



UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS
VERITATE SOLA NOVIS IMPONETUR VIRILISTOGA. 1948

FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**TESIS PARA ASPIRAR AL TÍTULO DE MSc EN
INGENIERÍA Y SANEAMIENTO AMBIENTAL**

Título: Estudio de la Sorción e intercambio de iones Pb(II) con un Zeolitoide de producción nacional en los residuales líquidos de la EMI "Ernesto Che Guevara"

Autor: Ing. Sotero Molina Ibáñez.

***Tutores: Dr. Lic. Julio Omar Prieto García.
Dr. Ing. Vicente González Rodríguez.***

SANTA CLARA, 2003

CON SU ENTRAÑABLE TRANSPARENCIA



ÍNDICE.

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	3
1.1 Contaminación con iones plomo	4
1.2 Sorción e intercambio iónico	5
1.2.1 Sorción e intercambio en condiciones estáticas	10
1.2.2 Sorción e intercambio en condiciones dinámicas	11
1.2.2.1 Reactores	14
1.2.2.2 Secado de sólidos.	17
1.2.2.2.1 Aparatos de secado	17
1.2.2.2.2 Secaderos para sólidos y pastas.	18
1.2.2.3 Reducción de tamaño	19
1.3 Sólidos amorfos	20
1.3.1 Características generales de los sólidos amorfos	20
1.3.2 Síntesis de silicatos amorfos	22
1.3.2.1 Generalidades sobre la síntesis	22
1.3.2.2 Caracterización de silicatos amorfos.	23
CAPITULO II. CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO.	24
2.1 Diseño experimental de la síntesis	24
2.2 calor de reacción	26
2.3 Análisis químico	27
2.4 Solubilidad y calor de disociación	28
2.5 Análisis térmico	29
2.6 Cinética de secado	30
2.7 Análisis morfológico	31
2.8 Análisis infrarrojo cualitativo	31
2.8.1. Difracción de rayos –X para el silicato de calcio.	32
CAPITULO III. OBTENCION DEL SORBENTE	33

3.1 Descripción operativa	33
3.1.1 Etapa de reacción química	34
3.1.2 Etapa de Filtración y Lavado	35
3.1.3 Etapa de Secado.	35
3.1.4 Etapas de Trituración y Selección de tamaño	36
3.2 Balance de masa	36
3.2.1 Etapa de reacción química	36
3.2.2 Etapa de filtración y lavado	39
3.2.3 Etapa de secado:	39
3.3 Análisis de la prefactibilidad económica	39
3.3.1 Cálculo del costo total de producción	40
3.3.2 Costo en moneda nacional (MN)	43
3.3.3 Costo en USD	44
CAPITULO IV. ESTUDIO DE LA SORCION E INTERCAMBIO DE LOS IONES	44
PLOMO(II)	
4-1 Estudio termodinámico en condiciones estáticas	44
4.1.1 Resultados del diseño experimental.	46
4.2 Estudio del intercambio iónico condiciones dinámicas	50
4.3 Inertización de residuos con plomo.	55
CONCLUSIONES	57
RECOMENDACIONES	58
BIBLIOGRAFIA.	59

Dedicatoria

A MI HIJA LIZ BARBARA MOLINA HERRERA

Agradecimientos

A Mí y Tutor: Dr. Julio Omar Prieto García por la ayuda ofrecida en todo sentido en la confección de este trabajo.

A mi esposa por su apoyo en las buenas y en las malas.

A Joan García Noy por su valiosa y desinteresada ayuda.

Al colectivo de profesores de la Maestría de Ingeniería y saneamiento Ambiental de la Facultad de Química y Farmacia.

A todos mis compañeros del Dpto. de Lic. En Química y en especial a los compañeros de la Disciplina de Química General.

A nuestra Revolución, por darnos la posibilidad de superarnos y alcanzar nuestros sueños.

A todos los que de una forma u otra han contribuido a la culminación exitosa de este trabajo.

Pensamiento

...la ciencia no es ni misterio de iniciados, ni privilegio de los aristócratas de la mente, sino el medio único que tiene el hombre de explicarse las leyes de la vida;...

José Martí.

ÍNDICE.

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO I. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA	3
1.1 Contaminación con iones plomo	4
1.2 Sorción e intercambio iónico	5
1.2.1 Sorción e intercambio en condiciones estáticas	10
1.2.2 Sorción e intercambio en condiciones dinámicas	11
1.2.2.1 Reactores	14
1.2.2.2 Secado de sólidos.	17
1.2.2.2.1 Aparatos de secado	17
1.2.2.2.2 Secaderos para sólidos y pastas.	18
1.2.2.3 Reducción de tamaño	19
1.3 Sólidos amorfos	20
1.3.1 Características generales de los sólidos amorfos	20
1.3.2 Síntesis de silicatos amorfos	22
1.3.2.1 Generalidades sobre la síntesis	22
1.3.2.2 Caracterización de silicatos amorfos.	23
CAPITULO II. CARACTERISTICAS DEL PRODUCTO.	24
2.1 Diseño experimental de la síntesis	24
2.2 calor de reacción	26
2.3 Análisis químico	27
2.4 Solubilidad y calor de disociación	28
2.5 Análisis térmico	29
2.6 Cinética de secado	30
2.7 Análisis morfológico	31
2.8 Análisis infrarrojo cualitativo	31
2.8.1. Difracción de rayos –X para el silicato de calcio.	32
CAPITULO III. OBTENCION DEL SORBENTE	33

3.1 Descripción operativa	33
3.1.1 Etapa de reacción química	34
3.1.2 Etapa de Filtración y Lavado	35
3.1.3 Etapa de Secado.	35
3.1.4 Etapas de Trituración y Selección de tamaño	36
3.2 Balance de masa	36
3.2.1 Etapa de reacción química	36
3.2.2 Etapa de filtración y lavado	39
3.2.3 Etapa de secado:	39
3.3 Análisis de la prefactibilidad económica	39
3.3.1 Cálculo del costo total de producción	40
3.3.2 Costo en moneda nacional (MN)	43
3.3.3 Costo en USD	44
CAPITULO IV. ESTUDIO DE LA SORCION E INTERCAMBIO DE LOS IONES	44
PLOMO(II)	
4-1 Estudio termodinámico en condiciones estáticas	44
4.1.1 Resultados del diseño experimental.	46
4.2 Estudio del intercambio iónico condiciones dinámicas	50
4.3 Inertización de residuos con plomo.	55
CONCLUSIONES	57
RECOMENDACIONES	58
BIBLIOGRAFIA.	59

RESUMEN

La contaminación causada por el vertimiento de aguas contaminadas con trazas de iones plomo (II) constituye un problema para el país. En los momentos actuales en la EMI se tratan los residuales líquidos con estas características con carbón activado para lo cual se requiere derogación en moneda libremente convertible para su adquisición.

La síntesis de sorbentes sintéticos de base silícica se aborda en el trabajo, específicamente el silicato de calcio dihidratado considerando las etapas fundamentales de dicho proceso a escala de planta de laboratorio. Se realiza una caracterización del producto empleando técnicas de rayos X, análisis térmico, espectroscopía infrarroja cualitativa, análisis químico y microscopía óptica. Se determinan una serie de parámetros como densidad aparente, densidad aparente por aprisionamiento, densidad picnométrica, velocidad de flujo, porosidad.

Se determinan diferentes parámetros como el factor de separación y coeficiente de selectividad. Se aplica el método de Shilov para la determinación del coeficiente de acción protectora.

Finalmente se establece una valoración económica para la obtención del sorbente.

INTRODUCCIÓN.

Las zeolitas, zeolitoideas y arcillas son compuestos de base silícica que se caracterizan debido a su estructura de canales o capas por adsorber iones, moléculas orgánicas y gases. El plomo es un elemento pesado que se encuentra en el grupo 14 del sistema periódico. No existe en la naturaleza en estado nativo sino combinado con azufre y plata. Un gran número de sus sales al estado de oxidación II son poco solubles en agua excepto nitrato y acetato. El plomo es altamente tóxico. Este ingresa en el organismo por vía oral aunque puede absorberse débilmente por las vías respiratorias, la absorción a través de la piel carece de importancia práctica. Este metal es retenido por órganos como el hígado, corteza y médula renal, vaso y pulmón durante largo tiempo. Nuestro país cuenta con varias industrias vinculadas al empleo de este metal por lo que su eliminación en los vertimientos constituye un objetivo clave si pretendemos cumplir con las normas establecidas por el CITMA. Un ejemplo de ello es la empresa militar industrial "Che Guevara" que actualmente vierte sus residuales con contenidos de plomo a una laguna.

Objetivo fundamental:

Estudiar la sorción e intercambio iónico de Pb (II), empleando un silicato sintético obtenido a partir de materias primas nacionales y su utilización para el tratamiento de aguas residuales.

Objetivos específicos:

- Obtener los parámetros adecuados, partiendo de un diseño experimental para sintetizar un zeolitoide de producción nacional.
- Realizar la caracterización físico-química del sorbente a emplear.
- Desarrollar una tecnología a nivel de laboratorio para la producción de silicato de calcio y su evaluación económica.
- Determinar las condiciones del proceso de sorción e intercambio iónico en régimen estático y continuo.

Problema Científico:

El problema creado por la contaminación debido a los vertimientos de aguas residuales contaminadas con iones Pb (II), en concentraciones superiores a las establecidas por los organismos internacionales.

Hipótesis:

Si un silicato de producción nacional, de alto desorden reticular y H₂O en su estructura de comportamiento zeolítico, es capaz de intercambiar iones Pb (II), hasta niveles ecológicamente permisibles, entonces es posible proponer el desarrollo de una tecnología de tratamiento.

CAPITULO I. REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

1.1 - Contaminación con iones plomo.

El término de metal pesado refiere a cualquier elemento químico metálico que tenga una relativa alta densidad y sea tóxico o venenoso en concentraciones bajas. Los ejemplos de metales pesados incluyen el mercurio (Hg), cadmio (Cd) el arsénico (As), el cromo (Cr), el talio (Tl), y el plomo (Pb). Los metales pesados son componentes naturales de la corteza de la tierra. No pueden ser degradados o ser destruidos. En un grado pequeño se incorporan a nuestros cuerpos, sus vías son: el alimento, el agua potable y el aire. Como elementos de rastro, algunos metales pesados (e.g. cobre, selenio, cinc) son esenciales para mantener el metabolismo del cuerpo humano; sin embargo, en concentraciones más altas pueden conducir al envenenamiento. El envenenamiento por metal pesado podría resultar, por ejemplo, de la contaminación del agua potable (e.g. tuberías del plomo), las altas concentraciones en el aire cerca de fuentes de la emisión, o por la vía de los alimentos.

Los metales pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse. La bioacumulación significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo, comparada a la concentración del producto químico en el ambiente.

Los metales pesados pueden entrar a un abastecimiento de agua por medio de residuos industriales y de los consumidores , o por las lluvias ácidas que agrieta los suelos y pueden llegar por estas los metales pesados a las aguas subterráneas o simplemente las lluvias ácidas los deposita a las corrientes, los lagos, los ríos, etc.

En la exposición de los seres humanos al plomo pueden dar lugar a una amplia gama de efectos biológicos dependiendo el nivel y duración de la exposición. Los altos niveles de la exposición pueden dar lugar a efectos bioquímicos tóxicos en los seres humanos que alternadamente causan problemas en la síntesis de la hemoglobina, de efectos sobre los riñones, del aparato gastrointestinal, del sistema reproductivo, y daños agudos o crónicos al sistema nervioso.

En las concentraciones intermedias hay evidencia persuasiva que conducen a tener efectos pequeños, sutiles, subclínicos, particularmente en progresos neuropsicológicos en niños. Algunos estudios sugieren que pueda haber una pérdida de hasta 2 puntos del índice de inteligencia para una subida del nivel de plomo en la sangre a partir del 10 a 20µg/dl en niños jóvenes. El producto de plomo diario del promedio para los adultos en el Reino Unido se estima en 1.6µg del aire, de 20µg del agua potable y de 28µg del alimento. Aunque la mayoría de la gente recibe la cantidad mas grande de plomo en el alimento, en poblaciones específicas otras fuentes pueden ser más importantes, por ejemplo el agua en áreas con instalación de tubos de plomo y el agua completamente solvente, ventilación cerca del punto de las emisiones fuertes, del suelo, del polvo, de las escamas de la pintura en viejas casas o de la tierra contaminada. El plomo en el aire contribuye al plomo en alimento con la deposición del polvo y lluvia que contienen el metal, en las cosechas y el suelo.

El plomo en el ambiente se presenta de fuentes naturales y antropogénicas. La exposición puede ocurrir a través del agua potable, del alimento, del aire, del suelo y del polvo de la vieja pintura que contiene plomo. La población adulta no fumadora tiene como principal fuente de exposición el alimento y agua. El alimento, el aire, el agua y polvo/tierra son los caminos potenciales principales de la exposición de los infantes y los niños jóvenes. Para los infantes hasta 4 o 5 meses de la edad, el aire, las fórmulas de la leche y el agua son las fuentes significativas. El plomo está entre los metales no ferrosos reciclados y su producción secundaria por lo tanto ha crecido constantemente a pesar de precios del plomo que declinaban. Sus características físicas y químicas se aplican en las industrias de la fabricación, de la construcción y del producto químico. Se forma y es fácilmente maleable y dúctil. Hay ocho amplias categorías del uso: baterías, añadidos de la gasolina (permitidos no más de largo en el EU), productos rodados y sacados, aleaciones, pigmentos y compuestos, cable que forra, tiro y munición.

[Anónimo]

Los metales pesados pueden entrar a un abastecimiento de agua por medio de residuos industriales y de los consumidores , o por las lluvias ácidas que agrieta

los suelos y pueden llegar por estas los metales pesados a las aguas subterráneas o simplemente las lluvias ácidas los deposita a las corrientes, los lagos, los ríos, etc.

Existen varios métodos para el tratamiento de residuales líquidos que contienen plomo como flotación, biodegradación, ósmosis inversa, evaporación, centrifugación, filtración y ultrafiltración, adsorción en carbón activado e intercambio iónico.

La flotación se fundamenta en la separación por gravedad al separar fracciones aceitosas arrastradas por burbujas de aire. En este método es necesario tener en cuenta el pH, los tensoactivos, temperatura y otros factores. (Zoubolis, 1993, 1994, 1995).

La biodegradación es un método específico de eliminación de metales, dada las características de los organismos a emplear de ser capaces de proliferarse en condiciones de alta concentración de residuales, continuando su hábitat (Atkinson, 1998).

La ósmosis inversa es un método basado en la filtración a alta presión utilizando una membrana semipermeable que no permite el paso de sólidos disueltos. Este tratamiento es recomendable para bajas concentraciones de metales pesados (Hirofumi, 1996)

La evaporación permite eliminar componentes más volátiles que el agua o eliminar a esta. Es recomendable el uso de energía solar en este tipo de tratamiento con vistas a su factibilidad (Bonnet, 2002).

La centrifugación responde a fin de cuentas a una sedimentación de los sólidos dada por la fuerza centrífuga. Es un método costoso dado el equipamiento.

La filtración es un método que implica el flujo de fluidos a través de medios porosos. Se destacan los filtros por gravedad, filtros de placas y marcos, filtros discontinuos de láminas y filtros de vacío continuos. La ultracentrifugación se caracteriza por la ausencia de fuerzas de convección en el medio, de modo que permite una sedimentación libre de perturbaciones (Miyoshi, 1996).

La adsorción de metales en carbón activo es ampliamente utilizada. Se destacan varios trabajos en los cuales se reportan la influencia de la acidez, tipo de

compuesto de coordinación, reacciones redox, selectividad de iones, temperatura, tipo de carbón y granulometría (García, 1987), (Marzal, 1994), (Gaid, 1994), (Sharma, 1997), (Villegas y Prieto, 2003). En ellos es apreciable el cambio de comportamiento de los metales ante la adsorción con carbón, la interferencia de otros diferentes al objeto de estudio no está totalmente dilucidada y los mecanismos no están suficientemente esclarecidos.

Se han estudiados las zeolitas como intercambiadores iónicos para la eliminación de plomo, con propuesta de tecnología para ello (Chabalina, 2000).

1.2 Sorción e intercambio iónico.

1.2.1 Sorción e intercambio en condiciones estáticas

El intercambio iónico se basa en la adsorción, el cual es un proceso de separación en la que ciertos componentes de una fase fluida se transfieren a la superficie de un sólido adsorbente. Generalmente las pequeñas partículas de adsorbente se mantienen en un lecho fijo mientras que el fluido pasa continuamente a través del lecho hasta que el sólido está prácticamente saturado. **[Pérez, Francesc. 2002; Marosn, S, H y Prutton.1994]**

Los intercambiadores de iones son sustancias granulares insolubles, que tienen, en su estructura molecular, radicales ácidos o básicos, capaces de permutar, sin modificación aparente de su aspecto físico, y sin alteración alguna o solubilización, los iones positivos o negativos, fijados previamente a estos radicales, por otros iones del mismo signo, que se encuentran en solución en el líquido puesto en contacto con ellos. Mediante esta permutación, denominada intercambio de iones, puede modificarse la composición iónica del líquido objeto de tratamiento, sin alterar el número total de iones existente en este líquido, al iniciarse el intercambio. **[Anónimo 2]**

La capacidad de intercambio parcial o total de sus cationes por otros, es una propiedad de las más importantes de los zeolitoideos. **[Bray. LA y Fullam.1971]**

El comportamiento que presentan estos materiales silícicos, frente al intercambio catiónico, depende en particular de:

1. la naturaleza de las especies catiónicas, la carga y el tamaño del catión (anhidro e hidratado).
2. la temperatura.
3. la concentración de las especies catiónicas en disolución.
4. el solvente (la mayoría de los intercambios se realizan en medio acuoso, sin embargo, algunos trabajos reportan sorbentes orgánicos).
5. las características estructurales del zeolitoide.

