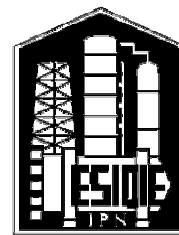


INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA
QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS**



SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**MODIFICACIÓN DEL HÁBITO CRISTALINO DE
SALES METÁLICAS SOLUBLES E INSOLUBLES**

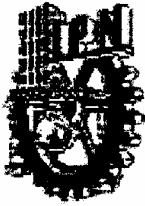
T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS
CON ESPECIALIDAD EN METALURGIA Y
MATERIALES
P R E S E N T A:**

NANCY PETRA MARTINEZ CRUZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. DAVID JARAMILLO VIGUERAS

MÉXICO D. F., 2005.



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACIÓN GENERAL DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México D. F., el día 15 del mes de junio del año 2005, la que suscribe M. en C. NANCY PETRA MARTÍNEZ CRUZ, alumna del Programa de DOCTORADO EN METALURGIA Y MATERIALES con número de registro 961702, manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis, bajo la dirección de Dr. David Jaramillo Viguera y cede los derechos del trabajo intitulado MODIFICACIÓN DEL HÁBITO CRISTALINO DE SALES METÁLICAS SOLUBLES E INSOLUBLES al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección:

Edificio 7, Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, México D. F., C. P. 07738.

Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Nancy Petra Martínez Cruz.



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F. siendo las 12:00 horas del día 15 del mes de FEBRERO 2005 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada Por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de la ESIQIE Para examinar la tesis de grado titulada: "MODIFICACION DEL HÁBITO CRISTALINO DE SALES METÁLICAS SOLUBLES E INSOLUBLES"

Presentada por el alumno:

MARTÍNEZ CRUZ NANCY PETRA
Apellido paterno materno nombre(s)
Con registro:

9	6	1	7	0	2
---	---	---	---	---	---

Aspirante al grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS CON ESPECIALIDAD EN METALURGIA Y MATERIALES

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

Director de Tesis

DR. DAVID JARAMILLO VIGUERAS

DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA

DR. RODOLFO MORALES DÁVILA

DR. SEBASTIÁN DÍAZ DE LA TORRE

DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS

DR. FELIPE DE JESÚS CARRILLO ROMO

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
EL PRESIDENTE DEL COLEGIO DE
SECCIÓN DE BOJOS DE
POSGRADO E INVESTIGACION

DR. ROBERTO LÍMAS BALLESTEROS

*A mis hijos y nieto:
Ana Citlalic, Florent,
Valentina, Raymundo y Hugo.*

Agradecimientos:

Al Instituto Politécnico Nacional y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas por las facilidades otorgadas para llevar a cabo los estudios de posgrado.

A las personas que directa e indirectamente influyeron de forma significativa en la elaboración de este trabajo.

Al Dr. David Jaramillo Viguera, mi director, por su paciencia y confianza que hicieron posible la culminación de mi proyecto.

A mis amigos: Blanca Navarro, Hortensia Pulido, Lilia Palacios, Ofelia Jiménez, Gloria Betech, Adolfo Vélez y a los Doctores Luis y Vidalina Moreno Corzo por su apoyo.

A mis hermanos: Gildardo, Homero (q. e. p. d.), Yolanda, César y Vicente.

	Página
INDICE	I
LISTA DE FIGURAS	III
LISTA DE TABLAS	VIII
RESUMEN	IX
ABSTRACT	XI
INTRODUCCIÓN	XIII
1. ANTECEDENTES	1
1.1. MODIFICACIÓN DEL HÁBITO CRISTALINO CON ADITIVOS	3
1.2. ESTADO DEL ARTE	5
1.3. TEORIA DE PRECIPITACIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS	6
1.3.1. Nucleación	7
1.3.2. Crecimiento del cristal	8
1.3.3. Mecanismos de crecimiento del cristal	9
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	13
2.1. PRECIPITACIÓN DE NaHCO ₃	13
2.1.1. Materiales	13
2.1.2. Condiciones de la precipitación de NaHCO ₃	14
2.1.3. Experimentos de precipitación de NaHCO ₃	16
2.1.4. Técnicas de caracterización	18
2.2. PRECIPITACIÓN DE SrCO ₃	21
2.2.1. Materiales	21
2.2.2. Prueba de precipitación de SrCO ₃	22
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
3.1. FORMA DE LOS CRISTALES DE NaHCO ₃ CON ADITIVOS	24
3.1.1. Efecto de la concentración y del tamaño del grupo alquilo de los surfactantes	24
3.1.2. Efecto de la concentración del polielectrolito	26
3.1.3. Efecto del peso molecular del polielectrolito	29
3.1.4. Efecto de la mezcla de aditivos	30

3.2. CINÉTICA DE PRECIPITACIÓN DE NaHCO_3 CON ADITIVOS	32
3.2.1. Reproducibilidad del experimento	32
3.2.2. Construcción de las curvas de precipitación de NaHCO_3	32
3.2.3. Obtención de los parámetros cinéticos de la precipitación de NaHCO_3	35
3.2.4. Cinética global de precipitación de NaHCO_3 con los polielectrolitos	40
3.2.5. Cinética global de precipitación de NaHCO_3 con mezcla de aditivos	49
3.2.6. Velocidad global de crecimiento lineal del cristal de NaHCO_3 con aditivos	59
3.3. RENDIMIENTO DE LA PRECIPITACIÓN DE NaHCO_3 CON ADITIVOS	63
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS PRECIPITADAS DE NaHCO_3	67
3.4.1. Tamaño y varianza de los cristales de NaHCO_3 con los polielectrolitos	67
3.4.2. Tamaño y varianza de los cristales de NaHCO_3 con mezcla de aditivos	69
3.4.3. Tamaño, varianza y densidad de los cristales de Na_2CO_3 con los aditivos solos y mezclados	72
3.4.4. Adsorción de los polielectrolitos en el cristal de NaHCO_3	78
3.4.5. Análisis por Difracción de Rayos X	81
3.5. RESÚMEN DE LA PRECIPITACIÓN DE NaHCO_3 CON ADITIVOS.	99
3.6. FORMA Y TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DE SrCO_3 CON ADITIVOS	101
3.7. VELOCIDAD DE PRECIPITACIÓN DE SrCO_3 CON ADITIVOS	104
3.8. ANÁLISIS DE LAS PARTÍCULAS DE SrCO_3	110
3.8.1. Microanálisis	110
3.8.2. Análisis por Difracción de Rayos X	110
3.9. RESÚMEN DE LA PRECIPITACIÓN DE SrCO_3 CON ADITIVOS	111
CONCLUSIONES	113
APÉNDICE A	116
REFERENCIAS	121

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1.1. Tres casos de asentamiento de las partículas cristalinas o de las moléculas de aditivo durante el crecimiento del cristal, (1) rincón, (2) peldaño, (3) terraza [15].	4
Figura 2.1. Diagrama de fases del sistema $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ a 70 °C. Fuente: Linke.	15
Figura 2.2. Esquema del aparato de precipitación de bicarbonato de sodio por enfriamiento.	16
Figura 2.3 Paralelepípedo equivalente de la forma de un cristal de bicarbonato de sodio.	20
Figura 2.4. Esquema del aparato de precipitación de carbonato de estroncio.	23
Figura 3.1. Morfología de los cristales de NaHCO_3 , obtenidos con diferentes concentraciones de surfactantes, experimento 7; (a) y (b) 60 y 80 mg kg^{-1} de decilsulfato de sodio C_{10}SNa respectivamente, (c), (d) y (f) 10, 20 y 100 mg kg^{-1} de dodecilsulfato de sodio C_{12}SNa respectivamente, (f) sin aditivo.	25
Figura 3.2. Morfología de los cristales de NaHCO_3 , obtenidos sin aditivo y con diferentes concentraciones de la sal de sodio del ácido poliestirensulfónico PESNA-APM, experimento 12. Concentración del aditivo: (a) 0 mg kg^{-1} , (b) 8 mg kg^{-1} , (c) 16 mg kg^{-1} , (d) 20 mg kg^{-1} .	26
Figura 3.3. Micrografías de los cristales de NaHCO_3 , obtenidos con y sin aditivo. (a) Sin aditivo; (b) con 16 mg kg^{-1} de la sal de sodio del ácido poliestirensulfónico PESNa-APM, experimento 12.	28
Figura 3.4. Morfología de los cristales de NaHCO_3 obtenidos con los polielectrolitos de alto y de bajo peso molecular, experimento 14,. Concentración de aditivos: (a) 10 mg.kg^{-1} de PESNa-BPM, (b) 10 mg.kg^{-1} de PESNa-APM, (c) 15 mg.kg^{-1} de PESNa-BPM.	29
Figura 3.5. Morfología de los cristales de NaHCO_3 obtenidos con mezcla de aditivos, experimento 20. Concentración de aditivos: (a) sin aditivo, (b) 80 mg.kg^{-1} de C_{10}SNa , (c) 40 mg.kg^{-1} de C_{12}SNa (d) 20 mg.kg^{-1} de PESNa-APM, (e) 20 mg.kg^{-1} de PESNa-APM + 40 mg.kg^{-1} de C_{10}SNa , (f) 20 mg.kg^{-1} de PESNa-APM + 20 mg.kg^{-1} de C_{12}SNa	31
Figura 3.6. Reproducibilidad del experimento; (1) disminución de la alcalinidad total, (2) distribución de los tamaños de los cristales de NaHCO_3 , obtenidos en dos cristalizadores del experimento 11, con 10 mg.kg^{-1} de PESNa-APM.	33
Figura 3.7. Cambio de las concentraciones de la solución por concepto de la precipitación del NaHCO_3 , correspondientes a un cristizador del experimento 13, con 15 mg.kg^{-1} de PESNa-APM, (1) Disminución de la alcalinidad total (curva de insaturación); (2) Aumento de la concentración de NaCl . precipitación en equilibrio; 100 g de salmuera inicial, composición: alcalinidad total = 6.33 %p, $\text{NaHCO}_3 = 7.62$ %p, $m_{tot} = 3.6$ g/100 g de solución.	34
Figura 3.8. Precipitación de equilibrio en función de la temperatura, experimento 13. (1) Concentración de NaHCO_3 en equilibrio y (2) cantidad precipitada de NaHCO_3 en 100 g de solución inicial, con ajuste de ecuación. Composición inicial: alcalinidad total = 6.21 %p, grado de carbonatación = 79.9 %, $\text{NaHCO}_3 = 7.86$ %p.	35

Figura 3.9. Perfil de temperaturas de un cristizador del experimento 13.	36
Figura 3.10. Curva de precipitación de NaHCO_3 ; experimental, obtenida con 15 mg.kg^{-1} de PESNa-APM, experimento 13, comparada con la precipitación en equilibrio. Base: 100 g de solución inicial, composición: alcalinidad total = 6.21 %p, grado de carbonatación = 79.9 %, $\text{NaHCO}_3 = 7.86 \text{ %p}$.	36
Figura 3.11. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con 15 mg.kg^{-1} de PESNa-APM; (a) experimental, (b) ajuste a una línea recta de la primera parte de la precipitación, experimento 13.	37
Figura 3.12. Curva de insaturación convertida, a partir de la curva (a) de la Figura 3.7, para la obtención de las constantes cinéticas g , K_c y K_g , con 15 ppm de PESNa-APM, experimento 13.	39
Figura 3.13. Perfiles de temperatura de los experimentos de precipitación con los polielectrolitos.	41
Figura 3.14. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con PESNa-APM y precipitación en equilibrio (eq), experimento 12; 100 g de salmuera inicial, composición inicial: alcalinidad total = 6.33 %p, $\text{NaHCO}_3 = 7.62 \text{ %p}$.	43
Figura 3.15. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con PESNa-APM y precipitación en equilibrio (eq), experimento 13; 100 g de salmuera inicial, composición: alcalinidad total = 6.21 %p, $\text{NaHCO}_3 = 7.86 \text{ %p}$.	44
Figura 3.16. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular precipitación en equilibrio (eq), experimento 14; 100 g de salmuera inicial, composición: alcalinidad total = 6.53 %p, $\text{NaHCO}_3 = 6.73 \text{ %p}$.	45
Figura 3.17. (1) Período de inducción de la precipitación de NaHCO_3 con los polielectrolitos PESNa-APM y PESNa-BPM y (2) Alargamiento del período causado por la concentración y por el peso molecular de los polielectrolitos.	46
Figura 3.18. Velocidad de precipitación J de NaHCO_3 en función de la concentración de los polielectrolitos PESNa-APM y PESNa-BPM.	47
Figura 3.19. Factor de inhibición de la precipitación de NaHCO_3 causado por la concentración y por el peso molecular de los polielectrolitos.	49
Figura 3.20. Perfiles de temperatura de los experimentos de precipitación de NaHCO_3 , con polielectrolito PESNa-APM y con mezcla de aditivos polielectrolito – surfactante.	50
Figura 3.21. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con los surfactantes C10SNa y C12SNa solos y precipitación en equilibrio (eq), experimento 15; 100 g de salmuera inicial, composición: alcalinidad total = 6.44 %p, $\text{NaHCO}_3 = 8.0 \text{ %p}$.	53
Figura 3.22. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con mezcla polielectrolito y surfactante C10SNa (preliminar) y precipitación en el equilibrio (eq), experimento 16; 100 g de salmuera inicial, composición: alcalinidad total = 6.46 %p, $\text{NaHCO}_3 = 8.06 \text{ %p}$.	54
Figura 3.23. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con mezcla polielectrolito-surfactante C10SNa (optimización) y precipitación en el equilibrio (eq), experimento 17; 100 g de salmuera inicial, composición: alcalinidad total = 6.73 %p, $\text{NaHCO}_3 = 7.77 \text{ %p}$.	55

Figura 3.24. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con mezcla polielectrolito-surfactante C12SNa (preliminar) y precipitación en el equilibrio (eq), experimento 18; 100 g de salmuera inicial, composición: alcalinidad total = 6.37 %p, NaHCO_3 = 7.23 %p.	56
Figura 3.25. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con mezcla polielectrolito-surfactante C12SNa (optimización) y precipitación en el equilibrio (eq), experimento 19; 100 g de solución inicial, composición: alcalinidad total = 6.83 %p, NaHCO_3 = 7.75 %p.	57
Figura 3.26. Período de inducción de la precipitación t_{ind} de NaHCO_3 , con polielectrolito y mezclas polielectrolito – surfactante.	58
Figura 3.27. Velocidad de precipitación J de NaHCO_3 en función de la concentración de los aditivos solos y mezclados.	59
Figura 3.28. Desviación de la precipitación de equilibrio de NaHCO_3 causada por el polielectrolito de alto peso molecular PESNa-APM, experimento 13; Base: 100g de salmuera inicial;	64
Figura 3.29. Desviación de la precipitación de equilibrio de NaHCO_3 causado por los polielectrolitos de alto y de bajo peso molecular, experimento 14. Base: 100g de salmuera inicial.	64
Figura 3.30. Desviación de la precipitación de equilibrio del NaHCO_3 causada por la mezcla polielectrolito – surfactante C10SNa, experimento 17. Base: 100 g de salmuera inicial.	65
Figura 3.31. (1) Tamaño promedio \underline{L} y (2) Coeficiente de Varianza CV de los cristales de NaHCO_3 , en función de la concentración de los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular, experimento 14.	68
Figura 3.32. (1) Tamaño promedio \underline{L} y (2) Coeficiente de varianza CV de los cristales de NaHCO_3 , obtenidos con NaPES-APM y con la mezcla de aditivos NaPES-APM y C10SNa.	70
Figura 3.33. (1) Tamaño promedio y (2) Coeficiente de varianza de los cristales de NaHCO_3 , obtenidos con NaPES-APM, con C12SNa y con la mezcla NaPES-APM y C12SNa.	71
Figura 3.34. (1) Tamaño promedio y (2) Coeficiente de Varianza CV de los cristales de NaHCO_3 y de Na_2CO_3 , obtenidos con NaPES-APM y con combinación óptima de la mezcla de aditivos polielectrolito – surfactante.	73
Figura 3.35. Densidad aparente de los cristales de NaHCO_3 y de Na_2CO_3 , obtenidos sin aditivo, con los aditivos solos y con la combinación óptima de los mismos.	75
Figura 3.36. Adsorción de los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular en los cristales de NaHCO_3 , experimento 14. (1) Concentración final del polielectrolito en el cristal; (2) % de polielectrolito adsorbido en relación con la cantidad inicial presente en la solución.	78
Figura 3.37. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO_3 (malla 40), obtenidos con diferentes concentraciones de polielectrolito de alto peso molecular PESNa-APM, experimento 12.	82
Figura 3.38. Efecto de la concentración de polielectrolito de alto peso molecular, en el desarrollo de los planos del cristal de NaHCO_3 , experimento 12. 1), 2) y 3), presentación de los planos en	83

orden de aumento del ángulo de refracción.	
Figura 3.39. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO_3 tamizados (malla 50), obtenidos con diferentes concentraciones de polielectrolito de alto peso molecular PESNa-APM, experimento 13.	84
Figura 3.40. Desarrollo de los planos del cristal de NaHCO_3 , obtenidos con diferentes concentraciones de polielectrolito de alto peso molecular, experimento 13. 1), 2) y 3), presentación de los planos en orden de aumento del ángulo de refracción.	85
Figura 3.41. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO_3 tamizados (malla 40), obtenidos con 15 mg.kg^{-1} de polielectrolito 1) de alto y 2) de bajo peso molecular, experimento 14.	86
Figura 3.42. Desarrollo de los planos del cristal de NaHCO_3 , obtenidos con los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular, experimento 14. 1) y 2), presentación de los planos en orden de aumento del ángulo de refracción.	87
Figura 3.43. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO_3 (sin tamizar), obtenidos sin aditivo y con polielectrolito y surfactante C10SNa, solos y mezclados, experimento 20.	89
Figura 3.44. Desarrollo de los planos del cristal de NaHCO_3 , obtenidos con polielectrolito y surfactante C10SNa, solos y mezclados, experimento 20. 1), 2) y 3), presentación de los planos en orden de aumento del ángulo de refracción.	90
Figura 3.45. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO_3 (sin tamizar), obtenidos sin aditivo y con polielectrolito y surfactante C12SNa, solos y mezclados, experimento 20.	91
Figura 3.46. Desarrollo de los planos del cristal de NaHCO_3 , obtenidos con polielectrolito y surfactante C12SNa, solos y mezclados, experimento 20. 1), 2) y 3), presentación de los planos en orden de aumento del ángulo de refracción.	92
Figura 3.47. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO_3 (malla 40), obtenidos con mezclas de 10 mg.kg^{-1} de polielectrolito de alto peso molecular y concentración variable de C10SNa, experimento 17.	94
Figura 3.48. Desarrollo de los planos del cristal de NaHCO_3 , obtenidos con mezclas de polielectrolito y surfactante C10SNa, experimento 18. 1), 2) y 3), presentación de los planos en orden de aumento del ángulo refracción.	95
Figura 3.49. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO_3 tamizados (malla 50), obtenidos con mezclas de concentración constante de polielectrolito (10 mg.kg^{-1}) y concentración variable de C12SNa, Experimento 19.	96
Figura 3.50. Desarrollo de los planos del cristal de NaHCO_3 , obtenidos con mezclas de polielectrolito y surfactante C12SNa, experimento 19. 1), 2) y 3), presentación de los planos en orden de aumento del ángulo de refracción.	98
Figura 3.51. Micrografías de partículas de carbonato de estroncio obtenidas sin aditivo y con ácido polimetacrílico PMAA-BPM. a) 0 ppm, 500X, prueba 4V; b) 0 ppm, 3000X, prueba 4V; c) 15 ppm, 500X, prueba 6V; d) 15 ppm, 3000X, prueba 6V; e) 15 ppm, 8000X, prueba 6V.	103

Figura 3.52. Micrografías de partículas de carbonato de estroncio obtenidas con ácido polimetacrílico PMAA-BPM y ácido polivinilsulfónico PVSA. a) 25 ppm de PMAA-BPM, 1500X, prueba 46; b) 25 ppm de PMAA-BPM, 1500X, prueba 46; c) 30 ppm de PAA-BPM, 8000X, prueba 38; d) 38 ppm de PAA-BPM, 1500X, prueba 71; e) 10 ppm de PVSA, 2000X, prueba 23V.	104
Figura 3.53. Curvas de insaturación de SrCO ₃ obtenidas sin aditivo y con ácido polimetacrílico de bajo peso molecular PMAA-BPM. (a) Sin aditivo, $S = 67$, Prueba 4; (b) 7 ppm, $S = 100$, Prueba 7; (c) 15 ppm, $S = 77$, Prueba 29.	106
Figura 3.54. Curvas de insaturación de SrCO ₃ obtenidas con la misma concentración de los aditivos ácido poliacrílico de alto PMAA-APM y bajo peso molecular PMAA-BPM. (a) 16.2 ppm de PMAA-APM, $S = 86$, Prueba 24; (b) 15 ppm de PMAA-BPM, $S = 77$, Prueba 29.	107
Figura 3.55. Curvas de insaturación de SrCO ₃ obtenidas con la misma concentración del aditivo ácido poliacrílico de bajo peso molecular PMAA-BPM y sobresaturaciones altas. (a) Sin aditivo, $S = 239$, Prueba 36; (b) 30 ppm, $S = 242$, Prueba 32; (c) sin aditivo, $S = 159$, Prueba 45; (d) 30 ppm, $S = 159$, Prueba 38.	108
Figura 3.56. Curvas de insaturación de SrCO ₃ obtenidas con diferentes concentraciones del aditivo ácido polivinilsulfónico PVSANa, mismo cociente de sobresaturación. (a) Sin aditivo, $S = 61$, Prueba 24V; (b) 5 ppm de PVSANa, $S = 61$, Prueba 22V; (c) 10 ppm de PVSANa, $S = 61$,	109
Figura 3.57. Cantidad de masa precipitada en función del cociente de sobresaturación, sin aditivo y con diferentes concentraciones de ácido polimetacrílico PMAA-BPM.	109
Figura 3.58. Espectro de las partículas obtenidas en presencia de 30 ppm de ácido poliacrílico de bajo peso molecular, Prueba 38.	110
Figura 3.59. Difractogramas de muestras de partículas obtenidas sin aditivo, Prueba 49 y con 30 ppm de PMAA-BPM, Prueba 38.	111
Figura A1. Perfil de temperatura de la reacción de polimerización de estireno con dos diferentes concentraciones de solvente (dodecilbenceno); (a) 50% y (b) 20% en peso de solvente.	116
Figura A2. Determinación de la viscosidad intrínseca límite del polímero sintetizado con 50% en peso de dodecilbenceno $\eta_{\lim \rightarrow 0} = 17.1$, peso molecular = 38 000 g.mol ⁻¹	117
Figura A3. Determinación de la viscosidad intrínseca límite del polímero comercial $\eta_{\lim \rightarrow 0} = 73$, peso molecular = 245 000 g.mol ⁻¹	118
Figura A4. Sulfonación de los polímeros de estireno. (a) polímero de alto peso molecular; (b) polímero de bajo peso molecular.	119
Figura A5. Espectros FTIR de la sal de sodio del ácido poliestirensulfónico estándar (Aldrich) y del producto sulfonado del polímero de bajo peso molecular PESNa-BPM, con resta del espectro de Na ₂ SO ₄ (proveniente del ácido sulfúrico residual).	120

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Composición inicial de la salmuera sintética.	15
Tabla 2.2. Experimentos de precipitación de NaHCO_3 . Búsqueda de las sustancias modificadoras del hábito cristalino del NaHCO_3	17
Tabla 2.3. Experimentos de Precipitación de NaHCO_3 . Efecto del peso molecular del polielectrolito.	17
Tabla 2.4. Experimentos de Precipitación de NaHCO_3 . Efecto de los aditivos solos y mezclados.	18
Tabla 2.5. Concentración mínima lábil de precipitación de SrCO_3 .	22
Tabla 2.6. Intervalo de condiciones de los experimentos de precipitación espontánea de SrCO_3 .	22
Tabla 3.1. Parámetros cinéticos de la primera parte de la precipitación de NaHCO_3 con los polielectrolitos.	42
Tabla 3.2. Parámetros cinéticos de la primera parte de la precipitación de NaHCO_3 , con aditivos solos y mezclados.	51
Tabla 3.3. Resultados cinéticos de la velocidad de crecimiento lineal del cristal con polielectrolito y con mezclas polielectrolito – surfactante, de tres experimentos.	62
Tabla 3.4. Rendimiento de la precipitación de NaHCO_3 con los aditivos.	66
Tabla 3.5. Resultados de densidad aparente, tamaño promedio y coeficiente de varianza de los cristales de NaHCO_3 y Na_2CO_3 , obtenidos con los aditivos solos y mezclados.	76
Tabla 3.6. Peso molecular de los aditivos.	80
Tabla 3.7. Polielectrolito adsorbido en los cristales de NaHCO_3 , solo y mezclado con cualquiera de los dos surfactantes, experimento 20.	80
Tabla 3.8. Condiciones de los experimentos y tamaño de las partículas de SrCO_3 obtenidas.	101
Tabla 3.9. Condiciones de los experimentos para efecto de los aditivos en la precipitación de SrCO_3 .	105

RESUMEN

La presente investigación estudia la formación de precipitados cristalinos de bicarbonato de sodio (NaHCO_3), sal relativamente soluble en agua, y de carbonato de estroncio (SrCO_3), sal de muy escasa solubilidad en agua, en presencia de sustancias específicas denominadas aditivos o impurezas.

El efecto de moléculas grandes usadas como aditivos se ha descrito en términos de la inhibición del crecimiento del cristal. Sin embargo en la actualidad no existen estudios en los que se describan los efectos de polielectrolitos agregados junto con moléculas de menor tamaño, en términos del retraso y/o promoción de los procesos de nucleación y crecimiento del cristal.

Dicha información será valiosa para la fabricación de materiales de alta tecnología, en los que se requiere de partículas de morfología controlada. Por lo tanto en este estudio se pretende alcanzar el conocimiento del control de la forma y el tamaño de los cristales de NaHCO_3 y de SrCO_3 , usando aditivos de muy alto y de bajo peso molecular.

En la obtención de cristales de NaHCO_3 grandes, robustos, de tamaño uniforme y con un producto calcinado denso, se identificaron los aditivos surfactantes del tipo alquilsulfato, decilsulfato y dodecilsulfato y el polielectrolito, ácido poliestirensulfónico. Los resultados mostraron que el polielectrolito es efectivo como inhibidor del proceso de nucleación primaria. También es efectivo como retardador del crecimiento de los cristales de NaHCO_3 . El polielectrolito de mayor peso molecular posee una actividad modificadora aproximadamente 30% mayor que la del polielectrolito de menor peso molecular. Como muestra de su efectividad, se estimó que con 15 mg.kg^{-1} de aditivo en la solución de crecimiento, la velocidad de precipitación disminuye su valor por un factor de 0.412 y al aumentar la concentración del aditivo de 10 a 15 mg.kg^{-1} , la velocidad de crecimiento lineal del cristal disminuye su valor de 10.6×10^{-7} a $6.5 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$. Los surfactantes son más efectivos como inhibidores del proceso de nucleación que del proceso de crecimiento y al agregar cualquiera de ellos junto con el polielectrolito, pueden inhibir o promover la actividad del polielectrolito, dependiendo de su concentración.

Los cristales de NaHCO_3 sin aditivo son grandes, delgados y aglomerados; su forma permite que se rompan con facilidad y después de la calcinación dan un producto de densidad baja, de 0.82 g.cm^{-3} . Con 15 mg.kg^{-1} de ácido poliestirensulfónico de alto peso molecular, los cristales presentan forma prismática y son individuales y robustos. Al aumentar la concentración del polielectrolito los cristales disminuyen su tamaño y aumentan su varianza. Sin embargo, con el polielectrolito y el surfactante decilsulfato se obtienen cristales de

tamaño grande, de 0.63 mm, con el más bajo coeficiente de varianza, 19.5%, y un producto calcinado denso de 1.28 g.cm^{-3} . En un intento por proporcionar significado físico a los resultados disponibles, es posible sugerir un mecanismo de crecimiento del cristal de NaHCO_3 en espiral ó modelo de difusión de superficie, mecanismo Burton-Cabrera-Frank (BCF), para la precipitación sin aditivo. En cambio para la precipitación con aditivos, es posible sugerir un mecanismo de nucleación de superficie polinuclear (modelo B+S). Los aditivos inhiben el crecimiento de algunos de los planos del cristal de NaHCO_3 , principalmente el (111) y el (220) de bajo ángulo de refracción. La velocidad de crecimiento relativamente lenta permite el desarrollo de los planos de alto ángulo de refracción.

En la obtención de partículas de carbonato de estroncio (SrCO_3) no aglomeradas y de tamaño fino, se identificó el aditivo ácido polimetacrílico de bajo peso molecular, como efectivo modificador del hábito cristalino. Con ello y con la determinación de las condiciones del medio de crecimiento, fue posible cambiar la forma de las partículas de SrCO_3 de dendrítica a redondeada y disminuir su tamaño, desde $30 \mu\text{m}$ hasta $1 \mu\text{m}$ de diámetro. El aditivo y posiblemente también la velocidad de precipitación rápida del sistema causan inhibición del crecimiento de todos los planos del cristal de SrCO_3 .

ABSTRACT

The aim of the present work was to investigate the formation of crystalline precipitates such as sodium bicarbonate (NaHCO_3), a water soluble salt, and strontium carbonate (SrCO_3), a salt of limited solubility by the addition of specific compounds named additives or impurities.

The effect of additives of high molecular weight has been described as a function of their ability to inhibit crystal growth. However there are nowadays no studies to describe the effect of polyelectrolytes and low molecular weight additives regarding the retardation or promotion of both processes nucleation and growth in order to control the shape and size of the crystals. Therefore, the goal of this study was to establish a methodology to control the shape and size of the crystals of NaHCO_3 and SrCO_3 by using high and low molecular weight additives. The results could be worth using in the manufacture of high technology materials where the morphology is a key prerequisite.

Specific additives, surfactants such as alkyl sulfate, decyl sulfate and dodecyl sulfate and the polyelectrolyte polystyrenesulfonic acid were identified as crystal habit modifiers. Polystyrenesulfonic acid was an effective inhibitor of the primary crystal nucleation process as well as a retarding compound for the crystal growth of NaHCO_3 . The higher the molecular weight of the polyelectrolyte the higher the modifying activity which was around of 30 % higher when compared both the high and low molecular weight polyelectrolytes. It was determined that a concentration of 15 mg.kg^{-1} of polystyrenesulfonic acid added in the growth solution decreases the precipitation rate by a factor of about 0.412. When the concentration of polystyrenesulfonic acid was increased to a level of 10 and 15 mg.kg^{-1} the linear growth rate of crystal nucleation decreased from 10.6×10^{-7} to $6.5 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$. The results also showed that the surfactants were more effective as inhibitors of the crystal nucleation process rather than the crystal growth process and combination with polystyrenesulfonic acid inhibited or promoted modifying activity of the latter, depending of its concentration.

The crystals of NaHCO_3 without the additives were long, thin and agglomerating shape, and fragile and after calcinations had a low apparent density of 0.82 g.cm^{-3} . With 15 mg.kg^{-1} of high molecular weight polystyrenesulfonic acid to the growth solution resulted in robust, single and prismatic shaped crystals. Moreover, the crystal size decreased whereas the size variance increased. However addition of polystyrenesulfonic acid and decyl sulfate produced crystals of relatively larger size, about 0.63 mm, and a variance in size of about 19.5 %. The calcinated product had a high density of 1.28 g.cm^{-3} .

Based on the results, the suggested growth mechanism for NaHCO_3 crystals was spiral or surface diffusion model, named Burton-Cabrera-Frank (BCF) mechanism for crystal precipitation without additives. On the other hand, crystal precipitation using additives was indicative of a nucleation mechanism of polynuclear surface (B+S model). While the additives inhibit the growth of some of the planes of the crystals of NaHCO_3 mainly the (111) and the (220) of low refraction angle, however,

their precipitation rate was relatively low and that facilitated the development of others planes, mainly those of high refraction angles.

In the case of SrCO_3 , the particles were non-agglomerated and small, and therefore they can be used as raw material for high technology applications. The additive polymethacrylate acid of low molecular weight was identified as an effective crystal habit modifier. From the additive and the determination of growth solution conditions, it was possible to change the particle shape of the SrCO_3 , from a dendrite to a rounded shape and to decrease the particle size from $30\ \mu\text{m}$ to $1\ \mu\text{m}$. The additives and probably a faster precipitation rate probably resulted in inhibition of the growth of the whole planes of SrCO_3 crystals.

INTRODUCCIÓN.

En la cristalización industrial, la modificación de las variables de proceso puede producir cambios sorprendentes en las propiedades de los cristales precipitados. Sin embargo ningún factor tiene quizás una influencia tan espectacular como la tiene la presencia de sustancias extrañas, deliberadamente agregadas o inherentemente presentes (aditivos o impurezas) en la solución de crecimiento. Dichas sustancias, al adherirse en caras específicas del cristal, alteran su crecimiento y con ello modifican el hábito cristalino.

El efecto de sustancias extrañas en el hábito de crecimiento de los cristales es un fenómeno conocido desde la antigüedad; se ha observado desde el siglo 18 y desde entonces se han reportado numerosos casos. En 1951 Buckley [1] publicó sus observaciones empíricas del efecto de los colorantes sobre el hábito de los cristales. Actualmente es posible reconocer procesos moleculares en la superficie del cristal mediante técnicas analíticas y computacionales muy sofisticadas [2], lo que ha permitido el diseño de aditivos específicos. El acercamiento no es genérico porque se ha limitado su aplicación a sales orgánicas; dicha limitación hace que los aditivos se sigan probando sobre la base de ensayo y error.

En la industria existen ejemplos exitosos del uso de aditivos en los procesos de cristalización; se usan para mejorar la eficiencia del proceso de cristalización así como para alcanzar un desempeño específico del producto. Pero la mejora de cualquier sistema no es un problema fácil, pues aunque se identifiquen sustancias que alteren en cierta medida el hábito del cristal, encontrar aquellas que provean la modificación correcta es generalmente una tarea muy difícil. Para su uso se deben cumplir ciertos requerimientos: no deberán afectar la pureza, color ó propiedades físicas del producto (y posiblemente también del agua madre), no deben ser tan caros, tóxicos y corrosivos; en suma, deberán actuar como si no existieran. Estas restricciones limitan la lista de posibles modificadores. La mayoría de los estudios sobre modificación del hábito cristalino se han diseñado para el laboratorio y solamente algunos son de aplicación industrial. De los usados en la industria existen pocos datos publicados, ya que las compañías usualmente se consideran propietarias de la información.

Con el objetivo de obtener partículas de morfología controlada, la presente investigación se propuso alcanzar el control de la precipitación de cristales de bicarbonato de sodio (NaHCO_3), sal relativamente soluble en agua, y de carbonato de estroncio (SrCO_3), sal de escasa solubilidad en agua, mediante la adición de sustancias específicas (aditivos) en el medio acuoso. Los cristales de NaHCO_3 se obtuvieron por enfriamiento de una solución acuosa de sales de sodio, de composición semejante a la de una salmuera natural, sin

semilla de crecimiento. Los cristales de SrCO_3 se obtuvieron mediante la reacción química de una sal soluble del metal (SrCl_2) y un agente carbonatante, también sin semilla de crecimiento. La efectividad de los aditivos se determinó principalmente mediante interpretaciones cinéticas en términos del tipo, tamaño molecular y concentración y mediante interpretaciones estructurales en términos de la inhibición y el crecimiento de los planos del cristal.

Los resultados del estudio permitieron identificar sustancias modificadoras del hábito cristalino del NaHCO_3 , surfactantes del tipo alquilsulfato, decil sulfato y dodecilsulfato y el polielectrolito ácido poliestirensulfónico. Para conocer la influencia del peso molecular del polielectrolito en la modificación, se obtuvieron dos polímeros sulfonados de estireno de diferente peso molecular, 38 000 y 245 000 g mol^{-1} . La información permitió incrementar 1.3 veces su actividad al aumentar 6.4 veces el peso molecular. El estudio de los efectos de los aditivos en la nucleación y el crecimiento del cristal de NaHCO_3 , mostró que con la combinación de aditivos polielectrolito – surfactante decilsulfato de sodio, es factible un mayor control de la precipitación para la obtención de cristales individuales, robustos y con el más bajo coeficiente de varianza, que con los aditivos solos. La información de la modificación del hábito del cristal de NaHCO_3 , podrá ser utilizada en el proceso industrial de producción del Na_2CO_3 , para aumentar la eficiencia del proceso y la calidad del producto calcinado.

En el caso del SrCO_3 , la información obtenida posibilita la obtención de partículas de tamaño todavía menor que 1 μm de diámetro, mediante la optimización de las condiciones. El conocimiento adquirido de las interacciones de los aditivos con el cristal, permitirá su aplicación en otros sistemas de precipitación con mayor eficiencia, para la obtención de partículas de morfología controlada.

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

El NaHCO_3 es un compuesto intermediario en el proceso de obtención del carbonato de sodio (Na_2CO_3) ó “soda ash”, a partir de salmueras alcalinas o depósitos de trona ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y también en el proceso sintético Solvay [3]. La etapa más importante del proceso a partir de salmueras alcalinas es la precipitación de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) por reacción química y enfriamiento. Los cristales, una vez precipitados se separan y se transforman en Na_2CO_3 por calcinación. La eficiencia del proceso y la calidad granulométrica del producto dependen de la forma de los cristales precipitados. La morfología de los cristales de NaHCO_3 obtenidos es inadecuada para su procesamiento porque son delgados, lo que permite que se rompan por atrición mecánica; son agregados y de forma acicular, lo que impide la separación del agua madre en la filtración, disminuyendo así la eficiencia del proceso; además, después de la calcinación dan un producto impuro y poco denso, lo que ocasiona pérdidas y disminuye su aceptación para el consumo [4]. El Na_2CO_3 es una materia prima fundamental en la industria química; su mayor consumo lo hace la industria del vidrio, prefiriéndose un producto denso y libre de finos, para poder alcanzar un buen mezclado con la arena [3].

Para alcanzar el control de la precipitación mediante el uso de aditivos en el medio de crecimiento, se tenía el conocimiento derivado de la experiencia profesional, acerca del uso del polielectrolito de estireno sulfonado, sal de sodio del ácido poliestiren sulfónico (PESNa), como modificador del hábito cristalino del NaHCO_3 [4]; sin embargo no se conocía la relación de su peso molecular con su actividad modificadora. Además se desconocía la existencia de otros modificadores del hábito cristalino.

La adsorción de los polielectrolitos en el cristal y como consecuencia en su actividad modificadora, solamente se ha estudiado en sistemas de precipitación de sales muy poco solubles en agua. Williams y Ruehrwein [5] postularon que el peso molecular influencia las cinéticas de adsorción durante el crecimiento y que el grado de absorción y la velocidad de absorción compiten entre sí, dando como resultado que para cada sistema precipitante exista un valor óptimo del peso molecular. Los datos reportados hasta la fecha [6, 7] muestran que el valor óptimo del peso molecular es de alrededor de $5\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

El NaHCO_3 puede considerarse como una sal soluble por lo que su velocidad de precipitación es relativamente lenta, 10.1 g en 100 g de agua a $25\text{ }^\circ\text{C}$ (aunque menor que la del Na_2CO_3 , de 29.4 g / 100 g de agua). Con base en lo anterior, se propuso que el valor óptimo del peso molecular del polielectrolito NaPES se desplazara hacia valores mayores (del orden de $10^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) que los reportados para sales insolubles, para obtener una mayor

actividad modificadora del hábito cristalino. La literatura no reporta el uso de polielectrolitos de muy alto peso molecular, mayor que 10^3 g.mol^{-1} , como modificadores del hábito cristalino, hasta la aparición de la publicación de Martínez-Cruz et al [8].

Todavía más, se propuso que los aditivos con diferente estructura molecular, muy diferente peso molecular y diferente naturaleza química, al agregarse juntos complementarían su acción, por adsorberse en sitios preferenciales del cristal, para así alcanzar un mayor control de la forma y el tamaño de los cristales de NaHCO_3 . La adición del polímero de peso molecular alto y múltiples ligandos junto con surfactantes de peso molecular del orden de 10^2 y un solo ligando no ha sido propuesto con anterioridad

El carbonato de estroncio (SrCO_3) es un polvo blanco, aglomerado; posee alta gravedad específica y muy escasa solubilidad en agua; se encuentra en la naturaleza como mineral estroncianita en forma de cristales ortorrómbicos isomorfos con aragonita. Se obtiene de la celestita (sulfato de estroncio) y de la estroncianita; la celestita es el único mineral de estroncio comercialmente importante y México es el mayor productor a nivel mundial. El mineral se exporta casi en su totalidad en forma cruda. El carbonato de estroncio comercial se obtiene por el método pirohidrometalúrgico y se usa casi en su totalidad en la producción de la placa de vidrio de los televisores a color [9]. Uno de los usos de mayor potencialidad con mayor agregado, es como materia prima en aplicaciones de alta tecnología, para la producción de ferritas magnéticas permanentes. Para dicho uso se requiere que las partículas sean de alta pureza y de tamaño micrométrico y uniforme. Las partículas esféricas monodispersas tienen propiedades eléctricas prometedoras, su forma redonda y su tamaño uniforme pueden formar un compacto muy denso que se sinteriza a alta intensidad y con densidad casi teórica [9].

Una de las técnicas usadas para la obtención de partículas no aglomeradas y de tamaño muy uniforme es la "Precipitación Homogénea". Dicha precipitación consiste en la liberación uniforme del precipitante en la solución del catión que será precipitado. Las partículas obtenidas son esféricas y monodispersas. El método anterior se ha usado para generar polvos cerámicos [10]. Para la precipitación del SrCO_3 se pensó en usar un método alternativo más sencillo, mediante el uso de aditivos. Sarig y Kahana [11] han reportado que el polielectrolito ácido polivinilsulfónico es muy buen retardador de la precipitación, sin ninguna información sobre la forma y el tamaño de las partículas precipitadas.

1.1. MODIFICACIÓN DEL HÁBITO CRISTALINO CON ADITIVOS

La morfología de un cristal depende de las velocidades de crecimiento de sus diferentes caras cristalográficas. La forma de crecimiento del cristal se denomina "Hábito Cristalino". Algunas caras del cristal crecen muy rápidamente y tienen poco o ningún efecto en la forma de crecimiento; las de mayor influencia son aquellas caras que tienen la más lenta velocidad de crecimiento. El crecimiento de determinada cara lo gobiernan tanto la estructura y defectos del cristal como las condiciones del medio.

Los aditivos o impurezas al adsorberse en el cristal inducen cambios en las cinéticas de nucleación y crecimiento y como consecuencia en la forma y el tamaño de los mismos. Por actuar selectivamente sobre ciertas caras cristalográficas pueden usarse para modificar la forma de crecimiento de los cristales ó sea como modificadores de hábito. El efecto depende de su concentración, de la sobresaturación de la solución, de la temperatura, de la naturaleza del aditivo en sí mismo y del sistema precipitante. El efecto de las impurezas en el crecimiento del cristal varía ampliamente [12, 13, 14, 15, 16].

Al adsorberse en la red cristalina los aditivos impurifican el producto en cierta medida, a pesar de ello su uso llega a hacerse indispensable. En el caso de los precipitados en los que se requiere de alta pureza y que se someterán a un proceso de calcinación, es deseable que los aditivos sean sustancias orgánicas que se descompongan durante el proceso sin dejar residuos.

Los aditivos empleados en la solución de crecimiento se pueden clasificar en cationes metálicos, polielectrolitos, surfactantes y aditivos "tailor-made",

1. Cationes metálicos. Sus efectos están relacionados con su radio iónico, carga eléctrica, y con la formación de complejos en el seno y en la superficie.
2. Polielectrolitos. Presentan interacciones electrostáticas múltiples entre los ligandos (grupos polares) de la molécula del polímero y el cristal. Para que un polielectrolito pueda ser efectivo como modificador del hábito cristalino se requiere además de sustitución de algunos aniones de la superficie del cristal por ligandos de la impureza [15].
3. Surfactantes. Las moléculas tienen habilidad para formar diferentes estructuras en solución y para adsorberse en la interfase sólido-solución [17].
4. Aditivos "tailor-made". Se usan en la precipitación de compuestos orgánicos. En general las moléculas de estas impurezas son similares en estructura a las del material que cristaliza, lo que hace que las sustituyan fácilmente de la superficie del cristal. Las energías

de enlace entre la impureza y el cristal son débiles en comparación con las de las otras impurezas por lo que se tienen que adicionar en cantidades superiores al 5 %p [15].

La interferencia de los aditivos con el patrón normal de crecimiento del cristal empieza con su adsorción sobre la superficie, en competencia con las unidades de crecimiento; su posición final puede ser en las terrazas (1), a lo largo de los escalones (2) ó en las posiciones preferenciales de los rincones (3), Figura 1.1. La extensión de su interacción con una superficie particular del cristal determina su impacto en las cinéticas de crecimiento de esa cara cristalográfica; como este impacto puede ser diferente para cada cara, esto da como resultado los cambios de hábito. Los aditivos se incorporan en la red cristalina fuertemente enlazados. Esto lleva a esfuerzos lo cual afecta las cinéticas. Las interacciones pueden ser fuerzas puramente electrostáticas, o interacciones químicas tales como enlaces covalentes, van der Waals, hidrofóbicos y puentes de hidrógeno [18].

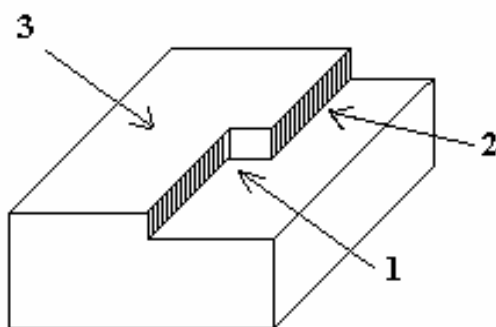


Figura 1.1. Tres casos de asentamiento de las partículas cristalinas o de las moléculas de aditivo durante el crecimiento del cristal, (1) rincón, (2) peldaño, (3) terraza [15].

Se ha demostrado que el sitio de adsorción de un aditivo en el cristal y el tamaño de la molécula del mismo están relacionados [16]; los aditivos con estructura de cadenas largas, al adsorberse en la superficie de las terrazas son prácticamente inamovibles, en cambio los aditivos con peso molecular del orden de 10^2 pueden adsorberse en las terrazas y ser movibles, ocupando diferentes sitios del cristal.

