



**UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ**  
ESCUELA SUPERIOR DE TECNOLOGÍA Y CIENCIAS EXPERIMENTALES

*Departamento de Ingeniería Química*

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA DISOLUCIÓN DE COMPONENTES  
DE UNA FRITA EN MEDIO ACUOSO**

MEMORIA  
que para optar al grado de  
Doctora en Ciencias Químicas presenta  
M<sup>a</sup> FERNANDA GAZULLA BARREDA

Castellón, 2005

*Agradecimientos:*

El presente trabajo se ha desarrollado en los laboratorios del Instituto de Tecnología Cerámica de la Universitat Jaume I de Castellón concertado con la Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas, por lo que deseo hacer patente mi agradecimiento a ambas instituciones por poner a mi disposición los medios humanos y materiales necesarios para su realización.

Mi más sincero agradecimiento a los Doctores Agustín Escardino Benlloch y Antonio Barba Juan, por la elección del tema desarrollado y por dedicar su tiempo y esfuerzo personal a la dirección de este trabajo.

También quiero dar las gracias a todas las personas del Instituto de Tecnología Cerámica que han colaborado en la realización de este trabajo, en especial a Mónica Orduña, Vicente Cantavella, César Blanes y M<sup>a</sup> Pilar Gómez, que me han ofrecido su apoyo técnico y a M<sup>a</sup> Ángeles Falcó, sin cuya ayuda no hubiese sido posible la confección de esta memoria.

Por último, agradecer a José M<sup>a</sup>, a mi hijo y a mis padres, a quienes dedico este trabajo, por su estímulo, ayuda y comprensión .

RESUMEN .....	1
1 INTRODUCCIÓN.....	3
1.1 Vidrios .....	5
<b>1.1.1 Definición.....</b>	<b>5</b>
<b>1.1.2 Estructura vítrea .....</b>	<b>5</b>
1.1.2.1 Modelo de Zachariasen .....	7
1.1.2.2 Modelo de Lebedev .....	8
1.1.2.3 Modelo de Huggins .....	9
1.1.2.4 Modelo de Tilton.....	9
1.1.2.5 Modelo de Porai-Koshits.....	10
<b>1.1.3 Estabilidad vítrea .....</b>	<b>11</b>
1.1.3.1 Consideraciones estructurales .....	11
1.1.3.2 Consideraciones termodinámicas .....	12
1.1.3.3 Consideraciones cinéticas.....	16
<b>1.1.4 Algunos tipos de vidrios.....</b>	<b>16</b>
1.1.4.1 Vidrios de silicio .....	16
1.1.4.2 Vidrios de boro.....	19
<b>1.1.5 Propiedades de los vidrios.....</b>	<b>21</b>

1.2	Fritas cerámicas.....	26
1.2.1	<i>Definición</i> .....	26
1.2.2	<i>Proceso de fabricación</i> .....	27
1.2.3	<i>Propiedades de las fritas</i> .....	28
1.2.4	<i>Tipos de fritas</i> .....	29
1.3	Proceso de disolución.....	31
1.3.1	<i>Importancia del proceso de disolución</i> .....	31
1.3.2	<i>Estudios sobre solubilidad de vidrios y fritas cerámicas</i> .....	32
1.3.2.1	Solubilidad de vidrios.....	32
1.3.2.2	Solubilidad de fritas.....	37
1.4	Posible modelo cinético aplicable al proceso de disolución de los componentes de una frita en medio acuoso alcalino .....	40
1.4.1	<i>Mecanismo del proceso</i> .....	40
1.4.2	<i>Esquema representativo del proceso. Posibles etapas</i> .....	43
1.4.3	<i>Test de interrupción</i> .....	44
2	OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN.....	47

3	MATERIALES .....	51
3.1	Frita blanco de circonio .....	53
3.1.1	<i>Composición química</i> .....	53
3.1.2	<i>Fases vítrea y/o cristalinas</i> .....	55
3.1.3	<i>Morfología de las partículas</i> .....	57
3.1.4	<i>Densidad</i> .....	58
3.1.5	<i>Distribución de tamaños de partícula</i> .....	58
3.1.6	<i>Superficie específica</i> .....	61
3.2	Aditivos .....	62
3.3	Agua.....	62
4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	63
4.1	Dispositivo experimental.....	65
4.2	Preparación de la muestra de frita .....	65
4.3	Realización de los experimentos .....	66
4.4	Caracterización química de la fracción líquida .....	68
4.4.1	<i>Determinación de la concentración de los cationes en solución</i> .....	68
4.4.2	<i>Cálculo de incertidumbres</i> .....	70

5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	73
5.1	Estudio preliminar .....	75
5.1.1	<i>Ensayos previos con el sistema frita-agua.....</i>	<i>75</i>
5.1.2	<i>Conclusiones del estudio preliminar.....</i>	<i>85</i>
5.2	Influencia de la velocidad de agitación en el RDTA empleado.....	86
5.2.1	<i>Dispersión de la fase sólida en el seno de la fase líquida .....</i>	<i>86</i>
5.2.2	<i>Influencia de la velocidad de agitación sobre la etapa de transporte turbulento de materia a través de la fase líquida.....</i>	<i>89</i>
5.3	Influencia de la fracción másica de complejante .....	92
5.4	Test de interrupción.....	105
5.5	Estudio cinético. Resultados.....	111
5.5.1	<i>Influencia de la temperatura de reacción.....</i>	<i>111</i>
5.5.2	<i>Influencia de la distribución de tamaños de partícula de la frita .....</i>	<i>120</i>

5.5.3	<i>Discusión de los resultados. Selección del modelo cinético</i> .....	129
5.5.3.1	Tramo inicial de las curvas $\rho_j=f(t)$ .....	132
5.5.3.2	Tramo final de las curvas $\rho_j=f(t)$ .....	135
5.5.4	<i>Discusión de los resultados. Aplicación del modelo cinético seleccionado</i> .....	141
5.5.4.1	Influencia de la temperatura .....	141
5.5.4.2	Influencia de la distribución del tamaño de partícula de la frita .....	213
6	VALIDACIÓN DEL MODELO CINÉTICO .....	275
6.1	Ensayos realizados .....	277
6.2	Obtención de los valores de los parámetros cinéticos a la temperatura de 323 K para la fracción granulométrica estudiada .....	278
6.3	Resultados de la validación. Valores calculados de $\rho_j$ .....	279
7	CONCLUSIONES .....	291
8	BIBLIOGRAFÍA .....	297
9	ANEXO .....	309
	NOMENCLATURA .....	I

## Resumen

Los esmaltes están constituidos por materiales de naturaleza vítrea (fritas) normalmente mezclados con otros componentes de naturaleza cristalina. Habitualmente se aplican, en forma pulverulenta, sobre un soporte cerámico, con vistas a obtener, por tratamiento térmico (cocción), un recubrimiento vidriado. En la mayor parte de los casos su aplicación, a escala industrial, se efectúa en forma de suspensión acuosa.

Durante el almacenamiento de las suspensiones acuosas de esmaltes, suelen producirse alteraciones de sus propiedades reológicas, como consecuencia de la disolución de algunos de los componentes de las fritas que contienen, que pueden llegar a crear, en ocasiones, serios problemas en lo referente a la calidad del recubrimiento vidriado del producto final.

Por ello se ha considerado conveniente realizar un estudio del proceso de disolución de aquellos componentes de las fritas de mayor interés, con vistas a conocer el mecanismo por el que tiene lugar, así como para tratar de obtener expresiones matemáticas, representativas de la cinética del proceso, que permitieran predecir el comportamiento del sistema en el intervalo de condiciones de operación dentro del que habitualmente se opera en la industria.

Partiendo de una frita del tipo “blanco de circonio”, elegida entre las que más frecuentemente se utilizan industrialmente, se ha planificado y desarrollado la experimentación necesaria, en un RDTA diseñado al efecto, para tratar de alcanzar dicho objetivo.

En primer lugar se han ensayado diferentes condiciones de trabajo (aditivos, agitación, etc.) con vistas a seleccionar las más adecuadas para realizar el estudio cinético.

A continuación se han realizado varias series de experimentos para estudiar la influencia, sobre la cinética del proceso, de las dos condiciones de operación que se han considerado más importantes: temperatura y tamaño medio de las partículas de frita, realizando ensayos a cinco temperaturas y con cinco tamaños de partícula diferentes.

Como consecuencia del estudio realizado, se ha propuesto un mecanismo y un modelo cinético representativos del proceso, a partir de los que se han deducido ecuaciones que se adaptaron bien a los resultados experimentales obtenidos.