La selectividad que presentan estos materiales a diferentes cationes no sigue las reglas típicas evidenciadas por otros intercambiadores inorgánicos. La estructura de estos conduce a inusuales tipos de tamizado y de selectividad a diferentes cationes.

El intercambio catiónico, en algunos casos esta acompañado de importantes modificaciones en estabilidad, capacidad de adsorción, selectividad y propiedades catalíticas.

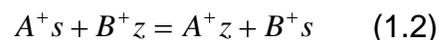
En la práctica, el intercambio iónico se realiza colocando un sólido en contacto con una solución acuosa de una sal, a una temperatura determinada (generalmente entre 25 °C y 100 °C).

En el caso de intercambio más corriente, los cationes A presentes en solución difunden al interior de la estructura, reemplazando progresivamente a los cationes B del sólido, hasta que establece un equilibrio entre la sílice y la solución. Si se desprecia la variación del número de moléculas de agua, presentes en el interior de la estructura silícica, la reacción de intercambio, el equilibrio termodinámico puede escribirse como sigue: **[Freund, E y Marcilly. 1972; Ribeiro, F y Marcillo, Ch.1979]**



Donde: A es el catión que se quiere introducir ($A_{(S)}$ si se encuentra en solución y $A_{(Z)}$ si se esta dentro del zeolitoide); B, el catión presente en el zeolitoide al inicio ($B_{(S)}$ si se encuentra en solución y $B_{(Z)}$ si esta en el zeolitoide); $Z_{(A)}$ y $Z_{(B)}$, las valencia de los cationes respectivamente.

En el caso en que A y B son iones monovalentes la ecuación (1) se escribe:



La constante que rige a este equilibrio; en términos de actividad es:

$$K_a = \frac{a_{AZ} * a_{BS}}{a_{AS} * a_{BZ}} \quad (1.3)$$

Mientras que en términos de fracciones molares será:

$$K_a = \frac{X_{AZ} * X_{BS}}{X_{AS} * X_{BZ}} \cdot \varepsilon = K_s * \varepsilon \quad (1.4)$$

Donde ε reúne a los coeficientes de actividad y K_s es el coeficiente de selectividad.

En general el intercambio de dos iones A y B, en un compuesto de base silícica, es caracterizado por la curva obtenida al graficar X_{AZ} en función de X_{AS} ; donde estos valores son determinados a temperatura y normalidad total de los iones en solución (N_s) constantes, por lo que se trata de una curva isotérmica cuya forma varía si el intercambio es ideal o no y según la naturaleza de los sitios catiónicos.

En un intercambio ideal, donde interviene una sola categoría de sitios independientes, suficientemente alejados como para que no existan interacciones entre ellos, antes y después del intercambio, se tendrá para una solución muy diluida que $\varepsilon = 1$ y $K_d = K_a$.

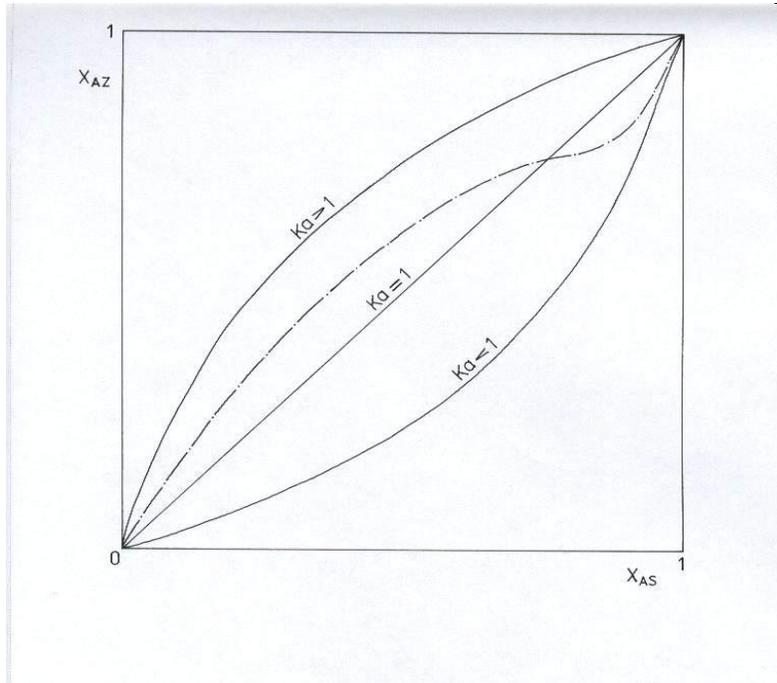
Teniendo en cuenta las relaciones que siguen:

$$\begin{aligned} X_{BZ} &= 1 - X_{AZ} \\ X_{BS} &= 1 - X_{AS} \end{aligned} \quad (1.5)$$

La relación (4) conduce a la función homográfica siguiente:

$$X_{AZ} = \frac{K_a * X_{AS}}{K_a + 1 + X_{AS}} \quad (1.6)$$

En función del valor de K_a , se obtiene un conjunto de curvas como las que se muestran en la figura 1.



**Figura 1. Intercambiador con un solo tipo de sitios,
(- • -) intercambiador no ideal.**

Estas curvas poseen todas el mismo eje de simetría, la diagonal, cuya ecuación es:

$$X_{AZ} = 1 - X_{AZ} \quad (1.7)$$

En la práctica, esta reacción (6) no se cumple sino para un pequeño número de intercambios. Si $K_a = 1$, el intercambio es ideal y obedece la ley de Acción de Masas. Sin embargo, generalmente, la isoterma se desvía de la línea diagonal, representada como $K_a = 1$, y muestra así la existencia de una selectividad por uno de los iones.

Desde el punto de vista termodinámico se hace necesario encontrar los factores de separación y los coeficientes de selectividad. El primero viene dado por la expresión

$$\alpha_B^A = X_{A(Z)} \cdot X_{B(S)} / X_{A(S)} \cdot X_{B(Z)} \quad (1.8)$$

Si $\alpha_B^A > 1$ el zeolitoide prefiere al catión que está en disolución y que entra en su estructura.

Si $\alpha_B^A < 1$ el zeolitoide prefiere a su propio ion.

Si $\alpha_B^A = 1$ el zeolitoide no tiene preferencia por ninguno de los dos iones.

Otra magnitud que nos brinda información sobre la preferencia por algún ion es el coeficiente de selectividad (K_B^A), que incluye la carga de los iones y que se expresa por:

$$K_B^A = (X_{A(Z)})^{Z_B} * (X_{B(S)})^{Z_B} / (X_{A(S)})^{Z_B} * (X_{B(Z)})^{Z_B} \quad (1.9)$$

Si los iones poseen igual carga que es nuestro caso ($Z_A=Z_B$), entonces $K_B^A = (\alpha_B^A)^{Z_B}$.

El proceso de intercambio iónico comprende varias etapas que son básicas y constituyen la esencia de todo estudio de intercambio iónico:

- la difusión de los iones de la solución hacia la superficie del sorbente.
- la difusión interna de los iones intercambiables en los granos de los sorbentes.
- la reacción química heterogénea.
- la difusión de los iones de la superficie exterior del sorbente al seno de la solución.

Todo el proceso anterior puede ser intensificado por métodos químico-físicos que permiten la acción de penetración de la solución en los microcapilares para facilitar el proceso de intercambio iónico, como son el suministro de energía calorífica, cambio de las condiciones de acidez del medio, procesos de cavitación, procesos de microagitación; provocando cambios en la velocidad de difusión de los iones hacia los límites de separación de las fases, la reacción química como tal y la difusión de los productos de dicha reacción. **[Almeida, M. 1997; Li, A y Valentin, I. 1995; PJ. 1/62; Torres, J, C.1995; Touza, S. 2000; Treybal, R, E. 1980].**

Existen sustancias capaces de captar moléculas orgánicas e iones pesados, las primeras conocidas fueron productos naturales como las arcillas y zeolitas. El hombre buscando variantes de adsorbentes más eficientes creó toda una serie de sustancias como las resinas de intercambio, las zeolitas artificiales o sintéticas y productos zeolitoides. Buscando eficiencia en esta actividad creó enrejados cristalinos asistidos por métodos químico-físicos de amplio espectro. **[Ando, T. 1984; Colectivo de autores. 1992; Costa, C, A.1995; Davies, J, T.1972; Del Toro, M.1997; Gautheron, B, J. 1985; Lindley, J.1991; Lorimer, J, P.1986; Luche, J, L.1986; Mason, T, J. 1987; Nagata, S. 1975; Zarraa, M, A.1992]**

La adsorción define la propiedad de ciertos materiales de fijar en su superficie moléculas o iones extraídos de fase líquida o gaseosa en la que se encuentran sumergidos. Se trata, por tanto de una transferencia de masa de la fase líquida o gaseosa a la superficie sólida en la que las moléculas o iones tienden a unirse con una energía de ligazón (que pueden medirse por medio de las técnicas de microcalorimetría).

Como en todos los demás problemas de transferencia de masa, la capacidad de adsorción de un adsorbente frente a un cuerpo determinado depende:

- de la superficie desarrollada del material; los adsorbentes naturales: (arcillas, zeolitas...) tienen pequeñas superficies, $50 \text{ m}^2/\text{g}$ - $200 \text{ m}^2/\text{g}$, por lo que su capacidad es pequeña, si bien desempeñan un papel importante en el medio natural. Los adsorbentes industriales tienen una superficie mínima de $300 \text{ m}^2/\text{g}$ y los carbones activos de buena calidad hasta $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ a $1500 \text{ m}^2/\text{g}$;
- de la concentración de las moléculas o iones a adsorber en solución. En el límite, se establece un equilibrio entre la concentración de la solución y la masa de contaminante adsorbida por unidad de superficie o de masa del adsorbente;
- de las características hidrodinámicas del intercambio, de la velocidad relativa de las dos fases sólida y líquida;
- de la energía de ligazón, es decir de la afinidad de la superficie por las moléculas o iones considerados, por tanto, de la naturaleza de los productos que han de adsorberse: con frecuencia, esta afinidad es, a su vez, función del pH; en la mayoría de los casos, un pH ácido facilita la absorción sobre carbón activado. **[Anónimo 2]**
- Se pueden citar otros factores de los cuales depende la capacidad de adsorción de un adsorbente, entre los cuales tenemos, fuerza iónica del medio, la temperatura, solutos competitivos, entre otros. **[Anónimo 3]**

Los mecanismos de ligazón son muy complejos y todavía no se han determinado con precisión, puesto que las fuerzas que intervienen se derivan de fenómenos puramente físicos (atracción tipo Van der Waals) a los que se unen ligazones

propriadamente químicas (de ahí la importancia de los grupos químicos presentes en la superficie del adsorbente). Esto explica que no exista una ley satisfactoria mediante la cual se puedan prever, a priori, las afinidades relativas de un material y de una sustancia (28). Otro aspecto importante para describir el proceso de adsorción es la proposición de modelos que expliquen el comportamiento de las fases involucradas en el equilibrio, el cual está relacionado con la capacidad de adsorción.

1.2.2- Sorción e intercambio en condiciones dinámicas.

La operación de adsorción en condiciones dinámicas puede definirse por una ecuación cinética conforme a la cual la velocidad de adsorción (o la cantidad de sustancia adsorbida en unidad de tiempo por unidad de volumen del adsorbente) es directamente proporcional al coeficiente de transferencia de masa y a la fuerza motriz del proceso:

$$\frac{da}{d\tau} = \beta_y (\bar{C} - \bar{C}^*) \quad (1.10)$$

Donde:

\bar{C} es la concentración de la sustancia a adsorber en la mezcla de vapor y gas, kg/m^3

de gas inerte;

\bar{C}^* concentración de la sustancia a adsorber en la mezcla de vapor y gas en equilibrio con la cantidad de sustancia adsorbida por la unidad de volumen del adsorbente, kg/m^3 de gas inerte;

β_y , el coeficiente cinético (coeficiente de transferencia de masa), s^{-1}

Para calcular aproximadamente el coeficiente de transferencia de masa β_y cuando la transferencia de masa ocurre para líquidos a través de lechos fijo de pellets considerando la partícula sólida como un pellets y tomando en consideración las condiciones de frontera del número de Schmidt entre 159 – 13260 y la relación del número de Reynolds (Re^{ext}) para un flujo externo de una esfera sin dimensiones y la porosidad (ϵ) ($Re^{\text{ext}} / \epsilon$) se encuentra entre 0.08 – 0.125

$$\frac{F}{G} Sc^{0.58} = 2.40 (Re / \epsilon)^{-0.66} \quad (1.11)$$

Donde

G es la velocidad molar de masa

La operación de adsorción en condiciones dinámicas también puede caracterizarse por el intervalo de tiempo desde el comienzo del paso de la solución a través del lecho de adsorbente hasta el momento en que surge el punto de rotura (concentración indicada), o sea, la aparición del adsorbato tras el lecho de adsorbente. Este intervalo de tiempo τ se llama tiempo de acción protectora del lecho de adsorbente y se determina a partir de la ecuación de Shílov:

$$\tau = K(H-h) \quad (1.12)$$

En la cual $Kh = \tau_0$

Por consiguiente

$$\tau = KH - \tau_0 \quad (1.13)$$

Donde:

K es el coeficiente de acción protectora del lecho de sorbente, s/m

h la altura del mismo no utilizado en condiciones del experimento dinámico, m

τ_0 el coeficiente cinético o la pérdida de tiempo de la acción protectora del lecho mencionado, s

La capacidad adsortiva dinámica se calcula por:

$$a_d = \overline{C}_0 \omega \tau \quad (1.14)$$

Donde:

a_d es la capacidad adsortiva dinámica, kg/m^3

\overline{C}_0 , la concentración inicial del adsortivo, kg/m^3

ω , velocidad de la mezcla, m/s

τ , tiempo de acción protectora

El coeficiente de acción protectora del lecho puede calcularse según la fórmula:

$$K = \frac{a_o^*}{\omega \bar{C}_o} \quad (1.15)$$

Donde:

a_o^* , capacidad adsortiva de equilibrio, kg/m³

ω , la velocidad de la mezcla referida a la sección total del aparato, m/s

\bar{C}_o , la concentración inicial de la sustancia adsorbida, kg/m³

Es importante determinar la altura de la zona de transferencia de masa que se puede calcular por

$$h_0 = H \frac{\tau_{sat} - \tau_{p.r}}{\tau_{sat} - (1-f)(\tau_{sat} - \tau_{p.r})} \quad (1.16)$$

Donde:

H: altura del lecho

τ_{sat} : tiempo hasta la saturación de equilibrio

$\tau_{p.r}$: tiempo de acción protectora

f: capacidad adsortiva de equilibrio del sorbente no utilizada en las condiciones dinámicas en la zona de transferencia de masa(se puede tomar aproximadamente igual a 0.5 para sólidos microporosos)

Otros parámetros que caracteriza el flujo de la columna es el número de Péclet (Pe) y el Biot(Bi) donde el primero viene dado por

$$Pe = Re \cdot Sc = (l \cdot v) / D_{AB} \quad (1.17)$$

Donde

l es la longitud de la cama

v es la velocidad de flujo

D_{AB} difusividad molecular

$$Bi = (F \cdot d) / D_{AB} \quad (1.18)$$

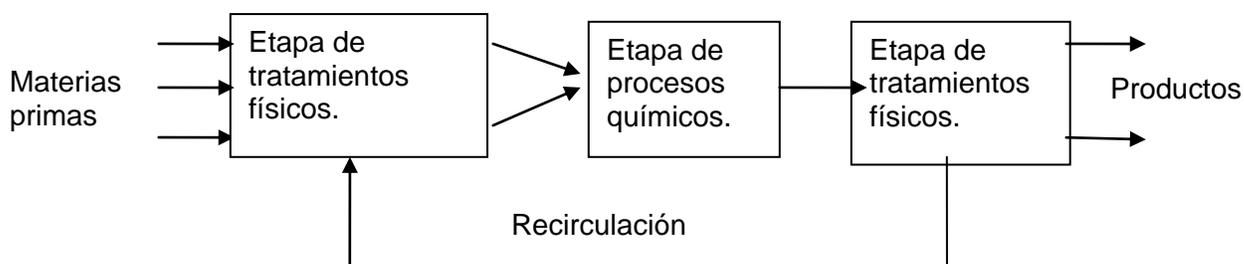
Siendo:

F el coeficiente de transferencia de masa volumétrico

D_{AB} diámetro de partícula

Reactores

Los procesos químicos-industriales se han de proyectar para obtener económicamente un determinado producto, a partir de diferentes materias primas, que se someten a etapas diferentes de tratamiento, como se indica en el esquema general a continuación:



Las materias primas se someten primero a una serie de etapas de tratamiento físico para ponerlas en la forma en que puedan reaccionar químicamente, y a continuación pasan al reactor. Los productos de reacción han de someterse después a nuevos tratamientos físicos (separaciones, purificaciones, etc.) para obtener el producto deseado.

Económicamente, la etapa de tratamiento químico puede ser de poca importancia, como por ejemplo, si se realiza en un simple tanque de mezcla; sin embargo, es más frecuente que esta etapa sea la más significativa del proceso, es decir, la que económicamente decide la posibilidad del mismo.