1.2. ESTADO DEL ARTE DE LA MODIFICACIÓN DEL HÁBITO CRISTALINO CON ADITIVOS

En 1951 Buckley [1] publicó su monografía en la que hizo observaciones empíricas del efecto de los colorantes sobre el hábito de los cristales. Posterior a este trabajo clásico, los estudios de los efectos de las impurezas se dirigieron al entendimiento de los mecanismos involucrados en el cambio de hábito de crecimiento, en términos de procesos moleculares.

La modelación cinética de monocristales y de sistemas de partículas proporcionó una base a los fisicoquímicos y a los ingenieros químicos para la medición de velocidades de crecimiento de los cristales y con ello su aplicación en el diseño de cristalizadores. Esta ciencia Mullin [17] la hizo accesible con la publicación de su libro dando lugar a una era de mediciones y de modelos cinéticos durante los años 60 y 70.

La última fase de los estudios de las impurezas se inició en los años 80 y se ha ocupado del diseño de aditivos estructuralmente específicos, llamados impurezas "tailor-made". Los químicos del Instituto de Ciencias Weizmann [2, 19] mediante técnicas analíticas y computacionales muy sofisticadas y con el conocimiento de la química orgánica (estado sólido), han reconocido procesos moleculares en la superficie del cristal como nunca antes se había hecho. Dichos aditivos no son siempre muy útiles ya que se requieren concentraciones muy grandes para inducir cambios significativos del hábito cristalino. Su uso se ha limitado a aplicaciones específicas, no es un acercamiento genérico. Los resultados obtenidos han abierto la posibilidad de diseñar moléculas específicas de superficie, lo cual tiene implicaciones para tecnología de procesos y ciencia de materiales. Para su aplicación tecnológica hay que tomar en cuenta la cantidad de esfuerzo que se requiere para el diseño, la síntesis y la prueba en el laboratorio de nuevas moléculas y el beneficio económico [20].

La literatura sobre los efectos de las impurezas en el cristal en crecimiento es muy abundante debido a su importancia práctica y ha sido revisada varias veces [21, 22, 23, 24, 25] desde la aparición de la monografía de Buckley. Los datos experimentales tratan los siguientes tópicos de acuerdo con la revisión de K. Sangwal [16]: modificación del hábito y morfódromos, datos cinéticos de las velocidades de crecimiento de las caras y velocidades de desplazamiento de las capas, observación de la presencia de esqueletos muertos a bajas concentraciones de impureza, observaciones de las caras del cristal ex - situ e in - situ, cinéticas de nucleación y de precipitación, constitución química de las especies de impureza y química de la adsorción en la solución de crecimiento.

Aunque es conocido que el solvente y las sustancias extrañas cambian las características de crecimiento del cristal al interactuar con la superficie, su acción específica está gobernada

por una gran variedad de mecanismos. Para el diseño de aditivos específicos se necesita mayor comprensión de los mecanismos a nivel molecular. El rápido progreso que se ha tenido en técnicas analíticas y computacionales ha permitido que se tenga un mayor conocimiento, tanto de la estructura del medio de crecimiento como de la naturaleza de las especies de impureza en el estado líquido. Como consecuencia se han definido algunas reglas generales del funcionamiento de los aditivos [15].

Los polielectrolitos sintéticos con peso molecular mayor que 10^3 g.mol^{-1} , son moléculas poliméricas que se usan ampliamente en la industria para inhibir la precipitación de sales minerales. Dichas sales causan incrustaciones en superficies de transferencia de calor. Los estudios sobre esta aplicación se han dirigido hacia el entendimiento de los mecanismos de inhibición [26], aunque para su aplicación industrial los inhibidores se prueban sobre la base de ensayo y error. También se usan como dispersantes para prevenir la formación de depósitos en sistemas de enfriamiento de agua y en otras aplicaciones.

El conocimiento de las interacciones polímero-cristal tiene un enorme potencial en la preparación de materiales compuestos novedosos, para el diseño de tecnologías de baja temperatura [27]; en los procesos de mineralización biológica y patológica para el entendimiento de los mecanismos de interacción, por ejemplo, las macromoléculas biológicas (colágeno) ejercen un control muy específico en el depósito de la hidroxiapatita de calcio para la formación de huesos, dientes y exoesqueletos marinos, determinando el tipo y/o la morfología de los polimorfos precipitados [28]; otro ejemplo es el estudio de las interacciones de los cristales de oxalato de calcio con los polímeros naturales, ya que se piensa que sean el origen de la formación de las piedras del riñón, cálculos dentales y depósitos formados en la artritis y arterosclerosis [29, 30, 31].

1.3. TEORIA DE PRECIPITACIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS [17, 32].

La precipitación de sales metálicas en solución acuosa implica los procesos de nucleación y crecimiento en una solución sobresaturada. El principio fundamental consiste en disminuir el límite de solubilidad. Cualquier descripción del proceso de precipitación debe iniciar con el concepto básico de que la solubilidad normal de cualquier sustancia se puede exceder sin que ocurra un cambio de fase. Esto es importante para el entendimiento de los mecanismos de precipitación porque la Sobresaturación σ se considera la fuerza conductora de la precipitación. El otro concepto básico es que la formación espontánea de una fase sólida estable debe acompañarse con una disminución de la energía libre. Estos dos conceptos se relacionan con los fenómenos de nucleación y crecimiento de cristales.

La Sobresaturación σ se define como la diferencia entre la cantidad de soluto en la solución y la cantidad de soluto necesario para formar una solución saturada en las mismas condiciones. El cociente de Sobresaturación S es la relación de las dos cantidades.

$$S = C/C_{eq} \quad (1.1)$$

$$\text{ó por, } S_a = a/a_{eq} \quad (1.2)$$

$$\text{y la Sobresaturación, } \sigma = C - C_{eq} \quad (1.3)$$

$$\text{ó también } \sigma_a = a - a_{eq} \quad (1.4)$$

donde C y C_{eq} son las concentraciones molares ó solubilidades y a y a_{eq} son las actividades iónicas promedio del electrolito, en la solución sobresaturada y en una solución saturada, respectivamente.

1.3.1. Nucleación

La nucleación es el menos entendido de los varios procesos de la precipitación. Existen tres categorías principales de nucleación: homogénea primaria, heterogénea primaria y secundaria.

La nucleación homogénea ocurre en ausencia de una interfase sólida; la heterogénea ocurre en presencia de una interfase sólida formada por una semilla ajena; la secundaria ocurre en presencia de una interfase de partículas del soluto. Los mecanismos que gobiernan los varios tipos de nucleación primaria y secundaria son diferentes y dan como resultado expresiones de velocidad diferentes. La importancia relativa de cada tipo de nucleación varía con las condiciones de precipitación.

Período de inducción de la precipitación.

El período de inducción experimental de precipitación se define como el tiempo que transcurre entre la creación de la sobresaturación y el primer cambio observable de alguna propiedad del sistema precipitante; por ejemplo la aparición de cristales o de turbidez, el cambio de la conductividad de la solución, o el cambio en la composición de la solución. El período de inducción t_i se registra en pruebas de nucleación espontánea como función de la sobresaturación, a temperatura constante, para la obtención de la tensión interfacial [33].

1.3.2. Crecimiento del cristal

Después de que la nucleación toma lugar, los núcleos pequeños pueden reducir todavía más su energía libre creciendo a mayor tamaño. El crecimiento puede visualizarse como un resultado de eventos sucesivos: los iones, moléculas, o racimos se difunden hacia la superficie de la partícula que está creciendo, reaccionan en la interfase, y finalmente se incorporan en la red cristalina.

Expresiones de la velocidad de crecimiento del cristal.

No hay una forma simple o generalmente aceptada para expresar la velocidad de crecimiento de un cristal, ya que tiene una dependencia compleja de la temperatura, sobresaturación, tamaño, hábito, turbulencia, etc. Sin embargo, para condiciones cuidadosamente definidas las velocidades de crecimiento de poblaciones de cristales pueden expresarse como la densidad de velocidad de flujo R_g ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), la velocidad de crecimiento global lineal G (m s^{-1}) muy útil en el diseño de cristalizadores, o la velocidad promedio lineal \bar{v} (m s^{-1}). Las relaciones entre estas cantidades son las siguientes, de acuerdo con Mullin [17],

$$R_g = K_c \Delta C^g = K_c (C - C_{eq})^g = K_c \sigma^g = \frac{J}{A} = \frac{3\alpha}{\beta} \rho_c G = \frac{3\alpha}{\beta} \rho_c \frac{dL}{dt} = \frac{6\alpha}{\beta} \rho_c \frac{dr}{dt} = \frac{6\alpha}{\beta} \rho_c \bar{v} \quad (1.5)$$

$J = \frac{dm}{dt}$ es la velocidad de depósito del sólido, donde m y A son la masa y el área superficial de la partícula respectivamente, t es el tiempo, L es un tamaño característico del cristal, por ejemplo el tamaño de abertura de la malla ó tamiz, r es el radio correspondiente a la esfera equivalente y ρ_c es la densidad del cristal.

Los factores de forma de volumen y de superficie, α y β , respectivamente, se definen por $m = \alpha \rho_c L^3$ (es decir, $dm = 3\alpha \rho_c L^2 dL$) y $A = \beta L^2$. Entonces la densidad de velocidad de flujo R_g (en $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) se define como,

$$R_g = K_c (C - C_{eq})^g \quad (1.5)$$

R_g es la cantidad de sustancia depositada dividida por el área superficial del cristal y por la longitud del período. También la velocidad de crecimiento global lineal del cristal (en m s^{-1}) puede expresarse de acuerdo con la relación,

$$G = K_g (C - C_{eq})^g \quad (1.6)$$

La relación que existe entre K_g y K_c derivada de la expresión (3) es,

$$K_g = \frac{K_c \beta}{\rho_c 3\alpha} \quad (1.7)$$

Medición de la velocidad de crecimiento del cristal.

Se emplean diversas técnicas experimentales para la medición de la velocidad de crecimiento del cristal. Las técnicas de medición de la velocidad de crecimiento de las caras individuales se usan principalmente para estudios relacionados con mecanismos de crecimiento. Las mediciones que se hacen con poblaciones de cristales son útiles para determinar velocidades de transferencia de masa individuales (bajo condiciones controladas), y para observar el crecimiento cuando éste depende del tamaño del cristal o la dispersión de las velocidades de crecimiento. Los métodos de población proporcionan información útil para el diseño de cristalizadores. Esto puede hacerse en recipientes agitados o de lecho fluidizado.

1.3.3. Mecanismos de crecimiento del cristal

Los mecanismos de crecimiento de un cristal en una solución son complicados y no existe una teoría que tome en cuenta todos los posibles. Sin embargo se ha hecho un esfuerzo sistemático para reducir la brecha entre teoría y experimento. Los muchos mecanismos que se han propuesto pueden ser agrupados en las siguientes teorías, de acuerdo con Mullin [17].

Teorías de energía de superficie

Postulan que la forma que asume un cristal es aquella que tiene la mínima energía de superficie. No existe suficiente evidencia cuantitativa que las soporte.

Teorías de adsorción por capas

El cristal crece por un proceso discontinuo mediante la adsorción, capa por capa, de átomos o moléculas del soluto sobre la superficie del cristal. La capa adsorbida juega un rol importante en el crecimiento del cristal y en la nucleación secundaria. En 1949 Frank [34] postuló que pocos cristales crecen en la forma ideal, capa por capa, sin que alguna imperfección ocurra en el patrón. La mayoría de los cristales contienen dislocaciones los cuales causan escalones sobre las caras que actúan como núcleos promoviendo el

crecimiento. De éstas la dislocación de tornillo es considerada como la más importante. Una vez que la dislocación de tornillo se ha formado, la cara del cristal puede crecer como en una escalera en espiral. En 1951 Burton, Cabrera y Frank [35] desarrollaron una teoría cinética de crecimiento en la que la curvatura de la espiral se relaciona con el espaciamiento de las sucesivas vueltas y con el nivel de sobresaturación. La expresión Burton-Cabrera-Frank (BCF) puede ser escrita así,

$$R = A(S - 1)^2 \tanh(B/(S - 1)) \quad (1.8)$$

R es la velocidad de crecimiento de una cara del cristal ó velocidad de desplazamiento de la cara a lo largo de su normal (en unidades de longitud tiempo⁻¹), con respecto a un punto fijo en el cristal. A y B son constantes que dependen de la temperatura de manera compleja e incluyen parámetros que dependen del espaciamiento de los escalones.

Teorías cinemáticas

Consideran que son dos los procesos involucrados en el crecimiento de los cristales, la generación de escalones sobre la cara del cristal seguido del movimiento de las capas a través de la cara.

Teorías de difusión reacción

Consideran que el depósito del sólido sobre la cara de un cristal es un proceso en dos etapas, un proceso de difusión en el que las moléculas son transportadas desde el seno de la solución hasta la superficie del sólido, seguido por una “reacción” en la que las moléculas del soluto se arreglan ellas mismas en la superficie del cristal. Estas dos etapas ocurren bajo la influencia de diferentes fuerzas impulsoras de concentración y pueden ser representadas por las siguientes ecuaciones

$$\frac{dm}{dt} = k_d A(C - C_i) \quad (\text{difusión}) \quad (1.9)$$

y

$$\frac{dm}{dt} = k_r A(C_i - C_{eq})^r \quad (\text{reacción}) \quad (1.10)$$

en la que $\frac{dm}{dt}$ es la velocidad de depósito, m es la cantidad de masa en mol, k_d es un coeficiente de transferencia de masa por difusión; k_r es una constante de velocidad para el

proceso de reacción de superficie; C_i es la concentración del soluto en la interfase cristal-solución.

Las ecuaciones anteriores no son fáciles para su aplicación en la práctica debido a que incluyen concentraciones interfaciales que son difíciles de medir. Es conveniente eliminar el término C_i mediante la inclusión de una fuerza de concentración impulsora “global”; una ecuación general puede ser escrita así,

$$\frac{dm}{dt} = K_c A (C - C_{eq})^g \quad (\text{global}) \quad (1.11)$$

donde K_c es un coeficiente global de crecimiento de cristal. El exponente g es referido como el “orden” del proceso global de crecimiento del cristal. No tiene el mismo significado que el usado en cinética química. Tampoco tiene significado fundamental y no da ninguna indicación del número de especies elementales involucradas en el proceso de crecimiento. Entonces las ecuaciones de velocidad (1.9) y (1.10) pueden ser escritas así,

$$\begin{aligned} R_g &= \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = k_d A (C - C_i) \\ &= k_r (C_i - C_{eq})^r \\ &= K_c (C - C_{eq})^g \end{aligned} \quad (1.12)$$

R_g ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) es la densidad de velocidad de flujo ó cantidad de sustancia depositada dividida por el área superficial del cristal y por la longitud del período

Modelos de nacimiento y diseminación

Se han desarrollado modelos basados en la nucleación (bidimensional) de la superficie del cristal, seguida de diseminación de las monocapas [36]. En la literatura se le conoce como (B+S), (NON) y crecimiento polinuclear. El crecimiento evoluciona a partir de la nucleación de la superficie que puede ocurrir en los bordes, esquinas y en las caras del cristal. Núcleos de superficie adicionales pueden desarrollarse sobre la monocapa de núcleos mientras que ellos se dispersan a través de la cara del cristal.

El modelo da como resultado la siguiente relación,

$$R = A_1 \sigma^{5/6} \exp(A_2 / \sigma) \quad (1.13)$$

La ecuación es interesante porque describe el único modelo que permite un orden de crecimiento g mayor de 2.

De acuerdo con Nielsen y Toft [32], al discutir sobre los datos empíricos de velocidad de crecimiento desde el punto de vista de los mecanismos, antes que nada es necesario

determinar si la velocidad está controlada por el transporte o por la superficie. Si los cristales son de tamaño mayor que 5-10 μm , se puede utilizar el criterio “clásico”: si la velocidad de crecimiento depende de la intensidad de la agitación, la velocidad la controla el transporte (una combinación de convección y difusión), y si la velocidad de crecimiento no es sensitiva a la agitación, entonces la controla la superficie. Si los cristales son más pequeños que aproximadamente 5 μm (el valor depende de la diferencia de densidad entre el cristal y la solución), la velocidad de crecimiento es siempre independiente de la agitación, y entonces, el criterio clásico no puede aplicarse. La velocidad controlada por la difusión, siempre que la forma de la partícula sea constante, depende del tamaño de la partícula; lo cual no es válido para el caso de las velocidades controladas por la superficie.

Mecanismos de crecimiento elementales

Los mecanismos elementales de crecimiento pueden ser clasificados de acuerdo con la ley de velocidad que resulta cuando dichos mecanismos son completamente responsables de la velocidad de crecimiento. Si el proceso de reacción en la superficie es el responsable del crecimiento del cristal se clasifican usualmente de acuerdo con Nielsen [36] en leyes lineales, parabólicas y exponenciales, con las siguientes expresiones, respectivamente,

$$R = k_1(S - 1), \quad (1.14)$$

$$R = k_2(S - 1)^2, \quad (1.15)$$

$$R = k_e S^{7/6} (S - 1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} \exp(-K_e / (\ln S)) \quad (1.16)$$

donde k_1, k_2, k_e y K_e son constantes.

Las tres clases de cinéticas se explican por los siguientes mecanismos determinantes de la velocidad, respectivamente: (1.14) transporte o adsorción, (1.15) crecimiento de superficie en espiral (BCF), y (1.16) nucleación de superficie (polinuclear) (B+S). La ecuación (1.16) se reduce a la ecuación (22) para valores de $\sigma \ll 1$.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.2. PRECIPITACIÓN DE NaHCO_3

El NaHCO_3 es una sal relativamente soluble en agua, 10.1 g / 100 g de agua a 25 °C, con estructura cristalina monoclinica. La precipitación del NaHCO_3 se llevó a cabo en una solución acuosa que contiene las sales Na_2CO_3 , NaHCO_3 , y NaCl . La generación de la sobresaturación se llevó a cabo mediante enfriamiento lento de una salmuera sintética carbonatada, de composición semejante a la salmuera natural, con agitación y sin cristal semilla.

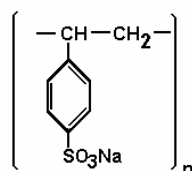
2.1.1. Materiales

Salmuera sintética

La salmuera sintética se preparó con las sales carbonato, bicarbonato y cloruro de sodio (Baker, R. A.) y agua desmineralizada; dicho sistema contiene los componentes principales de la salmuera natural.

Aditivos. Los aditivos que se probaron en la precipitación del NaHCO_3 fueron los siguientes:

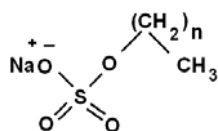
1. Dos polímeros del ácido poliestirensulfónico (sal de sodio), con peso molecular del polímero de estireno de 245 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y 38 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, referidos como PESNa-APM y PESNa-BPM respectivamente. La unidad estructural básica del polímero es,



n es alrededor de 2355 para el polímero de peso molecular alto y 365 para el polímero de peso molecular bajo.

2. Cuatro surfactantes del tipo alquil sulfato: decilsulfato de sodio (Merck), dodecilsulfato de sodio (Merck), tetradecilsulfato de sodio (Aldrich) y octadecilsulfato de sodio (Aldrich), referidos como C10SNa, C12SNa, C14SNa y C18SNa respectivamente.

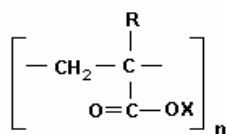
$$n = 9, 11, 13, 17$$



3. Un surfactante del tipo alquil sulfonato: dodecilsulfonato de sodio (Merck), referido como C12SONa.



4. Un polímero de ácido poliacrílico (Aldrich) con peso molecular de $10\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, referido como PAANa y un polímero de ácido polimetacrílico (Aldrich) con peso molecular de $50\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, referido como PMAANa. La unidad estructural básica es,



R puede ser H (hidrógeno) ó CH_3 y X puede ser H ó metal alcalino Na.

2.1.2. Condiciones de la precipitación de NaHCO_3

La composición de la solución (salmuera sintética) y la temperatura iniciales se seleccionaron usando los datos de equilibrio del sistema de sales $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaCl}$ en solución acuosa, a varias temperaturas [37]. Los datos a $70\text{ }^\circ\text{C}$ se muestran graficados en el diagrama de fases de Figura 2.1. Se seleccionó una composición de la solución a $70\text{ }^\circ\text{C}$, con alto grado de carbonatación para poder alcanzar una cantidad apreciable de cristales por enfriamiento. La solución al enfriarse alcanza la saturación en NaHCO_3 a la temperatura de $65\text{ }^\circ\text{C}$. La composición seleccionada se muestra en Tabla 2.1 y su punto correspondiente, punto “A”, se muestra en el diagrama triangular de la Figura 2.1. El punto “A” (con concentraciones de sales base seca) se encuentra en la zona de precipitación del NaHCO_3 y posee una cantidad de agua (450 g de H_2O / 100 g de sales totales) mayor que la correspondiente de equilibrio (420 g de H_2O / 100 g de sales totales) a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Al enfriar la solución a 25 ° y de acuerdo con el equilibrio, se obtendría una masa total precipitada de cristales m_{tot} de 4.22 g de NaHCO_3 , en 100 g de solución inicial ó también $\sigma_{tot} = 51.8\text{ g}$ de NaHCO_3 / 1000 cm^3 de agua.

Tabla 2.1. Composición inicial de la salmuera sintética.

Alcalinidad total A. T. (como g Na_2CO_3 /100g de solución)	6.35 %p
Grado de carbonatación G. C. (g NaHCO_3 como Na_2CO_3 /100 g de AT)	83.5 %
NaCl (g/100g de solución)	8.76 %p
r = Relación en peso $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3$	8.36
NaHCO_3 (g/100g de solución)	8.40 %p
g H_2O / 100 g de sales totales	450
g H_2O / 100 g de NaCl	930

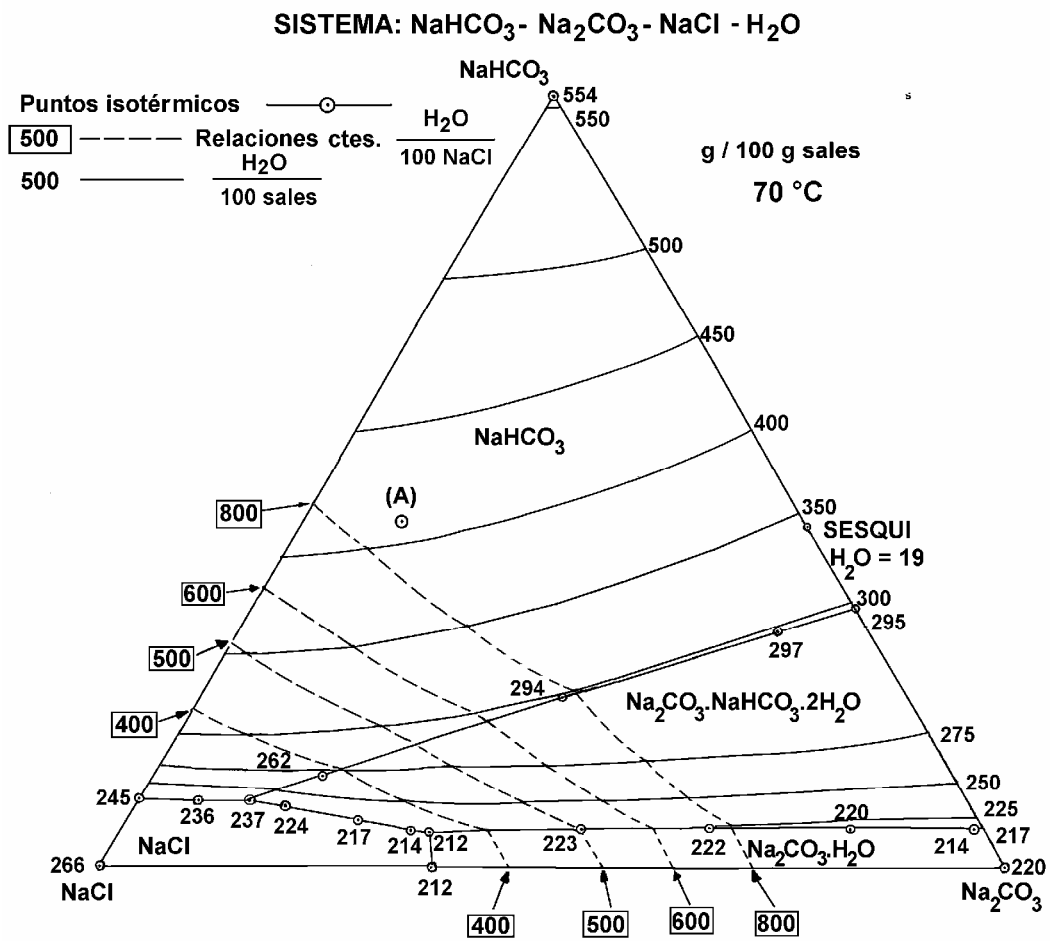


Figura 2.1. Diagrama de fases del sistema Na_2CO_3 - NaHCO_3 - NaCl - H_2O a 70 °C. Fuente: Linke [37].

2.1.3. Experimentos de precipitación de NaHCO_3

Cada experimento consistió de varios cristalizadores (lotes) en los que se llevó a cabo la precipitación, con la misma solución inicial, bajo condiciones similares de enfriamiento. El esquema del equipo se muestra en la Figura 2.2 y consta de un agitador múltiple Phipps & Bird, con 6 cristalizadores de 1000 cm^3 de capacidad y baño de agua de enfriamiento por recirculación. La salmuera sintética se preparó disolviendo las sales en agua desmineralizada, a una temperatura 5 - 10 grados mayor que la de saturación. Los aditivos se agregaron en cada uno de los vasos y una vez vertida la solución, el enfriamiento se llevó a cabo con agitación de 150 rpm, hasta alcanzar la temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

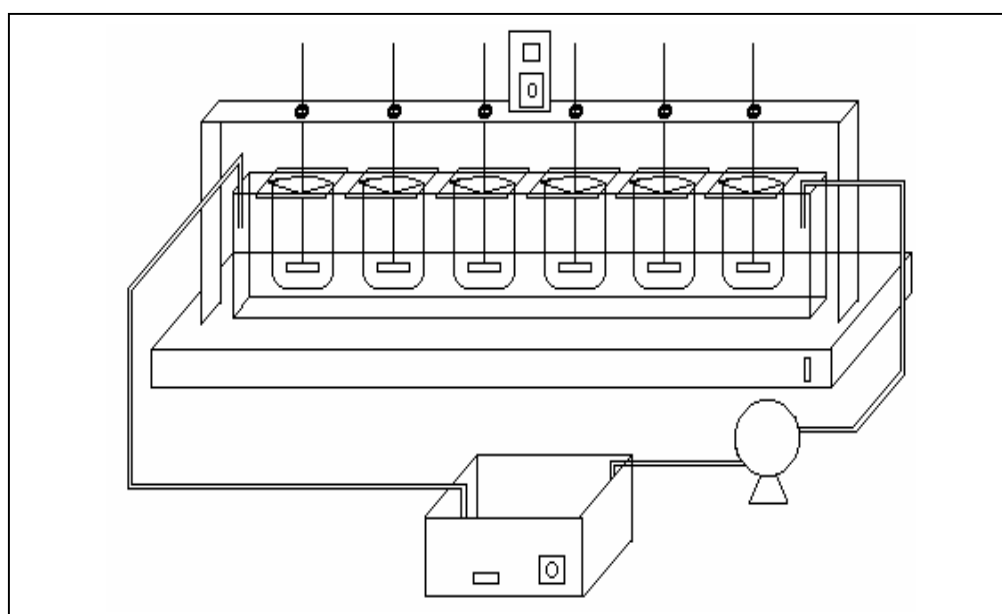


Figura 2.2. Esquema del aparato de precipitación de bicarbonato de sodio por enfriamiento.

La precipitación de NaHCO_3 se siguió mediante análisis químicos volumétricos: la alcalinidad total con solución de ácido sulfúrico (0.1 N) y anaranjado de metilo como indicador; los iones carbonato y bicarbonato mediante la adición de hidróxido de sodio (0.1 N) en exceso, para la conversión de NaHCO_3 a Na_2CO_3 , seguida de la precipitación de los carbonatos con solución de cloruro de bario y titulación por retroceso con solución de ácido clorhídrico (0.1 N), usando fenolftaleína como indicador; el ión cloruro con solución de nitrato de plata (0.1 N) y cromato de potasio como indicador.

Los experimentos de precipitación se dividieron en tres grupos dependiendo de sus objetivos, los cuales se detallan a continuación.

Mediante una investigación sistemática en el laboratorio se identificaron las sustancias y sus concentraciones que modifican el hábito cristalino del bicarbonato de sodio. Los experimentos se describen en la Tabla 2.2. La concentración c de los polielectrolitos se expresa en mg de la unidad básica por kg de solución.

Tabla 2.2. Experimentos de precipitación de NaHCO_3 . Búsqueda de las sustancias modificadoras del hábito cristalino del NaHCO_3 .

Experimento No	Tipo de aditivo	Concentración c del aditivo (mg.kg^{-1})
1, 2	PAANa, PMAANa	0 - 20
3, 4	C10SNa	0 - 180
5, 6	C12SNa	0 - 100
7	C10SNa, C12SNa	0 - 80, 0 - 60
8	C14SNa	0 - 10
9	C18SNa	0 - 10
10	C12SONa	0 - 10

En los experimentos 12, 13 y 14, Tabla 2.3, se estudió el efecto del peso molecular y la concentración de los polielectrolitos en la forma, en el tamaño y en la cinética de precipitación del cristal de NaHCO_3 .

Tabla 2.3. Experimentos de Precipitación de NaHCO_3 . Efecto del peso molecular del polielectrolito.

Experimento No.	Tipo de aditivo	Concentración c del polielectrolito (mg.kg^{-1})	Variables
11	PESNa-APM	10	Reproducibilidad del experimento
12	PESNa-APM	0, 4, 8, 12, 16, 20	Concentración
13	PESNa-APM	0, 5, 10, 15, 20	Concentración
14	PESNa-APM, PESNa-BPM	10, 15, 20 10, 15, 20	Concentración, peso molecular.

En los siguientes experimentos se probaron los aditivos mezclados, el polielectrolito de mayor actividad modificadora PESNa-APM con cualquiera de los surfactantes decilsulfato de sodio C10SNa y dodecilsulfato de sodio C12SNa, Tabla 2.4. En los experimentos preliminares 16 y 18 se usaron combinaciones de concentración límite. La selección de las mismas se basó en los resultados obtenidos en los anteriores experimentos. Posteriormente, en los experimentos 17 y 19 se buscó la optimización de las combinaciones para alcanzar el

control de la forma y el tamaño de los cristales precipitados. Los resultados obtenidos se comparan con los de los resultados obtenidos con los aditivos solos de los experimentos 13 y 15.

Tabla 2.4. Experimentos de Precipitación de NaHCO_3 . Efecto de los aditivos solos y mezclados.

Expto No.	Tipo de aditivo	Concentración c de los aditivos ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Variables
13	PESNa-APM	0, 10, 15, 20	Concentración
15	C10SNa, C12SNa	10, 40 10, 20	Concentración
16	PESNa-APM + C10SNa	8 + 10, 12 + 10, 8 + 40, 12 + 40	Surfactante constante y polielectrolito variable, polielectrolito constante y surfactante variable.
17	PESNa-APM + C10SNa	10 + 0, 10 + 10, 10 + 15, 10 + 20	Optimización, con polielectrolito constante y surfactante variable.
18	PESNa-APM + C12SNa	8 + 10, 12 + 10 8 + 20, 12 + 20	Surfactante constante y polielectrolito variable, polielectrolito constante y surfactante variable.
19	PESNa-APM + C12SNa	10 + 0, 10 + 2, 10 + 4, 10 + 6	Optimización, con polielectrolito constante y surfactante variable.
20	PESNa-APM, C10SNa, C12SNa PESNa-APM + C10SNa, PESNa-APM + C12SNa	0, 15, 40, 20, 15 + 40, 15 + 20	Sin aditivo, aditivos solos y mezclados

2.1.4. Técnicas de caracterización

Tamaño de los cristales de NaHCO_3 .

Los cristales de NaHCO_3 precipitados se separaron por filtración al vacío, se lavaron con acetona y se secaron a temperatura ambiente. Se tomó una muestra representativa de los mismos para someterla a calcinación a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 minutos, convirtiéndose totalmente a Na_2CO_3 . Se tomaron muestras tanto del producto sin calcinar como del producto final calcinado para separar los tamaños por tamizado. Los tamices empleados correspondieron a la serie Tyler con mallas 20, 30, 35, 40, 50, 60, 80, 100 y 200. El tamaño promedio (en peso) de los cristales \bar{L} de NaHCO_3 o de Na_2CO_3 y el coeficiente de variación de la distribución de tamaño (en peso) CV se calcularon mediante las siguientes expresiones [38]:

$$\bar{L} = \frac{1}{100} \sum_j w_j \bar{L}_j \quad (2.1)$$

$$CV = \frac{10}{\bar{L}} \left[\sum_j w_j \left(\bar{L}_j - \bar{L} \right)^2 \right]^{0.5} \quad (2.2)$$

Donde, \bar{L}_j es el tamaño promedio de dos mallas sucesivas (en mm), CV es el parámetro que indica la dispersión de los tamaños con respecto a el valor promedio, en % en peso y w_j es el % en peso de los cristales retenidos en la malla.

Densidad aparente de los cristales de NaHCO₃ y Na₂CO₃.

Para determinar la densidad aparente ρ_{ap} de los cristales de NaHCO₃ y de Na₂CO₃ se midió el volumen que ocupa una masa conocida.

Factores de forma de los cristales de NaHCO₃.

Para determinar el factor de volumen α de los cristales, se pesó una muestra representativa de los cristales (sin tamizar) y se contó el número de cristales en un microscopio óptico. Con la densidad ρ_c del cristal y el tamaño promedio se determinó el volumen del cristal.

$$\alpha = \frac{\text{masa (g)} / \# \text{ de cristales}}{\rho_c [(\text{gr}) / (\text{mm})^3]} \cdot \frac{1}{[\bar{L}(\text{mm})]^3} \quad (2.3)$$

Para determinar el factor de superficie β de la ecuación (13), se consideró que los cristales podían ser representados por un cuerpo cuya forma está de acuerdo con Figura 2.3, de dimensiones ancho l_2 y alto l_1 . Si se fija que $a = \frac{L}{l_1}$ y $b = \frac{L}{l_2}$ entonces,

$$\beta = 2 \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{ab} \right) \quad (2.4)$$

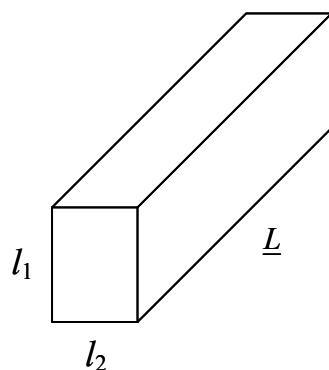


Figura 2.3 Paralelepípedo equivalente de la forma de un cristal de bicarbonato de sodio.

La morfología de los cristales se observó en un microscopio óptico Olympus y en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM – 6300. La inhibición de los planos del cristal se realizó mediante los difractogramas de muestras de cristales, obtenidos en un difractor de Rayos X SIEMENS D – 5000.

Análisis del polielectrolito adsorbido en los cristales de NaHCO_3 .

Para determinar la concentración del polielectrolito (sal de sodio del ácido poliestirensulfónico) adsorbido en los cristales de NaHCO_3 , se hicieron análisis del grupo sulfónico HSO_3 por espectrofotometría ultravioleta a 223 μm , usando como estándar ácido poliestirensulfónico (sal de sodio) comercial (Aldrich), en un equipo Shimadzu Modelo UV-1601. Para el cálculo de la concentración se asumió que los dos polímeros se encuentran sulfonados en una relación de un mol de HSO_3 por cada mol de estireno (monosulfonación).

Análisis del aditivo PESNa.

El peso molecular promedio de los polímeros de estireno (antes de la sulfonación) se determinó mediante el número de viscosidad límite, usando el método estándar ASTM D445-88 [39]. El análisis de los polielectrolitos sintetizados en el laboratorio se llevó a cabo por espectrometría FTIR por comparación con el de la sal de sodio del ácido poliestireno sulfónico estándar (Aldrich). Para mayor información ver Apéndice A.

2.3. PRECIPITACIÓN DE SrCO₃

El carbonato de estroncio es un polvo blanco, aglomerado; posee alta gravedad específica, de 3.7, y muy baja solubilidad en agua, 17.5 mg l⁻¹ a 20°C.

Para la precipitación del SrCO₃, la generación de la sobresaturación se llevó a cabo mediante la reacción de la sal soluble del metal (SrCl₂) y un agente carbonatante (Na₂CO₃ y NaHCO₃), con agitación y sin semilla de crecimiento.

Desde hace algunos años se ha dado importancia al estudio cinético de reacciones de precipitación muy rápida, que alcanzan el equilibrio en intervalos de pocos segundos o algunos minutos. Muy especialmente se ha estudiado la precipitación del carbonato de calcio para distintos fines [33, 40, 41, 42, 43]; dichos estudios se aplicaron al caso de la precipitación del SrCO₃.

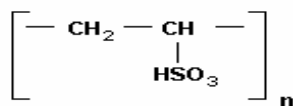
2.2.1. Materiales

Las soluciones para la precipitación del carbonato de estroncio se prepararon con agua desmineralizada y sales grado R. A. (Baker Analyzed), SrCl₂, NaHCO₃ y Na₂CO₃. El agua y las soluciones se filtraron en membranas Millipore de 0.45 μm.

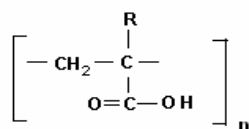
Aditivos.

Los aditivos que se probaron en la precipitación del carbonato de estroncio son los siguientes:

1. Polielectrolito ácido polivinilsulfónico (sal de sodio) (Aldrich), denominado PVSA. Sarig y Kahana [11] han reportado que el compuesto es muy buen retardador de la precipitación del SrCO₃. Se atribuye dicho comportamiento al apareamiento de las distancias intercatiónicas del cristal y las distancias interaniónicas del ácido.



2. Polielectrolito ácido polimetacrílico (Aldrich) con peso molecular de 10 000 g.mol⁻¹, referido como PAA y dos polímeros de ácido polimetacrílico (Aldrich) con peso molecular de 10 000 y 50 000 g.mol⁻¹, referidos como PMAA-BPM y PMAA-APM respectivamente, con la siguiente unidad estructural básica del polímero,



R puede ser H (hidrógeno) ó CH₃. El compuesto presenta una estructura libremente rotante y flexionante, que puede permitir el ajuste de la distancia entre sus aniones negativamente cargados y las distancias intercatiónicas del cristal de SrCO₃.

2.2.2. Prueba de precipitación de SrCO₃

Para la selección de la concentración mínima lábil se usaron los datos reportados de la precipitación de SrCO₃ de Sarig y Kahana [11] para mediciones de períodos de inducción de alrededor de un minuto. En Tabla 2.5 se presentan los datos y su correspondiente cociente de sobresaturación S , el cual se define como el cociente de la cantidad de soluto en la solución y la cantidad de soluto necesario para formar una solución saturada en las mismas condiciones. En Tabla 2.6 se presentan los intervalos seleccionados de las condiciones de los experimentos. La concentración c de los aditivos en este caso se expresa en ppm (mg / l de solución)

Tabla 2.5. Concentración mínima lábil de precipitación de SrCO₃.

Substancia	Constante de producto de solubilidad K_{ps}	Concentración de equilibrio C_{eq} mol l ⁻¹	Concentración mín. lábil C mol l ⁻¹	Cociente de sobresaturación mín. lábil $S = C / C_{eq}$
$SrCO_3$	$7 * 10^{-10}$	$2.64 * 10^{-5}$	$1.4 * 10^{-3}$	53

Tabla 2.6. Intervalo de condiciones de los experimentos de precipitación espontánea de SrCO₃.

C $SrCl_2$ (M)	Rel. molar de reactantes $Na_2CO_3 / Sr^{=}$ R_1	Rel. molar agente carbonatante. HCO_3^- / CO_3^{2-} R_2	c aditivo (ppm)	Temperatura (°C)	Velocidad de agitación (rpm)
0.0016 – 0.0063	0.75, 1.90	0, 2	0 – 30	25 ± 2	180 – 200

La técnica de precipitación consistió en llevar a cabo la reacción de formación del carbonato de estroncio mediante la adición de la solución de carbonato y bicarbonato de sodio a la solución de la sal soluble del catión, cloruro de estroncio. Una vez hecho el mezclado, se inició el registro del intervalo de aparición de la primera fase sólida formada mediante el cambio de la conductividad o del pH. Los aditivos se agregaron a la solución del catión. El

esquema del experimento se muestra en Figura 2.4. El equipo consiste de una celda de vidrio de doble pared, un medidor de pH, un medidor de la conductividad y un registrador.

Las partículas precipitadas se separaron por filtración al vacío usando membranas Millipore de $0.45 \mu\text{m}$. El precipitado se lavó con agua y una vez seco, se tomó muestra para ser observada en el Microscopio Electrónico de Barrido.

Las concentraciones para la calibración del metal Sr se determinaron por titulación volumétrica con la sal de sodio del ácido etilen diamino tetraacético EDTA. Las concentraciones de los iones carbonato, bicarbonato y cloruro se determinaron por titulación volumétrica.

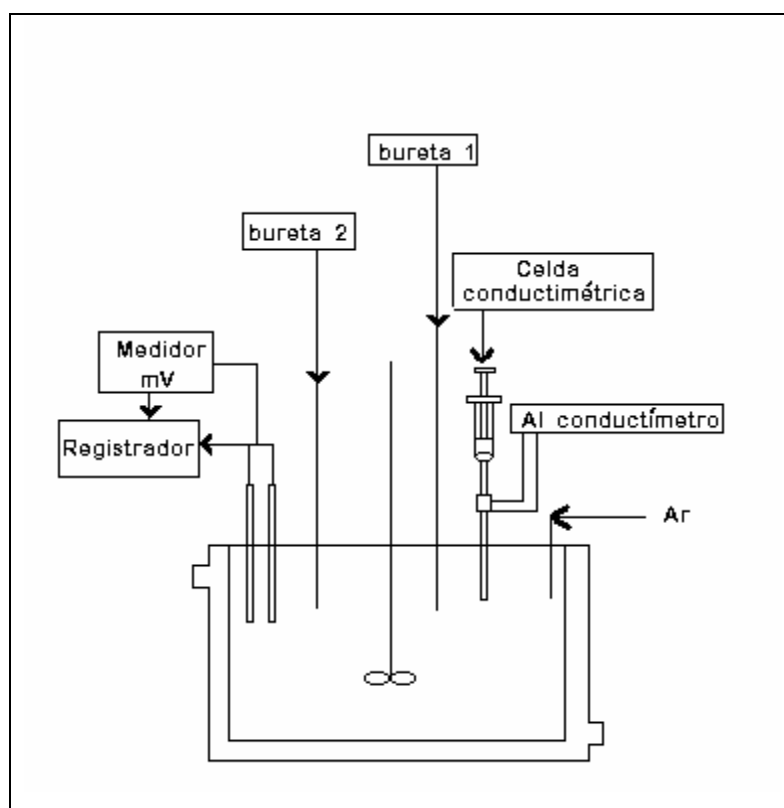


Figura 2.4. Esquema del aparato de precipitación de carbonato de estroncio.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.2. FORMA DE LOS CRISTALES DE NaHCO_3 CON ADITIVOS

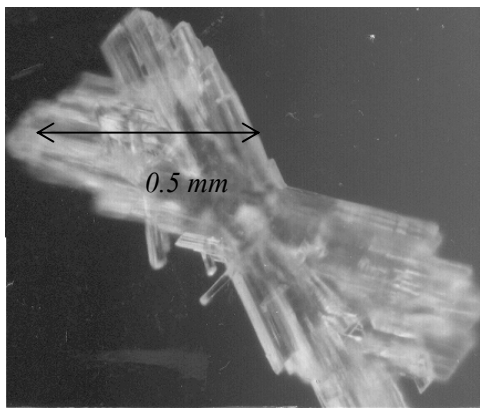
De todas las sustancias probadas, las únicas que promovieron la modificación de la forma y el tamaño de los cristales de NaHCO_3 fueron el ácido poliestirensulfónico (PESNa) y dos surfactantes del tipo alquilsulfato de carácter aniónico, decilsulfato de sodio (C10SNa) y dodecilsulfato de sodio (C12SNa). Los ácidos poliacrílico y polimetacrílico, los alquilsulfatos de más de 12 grupos CH_2 (tetradecilsulfato y octadecilsulfato de sodio) y el dodecilsulfonato de sodio, no presentaron actividad en la modificación del hábito cristalino. La no actividad de los dos últimos alquilsulfatos y del alquilsulfonato puede atribuirse a que poseen escasa solubilidad en agua.

Para el análisis de la influencia de los aditivos en la forma de los cristales, se muestran las fotografías obtenidas en el microscopio óptico Olympus y las micrografías del microscopio electrónico de barrido JEOL JSM – 6300, correspondientes a los siguientes experimentos: experimento 7, con diferentes concentraciones de los surfactantes C10SNa y C12SNa; experimento 12, con diferentes concentraciones del polielectrolito de alto peso molecular PESNa-APM; experimento 14, con diferentes concentraciones del polielectrolito de alto peso molecular PESNa-APM y de bajo peso molecular PESNa-BPM.

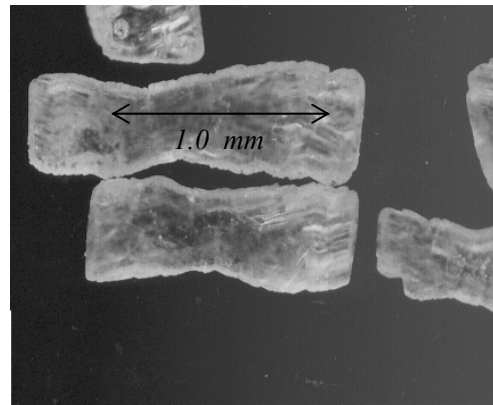
3.9.1. Efecto de la concentración y del tamaño del grupo alquilo de los surfactantes

Los surfactantes alquilsulfatos de 10 y 12 carbonos modifican el hábito cristalino del bicarbonato de sodio de manera similar formando cristales de gran tamaño, como se muestra en Figura 3.1. Los cristales sin aditivo son agregados delgados y planos, Figura 3.1 (f); con 60 mg.kg^{-1} de decilsulfato los cristales presentan forma de X, Figura 3.1 (a); con 80 mg.kg^{-1} los extremos se han rellenado y el tamaño se ha alargado, con l de 1.0 -1.5 mm y relación de aspecto l/a de 3 a 3.5 aproximadamente, Figura 3.1 (b); con 10 mg.kg^{-1} de dodecilsulfato la forma de los cristales es de X, Figura 3.1 (c), y no cambia con el aumento de la concentración aún hasta 100 mg.kg^{-1} , Figuras 3.1 (d) y (e).