Estas ecuaciones se han aplicado, con éxito, para predecir los resultados experimentales obtenidos en un experimento realizado a una temperatura intermedia a las estudiadas anteriormente, lo cual confirma su efectividad en el intervalo de condiciones de operación estudiadas.

## 1.1 Vidrios

### 1.1.1 Definición

Resulta difícil dar una definición rigurosa de lo que se entiende por vidrio debido a que:

- ♦ Tanto desde el punto de vista de su estado físico como desde el punto de vista de su estructura, los vidrios presentan un comportamiento y unas características que, aunque tienen ciertas analogías con los sólidos cristalinos, los asemeja mucho más a los líquidos.
- ♦ Su composición química es sumamente variable. Así, aunque existen muchas clases de vidrios, una gran parte está formada a partir de los óxidos de unos pocos elementos químicos:  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $As_2O_5$ ,  $As_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $SO_3$ . Estos óxidos pueden solidificar en estado vítreo de forma aislada, combinados entre sí en diferentes proporciones, o mezclados con otros óxidos (de los metales alcalinos, de los metales alcalinotérreos,  $Al_2O_3$ , etc.) que por sí solos no se pueden solidificar en estado vítreo.
- ♦ Presentan aplicaciones tecnológicas muy diversas.

Una de las definiciones de vidrio más ampliamente aceptada es la de la American Society for Testing and Materials (ASTM)<sup>[1]</sup> que define el vidrio como *un producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta alcanzar un estado rígido sin experimentar cristalización*.

### 1.1.2 Estructura vítrea

Los sólidos cristalinos están constituidos por iones, átomos o moléculas que se distribuyen en las tres direcciones del espacio, siguiendo un patrón geométrico y con una periodicidad determinada, formando una red cristalina definida. Cuando un sólido con estructura cristalina se somete a un haz de rayos X, se comporta como una red de difracción, ya que las distancias interatómicas son del mismo orden que la longitud de onda de la radiación X. Así se obtiene un diagrama constituido por una serie de líneas de interferencia constructivas.

Sin embargo, en el caso de los vidrios, los iones se encuentran irregularmente distribuidos en el espacio, formando una estructura más o menos distorsionada, debido a que, bajo las condiciones de enfriamiento en que tuvo lugar su formación, no pudieron ordenarse con la regularidad geométrica de un cristal. Los espectros de difracción de rayos X correspondientes, sólo presentan bandas difusas como consecuencia de la inexistencia de una ordenación reticular. Ahora bien, al estudiar con más detalle la estructura de los vidrios, se observa que están formados por las mismas unidades estructurales primarias que constituyen los sólidos cristalinos de igual

composición aunque, en este caso, tales unidades se repiten de forma regular en el espacio. Esta es la razón por la que para los vidrios también tienen validez las reglas generales de la química estructural basadas en la polarización y en la coordinación iónicas<sup>[2]</sup>. La polarización se rige por las reglas de Fajans<sup>[3]</sup>, mientras que la coordinación iónica sigue las reglas de Pauling<sup>[4]</sup>.

Un vidrio puede considerarse que está constituido por una serie de iones positivos y negativos que se disponen de forma alternada formando un empaquetamiento compacto. Las diferentes posibilidades de empaquetamiento dependen de condiciones geométricas y eléctricas. En el retículo vítreo, cada ión positivo se rodea de un determinado número de aniones formando un conjunto denominado poliedro de coordinación. En la Tabla 1.1 se dan algunos valores de radios iónicos para un entorno de coordinación octaédrico<sup>[5]</sup>.

**Tabla 1.1: Radios iónicos (Å) de algunos elementos correspondientes para un índice de coordinación 6.**

Li <sup>+</sup> 0.78	Be <sup>2+</sup> 0.34	B <sup>3+</sup> 0.25			O <sup>2-</sup> 1.32	F <sup>-</sup> 1.33
Na <sup>+</sup> 0.98	Mg <sup>2+</sup> 0.78	Al <sup>3+</sup> 0.57	Si <sup>4+</sup> 0.39	P <sup>5+</sup> 0.35		
K <sup>+</sup> 1.33	Ca <sup>2+</sup> 1.06		Ge <sup>4+</sup> 0.44	As <sup>5+</sup> 0.46		
Rb <sup>+</sup> 1.49	Sr <sup>2+</sup> 1.27			Sb <sup>5+</sup> 0.63		
	Ba <sup>2+</sup> 1.43		Ti <sup>4+</sup> 0.64	V <sup>5+</sup> 0.59		
			Zr <sup>4+</sup> 0.87			

El entorno de coordinación (número de coordinación y geometría) de los iones también depende de la relación entre los tamaños de los aniones y los cationes. Así, tomando de nuevo como ejemplo los vidrios que contienen el anión O<sup>2-</sup>, se encuentra que los entornos de coordinación tetraédrica (habitual para el catión Si<sup>4+</sup>) y triangular plana (muy común para el catión B<sup>3+</sup>) son los que predominan en la estructura de la mayoría de los vidrios<sup>[2]</sup>.

Aunque, como ya se ha indicado anteriormente, los entornos de coordinación de los iones están regulados por las reglas que habitualmente rigen los principios de la cristalografía, la ausencia de un orden espacial de los iones (al contrario de lo que ocurre en las redes cristalinas) ha hecho muy difícil el estudio de la estructura de los vidrios. Si además, se tiene en cuenta la gran diversidad de tipos de vidrios y lo compleja que puede llegar a ser su composición química, se comprende que aún no se haya podido establecer un modelo estructural con validez general.

A continuación se detallan los diferentes modelos que han tratado de describir la estructura del vidrio.

### 1.1.2.1 Modelo de Zachariasen

El modelo denominado de retículo al azar, que es el que describe de forma más intuitiva la estructura vítrea, fue propuesto por Zachariasen<sup>[6]</sup>. Al comparar los vidrios con sólidos cristalinos de la misma composición se observa que la rigidez mecánica es similar y que la diferencia de contenido energético es muy pequeña; por lo tanto, se supone que ambos tipos de materiales deben estar constituidos por las mismas unidades estructurales y que las fuerzas de enlace que unen los elementos químicos deben ser de intensidad parecida. Sin embargo, la aparición de bandas difusas en los difractogramas de rayos X de los vidrios, excluye la existencia de una rigurosa ordenación geométrica y conduce a la idea de un extenso retículo distorsionado, en el que los átomos se disponen sin la periodicidad y la simetría característica de los cristales, aunque manteniendo una cierta distribución, estadísticamente uniforme, impuesta por las condiciones de estabilidad de los enlaces interatómicos. En consecuencia, según el modelo de Zachariasen, la diferencia fundamental entre un sólido cristalino y un vidrio no radica en los entornos de coordinación de los iones, sino en que estos poliedros de coordinación varían su orientación relativa. En el caso de la sílice, cuando se trata de variedades cristalinas, los tetraedros se encuentran dispuestos regularmente manteniendo una ordenación a lo largo de las tres direcciones del espacio, sin embargo, en la sílice vítrea se distribuyen con una ordenación al azar (Figura 1.1). Una consecuencia de esta asimetría es el carácter isótropo de los vidrios.

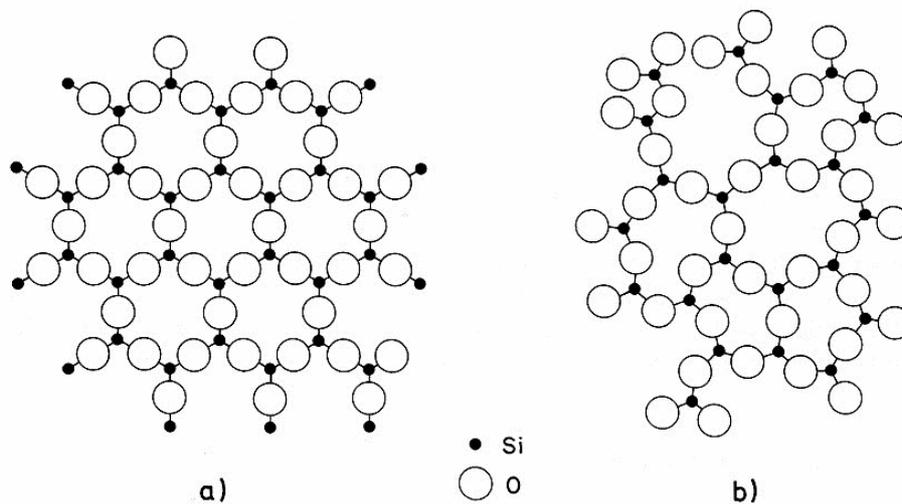


Figura 1.1: Representación plana esquemática de la estructura del  $\text{SiO}_2$ , según Zachariasen. (a) Red con una ordenación periódica, correspondiente a una fase cristalina; (b) retículo al azar de la sílice vítrea

Para confirmar el modelo de Zachariasen, Warren y colaboradores<sup>[7]</sup> desarrollaron, mediante difracción de rayos X, una investigación amplia y sistemática sobre vidrios de diferente composición. Los resultados confirman la existencia de un orden en las proximidades de cada ión (ya que están presentes los mismos poliedros de coordinación que aparecen en los sólidos cristalinos) sin excluir la posibilidad de que existan zonas con un mayor o menor grado de ordenación reticular.