Las reacciones desde el punto de vista químico pueden ser clasificadas en simples prácticamente irreversibles, simples reversibles, complejas prácticamente irreversibles y complejas reversibles. Esta clasificación se basa en particularidades generales de las sustancias y las particularidades de control de las reacciones y debe tomar en cuenta además de la reversibilidad y complejidad, el estado de agregación de las sustancias participantes. Este aspecto conduce a clasificar las reacciones en homogéneas y heterogéneas. Además pueden ser catalizadas o no. Basándose en las particularidades del control de una determinada clase de reacciones, se puede solucionar el problema de las condiciones óptimas,

diagramas de operaciones e instalación de reactores para la realización de determinadas reacciones a determinado nivel de producción.

Las reacciones simples irreversibles son reflejadas en leyes sencillas. Este tipo de reacción presupone la elección de los reactivos, temperatura y régimen térmico. Desde el punto de vista ingenieril es necesario la correlación de estos factores para obtener las mejores condiciones de trabajo del reactor.

Las concentraciones adecuadas y óptimas deben ser lo suficientemente altas como para evitar una disminución de la velocidad de reacción, siendo conveniente mantener una alta concentración en uno de los reactantes durante el proceso y sobre todo al final de la reacción. La temperatura debe ser elevada si la velocidad de la reacción aumenta con esta y especialmente si la velocidad de la reacción descende debido a la disminución de la concentración de las sustancias reaccionantes.

Para el diseño de un reactor hemos de conocer el tamaño y tipo de reactor, y las condiciones de operación mas adecuadas para el fin propuesto. Como esto puede exigir que las condiciones en el reactor varíen con la posición y con el tiempo, es necesario efectuar la integración adecuada de la ecuación cinética para las condiciones de operación. Esta integración puede representar dificultades debido a que la temperatura y la composición del fluido reaccionante pueden variar de un punto a otro del reactor, dependiendo del carácter exotérmico o endotérmico de la reacción y de la velocidad de intercambio de calor con los alrededores. Por otra parte, las características geométricas del reactor determinan la trayectoria del fluido a través del mismo, y fijan las condiciones de mezclado que contribuyen a diluir la alimentación y redistribuir la materia y el calor. Por consiguiente, antes de poder predecir el funcionamiento de un reactor hemos de tener en cuenta muchos factores, constituyendo el principal problema del diseño el modo más adecuado de tratar estos factores.

Los aparatos en los que se efectúan reacciones homogéneas pueden ser de tres tipos generales: discontinuos, de flujo estacionario, y de flujo no estacionario semicontinuos. En el tipo semicontinuo se incluyen todos los reactores que están comprendidos en los dos primeros.

Vamos a indicar brevemente las características más importantes y los principales campos de la aplicación de estos tipos de reactores. El reactor discontinuo es sencillo y necesita un equipo experimental reducido; por lo tanto, es el ideal para los estudios de cinética de reacción a escala experimental. Industrialmente se emplea cuando se han de tratar pequeñas cantidades de sustancias. El reactor de flujo estacionario es el ideal para fines industriales cuando han de tratarse grandes cantidades de sustancias, y cuando la velocidad de reacción es bastante alta o muy alta. Necesita un equipo experimental copioso; sin embargo, permite obtener un control extremadamente bueno de la calidad del producto. Como podíamos esperar, este reactor se emplea ampliamente en la industria del petróleo. El reactor semicontinuo es un sistema flexible pero más difícil de analizar que los otros dos tipos: ofrece un buen control de la velocidad de reacción, debido a que esta transcurre a medida que se añaden los reactantes.

Secado de sólidos.

Secar un sólido significa, en general, eliminar cantidades relativamente pequeñas de agua, o de otro líquido, contenidas en un material sólido con el objetivo de reducir el contenido de líquido residual hasta un valor aceptablemente bajo. El secado es generalmente la etapa final de una serie de operaciones y el producto de un secadero queda frecuentemente listo para el envasado final.

El agua y los demás líquidos pueden retirarse de los sólidos mecánicamente, con prensas o centrifugas, o térmicamente, por evaporación. Esta parte está restringida al secado por evaporación. Generalmente es más económico retirar el agua mecánicamente que por medios térmicos, y es conveniente reducir la humedad todo lo posible antes de introducir un material en la etapa de secado por evaporación.

El contenido de humedad de una sustancia varía de un producto a otro. En algunos casos el producto no contiene agua y se denomina "totalmente seco". Sin embargo, lo más frecuente es que el producto contenga algo de agua. La sal de mesa seca contiene, por ejemplo, alrededor de 0.5 por ciento de agua, el carbón seco un 4 por ciento, y la caseína seca del orden de 8 por ciento. El término de

secado es relativo significa solamente que hay una reducción en el contenido de humedad desde un valor inicial hasta otro final.

Aparatos de secado.

En la bibliografía especializada se describen muchos tipos de secaderos comerciales. Aquí solo se considera un número pequeño de los tipos más importantes. Pueden clasificarse atendiendo a que el material sea un sólido rígido o granular, una pasta semisólida o una solución líquida o en suspensión; según que el material se agite o no durante el secado; y según que la operación sea por cargas o continua. Existe aun otra división entre secaderos de contacto directo, en los cuales los sólidos se secan por exposición a aire caliente o gases de combustión, y secaderos de contacto indirecto, en los cuales el calor es transmitido al material desde un medio de calefacción a través de una pared metálica.

Secaderos para sólidos y pastas.

La naturaleza del sólido determina generalmente el tipo de secadero que ha de usarse. Los sólidos granulares se pueden secar en un secadero agitado, por contacto directo con gases de combustión calientes; los cristales frágiles de materiales orgánicos sensibles al calor deben secarse en un aparato sin agitación, por calentamiento indirecto o por contacto con aire caliente a temperatura y humedad cuidadosamente controladas. A menudo se emplea la operación a vacío para reducir la temperatura de secado. Como en las demás operaciones básicas, el método discontinuo está indicado cuando las velocidades de producción son bajas, los tiempos de residencia en los aparatos son grandes, o cuando el mismo aparato ha de utilizarse para secar muchos productos diferentes. Los secaderos continuos se emplean cuando el tonelaje es grande y la velocidad de secado es tan rápida que el tiempo de secado es relativamente corto.

Los secaderos típicos para sólidos rígidos o granulares que no se pueden someter a agitación son los de bandeja o los de cinta transportadoras perforadas. Los sólidos que se pueden agitar se secan en secaderos rotatorios, de tornillo sin fin,

de torre y de evaporación súbita o flash. Estos secaderos pueden ser de contacto directo o indirecto, y operar por cargas, o de forma continua.

Secaderos de bandeja. Está formado por una cámara metálica rectangular que contiene dos soportes sobre los cuales se apoyan los bastidores . Cada bastidor lleva un número de bandejas poco profundas, por ejemplo 75 cm. de lado y de 10 a 15 cm. de profundidad, que se cargan con el material que ha de secarse. Se hace circular aire caliente con velocidad de 2 a 5 m/s entre las bandejas. Por medio del conducto de salida se saca continuamente el aire húmedo. Los secaderos de bandejas son útiles cuando la velocidad de producción es menor de 25 a 50 Kg/hr de producto seco. En ellos se puede secar prácticamente cualquier material, pero, a causa del trabajo requerido para la carga y descarga de las bandejas, su operación resulta costosa. Su aplicación es más frecuente cuando se emplean para el secado de productos valiosos.

Secaderos de cinta transportadora perforada. El material a secar se transporta lentamente sobre una tela metálica a través de un largo túnel o cámara de secado. La cámara esta formada por una serie de secciones separadas, provistas cada una de su propio ventilador y calentador de aire. En el extremo de entrada del secadero el aire pasa generalmente hacia arriba a través de la cinta y de los sólidos, mientras que, cerca del extremo de descarga, donde el material esta seco y puede formar polvos, el aire se pasa hacia abajo a través de la cinta. La temperatura y la humedad del aire pueden diferir en las distintas secciones para obtener en cada punto las condiciones de secado óptimas.

Secaderos rotatorios. Un secadero rotatorio esta formado por una carcasa cilíndrica giratoria horizontal o ligeramente inclinada hacia la salida. La alimentación húmeda se introduce por un extremo del cilindro y el producto seco descarga por el otro. Cuando gira la carcasa, unas placas elevan los sólidos y los esparcen en el interior de la misma. Los secaderos rotatorios se calientan por contacto directo de aire o gases con el sólido, por medio de gases calientes que circulan a través de un encamisado que recubre la carcasa o por medio de vapor que condensa en un haz de tubos longitudinales que están

montados en la superficie interna de la carcasa. Este último recibe el nombre de secadero rotatorio de tubos de vapor.

Reducción de tamaño.

El término reducción de tamaño se aplica a todas las formas en que las partículas de los sólidos se cortan o rompen en otras más pequeñas. En la industria, los sólidos se reducen de tamaño por diferentes medios y con fines también diferentes. Los trozos de los minerales extraídos de los yacimientos se trituran para obtener tamaños más manejables; los productos químicos sintéticos se muelen hasta obtener polvos; las láminas de materiales plásticos se cortan en pequeños cubos. Los productos comerciales deben cumplir a menudo severas especificaciones en cuanto al tamaño y, a veces también, en cuanto a la forma de las partículas. La reducción de tamaño de las partículas aumenta también la reactividad de los sólidos, permite la separación de los componentes no deseados por medios mecánicos y reduce el volumen de los materiales fibrosos que son así más fáciles de manejar.

Los sólidos pueden romperse de ocho o nueve maneras diferentes, pero comúnmente solo se emplean cuatro en las máquinas de reducción de tamaño.

Estos son:

1. compresión.
2. impacto.
3. frotamiento de cizalla.
4. cortado.

1.3- Sólidos amorfos.

1.3.1 Características generales de los sólidos amorfos.

Los materiales en el estado sólido se clasifican en cristalinos, amorfos o semicristalinos. En los cristalinos, los átomos adoptan arreglos ordenados y repetitivos; formando estructuras tridimensionales periódicas; un ejemplo clásico son los metales y sus aleaciones. En los amorfos no existe ordenamiento periódico; el vidrio y algunos materiales plásticos como el poliestireno son los

ejemplos más comunes. El dióxido de silicio (SiO_2) según como sea enfriado, cuando es cristalino forma el cuarzo y cuando es amorfo forma el vidrio. Los semicristalinos presentan una parte amorfa y otra cristalina.

Desde un punto de vista estructural, los sólidos amorfos se clasifican según si están compuestos por redes periódicas, moléculas individuales de cadena larga u ordenaciones intermedias entre estos 2 casos límite. La estructura amorfa carece de ordenamiento de largo alcance, es decir superior al tamaño de las moléculas o unidades repetitivas (4,5). Se asignó el termino “amorfo” a esta estructura antes de que la difracción de rayos X mostrara que si existe un ordenamiento, pero es de corto alcance. La difracción de rayos X se genera cuando las ondas incidentes en los planos paralelos de un cristal se reflejan e interfieren de una manera constructiva, lo que sólo es posible cuando la trayectoria recorrida por el haz es un múltiplo entero “n” de la longitud de onda (λ) (4,6).

La figura 1 corresponde a un material amorfo y muestra solamente una curva difusa, indicando la ausencia de planos cristalográficos. En ocasiones aparecen dos o tres protuberancias en el gráfico, lo que es evidencia de ordenamiento de corto alcance. Otra manera de describir o visualizar la estructura amorfa es mediante una curva que muestra la probabilidad de encontrar un átomo de referencia. Se conoce como curva de distribución radial e indica que tanto se acerca un material a ser completamente amorfo o cristalino.

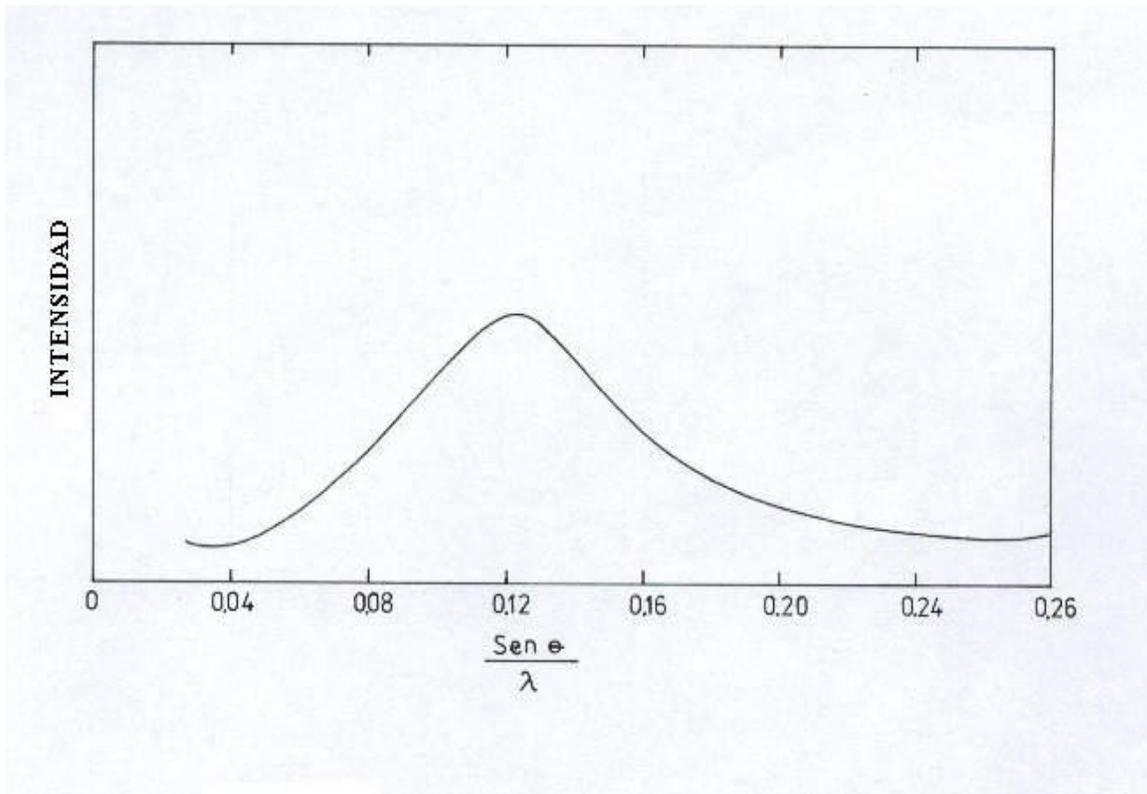


Figura 1. Diagrama de rayos X de un sólido amorfo.

La figura 2 muestra el gráfico para un sólido amorfo real y en línea punteada el del amorfo ideal. Las protuberancias por encima de la parábola del amorfo ideal indica un ordenamiento de corto alcance.

Los sólidos amorfos no tienen una temperatura de solidificación definida. Partiendo del estado líquido, cuando la temperatura disminuye se hacen más y más viscosos. Este proceso está asociado con un cambio de entalpía y entropía molecular. La temperatura en que se presenta este fenómeno se conoce como temperatura de transición vítrea (T_g).

Existen varios tipos de sólidos amorfos, los polímeros, los vidrios, los cristales y cuasicristales (4).

1.3.2- Síntesis de sólidos amorfos.

Generalidades sobre la síntesis.

Los silicatos sintéticos amorfos son sólidos obtenidos a partir de soluciones acuosas saturadas de composición apropiada en un dominio de temperaturas

comprendido entre 25 °C y 300 °C, tienen su naturaleza determinada por la composición de las soluciones y condiciones operatorias.

Así, un mismo gel de síntesis puede dejarse madurar a temperatura ambiente durante cierto tiempo para llevarla a temperatura de cristalización o someterlo a temperatura final y puede ser agitado durante la cristalización o dejarse estático. La presión es otro factor a tomar en cuenta.

Revisiones bibliográficas recientes (7-10) indican que el mecanismo de formación de las estructuras de los silicatos depende de presión, temperatura, química del gel de síntesis y naturaleza de los cationes (orgánicos e inorgánicos) presentes en el medio reaccionante.

Los sólidos amorfos pueden ser sintetizados bajo condiciones hidrotérmicas en medios alcalinos. El álcali, la fuente del catión, la fuente de silicato y el agua son mezclados en proporciones adecuadas y el gel formado es sometido a diferentes condiciones de temperatura.

La composición de la mezcla reaccionante queda definida a través de una serie de relaciones molares cada una de las cuales tendrá una influencia específica en la síntesis de los silicatos (tabla 1.1), (11).

Tabla 1.1 Influencia específica de cada relación molar de las mezclas reaccionantes sobre la síntesis de los silicatos.

RELACIÓN MOLAR	EFEECTO PRINCIPAL
$\text{SiO}_2/\text{M}_n\text{O}_m$	Composición estructural
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	Velocidad, mecanismo de cristalización
OH^-/SiO_2	Grado de oligomerización de los silicatos
M^+/SiO_2	Estructura, distribución de cationes

Es necesario tomar en cuenta además el modo de preparación de las mezclas reaccionantes, maduración, tipo y naturaleza del reactor, sembrado, temperatura de cristalización, presión, agitación y tiempo de reacción (7).

Caracterización de silicatos amorfos.

La presencia de impurezas en los silicatos amorfos puede conducir a una errónea interpretación de los procesos de intercambio iónico y sorción, si alguna de las impurezas participa de alguna forma matizando la respuesta total del material.

La preparación de estos materiales, aseguran al utilizador que dichos sólidos tengan las propiedades sortivas y de intercambio iónico deseados.

Las técnicas de análisis más utilizadas en la caracterización de los sólidos silícicos amorfos son:

Análisis químico, difracción de rayos X, espectroscopía IR, adsorción física de gases y los métodos térmicos de análisis. Debido a las limitaciones inherentes a cada método se hace necesario el uso combinado de ellos para obtener una buena caracterización, tanto cualitativa, como cuantitativa de la muestra.