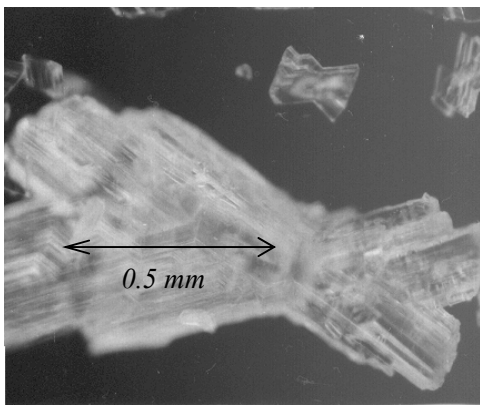
Al comparar el efecto de los dos surfactantes en la forma de los cristales de NaHCO_3 , Figuras 3.1 (a) y 3.1 (c), el C12SNa es aproximadamente 6 veces más efectivo en la modificación que el C10SNa.



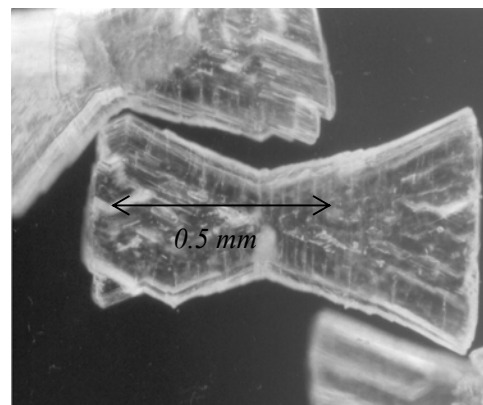
(a).



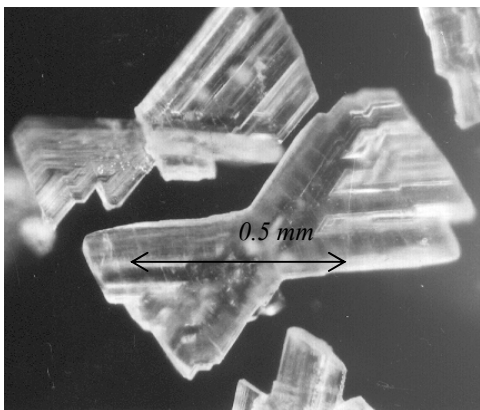
(b)



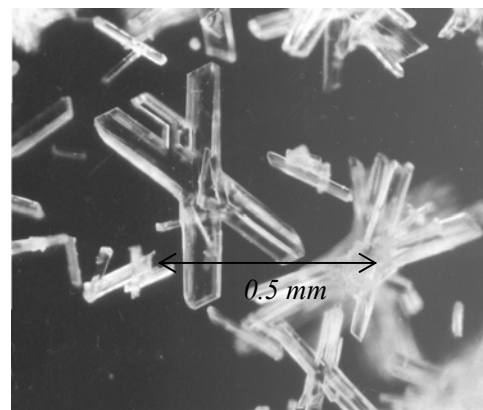
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.1. Morfología de los cristales de NaHCO_3 , obtenidos con diferentes concentraciones de surfactantes, experimento 7; (a) y (b) 60 y 80 mg kg^{-1} de decilsulfato de sodio C_{10}SNa respectivamente, (c), (d) y (f) 10, 20 y 100 mg kg^{-1} de dodecilsulfato de sodio C_{12}SNa respectivamente, (f) sin aditivo.

3.1.2. Efecto de la concentración del polielectrolito

La Figura 3.2 muestra la morfología de los cristales de NaHCO_3 del experimento 12, desarrollada sin aditivo y con diferentes concentraciones del polielectrolito PESNa-APM. Los cristales son de menor tamaño que los obtenidos con los surfactantes. Sin aditivo los cristales son agregados delgados y con forma de agujas, Figura 3.2 (a). Con aditivo los cristales cambian para ser individuales y gruesos. A baja concentración de aditivo (8 mg.kg^{-1}) poseen una relación de aspecto en la que el largo l es aproximadamente 3 veces el ancho a del cristal. La parte media de estos cristales es más angosta y sus extremos no han terminado de definirse teniendo forma de X, Figura 3.2 (b).

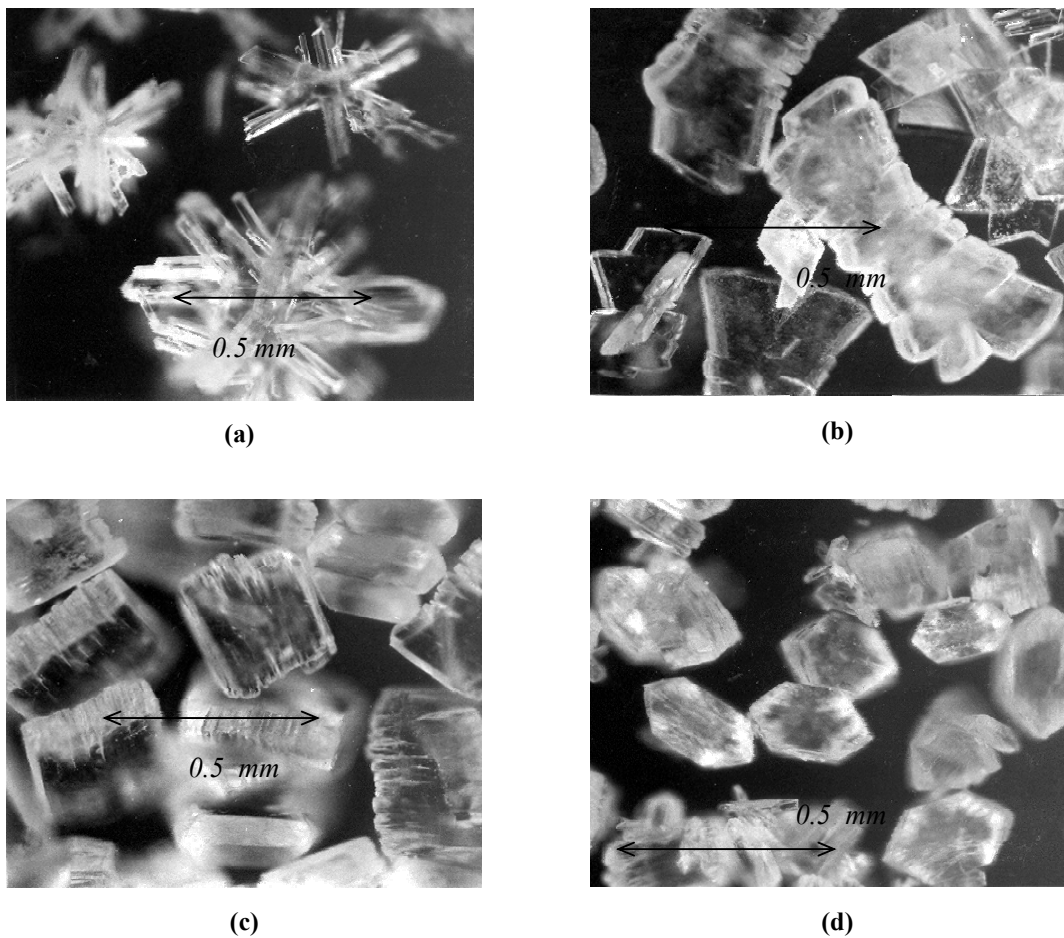


Figura 3.2. Morfología de los cristales de NaHCO_3 , obtenidos sin aditivo y con diferentes concentraciones de la sal de sodio del ácido poliestirensulfónico PESNa-APM, experimento 12. Concentración del aditivo: (a) 0 mg kg^{-1} , (b) 8 mg kg^{-1} , (c) 16 mg kg^{-1} , (d) 20 mg.kg^{-1} .

Con 16 mg.kg^{-1} los cristales son más gruesos y han desarrollado forma de prisma, con una relación l/a de 1- 1.2 y 0.3 - 0.8 mm de largo aproximadamente, Figura 3.2 (c). Con 20 mg.kg^{-1} los cristales son todavía de menor tamaño, de forma hexagonal con la parte media todavía más ancha, presentando una relación $l/a \approx 0.5$ aproximadamente, su forma se ha aplanado al frenarse su crecimiento en la dirección vertical, Figura 3.2 (d).

En Figura 3.3 se muestran las micrografías obtenidas en el MEB de los cristales sin aditivo y con 16 mg kg^{-1} de la sal de sodio del ácido poliestirensulfónico PESNa-APM del experimento 12. El cristal sin aditivo tiene un patrón de crecimiento en forma de X, con crecimiento elongado en la dirección vertical, (a), mientras que el cristal con aditivo presenta un hábito de crecimiento prismático tabular, frenado en la dirección vertical.

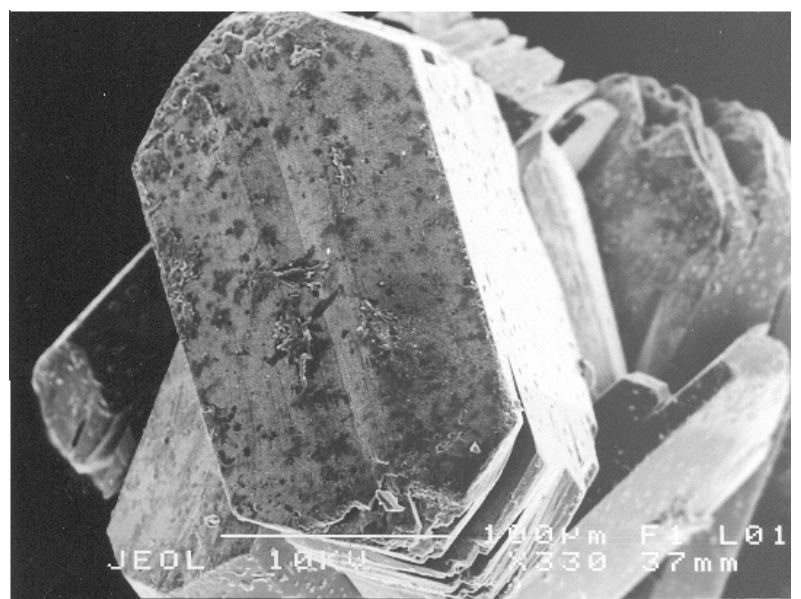
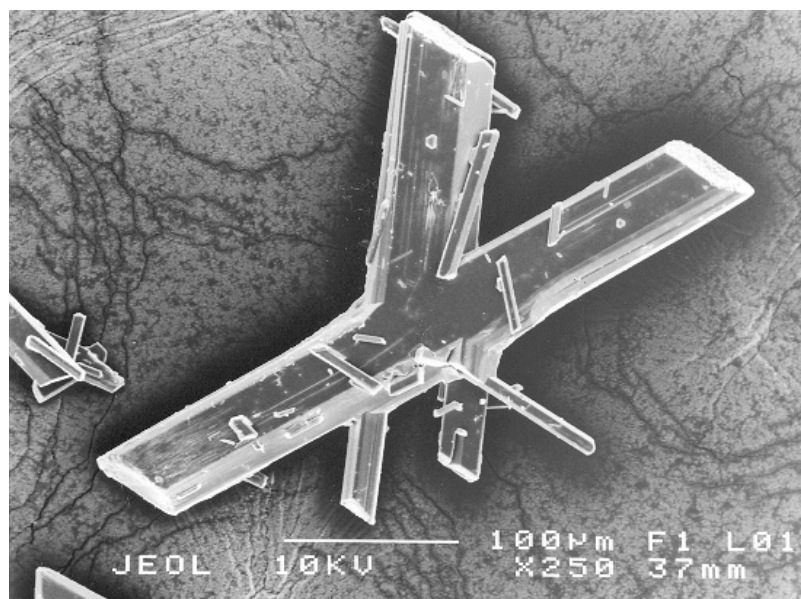


Figura 3.3. Micrografías de los cristales de NaHCO_3 , obtenidos con y sin aditivo. (a) Sin aditivo; (b) con 16 mg kg^{-1} de la sal de sodio del ácido poliestirensulfónico PESNa-APM, experimento 12.

3.1.3. Efecto del peso molecular del polielectrolito

En Figura 3.4 se muestra la forma de los cristales obtenidos con los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular del experimento 14. Los cristales siguieron el mismo patrón de crecimiento que los del experimento 12; con 10 mg.kg^{-1} de PESNa-BPM los cristales presentan forma de X, Figura 3.4 (a) y con la misma concentración del aditivo PESNa-APM son más grandes y gruesos y han alcanzado ya la forma de un prisma, Figura 3.4 (b). La forma de los cristales con 10 mg.kg^{-1} de PESNa-APM es aproximadamente parecida a la obtenida con 15 mg.kg^{-1} de PESNa-BPM, Figura 3.4 (b) y (c) respectivamente, como si el efecto del polímero de alto peso molecular fuera que se encuentra en una más alta concentración.

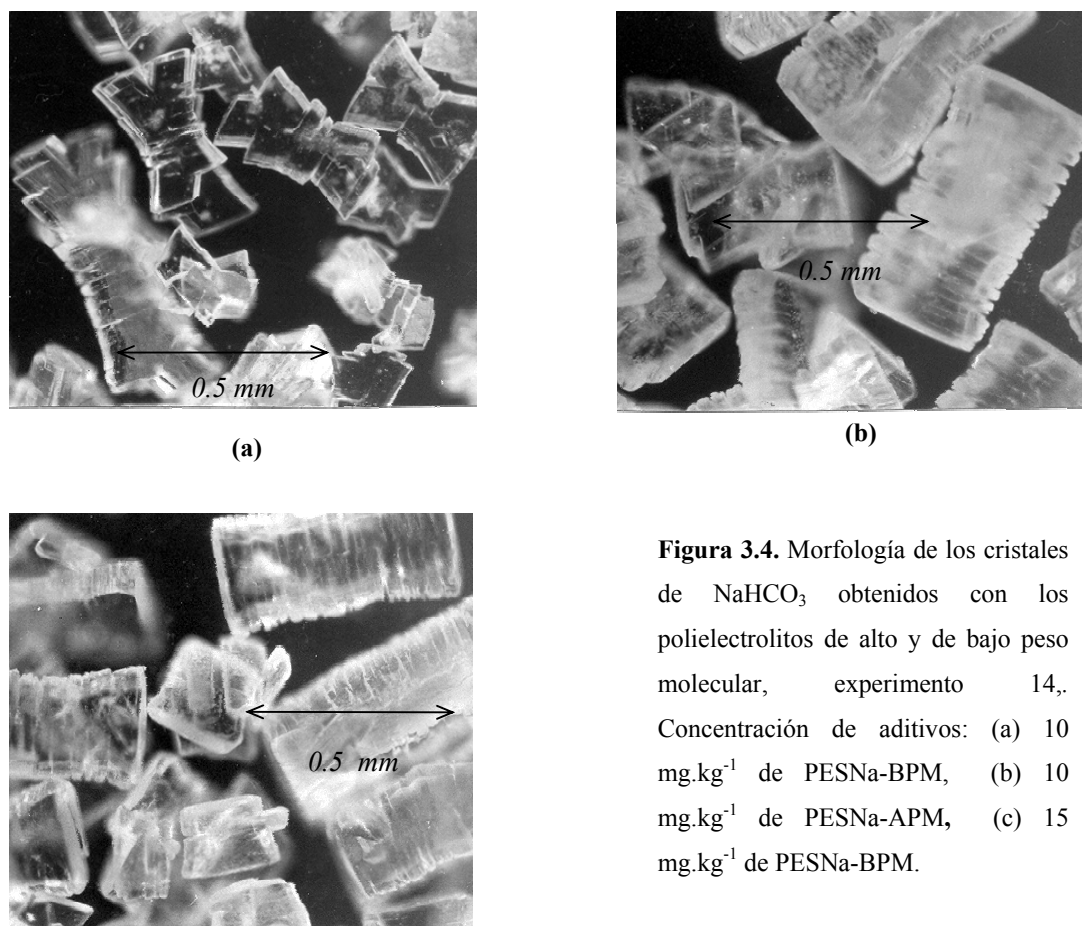


Figura 3.4. Morfología de los cristales de NaHCO_3 obtenidos con los polielectrolitos de alto y de bajo peso molecular, experimento 14,. Concentración de aditivos: (a) 10 mg.kg^{-1} de PESNa-BPM, (b) 10 mg.kg^{-1} de PESNa-APM, (c) 15 mg.kg^{-1} de PESNa-BPM.

3.1.4. Efecto de la mezcla de aditivos

Los anteriores experimentos mostraron que el aditivo con mayor actividad modificadora del hábito cristalino es el polielectrolito de alto peso molecular. Como resultado de su efectividad los cristales poseen mejor forma y tamaño más pequeño (Figura 3.2). Considerando que los resultados obtenidos con decilsulfato de sodio y dodecilsulfato de sodio señalan que también modifican la forma y aumentan el tamaño del cristal de NaHCO_3 (Figura 3.1), se pensó en probar el efecto combinado del polielectrolito de alto peso molecular con cada uno de los dos surfactantes. En el experimento 20 se agregaron cantidades altas de los tres aditivos para poder identificar su efecto y los resultados se muestran en las fotografías de la Figura 3.5.

Sin aditivo los cristales son aglomerados y delgados, Figura 3.5 (a); con 80 mg.kg^{-1} de C10SNa se obtienen cristales muy grandes y alargados, (b), con 40 mg.kg^{-1} de C12SNa también son grandes y presentan la forma de X, (c), con 20 mg.kg^{-1} de PESNa-APM los cristales son de menor tamaño y su forma prismática comienza a aplanarse, (d). Al mezclar el polielectrolito con 20 mg.kg^{-1} del surfactante C12SNa los cristales cambiaron de forma, se alargaron y crecieron demasiado, Figura 3.5 (e). Al mezclar el polielectrolito con 40 mg.kg^{-1} del surfactante C10SNa los cristales engrosaron y regresaron a su forma prismática, Figura 3.5 (f). Los resultados anteriores mostraron que la adición de los surfactantes al polielectrolito posibilita la obtención de cristales individuales, gruesos y de mayor tamaño.

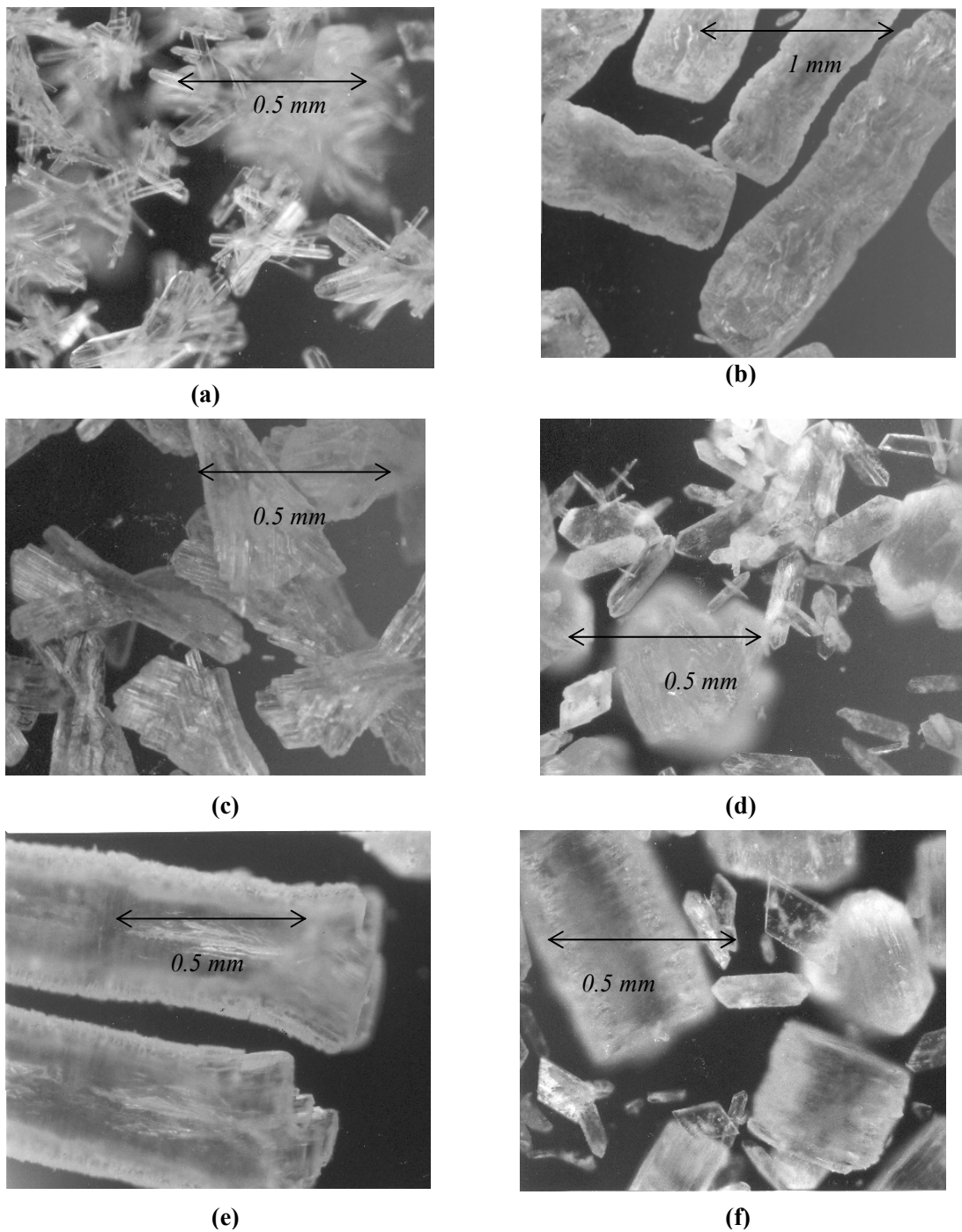


Figura 3.5. Morfología de los cristales de NaHCO_3 obtenidos con mezcla de aditivos, experimento 20. Concentración de aditivos: (a) sin aditivo, (b) 80 mg.kg^{-1} de C10SNa , (c) 40 mg.kg^{-1} de C12SNa (d) 20 mg.kg^{-1} de PESNa-APM , (e) 20 mg.kg^{-1} de PESNa-APM + 40 mg.kg^{-1} de C10SNa , (f) 20 mg.kg^{-1} de PESNa-APM + 20 mg.kg^{-1} de C12SNa .

3.2. CINÉTICA DE PRECIPITACIÓN DE NaHCO_3 CON ADITIVOS

Una vez conocida la influencia de los aditivos en la forma del cristal de NaHCO_3 , se determinó su efecto en la nucleación y en las cinéticas de crecimiento del cristal. En el experimento 11 se observó la reproducibilidad del experimento. La influencia de los polielectrolitos en la velocidad de precipitación se determinó en los experimentos 12, 13 y 14 y la influencia de las mezclas de aditivos en los experimentos 16, 17, 18 y 19. Los resultados se comparan con los obtenidos con los aditivos solos, experimentos 13 y 15. Finalmente la influencia del polielectrolito solo y mezclado en la velocidad de crecimiento lineal del cristal se determinó en los experimentos 13, 17 y 19.

3.2.1. Reproducibilidad del experimento

En el experimento 11 se probó la reproducibilidad de la precipitación a través de su curva de insaturación y de la granulometría del producto obtenido. Los resultados se muestran en las gráficas (1) y (2) de la Figura 3.6. El experimento se llevó a cabo con dos cristalizadores bajo las mismas condiciones de enfriamiento, igual concentración de aditivo de 10 mg.kg^{-1} de PESNa-APM y misma solución inicial. Se observa coincidencia de la curva de insaturación y también de la de distribución de los tamaños de los cristales obtenidos, lo que significa que los resultados presentaron buena reproducibilidad.

3.2.2. Construcción de las curvas de precipitación de NaHCO_3

Curva de precipitación de NaHCO_3 experimental.

Para ilustrar la obtención de la curva de precipitación de NaHCO_3 , se detalla la precipitación de un cristizador del experimento 13, obtenida con 15 mg.kg^{-1} de PESNa-APM. En las gráficas de la Figura 3.7 se muestra el cambio de las concentraciones de la alcalinidad total (curva de instauración) y el NaCl de la solución, debido a la precipitación del NaHCO_3 , (1) y (2) respectivamente. Los resultados anteriores se transformaron en cantidad de masa precipitada de cristales de NaHCO_3 , en 100 g de salmuera inicial, mediante balances de materia, obteniéndose con ello la curva de precipitación experimental, Figura 3.10.

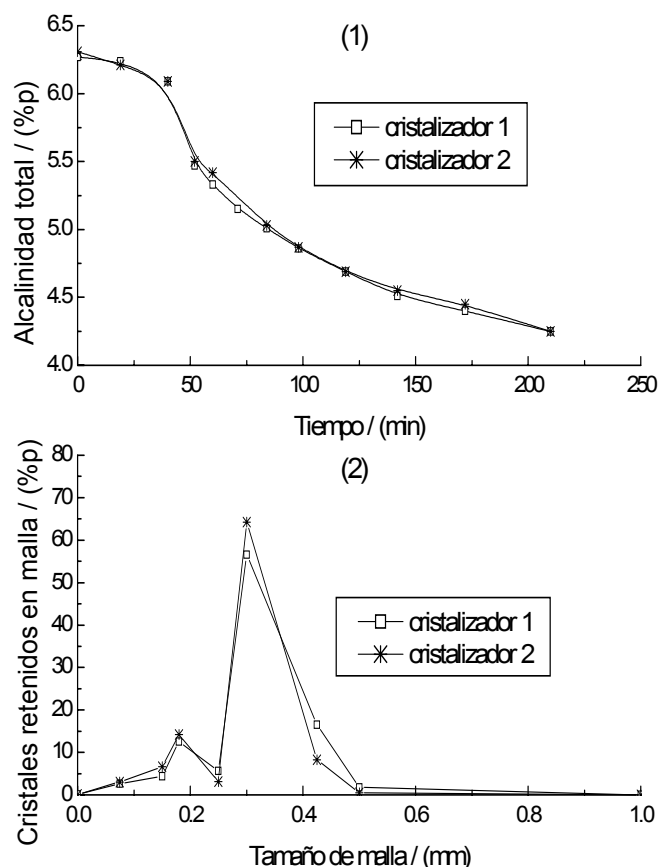


Figura 3.6. Reproducibilidad del experimento; (1) disminución de la alcalinidad total, (2) distribución de los tamaños de los cristales de NaHCO_3 , obtenidos en dos cristalizadores del experimento 11, con 10 mg.kg^{-1} de PESNa-APM.

Curva de precipitación de NaHCO_3 de equilibrio.

Para la obtención de la curva de precipitación de equilibrio del sistema $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$, Figura 3.8, se usaron los datos reportados en la referencia [37], a 25, 35 y 50 °C. Conociendo la composición inicial de la solución del experimento 13, se determinó en los diagramas de fases la concentración de NaHCO_3 de equilibrio; los puntos deben conservar constante la relación “r” ($\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{CO}_3$) de 8.36. Mediante cálculos de balance de materia la curva de la gráfica (a) se transformó en cantidad de materia precipitada de NaHCO_3 a dichas temperaturas, dando lugar a la curva de la gráfica (2), Figura 3.8. La ecuación con el mejor ajuste es un polinomio de segundo orden.

Finalmente con el perfil de temperaturas del experimento, Figura 3.9, la cantidad precipitada de cristales en equilibrio en función de la temperatura se transformó en función del tiempo. La curva de equilibrio obtenida se presenta con la curva experimental, Figura 3.10.

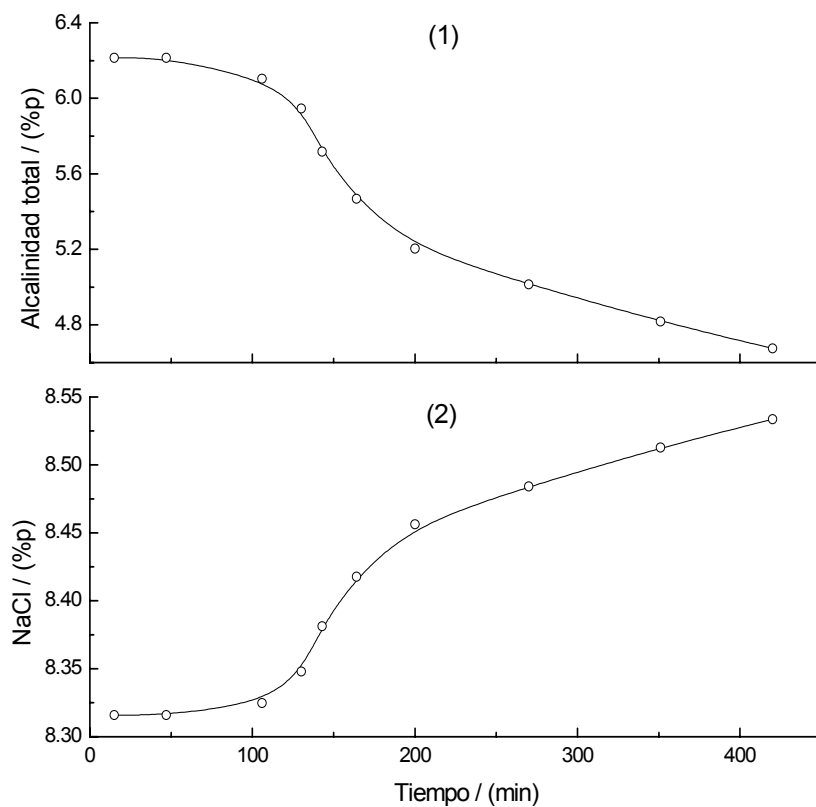


Figura 3.7. Cambio de las concentraciones de la solución por concepto de la precipitación del NaHCO_3 , correspondientes a un cristalizador del experimento 13, con 15 mg.kg^{-1} de PESNa-APM, **(1)** Disminución de la alcalinidad total (curva de insaturación); **(2)** Aumento de la concentración de NaCl.

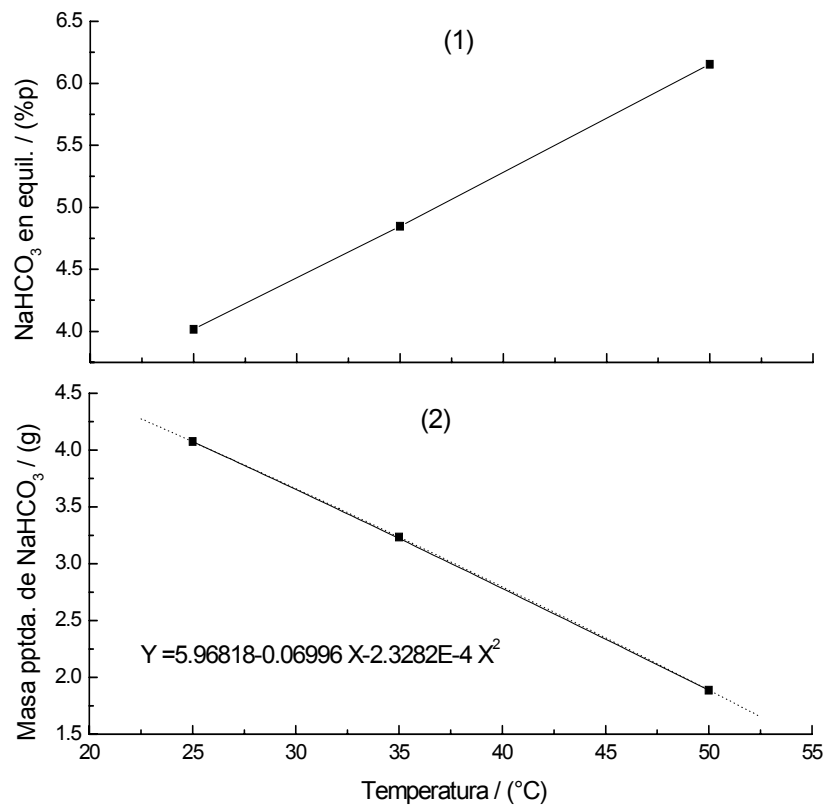


Figura 3.8. Precipitación de equilibrio en función de la temperatura, experimento 13. **(1)** Concentración de NaHCO₃ en equilibrio y **(2)** cantidad precipitada de NaHCO₃ en 100 g de solución inicial, con ajuste de ecuación. Composición inicial: alcalinidad total = 6.21 %p, grado de carbonatación = 79.9 %, NaHCO₃ = 7.86 %p.

3.2.3. Obtención de los parámetros cinéticos de la precipitación de NaHCO₃

Parámetros de la cinética global de la primera parte de la precipitación de NaHCO₃.

La velocidad de precipitación $J = \frac{dm}{dt}$ (en g de NaHCO₃ precipitado .min⁻¹. kg de solución⁻¹) se calculó considerando la primera parte de la precipitación, donde se obtiene la mayor cantidad de masa de cristales m , mediante el mejor ajuste de la parte lineal de la función masa de cristales de NaHCO₃ vs tiempo. La velocidad se obtuvo a partir de la pendiente de la recta. En la gráfica de la Figura 3.11 se muestran los resultados obtenidos en uno de los cristalizadores del experimento 13.

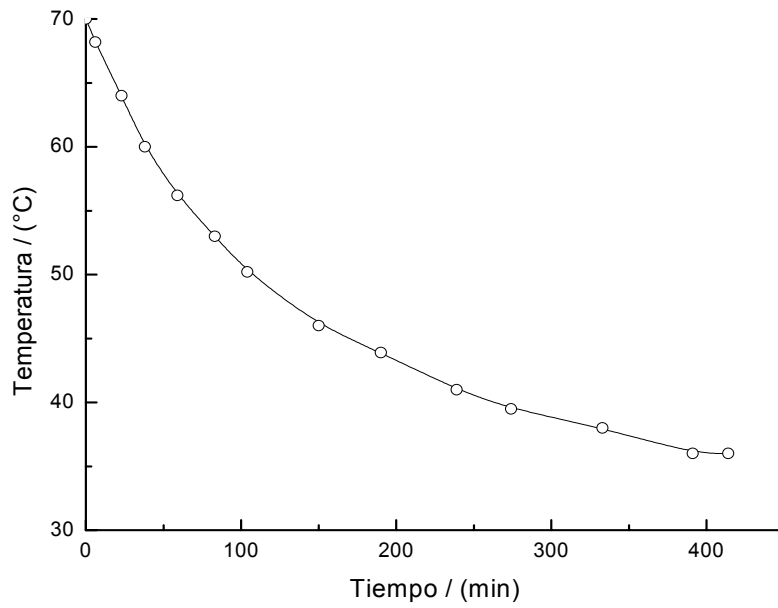


Figura 3.9. Perfil de temperaturas de un cristalizador del experimento 13.

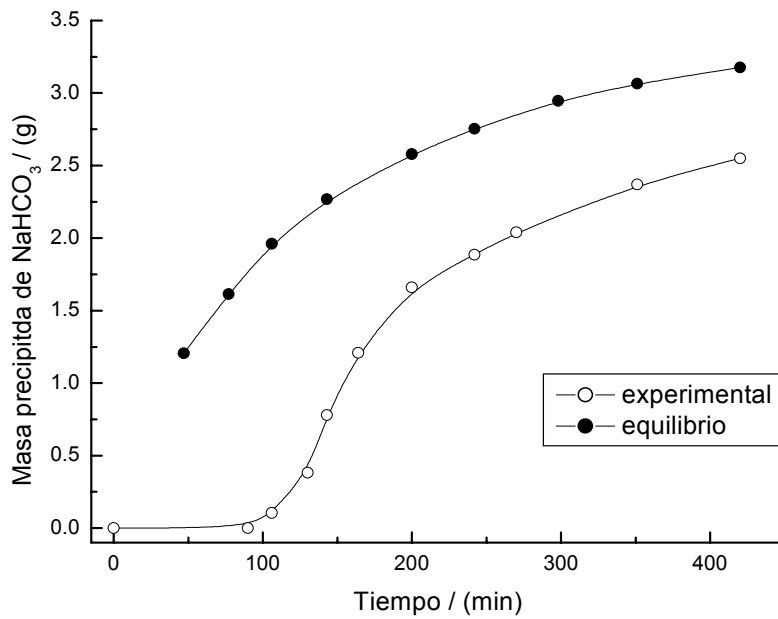


Figura 3.10. Curva de precipitación de NaHCO₃; experimental, obtenida con 15 mg.kg⁻¹ de PESNa-APM, experimento 13, comparada con la precipitación en equilibrio. Base: 100 g de solución inicial, composición: alcalinidad total = 6.21 %p, grado de carbonatación = 79.9 %, NaHCO₃ = 7.86 %p.

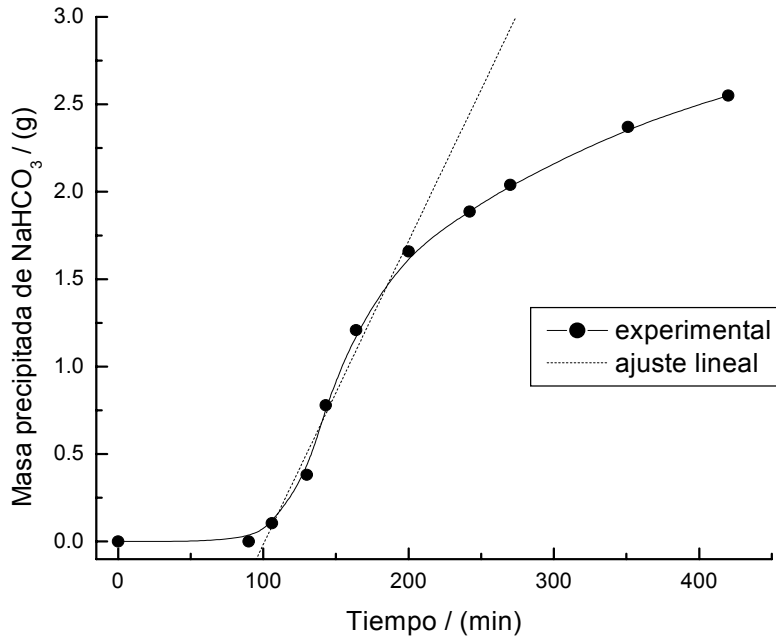


Figura 3.11. Cinética de precipitación de NaHCO₃ con 15 mg.kg⁻¹ de PESNa-APM; (a) experimental, (b) ajuste a una línea recta de la primera parte de la precipitación, experimento 13.

Velocidad de crecimiento del cristal de NaHCO₃ a partir de curvas de instauración

El comportamiento de la precipitación de NaHCO₃ se puede interpretar a través de ecuaciones de la velocidad global de crecimiento lineal del cristal G (m s⁻¹), y de la densidad de velocidad de flujo R_g (mol m⁻² s⁻¹), ecuaciones (1.5) y (1.6),

$$R_g = K_c (C - C_{eq})^g \tag{1.5}$$

$$G = K_g (C - C_{eq})^g \tag{1.6}$$

Para la determinación de los parámetros cinéticos g , K_c y K_g de las ecuaciones, se partió de la información de las curvas de instauración, adaptando el método de Söhnel y Mullin [33], usado en la precipitación de carbonato de calcio por reacción química, sin semilla de crecimiento y a temperatura constante. En el caso de la precipitación de NaHCO₃, la diferencia consiste en que la generación de la sobresaturación se llevó a cabo mediante enfriamiento, es decir la temperatura del experimento no fue constante. Para aplicar el método fue necesario asumir las siguientes condiciones:

- el número de cristales es constante,
- los cristales son del mismo tamaño,
- la velocidad de crecimiento es independiente del tamaño del cristal,

- y el tamaño inicial de los núcleos es despreciable.

Para un sistema cerrado de precipitación por enfriamiento, se propone que la disminución de la concentración en la solución precipitante puede expresarse mediante la siguiente expresión,

$$-\frac{dC}{dt} = -\frac{dm_{tot}}{dt} = K_c A_{tot}(t) [(C - C_{eq})(t)]^g \quad (3.1)$$

donde m_{tot} es la masa total de cristales precipitados. La diferencia de concentraciones en nuestro caso es debida al enfriamiento y por lo tanto es función del tiempo. Como el área total de los cristales aumenta con el tiempo t , este hecho debe incorporarse en la ecuación (6), entonces el área superficial total A_{tot} de los cristales es,

$$A_{tot}(t) = N\beta[L(t)]^2 \quad (3.2)$$

donde N es el número de cristales por unidad de volumen de agua ó de solución y L es el tamaño individual del cristal. La masa precipitada es entonces,

$$m_{tot}(t) = N\rho_c V_{tot}(t) = N\rho_c \alpha [L(t)]^3 \quad (3.3)$$

Finalmente la combinación de las dos ecuaciones anteriores proporciona el área superficial como función del tiempo en términos de la masa precipitada,

$$A_{tot}(t) = \left[\frac{\beta}{(\rho_c \alpha)^{2/3}} \right] [(m_{tot}(t))^2 N]^{1/3} \quad (3.4)$$

La masa total de los cristales también puede ser expresada así,

$$m_{tot}(t) = (C_{inic} - C) \quad (3.5)$$

La sustitución de la ecuación (2.5) en la ecuación (2.4) proporciona el área superficial de los cristales en términos del cambio de concentración,

$$A_{tot}(t) = \left[\frac{\beta}{(\rho_c \alpha)^{2/3}} \right] [(C_{inic} - C)^2 N]^{1/3} \quad (3.6)$$

y sustituyendo (11) en (6) se tiene,

$$-\frac{dC}{dt} = -\frac{dm_{tot}}{dt} = K_c \frac{\beta}{(\rho_c \alpha)^{2/3}} N^{1/3} (C_{inic} - C)^{2/3} (C - C_{eq})^g \quad (3.7)$$

La expresión anterior puede escribirse así,

$$\log \left[\frac{-dC}{(C_{inic} - C)^{2/3}} \right] = \log \left[\frac{K_c \beta N^{1/3}}{(\rho_c \alpha)^{2/3}} \right] + g [\log(C - C_{eq})] \quad (3.8)$$

Si se grafica $\log\left(\frac{-dC}{dt}\right)/(C_{inic} - C)^{2/3}$ versus $\log(C - C_{eq})$ de la ecuación anterior, la mejor línea recta puede ajustarse a partir de la parte lineal de la función; su pendiente es el valor de g y de la intersección B puede obtenerse el valor de K_c .

$$K_c = \frac{10^B (\rho_c \alpha)^{2/3}}{\beta N^{1/3}} \quad (3.9)$$

y luego puede convertirse a valores de K_g por medio de la ecuación (1.7),

$$K_g = \frac{10^B}{3(\rho_c \alpha N)^{1/3}} \quad (3.10)$$

Los resultados obtenidos con 15 mg.kg⁻¹ de PESNa-APM en un cristalizador del experimento 13, se presentan en la gráfica de la Figura 3.12.

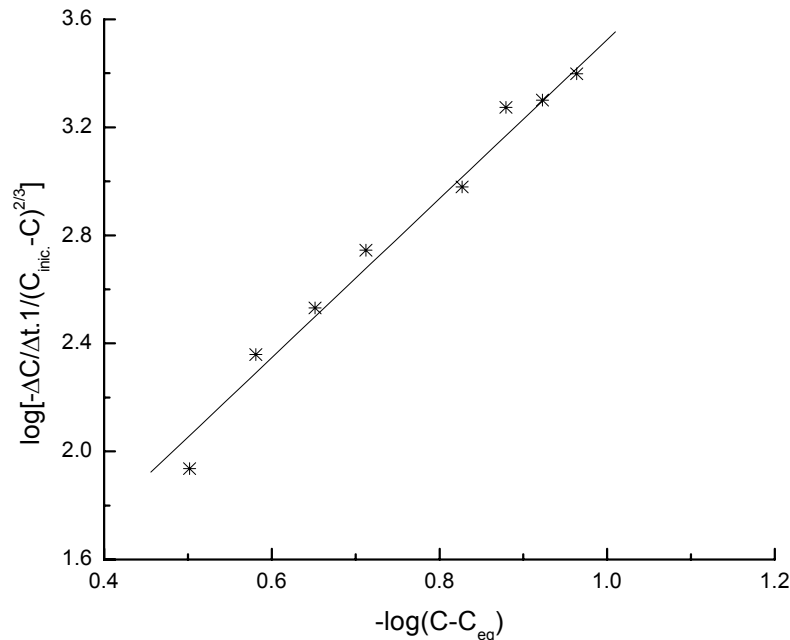


Figura 3.12. Curva de insaturación convertida, a partir de la curva (a) de la Figura 3.7, para la obtención de las constantes cinéticas g , K_c y K_g , con 15 ppm de PESNa-APM, experimento 13.

Las constantes cinéticas se determinaron mediante el mejor ajuste a una línea recta de la función $\log\left(\frac{-dC}{dt}\right)/(C_{inic} - C)^{2/3}$ versus $\log(C - C_{eq})$. La pendiente de la línea es el valor de g y a partir del valor de la intersección B se obtuvieron los valores de K_c y K_g , de acuerdo con las ecuaciones (3.9) y (3.10).

3.2.4. Cinética global de precipitación de NaHCO₃ con los polielectrolitos

Para evaluar el efecto de la concentración y del peso molecular del polielectrolito en la cinética de precipitación, se llevaron a cabo los experimentos descritos en Tabla 2.3.

La gráfica de la Figura 3.13 muestra las curvas de la temperatura de los cristalizadores como función del tiempo, de los experimentos con los polielectrolitos. Se observa que la temperatura descendió aproximadamente 16 grados en los primeros 100 minutos y para descender los siguientes 14 grados se requirió de aprox. 300 minutos, para los experimentos 12 y 14. En cambio el experimento 13 presentó velocidad de enfriamiento más lenta.

Los parámetros de la cinética global de la primera parte de la precipitación, donde se tiene la mayor cantidad de masa precipitada de cristales, se muestran en Tabla 3.1. Los parámetros se expresan como: el período de inducción de la precipitación t_{ind} , en minutos, medido en el punto donde las curvas se flexionan hacia arriba; el alargamiento del período de inicio causado por la concentración del aditivo o por el peso molecular, Δt_{ind} , en minutos; la velocidad de precipitación $J = \frac{dm}{dt}$ obtenida a partir de la pendiente de la recta en g.min⁻¹.kg⁻¹; la relación de las velocidades de precipitación con y sin aditivo F_1 y la relación de las velocidades de precipitación con el aditivo de alto y con el de bajo peso molecular F_2 .