#### 1.1.2.2 *Modelo de Lebedev*

El modelo para describir la estructura vítrea propuesto por Lebedev<sup>[2]</sup> se denomina de los cristalitos. Partiendo de la observación de que algunas propiedades físicas de los vidrios varían de forma brusca a ciertas temperaturas, como, por ejemplo,

- ♦ el índice de refracción de un vidrio de silicato sódico varía linealmente con la temperatura hasta los 520°C, pero presenta un cambio brusco entre 520 y 595°C, justo en las proximidades de la temperatura de la reacción de inversión  $\alpha$ - $\beta$  del cuarzo (573°C)
- ♦ el coeficiente de dilatación térmica de un vidrio de sílice es máximo en ese mismo intervalo de temperatura

Lebedev supone que un vidrio está constituido por una agregación de partículas cristalinas de muy pequeño tamaño (microcristalitos o simplemente cristalitos) dispersas en una matriz vítrea. De esta forma justifica que las variaciones bruscas de ciertas propiedades de los vidrios se deben en realidad a modificaciones estructurales de las fases que constituyen los cristalitos.

Otros investigadores también han contribuido a avalar el modelo propuesto por Lebedev prestándole nuevas bases de argumentación. Tudorowskaja<sup>[2]</sup> encontró cambios bruscos en el índice de refracción de vidrios de silicato justo en los intervalos de temperatura en que tienen lugar las reacciones de inversión  $\alpha$ - $\beta$  de la tridimita y de la cristobalita. Randall, Rooksby y Cooper<sup>[8]</sup>, utilizando la técnica de difracción de rayos X, encontraron que la posición de las bandas difusas en los difractogramas de la sílice vítrea correspondía, aproximadamente, a los mismos ángulos de reflexión de las líneas de la cristobalita, lo que les llevó a postular la existencia de esta fase cristalina en dicho vidrio.

Sin embargo, el modelo de Lebedev no explica todas las evidencias empíricas. Por ejemplo, Warren<sup>[7]</sup> observó que:

- ♦ aunque la cristobalita experimenta un notable cambio de volumen entre 200 y 300°C, causado por la reacción de inversión  $\alpha$ - $\beta$ , los vidrios de sílice no presentan la variación dimensional que cabría esperar en el caso de que estuvieran constituidos por cristalitos de esa especie;

- ♦ al someter un vidrio de sílice a sucesivos tratamientos térmicos, deberían desarrollarse los hipotéticos cristalitos de cristobalita y hacerse cada vez más estrecha la correspondiente banda del difractograma; sin embargo, la amplitud de la banda resulta prácticamente constante e independiente de la historia térmica del vidrio.

Otro punto débil del modelo estructural de Lebedev reside en la forma en que los cristalitos se encuentran en el seno de la matriz vítrea: distribuidos como partículas, con límites definidos, o bien formando parte de una estructura continua y uniforme. Un estudio de la sílice vítrea y del gel de sílice<sup>[9]</sup> por difracción de rayos X revela que la primera está formada por un medio esencialmente continuo mientras que el segundo consiste en un agregado de partículas discretas.

#### 1.1.2.3 Modelo de Huggins

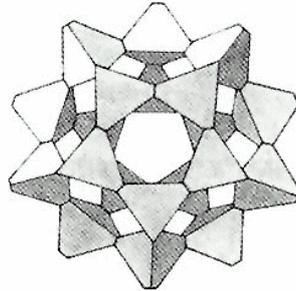
Huggins<sup>[10]</sup> desarrolló la teoría de los *estructones*. Define un estructón como un agrupamiento de átomos en el que uno de ellos se rodea lo más estrechamente posible por los otros. Los estructones pueden adoptar diferentes formas según los requerimientos de enlace de sus átomos integrantes, el índice de coordinación de los mismos y sus cargas eléctricas.

Según Huggins los vidrios están compuestos por estructones. Las ideas expuestas por Huggins concuerdan bien con las observaciones experimentales realizadas en algunos vidrios simples, pero resultan difíciles de confirmar en sistemas más complejos. Sin embargo, tienen el valor de establecer un modelo estructural acorde con las microheterogeneidades locales de composición, cuya existencia es hoy día incuestionable.

#### 1.1.2.4 Modelo de Tilton

Tilton<sup>[11,12]</sup>, en una línea similar a la de Huggins en lo que se refiere a la existencia de agrupamientos atómicos más o menos complejos como constituyentes fundamentales de los vidrios, propone el concepto de *vitrón*.

El vitrón es una unidad estructural que se puede describir, para los vidrios de silicato, de la siguiente forma: cinco unidades elementales de composición  $[\text{SiO}_4]$  y geometría tetraédrica se unen, a través de los átomos de oxígeno, formando un anillo pentagonal; este anillo queda, pues, definido por cinco átomos de silicio en los vértices y cinco átomos de oxígeno actuando de puente entre los de silicio. Los cinco átomos de silicio definen un plano y el ángulo de los enlaces Si-O-Si es, aproximadamente, de  $180^\circ$ . Cada anillo pentagonal está, a su vez, unido con otros cinco anillos pentagonales, situados en otros tantos planos diferentes, formando un pentagonododecaedro como el mostrado en la Figura 1.2. Por lo tanto se puede decir que el vitrón es un agrupamiento de veinte unidades elementales, de composición  $[\text{SiO}_4]$ , con una geometría dodecaédrica.



**Figura 1.2: Representación de un vitron constituido por veinte tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  dispuestos en los vértices de un dodecaedro**

Ahora bien, al contrario de lo que sucede en los sólidos cristalinos, el crecimiento en tres dimensiones mediante la unión de grupos dodecaédricos o vitrones está muy limitado puesto que generaría tensiones reticulares. Por lo tanto, los vitrones se unen entre sí mediante entornos atómicos más deformados, en los que algunos enlaces Si-O-Si se han roto. Con este modelo Tilton explica las particularidades que presentan la viscosidad, la resistencia mecánica y la dilatación térmica de los vidrios de sílice. Aunque, el modelo de Tilton no consigue explicar otras propiedades de los vidrios, tiene el mérito de ser un enlace entre los modelos de Zachariasen (o de retículo al azar) y de Lebedev (o de los cristalitos).

#### 1.1.2.5 Modelo de Porai-Koshits

El modelo de Porai-Koshits<sup>[2]</sup> constituye otro intento por hacer converger los modelos de Zachariasen y Lebedev. Postula la existencia de una estructura polimerocristalina: la red del vidrio no presenta un desorden absoluto, sino que está constituida por regiones aisladas, con un elevado grado de ordenación atómico y una elevada concentración de algunos elementos químicos, unidas a través de un entorno más o menos deformado al resto de la matriz vítrea de composición química diferente.

Por otra parte, Dietzel<sup>[13]</sup> considera que, en los vidrios de silicatos alcalinos binarios con baja concentración de álcali, existen acumulaciones locales, en forma de enjambre, de los iones modificadores. La formación de estas agrupaciones se atribuye a diferencias de tensión superficial entre distintas zonas del fundido y permite interpretar ciertos comportamientos anómalos del vidrio.

También existen numerosos estudios realizados por microscopía electrónica y por dispersión luminosa que confirman la existencia de microheterogeneidades (cuya composición difiere de la matriz en que se encuentran dispersas) en muchos vidrios. Esta separación de fases no se debe a meras variaciones aleatorias de la composición, sino a que generan que el sistema sea más estable termodinámicamente.

### 1.1.3 Estabilidad vítrea

Conocer la estabilidad del estado vítreo es, al igual que determinar su estructura, una cuestión relevante. Desde un amplio punto de vista, hablar de estabilidad vítrea es comparable a conocer la aptitud de una sustancia, o las condiciones que debe satisfacer, para que pueda obtenerse en estado vítreo.

La determinación de esta aptitud para formar vidrio y el establecimiento de unos valores numéricos que permitieran su medida y su ordenación cuantitativa dentro de una escala que pudiera denominarse de “vitricabilidad” o capacidad de vitricación, ha sido durante años objeto de estudio de muchos investigadores.