Conclusiones parciales.

- 1- El desarrollo de materiales sintéticos fabricados para el tratamiento de los residuales de iones plomo (II) constituye una línea de investigación extendida a escala mundial pero deficiente en el país.
- 2- Los estudios termodinámicos en régimen estático y dinámico de la sorción e intercambio de iones plomo (II) no ofrecen una metodología acabada para la determinación completa de los parámetros de trabajo con adsorbentes sintéticos.
- 3- No existe un estudio realizado en el país para el tratamiento de los residuales que contienen plomo (II) a partir de silicatos sintéticos.

CAPITULO II. OBTENCION Y CARACTERIZACION DEL SORBENTE SINTETICO

Obtención del Sorbente

Una vez caracterizado el producto desde el punto de vista químico y físico es necesario abordar los aspectos referentes a su producción a nivel de una instalación de laboratorio.

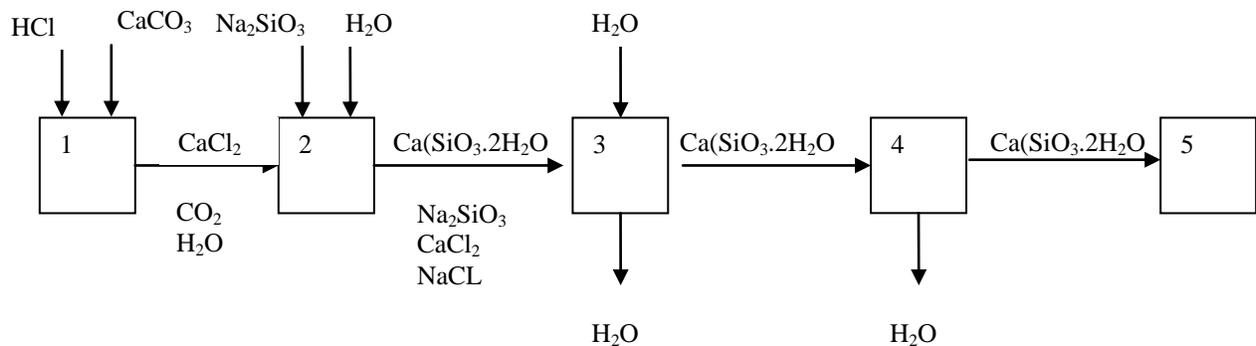
2.1- Descripción tecnológica

El proceso de obtención al nivel de instalación de laboratorio del gel de silicato de calcio consta de las siguientes etapas:

1. Reacción química
2. Reacción química
3. Filtración a vacío y lavado
4. Secado
5. Reducción de tamaño

A continuación se muestra el diagrama de bloque:

DIAGRAMA DE BLOQUE PARA LA OBTENCION DEL $\text{Ca}(\text{SiO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ A ESCALA DE BANCO



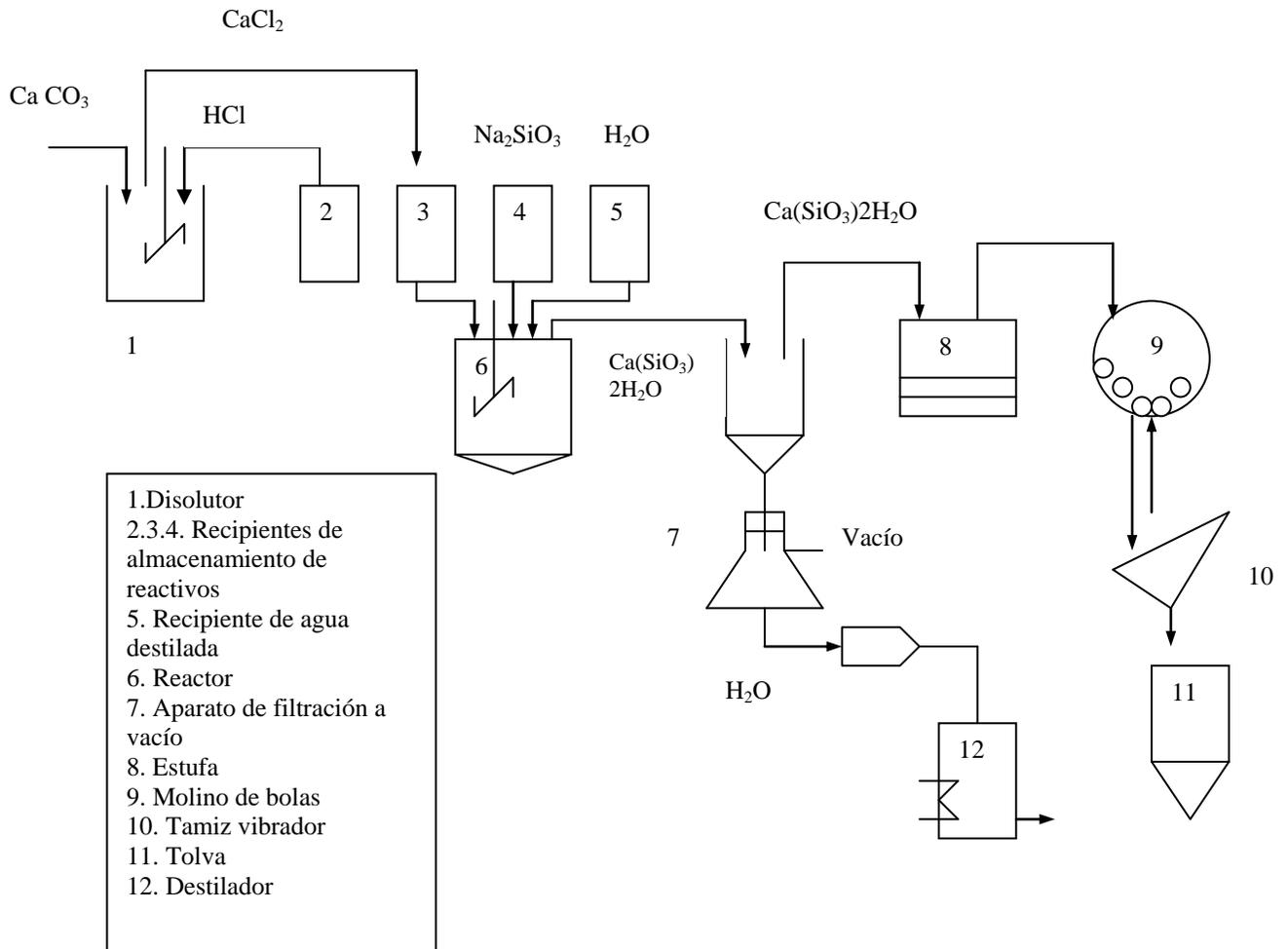


DIAGRAMA DE FLUJO PARA PROCEDIMIENTO A ESCALA DE LABORATORIO

Se preparan las soluciones que se usarán como materia prima en la obtención de silicato de calcio. Primeramente se sitúa el CaCO₃ en el reactor y se añade solución de ácido clorhídrico (densidad a 30⁰C de 1180 kg/m³ y viscosidad de 0.001135 Pa.s). La solución se trasvasa en un recipiente para su posterior uso.

Se sitúa en el reactor la solución de silicato de sodio (densidad a 30⁰C de 1059 kg/m³ y viscosidad de 0.001072 Pa.s) y se agita activamente con la solución de cloruro de calcio (densidad a 30⁰C de 1084 kg/m³ y viscosidad de

0.001079 Pas) para obtener un mezclado adecuado, cristalizando y precipitando los granos de gel de silicato de calcio a una temperatura de 30°C.

Una vez concluido el proceso de cristalización se añade agua destilada con el objeto de disminuir la pastosidad, favoreciendo la disolución del silicato de sodio.

La carga del reactor se vierte en un equipo de filtración a vacío para separar la fracción insoluble del líquido residual y se lava con agua destilada para eliminar los compuestos solubles ocluidos en el precipitado. Esta etapa concluye cuando el pH sea igual a 7 y el análisis cualitativo no arroje la presencia de cloruros.

El sólido húmedo se somete a secado en una estufa. Concluida la etapa de secado se lleva el sólido a molienda fina en un molino de bolas. En un tamiz vibratorio se tamiza el producto extrayendo la fracción menor de 0.071 mm. La fracción residual se retorna al molino. El silicato de calcio seco y con tamaño adecuado puede ser almacenado.

El agua de lavado se lleva al destilador para volver a ser utilizada una vez eliminado los sólidos suspendidos y sólidos solubles

2.2- Descripción Operativa

Para realizar la síntesis de 259.5g de Silicato de Calcio se pesan 515.46g de CaCO_3 , 343mL de HCl al 36% y de aquí se obtendrán 222g de CaCl_2 . Se carga el reactor con 1L de solución de Na_2SiO_3 de concentración 1.2mol/L, se conecta el agitador llevándolo a una velocidad de 500 r.p.m y se introduce rápidamente 1L de solución de CaCl_2 de concentración 111g/l o 1mol/l. Se espera un minuto y se añade 2L de H_2O destilada. Al cabo de dos minutos se detiene la agitación y descarga el reactor al sistema de filtración y lavado para separar el líquido del sólido suspendido, la carga del reactor en el sistema de filtración y lavado se somete a lavados con H_2O destilada hasta pH aproximadamente 7 y total eliminación de cloruros. Se carga el secador con 667.36 g de producto con una humedad de 65% cuya operación concluye cuando el sólido retiene 9% de

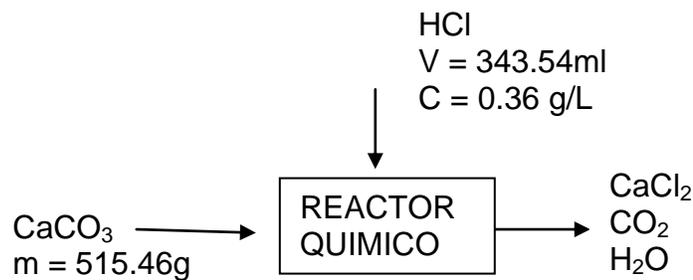
humedad. El producto seco se somete a molinación y se tamiza para separar la fracción deseada, retornándose a molienda la fracción de rechazo.

2.3- Balance de masa

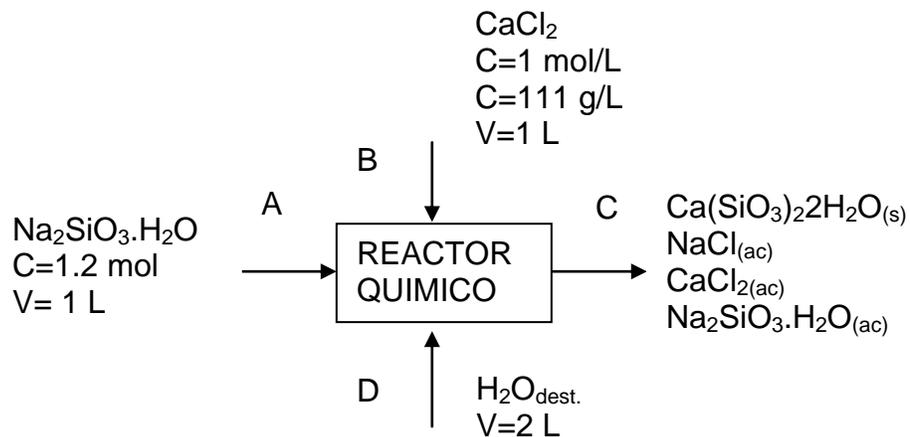
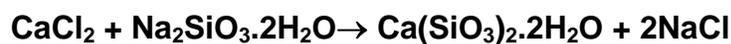
Etapa de reacción química

En esta etapa es necesario hacer reaccionar el carbonato de calcio con ácido clorhídrico para obtener el cloruro de calcio, este último reaccionará con el silicato de sodio para obtener el producto deseado, silicato de calcio

- **Reacción para obtener el cloruro de calcio(CaCl₂):**

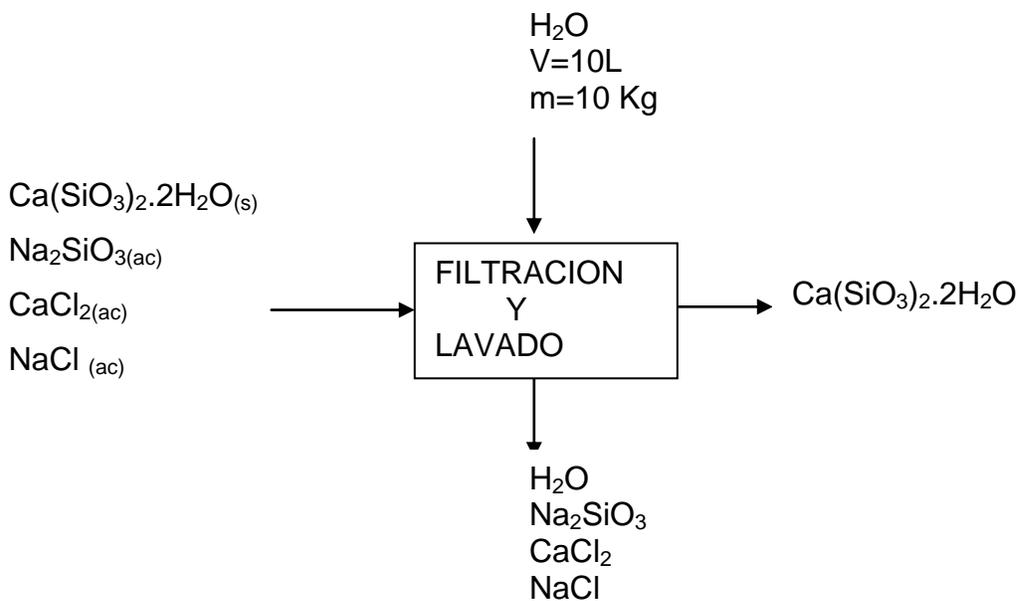


- **Reacción para obtener el silicato de calcio [Ca(SiO₃)₂]:**



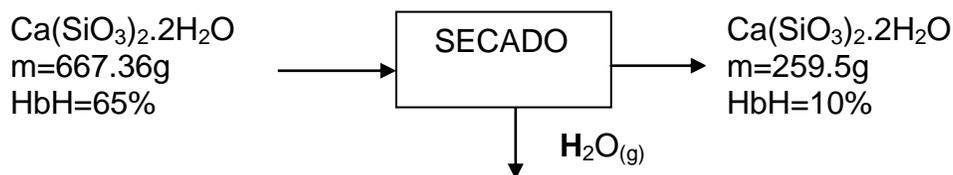
Etapa de Filtración y Lavado

En esta etapa es necesario lavar la mezcla de sustancias que queda al final de la segunda reacción para así eliminar todas aquellas que son solubles en agua quedando solamente al final de la etapa el silicato de sodio. Esta es una etapa que es tan importante como las otras ya que de la eficiencia del lavado depende la pureza del producto final.



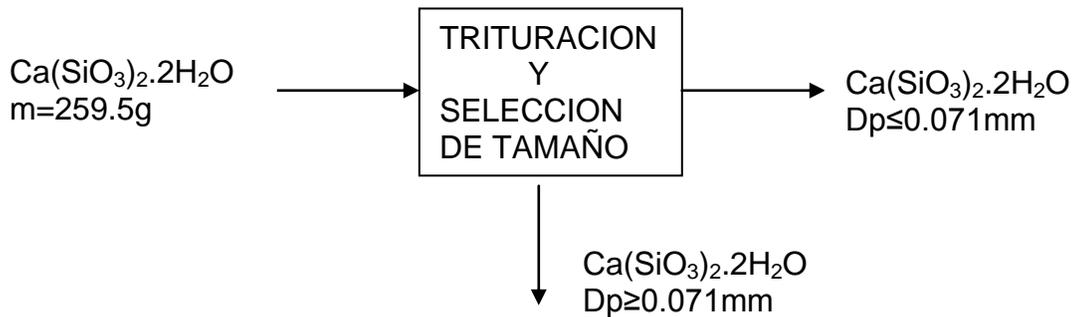
Es aquí en esta etapa donde se elimina la humedad del sólido hasta los índices deseados. Es de gran importancia secar el producto tanto para su uso, como para el almacenamiento y distribución.

Etapa de Secado



Etapas de Trituración y Selección de tamaño

Estas dos etapas están muy vinculadas ya que de la eficiencia de una depende la de la otra, es decir, mientras mejor sea la trituración, menor será la cantidad de sólido que regresará a ella después de ser tamizado.



Etapas de reacción química

- **Reacción para obtener el cloruro de calcio (CaCl₂):**



A + B = C donde:

A es CaCO₃ con m = 515.4g

B es HCl con V = 343.54ml, C = W = 0.36 y ρ = 1.178g/ml

C es CaCl₂ como producto principal, CO₂ y H₂O

Es necesario calcular su masa. Para esto se desarrolla una serie de despeje de ecuaciones hasta llegar a dos expresiones que dependerán de la sustancia limitante para utilizar una o la otra. Ellas son:

$$m_{\text{CaCl}_2} = \frac{M_{\text{CaCl}_2} * m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} \quad (2.1) \text{ si la sustancia limitante es el CaCO}_3.$$

$$m_{\text{CaCl}_2} = \frac{M_{\text{CaCl}_2} * m_{\text{HCl}}}{2 * M_{\text{HCl}}} \quad (2.2) \text{ si la sustancia limitante es el HCl.}$$

Para saber cual sustancia es la limitante es necesario buscar la relación teórica (R_T) y la relación experimental (R_E). Si la $R_T > R_E$ entonces la sustancia en el numerador será la limitante. Para ello se realizan los siguientes cálculos:

$$R_{EXP} = \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{CaCO}_3}} \quad (2.3) \text{ relación experimental}$$

$$R_{TEORICA} = \frac{n_{\text{HCl}}}{n_{\text{CaCO}_3}} \quad (2.4) \text{ relación teórica}$$

$R_{EXP} = 0.78$ y la $R_{TEORICA} = 2$ por tanto $R_{TEORICA} > R_{EXP}$ entonces la sustancia limitante es el HCl y se calculará la masa del CaCl_2 por la ecuación definida para cuando la sustancia limitante es el HCl.