En Figuras 3.14 – 3.16 se muestra la cinética de precipitación de NaHCO₃, obtenida sin aditivo y con la presencia de los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular. Los resultados se comparan con su correspondiente precipitación de equilibrio. La composición inicial de la solución (salmuera) se muestra en cada gráfica y también en la Tabla 3.1. Se observa que el valor de la concentración de NaHCO₃ cambió de experimento a experimento y fue diferente a la seleccionada, de 8.35 %p. Esto es debido a que la temperatura de preparación de la salmuera de 70 - 75 °C favoreció la descomposición del NaHCO₃ y la evaporación de agua. El experimento 14 presentó la más baja concentración inicial de NaHCO₃, de 6.73 %p, por lo tanto la más baja sobresaturación total σ_{tot} de 29.7 g de NaHCO₃ / 1000 cm³ de agua.

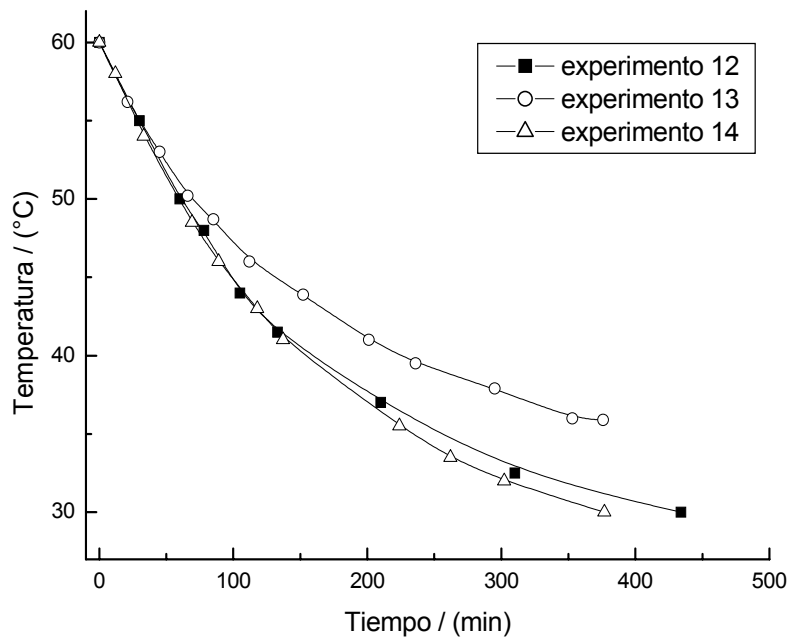


Figura 3.13. Perfiles de temperatura de los experimentos de precipitación con los polielectrolitos.

En Figura 3.14 se muestra la cinética de precipitación de NaHCO_3 del experimento 12, obtenida con diferentes concentraciones del polielectrolito de alto peso molecular. Se observa que la curva de precipitación sin aditivo alcanzó la curva de equilibrio después de la precipitación masiva, en cambio las demás curvas obtenidas con aditivo permanecieron alejadas del equilibrio.

El período de inducción de la precipitación se incrementó con el aumento de la concentración del polielectrolito, desde 20 minutos sin aditivo, hasta 68 minutos con $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de PESNa-APM, Tabla 3.1.

Con respecto a la velocidad global de precipitación, se observa que con aditivo se obtuvieron valores más bajos que sin aditivo, Tabla 3.1. La velocidad disminuyó con el aumento de la concentración, desde $0.393 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ sin aditivo hasta alcanzar un valor mínimo de $0.146 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ con $12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Después de este valor la velocidad aumentó su valor hasta $0.22 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ con $20 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ de aditivo.

El factor de reducción de la velocidad F_1 relaciona las velocidades con y sin la presencia de aditivo, así que los valores menores que 1 significan que el aditivo inhibe la velocidad de precipitación y por lo tanto la velocidad de crecimiento del cristal. De acuerdo con los resultados presentados en Tabla 3.1, el polielectrolito de alto peso molecular inhibe la

velocidad de precipitación del NaHCO_3 y su capacidad aumenta con el aumento de la concentración, hasta que adquiere la máxima capacidad de inhibición, con un factor F_1 de 0.372; después de ello parece ser que el polielectrolito promueve la velocidad de crecimiento del cristal.

Tabla 3.1. Parámetros cinéticos de la primera parte de la precipitación de NaHCO_3 con los polielectrolitos.

Experimento		PESNa- APM c (mg.kg ⁻¹)	PESNa- BPM c (mg.kg ⁻¹)	t_{ind} (min)	Δt_{ind} (min)	$J \times 10$ (g.min ⁻¹ .kg ⁻¹)	F_1	F_2
No. 12	$\sigma_{tot} = 34.4$	0		20	0	3.93		
	NaHCO ₃ 7.44 %p	4		32	12	3.67	0.934	
	Na ₂ CO ₃ 1.52 %p	8		45	25	2.89	0.735	
	NaCl 8.74 %p	12		58	38	1.46	0.372	
	G. C. 76 %	16		65	45	1.82	0.463	
		20		68	48	2.20	0.560	
No. 13	$\sigma_{tot} = 38.6$	0		47		4.20		
	NaHCO ₃ 7.86 %p	10		77	30	2.17	0.517	
	Na ₂ CO ₃ 1.25 %p	15		90	43	1.73	0.412	
	NaCl 8.57 %p	20		101	54	1.52	0.369	
	G. C. 79.9 %							
No. 14	$\sigma_{tot} = 29.7$	10		89	13	1.44		0.954
	NaHCO ₃ 6.73 %p	15		130	20	1.17		0.731
	Na ₂ CO ₃ 2.29 %p	20		145	25	1.19		0.726
	NaCl 9.01 %p		10	76		1.59		
	G. C. 65 %		15	110		1.60		
			20	120		1.62		

σ_{tot} en g de NaHCO_3 / 1000 cm³ de agua.

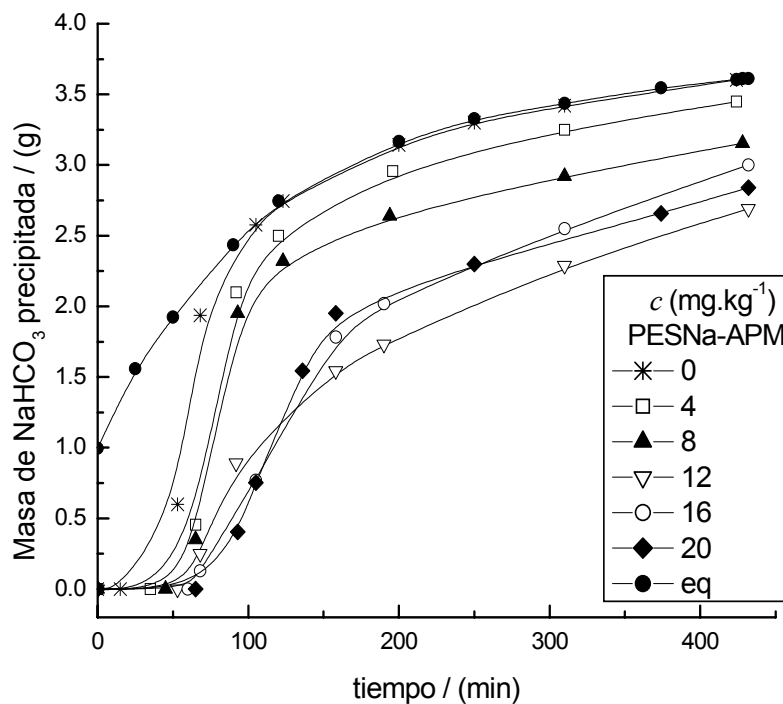


Figura 3.14. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con PESNa-APM y precipitación en equilibrio (eq), experimento 12; 100 g de salmuera inicial, composición inicial: alcalinidad total = 6.33 %p, NaHCO_3 = 7.62 %p.

En Figura 3.15 se muestra la cinética de precipitación del NaHCO_3 del experimento 13, obtenida también con diferentes concentraciones del polielectrolito de alto peso molecular. La diferencia con el anterior experimento consistió en que la precipitación se llevó a cabo a mayor temperatura porque la velocidad de enfriamiento fue más lenta, Figura 3.13.

Al igual que en el anterior experimento, la curva de precipitación sin aditivo alcanzó la curva de equilibrio, en cambio las otras curvas obtenidas con diferentes concentraciones del aditivo no la alcanzaron. Nuevamente se comprueba que el período de inicio de la precipitación aumentó con el aumento de la concentración del polielectrolito, de 47 minutos sin aditivo a 101 minutos con 20 mg.kg^{-1} de PESNa-APM. La velocidad de precipitación también disminuyó con el aumento de la concentración, de $0.42 \text{ g.min}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ a $0.152 \text{ g.min}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ con 20 mg.kg^{-1} de PESNa-APM, y a diferencia del anterior experimento no se observó la existencia de un valor mínimo de la velocidad de precipitación.

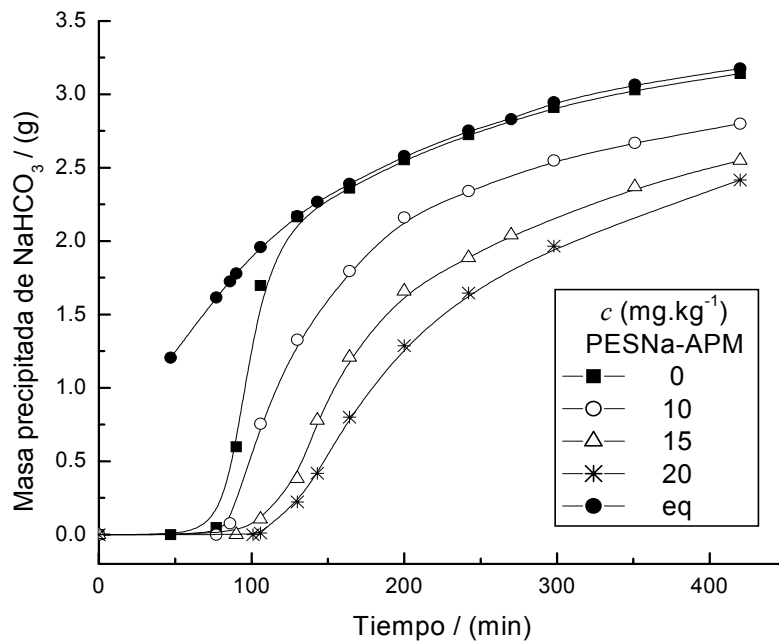


Figura 3.15. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con PESNa-APM y precipitación en equilibrio (eq), experimento 13; 100 g de salmuera inicial, composición: alcalinidad total = 6.21 %p, NaHCO_3 = 7.86 %p.

En el experimento 14 se probaron los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular y los resultados se muestran en la gráfica de la Figura 3.16 y en Tabla 3.1. La precipitación con 10 mg.kg^{-1} de PESNa-BPM fue la única que alcanzó la precipitación de equilibrio.

Los valores del período de inducción del experimento 14 fueron los más altos, 89 min sin aditivo, 145 min, 20 mg.kg^{-1} del aditivo de alto peso molecular y 120 min, 20 mg.kg^{-1} del aditivo de bajo peso molecular, en cambio los valores de la masa precipitada de cristales fueron los más bajos de los tres experimentos, debido a que como ya se mencionó la sobresaturación inicial de la solución fue la más baja de los tres experimentos.

La velocidad de precipitación con 10 mg.kg^{-1} de PESNa-APM fue de $0.144 \text{ g.min}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ g. y disminuyó a $0.119 \text{ g.min}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ y con 10 mg.kg^{-1} de PESNa-BPM fue de $0.151 \text{ g.min}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ y prácticamente permaneció constante a $0.16 \text{ g.min}^{-1}.\text{kg}^{-1}$.

Como el factor F_2 se definió como el cociente de las velocidades de precipitación de los aditivos de alto y de bajo peso molecular, entonces los valores menores que 1 obtenidos indican que el aditivo de alto peso molecular presentó mayor capacidad de inhibición del

crecimiento del cristal, por un factor F_2 de 0.954, 0.731 y 0.726, con 10, 15 y 20 mg.kg⁻¹ de aditivo, respectivamente.

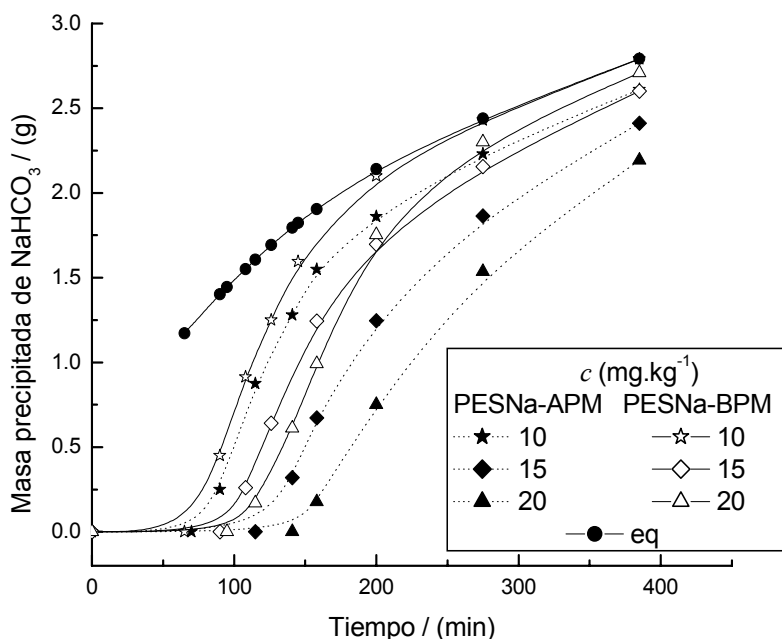


Figura 3.16. Cinética de precipitación de NaHCO₃ con los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular precipitación en equilibrio (eq), experimento 14; 100 g de salmuera inicial, composición: alcalinidad total = 6.53 %p, NaHCO₃ = 6.73 %p.

En Figuras 3.17, 3.18 y 3.19 se comparan los resultados de los parámetros cinéticos obtenidos en los tres experimentos. Aunque la composición inicial de la salmuera y el perfil de enfriamiento fueron diferentes en los tres experimentos, los resultados obtenidos se comparan y se se presentan también en Tabla 3.1. En Figura 3.17 se encuentran los valores del período de inducción de la precipitación sin aditivo y con ambos polielectrolitos, junto con el alargamiento del período causado por la concentración y por el peso molecular. En Figura 3.18 se muestra la velocidad global de la primera parte de la precipitación versus la concentración de los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular. En Figura 3.19 se muestran los factores de inhibición de la velocidad de precipitación causados por la concentración y por el peso molecular del aditivo.

En los casos estudiados se observa que el período de inducción de la precipitación aumenta con el aumento de la concentración de ambos aditivos; el de mayor peso molecular lleva a valores más altos del período, Figura 3.17 (1).

Estas observaciones pueden significar que el polielectrolito inhibe el proceso de nucleación primaria (nucleación heterogénea causada por partículas activas extrañas, presentes en la solución). La reducción de la velocidad de dicho proceso por los polielectrolitos implica que ellos actúan para reducir la actividad de dichos núcleos, quizás por adsorción, y su función inhibidora aumenta con el aumento del peso molecular.

Los resultados del alargamiento del período de inducción causado por la concentración del aditivo PESNa-APM de los experimentos 13 y 14, sorprendentemente fueron los mismos, Figura 3.17 (2). Esto puede significar que el efecto de inhibición de la nucleación de un mismo polielectrolito únicamente depende de la concentración del polielectrolito y no de las condiciones de la precipitación. El alargamiento del período debido al aumento del peso molecular, Figura 3.17 (2), presentó valores más bajos que el causado por el aumento de la concentración, Figura 3.17 (1). Es decir el período de inducción de la precipitación se alarga más por efecto de la concentración que por el efecto del peso molecular.

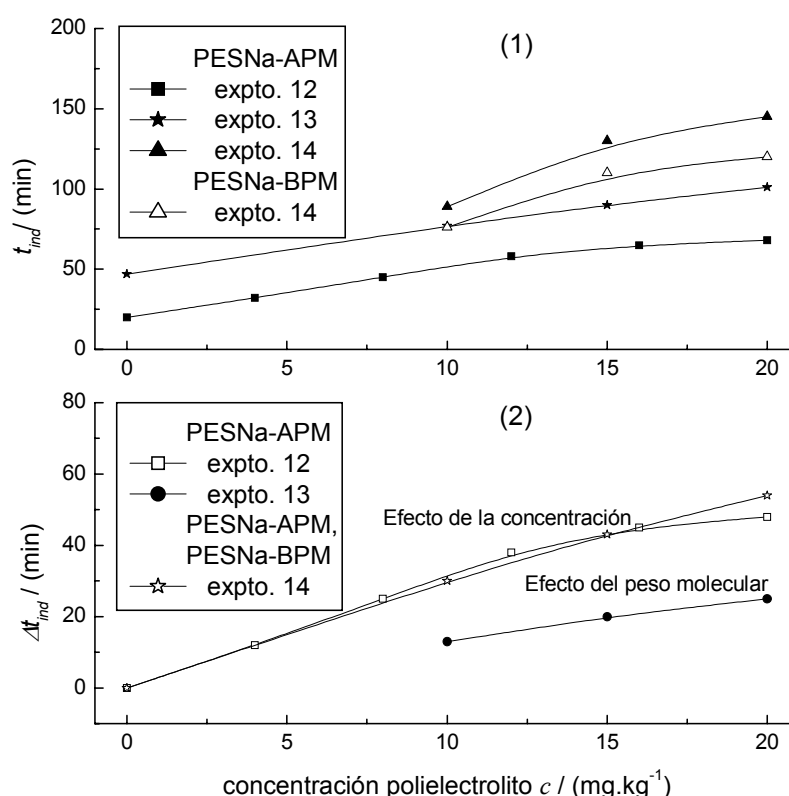


Figura 3.17. (1) Período de inducción de la precipitación de NaHCO_3 con los polielectrolitos PESNa-APM y PESNa-BPM y **(2)** Alargamiento del período causado por la concentración y por el peso molecular de los polielectrolitos.

Se ha señalado que los polielectrolitos pueden actuar aumentando o disminuyendo la velocidad de nucleación de sales minerales, dependiendo de su concentración, de la flexibilidad de la cadena del polímero y de su adhesión a ciertas superficies. Ellos promueven la nucleación a muy baja concentración, mediante un mecanismo de nucleación heterogénea y la inhiben al aumentar la concentración [44]. Se ha observado que los polielectrolitos son mejores inhibidores del proceso de nucleación si poseen una estructura flexible [45], aunque también las mismas moléculas al inmovilizarse sobre ciertas superficies pueden actuar como núcleos [46].

El mecanismo para que una impureza actúe como inhibidora o promotora de la nucleación no es claro y no se ha elucidado. En nuestro caso es posible que el polielectrolito se adsorba sobre los sitios de crecimiento de los núcleos impidiendo su crecimiento. También es posible que la rigidez del polímero impida que se enrolle formando un pequeño núcleo sobre el cual se promueva el crecimiento del cristal.

En la gráfica de la Figura 3.18 se muestran las velocidades de precipitación de los tres experimentos en función de la concentración de los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular.

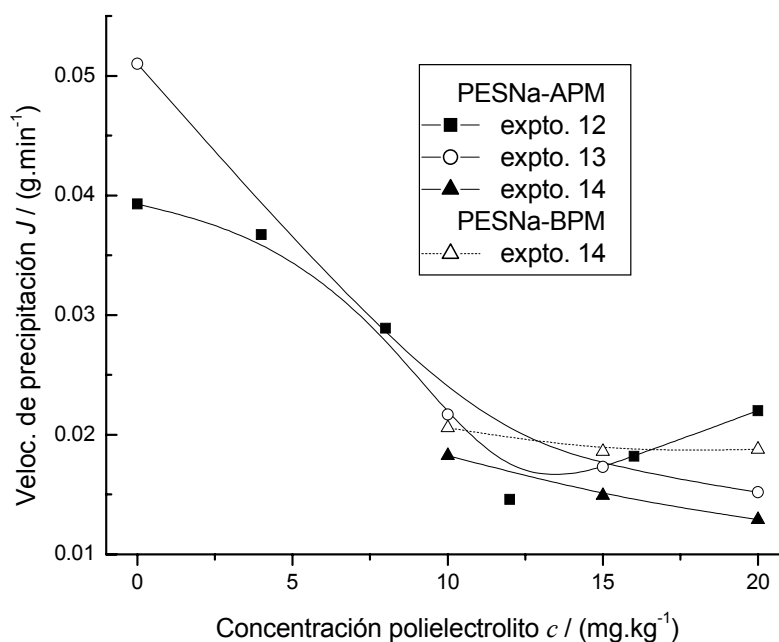


Figura 3.18. Velocidad de precipitación J de NaHCO_3 en función de la concentración de los polielectrolitos PESNa-APM y PESNa-BPM.

Se observa que la velocidad disminuyó drásticamente su valor al aumentar la concentración del polielectrolito de alto peso molecular hasta una concentración de 10 mg.kg^{-1} aproximadamente, después de dicha concentración, en los experimentos 13 y 14 la velocidad disminuyó poco con el aumento de la concentración, y en cambio en el experimento 12 la velocidad alcanzó un valor mínimo con la concentración. Parece que después de cierta concentración la capacidad de inhibición de la precipitación aumenta poco con el aumento de la concentración del aditivo e inclusive en algunos casos el aditivo puede llegar a funcionar como promotor del crecimiento. El comportamiento anterior puede explicarse si se considera que como se ha señalado [27], las moléculas de aditivo funcionan como inhibidoras y como promotoras de la velocidad de crecimiento del cristal, dependiendo de su concentración.

De acuerdo con los resultados graficados en Figura 3.19, entre mayor es el peso molecular mayor es la inhibición del crecimiento. El aditivo PESNa-APM es mayor en tamaño aproximadamente 6 veces mayor que el PESNa-BPM, sin embargo los valores de F_2 mayores que los de F_1 indican que el efecto del aumento del peso molecular en la inhibición del crecimiento del cristal, es menos intenso que el efecto causado por el aumento de la concentración del aditivo. El polielectrolito ácido poliestirensulfónico es efectivo como inhibidor del crecimiento, posiblemente debido a que existe buen apareamiento entre el espaciamiento de sus ligandos y el arreglo de los cationes de la superficie del cristal, además de existir una orientación particular de los aniones HCO_3^- de la red cristalina para sustituir algunos de ellos por ligandos HSO_3^- del aditivo, como lo sugiere [26].

Se ha reportado [47] que la estructura molecular de los polielectrolitos y el pH de la solución también juegan un rol importante para que puedan ser efectivos como inhibidores del crecimiento de sales minerales. El pH tiene que ser aquel que permita que su densidad de carga aniónica sea suficientemente alta, para garantizar una fuerte interacción electrostática con la superficie del cristal. Al adsorberse sobre la superficie del cristal lo hacen en una configuración extendida [48] debido a la repulsión electrostática entre las porciones cargadas de la cadena [49], permitiendo la formación de muchos enlaces simultáneos. El ácido poliestirensulfónico es capaz de retardar el crecimiento aún si se agrega en concentraciones tan bajas como 10 partes por millón, lo cual puede significar que es capaz de presentar una configuración extendida al adsorberse.

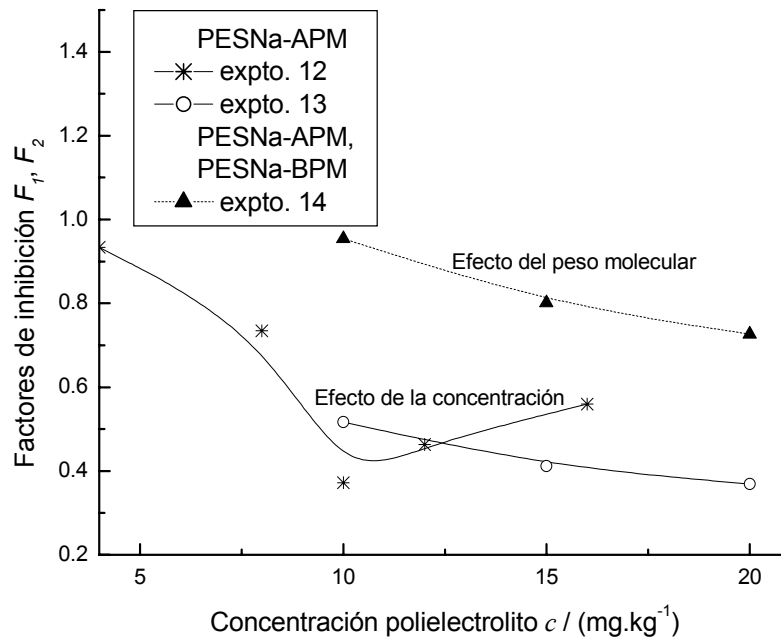


Figura 3.19. Factor de inhibición de la precipitación de NaHCO_3 causado por la concentración y por el peso molecular de los polielectrolitos.

3.2.5. Cinética global de precipitación de NaHCO_3 con mezcla de aditivos

Para evaluar el efecto de la mezcla de aditivos y su concentración en la cinética global de precipitación, se realizaron los experimentos descritos en Tabla 2.5. En los experimentos 13 y 14 se probaron los aditivos solos, en los experimentos 16 y 18 se probaron los aditivos mezclados usando concentraciones límite (+, -), en los experimentos 17 y 19 se buscó la optimización de las concentraciones para alcanzar el control de la precipitación.

En Figura 3.20 se muestra las curvas de la temperatura de los cristalizadores como función del tiempo. Los perfiles de descenso de la temperatura muestran que los experimentos de este grupo se llevaron a cabo en condiciones de enfriamiento parecidas, con excepción del experimento 13. Para que la temperatura descendiera de 70 a 45 grados se requirió de aprox. 100 minutos y para los siguientes 10 grados de descenso se requirió de aproximadamente 270 minutos; en cambio en el experimento 13, el primer intervalo requirió de 110 minutos y el segundo requirió de 320 minutos, lo que significa que se llevó a cabo a mayor temperatura.

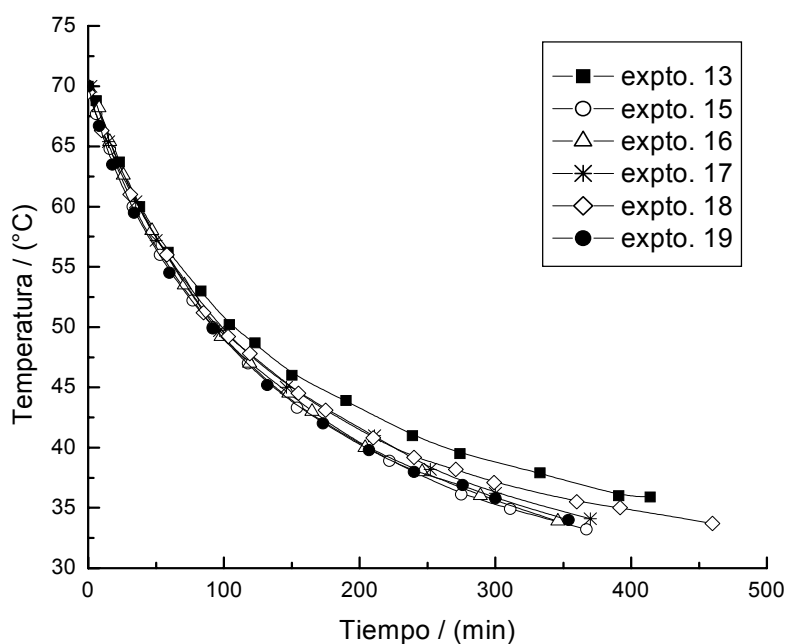


Figura 3.20. Perfiles de temperatura de los experimentos de precipitación de NaHCO_3 , con polielectrolito PESNa-APM y con mezcla de aditivos polielectrolito – surfactante.

Los parámetros cinéticos obtenidos se encuentran en Tabla 3.2 y se expresan como: el período de inducción de la precipitación t_{ind} , medido en el punto donde las curvas se flexionan hacia arriba; la velocidad de precipitación global J en $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ para la primera mitad de la precipitación (donde la velocidad es aproximadamente lineal); la relación de las velocidades globales de precipitación con y sin aditivo F_1 ; la relación de las velocidades globales de precipitación con mezcla surfactante-polielectrolito y polielectrolito solo F_3 .

Tabla 3.2. Parámetros cinéticos de la primera parte de la precipitación de NaHCO₃, con aditivos solos y mezclados.

Experimento		PESNa/		t_{ind} (min)	$J * 10$ (g.min ⁻¹ .kg ⁻¹)	F_1	F_3
		APM c (mg.kg ⁻¹)	C10SNa c (mg.kg ⁻¹)				
No. 13:	σ_{tot} =34.4	0		47	4.20		
	NaHCO ₃ 7.62 %p	10		77	2.17	0.517	
	Na ₂ CO ₃ 1.52 %p	15		90	1.73	0.412	
	NaCl 8.74 %p	20		101	1.52	0.369	
	G. C. 79.9 %						
No. 15:	σ_{tot} =50.4		10	59	7.49		
	NaHCO ₃ 8.00 %p		40	59	6.31		
	Na ₂ CO ₃ 1.39 %p			10	169	5.28	
	NaCl 8.89 %p			20	200	5.25	
	G. C. 78.4 %						
No. 16:	σ_{tot} =34.4	8	10	95	4.70		
	NaHCO ₃ 8.06 %p	8	40	85	3.73		
	Na ₂ CO ₃ 1.38 %p	12	10	91	2.28		
	NaCl 8.91 %p	12	40	91	6.09		
	G. C. 78.7 %						
No. 17:	σ_{tot} =34.4	10	0	85	4.08		
	NaHCO ₃ 7.57	10	10	85	3.69		0.906
	Na ₂ CO ₃ 1.95	10	15	80	3.26		0.799
	NaCl 9.29	10	20	80	3.00		0.737
	G. C. 71 %						

σ_{tot} en g de NaHCO₃ / 1000 ml de agua.

Continuación de Tabla 3.2.

No. 18:	$\sigma_{tot}=34.4$	8	10	221	6.74	
NaHCO ₃	7.73 %p	8	20	230	4.97	
Na ₂ CO ₃	1.81 %p	12	10	246	3.85	
NaCl	8.79 %p	12	20	290	5.88	
G. C.	71.6 %					
No. 19:	$\sigma_{tot}=34.4$	10	0	75	4.28	
NaHCO ₃	7.75 %p	10	2	75	7.05	1.648
Na ₂ CO ₃	1.94 %p	10	4	70	8.46	1.978
NaCl	9.43 %p	10	6	93	6.00	1.403
G. C.	71.6 %					

σ_{tot} en g de NaHCO₃ / 1000 ml de agua.

En las gráficas de las Figuras 3.21 a 3.25 se muestra la cinética de precipitación del NaHCO₃ con los surfactantes solos y mezclados con el polielectrolito. Al igual que en los experimentos anteriores se calculó la precipitación en el equilibrio y las curvas obtenidas se presentan en cada Figura. Las concentraciones iniciales de sales cambiaron con respecto a las seleccionadas por la alta temperatura de preparación de la salmuera (70 - 75 °C). Los valores de la composición se muestran en Tabla 3.2 y también en cada Figura.

En Figura 3.21 se muestra el efecto de la concentración de los surfactantes en la cinética de precipitación, experimento 15. El período de inducción de la precipitación de 59 minutos con 10 mg.kg⁻¹ de C10SNa, no se afectó al aumentar la concentración a 40 mg.kg⁻¹, en cambio con C12SNa el período de inicio presentó valores muy altos y aumentó de 169 a 200 minutos al aumentar la concentración de 10 a 20 mg.kg⁻¹.

Con C10SNa la velocidad de precipitación del experimento 15 presentó valores muy altos, de 0.749 y 0.631 g.min⁻¹.kg⁻¹ con 10 y 40 mg.kg⁻¹ respectivamente y con C12SNa la velocidad adquirió un valor un poco más bajo de 0.528 g.min⁻¹.kg⁻¹ con 10 y 20 mg.kg⁻¹. Parece ser que el surfactante C10SNa no tuvo influencia en la nucleación y por el valor tan alto de la velocidad de precipitación parece que en vez de frenar el crecimiento lo promovió. De acuerdo con los resultados de la forma de los cristales obtenidos con C10SNa las concentraciones usadas en este experimento fueron relativamente bajas, 10 y 40 mg.kg⁻¹, comparadas con las necesarias para alcanzar la modificación del hábito cristalino (60 – 80 mg.kg⁻¹), Figura 3.1.

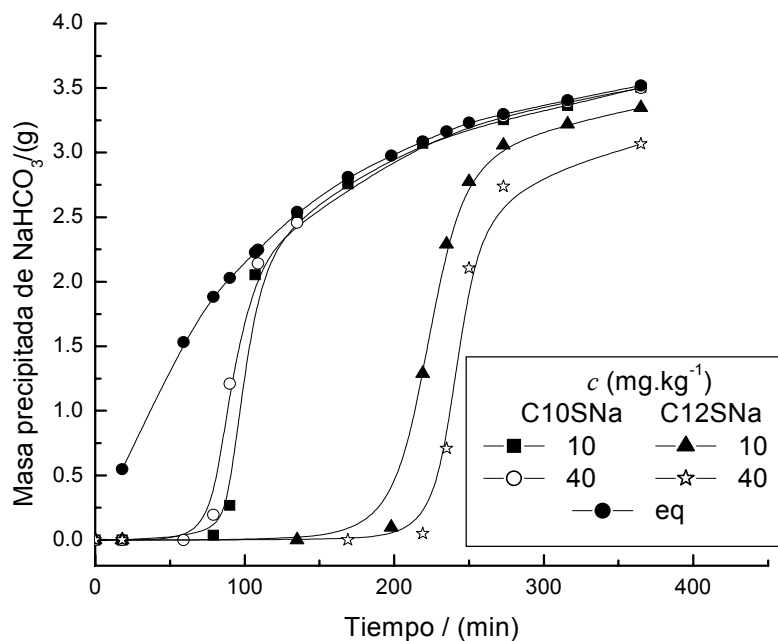


Figura 3.21. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con los surfactantes C10SNa y C12SNa solos y precipitación en equilibrio (eq), experimento 15; 100 g de salmuera inicial, composición: alcalinidad total = 6.44 %p, NaHCO_3 = 8.0 %p.

El objetivo del experimento 16 consistió en conocer el efecto del polielectrolito y del surfactante C10SNa al agregarse juntos. Para tal efecto se escogieron dos concentraciones para cada aditivo y se combinaron. Para el polielectrolito: 8 mg.kg^{-1} (baja) y 12 mg.kg^{-1} (alta); para el surfactante: 10 mg.kg^{-1} (baja), y 40 mg.kg^{-1} (alta), las cuales se denominaron alta (+) y baja (-). Las curvas de precipitación se muestran en Figura 3.22.

Las cuatro combinaciones de aditivos del experimento 16 presentaron el mismo período de inicio de la precipitación. La combinación polielectrolito – surfactante que presentó la más alta velocidad de precipitación fue la (+, +) de $0.609 \text{ g.min}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ y la que presentó la más baja fue la (+, -) de $0.228 \text{ g.min}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. Se esperaba que la combinación (+, +) presentara la más alta inhibición de la precipitación pero no fue así, lo que puede significar que existe una combinación de concentraciones de aditivos que puede dar un valor mínimo de la velocidad de crecimiento.

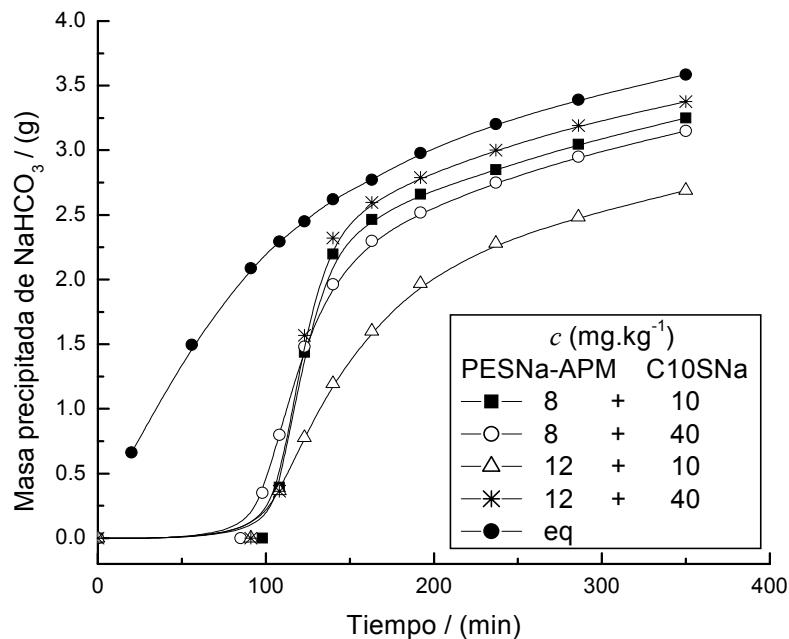


Figura 3.22. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con mezcla polielectrolito y surfactante C10SNa (preliminar) y precipitación en el equilibrio (eq), experimento 16; 100 g de salmuera inicial, composición: alcalinidad total = 6.46 %p, NaHCO_3 = 8.06 %p.

En el experimento 17 se buscó la combinación de concentraciones que permitiera obtener un valor óptimo de la inhibición de la precipitación. Para ello se fijó una concentración intermedia del polielectrolito de 10 mg.kg^{-1} y concentraciones de surfactante C10SNa de 0, 10, 15 y 20 mg.kg^{-1} . Las curvas de precipitación se muestran en Figura 3.23.

El surfactante C10SNa en las concentraciones escogidas para el experimento 17, prácticamente no afectó el período de inicio de la precipitación del polielectrolito, de alrededor de 80 min.

Las concentraciones escogidas para el experimento 17, permitieron observar la tendencia a la disminución de la velocidad de precipitación con el aumento de la concentración del surfactante. En este caso el factor F_3 se definió como el cociente de las velocidades de precipitación de la mezcla polielectrolito – surfactante y del polielectrolito, entonces los valores menores que 1 obtenidos indican que el surfactante aumentó la capacidad de inhibición del polielectrolito. La adición de 10, 15 y 20 mg.kg^{-1} de C10SNa inhibe la velocidad de $0.408 \text{ g.min}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ obtenida con 10 mg.kg^{-1} del polielectrolito, por un factor F_3 de 0.906, 0.799 y 0.737 respectivamente.

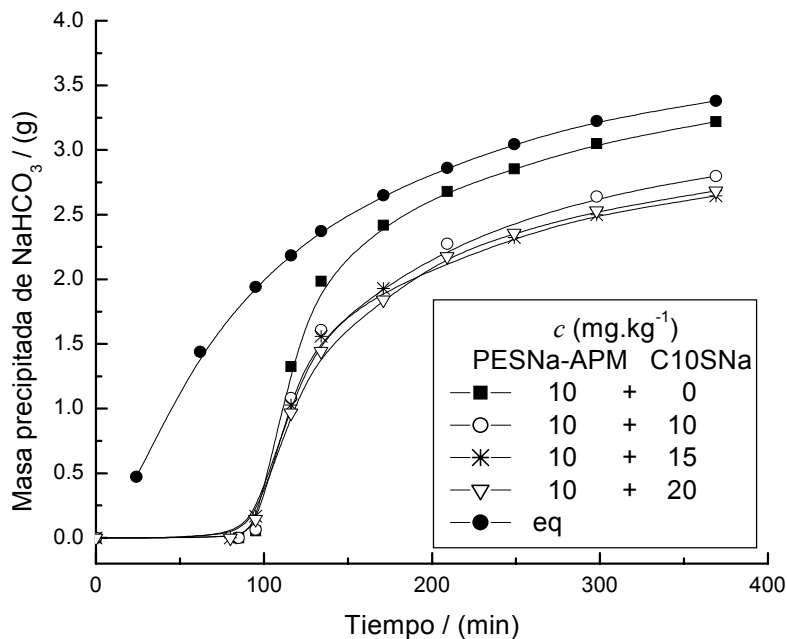


Figura 3.23. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con mezcla polielectrolito-surfactante C10SNa (optimización) y precipitación en el equilibrio (eq), experimento 17; 100 g de salmuera inicial, composición: alcalinidad total = 6.73 %p, NaHCO_3 = 7.77 %p.

En el experimento 18 se probó el efecto del polielectrolito y del surfactante C12SNa al agregarse juntos. Las concentraciones escogidas para cada aditivo fueron: para el polielectrolito 8 mg.kg⁻¹ (baja) y 12 mg.kg⁻¹ (alta); para el surfactante 10 mg.kg⁻¹ (baja) y 20 mg.kg⁻¹ (alta), las cuales se denominaron alta (+) y baja (-) y se combinaron. Las curvas de precipitación obtenidas se muestran en Figura 3.24.

De los resultados del experimento 15 se conocía que el surfactante C12SNa tiene un efecto muy pronunciado en prolongar el tiempo de inicio de la precipitación. En el experimento 18 se observa que al agregarlo junto con el polielectrolito se obtuvieron períodos todavía mayores. El mayor efecto se logró con la combinación polielectrolito - surfactante (+, +), con un valor de t_{ind} de 290 minutos. Después del período de espera tan prolongado la velocidad de precipitación alcanzó un valor de 0.385 g.min⁻¹.kg⁻¹ con la combinación (+, -) y el mayor valor, 0.674 g.min⁻¹.kg⁻¹, con la combinación (-, -).

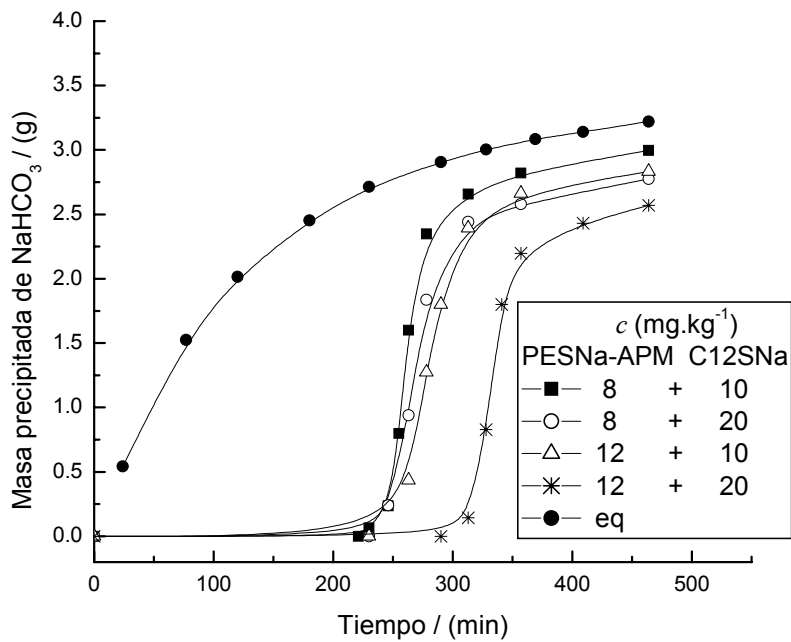


Figura 3.24. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con mezcla polielectrolito-surfactante C12SNa (preliminar) y precipitación en el equilibrio (eq), experimento 18; 100 g de salmuera inicial, composición: alcalinidad total = 6.37 %p, NaHCO_3 = 7.23 %p.

En el experimento 19 se buscó el valor óptimo de la inhibición con una concentración intermedia fija del polielectrolito de 10 mg.kg^{-1} y concentraciones más bajas de C12SNa que las del anterior experimento. Las curvas se presentan en Figura 3.25.

Se observa que las concentraciones bajas de surfactante C12SNa usadas en el experimento 19, no afectaron el período de inicio de la precipitación del polielectrolito, pero con 6 mg.kg^{-1} de C12SNa el período aumentó de 75 a 93 min. Como el factor F_3 se definió como el cociente de las velocidades de precipitación de la mezcla polielectrolito – surfactante C12SNa y del polielectrolito, entonces los valores obtenidos mayores que 1, indican que el surfactante promovió la velocidad de precipitación, por un factor de 1.648, 1.978 y 1.403 con 2, 4 y 6 mg.kg^{-1} de C12SNa respectivamente.

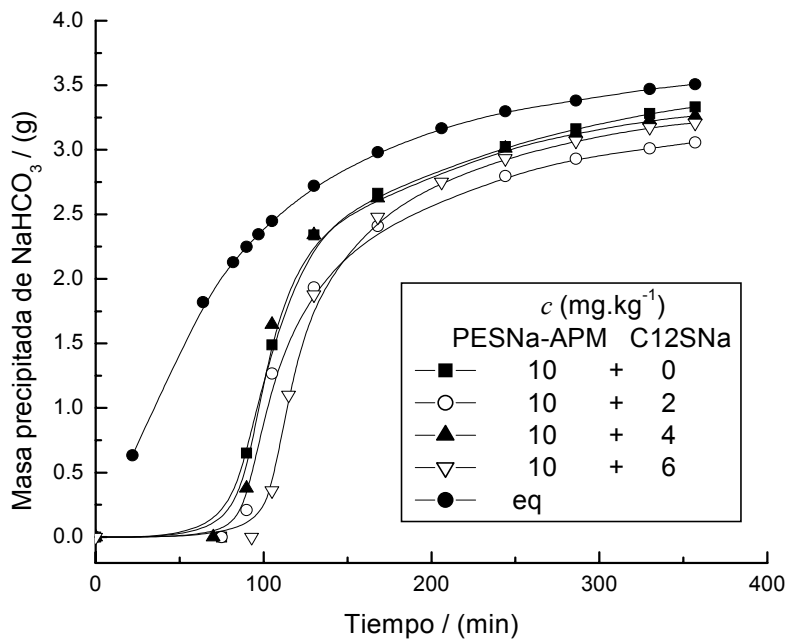


Figura 3.25. Cinética de precipitación de NaHCO_3 con mezcla polielectrolito-surfactante C12SNa (optimización) y precipitación en el equilibrio (eq), experimento 19; 100 g de solución inicial, composición: alcalinidad total = 6.83 %p, NaHCO_3 = 7.75 %p.

En Figura 3.26 se comparan los períodos de inducción de la precipitación con los aditivos solos, experimentos 13 y 15 y mezclados, experimentos 17 y 19. Se observa que con concentraciones del surfactante C12SNa de 10 y 20 mg.kg⁻¹ se obtuvieron los valores más altos del período de inducción, en cambio con concentraciones de 10 y 40 mg.kg⁻¹ del surfactante C10SNa se obtuvieron valores tan bajos como los de la precipitación sin aditivo. Se observa que el surfactante C12SNa es más efectivo que el C10SNa en la inhibición de la nucleación de NaHCO_3 .