La estabilidad de un vidrio o la capacidad de vitricación de una sustancia se puede explicar basándose en consideraciones estructurales, termodinámicas y cinéticas.

#### 1.1.3.1 Consideraciones estructurales

El primero que buscó una interpretación cristaloquímica al fenómeno de la vitricación fue Goldschmidt<sup>[14]</sup>. Éste observó que en los compuestos formadores de vidrio la relación entre el radio del catión y el del anión estaba en el intervalo 0.2-0.4, que corresponde a una coordinación triangular o tetraédrica del catión. Concluyó que para que una sustancia pudiera formar un vidrio la relación entre el radio del catión formador y el del anión coordinador debía mantenerse próxima a un valor de 0.3. Sin embargo, este criterio resultaba insuficiente ya que existen óxidos que cumpliendo la relación de radios no son formadores de vidrio (como por ejemplo el BeO) y, recíprocamente, otros que no cumpliéndola, sí lo son.

Zachariasen, partiendo de las ideas de Goldschmidt, estableció unas reglas complementarias; así, para que un óxido de fórmula general  $A_mO_n$  sea formador de vidrio es preciso que se cumplan las siguientes condiciones:

- 1) El número de aniones de oxígeno que rodean al catión A debe ser pequeño.
- 2) Cada anión de oxígeno no debe estar unido a más de dos cationes de A.
- 3) Los diferentes poliedros de coordinación (definidos por los aniones de oxígeno que se sitúan en los vértices del poliedro) de los cationes A sólo pueden compartir vértices, pero no aristas ni caras.
- 4) Cada poliedro de coordinación de los cationes A debe compartir al menos tres vértices con otros poliedros de coordinación.

Las tres primeras condiciones permiten que los poliedros de coordinación de los cationes se orienten libremente, pudiendo generar un retículo asimétrico. La cuarta condición asegura que el retículo pueda crecer en las tres

direcciones del espacio.

Las reglas de Zachariasen excluyen a los óxidos  $A_2O$  y  $AO$  de los formadores de vidrio, ya que su estequiometría exigiría una compartición de aristas que daría lugar a una estructura rígida y, por consiguiente, regular y periódica, de tipo cristalino. Asimismo, los óxidos  $AO_3$  y  $A_2O_7$  tampoco suelen formar vidrios ya que el índice de coordinación del catión es generalmente superior a cuatro.

Zachariasen fue el primero en denominar como iones formadores de la red a aquéllos que cumplen con las reglas precedentes enunciadas y que, en consecuencia, son capaces de formar un vidrio. También introdujo el concepto de iones modificadores de la red, definiéndolos como aquellos iones no formadores, capaces de situarse en los huecos reticulares libres de la red vítrea formada por los iones formadores. Lógicamente, la presencia de estos cationes modifica necesariamente las propiedades del vidrio y es necesario que no generen un aumento elevado de la energía reticular pues, en caso contrario, se produciría la cristalización de fases; por esta razón, los cationes modificadores de la red deben ser voluminosos y tener una carga eléctrica pequeña, como, por ejemplo,  $Na(I)$ ,  $K(I)$ ,  $Ca(II)$ ,  $Sr(II)$ ,  $Ba(II)$ , etc.

Estas ideas además de explicar la estabilidad de un vidrio también permiten visualizar la estructura vítrea de un óxido como una red de iones  $O^{2-}$  (anión de gran volumen) que coordinan triangular o tetraédricamente a cationes pequeños  $Si(IV)$ ,  $B(III)$ ,  $P(V)$ , etc; estos cationes actúan de puente entre los diferentes poliedros de coordinación. El conjunto constituye una red distorsionada en cuyos huecos se sitúan los iones modificadores alcalinos o alcalinotérreos.

#### 1.1.3.2 Consideraciones termodinámicas

Las consideraciones estructurales vistas en el apartado anterior no tienen en cuenta ni la naturaleza ni la energía del enlace químico entre los elementos químicos constituyentes del vidrio, que, en definitiva, determinan las posibilidades de la formación del mismo y sus propiedades. A continuación se revisan algunas de las teorías elaboradas en base a la energía del enlace químico (teorías de Dietzel, Sun y Rawson) o en base a la naturaleza del enlace químico (teorías de Smekal, Stanworth y Winter); todas ellas persiguen el objetivo de establecer un índice cuantitativo de la aptitud de los diferentes óxidos para la formación de vidrio basado en el tipo de enlace químico.

La teoría más sólidamente fundamentada es la propuesta por Dietzel<sup>[13]</sup>, basada en los valores de la intensidad de campo de los cationes en relación a los aniones con los que se coordinan. La intensidad de campo es una medida relativa del poder polarizante del catión con respecto al anión; para el caso de cationes con configuración de gas noble viene definida por la expresión:

$$\frac{Z_1 \cdot Z_2 \cdot e^2}{a^2}$$

siendo  $Z_1$  y  $Z_2$  las valencias del catión y del anión,  $e$  es la carga del electrón y  $a$  es la distancia entre el catión y el anión; en el caso de los cationes que no poseen una configuración de gas noble, la intensidad de campo es aproximadamente un 20% superior al valor calculado mediante la aplicación de esta fórmula. En la Tabla 1.2 se muestra la intensidad de campo para algunos cationes en un vidrio oxigenado. Puede observarse que los mejores formadores de vidrio (B, Si) son aquellos cationes que presentan valores más elevados de la intensidad de campo, mientras que los cationes modificadores de red (Na, Ca, Mg) presentan valores más pequeños; los elementos con valores intermedios de la intensidad de campo (Zn) pueden en ocasiones contribuir a la formación del retículo vítreo y, otras veces, comportarse como modificadores del retículo, poniendo de manifiesto la dificultad de establecer un límite que separe los cationes formadores de los modificadores de red.

**Tabla 1.2** Radio, valencia, índice de coordinación, intensidad de campo (calculada por Dietzel), energía de enlace y electronegatividad de algunos cationes

Catión	Radio (Å)	Valencia	Índice de coordinación	Intensidad de campo	E enlace sencillo (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Electronegatividad
B	0.25	3	3	1.65	497	2.0
B	0.25	3	4	1.45	372	2.0
Si	0.39	4	4	1.56	443	1.8
Zn	0.83	2	4	0.59	150	1.6
Zn	0.83	2	6	0.52	100	1.6
Mg	0.78	2	6	0.45	163	1.2
Ca	1.06	2	8	0.33	134	1.0
Na	0.98	1	6	0.19	84	0.9

La teoría de Sun<sup>[15]</sup>, sobre las condiciones de formación de un vidrio, se basa en el concepto de la energía del enlace simple A-O entre el catión A y el anión oxígeno. Para un óxido de fórmula general A<sub>m</sub>O<sub>n</sub>, Sun define la energía del enlace simple A-O como el cociente entre la energía de disociación de cada mol de catión asociado a su equivalente de oxígeno y el índice de coordinación del catión. La energía de disociación es la energía necesaria para disociar el hipotético óxido AO<sub>n/m</sub> en sus átomos en estado gaseoso y eléctricamente neutros. En la Tabla 1.2 se muestran los valores de la energía del enlace A-O para algunos elementos. A partir de estos valores Sun clasificó los cationes en tres grupos: a/ los cationes formadores de red son los

de mayor energía de enlace simple (entre 497 y 334  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); b/ los cationes modificadores de red son los que presentan enlaces simples más débiles (entre 42 y 251  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ); c/ los cationes intermedios, cuya energía de enlace simple varía entre 251 y 334  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Sin embargo, la teoría de Sun no explica algunos hechos experimentales, como por ejemplo: a/ Sun incluye a los óxidos  $\text{V}_2\text{O}_5$  y al  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  entre los formadores de red, pero no han podido obtenerse en estado vítreo; b/ análogamente, Zn, Pb y Cd, deberían ser cationes formadores de red.

La teoría de Rawson modifica la de Sun, considerando que la capacidad de un óxido para formar un vidrio depende de la estabilidad que tiene el enlace simple A-O pero a la temperatura de fusión. Es decir, la energía del enlace A-O no es suficiente para estimar la posibilidad de formación de un vidrio ya que también influye la cantidad de energía térmica disponible para su disociación. Según Rawson, los óxidos capaces de formar un vidrio serán aquellos que posean una elevada energía de enlace simple A-O y un bajo punto de fusión. Rawson también clasifica los óxidos en formadores, modificadores e intermedios, ordenándolos según el valor que resulta de dividir la energía de enlace simple por la temperatura de fusión.