Después de demostrar que la sustancia limitante es el ácido clorhídrico podemos dar una explicación de por qué escogimos esta sustancia como la limitante. Para esto lo explicamos desde dos puntos de vistas, químico y económico, los cuales se señalan a continuación:

- **Desde el punto de vista químico:**

Es necesario que sea el ácido clorhídrico la sustancia limitante, ya que si esta estuviera en exceso, al final de la reacción quedaría todavía algo de ella sin reaccionar, lo que traería consigo que reaccione con el silicato de sodio en la segunda reacción. En este caso daría como producto además de las otras sustancias dióxido de silicio que estaría mezclado con el silicato de calcio y no sería posible obtener en esta reacción el producto deseado. Además que el dióxido de silicio no ha demostrado ser un buen absorbente del plomo.

- **Desde el punto de vista económico:**

El carbonato de calcio utilizado es un residual de la planta de acetileno y no es costoso mientras que el ácido clorhídrico es comprado en MN y USD, por tanto es más factible añadir carbonato de calcio en exceso que el ácido.

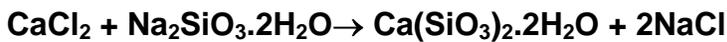
La masa del CaCl_2 será entonces:

$$m(\text{CaCl}_2) = 222 \text{ g}$$

y la masa del agua es:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = C - m(\text{CaCl}_2) = 439.26 \text{ g}.$$

- **Reacción para obtener el silicato de calcio $[\text{Ca}(\text{SiO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$:**



En esta reacción se alcanza un 86% de conversión, las masas molares de las sustancias implicadas en la reacción son:

$$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ (Reactivo A)} \quad 140 \text{ g/mol}$$

$$\text{CaCl}_2 \text{ (Reactivo B)} \quad 110.98 \text{ g/mol}$$

$$\text{Ca}(\text{SiO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ (Producto C)} \quad 194 \text{ g/mol}$$

$$\text{NaCl} \text{ (Producto D)} \quad 58.8 \text{ g/mol}$$

$$C_A = C_{A0} - \frac{a}{b} * C_{B0} * X = 1.2 - 0.86 * 1 = 0.34 \text{ mol/L}$$

$$C_B = C_{B0} - \frac{b}{b} * C_{B0} * X = 1 - 0.86 * 1 = 0.14 \text{ mol/L}$$

$$C_C = C_{C0} + \frac{c}{b} * C_{B0} * X = 0 + 0.86 * 1 = 0.86 \text{ mol/L}$$

$$C_D = C_{D0} + \frac{d}{b} * C_{B0} * X = 0 + 0.86 * 2 = 1.72 \text{ mol/L}$$

multiplicando la concentración molar de cada sustancia por la masa molar se puede obtener la concentración másica de cada una al final de la reacción:

$$C_A = 0.34 \text{ mol/L} * M(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 54.06 \text{ g/L}$$

$$C_B = 0.14 \text{ mol/L} * M(\text{CaCl}_2) = 15.54 \text{ g/L}$$

$$C_C = 0.86 \text{ mol/L} * M(\text{Ca}(\text{SiO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 166.84 \text{ g/L}$$

$$C_D = 1.72 \text{ mol/L} * M(\text{NaCl}) = 100.62 \text{ g/L}$$

el volumen de la mezcla al final de la reacción es de aproximadamente cuatro litros, este se multiplica por la concentración másica y obtengo la masa de cada

sustancia. En este caso como la única que nos interesa es el Silicato de calcio $[\text{Ca}(\text{SiO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ entonces solo calculo la masa de este:

$$m[\text{Ca}(\text{SiO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] = C_C * V_T = 667.36 \text{ g}$$

Etapa de filtración y lavado:

En esta etapa se eliminan todas las sustancias de la mezcla excluyendo el silicato de calcio. Estas sustancias se disuelven en el agua añadida y pasa por el filtro quedando en este solo el silicato de calcio que es muy poco soluble y no se disuelve en el agua. Al final de esta etapa el producto sale con una humedad de 65% para entrar a la etapa de secado.

Etapa de secado:

En esta etapa el silicato de calcio entra al secadero con una humedad de 65% base húmeda y debe salir con una humedad de 9% a 10%. Para saber la masa que sale se realizan los balances de masa siguientes:

A: masa de silicato de calcio con 65% de humedad

B: masa de silicato de calcio con 9 a 10% de humedad

C: masa de agua

Balance total de masa:

$$A = B + C \quad \text{Despejando C nos queda } C = A - B \quad (2.5)$$

Balance parcial de humedad:

$$A * H_A = B * H_B + C * H_C \quad (2.6); \quad (H_C=1); \quad \text{sustituyendo (2.5) en (2.6) y despejando B}$$

nos queda:

$$B = A * \frac{(H_A - H_C)}{(H_B - H_C)} \quad (2.7) \quad \text{sustituyendo los valores de cada término en la ecuación}$$

nos da el siguiente resultado:

$$B = 259.5 \text{ g} \quad \text{Entonces C será } C = 407.86 \text{ g}$$

2.4 Balance de energía

Analicemos el destilador. Son necesarios 50L/día siendo el día de 4 horas por lo que

$$Q = m C_p \Delta T + m\lambda \quad (2.8)$$

Donde considerando un $m = 50 \text{ kg/día}$

$$C_p = 2.02 \text{ kJ/kg } ^\circ\text{C}$$

$$\lambda = 2258 \text{ kJ/kg}$$

$$T = 20^\circ \text{ C}$$

$$T = 100^\circ \text{ C}$$

Sustituyendo $Q = 120980 \text{ kJ/día} = 8.4 \text{ kW}$ y 5% de pérdidas se obtiene 8.92 kW.

2.5- Proyecto tecnológico de los equipos de proceso

Reactor

Es evidente que el cambio de concentración en el tiempo es expresión del cambio de la composición del sistema al transcurrir el proceso de reacción. La reacción es muy rápida del orden entre los 3 y 4 segundos. Si suponemos dado que no es posible medir el tiempo de reacción que el cambio en la concentración de los reactantes corresponda a una función exponencial decreciente, se puede asumir que dicho cambio es reflejo de procesos en reactores discontinuos.

Tomando en cuenta que la síntesis transcurre a 30°C , con una entalpía de reacción de -0.24 kJ lo que evita el enchaquetamiento del reactor. Sabiendo que la conversión es de 86% y suponiendo un tiempo de reacción de 4 segundos.

Conociendo que el tiempo de carga es 60 segundos (t_c) y como se obtiene aproximadamente 260 gramos en una síntesis (RP) el volumen de trabajo calculado es 1.66 L obtenido por la ecuación

$V = RP \cdot t_{RC}$ donde t_{RC} es igual a la suma de los tiempos de carga y reacción. Si consideramos que se añaden 2 L de agua el volumen de trabajo del reactor es de 3.66 L y tomando en cuenta un 20% de sobrediseño el volumen total del reactor es de 4.4 L aproximadamente.

Se seleccionó como recipiente del reactor un recipiente de fondo plano de 5 L de volumen cuyo diámetro (D) es 17 cm y altura (H) de 25 cm, que cumple con la relación $H/D = 1.5$

Con los datos obtenidos del análisis anterior y teniendo en cuenta que la densidad aparente del medio es 1.125 g/mL y la viscosidad del mismo es $0.01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ se

seleccionó un agitador de 2 paletas rectas para $D/d_{ag} = 3$, $b = 0.25 d_{ag}$ en un recipiente sin tabique con un diámetro del agitador de 0.057 m.

Sabiendo que las revoluciones por minuto son 500, se calculó el Número de Reynolds cuyo valor es 3044. A partir de la figura VII (206) se obtuvo que la potencia de agitación (N) es 0.47 W, siendo la potencia de arranque el doble de la anterior, la potencia a instalar no menor de 0.94 W.

Otros datos de interés son:

Altura del líquido: 0.18 m

Altura del agitador: 0.019 m.

Secador

1. Peso y humedad del sólido a secar: 3235.49 g (62% HBH) o (1.6 kg H₂O/ kg ss
2. Peso y humedad del sólido seco: 1337.985 g (9% HBH) (0.1 kg H₂ O/kg ss)
3. Dimensiones interiores del secador discontinuo tipo estufa
 - Largo: 32 cm
 - Alto: 28 cm
 - Ancho: 20 cm
4. Área de bandeja: 320 cm² (32 * 10 cm)
5. Espesor del sólido: 1 cm.
6. Número de bandejas: 6
7. Tiempo de secado: 1 hora
8. Temperatura de secado: 200° C
9. Temperatura de entrada: 30° C

Se propone un secador discontinuo tipo estufa , cuyo consumo de potencia sea 0.5 kW.

Molino

1. Carga alimentada: 269 g
2. Tiempo de operación: 2 horas
3. Carga rechazada mayor de 0.071 mm: 27 g
4. Potencia: 50 W
5. Velocidad de rotación: 105 r.p.m.
6. Número, tamaño y peso de las bolas de cerámica: 32 bolas de 2.3 cm de diámetro y 17.5 g de peso

Tamiz vibratorio

Vibrador de 150 W de potencia, 60 Hz de frecuencia y 220 V con juego de tamices

Tolva

Se calculó para 6 kg de gel seco

Forma: Pirámide recta de base cuadrada truncada

Volumen: 22 dm³

Abertura inferior para la salida del sólido:

Área del cuadrado: 0.01 dm²

Arista del cuadrado: 0.1 dm

Abertura superior para la entrada del sólido:

Área del cuadrado: 6.25 dm²

Arista del cuadrado: 2.5 dm

Altura de la forma piramidal truncada: 10 dm

Disolutor

1. Volumen de trabajo: 0.6 L

Diámetro: 0.10 m

Altura: 0.125 m

2. Volumen disponible: 1 L

3. Agitador de 2 paletas rectas con $D/d_{ag} = 2.7$ en un recipiente sin tabique.

Diámetro del agitador: 0.03 m

4. Revoluciones/minuto: 300
5. Número de Reynolds: 442
6. Potencia instalada: 2 W
7. Altura del líquido: 7.5 cm
8. Altura del agitador: 1 cm

2.6- Parámetros para el control del proceso

Reactor

Al concluir la etapa de reacción se mide el pH.

Filtración a vacío y lavado

Se detecta cualitativamente la presencia de cloruros.

Se mide el pH de las aguas de lavado.

Secado

Temperatura en el interior de la estufa durante el secado

Tamiz vibratorio

Eficiencia en la operación de molienda pesando la fracción rechazada.

Control de la calidad del proceso

Soluciones empleadas

Determinación de las concentraciones de cloruro de calcio, silicato de sodio y ácido clorhídrico.

Tamiz vibratorio

Granulometría del producto obtenido

Tolva

Humedad, densidad aparente y verdadera

Se aplicarán técnicas especiales para evaluar la calidad del gel como espectroscopía cualitativa infrarroja, difracción de rayos X y análisis térmico diferencial.

Tratamiento de residuales

El agua proveniente del lavado contiene cloruro de sodio, silicato de sodio, cloruro de calcio y cloruro de sodio se lleva a un destilador para volver a utilizarse una vez que se hayan eliminado las sales que contienen las aguas .

$$B = m(\text{HCl}) = \rho * V_T * W = 145.8g$$

2.7- Diseño experimental de la síntesis

El objetivo del diseño experimental fue encontrar los parámetros que nos permitan obtener los más altos rendimientos de silicato de calcio. Se realizó el estudio experimental en un beaker con un agitador de paleta.

Se emplearon como reactivos: carbonato de calcio y ácido clorhídrico al 36% de concentración de producción nacional y calidad técnica para obtener una mezcla de cloruro de calcio y agua el cual se hace reaccionar con “metasilicato” de sodio de composición: óxido de sodio 51%, dióxido de silicio 48% y agua 1% para obtener finalmente el silicato de calcio.

La concentración máxima de silicato de sodio utilizada es 1.2 mol/L ya que responde a una solución saturada de la misma, esto condiciona que la solución de cloruro de calcio tiene que ser menor o igual que la solución de silicato de sodio. En este caso se tomó 1mol/L como concentración máxima de cloruro de calcio al ser la sustancia limitante por razones económicas.

La temperatura usada en el diseño responde a un rango de 30°C a 50°C, porque por encima de 50°C hay reticulación del silicato de sodio afectando el rendimiento de la reacción. El valor de 30°C nos permite tener un criterio de la reacción a la temperatura media anual del país. A temperaturas inferiores a 30°C los rendimientos de la reacción disminuyen debido a los aumentos de los valores de la viscosidad de la solución de silicato de sodio. Además, hay que tener en cuenta por razones técnicas, que trabajar a temperaturas diferentes a la ambiente presupone una complicación tecnológica, encareciendo sensiblemente la etapa.

Para la síntesis se realizó un diseño factorial 2^3 [López, 1988] tomando como variables las concentraciones de cloruro de calcio y “metasilicato” de sodio, así como la temperatura. Los niveles de trabajos fueron los siguientes:

Variables	UM	Máximo	Mínimo
$C[CaCl_2](X_1)$	mol/L	1.0	0.5
$C[Na_2SiO_3 \cdot H_2O](X_2)$	mol/L	1.2	0.8
$T(X_3)$	$^{\circ}C$	50	30

La matriz de trabajo y los resultados se muestran a continuación:

Experimento	X_1	X_2	X_3	Y_{medio} (%)	s^2
1	+	+	+	78.2	27.84
2	+	+	-	86.5	4.56
3	+	-	+	86.3	13.66
4	+	-	-	81.1	4.29
5	-	+	+	72.2	27.91
6	-	+	-	76.3	26.12
7	-	-	+	72.1	2.02
8	-	-	-	61.8	13.40

Siendo X_1 , X_2 y X_3 las variables codificadas correspondientes al orden arriba expuesto. Se hacen tres réplicas de cada experimento, controlando la temperatura de las disoluciones en un termostato. Las disoluciones se mezclan añadiendo cloruro de calcio sobre el silicato de sodio. A continuación se filtra y se lava con agua destilada hasta que las aguas madres tengan $pH = 7$. El producto obtenido se seca en una estufa MLW de fabricación alemana.

La ecuación del rendimiento (Y) del diseño es:

$$Y = 76.81 + 12.42X_1 + 2.97X_2 - 4.30 X_1X_2 - 6.97X_2X_3 \quad (2.9)$$

obtenida a partir del programa Design Expert 5 versión 5.0.7. Por tanto las mejores condiciones para obtener el silicato de calcio es:

- Concentración de cloruro de calcio: 1 mol/L

- Concentración de silicato de sodio: 1.2 mol/L
- Temperatura: 30°C

Calor de reacción

Este paso es importante por cuanto su valor conduce a establecer determinadas condiciones tecnológicas al reactor.

Como primer paso se obtuvo la constante del calorímetro [Mischenko, 1985], empleando cloruro de calcio de $C(\text{CaCl}_2) = 1.0\text{mol/L}$ y silicato de sodio de concentración $C(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 1.2\text{mol/L}$, usando una resistencia hecha de alambre de níquel y cromo y un termómetro metaestático de Beckman con agitación constante. Se registra la temperatura cada 15 segundos.

La variación de temperatura se obtiene por el método gráfico, y conociendo el calor suministrado al sistema $\Delta H = U \cdot t \cdot I$, donde: U es la diferencia de potencial, I es la intensidad de la corriente eléctrica y t el tiempo, se calcula la constante del calorímetro: $C = \Delta H / \Delta T$.

Como

$$Q_{\text{dil}}(\text{CaCl}_2) = 70.4 \text{ J}$$

$$Q_{\text{dil}}(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 0$$

$$\Delta H_T = \Delta H_R + \Delta H_{\text{dil CaCl}_2} + \Delta H_{\text{dil Na}_2\text{SiO}_3} \quad (2.10)$$

Siendo $\Delta H_R = -241.6 \text{ J}$ ya que ΔH_T es -312 J/K .

2.8- Análisis químico

La composición del silicato de calcio se muestra a continuación:

CaO	34.25%
SiO ₂	53.32%
H ₂ O	11.34%
MgO	0.09%
Na ₂ O	0.12%
Fe ₂ O ₃	0.81%

El producto obtenido presenta las siguientes características para los dos tamaños de partícula utilizados en el trabajo:

Tamaño de grano: 0.071 mm

Densidad aparente por aprisionamiento: 0.61g/cm³.

La fórmula empleada es la misma que fue utilizada en el cálculo de la densidad aparente.

Densidad aparente: 0.31 g/cm³

$$\text{Fórmula: } d_{APARENTE} = \frac{\sum m}{nV} \quad (2.11)$$

Donde m es la masa del polvo, n es le número de réplicas y V el volumen de la probeta

Densidad verdadera: 1.848g/ml

$$\text{Fórmula: } d_{REAL} = \frac{m}{V_{pic} - \frac{m_{solv}}{d_{solv}}} \quad (2.12)$$

Donde m_p es la masa del polvo, V_{pic} es el volumen del picnómetro, m_{solv} es la masa del solvente a la temperatura del experimento

Compresibilidad: 49.18 %

$$\text{Fórmula: } c = \left[1 - \frac{d_a}{d_{gr}} \right] \quad (2.13)$$

Donde c es la compresibilidad, d_a es la densidad aparente y d_{gr} la densidad granular.