Las concentraciones escogidas para las mezcla de aditivos permitieron la obtención de períodos de inducción casi constantes e iguales que los de la precipitación con el polielectrolito solo, lo que puede significar que se alcanzó un cierto control del proceso de nucleación.

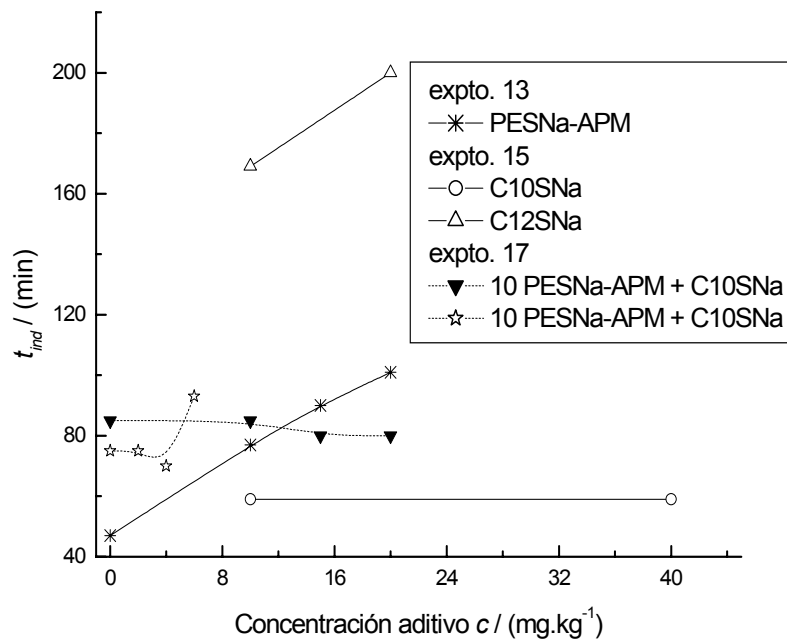


Figura 3.26. Período de inducción de la precipitación t_{ind} de NaHCO_3 , con polielectrolito y mezclas polielectrolito – surfactante.

En Figura 3.27 se muestra la velocidad global de la primera parte de la precipitación versus la concentración de los aditivos solos, experimentos 13 y 15, y mezclados, experimentos 17 y 19. Se observa que la velocidad de precipitación con los surfactantes solos presentó valores muy altos comparados con los obtenidos con el polielectrolito, con el que se obtuvieron los valores más bajos. Los valores de la velocidad con solamente el surfactante C10SNa fueron mayores inclusive que el de la precipitación sin aditivo del experimento 13. Puede decirse que las concentraciones del C10SNa fueron tan bajas que en vez de impedir el crecimiento lo promovió. En el caso de la precipitación con el surfactante C12SNa solo, después de detener el proceso de precipitación durante largo tiempo, Figura 3.27, la velocidad alcanzó valores tan altos como los de la precipitación sin aditivo.

La velocidad de precipitación obtenida con mezclas de aditivos tuvo el siguiente comportamiento: al mezclar 10 mg.kg⁻¹ del polielectrolito con bajas concentraciones del surfactante C12SNa (2 – 6 mg.kg⁻¹) su velocidad de precipitación se promovió, Figura 3.27, en cambio al mezclar el polielectrolito con el surfactante C10SNa en concentraciones de 10 a 20 mg.kg⁻¹, la velocidad del polielectrolito disminuyó de forma atenuada.

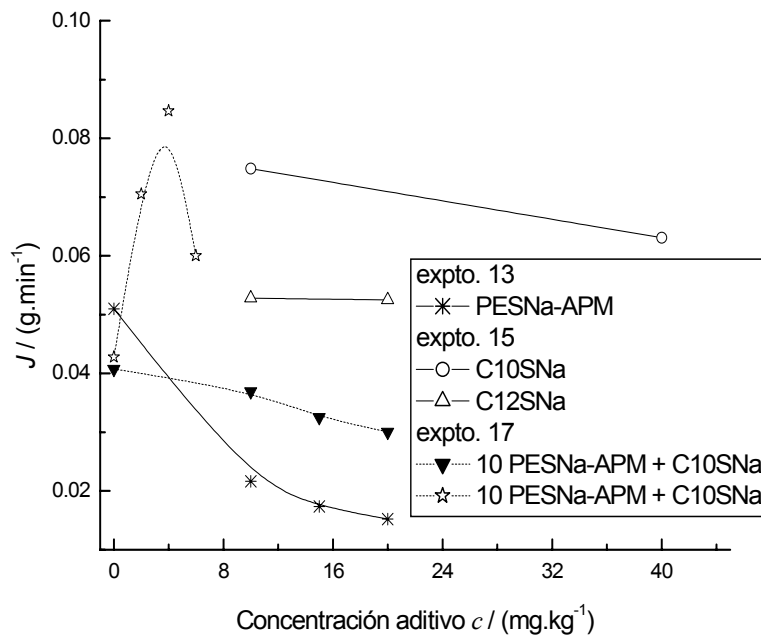


Figura 3.27. Velocidad de precipitación J de NaHCO_3 en función de la concentración de los aditivos solos y mezclados.

Los resultados cinéticos de los experimentos 13 y 15, obtenidos con solamente el polielectrolito y solamente el surfactante C12SNa respectivamente, muestran que con el polielectrolito se obtuvieron valores menores del período de inducción y de la velocidad de precipitación que con el surfactante C12SNa, lo que puede significar que el surfactante posee la mayor capacidad de inhibición de la nucleación y el polielectrolito posee la mayor capacidad de inhibición del crecimiento.

El surfactante C12SNa afecta en mayor medida el sistema de precipitación que el surfactante C10SNa. Las concentraciones escogidas de la mezcla de aditivos polielectrolito – surfactante C10SNa permitió la obtención de velocidades de precipitación con disminución atenuada, lo que puede significar un mayor control del proceso de precipitación del NaHCO_3 .

3.2.6. Velocidad global de crecimiento lineal del cristal de NaHCO_3 con aditivos

Los parámetros cinéticos, g , K_c y K_g de las ecuaciones (1.5) y (1.6) se obtuvieron para los experimentos 13, 17 y 19 y se reportan en Tabla 3.3. Para los cálculos se usaron la densidad del cristal de NaHCO_3 $\rho_c = 2.159 \text{ g cm}^{-3} = 0.0257 \text{ mol.cm}^{-3}$, los factores de forma α y β y

el número de cristales N : El valor de N (número de cristales por 1000 cm^3 de agua) se determinó mediante el tamaño promedio del cristal, la densidad ρ_c y la cantidad total de masa precipitada. La concentración del NaHCO_3 en la solución sobresaturada y en la solución saturada C y C_{eq} respectivamente, se expresa en mol por 1000 cm^3 de agua.

Se observa que K_g varía sin aparente tendencia con la variación de la concentración del polielectrolito y de la mezcla polielectrolito - surfactante C10SNa. En cambio para la mezcla polielectrolito - surfactante C12SNa, la tendencia de K_g es al aumento con el aumento de la concentración del surfactante.

El uso de la ecuación (3.5) para una descripción formal del proceso de crecimiento del cristal, como un sustituto conveniente de la expresión de velocidad de crecimiento precisa, por ejemplo la ecuación (Burton – Cabrera - Frank, BCF), ecuación (1.8), solamente se justifica en un intervalo de concentración limitado, como se demostró en el caso del crecimiento en espiral [50]. Los resultados de g y K_g carecen de significado físico y consecuentemente sus valores numéricos pueden estar desconectados de la concentración del aditivo. Sin embargo los resultados del orden de crecimiento cinético g muestran una tendencia al aumento de 2.68 a 3.42, al aumentar la concentración del polielectrolito (experimento 13); también una tendencia al aumento de 2.01 a 3.04 con el aumento de la concentración del surfactante C10SNa, de la mezcla polielectrolito- surfactante (experimento 17), y tendencia a la disminución de 3.49 a 2.81 con el aumento de la concentración del surfactante C12SNa, de la mezcla polielectrolito- surfactante (experimento 19).

También las velocidades de crecimiento $G = \frac{dL}{dt}$, calculadas a partir del valor de K_g y con la sobresaturación inicial, muestran seguir un patrón ordenado. La velocidad de crecimiento presentó el siguiente comportamiento, disminuyó de 10.6×10^{-7} a $6.0 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ con el aumento de la concentración del polielectrolito, disminuyó de 18.8×10^{-7} a $8.22 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ con el aumento de la concentración del surfactante C10SNa y aumentó de 2.75×10^{-7} a $35.5 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ con el aumento de la concentración del surfactante C12SNa.

De acuerdo con la tendencia de g a la disminución con el decremento de la concentración del polielectrolito, experimento 13, es posible extrapolar a concentración de 0 mg.kg^{-1} y predecir que la precipitación sin aditivo podría tener un valor cercano a 2, lo cual sugiere un mecanismo de crecimiento en espiral ó modelo de difusión de superficie (BCF), ecuación (1.15). Se ha demostrado recientemente [12] que las cinéticas de crecimiento del cristal en

solución acuosa en ausencia de impurezas siguen dicho modelo, lo que confirma lo encontrado para nuestro caso.

Para los demás casos g excede el valor de 2 por la presencia de los aditivos, y la conclusión aceptable es que el mecanismo de crecimiento es el de nucleación de superficie polinuclear (B+S), ecuación (1.13). Este mecanismo fue propuesto originalmente por Hillig [51] para crecimiento de cristales en mezclas fundidas y combina los conceptos de la nucleación bidimensional y el crecimiento en espiral.

El trabajo más reciente de interpretación del efecto de las impurezas en la cinética de crecimiento del cristal en soluciones ha sido llevado a cabo por Kubota [14], con un modelo propuesto por Kubota y Mullin [52], la versión original del cual fue propuesto por Cabrera y Vermilyea [53]. En dicho modelo el avance de los escalones lo impiden las impurezas adsorbidas en los sitios de los rincones de las líneas del escalón, por un mecanismo de sujeción modificado. Los datos experimentales para estos fines, como se ha mencionado, se obtienen mediante técnicas de medición de la velocidad de crecimiento de caras individuales del cristal.

Con respecto al número de cristales y aunque la determinación indirecta por medio del tamaño promedio no da resultados confiables [16], sin embargo los valores de N presentados en Tabla 3.3 muestran evidencia del efecto de los aditivos. Se observa que el número de cristales N aumentó de 3.72×10^5 a 7.94×10^5 con el aumento de la concentración del polielectrolito de 10 a $15 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. En cambio con las mezclas polielectrolito – surfactante, N disminuyó con el aumento de la concentración del surfactante.

Aunque no es posible separar los fenómenos de nucleación y de crecimiento del cristal, los resultados del período de inducción de la precipitación del NaHCO_3 fueron claros en el sentido de que los polielectrolitos inhiben el proceso de nucleación primaria, causada por partículas activas extrañas presentes en la solución. Entonces para explicar el hecho de que con los polielectrolitos se aumenta el número de cristales, se propone que ellos favorecen la nucleación secundaria.

Los resultados obtenidos con las mezclas polielectrolito surfactante sugieren que los surfactantes inhiben tanto la nucleación primaria como la secundaria, permitiendo que los cristales disminuyan en número y aumenten de tamaño.

Tabla 3.3. Resultados cinéticos de la velocidad de crecimiento lineal del cristal con polielectrolito y con mezclas polielectrolito – surfactante, de tres experimentos.

	L (mm)	$N * 10^{-5}$	α	β	g	B	$K_c * 10^4$	$K_g * 10^2$	$R_g * 10^3$ (mol.m ⁻² .s ⁻¹)	$G * 10^7$ (m.s ⁻¹)		
Experimento 13												
c PESNa-APM		$\Delta C_{tot} = \sigma_{tot} = 38.6 \text{ g/100 g de solución} = 0.46 \text{ mol/1000 cm}^3 \text{ de agua}$										
	10	0.360	3.72	0.718	4.82	2.68	0.465	5.87	5.12	12.2	10.6	
	15	0.265	7.94	0.890	5.55	3.05	0.517	5.15	4.17	8.04	6.51	
	20	0.268	7.05	0.696	4.75	3.42	0.553	5.79	5.12	6.78	6.00	
Experimento 17												
c PESNa-APM	c C10SNa	$\Delta C_{tot} = \sigma_{tot} = 42.3 \text{ g/100 g de solución} = 0.497 \text{ mol/1000 cm}^3 \text{ de agua}$										
	10	0	0.361	3.88	0.576	4.20	2.01	0.383	4.75	4.49	19.9	18.8
	10	10	0.542	0.995	0.477	3.72	2.63	0.301	6.16	6.24	16.8	17.0
	10	15	0.548	0.961	0.478	3.73	2.82	0.179	4.71	4.76	11.3	11.4
	10	20	0.629	0.631	0.455	3.61	3.04	0.047	3.99	4.11	8.22	8.47
Experimento 19												
c PESNa-APM	c C12SNa	$\Delta C_{tot} = \sigma_{tot} = 49.1 \text{ g/100 g de solución} = 0.585 \text{ mol/1000 cm}^3 \text{ de agua}$										
	10	0	0.396	3.00	0.558	4.15	3.49	-0.282	1.11	1.07	2.85	2.75
	10	2	0.542	1.10	0.681	4.68	3.39	-0.134	2.21	1.96	5.98	5.33
	10	4	0.486	1.63	0.660	4.57	2.63	0.296	5.23	4.70	21.2	19.1
	10	6	0.573	0.998	0.609	4.36	2.81	0.523	10.3	9.58	38.2	35.5

3.3. RENDIMIENTO DE LA PRECIPITACIÓN DE NaHCO_3 CON ADITIVOS

El efecto de los aditivos en la desviación de la cantidad precipitada de equilibrio del NaHCO_3 , se determinó mediante el comportamiento de la cantidad Δm como función del tiempo. Dicha cantidad depende de la temperatura y se define como, $\Delta m = \text{masa precipitada de equilibrio} - \text{masa precipitada experimental}$, para 100 g de solución inicial. Los resultados obtenidos con los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular y con la mezcla de aditivos, experimentos 13, 14 y 17 respectivamente, se muestran en las gráficas de las Figuras 3.28, 3.29 y 3.30.

En la Figura 3.28 se muestra el comportamiento sin aditivo y con diferentes concentraciones del polielectrolito de alto peso molecular, del experimento 13. La curva sin aditivo del experimento 13 alcanzó la precipitación de equilibrio, $\Delta m = 0$, aproximadamente a los 130 minutos; en cambio las curvas obtenidas con aditivo presentaron valores de $\Delta m > 0$. Con una concentración inicial de 10 mg.kg^{-1} la curva se vuelve asintótica con un valor de $\Delta m = 0.38 \text{ g}$. Este valor puede considerarse como el aumento de la solubilidad del NaHCO_3 causada por el aditivo. Con mayores concentraciones las curvas no se hacen asintóticas sino que tienden al descenso para alcanzar aparentemente un valor constante de la sobresaturación.

En Figura 3.29 se presenta el comportamiento obtenido con diferentes concentraciones de los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular del experimento 14. El aditivo de alto peso molecular PESNa.APM presentó valores más altos de Δm que el de menor peso molecular, es decir presentó mayor desviación del equilibrio. Con 10 mg.kg^{-1} del aditivo PESNa-APM la curva se vuelve asintótica aproximadamente a 375 min, con un valor de Δm de 0.18 g . Este valor puede considerarse para este sistema como el aumento de la solubilidad del NaHCO_3 , por la presencia del aditivo. Dicho valor es menor que el del experimento 13 debido a la menor sobresaturación de la solución inicial del experimento 14. En cambio con concentraciones de 15 y 20 mg.kg^{-1} de PESNa-APM, las curvas tienden a la disminución hasta alcanzar un valor constante de la sobresaturación, Figura 3.29.

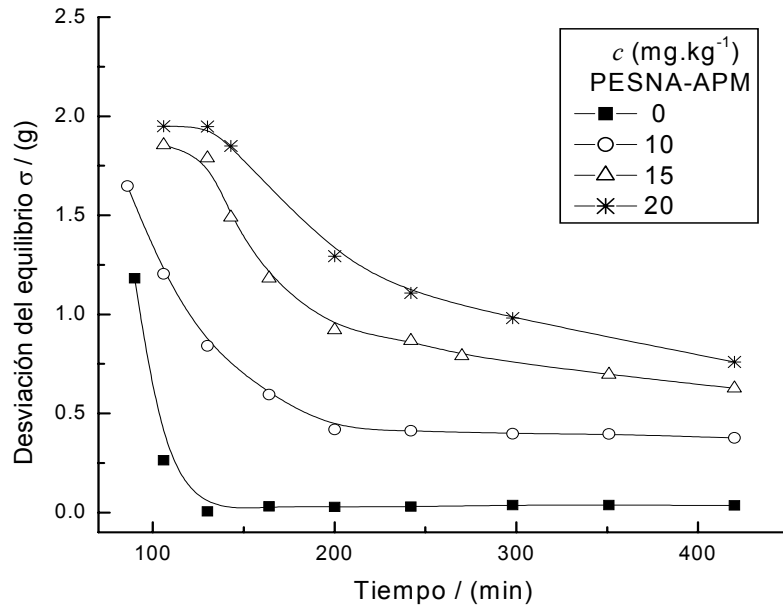


Figura 3.28. Desviación de la precipitación de equilibrio de NaHCO_3 causada por el polielectrolito de alto peso molecular PESNa-APM, experimento 13; Base: 100g de salmuera inicial;

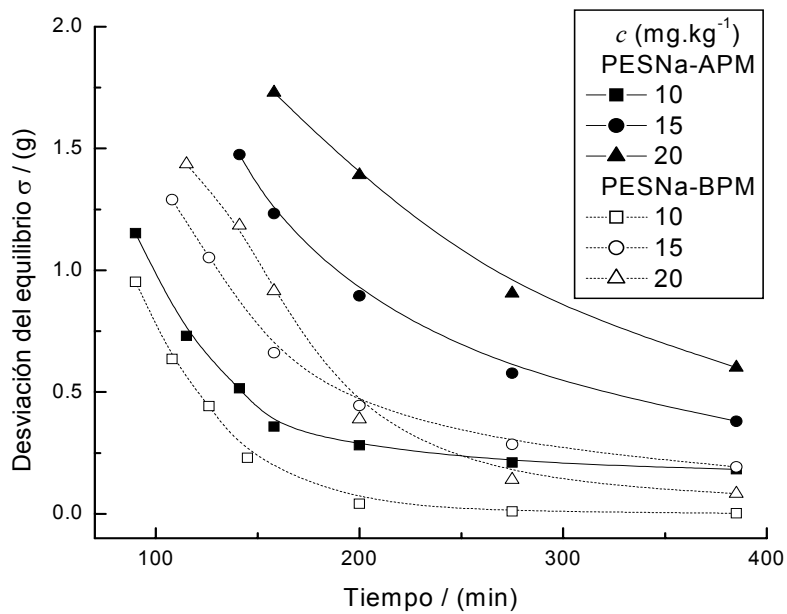


Figura 3.29. Desviación de la precipitación de equilibrio de NaHCO_3 causado por los polielectrolitos de alto y de bajo peso molecular, experimento 14. Base: 100g de salmuera inicial.

Con el aditivo de bajo peso molecular PESNa-BPM, las curvas con 15 y 20 mg.kg⁻¹ no llegan a ser asintóticas, en cambio la curva obtenida con 10 mg.kg⁻¹ de PESNa.BPM sí se hizo asintótica, aproximadamente a 300 min, con un valor de $\Delta m = 0$, Figura 3.29, es decir, con esta concentración la precipitación alcanzó el equilibrio, igual que la precipitación sin aditivo del experimento 13, Figura 3.28.

En Figura 3.30 se presenta el comportamiento obtenido con la mezcla polielectrolito – surfactante C10SNa del experimento 17; con 10 mg.kg⁻¹ del polielectrolito PESNa-APM la curva se vuelve asintótica con un valor de Δm de 0.16 g. Con la adición del surfactante al polielectrolito se observa que las tres curvas obtenidas se hicieron asintóticas con valores de Δm de 0.58, 0.72 y 0.69 g con 10, 15 y 20 mg.kg⁻¹ de C10SNa. Lo anterior significa que el surfactante aumentó todavía más la solubilidad del NaHCO₃, modificando en mayor medida el equilibrio.

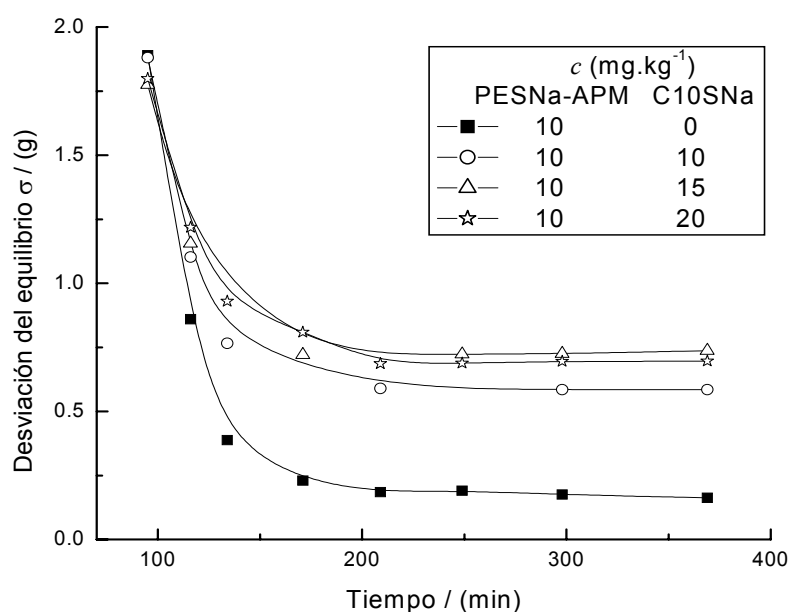


Figura 3.30. Desviación de la precipitación de equilibrio del NaHCO₃ causada por la mezcla polielectrolito – surfactante C10SNa, experimento 17. Base: 100 g de salmuera inicial.

De los resultados anteriores puede concluirse que es posible relacionar la actividad inhibidora de la precipitación de los aditivos con la capacidad de desviación del equilibrio. Entre mayor es la capacidad de desviación del equilibrio mayor es la capacidad de inhibición de la precipitación y por lo tanto mayor es la capacidad modificadora del hábito cristalino. El polielectrolito aumenta la solubilidad del NaHCO₃ debido posiblemente a que forma uniones

con los iones de la solución; como resultado el rendimiento de la precipitación es menor que el de la precipitación sin aditivo.

En resumen, los sistemas de precipitación al final de los experimentos presentaron desviación del equilibrio por la presencia de los aditivos. Si se define el rendimiento de la precipitación como la relación de la cantidad precipitada y la que precipitaría si el sistema alcanzara el equilibrio, entonces como consecuencia de lo anterior el rendimiento de la precipitación es menor que el obtenido sin aditivos. Los resultados se muestran en Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Rendimiento de la precipitación de NaHCO_3 con los aditivos.

Experimento 13.		Experimento 14		Experimento 17	
NaHCO_3 inicial = 7.86 g/100 g		NaHCO_3 inicial = 6.73 g/100 g		NaHCO_3 inicial = 7.77 g/100 g	
Temp. final = 37 °C		Temp. final = 30 °C		Temp. final = 34 °C	
<i>c</i> aditivo	Rendimiento	<i>c</i> aditivo	Rendimiento	<i>c</i> aditivo	Rendimiento
(mg.kg ⁻¹)	(%)	(mg.kg ⁻¹)	(%)	(mg.kg ⁻¹)	(%)
0 PESNa-APM	98.9	10 PESNa- APM	93.5	10 PESNa- APM+ 0 C10SNa	95.2
10 PESNa-APM	88.1	15 PESNa- APM	86.4	10 PESNa- APM+ 10 C10SNa	83.7
15 PESNa-APM	80.3	20 PESNa- APM	78.5	10 PESNa- APM+ 15 C10SNa	78.2
20 PESNa-APM	76.1	10 PESNa- BPM	99.8	10 PESNa- APM+ 20 C10SNa	79.4
		15 PESNa- BPM	93.1		
		20 PESNa- BPM	97		

En el experimento 13 el rendimiento disminuyó de 98.9% sin aditivo a 88.1%, 80.3% y 76.1% con 10, 15 y 20 mg.kg⁻¹ de PESNa-APM respectivamente. En el experimento 14, el rendimiento de la precipitación con PESNa-APM presentó valores más bajos, de 93.5%, 86.4% y 78.5% con 10, 15 y 20 mg.kg⁻¹ de PESNa-APM respectivamente debido a la menor sobresaturación inicial de la solución. En el mismo experimento se observa que con el

polielectrolito de bajo peso molecular PESNa-BPM se alcanzó mayor rendimiento de la precipitación que con el polielectrolito de alto peso molecular. En el experimento 17 con solo el polielectrolito PESNa-APM se obtuvo un rendimiento de 95.2%. Con la adición de 10, 15 y 20 mg.kg⁻¹ de surfactante C10SNa a 10 mg.kg⁻¹ de polielectrolito, el rendimiento disminuyó hasta 83.7%, 78.2% y 79.4 % respectivamente.

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS PRECIPITADAS DE NaHCO₃

3.4.1. Tamaño y varianza de los cristales de NaHCO₃ con los polielectrolitos

El efecto de la concentración y del peso molecular del polielectrolito en el tamaño de los cristales de NaHCO₃ y en el coeficiente de varianza (la dispersión de los tamaños), se muestra en la Figura 3.31 y en Tabla 3.5. Los resultados obtenidos sin aditivo y con concentraciones menores de 10 mg.kg⁻¹ no se consideraron en el análisis por la forma irregular del cristal.

Al aumentar la concentración de ambos polielectrolitos del experimento 14, el tamaño promedio del cristal disminuyó y al comparar los dos aditivos a la misma concentración, el de mayor peso molecular formó cristales más pequeños, Figura 3.31 (1), lo que confirma que posee el mayor efecto de inhibición del crecimiento.

Los cristales de NaHCO₃ obtenidos con el polielectrolito PESNa-APM del experimento 12, desarrollaron mayor tamaño que los de los experimentos 13 y 14, Figura 3.31 (1). Los resultados pueden explicarse por el efecto que tuvo el aditivo en la velocidad de precipitación del experimento 12. La velocidad aumentó después de alcanzar un valor mínimo con la concentración, como si después de dicho valor el aditivo funcionara favoreciendo el crecimiento del cristal.

El coeficiente de varianza indica la dispersión del tamaño de los cristales. A mayor coeficiente de varianza mayor dispersión. Si los cristales son uniformes significa que todos los núcleos se formaron al mismo tiempo. Si el coeficiente es alto indica que durante el proceso de crecimiento del cristal se formaron núcleos secundarios. En el caso del cristal de NaHCO₃ en presencia de los polielectrolitos, el coeficiente de varianza tendió a incrementarse con el aumento de la concentración de los dos polielectrolitos y el de mayor peso molecular causó mayor aumento del coeficiente de varianza, o sea mayor dispersión de los tamaños, Figura 3.31 (2). Es decir que los polielectrolitos promovieron la formación de núcleos secundarios.

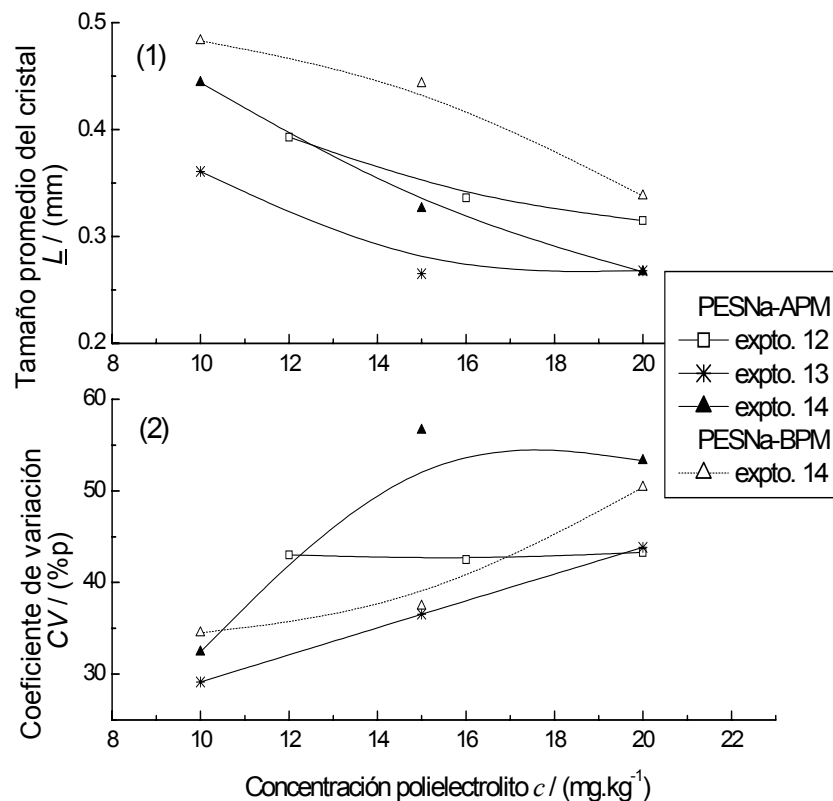


Figura 3.31. (1) Tamaño promedio \bar{L} y (2) Coeficiente de Varianza CV de los cristales de NaHCO_3 , en función de la concentración de los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular, experimento 14.

Al aumentar la concentración de los polielectrolitos parece como si una fracción de las moléculas, en vez de impedir el crecimiento funcionaran promoviendo la formación de núcleos secundarios, causando mayor dispersión de los tamaños. Sin embargo en el experimento 12 el coeficiente de varianza no aumentó sino que permaneció casi constante. En este caso parece que el aditivo funcionó favoreciendo el crecimiento del cristal, en lugar de promover la formación de núcleos secundarios.

Los cristales de menor tamaño y menor coeficiente de varianza se obtuvieron en el experimento 13. El perfil de enfriamiento del experimento, Figura 3.13, indica que la precipitación se llevó a cabo a mayor temperatura que la de los otros dos experimentos. Parece como si la mayor temperatura de precipitación hubiera favorecido la inhibición tanto del crecimiento del cristal como de la formación de núcleos secundarios.

3.4.2. Tamaño y varianza de los cristales de NaHCO_3 con mezcla de aditivos

El efecto de la mezcla del polielectrolito y los surfactantes en el tamaño y el coeficiente de varianza de los cristales de NaHCO_3 de los experimentos 16, 17, 18 y 19 se muestra en las Figuras 3.32 y 3.33. Los resultados se comparan con los obtenidos con solamente el polielectrolito. Los resultados anteriores se encuentran también en Tabla 3.5.

La Figura 3.32 (1) muestra la dependencia del tamaño del cristal de las concentraciones de la mezcla PESNa-APM - C10SNa, de los experimentos 16 y 17. Los resultados del experimento 16 (preliminar) se presentan de dos formas: con la concentración del surfactante constante, y con la concentración del polielectrolito variable y viceversa. En las dos formas el tamaño presentó tendencias contrarias con el aumento de la concentración de los aditivos. El comportamiento anterior mostró que el sistema precipitante es muy sensible a la concentración de los aditivos mezclados.

En el experimento 17 se buscó optimizar la combinación de los aditivos, con una concentración intermedia del polielectrolito (10 mg.kg^{-1}) y concentraciones de surfactante menores que 40 mg.kg^{-1} . Los resultados muestran una tendencia al aumento del tamaño promedio del cristal con el aumento de la concentración del surfactante, Figura 3.32 (1). El tamaño aumentó de 0.361 g cm^{-3} a 0.542 , 0.548 y 0.629 g cm^{-3} , con la adición de 10, 15 y 20 mg.kg^{-1} de C10SNa respectivamente.

A los cristales obtenidos con solamente el surfactante C10SNa no se les determinó el tamaño por su forma irregular. El surfactante en esas concentraciones no modificó el hábito cristalino. También por la misma razón no se muestran los resultados del tamaño de los cristales obtenidos sin aditivo.

En Figura 3.32 (2) se muestra la dispersión de los tamaños obtenidos con la mezcla PESNa-APM – surfactante C10SNa. En el experimento 16 (preliminar) los valores del coeficiente de varianza fueron altos (32 a 44 %) y las tendencias contrarias con el aumento de la concentración de los aditivos, lo que confirma la alta sensibilidad del sistema precipitante. En el experimento 13 los valores con el polielectrolito fueron altos también de 29.1 a 43.8 % con concentraciones de 10 a 20 mg.kg^{-1} de PESNa-APM. En cambio en el experimento 17 se logró disminuir la dispersión de los tamaños con la combinación de los dos aditivos; el coeficiente de varianza obtenido con 10 mg.kg^{-1} del polielectrolito fue de 25.6 % y disminuyó a valores de 19.2, 20.4 y 19.5 %, adicionando 10, 15 y 20 mg.kg^{-1} de C10SNa respectivamente.

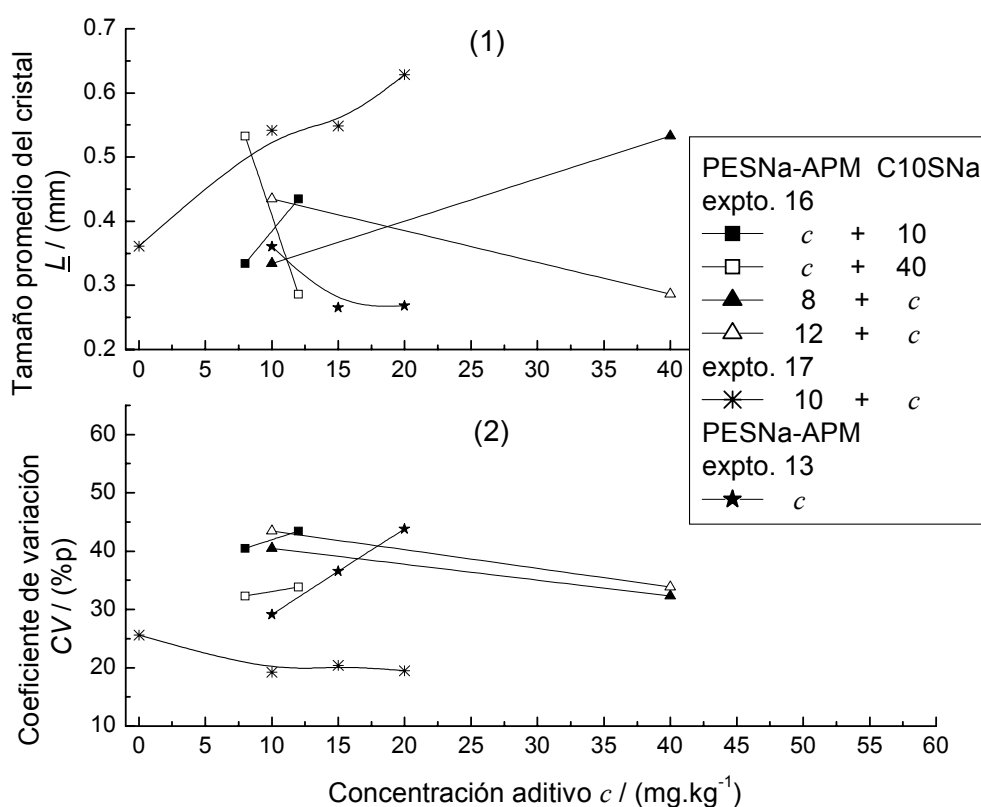


Figura 3.32. (1) Tamaño promedio \bar{L} y (2) Coeficiente de varianza CV de los cristales de NaHCO_3 , obtenidos con NaPES-APM y con la mezcla de aditivos NaPES-APM y C10SNa.

En Figura 3.33 se muestra el tamaño y el coeficiente de varianza de los cristales en función de las concentraciones de la mezcla PESNa-APM-C12SNa, de los experimentos 18 y 19. Los resultados del experimento 18 (preliminar) se presentan de dos formas, considerando fija la concentración del surfactante y variable la del polielectrolito y viceversa. Al igual que en el experimento 16, en este experimento el tamaño presentó tendencias contrarias con el aumento de la concentración de los aditivos, Figura 3.33 (1).

En el experimento 19 se escogió una concentración intermedia del polielectrolito, 10 mg.kg^{-1} y concentraciones muy bajas del surfactante C12SNa. Los resultados obtenidos muestran que con la adición del surfactante al polielectrolito, el tamaño aumentó de 0.396 g cm^{-3} a 0.542 , 0.486 y 0.573 g cm^{-3} con 2 , 4 y 6 mg.kg^{-1} de C12SNa respectivamente, Figura 3.33 (1).

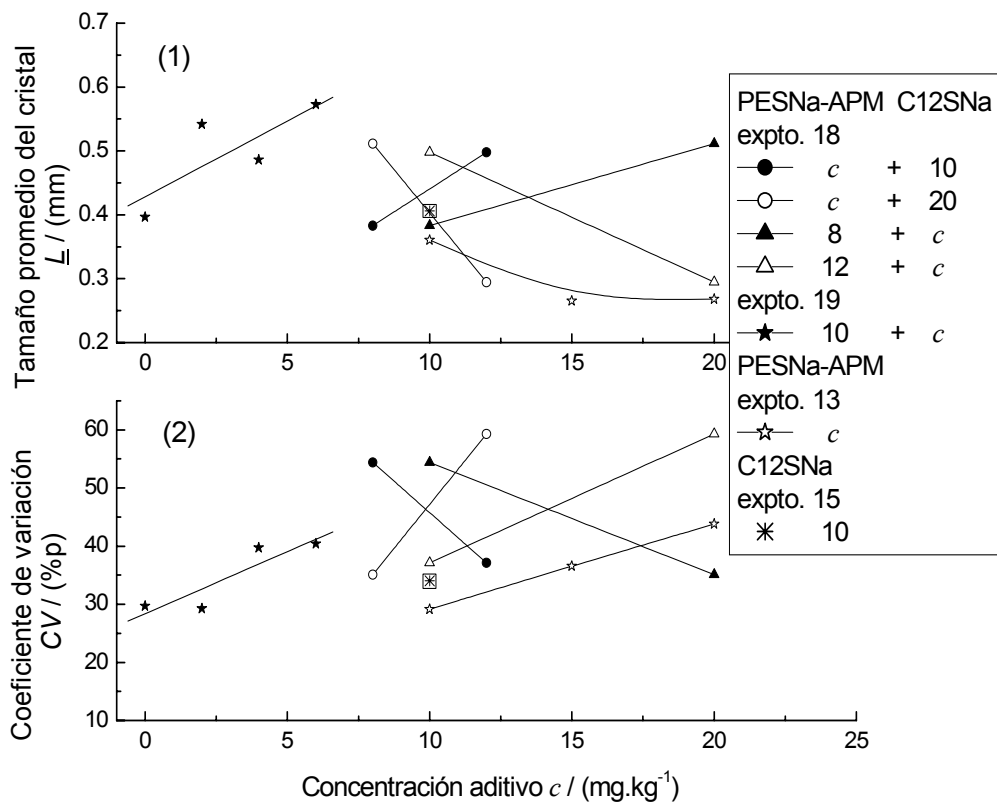


Figura 3.33. (1) Tamaño promedio y (2) Coeficiente de varianza de los cristales de NaHCO_3 , obtenidos con NaPES-APM, con C12SNa y con la mezcla NaPES-APM y C12SNa.

Los resultados de la dispersión de los tamaños obtenidos con la mezcla PESNa-APM - C12SNa se muestran en Figura 3.33 (2). El coeficiente de varianza de los cristales obtenidos con las mezclas del experimento 18 (preliminar) presentó valores muy altos, 35 a 60 %, y tendencias contrarias al aumento de la concentración de los aditivos, lo que confirma la alta sensibilidad del sistema precipitante. En el experimento 19 se trató de controlar el fenómeno de la precipitación, sin embargo al adicionar el surfactante C12SNa, el coeficiente de varianza en vez de disminuir aumentó, Figura 3.33 (2); con 10 mg.kg^{-1} del polielectrolito se obtuvo 29.7 % y aumentó a 30.9, 39.8 y 40.4 % con la adición de 2, 4 y 6 mg.kg^{-1} de C12SNa respectivamente. Los valores del coeficiente de varianza de los cristales del experimento 19 fueron tan altos como los obtenidos con el polielectrolito solo.

3.4.3. Tamaño, varianza y densidad de los cristales de Na_2CO_3 con los aditivos solos y mezclados

En Tabla 3.5 se presentan los resultados del tamaño promedio, varianza y densidad de los cristales de Na_2CO_3 (cristales calcinados), comparados con los de los cristales de NaHCO_3 (cristales sin calcinar), obtenidos con los aditivos solos y mezclados. Los resultados se muestran también en las Figuras 3.34 y 3.35.

En Figura 3.34 (1) se comparan los resultados del tamaño promedio obtenidos con el polielectrolito y con la combinación óptima de los aditivos. Se observa que sistemáticamente los cristales de NaHCO_3 (sin calcinar) son de mayor tamaño que los cristales calcinados de Na_2CO_3 .

Los cristales con la combinación óptima de aditivos presentaron mayor tamaño que obtenidos con el polielectrolito solo. Con la mezcla PESNa-APM - C10SNa los resultados del tamaño muestran tendencia al aumento con el aumento de la concentración del surfactante. Con la mezcla PESNa-APM – C12SNa la tendencia al aumento con el aumento de la concentración es menos clara. Se observa que se requiere de concentraciones más bajas de C12SNa (2 a 6 mg.kg^{-1}) que de C10SNa (10 – 20 mg.kg^{-1}) para alcanzar resultados parecidos en cuanto al tamaño de los cristales. Los resultados evidencian que el sistema de precipitación es más sensible a la presencia del surfactante C12SNa.

En Figura 3.34 (2) se comparan los resultados del coeficiente de variación obtenidos con el polielectrolito y con la combinación óptima de los aditivos. Se observa que los valores de la varianza de los cristales de Na_2CO_3 fueron mayores que los del NaHCO_3 , es decir la calcinación de los cristales aumentó la dispersión del tamaño de los cristales.

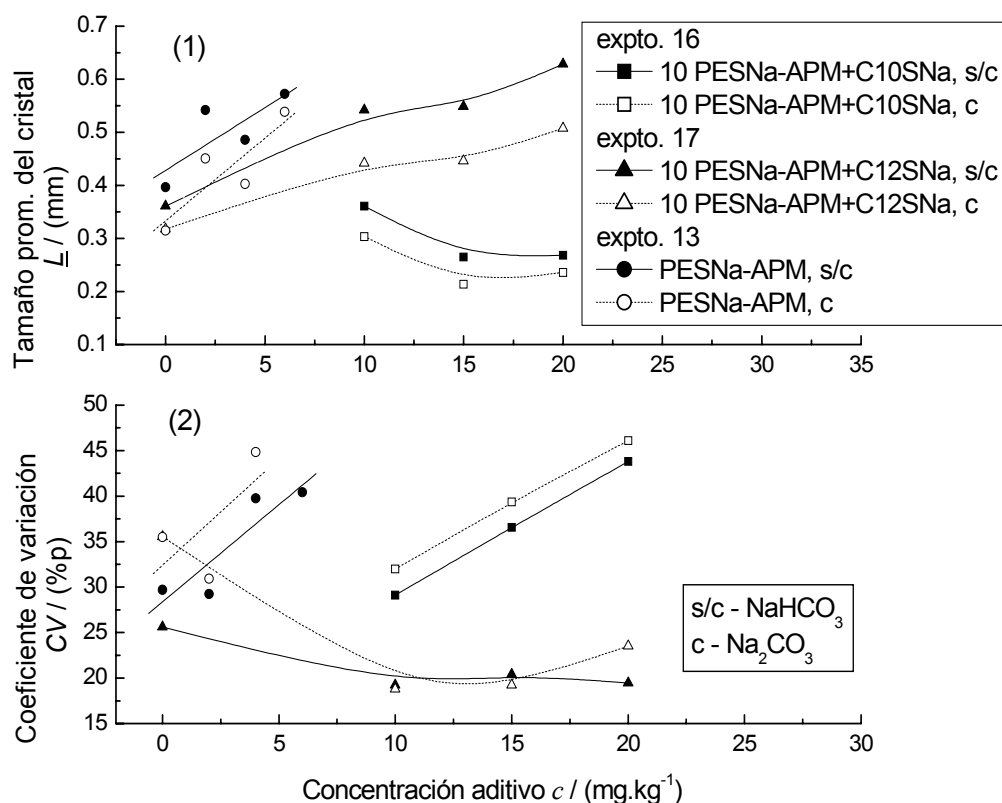


Figura 3.34. (1) Tamaño promedio y (2) Coeficiente de Varianza CV de los cristales de NaHCO_3 y de Na_2CO_3 , obtenidos con NaPES-APM y con combinación óptima de la mezcla de aditivos polielectrolito – surfactante.

En Figura 3.35 se muestra el comportamiento de la densidad aparente de los cristales sin calcinar (NaHCO_3) y calcinados (Na_2CO_3), en función de la concentración del polielectrolito solo, experimento 13, de la combinación óptima de concentraciones de la mezcla polielectrolito – surfactante C10SNa, experimento 17 y de la combinación óptima de concentraciones polielectrolito – surfactante C12SNa, experimento 19. Para este análisis se incluyeron los resultados obtenidos sin aditivo del experimento 13 y también con los surfactantes solos del experimento 15.

Los valores de la densidad aparente del Na_2CO_3 fueron más altos que los del NaHCO_3 y las curvas obtenidas para los dos compuestos son paralelas sistemáticamente.

En el experimento 15, la densidad aparente del NaHCO_3 con 10 mg.kg^{-1} de C10SNa presentó el valor más bajo, 0.4 g cm^{-3} , inclusive menor que el obtenido sin aditivo del experimento 13, de 0.66 g cm^{-3} . El surfactante en esa concentración no mejoró la forma y el tamaño de los cristales. En cambio con 10 mg.kg^{-1} del surfactante C12SNa, la densidad aparente de los cristales de NaHCO_3 fue alta, de 0.85 g cm^{-3} . Los anteriores resultados

confirman que el surfactante C12SNa presentó un efecto mayor en la precipitación del NaHCO_3 que el surfactante C10SNa.

En el experimento 13 la densidad de los cristales de NaHCO_3 sin aditivo aumentó su valor de 0.66 g.cm^{-3} a 1.13 g.cm^{-3} con 10 mg.kg^{-1} de PESNa-APM. El comportamiento muestra un máximo a 12 mg.kg^{-1} aproximadamente y al continuar en aumento la concentración la densidad tendió a la disminución, Figura 3.35.

