado a través de la toma de muestras a diferentes tiempos hasta alcanzar el estado estacionario. Los análisis realizados tienen como objeto determinar la concentración de fluoruros, el pH, la concentración de sólidos en suspensión y la turbidez.

Para ello, una fracción del volumen de muestra (25 mL) fue analizada mediante un turbidímetro para determinar la turbidez y otra fracción, entre 100 y 300 mL, se filtró mediante filtración a vacío. Del efluente permeado se tomaron 40 mL para medir la concentración de fluoruros mediante potenciometría y el pH, mientras que la torta obtenida se secó hasta pesada constante a 105°C a fin de establecer la concentración de sólidos en suspensión presente en el efluente de salida.

El procedimiento seguido se muestra esquemáticamente en la Figura 4.16.

4.4. BIBLIOGRAFÍA

1. ISO 5439-1978 (E). Acid-grade fluorspar – Determination of available fluorine content – Potentiometric method after distillation.
2. ISO 4282-1992. Acid-grade fluorspar –

Determination of loss in mass at 105 °C.

3. ISO 2362-1972. Aluminium fluoride for industrial use – Determination of fluorine content – Modified Willard-Winter method.
4. Graveland A., van Dijk J. C., de Moel P. J. y Oomen J. H. C. M. (1983). Development in water softening by means of pellet reactors. American Water Works Association Journal, vol. 75, no. 12, pp. 619-625.
5. Gregg S.J., Sing K.S.W. (1967). Adsorption surface area and porosity. Academic Press, 1967.
6. ISO 7027-1999. Water quality – Determination of turbidity.
7. McCabe Warren L. (2003). Unit operations of chemical engineering. McGraw-Hill, 6th Edition.
8. Rouquerol J., Fairbridge C.W., Everett D.H., Haynes J.H., Pernicone N., Ramsay J.F.D., Sing K.S.W., Unger K.K. (1994). Recommendations for characterization of porous solids. Pure & Appl. Chem., 66, 8. 1739-1758.
9. UNE-EN 872:1996. Calidad del agua. Determinación de sólidos en suspensión. 19 de noviembre de 1996.