Porosidad: 83.23%

$$\text{Fórmula } e = \left[1 - \frac{d_a}{d_r} \right] * 1000 \quad (2.14)$$

Donde e es la porosidad (%), d_a es la densidad aparente y d_r la densidad real

Factor de forma: 0.23

Superficie específica: 521.10m²/g

Tamaño de grano: 0.125mm

Densidad aparente: 0.35g/cm³

Densidad aparente por aprisionamiento: 0.62g/cm³

Densidad verdadera: 1.848g/mL

Compresibilidad: 43.54%

Porosidad: 81.08%

Factor forma: 0.28

Superficie específica: 400.06m²/g

2.9- Solubilidad y calor de disociación

Solubilidad:

Es necesario calcular el producto iónico de las soluciones saturadas de Ca(SiO₃)₂, para saber que cantidad se solubiliza con los lavados con H₂O. Se determina la conductividad equivalente infinita (Λ^∞) para expresar la dependencia lineal entre esta y la concentración molar equivalente.

30⁰C: 4,66 . 10⁻⁴ mol/L

40⁰C: 5,32 . 10⁻⁴ mol/L

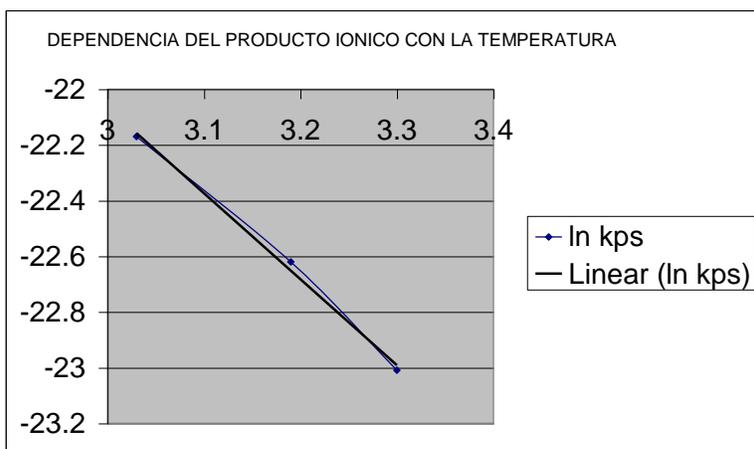
60⁰C: 6,18 . 10⁻⁴ mol/L

Calor de disociación:

se determina por la ecuación de Van't Hoff en la cual se establece la dependencia entre el producto iónico y la temperatura, con las implicaciones tecnológicas que implican para el reactor.

$$\delta / n * K_e / S_T = \Delta H_D / R * T^2 \quad (2.15)$$

1000. 1/T	Ln PI
3,3	-23,01
3,19	22,62
3,03	22,17



La ecuación es $Y = -3,0895X - 12,796$ (2.16) para $R^2 = 0,9957$, siendo $\Delta H_D = -0,3717$ J/mol, o sea exotérmico de poca relevancia.

2.10- Análisis térmico

Se realiza en un Derivatógrafo Q-1500 D, teniendo de referencia a un Crisol vacío en atmósfera estática con sensibilidad TG = 100mg ATD = 500 μ con velocidad de calentamiento de 10°C/min y velocidad de papel de 2.5 mm/min.

De las curvas correspondientes a TG y ATD se aprecia la pérdida de agua de 80°C a 375°C aproximadamente, lo cual es característico de estos productos. Un pico endotérmico a 820°C que pudiera corresponder a la descomposición de CaCO₃. Finalmente un pico en 904°C exotérmico, atribuible a cambio de estructura u ordenamiento.

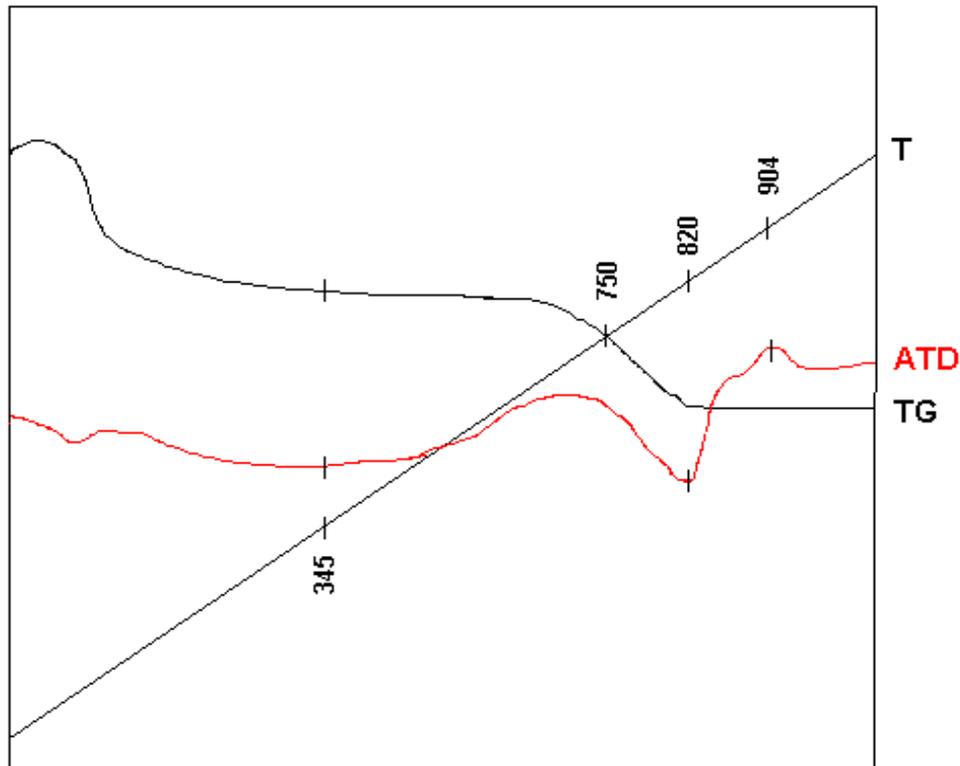
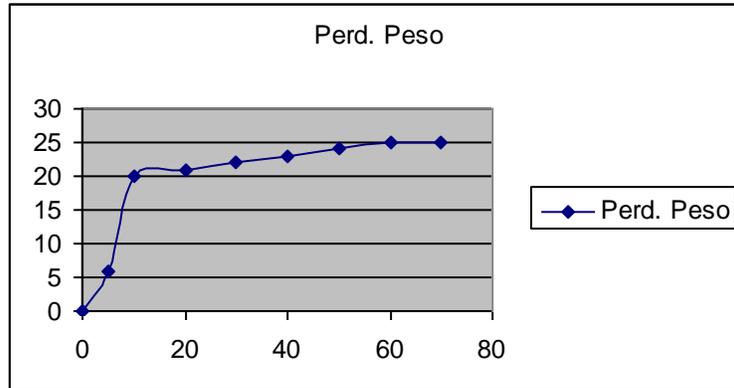


Fig. 5 ATD correspondiente al Análisis Térmico del silicato de calcio

2.11- Cinética del secado

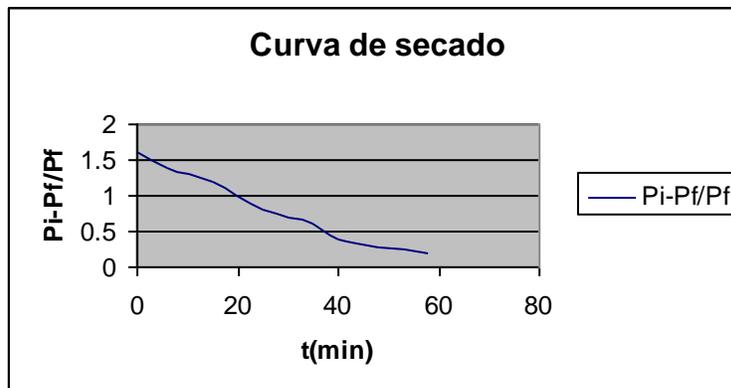
Este proceso se realiza en un secadero tipo estufa de fabricación alemana marca MLW. Se empleó temperaturas de 200°C con espesor de material húmedo de 1cm. Se logra secar el producto con 10% de humedad (base húmeda) a 200°C con un espesor de 1 cm en una hora aproximadamente.

Tiempo(min)	0	5	10	20	30	40	50	60	70	80
Perd. Peso(g)	0	6	15	20	22	23	24	25	25	25



La cinética del proceso de secado se muestra a continuación:

tiempo(min)	Pi-Pf/Pf
0	1.6
6	1.4
15	1.2
25	0.8
35	0.6
40	0.4
58	0.2





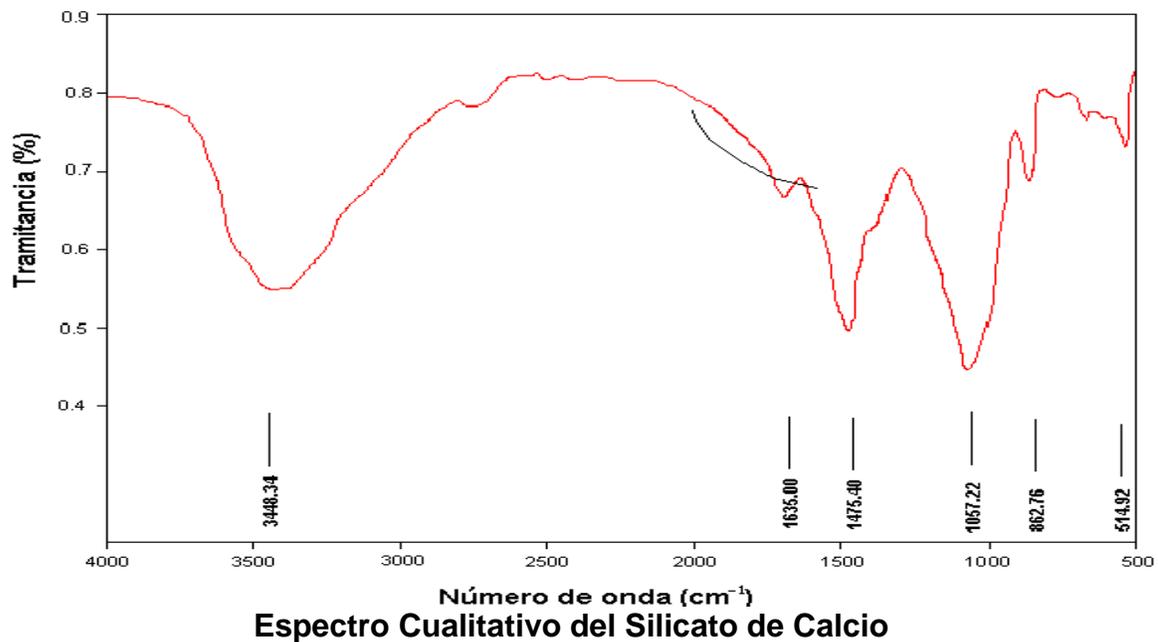
2.12- Análisis morfológico

El polvo fue caracterizado estructuralmente mediante microscopía óptica. La morfología del polvo es del tipo poligonal porosa, lo cual generalmente trae como consecuencia que el mismo posea una gran capacidad de absorción. El polvo no presenta brillo ni una granulometría uniforme.

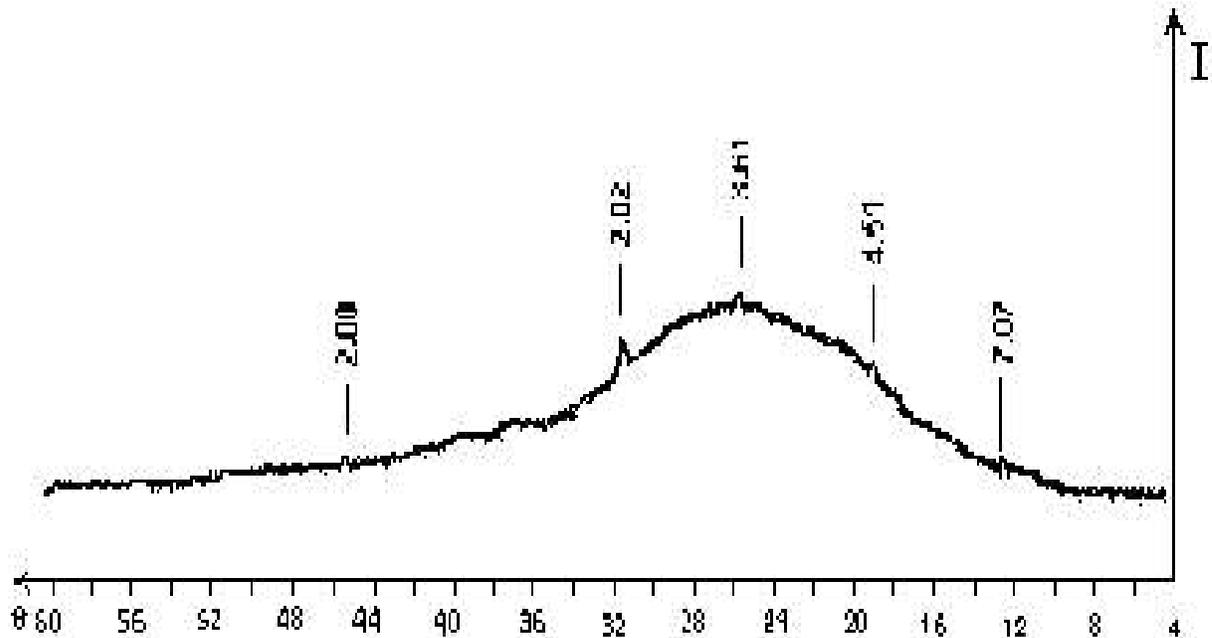
Otras propiedades del producto

Existen algunas propiedades que permiten caracterizar parcialmente el producto obtenido como son:

- Análisis infrarrojo cualitativo para verificar la presencia de picos característicos de silicatos en la zona de $750 - 1250 \text{ cm}^{-1}$



-Análisis por difracción de rayos x para determinar cristalinidad del producto, el cual muestra su tendencia al alto desorden reticular.



Difracción de rayos - x para el Silicato de Calcio

CONCLUSIONES PARCIALES

1. El proceso tecnológico para la obtención del silicato de calcio monohidratado consta de cuatro etapas fundamentales: síntesis, lavado y filtración a vacío, secado y desmenuzamiento. Dada las pequeñas producciones propuestas es conveniente utilizar un reactor discontinuo. El secado se puede realizar en una estufa con condiciones de temperatura y tiempo moderadas. Dada la estructura del polvo la operación de desmenuzamiento no requiere un período de tiempo prolongado.
2. El proceso de obtención del silicato de calcio amorfo a partir de silicato de sodio y cloruro de calcio calidad técnica es ligeramente exotérmico, siendo poco soluble en agua, con agua zeolítica en su composición de alta porosidad, elevada adherencia y baja cristalinidad.
3. El producto reúne las características necesarias para ser usado como sorbente de iones metálicos.

CAPITULO III. ESTUDIO DE LA SORCIÓN E INTERCAMBIO DE LOS IONES PLOMO (II)

3.1- Estudio termodinámico en condiciones estáticas

El estudio comienza con la obtención de la ecuación que rige el proceso de sorción e intercambio en condiciones estáticas por medios mecánicos. Posteriormente se obtiene la curva de adsorción donde se relacionan los valores de q_A (Capacidad de intercambio) vs C_A (Concentración de equilibrio). Después de analizar las curvas de sorción se hizo necesario encontrar los factores de separación y los coeficientes de selectividad. Como hemos visto anteriormente el primero viene dado por la expresión:

$$\alpha_B^A = X_{A(Z)} * X_{B(S)} / X_{A(S)} * X_{B(Z)} \quad (1.8)$$

Si $\alpha_B^A > 1$ el zeolitoide prefiere al catión que está en disolución y que entra en su estructura.

Si $\alpha_B^A < 1$ el zeolitoide prefiere a su propio ion.

Si $\alpha_B^A = 1$ el zeolitoide no tiene preferencia por ninguno de los dos iones.

Otra magnitud que nos brinda información sobre la preferencia por algún ión es el coeficiente de selectividad (K_B^A), que incluye la carga de los iones y que se expresa por:

$$K_B^A = (X_{A(Z)})^{Z_B} * (X_{B(S)})^{Z_B} / (X_{A(S)})^{Z_B} * (X_{B(Z)})^{Z_B} \quad (1.9)$$

Si los iones poseen igual carga que es nuestro caso ($Z_A = Z_B$), entonces $K_B^A = (\alpha_B^A)^{Z_B}$.

El método empleado en las determinaciones cuantitativas de concentración de cada solución antes y después del proceso de sorción, fue el de espectrometría de absorción atómica. Dentro de este método la técnica analítica empleada fue la curva de calibrado.

Este método se basa en la absorción de energía radiante por átomos no combinados químicamente del elemento que se analiza, porque existe una

relación entre la cantidad de radiación absorbida y la concentración de los iones en solución

Se escogió este método porque es una técnica validada para la determinación cuantitativa de estos iones en estudio y por simplificar en gran medida el trabajo experimental.

Las condiciones experimentales en las determinaciones fueron escogidas adecuadamente para evitar con ello cualquier interferencia.

El proceso de adsorción con agitación se realizó utilizando 40 ml de solución de iones (Pb^{2+}) puesto en contacto con 0.1 g de adsorbente (silicato de calcio) de acuerdo a las condiciones que se describen en el diseño experimental. (Tabla I), determinándose la concentración residual de los iones mediante el método anteriormente señalado.