Según Smekal<sup>[16,17]</sup> la condición necesaria para que una sustancia forme un vidrio es que los enlaces químicos entre sus elementos sean de naturaleza mixta; es decir, los compuestos que presentan un enlace puro, (iónico, covalente, metálico o de Van der Waals) no pueden alcanzar el estado vítreo. De acuerdo con esta afirmación Smekal establece tres grupos de formadores de vidrio:

- 1) Compuestos cuyos elementos químicos presentan un enlace mixto iónico-covalente, como, por ejemplo,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ .
- 2) Compuestos cuyos elementos químicos presentan un enlace mixto covalente-metálico, como, por ejemplo, el caso de sustancias elementales con un carácter más o menos metálico (arsénico, antimonio, azufre, etc.).
- 3) Compuestos cuyos elementos químicos presentan un enlace mixto covalente-intermolecular como, por ejemplo, muchos compuestos orgánicos constituidos por moléculas covalentes unidas entre sí por fuerzas de Van der Waals.

Sin embargo, la necesidad de la existencia de un enlace mixto, establecida por Smekal, para la formación de un vidrio, es una condición necesaria pero no suficiente ya que también resulta imprescindible que las proporciones en que interviene cada tipo de enlace no sean muy diferentes entre sí y que la energía del enlace no varíe en gran medida con la temperatura.

Stanworth, trató de cuantificar la teoría de Smekal considerando, en las especies cuyos elementos químicos presentan un enlace mixto iónico-covalente, el porcentaje de cada tipo de enlace. Así, Stanworth dedujo que la

diferencia de electronegatividades, entre los elementos habitualmente formadores de red vítrea y el oxígeno, está comprendida entre 1.5 y 1.8 aproximadamente, lo que equivale a una proporción del 68 al 53% de covalencia de su enlace. A la unión Si-O le corresponde un valor de 1.7 con un 57% de carácter covalente. Se trata pues de enlaces mixtos constituidos por proporciones análogas de enlace iónico y enlace covalente. Al disminuir la electronegatividad de los elementos unidos al oxígeno, aumenta el carácter iónico de su enlace, que resulta máximo en el caso de los elementos modificadores de red (Mg, Ca, Na), como puede observarse en la Tabla 1.2.

Winter<sup>[18]</sup> relaciona la posición de los elementos químicos en el sistema periódico con su aptitud para formar un vidrio. Así, a partir de la configuración electrónica de su capa externa y, concretamente, de los electrones presentes en los orbitales p, establece la siguiente clasificación para los vidrios:

- 1) Vidrios simples constituidos exclusivamente por un elemento químico del grupo VI (único grupo de elementos químicos que puede originar este tipo de vidrios). Estos elementos también forman vidrios binarios cuando se combinan entre sí dos elementos de este mismo grupo VI.
- 2) Vidrios binarios constituidos por un elemento del grupo VI y otro elemento de uno de los grupos III, IV o V del sistema periódico. No todas las posibles combinaciones binarias poseen la misma capacidad para formar un vidrio; en general, para los elementos de un mismo período, la capacidad de vitrificación aumenta con el número atómico.
- 3) Vidrios binarios constituidos por un elemento del grupo VII y otro elemento de los grupos II, III y IV y también con algunos elementos de transición.
- 4) Los elementos del grupo I no forman vidrios binarios y sólo intervienen en la estructura vítrea actuando como modificadores de red.

Winter atribuye la periodicidad que guardan los elementos formadores de vidrio al número de electrones p de su última capa electrónica y fija como condición para la formación de vidrio que el cociente entre el número de electrones p de la última capa ( $n_p$ ) y el número total de átomos que entran en su composición ( $n_a$ ), sea mayor que 2, independientemente de que los electrones p estén aportados predominantemente por un tipo u otro de elemento. Cuanto menor es la relación  $n_p/n_a$  más difícil resulta la formación del vidrio; esta última es óptima cuando la relación  $n_p/n_a$  se aproxima a 4. Esta regla se cumple tanto para los vidrios constituidos por un solo elemento químico como para los vidrios binarios y ternarios, como muestra la Tabla 1.3.

La mayor originalidad de la teoría de Winter reside en explicar la formación de un vidrio por la existencia de un determinado enlace químico entre sus

átomos, en vez de por la propia naturaleza de estos átomos. Por lo tanto, la idea de elemento formador de vidrio queda reemplazada por la de enlace formador. Los electrones presentes en los orbitales p (de forma alargada) originan enlaces dirigidos y covalentes que facilitan la formación de estructuras más abiertas que favorecen la existencia del estado vítreo. No obstante, esta teoría, a pesar de su atractivo, no posee una validez general, ya que de acuerdo con ella deberían formar vidrio óxidos como el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SnO}_2$ .

**Tabla 1.3** Aptitud para la formación de vidrio en función de la relación entre el número de átomos y el número de electrones p, según Winter.

Composición	$n_a$	$n_p$	$n_p/n_a$	Aptitud para formar vidrio
$\text{SiO}_2$	3	10	3.33	Forman vidrio fácilmente
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	9	24	2.66	
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$	16	42	2.63	
$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$	6	14	2.33	Desvitrifican
$3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	15	32	2.13	
$2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$	9	18	2	No se obtiene vidrio

#### 1.1.3.3 Consideraciones cinéticas

En la formación de un vidrio también desempeña un papel fundamental la velocidad a la que se enfría el fundido. Así, aunque los criterios termodinámicos expuestos en el apartado anterior condicionan las tendencias de asociación de las unidades estructurales, su grado de polimerización en estado líquido y las posibilidades de separación de fases a una temperatura determinada, también es cierto que con un enfriamiento suficientemente rápido (denominado comúnmente como “quenching”) pueden inhibirse los procesos de desvitrificación de fases cristalinas, favoreciendo la formación de un vidrio.

#### 1.1.4 Algunos tipos de vidrios

Dentro de la gran variedad de vidrios existentes, se van a analizar los vidrios de silicio y los de boro por ser éstos los más utilizados en la industria cerámica.

##### 1.1.4.1 Vidrios de silicio

Dentro de la amplia y variada familia de los vidrios de silicio resulta especialmente importante el vidrio de composición  $\text{SiO}_2$ , que suele denominarse de forma impropia vidrio de cuarzo, ya que guarda una gran semejanza estructural con la fase cristalina de la sílice conocida como cristobalita (Figura 1.3).

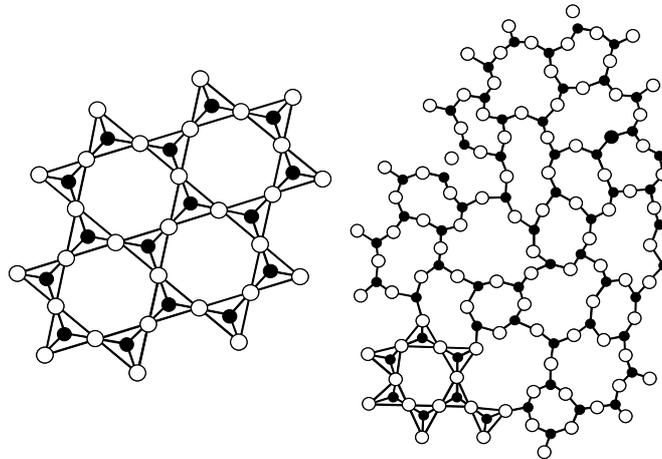
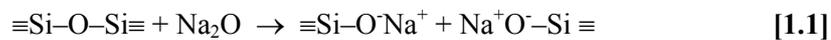


Figura 1.3: Sílice vítrea. Tetraedros  $[\text{SiO}_4]$  unidos entre sí a través de los átomos de oxígeno, y agrupados desordenadamente en el conjunto de la estructura

La adición de óxidos modificadores al vidrio de sílice provoca rupturas parciales de la red, debilitando su cohesión, disminuyendo su estabilidad y, consecuentemente, rebajando su temperatura de reblandecimiento. El oxígeno aportado por estos óxidos representa un exceso sobre el de la red del vidrio. Por ello, por cada molécula de óxido modificador que se añade al vidrio de sílice, se rompe un enlace Si-O-Si para poder incorporar el oxígeno adicional. De esta manera, los dos silicios vecinos ya no quedan unidos a un mismo oxígeno, sino a dos diferentes:



Así aparecen dos oxígenos no puente (enlace  $\text{Si}-\text{O}^-\text{Na}^+$ ) que se encuentran unidos a un solo átomo de silicio (en lugar de a dos como los demás), constituyendo lo que se conoce como puntos de discontinuidad reticular (Figura 1.4). Cuanto mayor sea la proporción de óxido modificador alcalino incorporado, mayor será el número de puntos de ruptura y, por lo tanto, más se debilitará la red.