Con la mezcla polielectrolito - surfactante C10SNa se obtuvieron valores de la densidad mas altos que los anteriores. Con 10 mg.kg^{-1} de PESNa-APM el valor fue de 0.79 g.cm^{-3} y aumentó su valor a 1.0, 1.05 y 1.0 g cm^{-3} con la adición del surfactante C10SNa, en concentraciones de 10, 15 y 20 mg.kg^{-1} respectivamente, Figura 3.35.

Con la mezcla polielectrolito - surfactante C12SNa la densidad aparente de los cristales de NaHCO_3 con 10 mg.kg^{-1} de polielectrolito fue de 0.77 g cm^{-3} y aumentó a 0.93, 0.87 y 0.83 g cm^{-3} con la adición de 2, 4 y 6 mg.kg^{-1} de C12SNa respectivamente, Figura 3.35.

La comparación de los resultados del experimento 17 con los del experimento 13 permite concluir que, con la mezcla polielectrolito – surfactante C10SNa se obtienen tamaños más grandes, coeficientes de varianza más bajos y densidades aparentes altas e iguales que las obtenidas con el polielectrolito solo. La comparación de los resultados del experimento 19 con los del experimento 13 permite concluir que con la mezcla polielectrolito – surfactante C12SNa se obtienen tamaños más grandes, coeficientes de varianza iguales y densidades aparentes más altas que las obtenidas con el polielectrolito solo.

De los resultados obtenidos se puede concluir que con 10 mg.kg^{-1} de polielectrolito y 15 mg.kg^{-1} de C10SNa, se alcanzó una combinación de concentraciones que permitió obtener tamaño grande, varianza baja y densidad alta, tanto para el NaHCO_3 como para el producto final Na_2CO_3 .

Los resultados obtenidos para Na_2CO_3 (cristales calcinados) se reproducen de manera paralela a los de NaHCO_3 (sin calcinar). Los cristales de NaHCO_3 sistemáticamente presentaron mayor tamaño promedio, menor coeficiente de varianza y menor densidad aparente que los cristales de Na_2CO_3 .

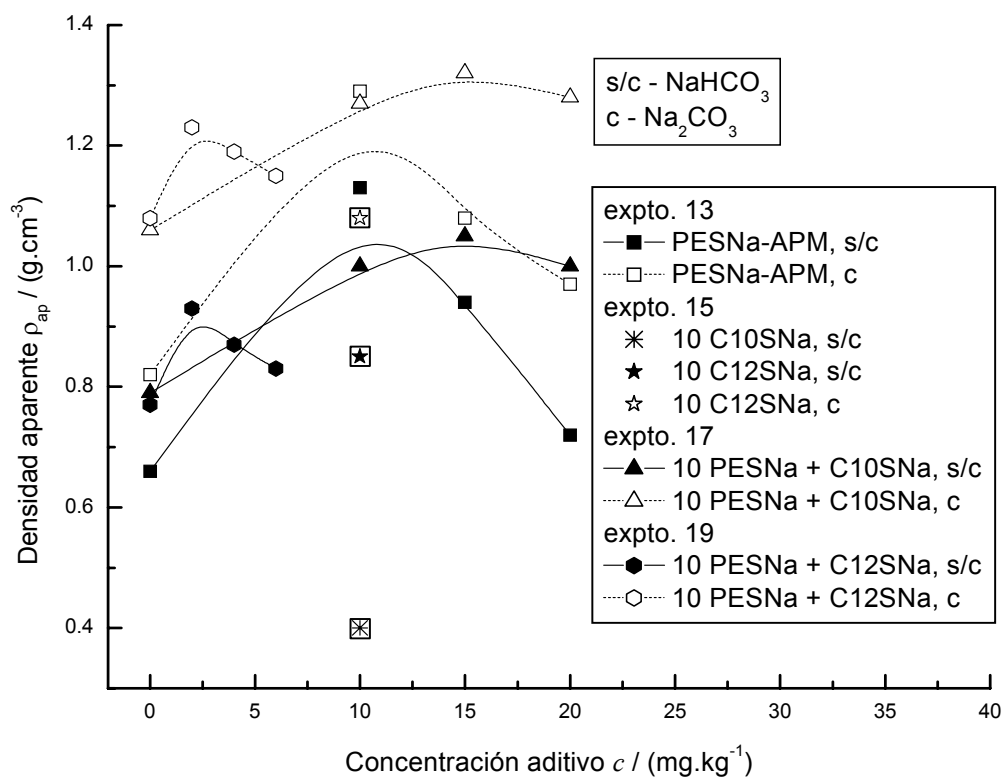


Figura 3.35. Densidad aparente de los cristales de NaHCO_3 y de Na_2CO_3 , obtenidos sin aditivo, con los aditivos solos y con la combinación óptima de los mismos.

Tabla 3.5. Resultados de densidad aparente, tamaño promedio y coeficiente de varianza de los cristales de NaHCO_3 y Na_2CO_3 , obtenidos con los aditivos solos y mezclados.

Experimento	Concentración aditivos c (mg.kg^{-1})	Densidad aparente ρ_{ap} (g.cm^{-3})		Tamaño promedio \bar{L} (mm)		Coeficiente de varianza CV (%p)	
		NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3
13	0 PESNa-APM	0.66	0.82	0.370	0.395	35.52	39.10
	10 PESNa-APM	1.13	1.29	0.360	0.304	29.13	31.98
	15 PESNa-APM	0.94	1.08	0.265	0.214	36.54	39.34
	20 PESNa-APM	0.72	0.97	0.268	0.236	43.83	46.11
15	10 C10SNa	0.40					
	40 C10SNa	0.47					
	10 C12SNa	0.85	1.08	0.406	0.321	34.02	40.41
	20 C12SNa	0.67					
16	8 PESNa-APM + 10 C10SNa	0.93	1.24	0.333	0.309	40.48	54.5
	8 PESNa-APM + 40 C10SNa	0.94	1.21	0.533	0.461	32.27	34.29
	12 PESNa-APM + 10 C10SNa	1.14	1.42	0.435	0.373	43.46	37.70
	12 PESNa-APM + 40 C10SNa	0.89	1.18	0.286	0.258	33.84	47.97
17	10 PESNa-APM	0.79	1.06	0.361	0.318	25.62	35.53
	10 PESNa-APM + 10 C10SNa	1.00	1.28	0.542	0.442	19.22	18.79
	10 PESNa-APM + 15 C10SNa	1.05	1.32	0.548	0.446	20.39	19.22
	10 PESNa-APM + 20 C10SNa	1.00	1.28	0.629	0.507	19.47	23.50

Continuación de la Tabla 3.5

18	8 PESNa-APM + 10 C12SNa	0.82	1.11	0.383	0.295	54.40	59.40
	8 PESNa-APM + 20 C12SNa	0.64		0.511		35.09	
	12 PESNa-APM + 10 C12SNa	0.72		0.498		37.14	
	12 PESNa-APM + 20 C12SNa	0.73	1.01	0.295	0.262	59.33	70.97
19	10 PESNa-APM	0.77	1.08	0.396	0.315	29.70	35.49
	10 PESNa-APM + 2 C12SNa	0.93	1.23	0.542	0.451	30.94	30.94
	10 PESNa-APM + 4 C12SNa	0.87	1.19	0.486	0.402	39.76	44.83
	10 PESNa-APM + 6 C12SNa	0.83	1.15	0.573	0.538	40.42	38.37

3.4.4. Adsorción de los polielectrolitos en el cristal de NaHCO_3

En la Figura 3.36 se muestran los resultados de la adsorción de los polielectrolitos en los cristales de NaHCO_3 del experimento 14. En la gráfica (1) se muestra la concentración del aditivo en los cristales y la relación de adsorción como función de la concentración inicial del polielectrolito en la solución. La relación de adsorción se define como la relación de la concentración del polielectrolito adsorbido de alto peso molecular y la de bajo peso molecular. En la gráfica (2) se muestra el porcentaje de aditivo adsorbido al final de la precipitación con respecto al inicial presente en la solución.

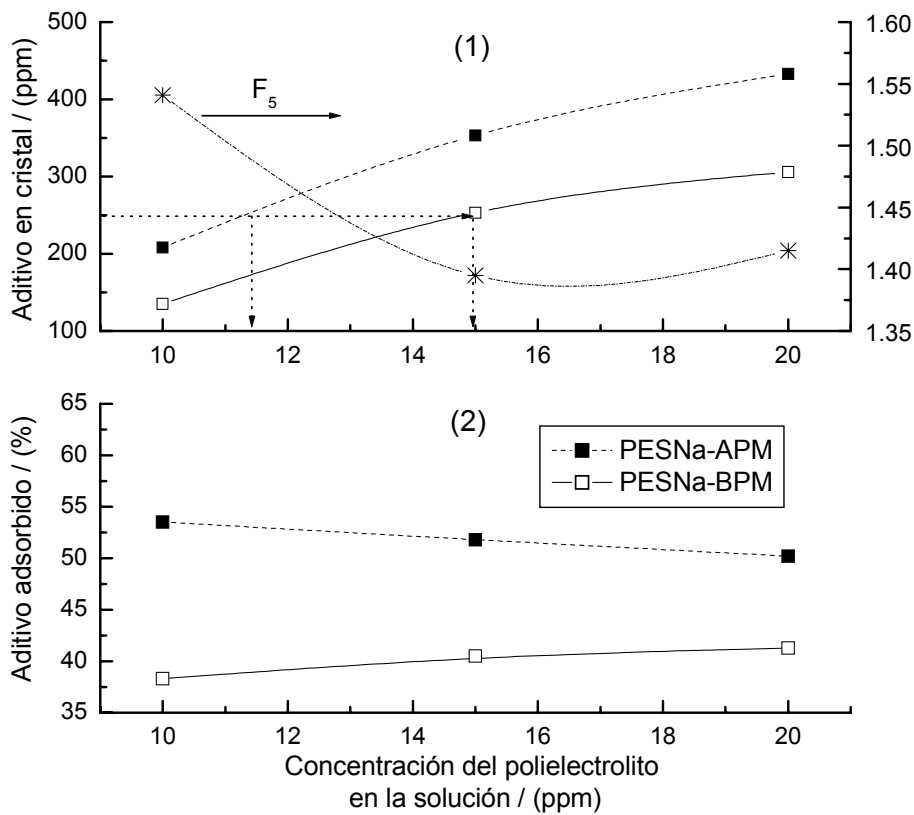


Figura 3.36. Adsorción de los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular en los cristales de NaHCO_3 , experimento 14. **(1)** Concentración final del polielectrolito en el cristal; **(2)** % de polielectrolito adsorbido en relación con la cantidad inicial presente en la solución.

La adsorción en el cristal es tan específica que el polielectrolito se concentra varias veces, por ejemplo, con 15 mg.kg^{-1} del PESNa-APM en la solución, la concentración en el cristal es de 350 mg.kg^{-1} , es decir se concentra más de 23 veces. La concentración del aditivo de alto peso molecular en los cristales fue mayor que la del aditivo de bajo peso molecular, por un

factor F_5 de 1.54, 1.40 y 1.42 con 10, 15 y 20 mg.kg⁻¹ respectivamente, Figura 3.36 (1). El comportamiento del factor muestra un valor mínimo con la concentración, lo que significa que la adsorción no solo depende del peso molecular del polielectrolito sino también de la concentración del mismo.

Para tratar de relacionar la forma de los cristales con los niveles de adsorción, las fotografías de Figura 3.4 muestran que con 10 mg.kg⁻¹ del polielectrolito de alto peso molecular y con 15 mg.kg⁻¹ del de bajo peso molecular, se obtuvo aproximadamente la misma forma y el mismo tamaño promedio. Si se propone que para alcanzar la misma forma se requiere la misma concentración de aditivo adsorbido, entonces de acuerdo con las líneas punteadas, Figura 3.36 (1), se requieren de 11.5 mg.kg⁻¹ del aditivo de alto peso molecular ó de 15 mg.kg⁻¹ del aditivo de bajo peso molecular para alcanzar la misma modificación, es decir se requiere 30% más del aditivo de bajo peso molecular.

De lo anterior es posible concluir que si se aumenta el peso molecular del polímero de estireno de 38 000 mg.kg⁻¹ a 245 000 mg.kg⁻¹, 6.5 veces, el aditivo de mayor peso molecular posee una actividad modificadora aproximadamente 30% mayor.

Los resultados de la adsorción del polielectrolito al agregarlo junto con los surfactantes del experimento 20 se muestran en Tabla 3.7. Las concentraciones usadas en este experimento fueron muy altas con el fin de poder identificar el efecto. Con 20 mg.kg⁻¹ del polielectrolito PESNa APM en la solución, la concentración del polielectrolito en el cristal fue de 309 mg.kg⁻¹; al agregar 20 mg.kg⁻¹ de dodecilsulfato C12SNa junto con el polielectrolito la concentración en el cristal disminuyó a 164 mg.kg⁻¹ y al agregar 40 mg.kg⁻¹ de decilsulfato C10SNa junto con el polielectrolito la concentración disminuyó drásticamente hasta 56 mg.kg⁻¹. La adición del surfactante disminuyó la adsorción del polielectrolito por un factor F_4 de 0.53 con C12SNa y por un factor F_4 de 0.18 con C10SNa.

Los resultados evidencian que el tamaño de la molécula del aditivo, Tabla 3.7, es determinante para su adsorción; los alquilsulfatos compiten con el polielectrolito por la adsorción en el cristal de NaHCO₃, dando como resultado una disminución drástica de la adsorción del polielectrolito.

Si se expresa la concentración de los aditivos en mol.kg⁻¹, al comparar las concentraciones se observa que la del polielectrolito es muy baja, 4.12×10^{-5} , comparada con las de los surfactantes, $15\ 400 \times 10^{-5}$ para el C10SNa y $6\ 900 \times 10^{-5}$ para el C12SNa. Sin embargo a pesar de su baja concentración molecular, el polielectrolito, como se ha mencionado, posee alta capacidad de inhibición del crecimiento del cristal de NaHCO₃.

El polielectrolito posee una gran actividad debido a sus múltiples ligandos (el de alto peso molecular tiene en promedio 2355 por molécula, Tabla 3.6. Pero su velocidad de adsorción posiblemente es lenta debido al gran tamaño de su molécula. A cambio posee alta capacidad para cubrir la superficie del cristal. Una vez adsorbido posiblemente se inmoviliza. Los surfactantes solamente poseen un ligando por cada molécula, Tabla 3.6, pero el tamaño del grupo no polar de su molécula juega un papel muy importante en la interfase sólido – solución. Además una vez adsorbidos posiblemente posean movilidad sobre la superficie del cristal, lo que los hace más activos.

Tabla 3.6. Peso molecular de los aditivos.

Aditivo	P. M. del polímero de estireno (g.mol ⁻¹)	P. M. del polímero (como sal de Na) (g.mol ⁻¹)	P. M. unidad básica, (como sal de Na) (g.mol ⁻¹)	Número de ligandos por molécula
PESNa-APM	245000	485000*	206	2355*
C10SNa		260	260	1
C12SNa		288	288	1

*Asumiendo que el polímero se encuentra monosulfonado.

Tabla 3.7. Polielectrolito adsorbido en los cristales de NaHCO₃, solo y mezclado con cualquiera de los dos surfactantes, experimento 20.

Aditivos	Concentración inicial de aditivos en la solución		Concentración del polielectrolito en el cristal		F ₄
	(mg.kg ⁻¹)	(mol.kg ⁻¹)	(mg.kg ⁻¹)	(mol.kg ⁻¹)	
PESNa-APM	20	4.12 x 10 ⁻⁵	309	6.37 x 10 ⁻⁴	1.00
PESNa-APM + C10SNa	20 + 40	4.12 x 10 ⁻⁵ , 0.154	56	1,15 x 10 ⁻⁴	0.18
PESNa-APM + C12SNa	20 + 20	4.12 x 10 ⁻⁵ , 0.069	164	3.38 x 10 ⁻⁴	0.53

3.4.5. Análisis de los cristales de NaHCO_3 por Difracción de Rayos X

Los difractogramas de los cristales obtenidos con los diferentes aditivos solos y mezclados y la intensidad de los picos (desarrollo de los planos) se presentan en Figuras 3.37 a 3.50.

En Figura 3.37 se muestran los difractogramas obtenidos con concentraciones de 0 a 20 mg.kg^{-1} del polielectrolito PESNa-APM. Los espectros de las muestras coinciden con los reportados para el NaHCO_3 (estructura monoclinica), tarjetas PDF 150700 y 211119, identificados como estándar. Los picos más agudos y simétricos se obtuvieron con 16 mg.kg^{-1} de aditivo. La cristalinidad aumentó en el siguiente orden: 0, 20, 4, 8 y 16 mg.kg^{-1} de aditivo. El espectro de los cristales sin aditivo se considera como referencia para este análisis. En Figura 3.38 se observa que con 4 mg.kg^{-1} del polielectrolito PESNa-APM se disminuye la intensidad de los picos de menor ángulo de refracción y se inhiben otros picos de mayor ángulo, a cambio del desarrollo de los planos (121) y (141). El pico 111 de alta intensidad permaneció sin alteración. Con 8 mg.kg^{-1} del polielectrolito aumentó la intensidad del plano (020) de bajo ángulo de refracción, disminuyó la intensidad de los planos (121) y (141), aparecieron los picos lejanos (-122) y (-212) y permaneció el pico intenso (111).

Con 16 mg.kg^{-1} se obtuvo la mayor inhibición de los planos observándose solamente 5 picos; desapareció el pico muy intenso del plano (111) para dar lugar al pico del plano (220), apareció el pico poco intenso y de alto ángulo de refracción (002) y permanecieron los picos de los planos (-111), (121) y (-311). Con 20 mg.kg^{-1} del polielectrolito PESNa-APM apareció nuevamente el pico (011) y aparecieron los picos de alto ángulo de refracción (022) y (-212) y los picos poco intensos (041) y (141). El pico del plano (220) permaneció con alta intensidad. La intensidad del pico del plano (121) permaneció casi sin alteración con las diferentes concentraciones del polielectrolito.

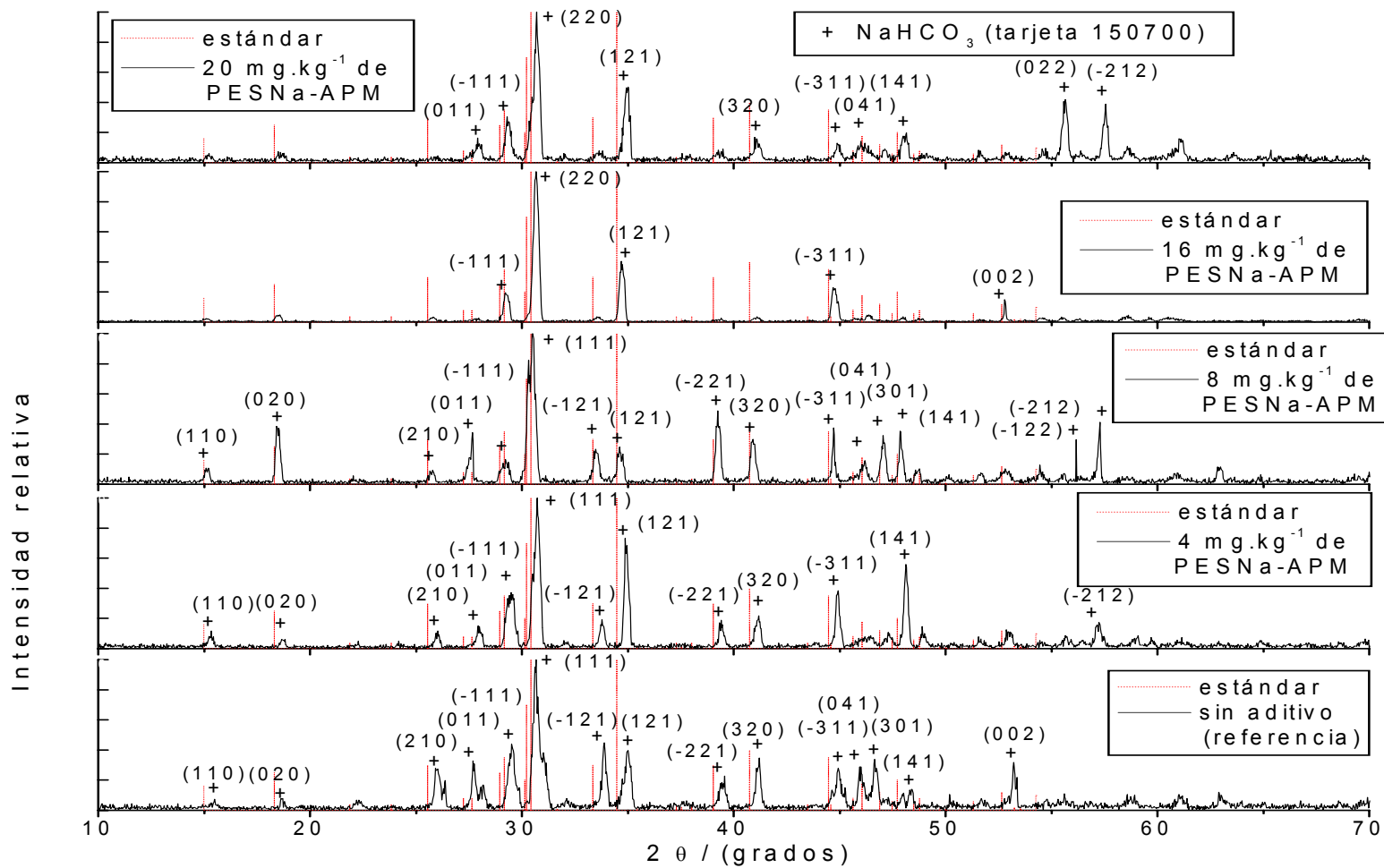


Figura 3.37. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO₃ (malla 40), obtenidos con diferentes concentraciones de polielectrolito de alto peso molecular PESNa-APM, experimento 12.

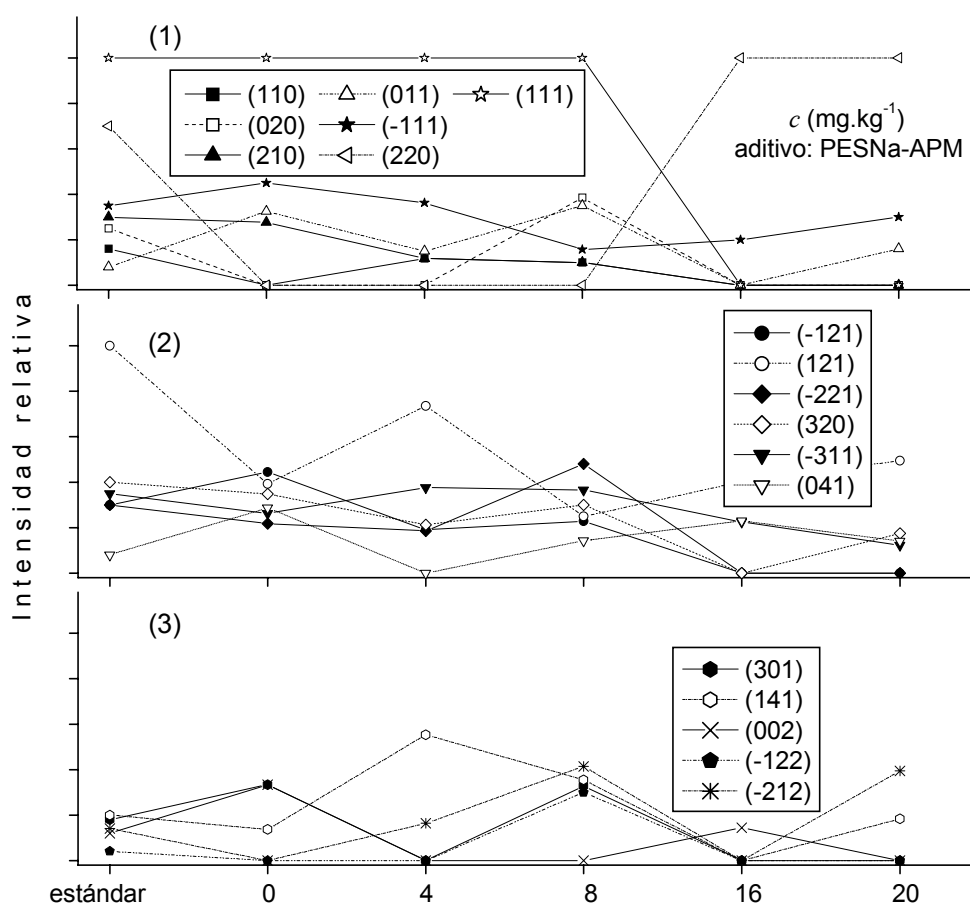


Figura 3.38. Efecto de la concentración de polielectrolito de alto peso molecular, en el desarrollo de los planos del cristal de NaHCO_3 , experimento 12. 1), 2) y 3), presentación de los planos en orden de aumento del ángulo de refracción.

En Figura 3.39 se muestran los difractogramas obtenidos nuevamente con concentraciones de 0 a 20 mg.kg^{-1} del polielectrolito de alto peso molecular PESNa-APM. El espectro de los cristales sin aditivo se considera como referencia. Los espectros de las muestras coinciden con los reportados (estándar) para el NaHCO_3 . Los picos más agudos y simétricos se obtuvieron con 20 mg.kg^{-1} de aditivo. La forma de los picos sugiere que la cristalinidad aumenta en el siguiente orden: 10, 0, 15 y 20 mg.kg^{-1} de aditivo.

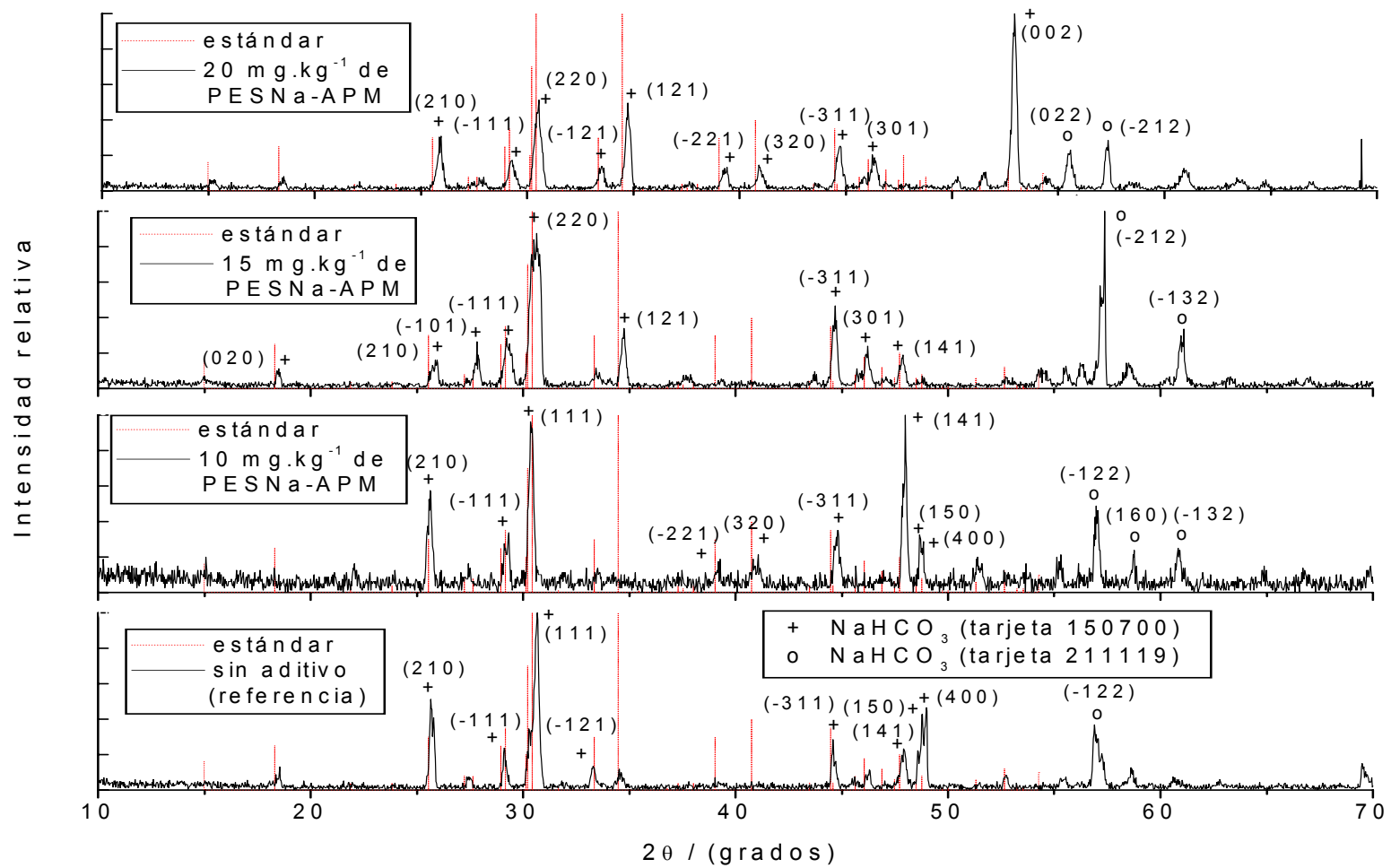


Figura 3.39. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO_3 tamizados (malla 50), obtenidos con diferentes concentraciones de polielectrolito de alto peso molecular PESNa-APM, experimento 13.

En la Figura 3.40 se observa que aparecen los picos de algunos planos, desaparecen los picos de algunos y aumenta la intensidad de otros, dependiendo de la concentración del aditivo.

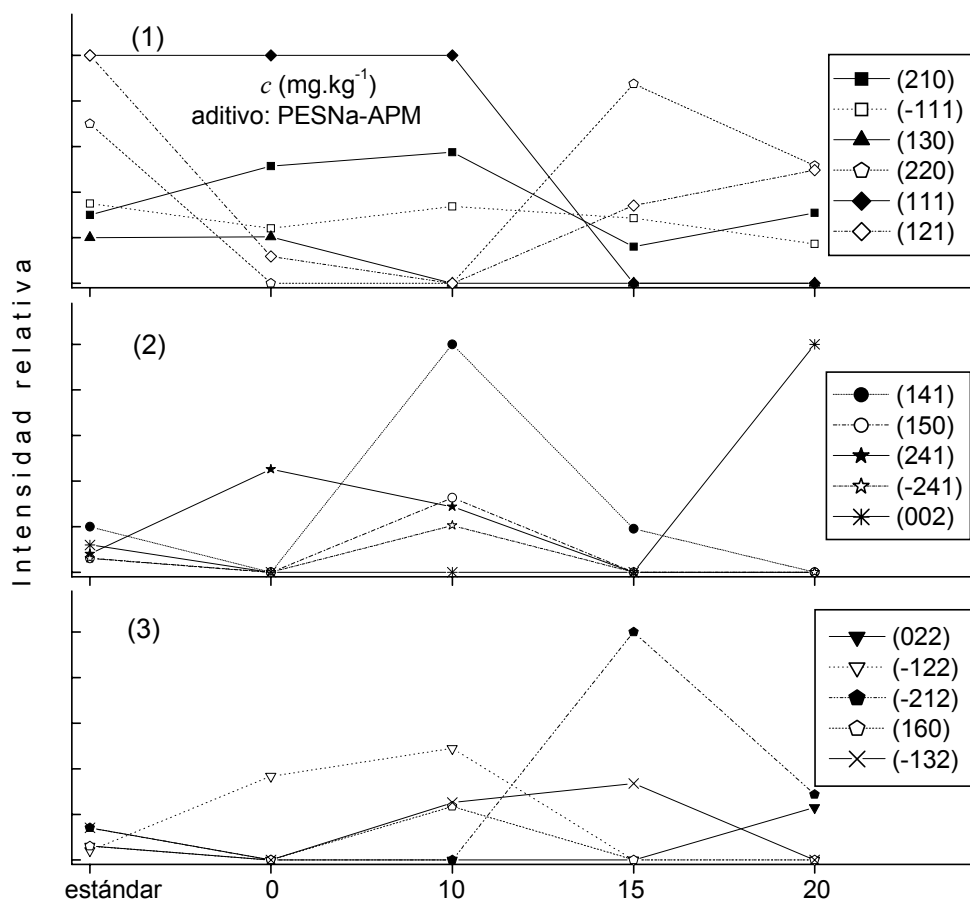


Figura 3.40. Desarrollo de los planos del cristal de NaHCO_3 , obtenidos con diferentes concentraciones de polielectrolito de alto peso molecular, experimento 13. 1), 2) y 3), presentación de los planos en orden de aumento del ángulo de refracción.

Con 10 mg.kg^{-1} de PESNa-APM aumentó al máximo la intensidad del plano (141), con 15 mg.kg^{-1} apareció el plano (-212) con intensidad máxima y con 20 mg.kg^{-1} apareció el plano (002) también con intensidad máxima. Con 16 mg.kg^{-1} se obtuvo la mayor inhibición de los planos. El plano (111) de alta intensidad no fue afectado por 10 mg.kg^{-1} del aditivo y a partir de 15 mg.kg^{-1} se inhibió para dar lugar al plano (220). El plano (121) se inhibió con 10 mg.kg^{-1} pero volvió a aparecer a partir de 15 mg.kg^{-1} . Los planos (111) y (-111) no se ven afectados

por el aditivo hasta que con 15 mg.kg^{-1} de PESNa-APM la intensidad del pico (111) empieza a disminuir.

En Figura 3.41 se muestran los difractogramas obtenidos con una concentración de 15 mg.kg^{-1} de los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular. Los espectros de las muestras coinciden con los reportados (estándar) para el NaHCO_3 . Con el aditivo de alto peso molecular la cristalinidad es más alta que con el aditivo de menor peso molecular.

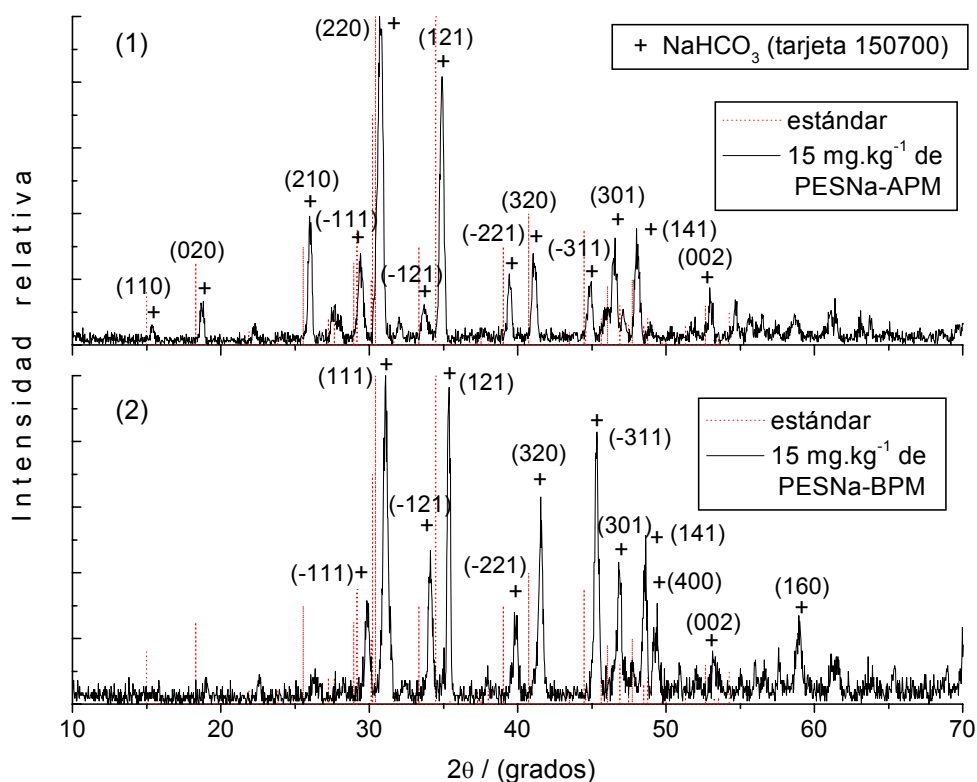


Figura 3.41. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO_3 tamizados (malla 40), obtenidos con 15 mg.kg^{-1} de polielectrolito (1) de alto y (2) de bajo peso molecular, experimento 14.

En Figura 3.42 se observa que la mayor disminución de la intensidad de los picos se alcanzó con el aditivo de mayor peso molecular. Uno de los planos más intensos, el (111), no fue afectado por el aditivo de menor peso molecular, en cambio el de mayor peso molecular lo inhibió y permitió la aparición del pico (220) con una intensidad máxima. También el pico del plano (121) de intensidad máxima no se afectó con el aditivo de bajo peso molecular y el de

mayor peso molecular lo inhibió ligeramente. Los picos de los planos de bajo ángulo (110), (020) y (210) se inhibieron y en cambio el plano (-311) aumentó su intensidad por la presencia del aditivo de menor peso molecular.

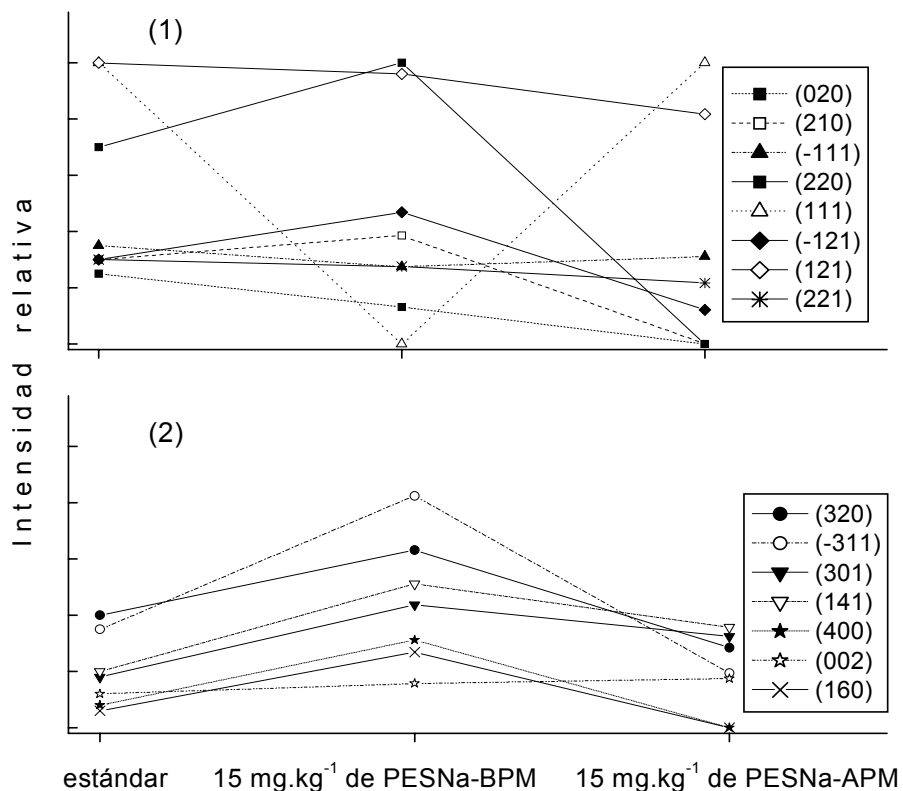


Figura 3.42. Desarrollo de los planos del cristal de NaHCO₃, obtenidos con los polielectrolitos de alto y bajo peso molecular, experimento 14. (1) y (2), presentación de los planos en orden de aumento del ángulo de refracción.

El análisis de los difractogramas de los anteriores experimentos, en los que se evaluó el efecto de la concentración y del peso molecular del polielectrolito, permite concluir que con el polielectrolito los planos disminuyen de intensidad, la mayoría se inhiben y aparecen picos de planos con alto ángulo de refracción. Parece que los planos que tienen mayor influencia en la forma del cristal de NaHCO₃ son el (111) y el (220). Con una concentración de 15 mg.kg⁻¹ de polielectrolito PESNa-APM se inhibe el crecimiento del plano (111) para permitir el crecimiento del plano (220). Los planos que persisten son: (-111), (121) y (-311), aumentando o disminuyendo su intensidad con el aumento de la concentración del polielectrolito. El polielectrolito de mayor peso molecular tiene mayor capacidad de inhibición del crecimiento de los planos y sobre todo del plano (111), que el de menor peso molecular

En Figura 3.43 se muestran los difractogramas obtenidos sin aditivo y con concentraciones altas tanto del polielectrolito PESNa-APM como del surfactante C10SNa solos y mezclados del experimento 20. Los espectros de las muestras coinciden con los reportados (estándar) para el NaHCO_3 . Los picos más agudos y simétricos se obtuvieron con 20 mg.kg^{-1} de PESNa-APM. La cristalinidad aumentó en el siguiente orden: 20 mg.kg^{-1} de PESNa, sin aditivo, 80 mg.kg^{-1} de C10SNa y 20 mg.kg^{-1} de PESNa + 40 mg.kg^{-1} de C10SNa.

En Figura 3.44 se observa que el pico del plano (210) no fue afectado por ninguno de los aditivos, en cambio el pico del plano (111) desapareció con la adición del polielectrolito, con el surfactante C10SNa y también con la mezcla polielectrolito- surfactante, para dar lugar al pico del plano (220). El pico del plano (220) es menos intenso con el surfactante que con el polielectrolito. El surfactante inhibió un mayor número de planos que el polielectrolito y promovió la aparición del pico (-212) de alto ángulo de refracción.

Tanto el polielectrolito como el surfactante promovieron el crecimiento del pico (-311) hasta intensidad máxima. Con 20 mg.kg^{-1} de polielectrolito se promovió el crecimiento de los planos (121), (320), (-301), (-311), (301) y el pico lejano (-132). La mayor inhibición de los planos se alcanzó con la mezcla polielectrolito-surfactante, en cambio se promovió el crecimiento del pico (-111) de bajo ángulo de refracción.

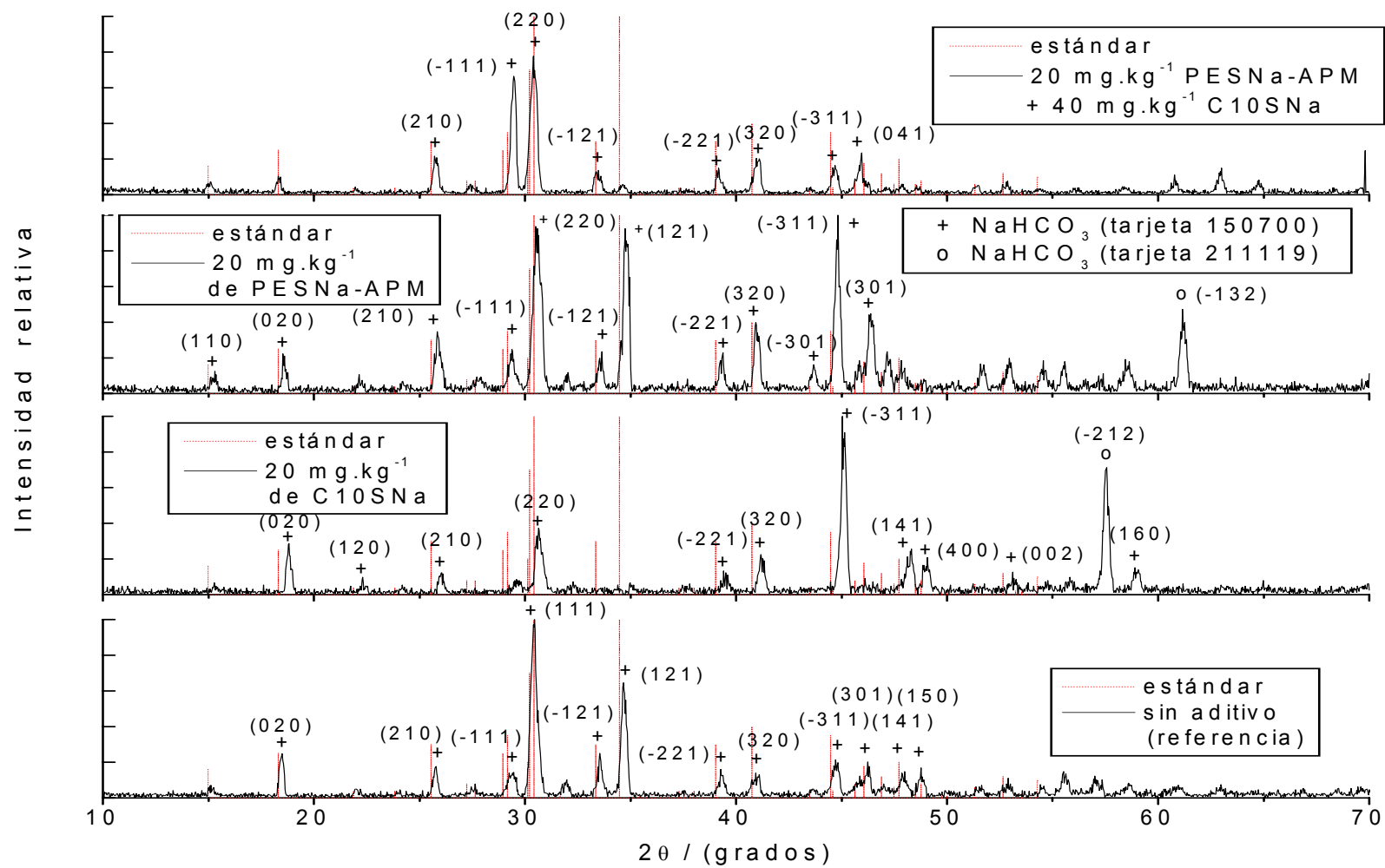


Figura 3.43. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO₃ (sin tamizar), obtenidos sin aditivo y con polielectrolito y surfactante C10SNa, solos y mezclados, experimento 20.