Para la obtención de las curvas de absorción para el ión estudiado se preparo una serie de soluciones de concentración (1, 0.5, 0.125, 0.312, 0.078 g/L) y se sometió al proceso de sorción haciendo uso de 0.1 g de zeolitoide, 40ml de solución a 30 °C, agitación 300 rpm, 5 min de exposición y pH de la solución original.

Con el fin de determinar los parámetros termodinámicos para los dos tamaños de grano del adsorbente (0.071 o 0.125 mm) y el ión en estudio, se tomo 40 ml de solución del ión correspondiente y bajo las mismas condiciones experimentales que para el caso anterior se llevó a cabo el proceso de sorción. Es de destacar que los experimentos para cada tamaño de grano se realizaron a dos temperaturas diferentes, en nuestro caso 30 y 60°C.

Resultados del diseño experimental.

El producto empleado para lograr el intercambio con iones plomo(II) es el silicato de calcio monohidratado de alto desorden reticular obtenido por gelificación a partir de soluciones de cloruro de calcio y silicato de sodio.

El proceso de adsorción en régimen estático se realizó utilizando un agitador magnético MC8 de 230 V, 50 Hz y 500 W empleando 40 mL de solución de iones Pb^{2+} puestos en contacto con 0,1 g de adsorbente silícico de acuerdo a las condiciones que se describen en el diseño experimental, determinándose la concentración residual de los iones Pb^{2+} y la concentración de iones Ca^{2+} mediante técnica de absorción atómica. Se realizó un diseño experimental empleando agitación mecánica donde se tomaron en cuenta diámetro de partícula (0,12 y 0,07 mm), concentración inicial (1 y 0,5 g/L), pH (6 y 4), velocidad (100 y 300 rpm), tiempo(1 y 5 min.) y temperatura(30 y 60 °C) planteándose un diseño 2^{6-2} , buscando las mejores condiciones de adsorción e intercambio.

El valor de la ecuación es:

$$Y = 183.96 + 0.61 * t - 0.13 * V_1 + 0.58 * C_1 * T \quad (3.1)$$

donde:

t = tiempo

V_1 = Velocidad de rotación

C_1 = Concentración inicial

T = Temperatura

A continuación se muestra la matriz obtenida por efectos mecánicos

Expto #	Diámetro partícula (mm)	Conc. Inicial (g/L)	Vel. Agitación (rpm)	Tiempo (min.)	pH	Temp. (°C)	%Pb ²⁺ adsorv.
1	0.071	0.50	100.00	5.00	4.00	30.00	99.89
2	0.125	1.00	100.00	10.00	4.00	30.00	63.93
3	0.125	1.00	300.00	10.00	6.00	60.00	98.73
4	0.071	1.00	300.00	5.00	4.00	30.00	98.43
5	0.125	1.00	100.00	5.00	4.00	60.00	69.46
6	0.125	0.50	300.00	10.00	4.00	30.00	99.67
7	0.125	0.50	100.00	5.00	6.00	30.00	99.85
8	0.071	1.00	100.00	10.00	6.00	30.00	98.84
9	0.125	1.00	300.00	5.00	6.00	30.00	98.29
10	0.071	1.00	300.00	10.00	4.00	60.00	98.66
11	0.071	1.00	100.00	5.00	6.00	60.00	99.25
12	0.071	0.50	300.00	10.00	6.00	30.00	99.95
13	0.071	0.50	100.00	10.00	4.00	60.00	99.91
14	0.125	0.50	300.00	5.00	4.00	60.00	99.93
15	0.071	0.50	300.00	5.00	6.00	60.00	99.96
16	0.125	0.50	100.00	10.00	6.00	60.00	99.96

Tabla 3.1: Matriz de diseño experimental de la sorción por agitación mecánica.

Se puede apreciar que las condiciones donde se logran valores altos de adsorción son independientes del tamaño de partícula, así como de las condiciones de frontera de la acidez estudiada. Las concentraciones utilizadas juegan un papel poco relevante en la sorción, no obstante la interacción con la

temperatura tiene que ser estudiada. Se recomienda trabajar a una temperatura de 60°C, pH 6 , concentración de 5mol/L, donde la agitación puede ser de 300 y 100 r.p.m, pudiéndose utilizar un diámetro de partícula de 0.071 o 0.125 mm

A continuación se muestra la tabla que recoge los parámetros de la curva de adsorción para un tamaño de grano de 0.071 mm de diámetro obtenidos por medios mecánicos.

Conc. total(mg/L)	Mg adsorbidos	Qa(mg/g)	Conc. Pb(mg/L)
554	16.57	165.7	1.67
284	8.49	84.9	1.0
104	3.10	31	0.67
72	2.14	21.4	0.67
32	0.94	9.4	0.67

Tabla 3.2: Valores de los parámetros termodinámicos de la curva de adsorción

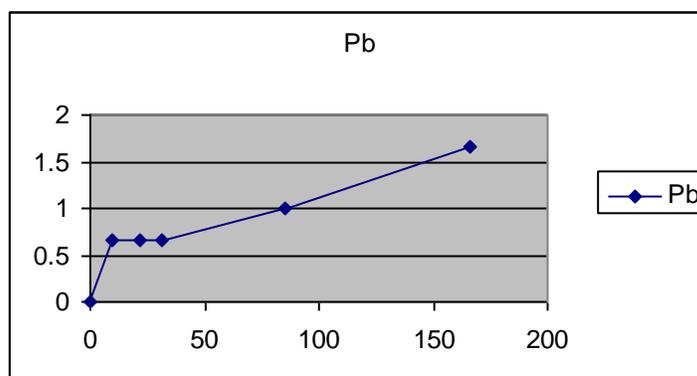


Gráfico 3.1: Dependencia concentración de equilibrio y la capacidad de sorción para tamaño de partícula 0.071 mm.

$X_{Pb(s)}^*(10^6)$	$X_{Pb(z)}^*(10^2)$	$X_{Ca(s)}^*(10^2)$	$X_{Ca(z)}$	α_0	$K_{Cu/Pb}$
1.59	8.02	1.61	0.0961	8448.689	71380357
1.59	4.10	1.01	0.296	880.758	775735.316
1.59	1.50	0.568	0.336	158.666	25174.806
1.60	1.04	0.420	0.475	57.120	3262.744
1.57	0.455	0.323	0.495	18.934	358.510

Tabla 3.3: Valores de fracciones molares equivalentes, coeficiente de selectividad y factores de separación.

Para diámetro de partícula de 0.125 mm tenemos:

Conc total(mg/L)	Mg adsorbidos	qa(mg/g)	Conc Pb(mg/L)
554	16.31	163.1	10.32
284	8.26	82.6	8.67
104	2.93	29.3	6.33
72	2.09	20.9	2.33
32	0.94	9.4	0.67

Tabla 3.4: Valores de los parámetros termodinámicos de la curva de adsorción

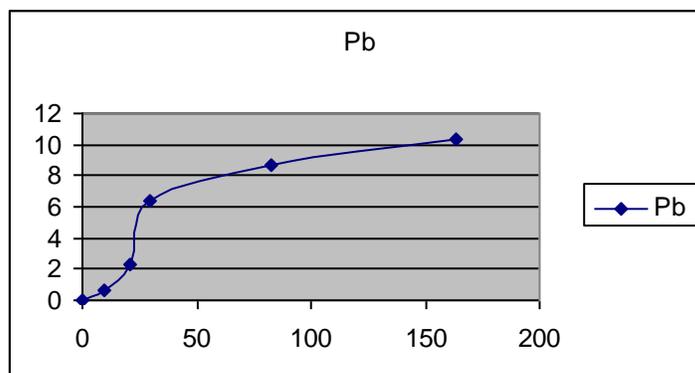


Gráfico 3.2: Dependencia de la concentración de equilibrio y la capacidad de sorción para tamaño de partícula 0.125 mm.

$X_{Pb(s)}^*(10^6)$	$X_{Pb(z)}^*(10^2)$	$X_{Ca(s)}^*(10^2)$	$X_{Ca(z)}$	A	$K_{Cu/Pb}$
1.59	8.015	2.29	0.136	8444.584	71310991.2
1.59	4.10	0.953	0.282	869.735	756439.238
1.58	1.5	0.598	0.354	160.194	25662.107
1.58	1.04	0.403	0.404	65.643	4309.054
1.60	0.455	0.308	0.332	26.571	705.991

Tabla 3.5: Valores de fracciones molares equivalentes, coeficiente de selectividad y factores de separación.

Podemos considerar que presenta un valor de adsorción estática de 164mg de plomo/ g de sorbente.

Al establecer la dependencia $\ln K_B^A$ vs X_{Ca}^{Pb} empleamos el método Kielland para obtener la variación de energía libre estándar. Se tiene:

$$\ln K_{eq} = \int_0^1 \ln K_B^A d X_{Pb(z)} \quad (3.2)$$

$$\Delta G^0 = -0.69 \text{ kJ/mol.}$$

Realizando un proceso análogo para 60°C se obtuvo la energía libre (-0.57 kJ/mol) y considerando que la variación de entalpía y entropía se mantengan constante en el rango de temperatura estudiado tenemos:

$$\Delta H = -1.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = -0.0037 \text{ kJ/mol K.}$$

3.2- Estudio de la sorción e intercambio en condiciones dinámicas

El estudio del intercambio iónico y sorción en condiciones dinámicas se realizó empleando una columna de vidrio de $2,5 \cdot 10^{-2}$ m de diámetro, $5 \cdot 10^{-2}$ m de altura que contenía una masa de 3,9298 g de silicato de calcio.

Se trataron 7.2 L de solución de iones plomo(II) de concentración 7.55 ppm. El tiempo total de tratamiento fue de 1400 minutos con un tiempo de ruptura de 671 minutos. La velocidad del flujo fue de 14,68 m/h. La eficiencia de la columna es de

50%, siendo el mayor valor de la adsorción dinámica de 6.63mg/g. La altura de la zona de transferencia de masa es de 3.52 cm.

Los valores de algunos grupos adimensionales característicos de transferencia de masa se muestran a continuación, tomando en cuenta la aproximación de que al ser muy diluida la solución se tomaron los valores de las constantes físico-químicas del agua a 22⁰C como densidad 1000 kg/m³, viscosidad de 0,958.10⁻³ Pa.s y el coeficiente de difusión de 1,87.10⁻⁹ m²/s.

Número de Schmidt (Sc) = 498

Número de Péclét (Pe) = 108824

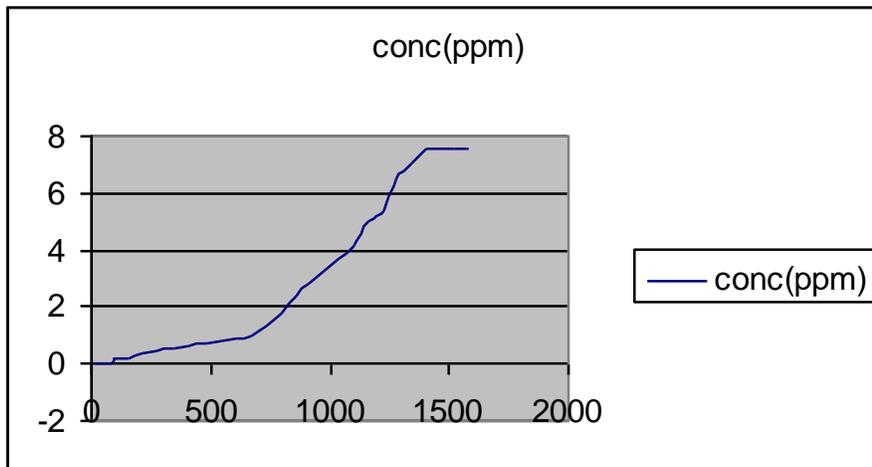
Número de Reynolds (Re) = 219

La velocidad molar de masa es de 9,698 mol/m²s, mientras la velocidad de masa es 0.1745 kg/m²s, siendo la porosidad de 0,81. El coeficiente de transferencia de masa es 1,105 moles/m²s tomando en consideración el movimiento de un líquido a través de lechos fijos de pellets al estimar las partículas de silicato como estos y catalogar que los valores de Sc y Re / ε están en la zona de frontera. El Biot da como valor 295455

La información anterior demuestra que es un flujo laminar según Re y de acuerdo a los valores de los números Pe y Bi la consideración de flujo ideal tiende a pistón.

tiempo(min)	conc(ppm)	vol(mL)
9	0	25
19	0	50
30	0	75
41	0	100
50	0	200
61	0	300
72	0	400
83	0	500
94	0,11	600
104	0,16	900
155	0,23	1200
212	0,35	1500
276	0,43	1800
342	0,58	2100
409	0,63	2400
477	0,71	2700

544	0,83	3000
608	0,92	3300
671	1	3600
735	1,31	3900
796	1,75	4200
856	2,38	4500
916	2,85	4800
975	3,22	5100
1036	3,7	5400
1097	4,12	5700
1158	4,99	6000
1220	5,34	6300
1279	6,51	6600
1339	7	6900
1400	7,55	7200
1462	7,55	7500
1523	7,55	7800
1584	7,55	8100



Con el objetivo de obtener el coeficiente de acción protectora (K) y la pérdida de tiempo de la acción protectora a partir de la ecuación

$$T_{\text{prot}} = KI - T_0 \quad (3.3)$$

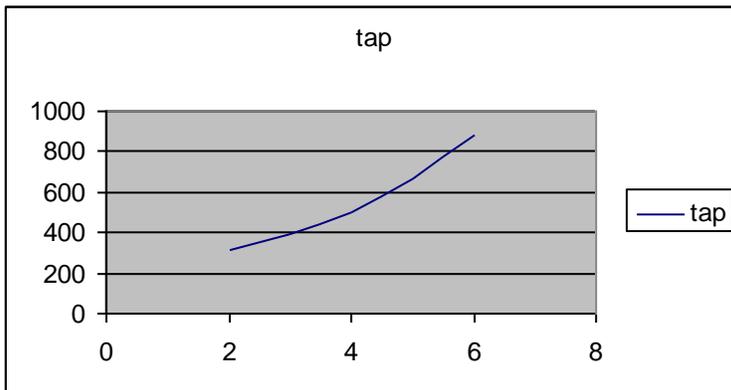
Donde

T_{prot} es el tiempo de la acción protectora

T_0 es la pérdida de tiempo de la acción protectora

se tomaron cinco columnas con alturas de lecho de 6, 5, 4, 3 y 2 cm y tiempos de acción protectora de 887,671,501, 390 y 310 minutos, respectivamente. Se obtuvo el siguiente gráfico, cuya recta asintótica es

$$y = 186.85X - 235.67 \quad (3.4) \quad R^2 = 0.999$$

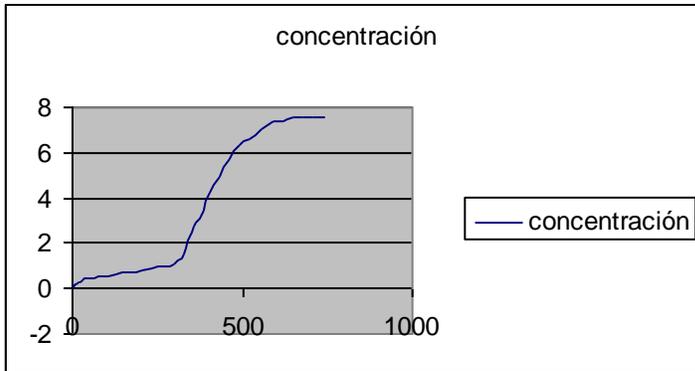


Siendo el valor de $K = 186.85 \text{ min/m}$ y $T_0 = 235.67 \text{ min}$.

Como se aprecia el tiempo de operación en la columna es muy alto, por lo que se hace necesario disminuir el mismo. Se utilizó una mezcla de zeolita y silicato (proporción de 9,0959g de zeolita y 0,4584 g de silicato) con igual tamaño de partícula. En dicha columna la velocidad de flujo es de 15.29 m/h, la adsorción dinámica de 2.73 mg/g, una eficiencia de 52%. El volumen tratado es de 7.5 L, con un tiempo de 649 minutos y el tiempo de acción protectora de 99 minutos. La altura de la zona de transferencia de masa es de 3.69 cm.

Los valores de $Sc = 498$, $Pe = 68182$, $Re = 137$. El coeficiente de transferencia de masa es $2.43 \text{ moles/m}^2 \text{ s}$. El Bi es de 650078.

Tiempo	Concentración	Vol(mL)
1	0	25
2	0	50
3	0,13	75
4	0,19	100
9	0,22	200
15	0,26	300
20	0,29	400
25	0,32	500
31	0,37	600
49	0,45	900
66	0,49	1200
85	0,54	1500
105	0,58	1800
127	0,62	2100
159	0,68	2400
177	0,76	2700
205	0,83	3000
233	0,87	3300
267	0,99	3600
299	1,04	3900
329	1,52	4200
358	2,73	4500
385	3,45	4800
403	4,21	5100
433	4,97	5400
464	5,72	5700
493	6,33	6000
523	6,62	6300
555	7,01	6600
588	7,37	6900
618	7,41	7200
649	7,55	7500
680	7,55	7800
710	7,55	8100
742	7,55	8400



Al comparar ambas columnas se aprecia una mayor velocidad de flujo en la columna correspondiente a la mezcla de silicato y zeolita (SZ) con respecto a la de silicato(S), lo cual debe obedecer a la estructura de canales definidos de la zeolita natural, además de su menor porosidad. Es interesante la mayor adsorción dinámica de la columna S, lo que podría obedecer a la estructura poligonal porosa del silicato, a su mayor porosidad y al alto contenido de iones calcio (II) disponibles para el intercambio.

Ambas columnas presentan eficiencias similares, así como flujos laminares.