En consecuencia, un vidrio de sílice puede incorporar cantidades crecientes de óxidos modificadores alcalinos hasta alcanzar una determinada proporción, a partir de la cual la cohesión reticular resulte tan pequeña que se produzca la desvitrificación de alguna o de varias fases cristalinas.

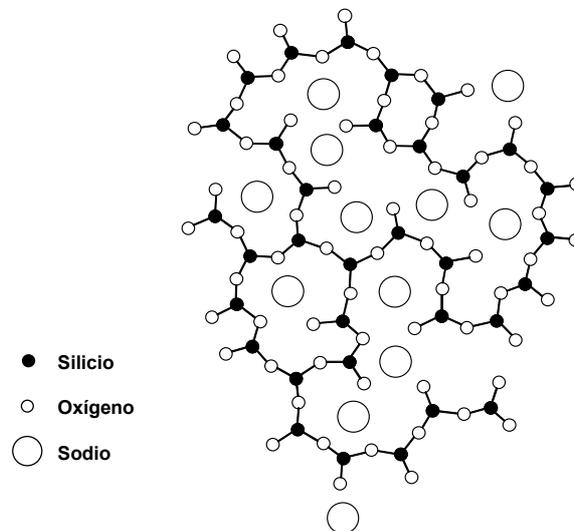


Figura 1.4: Estructura de un vidrio  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$

En el caso de que el óxido modificador sea de un metal alcalinotérreo también se producen rupturas en la red vítrea, pero el deterioro reticular resulta en parte compensado porque, debido a su doble carga positiva, tales cationes actúan como iones puente entre dos oxígenos (Figura 1.5).

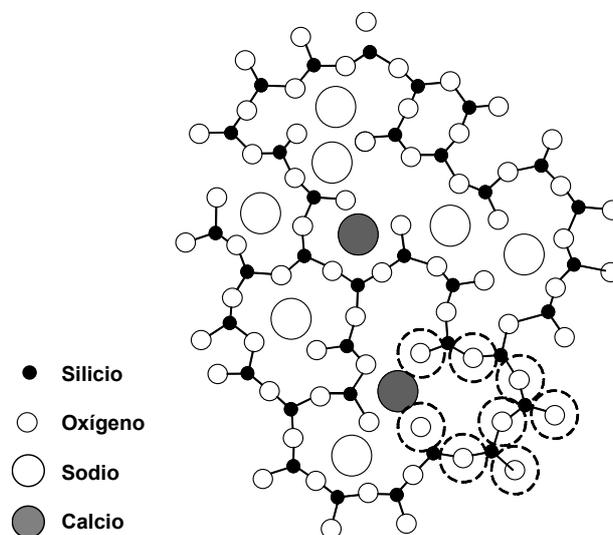


Figura 1.5: Estructura de un vidrio  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$

El  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desempeña un papel muy importante incluso cuando se incorpora al vidrio de sílice en cantidades relativamente pequeñas. El ión  $\text{Al}^{3+}$  puede actuar, de acuerdo con su radio iónico, como modificador de red, presentando una coordinación octaédrica (siempre que exista una elevada proporción de cationes modificadores) y como formador de red, presentando una

coordinación tetraédrica, reemplazando parcialmente al silicio (Figura 1.6).

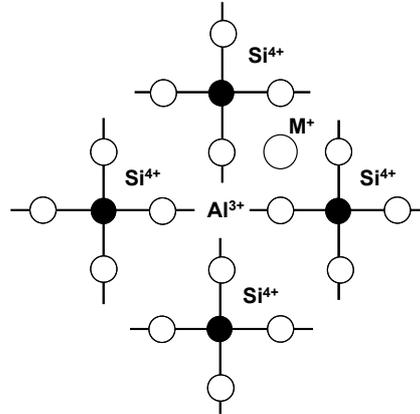


Figura 1.6: Esquema de la estructura de un vidrio del tipo  $\text{SiO}_2\text{-M}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$

Sin embargo, dado que la proporción de oxígeno en el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es menor que en el  $\text{SiO}_2$ , el aluminio tiene que completar su configuración tetraédrica con oxígenos no puente de la red, de forma que se suturan puntos de rotura de la red (Figura 1.7). En consecuencia, la incorporación de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta la cohesión reticular y fortalece la estructura vítrea.

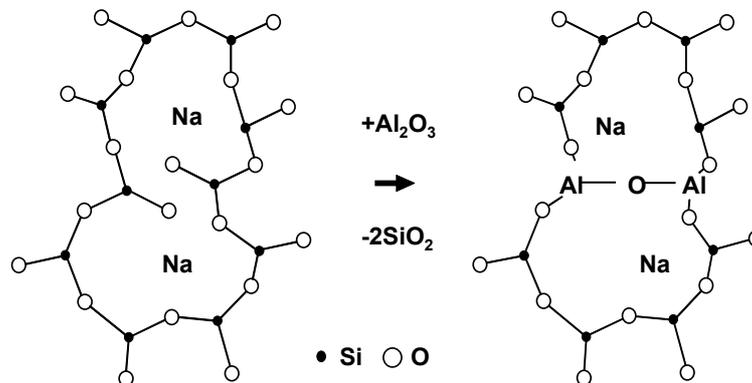


Figura 1.7: Sustitución del silicio por el aluminio en un vidrio  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$

#### 1.1.4.2 Vidrios de boro

Los primeros estudios sobre la estructura de los vidrios de boro, realizados por Biscoe y Warren<sup>[19]</sup>, condujeron a que la red vítrea estaba formada por unidades triangulares planas  $\text{BO}_3$  desordenadas. Posteriormente Krogh-Moe<sup>[20]</sup>, estableció que la mayor parte de los átomos de B estaban formando grupos boroxol, en los que cada ión boro estaba unido a tres oxígenos (Figura 1.8).

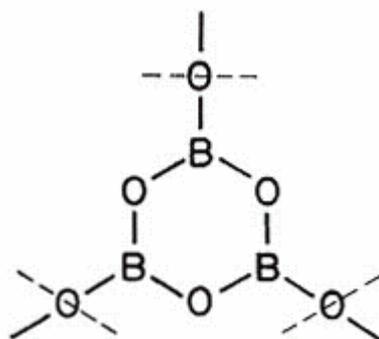


Figura 1.8: Grupo boroxol presente en los vidrios de boro

Estos grupos boroxol se unen entre sí por coordinaciones triangulares distribuidas al azar, tal y como se observa en la Figura 1.9.

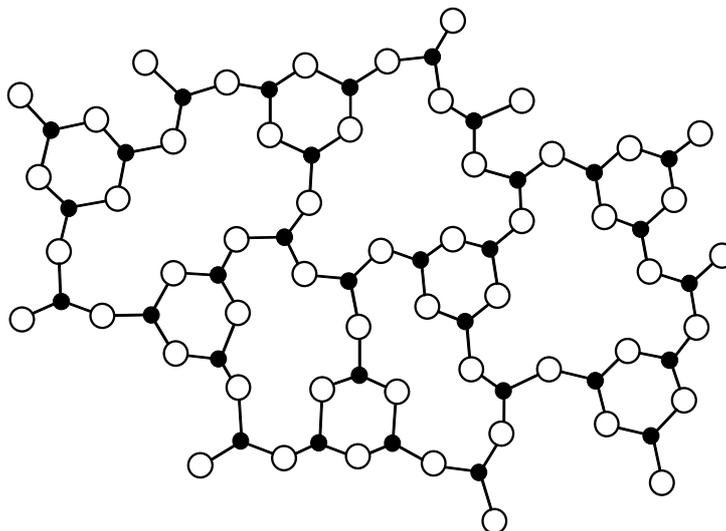
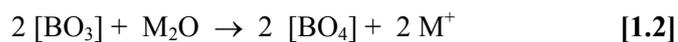


Figura 1.9: Estructura de un vidrio de boro

Al contrario de lo que sucede en los vidrios de silicio, inicialmente, la adición de óxidos alcalinos a un vidrio de boro origina un progresivo fortalecimiento reticular hasta alcanzar un valor máximo para una concentración determinada, por encima de la cual la red vítrea comienza a debilitarse. Este hecho, que se conoce como *anomalía bórica*, se explica en base a un cambio de su coordinación triangular a coordinación tetraédrica, más rígida, como consecuencia del exceso de oxígeno introducido en la red por el óxido alcalino, según el esquema de reacción:



### 1.1.5 *Propiedades de los vidrios* <sup>[21]</sup>

Las propiedades de los vidrios dependen de sus características estructurales, que, a su vez, están determinadas por la composición química y, en menor medida, por la historia térmica.

A continuación se describen algunas propiedades características de los vidrios.