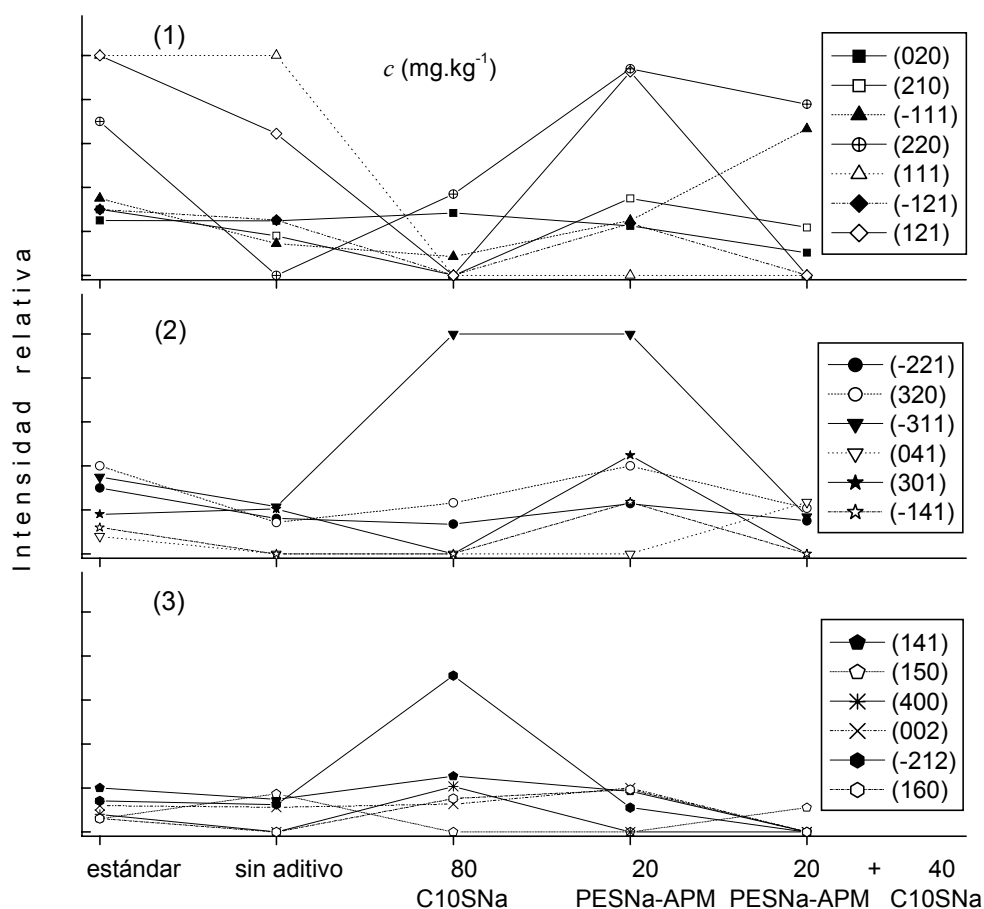


Figura 3.44. Desarrollo de los planos del cristal de NaHCO_3 , obtenidos con polielectrolito y surfactante C10SNa , solos y mezclados, experimento 20. 1), 2) y 3), presentación de los planos en orden de aumento del ángulo de refracción.

En Figura 3.45 se muestran los difractogramas obtenidos sin aditivo y con concentraciones altas tanto del polielectrolito PESNa-APM como del surfactante C12SNa solos y mezclados, experimento 20.

Los espectros de las muestras coinciden con los reportados (estándar) para el NaHCO_3 . Los picos más agudos y simétricos y la más alta cristalinidad se obtuvieron con el surfactante. La cristalinidad aumentó en el siguiente orden: 20 PESNa , sin aditivo, 20 mg.kg^{-1} de PESNa + 20 de C10SNa y 40 de C12SNa .

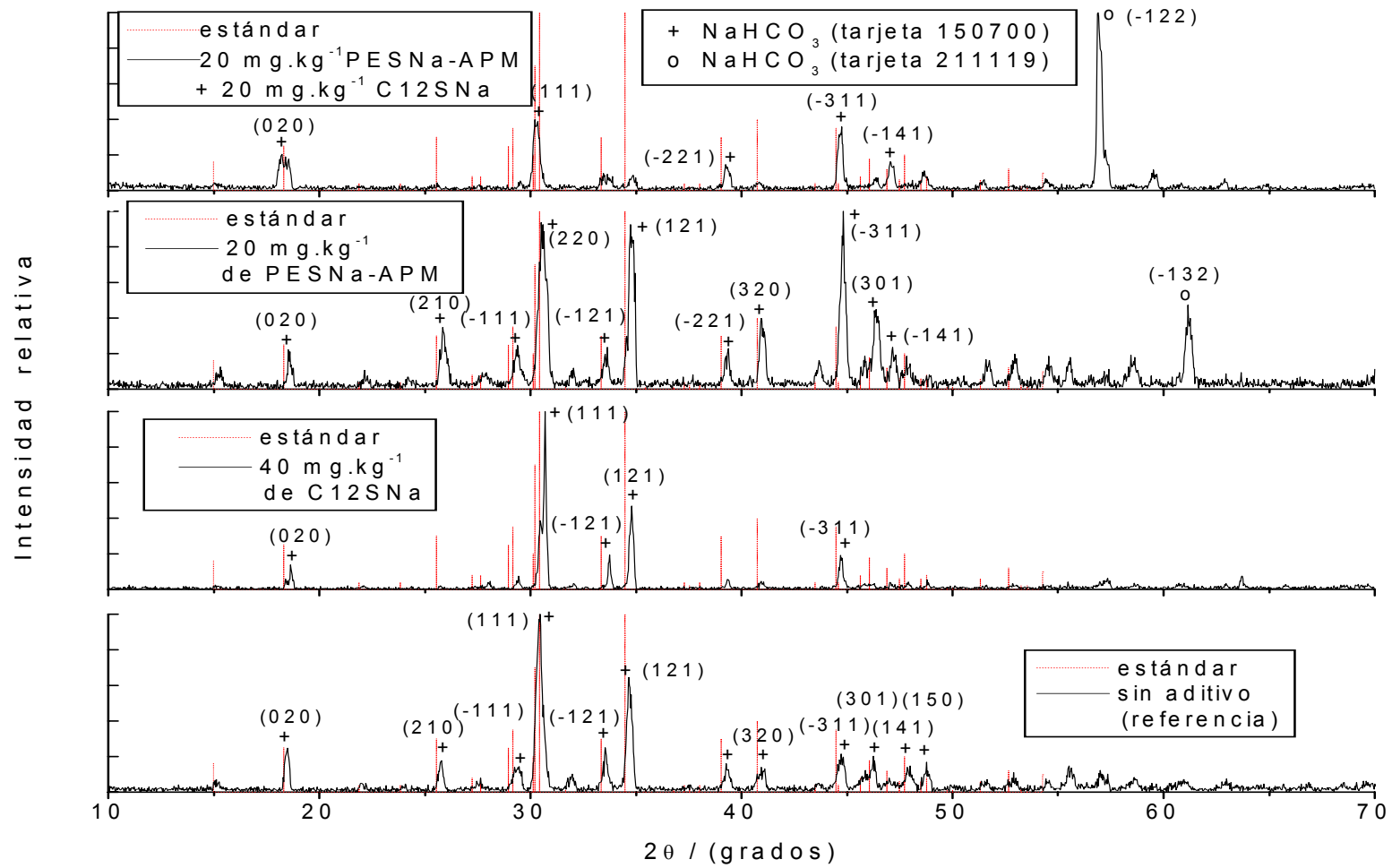


Figura 3.45. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO₃ (sin tamizar), obtenidos sin aditivo y con polielectrolito y surfactante C12SNa, solos y mezclados, experimento 20.

En la Figura 3.46 se observa que el pico del plano (111) no se afectó por la presencia del polielectrolito C12SNa, en cambio con el polielectrolito se inhibió el plano (111) y apareció el plano (220) con intensidad máxima. Al mezclar los aditivos no apareció el plano (220) y el plano (111) permaneció pero con menor intensidad.

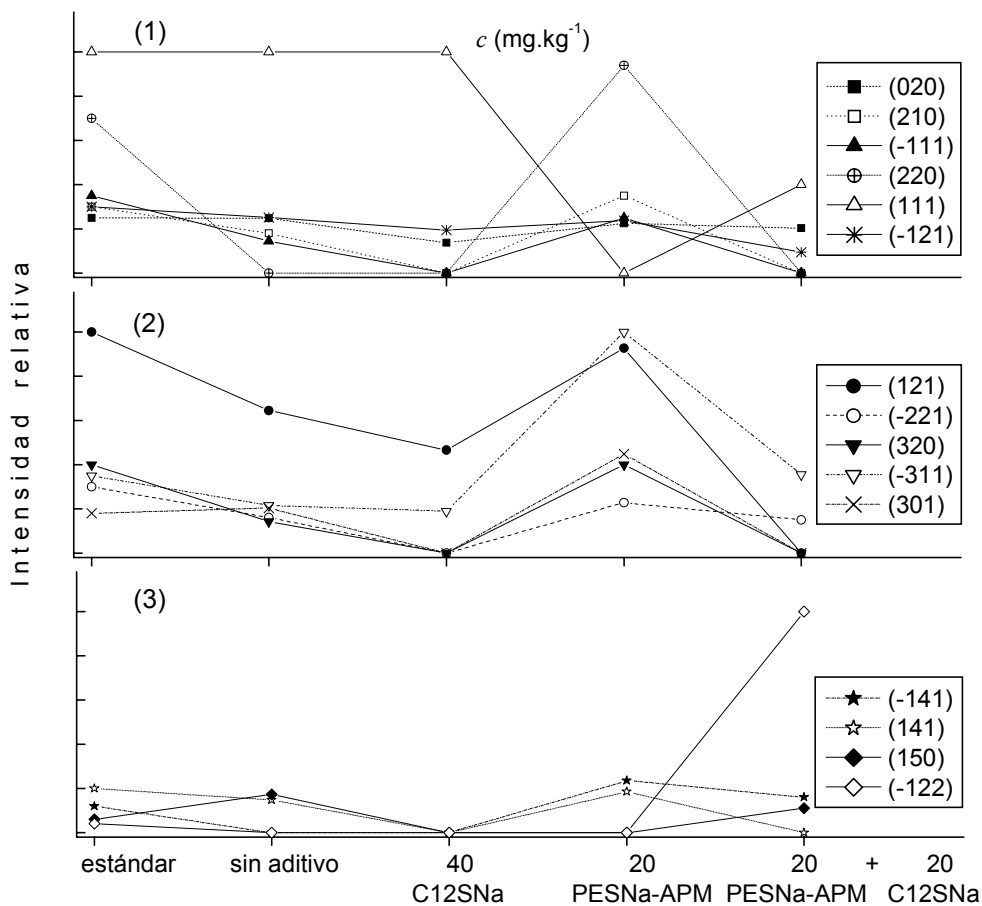


Figura 3.46. Desarrollo de los planos del cristal de NaHCO_3 , obtenidos con polielectrolito y surfactante C12SNa, solos y mezclados, experimento 20. 1), 2) y 3), presentación de los planos en orden de aumento del ángulo de refracción.

La mayor inhibición de los planos se alcanzó con el surfactante C12SNa y con la mezcla polielectrolito-surfactante, con la diferencia de que con la mezcla los planos disminuyeron de intensidad y se promovió la aparición del plano (-122) de alto ángulo de reflexión.

En Figura 3.47 se muestran los difractogramas de los cristales obtenidos con combinaciones de concentraciones polielectrolito PESNa-APM y surfactante C10SNa en las que se buscó el control de la precipitación, experimento 17.

El espectro de los cristales obtenidos con 10 mg.kg^{-1} de PESNa se consideró como referencia en este experimento. En Figura 3.48 se observa que no apareció el pico del plano (111) ni con el polielectrolito solo ni con ninguna de las combinaciones, y el pico aumentó de intensidad a medida que aumentó la concentración del surfactante.

Los espectros de las muestras coinciden con los reportados (estándar) para el NaHCO_3 . Los picos más agudos y simétricos y la más alta cristalinidad se obtuvieron con 10 mg.kg^{-1} de PESNa + 20 mg.kg^{-1} de C10SNa. La cristalinidad aumentó en el siguiente orden: 10 mg.kg^{-1} de PESNa, 10 mg.kg^{-1} de PESNa + 10 mg.kg^{-1} de C10SNa, 10 mg.kg^{-1} de PESNa + 15 mg.kg^{-1} de C10SNa y 10 mg.kg^{-1} de PESNa + 20 mg.kg^{-1} de C10SNa.

Al agregar el surfactante y el polielectrolito juntos se promueve la aparición y el aumento de la intensidad de planos de mayor ángulo de reflexión (-141, 141 y -122 principalmente). El plano (121) desaparece, luego aparece con alta intensidad y vuelve a desaparecer al aumentar la concentración del surfactante.

Parece como si el efecto del surfactante al agregarlo junto con el polielectrolito fuera la promoción del crecimiento de los planos con ángulos de refracción 2θ mayores de 45 grados, pero al aumentar la concentración del surfactante a 20 mg.kg^{-1} la mayoría de los planos se inhiben quedando solamente dos con picos muy intensos, (220 y -122) y dos de menor intensidad con bajo ángulo de refracción (020) y (-111).

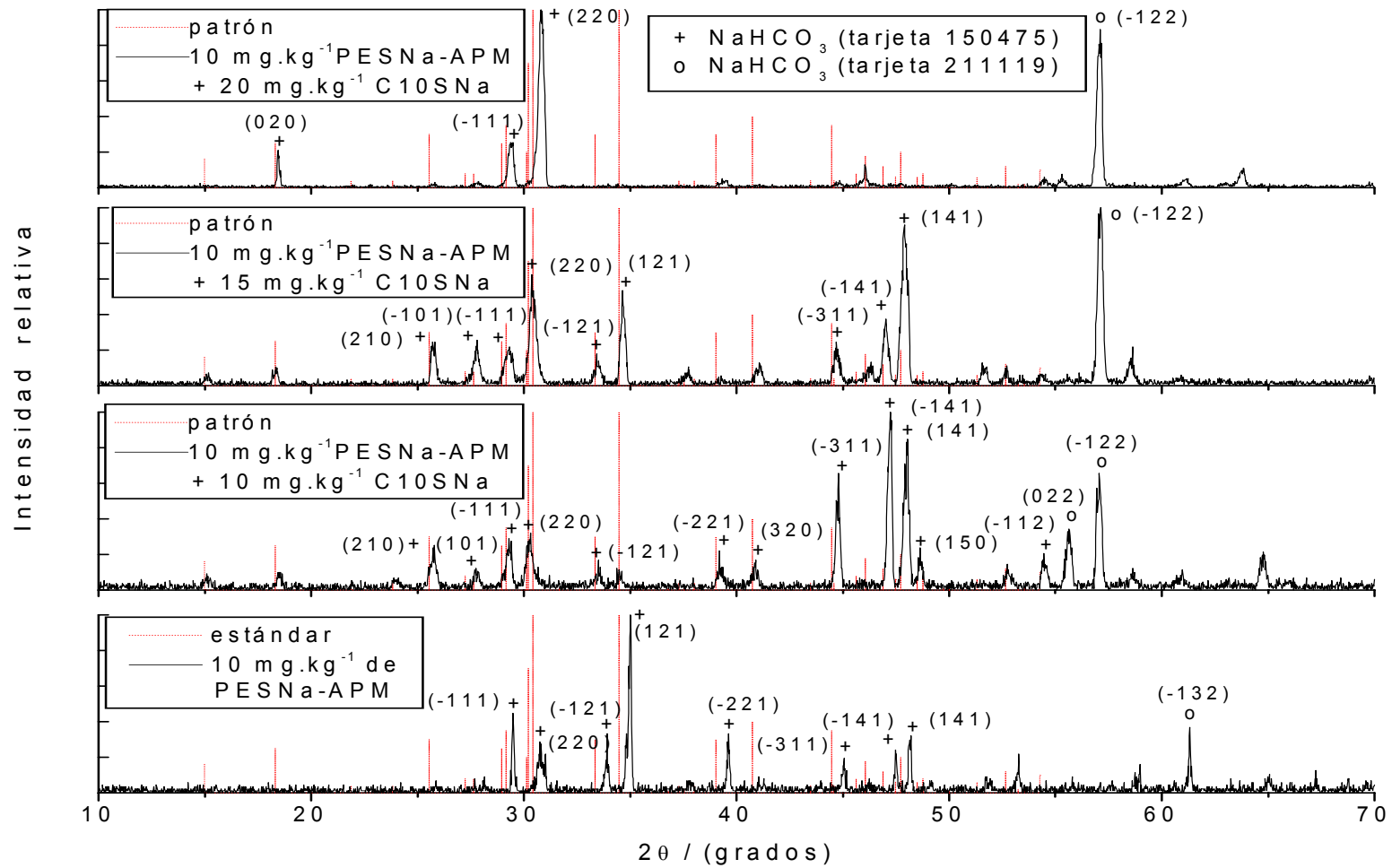


Figura 3.47. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO₃ (malla 40), obtenidos con mezclas de 10 mg.kg⁻¹ de polielectrolito de alto peso molecular y concentración variable de C10SNa, experimento 17.

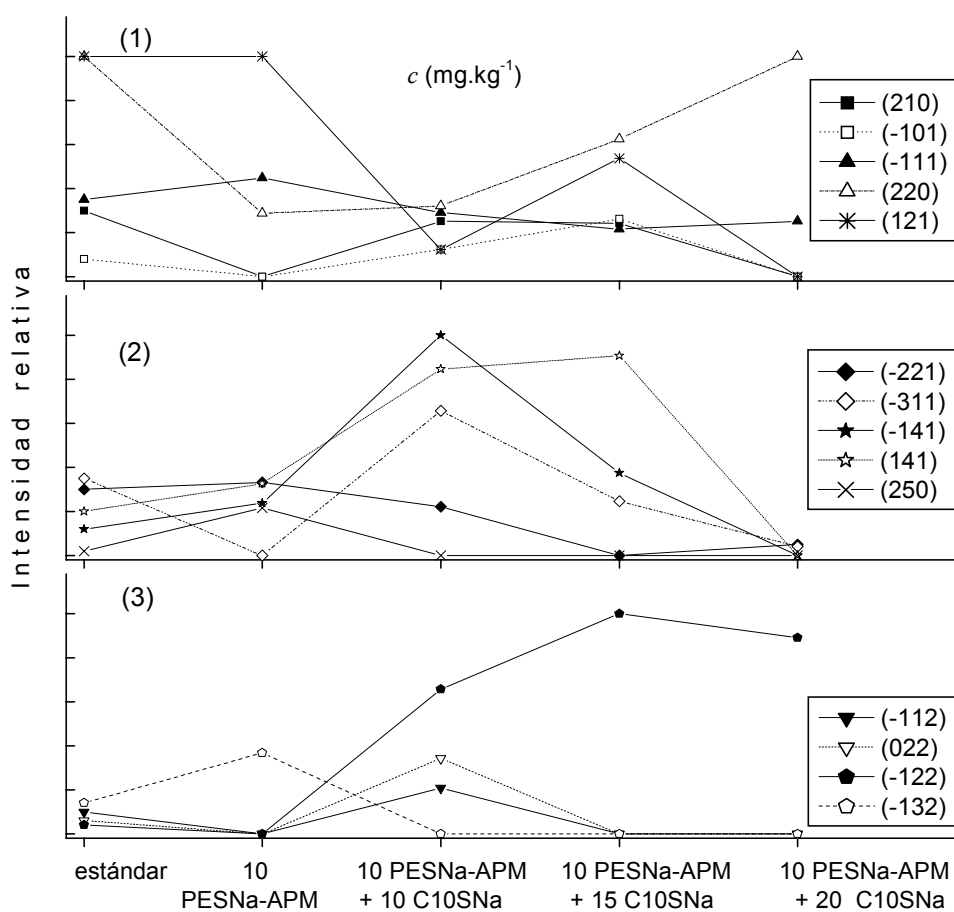


Figura 3.48. Desarrollo de los planos del cristal de NaHCO₃ obtenidos con mezclas de polielectrolito y surfactante C10SNa, experimento 18. 1), 2) y 3), presentación de los planos en orden de aumento del ángulo refracción.

En Figura 3.49 se muestran los difractogramas obtenidos con combinaciones de concentración del polielectrolito PESNa-APM constante y concentraciones variables del surfactante C12SNa, experimento 19. Los espectros de las muestras coinciden con los reportados (estándar) para el NaHCO₃. Los picos más agudos y simétricos y la más alta cristalinidad se obtuvieron con 10 mg.kg⁻¹ de PESNa + 20 mg.kg⁻¹ de C10SNa. La cristalinidad aumentó en el siguiente orden: 10 mg.kg⁻¹ de PESNa, 10 mg.kg⁻¹ de PESNa + 2 mg.kg⁻¹ de C12SNa, 10 mg.kg⁻¹ de PESNa + 4 mg.kg⁻¹ de C12SNa y 10 mg.kg⁻¹ de PESNa + 6 mg.kg⁻¹ de C12SNa.

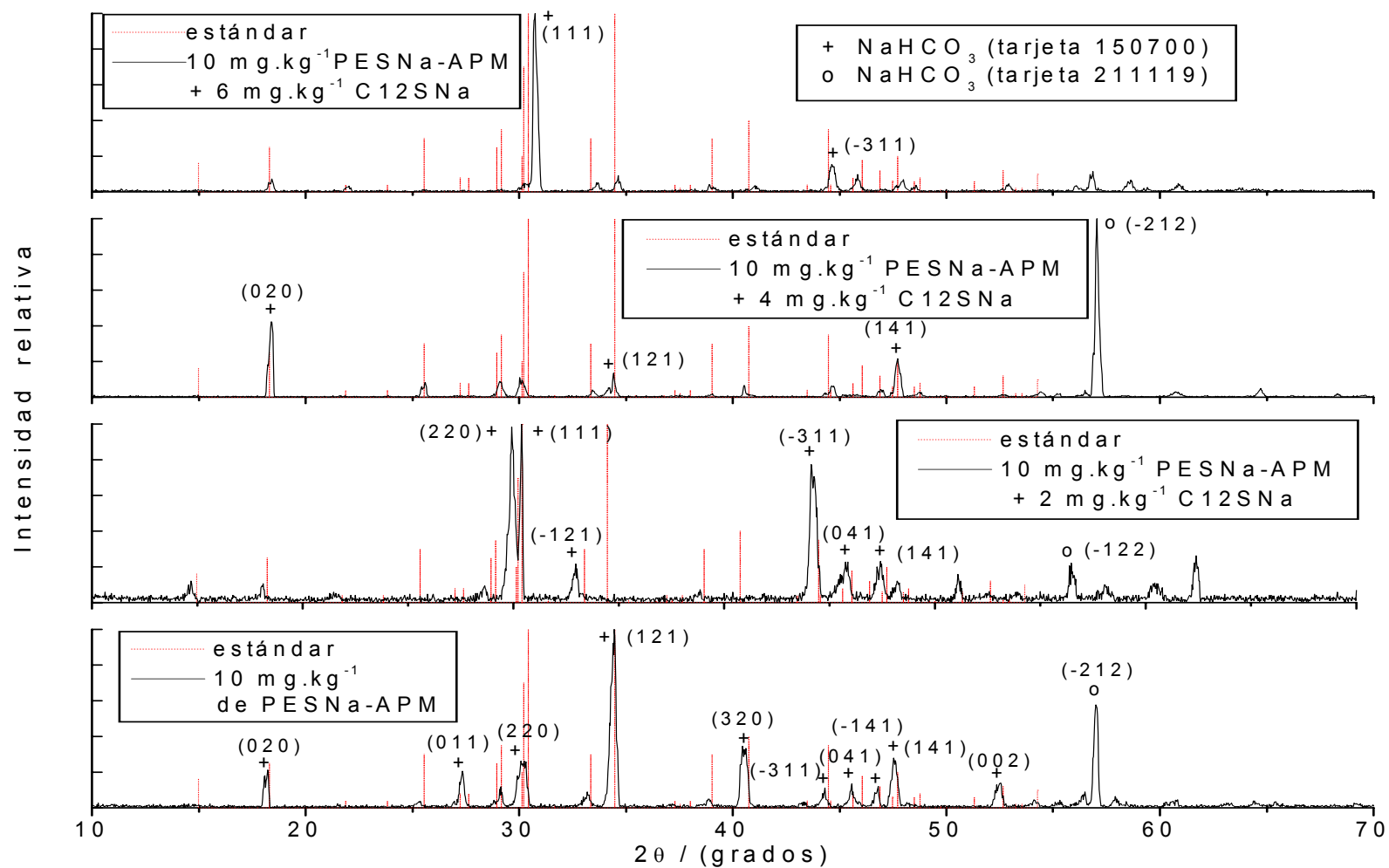


Figura 3.49. Difractogramas de muestras de cristales de NaHCO₃ tamizados (malla 50), obtenidos con mezclas de concentración constante de polielectrolito (10 mg.kg⁻¹) y concentración variable de C12SNa, Experimento 19.

El espectro de los cristales obtenidos con 10 mg.kg^{-1} de PESNa se considera como referencia en este experimento.

En Figura 3.50 se observa que con el polielectrolito (10 mg.kg^{-1}) no apareció nuevamente el plano (111), se inició el desarrollo del plano (220), se desarrolló el pico del plano (121) hasta su máxima intensidad y se desarrolló hasta 58% el pico del plano (-212) de alto ángulo de refracción y de baja intensidad. Al agregar 2 mg.kg^{-1} del surfactante junto con el polielectrolito desaparecieron los siguientes planos: los de bajo ángulo de reflexión (020) y (011) y también los planos (320), (-141), (002) y (-212). A cambio apareció el plano (111) con intensidad relativa máxima, el (220) se desarrolló también con intensidad máxima y el (-311) creció desde 10 hasta 80% de intensidad relativa. Con la adición de 4 mg.kg^{-1} de surfactante junto con el polielectrolito se inhibieron la mayoría de los planos quedando 4 picos: el del plano (020) de bajo ángulo, el cual aumentó su intensidad, el pico (121) de poca intensidad, el (141) el cual conservó su intensidad y el pico (-212) de alto ángulo el cual desarrolló una intensidad máxima. Con 6 mg.kg^{-1} del surfactante junto con el polielectrolito la inhibición de los planos fue mayor y solamente se observan 2 picos, uno muy intenso, el (111), y el pico (-311) de baja intensidad.

Las muestras sin tamizar del experimento 20 presentaron menor cristalinidad y mayor número de picos que las muestras tamizadas de la malla 40 del experimento 17, y malla 50 del experimento 19.

A partir de los experimentos en los que se agregaron los surfactantes y el polielectrolito mezclados, es posible concluir que los surfactantes tienen mayor capacidad de inhibición del crecimiento de los planos que el polielectrolito. El surfactante C12SNa al agregarse solo tiene un comportamiento poco sistemático ya que puede inhibir o promover el crecimiento de los planos (111) y (220). En cambio tanto el polielectrolito como el surfactante C10SNa solos inhiben el crecimiento del (111) y permiten el crecimiento del plano (220). El surfactante C12SNa al agregarse junto con el polielectrolito puede o no puede inhibir el crecimiento del plano (111) y puede permitir el crecimiento del plano (220) o también inhibirlo. El surfactante C10SNa al agregarse junto con el polielectrolito puede potenciar o contrarrestar los efectos sobre dichos planos dependiendo de su concentración. Si la concentración está entre 10 y 20 mg.kg^{-1} permite el crecimiento del plano 220. Si la concentración es de 40 mg.kg^{-1} puede llegar a disminuir su intensidad.

La aparición y desaparición de los planos, como resultado del análisis por Rayos X, confirman que el sistema de precipitación es muy sensible a la cantidad y tipo de surfactante adicionado al polielectrolito.

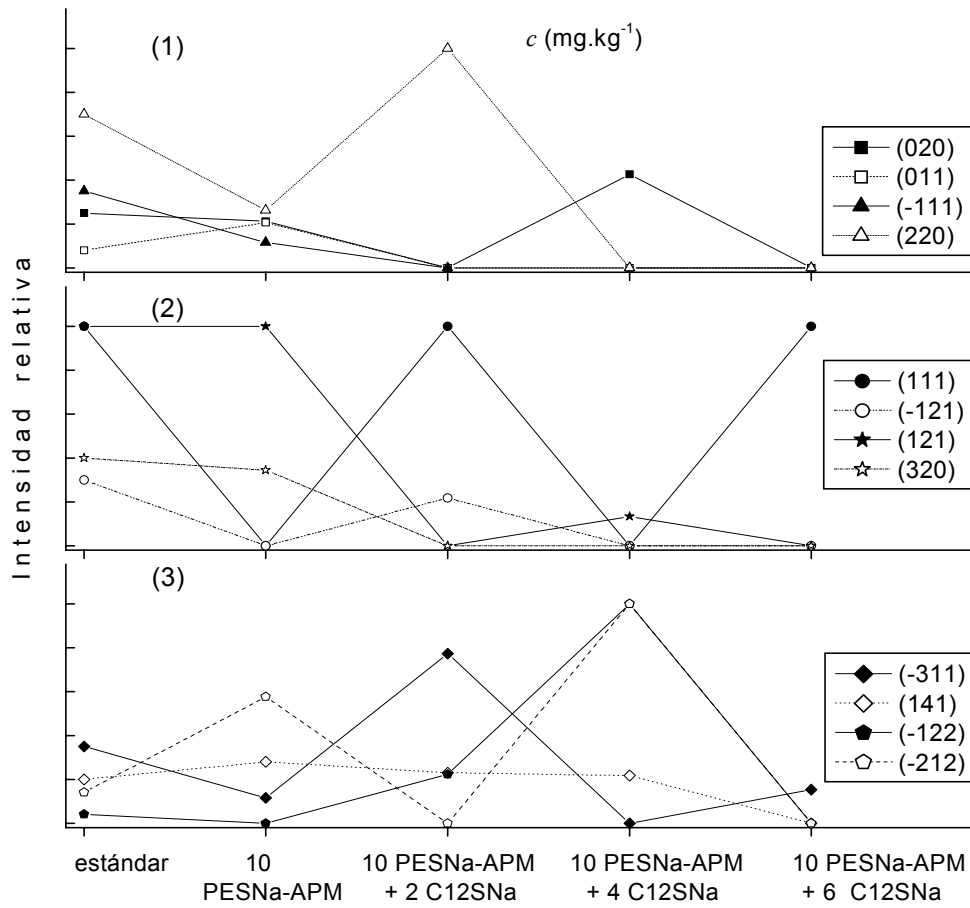


Figura 3.50. Desarrollo de los planos del cristal de NaHCO_3 , obtenidos con mezclas de polielectrolito y surfactante C12SNa , experimento 19. 1), 2) y 3), presentación de los planos en orden de aumento del ángulo de refracción.

3.5. RESÚMEN DEL ESTUDIO DE PRECIPITACIÓN DE NaHCO_3 CON ADITIVOS.

Se estudió en una serie de experimentos la acción de los aditivos en la forma y el tamaño y en el crecimiento y nucleación de los cristales de NaHCO_3 , en solución acuosa semejante a una salmuera natural. Los resultados encontrados son los siguientes:

1. Los resultados en cuanto a la forma demuestran que es posible modificar la forma alargada, aglomerada y delgada de los cristales de NaHCO_3 , mediante el uso del ácido poliestirensulfónico, para la obtención de cristales individuales y robustos, dependiendo de su concentración. Con 10 a 15 mg.kg^{-1} del polielectrolito de alto peso molecular los cristales tienen la forma de un prisma que podría considerarse como la forma más adecuada. Con más de 15 mg.kg^{-1} el cristal ha frenado tanto su crecimiento que su forma aplanada puede ya considerarse como inadecuada. Si se aumenta el peso molecular del polímero de estireno 6.5 veces, de 38 000 mg.kg^{-1} a 245 000 mg.kg^{-1} , el aditivo de mayor peso molecular posee una actividad modificadora aproximadamente 30% mayor.
2. Los surfactantes decilsulfato de sodio y dodecilsulfato de sodio también modifican la forma de los cristales de NaHCO_3 , formando cristales grandes en forma de X y o cristales elongados. Las formas del cristal obtenidas pueden considerarse como inadecuadas. El aumento de la concentración hasta 100 mg.kg^{-1} del aditivo dodecilsulfato, no modifica la forma del cristal. El surfactante con el alquilo más grande es más activo en la modificación del hábito cristalino.
3. Los polielectrolitos aumentan el período de inicio de la precipitación del NaHCO_3 y a mayor peso molecular y concentración, mayor es el período. El número de cristales producido aumenta con el aumento de la concentración.
4. El ácido poliestirensulfónico es efectivo como retardador del crecimiento del cristal de NaHCO_3 , por ejemplo: la velocidad de precipitación global J del NaHCO_3 en soluciones sin aditivo fue de 0.042 g.min^{-1} , para una σ_{tot} de 38.6 $\text{g}/1000 \text{ cm}^3$ de agua, con una concentración de 15 mg.kg^{-1} del polielectrolito de alto peso molecular la velocidad de precipitación se redujo por un factor de 0.412.
5. Entre mayor es el peso molecular del polielectrolito mayor es su capacidad de disminución del crecimiento. Con una concentración de 15 mg.kg^{-1} de sulfonado, es posible reducir la velocidad de precipitación por un factor de 0.731, mediante el aumento del peso molecular del polímero de estireno de 38 000 a 245 000 g.mol^{-1} .
6. El surfactante C12SNa presentó los más largos períodos de espera de la precipitación y alta velocidad de precipitación. Al agregar los surfactantes junto con el polielectrolito pueden

inhibir o promover la actividad del polielectrolito, dependiendo de su concentración. Con 10 mg.kg^{-1} del polielectrolito de alto peso molecular y concentraciones del surfactante C12SNa de $2 - 6 \text{ mg.kg}^{-1}$, la velocidad de precipitación se promovió; en cambio al mezclar el polielectrolito con el surfactante C10SNa en concentraciones de 10 a 20 mg.kg^{-1} la velocidad de precipitación disminuyó de forma atenuada con el aumento de la concentración.

7. La velocidad de crecimiento lineal del cristal G disminuyó de 10.6×10^{-7} a $6.5 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$, para una σ_{tot} de $0.46 \text{ mol}/1000 \text{ cm}^3$ de agua, con el aumento de la concentración del polielectrolito de 10 a 15 mg.kg^{-1} , con la mezcla polielectrolito - surfactante C10SNa disminuyó también, en cambio con la adición del surfactante C12SNa su valor aumentó.

8. Los polielectrolitos inhiben el crecimiento del cristal de NaHCO_3 y como consecuencia disminuyen su tamaño. Con una concentración de 10 mg.kg^{-1} de PESNa-APM el tamaño promedio de los cristales es de 0.360 mm y disminuye a 0.265 mm con 15 mg.kg^{-1} de PESNa-APM. Pero entre mayor es la actividad del aditivo mayor es la dispersión de los tamaños. Con 10 mg.kg^{-1} de PESNa-APM el coeficiente de varianza es de 29.1% y aumenta a 43.8% con 20 mg.kg^{-1} de PESNa-APM. El polielectrolito de más alto peso molecular tiene un efecto mayor en la disminución del tamaño.

9. Con las mezclas polielectrolito – surfactante es posible obtener tamaños más grandes y coeficientes de varianza más bajos que con el polielectrolito solo. Con 10 mg.kg^{-1} de PESNa-APM + 20 mg.kg^{-1} de C10SNa el tamaño promedio de los cristales fue de 0.629 mm , el coeficiente de varianza de 19.5% y densidad alta de 1.0 g.cm^{-3}) y mayor que la obtenida con polielectrolito solo (0.79 g.cm^{-3}). El mayor tamaño de los cristales obtenido con la mezcla de aditivos, confirma que los surfactantes inhiben la nucleación.

10. Sistemáticamente los cristales sin calcinar (NaHCO_3) presentaron mayor tamaño promedio, menor coeficiente de varianza y menor densidad aparente que los cristales calcinados (Na_2CO_3).

11. La adsorción del polielectrolito es muy específica ya que se concentra varias veces en el cristal de NaHCO_3 , por ejemplo, con 15 mg.kg^{-1} del PESNa-APM en la solución, la concentración en el cristal fue de 350 mg.kg^{-1} . El polielectrolito de mayor peso molecular se concentra en mayor proporción que el de menor peso molecular. Los resultados obtenidos con cantidades altas del polielectrolito y de los surfactantes mostraron que el surfactante C10SNa puede disminuir drásticamente la adsorción del polielectrolito por un factor de 0.18 .

12. Con el polielectrolito los planos de crecimiento del cristal disminuyen de intensidad, algunos desaparecen y otros aparecen. Parece que los planos que tienen mayor influencia en la forma del cristal de NaHCO_3 son el (111) y el (220) de bajo ángulo de refracción. El plano (111) se inhibe para permitir el crecimiento del (220).

13. Los surfactantes y el polielectrolito mezclados tienen mayor capacidad de inhibición del crecimiento de los planos que el polielectrolito solo.

14. Los dos polielectrolitos y los dos surfactantes mejoran el tamaño y la forma de los cristales de NaHCO_3 , pero a cambio aumentan la solubilidad del NaHCO_3 . Como consecuencia el rendimiento de la precipitación puede disminuir, de 98.9 % sin aditivo hasta 76.1% con 20 mg.kg^{-1} de polielectrolito de alto peso molecular.

3.6. FORMA Y TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS DE SrCO_3 CON ADITIVOS

Con base en el diseño experimental se buscaron en el laboratorio las condiciones y los aditivos que permitieran obtener los precipitados de carbonato de estroncio por reacción química. De los aditivos propuestos, tanto el ácido polivinilsulfónico PVSA como el ácido polimetacrílico PMAA modificaron la forma de los cristales. Sin embargo la sustancia que presentó extraordinarios resultados en la modificación de la forma y el tamaño de los cristales fue el ácido polimetacrílico PMAA-BPM.

En Tabla 3.8 se presentan las condiciones de los experimentos de los que se muestran la forma y el tamaño de las partículas obtenidas sin aditivo, con PMAA-BPM y con PVSA.

Tabla 3.8. Condiciones de los experimentos y tamaño de las partículas de SrCO_3 obtenidas.

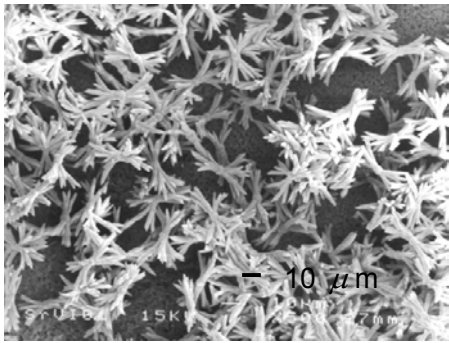
Prueba	$C_{\text{Sr}^{2+}}$ inicial (M)	S	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ inicial (M)	Rel molar reactantes R_1	Rel molar $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$ R_2	c aditivo (ppm)	Diámetro de las partículas (μm)
4V*	0.00178	60	0.00127	0.80	1.94	0	> 30
6V*	0.00178	60	0.00127	0.80	1.94	15	1 – 1.5
46*	0.00343	130	0.00416	1.21	1.94	24	2.5 – 2.7
38*	0.00421	159	0.00510	1.21	1.94	30	2.5 – 5
71*	0.00285	108	0.00281	0.98	1.94	38	5 - 12
23V**	0.00281	106	0.00255	0.91	1.76	15	

La concentración c de los aditivos se expresa en ppm (mg/l de solución).

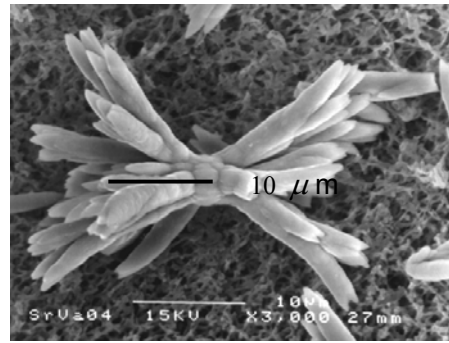
(*) - con ácido polimetacrílico PMAA-BPM, (**) - con ácido polivinilsulfónico PVSA.

El efecto de los aditivos en la forma y el tamaño de las partículas se evaluaron por observación en el microscopio electrónico de barrido JEOL JSM – 6300. Los resultados con ácido polimetacrílico de bajo peso molecular PMAANa-BPM se muestran en las micrografías de las Figuras 3.51 y 3.52. Las partículas sin aditivo tienen forma dendrítica y su tamaño es mayor que $30\ \mu\text{m}$ ($35\ \mu\text{m}$ de largo, $6\ \mu\text{m}$ en la parte central y $26\ \mu\text{m}$ de ancho), micrografías a) y b), Figura 3.51. Las partículas obtenidas con 15 ppm de ácido polimetacrílico presentan modificación de la forma, de dendrítica (sin aditivo) a redonda y disminución drástica de tamaño, de $30\ \mu\text{m}$ de diámetro (sin aditivo) a $1 - 1.5\ \mu\text{m}$ de diámetro, como se observa en las micrografías c) y d), Figura 3.51. En la micrografía e) se observa que las partículas son semiesferas unidas por la parte central.

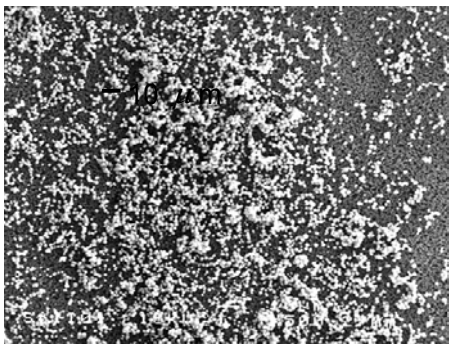
Las micrografías de Figura 3.52 muestran los resultados de las partículas con mayores concentraciones tanto del metal Sr como del aditivo PMAANa-BPM. Se observa que las partículas tienen forma redonda y su tamaño aumenta con el aumento de la concentración del aditivo. Las partículas de tamaño más homogéneo se obtuvieron con una sobresaturación de SrCO_3 de 130 y con 24 ppm de aditivo, micrografías a) y b), Figura 3.52. Con 38 ppm de ácido polimetacrílico las partículas son de mayor tamaño, con un diámetro de 5 a $12\ \mu\text{m}$, micrografía d). El ácido polivinilsulfónico PVSA modifica también la forma y el tamaño de las partículas pero su forma no llega a redondearse, micrografía e).



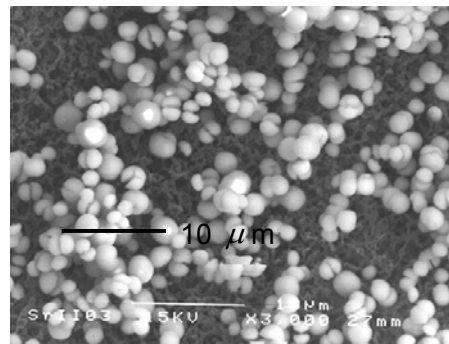
a)



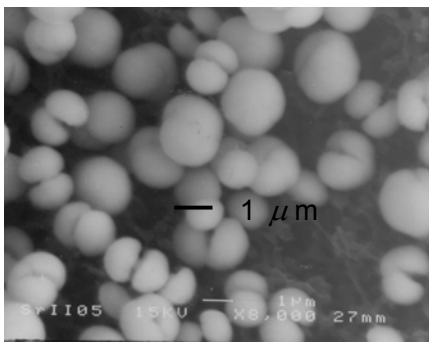
b)



c)

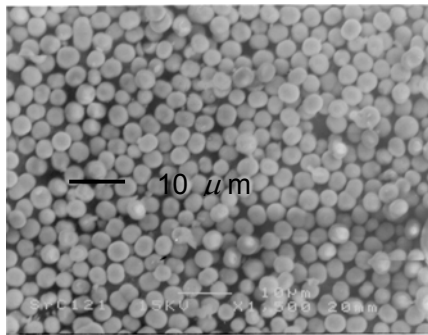


d)

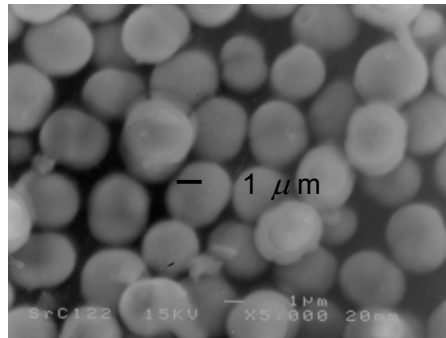


e)

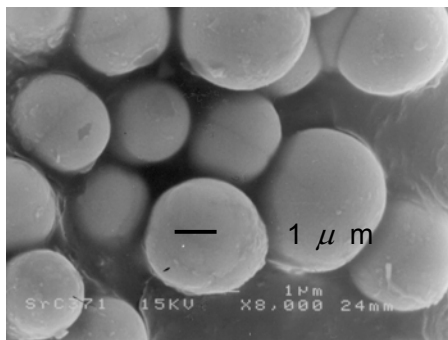
Figura 3.51. Micrografías de partículas de carbonato de estroncio obtenidas sin aditivo y con ácido polimetacrílico PMAA-BPM. **a)** 0 ppm, 500X, prueba 4V; **b)** 0 ppm, 3000X, prueba 4V; **c)** 15 ppm, 500X, prueba 6V; **d)** 15 ppm, 3000X, prueba 6V; **e)** 15 ppm, 8000X, prueba 6V.



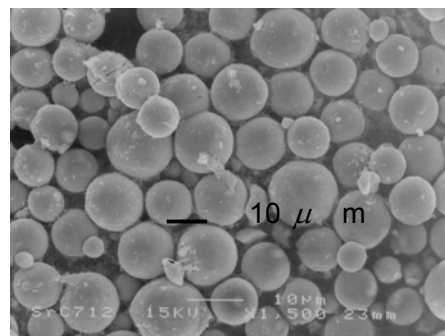
a)



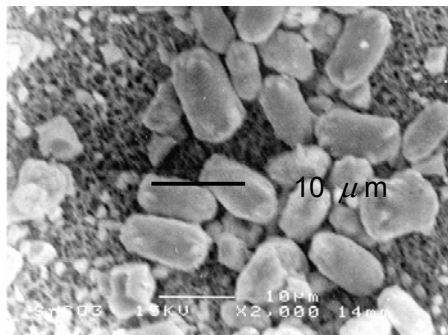
b)



c)



d)



e)

Figura 3.52. Micrografías de partículas de carbonato de estroncio obtenidas con ácido polimetacrílico PMAA-BPM y ácido polivinilsulfónico PVSA. **a)** 25 ppm de PMAA-BPM, 1500X, prueba 46; **b)** 25 ppm de PMAA-BPM, 1500X, prueba 46; **c)** 30 ppm de PAA-BPM, 8000X, prueba 38; **d)** 38 ppm de PAA-BPM, 1500X, prueba 71; **e)** 10 ppm de PVSA, 2000X, prueba 23V.

3.7. VELOCIDAD DE PRECIPITACIÓN DE SrCO₃ CON ADITIVOS

En las gráficas de las Figuras 3.53 – 3.56 se muestra la insaturación de las soluciones causada por la precipitación de SrCO₃, a través del comportamiento del pH. La precipitación de carbonato de estroncio causa que el pH de la solución disminuya. Las condiciones de la pruebas se muestran en Tabla 3.9. El efecto del ácido polimetacrílico PMAA-BPM en la masa de partículas precipitadas se muestra en la gráfica de Figura 3.57.

Tabla 3.9. Condiciones de los experimentos para efecto de los aditivos en la precipitación de SrCO₃.