Son destacables los altos valores de Pe y Bi que presentan, que las acercan a flujos tipo pistón.

Consideramos que el mayor valor del coeficiente de transferencia de masa para la columna SZ responde a las características estructuras de los lechos empleados.

3.2 Inertización de Residuos Con Plomo.

Se optó por la solidificación con cemento al emplearse en mezclas para hormigón, aglomerante- árido fino- árido grueso en proporción 1:2:3, pero sustituyendo un 10 % de los áridos (1 % del árido fino y 3 % del árido grueso) con silicato de calcio y plomo en su estructura. Se dejó 24 horas al aire y se sumergió en agua ausente de plomo. Se comprobó que a los 3, 6 y 9 días no se detecta plomo mediante métodos de espectrometría de absorción atómica.

3.4 Análisis de la prefactibilidad económica:

Para este análisis fue necesario asumir la concentración de plomo en forma iónica de las aguas residuales de la planta de producción de explosivos y municiones, debido a la confidencialidad de la empresa. Asumimos la concentración de iones plomo (Pb^{2+}) igual a 1 g/L ya que los ensayos experimentales de adsorción de estos iones se hicieron con una dilución de los mismos en agua con esa misma concentración.

El flujo de agua residual es otro de los datos que no es exacto, ya que no tienen en esta empresa valores exactos de la cantidad de residuales; por tanto, se toma un valor aproximado. El flujo de agua residual es aproximadamente igual a 187300 litros por año. Suponiendo que trabajan 240 días por año entonces el flujo diario sería 780.42 litros.

Partiendo de que para limpiar 40 mL de residual con la concentración de plomo ya discutida se utiliza 0.1g de adsorbente logrando un 98% de adsorción. Con los datos anteriores se realiza una razón de proporcionalidad y se calcula la cantidad de silicato necesaria para adsorber con este mismo por ciento de adsorción, 780.4 litros de residual a la misma concentración. La cantidad de silicato que se utiliza, será entonces 1.951 kg en un día. La cantidad necesaria en un año, es decir, 240 días de trabajo será 468.24 kg.

Como las cantidades de adsorbente a utilizar es pequeña y en el país hay pocas fábricas con residuales que contengan plomo, que pudieran utilizar la tecnología propuesta para el tratamiento de sus residuales, entonces llegamos a la conclusión de que no sería factible diseñar una planta a escala industrial, incluso, a escala de planta piloto. Por tal motivo, los costos de inversión no es un tema a tratar en este trabajo.

En este capítulo sólo se tratarán los costos de producción a escala de laboratorio, para producir la cantidad de adsorbente por año que necesita la EMI para depurar sus aguas residuales contaminadas con el metal pesado. Es importante señalar que estos costos se calcularán por componentes ya que hay dos tipos de monedas involucradas. Este será comparado con el costo de adquisición del

carbón activado que es el sorbente que utilizan en la degradación de dicho residual.

Cálculo del costo total de producción.

En este epígrafe se calculará el costo específico de producción el cual se determina por la siguiente ecuación:

$$CTP = CD + CF + GG + CI$$

Donde:

$CD \Rightarrow$ Costos directos

$CF \Rightarrow$ Costos fijos

$GG \Rightarrow$ Gastos generales

$CI \Rightarrow$ Costos indirectos

Estos se calculan de la forma siguiente:

$$CD = MP + MO + Sum + Mtto + elect$$

$$CF = D + Seg + Imp$$

$$GG = 0.18 * CTP$$

$$CI = 0.2 * Inversión\ total$$

Donde:

$MP \Rightarrow$ materias primas

$Sum \Rightarrow$ suministros

$Mtto \Rightarrow$ mantenimiento

$MO \Rightarrow$ mano de obra

$elect \Rightarrow$ electricidad

$D \Rightarrow$ depreciación

$Seg \Rightarrow$ seguro

$Imp \Rightarrow$ impuesto

El costo de las materias primas utilizadas en un año de trabajo se muestra a continuación en la tabla:

Reactivos	UM	Precio (USD)	Precio (MN)	Cantidad	Costo (USD)	Costo (MN)
HCl	Lts.	0.375	0.0458	310	116.25	14.19
Na ₂ SiO ₃ .2H ₂ O	Kg	0.124	0.0519	304	37.7	15.78

El costo de materia prima **será 153.95 \$/a** en USD y el costo en MN es igual a **29.8 \$/a**.

➤ **Depreciación (D):**

Costos de depreciación de los equipos principales(nos referimos a los costo, ya que los demás se pueden despreciar):

<i>Equipos</i>	<i>Costos por Depreciación (USD)/hora</i>	<i>Horas de trabajo/año</i>	<i>Costos por Depreciación (USD)/año</i>
Molino	0.0115	960	11.04
Estufa	0.0059	960	5.66
Agitador	0.0074	120	0.89
Tamiz(0.1mm)	0.0021	1200	2.52
Tamiz(0.075mm)	0.0021	1200	2.52
Tamiz(0.053mm)	0.0025	1200	3.00
Tamiz(0.063mm)	0.0022	1200	2.64

El costo total por depreciación será entonces **$D = 28.6$ \$/a**.

➤ **Electricidad(elect):**

El costo de la electricidad es de 0.05 \$/Kw-h. En este caso tomamos la potencia de los equipos que se muestran en la tabla a continuación y se calcula el gasto de electricidad de cada uno por año y se busca el costo total. Los demás equipos no los incluimos ya que sus consumos de electricidad son muy bajos, casi despreciables.

Equipos	Consumo Eléctrico Kw-h/h	Tiempo de trabajo h/año	Consumo por año Kw-h/a	Costos de electricidad (USD)/año
Molino	0.14	960	134.4	6.72
Estufa	2.00	960	1920	96
zaranda	0.20	1200	240	12

El costo total por electricidad es **114.72 \$/a**

➤ Mano de obra:

En el proceso sólo se necesitarán dos técnicos a los cuales se le pagará en moneda nacional por lo que el costo de mano de obra no se incluye dentro del costo en USD, estos sólo se utilizan para buscar el costo en MN. El costo de mano de obra es **6230 \$/a**.

➤ Costos indirectos(CI):

Este costos no se incluye debido a que la inversión ya estaba hecha y los costos que se pagan por la inversión son solo los de depreciación.

➤ Seguros(Seg) e impuestos(Imp):

Esto dos parámetros no se incluyen dentro de los costos, ya que no se pagan.

➤ Suministro(Sum) y mantenimiento(Mtto):

Estos son otros de los costos que tampoco se incluye por ser muy bajos, prácticamente despreciables.

Costo en moneda nacional(MN).

En estos costos sólo se incluirán los costos en moneda nacional, estos son:

GG ⇒ gastos generales

MP ⇒ materias primas

MO ⇒ mano de obra

El costo total de producción en moneda nacional será entonces:

$$\text{CTP} = \text{MP} + \text{MO} + \text{GG}$$

Sustituyendo y calculando:

$$\text{CTP} + 0.18 \cdot \text{CTP} = 6259.8 \$/\text{a}$$

$$\underline{\text{CTP} = 7633.9 \$/\text{a}}$$

Costo en USD

En este si se incluyen todos los costos excepto los que se desprecian. El costo total de producción es:

$$\text{CTP} = \text{MP} + \text{D} + \text{Elect} + \text{GG}$$

$$\underline{\text{CTP} = 362.5 \$/\text{a}}$$

Conclusiones Parciales.

1. El proceso tecnológico para la obtención del silicato de calcio dihidratado consta de tres etapas fundamentales: síntesis, secado y desmenuzamiento.
2. Dada las pequeñas producciones propuestas es conveniente utilizar un reactor discontinuo. El secado se puede realizar en una estufa con condiciones de temperatura y tiempo moderadas. Dada la estructura del polvo la operación de desmenuzamiento no requiere un período de tiempo prolongado.
3. La adsorción en régimen estático es de 164 mg de plomo/g de sorbente, mientras que la de régimen dinámico es de 6.63 mg de plomo/g de sorbente
4. Desde el punto de vista económico el costo de producción no resulta elevado (0.77\$/kg), y se puede reducir aún más.

CONCLUSIONES FINALES.

En el presente trabajo se estudian las propiedades físicas y químicas más importantes del silicato de calcio dihidratado, proponiéndose una tecnología de obtención a nivel de laboratorio. El producto se utiliza como sorbente e intercambiador iónico de plomo (II). Los resultados han permitido concluir:

- 1- El silicato de calcio dihidratado obtenido a partir de materias primas nacionales es un tectosilicato de estructura porosa, con agua zeolítica en su estructura que se puede utilizar para la eliminación de iones plomo(II), cuyo uso no se ha reportado en el país.
- 2- El proceso de obtención consta de las etapas: reacción química, lavado y filtración a vacío, secado, desmenuzamiento y tratamiento de residuales.
- 3- El proceso de eliminación de iones plomo (II) con régimen estático demostró ser más eficiente que por el régimen dinámico.

RECOMENDACIONES.

- 1- Se hace necesario estudiar la interacción concentración y temperatura en el experimento correspondiente a la sorción en condiciones estáticas.
- 2-Se debe determinar el tamaño de poro del producto, precisando su carácter macro, meso o microporoso.
- 3-Se debe corroborar en la sorción e intercambio iónico la interacción concentración y temperatura obtenida en la matriz de estudio.
- 4- Es necesario el estudio de regeneración de la columna para posteriores utilidades.
- 5- Se hace necesario continuar el estudio en el tiempo que corrobore la inertización del residuo plumboso en cemento.

BIBLIOGRAFIA.

1. Almeida, M. Determinación de los parámetros cinéticos e hidrodinámicos del intercambio de iones Pb(II) en zeolita natural. Camaguey. 1997.
2. Ando, T. Chemistry Letters (13). 1984.
3. Anónimo 3. <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/B2-253.html>
4. Anónimo1. <http://www.lenntech.com/espanol/metales%20pesados.htm>
5. Anónimo2. http://cidta.usal.es/Unidad_H/ETAP/unidades/documentos/MTDA/caphtm/cap3-5.htm
6. Atkinson B. W. Consideration for application of biosorption technology to remediate metal contaminated industrial effluents. Water SA. Vol 24, pag. 129 No 2 April 1998.
7. Barrer, R.M.. Zeolitas: Synthesis, structure, Technology and application. Stud. Sci. Catal. Elsevier, Amsterdam, (24). 1985.
8. Bonnet E. Empleo de la luz solar en la concentración de lodos. ASADES. Vol 6. Pag. 324- 330.2002
9. Braun, Eliécer, Arquitectura de sólidos y líquidos, Serie la ciencia para todos, Fondo de cultura económica. (1997), México, D.F.
10. Bray, L.A. y Fullam H.T.. Adu. Chem. Series, 101 Barrer, R.M.. Zeolitas: Synthesis, structure, Technology and application. Stud. Sci. Catal. Elsevier, Amsterdam, (24). 1985.
11. Chabalina L. Tecnología para el tratamiento de aguas residuales contaminadas con plomo(II). Informe de investigación. 2000
12. Colectivo de Autores: Introducción a la física del estado sólido. 3^{ra} edición Editorial Reverte (1995)
13. Costa, C. A Adsorcao na industria. Segundo curso iberoamericano sobre tamices moleculares. Dpto Ingeniería Química. Facultad Ingeniería da Universidad do Porto. San Carlos. Brasil. 1995.
14. Davies, J.T. Turbulence Phenomena. Academic Press, London. 1972.

15. Del Toro, M. Use of The zeolites in The removal of Pb(II) in contaminated water. Ecléctica. Brazil. 1997.
16. Dudley L. M. Sorption of Cd and Cu from an acid mine waste extract by two calcareous soils. Soil Science. Vol 151.No 2, pag 121-135, 1991
17. Freund, E. y Marcilly Ch.. Rev. Inst.Franc. Petrole, XXVII (253). 1972
18. Gaid A. Surface mass transfer processes using activated date as adsorbent. Water S.A. 20(4): 73-278, 1994
19. García Herruzo F. Eliminación de Mn de las aguas por adsorción. Afinidad. 44(409): 209-212, 1987
20. Gautheron. B. J. Am. Chem. Soc. (107). 1985.
21. González. E. Adsorption of Cd and Zn from aqueous solution on natural and activated bentonite. J Chem Tech. Biotechnol. Vol. 59. Pag. 289-295. 1994.
22. Hirofumi Miyoshi. Donnan dialysis with ion-exchange membranes. Science and technology, 31(16): 2183-2194. 1996
23. Ho Y. S. Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnummoss peat as adsrben. Water S. A. Vol 22. No 3 pag.219- 224. July 1996.
24. Hsia T. H. Adsorption on amorphous iron oxide. Vol 25, pag 1825-1837, 1992
25. Johnson B. B. Characterizing metal adsorption on kaolinite. European Journal of Soil Science. Vol.46, pag. 633-640, 1995
26. Li. A. Y Valentín. I. Estudio de la adsorción de iones calcio en zeolita Faujacita. Memorias del tercer Simposio Nacional de Zeolita. Revista CENIC. (26). 1995.
27. Lindley. J. The Effects of ultrasound on The synthesis of zeolite NaA. School of Chemistry Polytechnic. UK. 1991
28. López Planes R. Diseño Estadístico de Experimentos. Editorial Ciencia y Técnica La Habana. 1988.
29. Lorimer. J. P. The Physical aspects. School of Chemistry. Coventry Polytechnic. Coventry Cham. Soc. Rev. (16). 1987.
30. Luche. J. L. Síntesis (11). 1986

31. Maron, S.H y Prutton, Fundamentos de fisicoquímica. C.F. Ed. Limusa S.A. de CV, (1994).
32. Marzal, P. Modeling multiple reactive solute transport bwith adsorption under equilibrium and nonequilibrium conditions. Advances in water resources. Vol. 17, pp 363- 374, 1994
33. Mason. T. J. Chem. Soc. Rev. (16). 1987.
34. Ministerio de Comercio e Industrias. Dirección General de Normas y Tecnología Industrial. Reglamento Técnico DGNTI-COPANIT 39-2000. http://www.anam.gob.pa/Legislacion/normas_agua_residuales/dgnti-copanit-39-2000.htm.
35. Mischenko K. P. Ravdel A. A y Ponomariva A. M. Practicas de Química-Física. Editorial MIR. Moscú. 1985.
36. Miyashiro, A. y Shido F., 3 (1970), p 251
37. [Pavlov, K, Romankov, P, J, Noskov. "problemas y ejemplos para el curso de operaciones básicas y aparatos en tecnología química. Editorial MIR.1981.](#)
38. Pérez, Francesc. Intercambio iónico, Junio, (2002). <http://www.elmaky.com/ingenieria/opera/conopera.php?con=inter>
39. Peniche C. La adsorción de mercurio por la quitosana de langosta. Revista Cubana de Química Vol. II. No 1. pag. 74-78. 1986
40. PJ: 57-13460.830804.CO2F. 1/62. Tratamiento físico químico para la eliminación de Hg, Ag, Cd, Pb, Cr, y As.
41. Reyes Melo, Martín E. e Hinojosa Rivera Moisés. Estructura de sólidos amorfos. Ingenierías, Octubre – Diciembre (2000), Vol III No 9.
42. Ribeiro, F. y Marcilly Ch.. Ibid, XXXIV (405), 1979.
43. Sharma D. C. Removal of Cr(VI) from aqueoses solutions by granular activated carbon. Water S. A. Vol 22. No 3 June1996, pag 203-211
44. Torres. J. C. Determinación de la capacidad de intercambio de ruptura de la clinoptilolita con Cu, Cd y Pb. Memorias del tercer Simposio Nacional de Zeolitas. Revista CENIC. (26). 1995.

45. Touza. S. Estudio preliminar de la adsorción de iones Ni(II) mediante un producto de base silícica. Práctica de Producción UCLV. 2000.
46. Treybal. R. E. Operaciones con transferencia de masa. Editorial Pueblo y Educación. 1980.
47. Thomas, M.B.B.. An index of Published Spectra Vol IV. British Information Service N.Y. 1989.
48. Viera. R. Diseño y Análisis de Reactores Químicos. Ediciones. ENPES. (312-337). 1991.
49. Villegas P. J., Prieto J.O.. Eliminación de iones níquel y cobre mediante carbón activado. ASADES. Vol. 6 , 2003
50. Wilson, S.T., Lok B.M., Messina C.A y Flanigen E.M.. Proc. 6th
51. Zarraa. M. A. Características de la transferencia de masa durante la eliminación de los iones de metales pesados de las soluciones de residuos industriales en lechos fijos de resinas de intercambio iónico. Afinidad. (414). 1992.
52. Zoubolis, A. I. Recovery of gold from thiourea solutions by flotation. Hydrometallurgy (34): 79-90, 1993
53. Zoubolis, A. I. Adsorbing flotation of Cu hidroxido precipitates by pyrites fines. Science and Technology 27 (15).2143-2155, 1994
54. Zoubolis, A. I. Removal of Cr(VI) from solution by pyrites fines. Wat. Res.(7)1755-1760, 1995.



UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS
VERITATE SOLA NOVIS IMPONETUR VIRILISTOGA. 1948

FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**TESIS PARA ASPIRAR AL TÍTULO DE MSc EN
INGENIERÍA Y SANEAMIENTO AMBIENTAL**

Título: Estudio de la Sorción e intercambio de iones Pb(II) con un Zeolitoide de producción nacional en los residuales líquidos de la EMI "Ernesto Che Guevara"

Autor: Ing. Sotero Molina Ibáñez.

***Tutores: Dr. Lic. Julio Omar Prieto García.
Dr. Ing. Vicente González Rodríguez.***

SANTA CLARA, 2003

CON SU ENTRAÑABLE TRANSPARENCIA