#### **a/ Viscosidad**

Los vidrios se pueden definir como líquidos subenfriados de viscosidad infinita a temperatura ambiente, poniendo de manifiesto la importancia de la viscosidad como característica responsable de que los vidrios puedan subenfriarse y alcanzar un estado rígido sin experimentar cristalización. La viscosidad determina el comportamiento de los vidrios dentro de un amplio intervalo de temperaturas. Por eso, además de aportar una valiosa información estructural, adquiere un significado particularmente interesante desde el punto de vista industrial, ya que condiciona en buena parte algunos aspectos de la fabricación del vidrio, tales como la fusión y el afinado, la desvitricación, la moldeabilidad y la eficacia de los tratamientos de recocido y de relajación de tensiones.

Los factores que influyen en gran medida en la viscosidad aparente de un vidrio son la temperatura y la composición.

#### **b/ Tensión superficial**

Los vidrios ordinarios presentan en estado fundido una tensión superficial comprendida entre 0.2 y 0.4 N·m<sup>-1</sup>; estos valores son considerablemente elevados si se comparan con los de la mayoría de los líquidos y más pequeños que los de los metales fundidos.

Cualquier acción que modifique la energía de los enlaces químicos de los elementos de un vidrio se refleja en una variación de su tensión superficial. Generalmente su valor disminuye al aumentar la temperatura, y aumenta cuanto mayor es el grado de simetría de los grupos formadores de vidrio. Por ello, los vidrios de silicio presentan valores considerablemente superiores a los de boro.

#### **c/ Densidad**

La densidad de los vidrios varía ampliamente con su composición química, como puede observarse en los ejemplos mostrados en la Tabla 1.4.

La densidad no es una de las propiedades principales de los vidrios, porque para la mayoría de sus aplicaciones es de poca importancia. Sin embargo, es una propiedad muy útil para controlar la homogeneidad de un vidrio, ya que permite detectar pequeñas variaciones de composición. La densidad también es una medida del grado de compactación estructural, permitiendo extraer

conclusiones acerca de las modificaciones de la configuración geométrica del retículo vítreo, del cambio de coordinación de los iones formadores, de la variación de tamaño de los huecos intersticiales, etc.

La densidad de cualquier especie química en estado vítreo es siempre menor que la que tiene en estado cristalino como consecuencia de la deformación reticular y de la estructura desordenada que caracteriza a los vidrios.

**Tabla 1.4: Densidad de algunos vidrios a temperatura ambiente**

Composición del vidrio	Densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
$\text{B}_2\text{O}_3$	1.82
$\text{SiO}_2$	2.20
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$	2.58
$\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	2.47
$\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$	6.00

#### **d/ Dilatación térmica**

El coeficiente de dilatación es una de las propiedades de mayor importancia tecnológica en los vidrios, ya que influye sobre algunas de sus características (como, por ejemplo, la resistencia al choque térmico), lo cual limita su utilización para ciertas aplicaciones (sistemas ópticos, uniones vidrio-vidrio o vidrio con otros materiales) y condiciona el desarrollo de ciertas etapas del proceso de fabricación (recocido, tensionado, etc.).

La dilatación térmica de los vidrios depende fundamentalmente de su composición y de su historia térmica. Además, resulta de vital importancia cuando forma parte de materiales multicapa.

#### **e/ Propiedades mecánicas**

El comportamiento de los vidrios ante los distintos tipos de esfuerzos mecánicos a los que pueden ser sometidos durante su uso, (tracción, compresión, torsión, impacto, rayado) constituye en general una importante limitación para algunas de sus aplicaciones. Aunque su dureza y su resistencia al rayado los colocan en una situación de ventaja frente a otros materiales, su fragilidad y su baja resistencia a la fractura no les permiten competir con muchos de ellos.

#### **f/ Propiedades ópticas**

Las propiedades ópticas de los vidrios (reflexión, refracción, absorción, etc.) confieren a cada tipo de vidrio unas determinadas aplicaciones muy útiles desde un punto de vista tecnológico.

La temperatura y la composición química del vidrio son los factores que

determinan las propiedades ópticas de los vidrios; así, introduciendo en la estructura determinados elementos (cromo, hierro, cobalto, cobre, etc) se obtienen vidrios coloreados de gran importancia industrial.

#### **g/ Propiedades eléctricas**

El comportamiento de un vidrio cuando se le somete a la acción de un campo eléctrico es muy variable dependiendo de su naturaleza, de su composición y de las condiciones bajo las cuales se expone a la acción de éste. En este sentido, existe una amplia gama de materiales vítreos que comprende desde los de más elevada constante dieléctrica, empleados como aislantes, hasta los que presentan una pequeña constante dieléctrica que se comportan como semiconductores, de creciente interés en el campo de la electrónica; además de las múltiples aplicaciones del vidrio basadas en sus propiedades eléctricas y dieléctricas, como por ejemplo, para soporte de filamentos, válvulas electrónicas, tubos de televisión, etc.

#### **h/ Propiedades químicas**

Una de las principales propiedades de los vidrios es su elevada resistencia química, haciéndolos insustituibles para un sinfín de aplicaciones prácticas. No obstante, ni siquiera los mejores vidrios pueden considerarse rigurosamente inertes, y, aunque débil, siempre tiene lugar una mayor o menor interacción entre el vidrio y los agentes químicos con los que se pone en contacto.

La resistencia química de un vidrio depende en gran medida de su naturaleza. Así, por ejemplo, de entre los vidrios de silicio, los de sílice pura son los que presentan una mayor estabilidad química frente al ataque de un medio ácido. En los vidrios de silicio la incorporación creciente de óxidos de metales alcalinos produce una progresiva apertura de la red vítrea que facilita la extracción de los iones modificadores. La atacabilidad aumenta linealmente con la concentración de óxido alcalino, hasta alcanzar un valor crítico de esta concentración a partir del cual la atacabilidad crece exponencialmente. Cuando en un vidrio coexisten dos iones alcalinos diferentes, su resistencia química es mayor que cuando contiene uno sólo. Sin embargo, la incorporación de óxidos de metales alcalinotérreos, o de otros elementos divalentes o trivalentes, a los vidrios de silicio aumenta considerablemente su resistencia química. Ello se debe, sin duda, a que a medida que los cationes presentes en el vidrio aumentan de valencia se produce un reforzamiento de la red vítrea que dificulta la difusión de los iones. De modo particularmente eficaz actúan el CaO y el ZnO; el MgO, aunque inicialmente favorece la estabilidad vítrea, a partir de cierta concentración hace disminuir la resistencia química del vidrio; el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también aumenta la resistencia química de los vidrios cuando se encuentra en concentraciones bajas, ya que su entrada en el retículo vítreo conduce al cierre progresivo de puentes de oxígeno, pero a concentraciones elevadas, el aluminio pasa a tener una

coordinación octaédrica que vuelve a hacer más atacable el vidrio.

Al hablar de la naturaleza del vidrio hay que tener en cuenta que se hace referencia no sólo a su composición química sino también al tratamiento térmico por el que se ha formado. Así, por ejemplo, los vidrios templados poseen, como consecuencia de haberse obtenido mediante un enfriamiento muy rápido, una estructura vítrea más abierta que los vidrios bien recocidos, por lo que los primeros son menos resistentes químicamente que los segundos.

La resistencia química de un vidrio también depende de las características del medio con el que se pone en contacto (temperatura, acidez o basicidad, concentración de agente químico), así como de la superficie y del tiempo de contacto.

La determinación de la resistencia química de un vidrio es muy sencilla desde el punto de vista práctico. La dificultad estriba en que se trata de una propiedad que depende de un gran número de variables que se deben fijar para poder obtener resultados comparables. Además de la temperatura, el tiempo de ataque, las características del medio de reacción, las condiciones de agitación y otras condiciones experimentales del ataque, hay que destacar otros factores:

- 1) La forma de exponer el vidrio al ataque químico. En unos casos se somete directamente una pieza de vidrio y, en otros casos, con objeto de disponer de una mayor superficie específica, se recurre al empleo de una muestra en polvo del material. En cualquiera de los dos casos la magnitud del ataque depende, como es lógico, del valor de la superficie real de la muestra en contacto con el agente agresivo, por lo que los resultados deben expresarse siempre referidos a la unidad de superficie. No obstante, aunque el área sea la misma en ambos casos, no cabe esperar que los resultados obtenidos concuerden, debido a las diferencias de composición y de estructura de la superficie externa del vidrio con respecto a la del interior de su masa.
- 2) La relación entre la cantidad de muestra a ensayar y la de solución de ataque debe ser tal que no se produzcan en ésta cambios importantes de pH o de concentración a lo largo del ensayo, ya que podrían dar lugar a resultados poco indicativos.