Prueba	C inicial $Sr^{=}$ (Mx10 ³)	Cociente de Sobresaturación S	C inicial Na_2CO_3 (Mx10 ³)	Relación molar reactantes R_1	Relación molar reactantes R_2	C (ppm)	aditivo	C final $Sr^{=}$ (Mx10 ⁴)	Masa precipitada $SrCO_3$ (mg/l)
22V	1.60	61	2.50	1.56	0.00	5	<i>PVSA.</i>		
23V	1.60	61	2.50	1.56	0.00	10	<i>PVSA.</i>		
24V	1.60	61	2.50	1.56	0.00	0			
4	1.76	67	1.88	1.07	1.94	0			
7	2.63	100	1.99	0.76	1.94	9	<i>PMAA-BPM</i>		
24	2.27	86	2.07	0.91	1.76	15	<i>PMAA-APM</i>		
29	2.03	77	2.46	1.21	1.94	15	<i>PMAA-BPM</i>	5.1	227
32	6.39	242	7.75	1.21	1.94	30	<i>PMAA-BPM</i>	1.9	915
35	4.01	152	7.29	1.82	1.94	29	<i>PMAA-BPM</i>	4.7	522
36	6.31	239	7.65	1.21	1.94	0		4.9	860
38	4.21	159	5.10	1.21	1.94	30	<i>PMAA-BPM</i>	3.1	575
40	4.21	159	5.10	1.21	1.94	30	<i>PMAA-BPM</i>	1.2	604
45	4.21	159	5.10	1.21	1.94	0		1.2	604
46	3.43	130	4.16	1.21	1.94	24	<i>PMAA-BPM</i>	1.6	484
50	3.30	125	4.00	1.21	1.94	63	<i>PMAA-BPM</i>	2.4	451

La concentración c de los aditivos se expresa en ppm (mg/l de solución).

En Figura 3.53 se comparan las precipitaciones obtenidas con diferentes concentraciones de aditivo PMAA-BPM y la precipitación sin aditivo, en un intervalo de sobresaturación S de 67 – 100. Se observa que el pH de la solución sin aditivo disminuye drásticamente debido a que la precipitación es muy rápida, curva (a); con aditivo la disminución del pH se atenúa, curvas (b), (c) y (d), como si la precipitación se inhibiera.

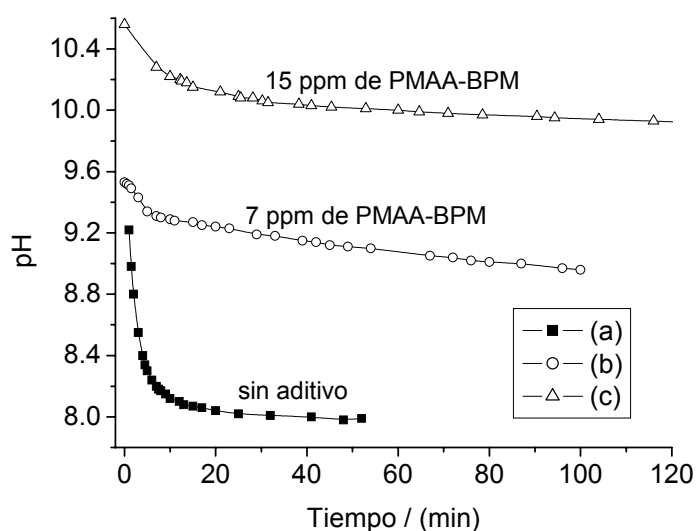


Figura 3.53. Curvas de insaturación de SrCO₃ obtenidas sin aditivo y con ácido polimetacrílico de bajo peso molecular PMAA-BPM. (a) Sin aditivo, $S = 67$, Prueba 4; (b) 7 ppm, $S = 100$, Prueba 7; (c) 15 ppm, $S = 77$, Prueba 29.

En Figura 3.54 se comparan las precipitaciones con los aditivos PMAA de alto y de bajo peso molecular, a la misma concentración, 15 ppm, en un intervalo de sobresaturación parecido al de las anteriores pruebas, S de 77 – 106. Se observa que el pH de la solución con el aditivo de mayor peso molecular, curva (a), disminuye más lentamente que con el aditivo de menor peso molecular, curva (b), como si el de mayor peso molecular inhibiera en mayor medida la precipitación.

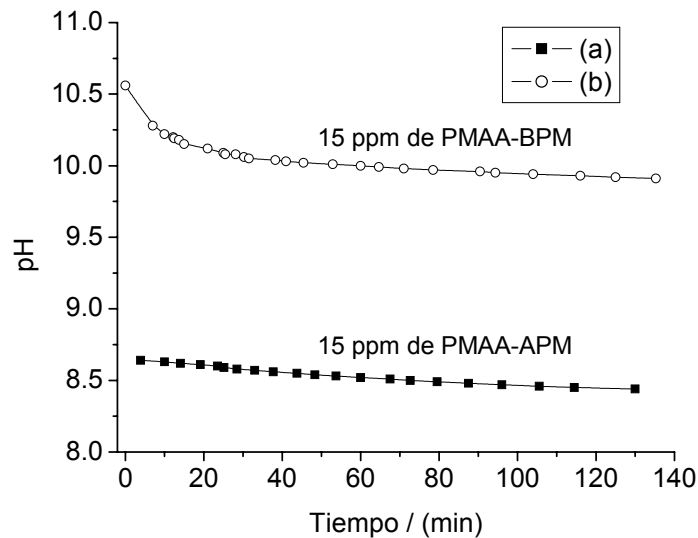


Figura 3.54. Curvas de insaturación de SrCO_3 obtenidas con la misma concentración de los aditivos ácido poliacrílico de alto PMAA-APM y bajo peso molecular PMAA-BPM. (a) 16.2 ppm de PMAA-APM, $S = 86$, Prueba 24; (b) 15 ppm de PMAA-BPM, $S = 77$, Prueba 29.

En Figura 3.55 se comparan las precipitaciones con sobresaturaciones más altas que las anteriores, S de 159 - 242, sin aditivo y con la misma concentración, 30 ppm de PMAA-BPM. Se observa que las precipitaciones sin aditivo presentan un descenso inmediato del pH de la solución, curvas (a) y (c), es decir la precipitación es instantánea; en cambio las precipitaciones con aditivo descienden menos rápidamente, curvas (b) y (d), como si la precipitación se retardara. Se observa también que a menor sobresaturación es mayor la inhibición de la precipitación.

En Figura 3.56 se presentan las precipitaciones sin aditivo y con ácido polivinilsulfónico PVSA, con sobresaturación S de 61. Se observa que la precipitación sin aditivo, curva (a), no fue instantánea posiblemente debido a la baja sobresaturación de la solución. Las curvas (b) y (c) obtenidas con PVSA muestran que el aditivo también frena la precipitación y que al aumentar su concentración mayor es el efecto.

En Figura 3.57 se muestra la influencia de la sobresaturación y del aditivo PMAA-BPM en la cantidad precipitada de SrCO_3 . Las condiciones de los experimentos se muestran en Tabla 3.9. Se observa que al final de los experimentos la cantidad precipitada guarda una relación aproximadamente lineal con el cociente de sobresaturación, a mayor sobresaturación mayor cantidad precipitada. Parece que el aditivo no tiene influencia en el equilibrio del SrCO_3 ; por

ejemplo en las pruebas 40 y 45 llevadas a cabo con la misma sobresaturación, se obtuvo la misma cantidad precipitada tanto con 0 ppm como con 30 ppm del aditivo PMAA-BPM.

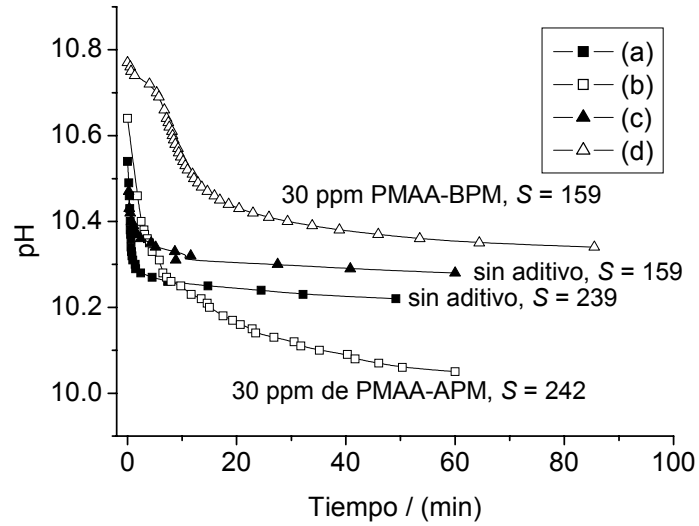


Figura 3.55. Curvas de insaturación de SrCO_3 obtenidas con la misma concentración del aditivo ácido poliacrílico de bajo peso molecular PMAA-BPM y sobresaturaciones altas. (a) Sin aditivo, $S = 239$, Prueba 36; (b) 30 ppm, $S = 242$, Prueba 32; (c) sin aditivo, $S = 159$, Prueba 45; (d) 30 ppm, $S = 159$, Prueba 38.

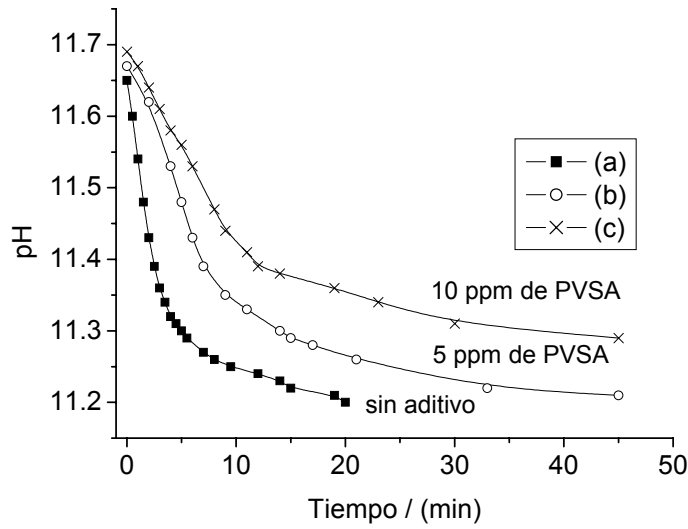


Figura 3.56. Curvas de insaturación de SrCO_3 obtenidas con diferentes concentraciones del aditivo ácido polivinilsulfónico PVSANa, mismo cociente de sobresaturación. (a) Sin aditivo, $S = 61$, Prueba 24V; (b) 5 ppm de PVSANa, $S = 61$, Prueba 22V; (c) 10 ppm de PVSANa, $S = 61$,

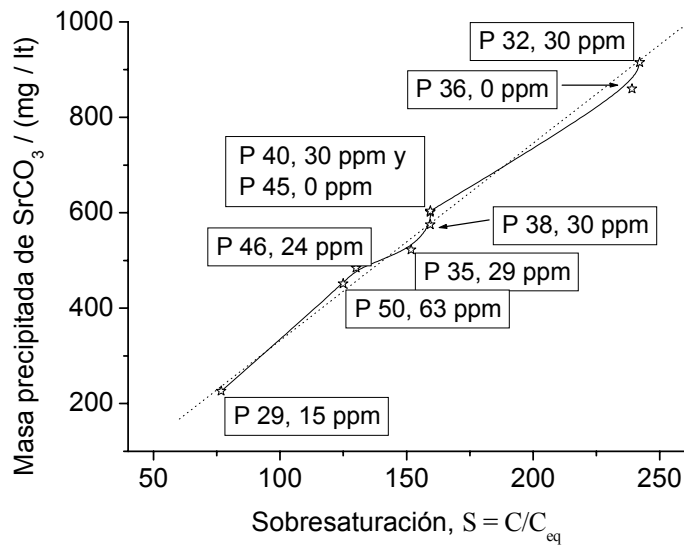


Figura 3.57. Cantidad de masa precipitada en función del cociente de sobresaturación, sin aditivo y con diferentes concentraciones de ácido polimetacrílico PMAA-BPM.

3.8. ANÁLISIS DE LAS PARTÍCULAS DE SrCO₃

3.8.1. Microanálisis

El Microanálisis practicado a las partículas que precipitaron en presencia de ácido polimetacrílico se muestra en Figura 3.58 y corresponde al carbonato de estroncio.

3.8.2. Análisis por Difracción de Rayos X

En Figura 3.59 se muestra el difractograma de las partículas obtenidas con 15 ppm de ácido polimetacrílico de bajo peso molecular y se compara con el difractograma obtenido sin aditivo. Los espectros de las muestras coinciden con el reportado para el SrCO₃ (estructura rómbica), tarjeta PDF 050418 (estándar). Los picos más agudos y simétricos y la más alta cristalinidad se obtuvieron sin aditivo. El aditivo inhibió la mayoría de los planos de menor intensidad haciendo que los picos de los planos adyacentes sean más anchos y asimétricos. Los planos que desaparecieron fueron: (021), (102), (200), (112), (022), (220), (041), (202) y los planos lejanos (311), (241) y (151). Solamente se observa inhibición de los planos, no se observa aparición de otros, con tendencia a convertirse en partículas amorfas.

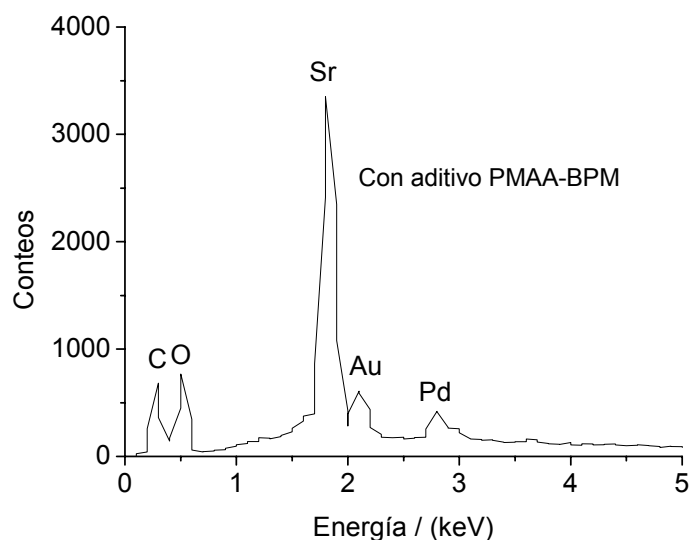


Figura 3.58. Espectro de las partículas obtenidas en presencia de 15 ppm de ácido polimetacrílico de bajo peso molecular, Prueba 38.

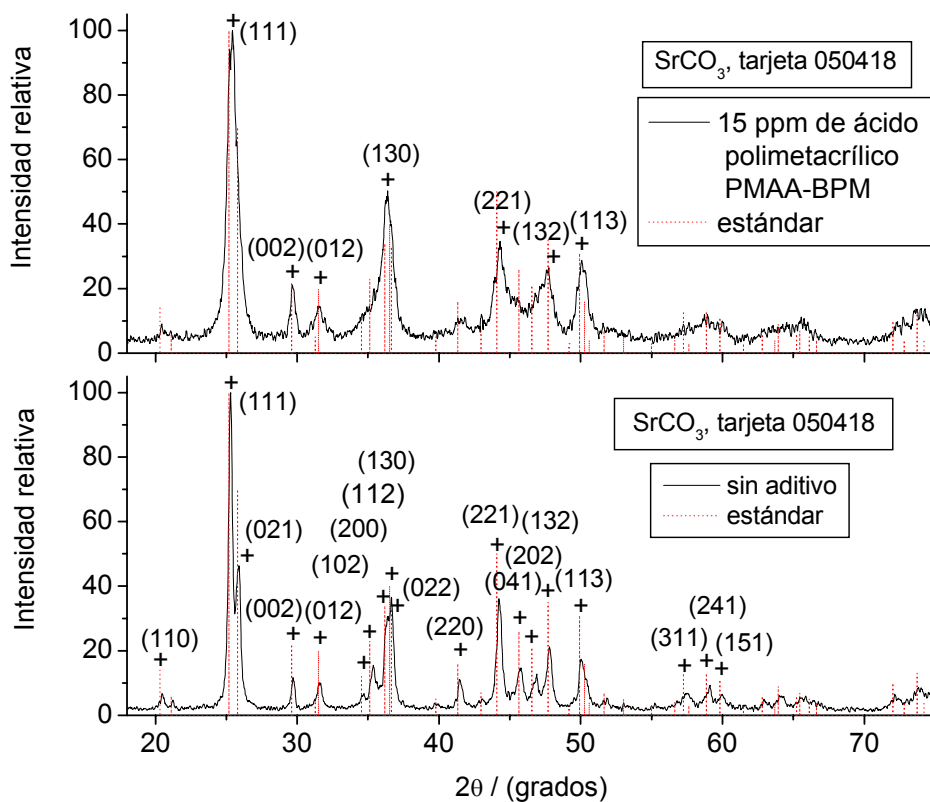


Figura 3.59. Difractogramas de muestras de partículas obtenidas sin aditivo, Prueba 49 y con 15 ppm de PMAA-BPM, Prueba 38.

3.9. RESÚMEN DEL ESTUDIO DE PRECIPITACIÓN DE SrCO₃ CON ADITIVOS

1. Fue posible la obtención de partículas finas y redondas de SrCO₃, mediante el uso del ácido polimetacrílico. El aditivo y las condiciones de la precipitación permitieron el control de la nucleación y del crecimiento. Las partículas más pequeñas, 1 a 1.5 μ m de diámetro, se obtuvieron con soluciones de sobresaturación baja, con cociente de sobresaturación S de 60.
2. El ácido polimetacrílico detiene la precipitación del SrCO₃. Entre mayor es la concentración de aditivo mayor es la inhibición. A mayor sobresaturación menor la inhibición de la precipitación. Parece ser que con el aumento del peso molecular aumenta la capacidad de inhibición de la precipitación y que la adición del ácido polimetacrílico no afecta el equilibrio del SrCO₃ en la solución. El polielectrolito de menor peso molecular permite un

mejor control de la forma y el tamaño de las partículas, debido posiblemente a que se incorpora a mayor velocidad en el cristal.

3. La absorción del aditivo inhibe la mayoría de los planos de baja intensidad y posiblemente debido a que la cinética de precipitación es muy rápida no se promueve el crecimiento, dando como resultado una tendencia hacia la formación de partículas amorfas.

CONCLUSIONES.

Se estudió en una serie de experimentos la acción de los aditivos en la forma y el tamaño y en el crecimiento y nucleación de los cristales de NaHCO_3 , en solución acuosa semejante a una salmuera natural. Las conclusiones son las siguientes:

- 1) El experimento fue exitoso en la obtención de resultados en una misma prueba. También fue exitoso en la obtención de resultados de diferentes pruebas porque se observaron las mismas tendencias, a pesar de las diferencias en las velocidades de enfriamiento, así como en la composición inicial de las soluciones de los diferentes experimentos.
- 2) Es posible obtener cristales de NaHCO_3 de forma y tamaño adecuados, mediante la búsqueda de los aditivos y el conocimiento de sus efectos en los procesos de nucleación y crecimiento del cristal. Aunque es difícil separar los fenómenos de nucleación y de crecimiento, a partir de los resultados obtenidos se puede llegar a las siguientes conclusiones:
- 3) El polielectrolito ácido poliestirensulfónico reduce la velocidad del proceso de nucleación heterogénea primaria, posiblemente por la reducción de la actividad de los núcleos, promueve la nucleación secundaria, reduce la velocidad del proceso de crecimiento del cristal y como consecuencia modifica el hábito cristalino del NaHCO_3 . Su función retardadora del crecimiento puede explicarse por la existencia de buen apareamiento entre el espaciamiento de sus ligandos y el arreglo de los cationes de la superficie del cristal. Entre mayor es el peso molecular del polielectrolito mayor es su capacidad de disminución del crecimiento.
- 4) Los cristales de NaHCO_3 sin aditivo presentaron sistemáticamente forma alargada aglomerada y delgada. Con el polielectrolito los cristales cambiaron para ser individuales y gruesos y de forma prismática.
- 5) En la precipitación del NaHCO_3 en una salmuera sintética, si se aumenta el peso molecular del polímero de estireno 6.5 veces, de $38\ 000\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a $245\ 000\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, el aditivo de mayor peso molecular posee una actividad modificadora aproximadamente 30% mayor, lo que significa un beneficio económico. El uso de un aditivo de muy alto peso molecular como modificador del hábito cristalino no había sido reportado en la literatura hasta la publicación de N. Martínez et al [8].
- 6) Los surfactantes decilsulfato de sodio y dodecilsulfato de sodio son muy efectivos en la reducción del proceso de nucleación primaria del NaHCO_3 . También reducen la velocidad

de crecimiento del cristal y por lo tanto modifican el hábito cristalino del NaHCO_3 , formando cristales grandes en forma de X y o cristales elongados. El surfactante con el alquilo más grande es más activo en la modificación del hábito cristalino posiblemente debido a que posee la mayor actividad modificadora de la tensión interfasial solución – cristal.

7) El surfactante dodecilsulfato de sodio posee gran capacidad de inhibición de la nucleación primaria y el ácido poliestirensulfónico de alto peso molecular posee la mayor capacidad de inhibición del crecimiento.

¿Poliectrolito vs surfactantes?

8) Con altas concentraciones de aditivos, los surfactantes compiten con el polielectrolito por la adsorción en el cristal de NaHCO_3 impidiendo la adsorción del polielectrolito.

9) A pesar de las características tan diferentes de los aditivos tales como peso molecular y número de ligandos por molécula, fue posible llegar a obtener la combinación de concentraciones del par polielectrolito – surfactante, que permitiera complementar su acción en la modificación del hábito cristalino del NaHCO_3 . Los surfactantes pueden aumentar o disminuir la actividad del polielectrolito dependiendo de su concentración.

10) Con la mezcla polielectrolito – decilsulfato es posible obtener tamaños más grandes con coeficientes de varianza más bajos y densidad más alta que con el polielectrolito solo. La mezcla de los aditivos es una aportación de gran potencialidad para su aplicación industrial ya que permite un mejor control del tamaño y la forma de los cristales de NaHCO_3 .

11) Los polielectrolitos y los surfactantes aumentan la solubilidad del NaHCO_3 desviando el equilibrio, posiblemente debido a la formación de enlaces con los iones de la solución. Como consecuencia los aditivos disminuyen el rendimiento de la precipitación.

12) A pesar de no disponer de información acerca del crecimiento de caras específicas del cristal, es posible sugerir un mecanismo de crecimiento del NaHCO_3 en espiral (BCF), para la precipitación sin aditivo. Para la precipitación del NaHCO_3 con aditivos, el modelo de crecimiento puede ser el de nucleación de superficie polinuclear (B+S).

13) Para la precipitación de la sal insoluble fue posible la obtención de partículas de SrCO_3 de forma redonda y de tamaño fino, con diámetro de alrededor de $1 \mu\text{m}$, mediante la adición del aditivo ácido polimetacrílico y la determinación de las condiciones del medio de crecimiento. El aditivo de menor peso molecular permite un mejor control de la forma y el tamaño de las partículas, debido posiblemente a que se incorpora con mayor velocidad a la superficie del cristal.

14) Es posible concluir que los aditivos disminuyen e inhiben el crecimiento de algunos planos del cristal de NaHCO_3 , principalmente los de bajo ángulo de refracción, pero su velocidad de precipitación relativamente lenta permite el desarrollo de los planos de alto ángulo, aunque con altas concentraciones de aditivos pueden llegar a inhibirse totalmente. En cambio en la precipitación del SrCO_3 , el aditivo y la velocidad de precipitación rápida del sistema causan disminución e inhibición del crecimiento de todos los planos del cristal, obteniéndose partículas micrométricas que tienden a convertirse en amorfas.

APENDICE A.

1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ADITIVO ACIDO POLIESTIRENSULFÓNICO (SAL DE SODIO).

Para relacionar la actividad modificadora del hábito cristalino polielectrolito con el tamaño de su cadena se obtuvieron dos polímeros de estireno sulfonado de diferente peso molecular; el de mayor peso molecular es un polímero comercial (Resistol) y el de menor peso molecular se obtuvo en el laboratorio por polimerización en solución.

1.1. Síntesis del polímero de bajo peso molecular

Para poder obtener el polímero con bajo peso molecular se usó el método de polimerización en solución a la temperatura de ebullición de la mezcla, utilizando dodecilbenceno comercial como solvente (con temperatura de ebullición $>200^{\circ}\text{C}$). La cantidad de solvente usada fue aquella que permitiera el manejo de la mezcla polimerizada. La concentración del catalizador peróxido de di-tert-butilo fue de 1 ml/100 g de estireno. En la gráfica de Figura A1 se muestra el comportamiento de la reacción con dos concentraciones de solvente.

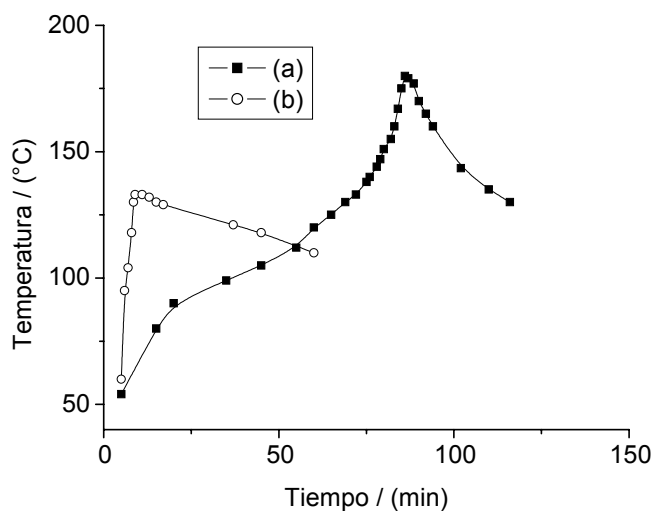


Figura A1. Perfil de temperatura de la reacción de polimerización de estireno con dos diferentes concentraciones de solvente (dodecilbenceno); (a) 50% y (b) 20% en peso de solvente.

Se observa que la polimerización con la menor cantidad de solvente (b) tiene una temperatura de polimerización menor que la de mayor concentración de solvente (a).

Una vez finalizada la reacción, el polímero se separó mediante dilución en un solvente (benceno) y precipitación con metanol, obteniéndose así un precipitado fino y con distribución estrecha de tamaño, de acuerdo con la referencia [54].

1.2. Determinación del peso molecular de los polímeros de estireno.

Para la determinación del peso molecular promedio de los dos polímeros se usó el método ASTM D 445-88 [39]. Para obtener el número de viscosidad límite se prepararon soluciones diluidas de los polímeros en tolueno y se midió el tiempo que tarda en escurrir un cierto volumen de solución a través de un capilar calibrado de vidrio. La viscosidad intrínseca se calculó por medio de la ecuación $\eta = (t - t_0)/(t_0 \times c)$ y la viscosidad intrínseca límite es aquella cuya concentración del polímero tiende a valor cero. La relación de la viscosidad intrínseca límite y el peso molecular promedio esta dada por la ecuación $\eta_{lim \rightarrow 0} = K(PM)^a$, con valores de las constantes, K y a , tomados de la referencia [55]. La determinación de la viscosidad intrínseca límite de los dos polímeros se muestra en la gráfica de las Figuras A2 y A3 y su peso molecular se muestra en Tabla A1.

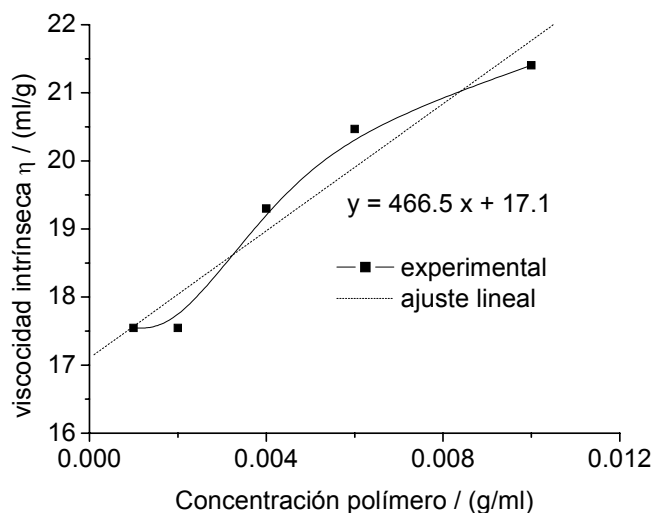


Figura A2. Determinación de la viscosidad intrínseca límite del polímero sintetizado con 50% en peso de dodecibenceno $\eta_{lim \rightarrow 0} = 17.1$, peso molecular = 38 000 g.mol⁻¹

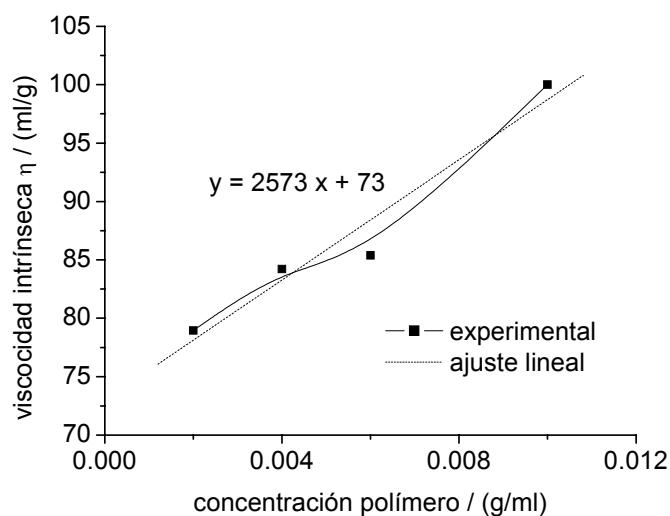
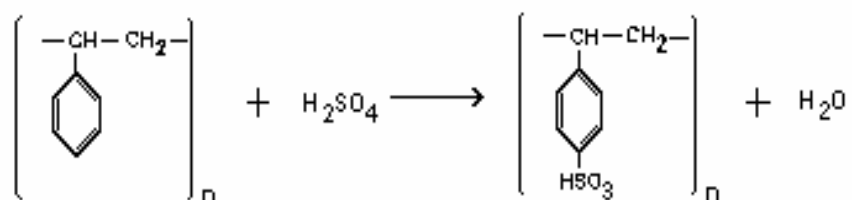


Figura A3. Determinación de la viscosidad intrínseca límite del polímero comercial $\eta_{\text{lim} \rightarrow 0} = 73$,
peso molecular = 245 000 g.mol⁻¹

1.3. Sulfonación de los Polímeros.

La reacción de preparación del ácido poliestirensulfónico se ha estudiado extensivamente por Signer y Demagistri [56] y Roth [57].

Reacción principal:



La reacción de sulfonación de los polímeros de estireno se llevó a cabo con ácido sulfúrico concentrado como agente sulfonante, con calentamiento inicial lento y agitación enérgica. La temperatura se elevó hasta alcanzar 180 °C, manteniéndose la mezcla fuertemente agitada durante períodos de varias horas. Las condiciones que permitieron alcanzar un producto soluble en agua se muestran en Tabla A1. El polímero de mayor peso molecular requirió de mayor tiempo de sulfonación. El perfil de temperatura de las reacciones de sulfonación se muestra en Figura A4.

Tabla A1. Resumen de condiciones de las reacciones de sulfonación.

Aditivo	P. M. polímero de estireno, g.mol ⁻¹	polímero / ácido, g ml ⁻¹	Tiempo de reacción, h
PESNa-APM	245 000	1 / 25	20
PESNa-BPM	38 000	1 / 25	12.5

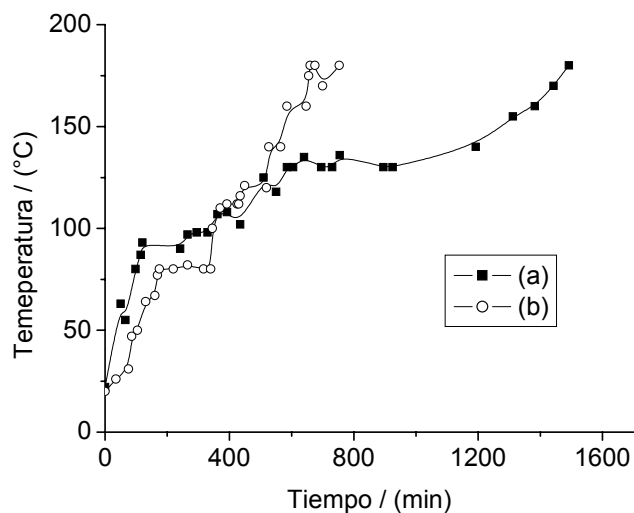


Figura A4. Sulfonación de los polímeros de estireno. (a) polímero de alto peso molecular; (b) polímero de bajo peso molecular.

1.4. Separación del activo del producto sulfonado.

Para separar la mayor parte del ácido sulfúrico residual se usó la técnica tanto comercial como de laboratorio que se practica en la sulfonación de hidrocarburos aromáticos alquilados. Dicha técnica consiste en la dilución de la mezcla de reacción con agua, ya que estos ácidos sulfónicos son prácticamente insolubles en ácido sulfúrico de fuerza intermedia, aunque también pueden ser muy solubles en ácidos muy fuertes o muy débiles [58].

1.5. Análisis del polímero sulfonado por Espectrometría FTIR.

En Figura A5 se muestran y comparan los espectros de la sal de sodio del ácido poliestiren sulfónico estándar (Aldrich) y del producto sulfonado del polímero de bajo peso molecular. Se observa que el producto obtenido presenta la misma estructura que la del estándar.

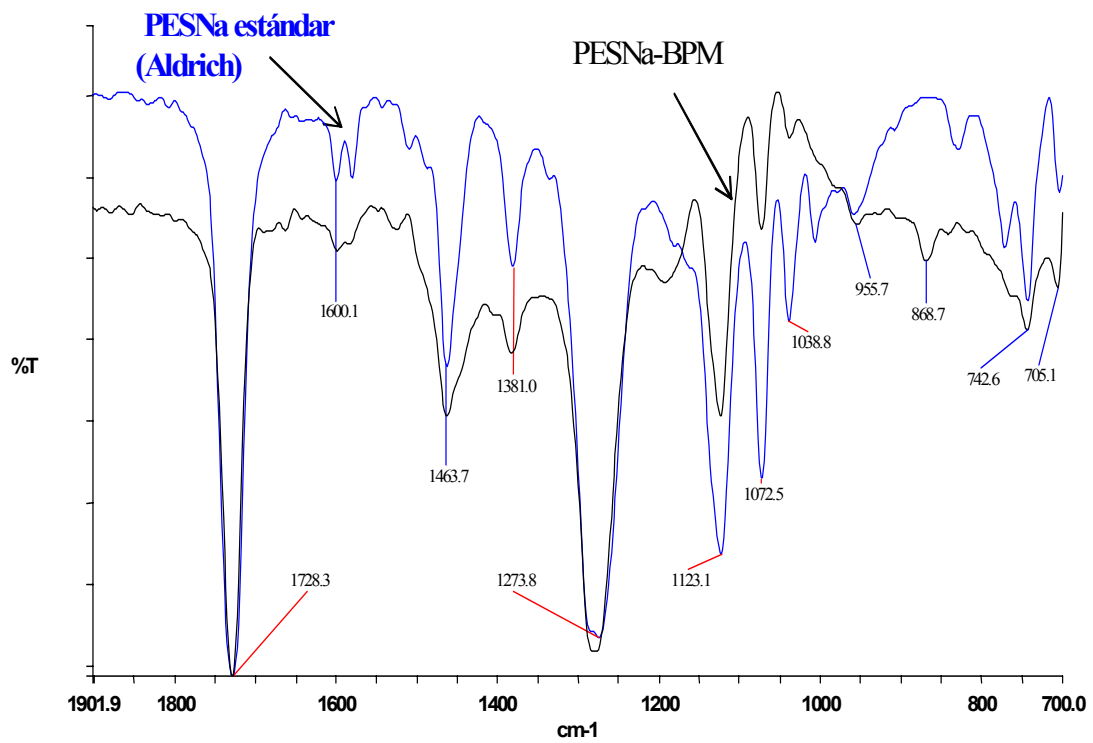


Figura A5. Espectros FTIR de la sal de sodio del ácido poliestirensulfónico estándar (Aldrich) y del producto sulfonado del polímero de bajo peso molecular PESNa-BPM, con resta del espectro de Na₂SO₄ (proveniente del ácido sulfúrico residual).

REFERENCIAS

- [1] H. E. Buckley, *Crystal Growth*, Wiley New York, (1951),
- [2] L. Addadi, Z. Berkovitch-Yellin, I. Weissbuch, M. Lahav y L. Leiserowitz, *Topics in Stereochemistry*, 16,(1986), 1.
- [3] Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, fifth edition, Vol. A24, (1993)
- [4] A. Garritz Ruiz y J. A. Chamizo Guerrero, *Tú y la Química*, Serie AWL1, Prentice-Hall, (2001).
- [5] F. V. Williams y R. A. Ruehrwein, *Effect of polyelectrolytes on the precipitation of calcium carbonate*, J. Amer. Chem. Soc., 79, (1957), 4898
- [6] B. R. Smith y A. E. Alexander, *The effect of additives on the process of crystallization. Further studies on Calcium Sulphate* (1), J. Colloid Interface Sci., 34, (1970), 81
- [7] M. C. Van der Leeden y G. M. Van Rosmalen, *Effect of the molecular weight of polyphosphinoacrylates on their performance in BaSO₄ growth retardation*, J. Crystal Growth, 100, (1990), 109-116.
- [8] N. Martínez-Cruz, F. Carrillo-Romo, D. Jaramillo-Vigueras, *Effect of molecular weight of polystyrenesulfonic acid sodium salt polymers on the precipitation kinetics of sodium bicarbonate*, J. Cristal Growth, 270, (2004), 573-581.
- [9] American Ceramic Society Bulletin, 76, 6, (1997).
- [10] L. Burkhart and J. Voight, Aqueous Precipitation in Hydrometallurgy, in R. G. Bautista, R. J. Weseley, G. W. Warren, Eds., *Hydrometallurgical Reactor Design and Kinetics*, The Metallurgical Society, (1986), 441-456.
- [11] S. Sarig and F. Kahana, *On the association between sparingly soluble carbonates and polielectrolites*. J. Crystal Growth, 35, (1976), 145 -152.
- [12] K. Sangwal, *Growth kinetics and surface morphology of crystals grown from solutions: Recent observations and their interpretations*, Prog. Cryst. Growth and Charact., 36, No. 3 (1998), 163-248.
- [13] K. Sangwal, *Kinetic effects of impurities on the growth of single crystals from solutions*, J. Crystal Growth, 203, (1999), 197-212.
- [14] N. Kubota, *Effect of impurities on the growth kinetics of crystals*, Cryst. Res. Technol., 36, (2001), 8-10, 749-769.

- [15] G. M. Van Rosmalen y P. Bennema, *Characterization of additive performance on crystallization: Habit Modification*, J. Crystal Growth, 99, (1990), 1053-1060.
- [16] K. Sangwal, *Effect of impurities on the processes of crystal growth*, J. Crystal Growth, 128, (1993), 1236-1244
- [17] J. W. Mullin, *Crystallization*, 3rd. ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, (2000).
- [18] S. Veintemillas-Verdaguer, *Chemical aspects of the effect of impurities in crystal growth*, Prog. Crystal Growth and Charact., 32, (1996), 75-109.
- [19] Z. Berkovitch-Yellin, L. Addadi, M. Idelson, L. Leiserowitz y M. Lahav, *Absolute configuration of chiral polar crystals*, Nature 296, (1982), 27-34.
- [20] R. J. Davey, L. A. Polywka, S. J. Maginn, in *Advances in Industrial Crystallization*, Eds. J. Garside et al, Butterworth-Heinemann, Great Britain, (1991).
- [21] R. Boistelle, in: *Industrial Crystallization*, Ed. J.W. Mullin, Plenum, New York, (1976), 169
- [22] R. J. Davey, in: *Industrial Crystallization 78*, Eds. E.J. de Jong and S.J. Jancic (North Holland, Amsterdam, (1979), 169
- [23] B. Simon y R. Boistelle, *Crystal growth from low temperature solutions*, J. Crystal Growth, 52, (1981), 779
- [24] A. A. Chernov et. al., *Modern Crystallography III: Crystal Growth*, Springer, Berlin, (1984)
- [25] K. Sangwal, *Effects of impurities on crystal growth processes*, Prog. Cryst. Growth and Charact., 32, (1996), 3-43.
- [26] J. S. Gill y R. G. Varsanik, *Computer modeling of the specific matching between scale inhibitors and crystal structure of scale forming minerals* J. Crystal Growth, 76, (1986), 57-62.
- [27] H. Füredi-Milhofer y S. Sarig; *Interactions between polyelectrolytes and sparingly soluble salts*, Prog. Crystal Growth and Charact., 32, (1996), 45-74.
- [28] L. Addadi, y S. Weiner *Stereochemical and structural relations between macromolecules and crystals in biomineralization. In: Biomineralization Chemical and Biochemical Perspectives*, S. Mann, M. Webb and R. J. F. Williams eds., (1989), 133-156, VHC Publ. Weinheim.
- [29] D. Skrtić, H. Füredi-Milhofer y M. Markovic, *Precipitation of calcium oxalates from high ionic strength solutions*, J. Crystal Growth, 80, (1987), 113-120.
- [30] S. J. Manne, N. Biala, D. A. Smith y C. C. Gryte., *The effect of anionic polyelectrolytes on the crystallization of calcium oxalate hydrates*, J. Crystal Growth, 100, (1990), 627-634.

- [31] D. Skrtić, N. Filipovic y H. Füredi-Milhofer, *Crystallization of calcium oxalate in the presence of dodecylammonium chloride*, J. Crystal Growth, 114, (1991), 118-126.
- [32] E. A. Nielsen y J. M. Toft., Electrolyte crystal growth kinetics, J. Crystal Growth, 67, (1984), 278-288.
- [33] O. Söhnel y J. W. Mullin, *Precipitation of calcium carbonate*, J. Crystal Growth, 60, (1982), 239-250.
- [34] F. C. Frank, *The influence of dislocations on crystal growth*, Discussions of the Faraday Society, 5, (1949), 48 – 54.
- [35] W. K. Burton, N. Cabrera y F. C. Frank, *The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces*, Phil. Trans. Roy. Soc., A243, (1951), 299 – 359.
- [36] A. E. Nielsen, *Electrolyte crystal growth mechanisms*, J. Crystal Growth, 67, (1984), 289-310.
- [37] W. F. Linke, *Solubilities: Inorganic and Metal organic compounds; a compilation of solubility data from the periodical literature*, Vol. I: A-Ir, Vol. II: K-Z, Vol. I, D. Van Nostrand Co, Princeton, New Jersey, 1958, Vol. II, American Chemical Society, Washington, D.C., (1965).
- [38] S. Sarig, C.L. Leci y N. Eidelman, *Agglomeration of potassium chloride crystals from supersaturated aqueous solutions*, J. Crystal Growth, 47, (1979), 365-372.
- [39] ASTM D 445-88 *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of transparent and Opaque liquids (and the calculation of dynamic viscosity)*.
- [40] D. Verdoes, D. Kashchiev and G. M. Rosmalen, *Determination of nucleation and growth rates from induction periods in seeded and unseeded precipitation of calcium carbonate*, J. Crystal Growth, 130, (1992), 221-232.
- [41] N. Kubota, T. Sekimoto y K. Shimizu, *Precipitation of BaCO₃ in a semi-batch reactor with double-tube gas injection nozzle*, J. Crystal Growth, 102, (1990), 434-440.
- [42] T.F. Kasmierzak, M B. Tomson y G. H. Nancollas, *Crystal growth of calcium carbonate. A controlled composition kinetic study*, J. Phys. Chem., 86, (1981), 103 - 107.
- [43] A.M. Kavanagh y Trevor Rayment, T.J. Price, *Inhibitor effects on calcite growth at low supersaturations*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86 (6), (1990), 965-972.
- [44] M. C Leeden., D. Kashchiev y G. M. Van Rosmalen *Effect of additives on nucleation rate, crystal growth rate and induction time in precipitation*, J. Crystal Growth, 130, (1993), 221.

- [45] J. D. Birchall y R. J. Davey, *The crystallization of sodium chloride from aqueous solution in the presence of polysaccharides*, J. Crystal Growth, 54, (1981), 323-329.
- [46] L. Addadi, J. Moradian, E. Shay, N. G. Maroudas and S. Weiner, Proc. Natl. Acad. Sci. (USA), 84, (1987), 2732.
- [47] M. C. Van der Leeden y G. M. Van Rosmalen *Inhibition of barium sulfate deposition by polycarboxylates of various molecular structures*. SPE Production Engineering, (1990), 70-76.
- [48] M.C. Cafe y I.D. Robb, *Adsorption of polyelectrolytes on barium sulfate crystals*, J. Colloid Interface Sci., 86, (1981), 411-421.
- [49] B. H. Bijsterbosch, *Electrical double layers at interfaces between colloidal materials and ionic solutions*. In "Trends in Interfacial Electrochemistry (A. F. Silva, ed.), (1986), 187, Reidel, Dordrecht.
- [50] O. Söhnel y M. Krpata, Coll. Czech. Chem. Commun., 39, (1979), 2520.
- [51] W. G. Hillig, *A derivation of classical two-dimensional nucleation kinetics and the associated crystal growth laws*, Acta Met., 14, (1966), 1868.
- [52] N. Kubota y J. W. Mullin, *A kinetic model for crystal growth from aqueous solution in the presence of impurity*, J. Crystal Growth, 152, (1995), 86
- [53] N. Cabrera, D. A. Vermilyea, *In: Growth and Perfection of Crystals*, Eds. R. H. Doremus et al., Wiley, New York, (1958), 383.
- [54] W. R. Carroll y H. K. Eisenberg, *Narrow Molecular Weight Distribution Poly(styrenesulfonic acid)*. Part I. *Preparation, solution properties, and phase separation*, J. Polym. Sci. Part A-2, 4, (1966), 599-610.
- [55] J. Brandrup, E. H. Immergut y E. A. Grulke *Polymer Handbook*, 4th edition, Wiley-Interscience Publication.
- [56] R. Signer y A. Demagistri, *Préparation et propriétés des acides polystyrène sulfoniques* J. Chim. Phys., 47, (1950), 704-707.
- [57] H. H. Roth, *Sulfonation of poly(vinyl aromatics)*, Ind. Eng. Chem., 49, No. 11, (1957), 1820-1822.
- [58] H. Feilchenfeld, *Separation of Aryl Sulfonic Acids*, Ind. Eng. Chem., 48, No. 10, (1956), 1935-1937.