En cuanto a la forma de evaluar el grado de ataque sufrido por un vidrio existen diversos criterios de estimación:

- 1) El procedimiento más simple, aunque de escaso valor informativo, consiste en determinar la pérdida de peso experimentada por la muestra durante el ataque, ensayo que se ha venido realizando, en parte, debido a su sencillez<sup>[22-25]</sup>.

- 2) Si el ataque es muy ligero, se debe recurrir a métodos físicos más sensibles que permiten determinar las alteraciones producidas en la superficie del vidrio. Por ejemplo, mediante RBS (Espectrometría de retrodispersión Rutherford de iones), ERD (Detección de retroceso elástica) y SIMS (Espectrometría de masas de iones secundarios) se analiza la posición de los átomos en la superficie y la penetración del ataque<sup>[26,27]</sup>; mediante microscopía óptica y electrónica<sup>[28]</sup> se ha podido estudiar la aparición de poros superficiales y seguir su evolución; por interferometría óptica se ha podido determinar el espesor de la capa de vidrio atacada; mediante RMN de hidrógeno y RBS se han estudiado los perfiles de interdifusión del Na y del H<sup>[29,30]</sup>; mediante espectroscopía de IR se ha estudiado la formación de los grupos SiOH en la superficie del vidrio<sup>[31]</sup>; mediante el método BET se ha llevado a cabo un control de la superficie específica del vidrio durante el proceso de ataque<sup>[32]</sup>.
- 3) Los métodos químicos son los más comúnmente empleados y se pueden clasificar en dos grupos:
- ♦ aquéllos en que se mide la pérdida de actividad que experimenta el medio líquido de ataque (generalmente se mide la evolución de la acidez con el tiempo de ataque)
  - ♦ aquéllos en que se mide la evolución de la concentración de alguno de los elementos del vidrio extraídos durante el ataque<sup>[33,34]</sup> mediante métodos específicos para cada elemento: Ca y Mg mediante valoración con EDTA; Na y K mediante fotometría de llama; Na, K, Ca, Mg, Si, Pb, etc. mediante espectrofotometría de absorción atómica (AAS) o espectrometría óptica de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), entre otros.

## 1.2 FRITAS CERÁMICAS

### 1.2.1 *Definición*

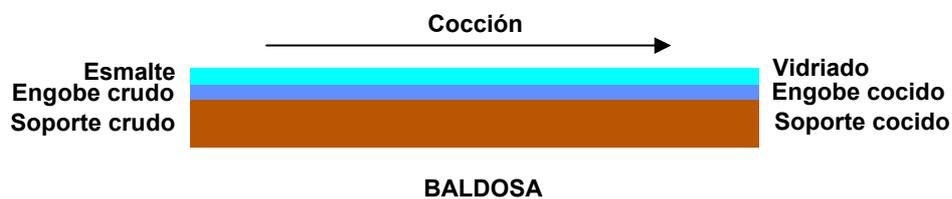
Desde el punto de vista de su naturaleza, las fritas son compuestos vítreos, prácticamente insolubles en agua, que se obtienen por fusión, a temperaturas elevadas (alrededor de 1500°C), de una mezcla de materias primas de origen natural o sintético (cuarzo, feldespato, óxido de cinc, boratos, carbonato cálcico, dolomita, silicato de circonio, caolín, nitratos, etc.). La masa fundida se enfría rápidamente con aire o agua, dando lugar a una masa vítrea que se denomina frita. En consecuencia, las fritas tienen una estructura vítrea, formada por unidades estructurales que no se repiten a distancias regulares. Los elementos químicos que forman estas unidades estructurales se denominan, al igual que en los vidrios, elementos formadores de red siendo los más habituales el silicio, con una coordinación tetraédrica, y el boro, con una coordinación triangular, junto con el oxígeno. Los elementos químicos que, de forma más frecuente, actúan en las fritas como modificadores de la red vítrea son Li, Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr, Pb y Zn (aunque estos dos últimos pueden también comportarse como formadores), y se sitúan en los intersticios de dicha red. El elemento químico más habitual en las fritas que actúa como estabilizador de la red vítrea es el Al, y se encuentra sustituyendo a alguno de los elementos formadores.

Por lo tanto, la estructura de una frita es análoga a la de un vidrio, pudiéndose describir como una red vítrea constituida por pequeños cationes formadores (Si(IV) o B(III)), y voluminosos iones  $O^{2-}$ ; este retículo, que se encuentra distorsionado, aloja en los huecos intersticiales a los cationes modificadores (alcalinos y alcalinotérreos fundamentalmente).

Resulta, pues, evidente que existen dos grandes grupos de fritas según que el elemento formador mayoritario sea el silicio o el boro. La incorporación de óxidos modificadores a estos dos tipos de fritas provoca efectos diferentes. En las fritas de silicio debilitan la red vítrea, tanto más cuanto mayor sea la cantidad de óxido modificador incorporado, ya que provocan puntos de ruptura de la red, lo que se manifiesta en un aumento del coeficiente de dilatación, una disminución de la resistencia al choque térmico, de la resistencia mecánica y de la temperatura de reblandecimiento, y un mayor riesgo de desvitrificación de fases cristalinas. En las fritas de boro provocan, inicialmente, un progresivo fortalecimiento de la red, hasta que, a partir de una determinada concentración, se comienza a producir un debilitamiento paulatino de la red vítrea; este comportamiento anómalo de las fritas de boro se debe a la coordinación triangular del boro, que va cambiando a tetragonal, a medida que se va añadiendo el óxido modificador, hasta que una vez agotados todos los oxígenos disponibles, pasa de nuevo a adoptar una coordinación triangular. La adición de alúmina a una frita refuerza la

estructura ya que actúa como elemento formador de vidrio, sustituyendo parcialmente al silicio o al boro, y adoptando una coordinación tetraédrica.

Desde el punto de vista de los procesos de fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos, las fritas cerámicas son materias primas elaboradas que se utilizan para preparar engobes, esmaltes y tintas. Los engobes y los esmaltes se suelen preparar en forma de suspensión acuosa que se aplica sobre el soporte (parte de la baldosa constituida por material arcilloso); cuando el conjunto se somete a un proceso de cocción se obtiene una baldosa, con las propiedades finales deseadas, y constituida por tres capas: soporte cocido, engobe cocido y vidriado, como se observa en la Figura 1.10.



**Figura 1.10. Idealización de una baldosa cerámica constituida por tres capas de material.**

El esmalte es una mezcla de materias primas (entre las que se encuentran en mayor o menor proporción las fritas) en forma de polvo o puestas en suspensión, que se aplica sobre el soporte cerámico utilizando diferentes técnicas. En los esmaltes para piezas de revestimiento, habitualmente la proporción de frita es muy elevada y en los de pavimento es menor y se mezcla la frita con materias primas cristalinas. Tras el proceso de cocción el esmalte se convierte en una capa de naturaleza vítrea o vitrocristalina que se denomina vidriado, y que confiere a la superficie del producto final las propiedades técnicas y estéticas deseadas.

El engobe, cuya finalidad es producir una variación progresiva entre las propiedades físicas del soporte y del vidriado y evitar interferencias de color procedentes del soporte en el caso de vidriados transparentes, así como las tintas<sup>[35]</sup>, utilizadas para decorar los esmaltes, también son una mezcla de materias primas en la que intervienen en mayor o menor medida las fritas.

Así pues, todos los esmaltes, engobes y tintas utilizadas en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos tienen fritas en su composición, oscilando entre el 10 y el 90% en peso.

### **1.2.2 Proceso de fabricación**

El proceso de fabricación de una frita, o fritado, tiene por objeto la obtención de un producto vítreo e insoluble en agua, obtenido mediante fusión y posterior enfriamiento de mezclas homogéneas de diferentes materias primas cristalinas.

Las materias primas utilizadas para la fabricación de fritas deben ser de composición homogénea y sin variabilidad en el tiempo, y no deben poseer óxidos metálicos contaminantes que pueden aportar coloraciones no deseadas a las fritas.

La fusión de todas las materias primas no se produce de forma simultánea, debido a que no tienen todas el mismo punto de fusión; aquellas que tienen los puntos de fusión más bajos (como los boratos o los carbonatos) generan una fase vítrea inicial que acelera la fusión de los materiales feldespáticos y, posteriormente, de los demás componentes (compuestos de metales alcalinotérreos u otros más refractarios).

Generalmente las fritas se fabrican mediante el proceso continuo que se esquematiza en la Figura 1.11. Como puede observarse el enfriamiento se puede llevar a cabo en agua o en aire.

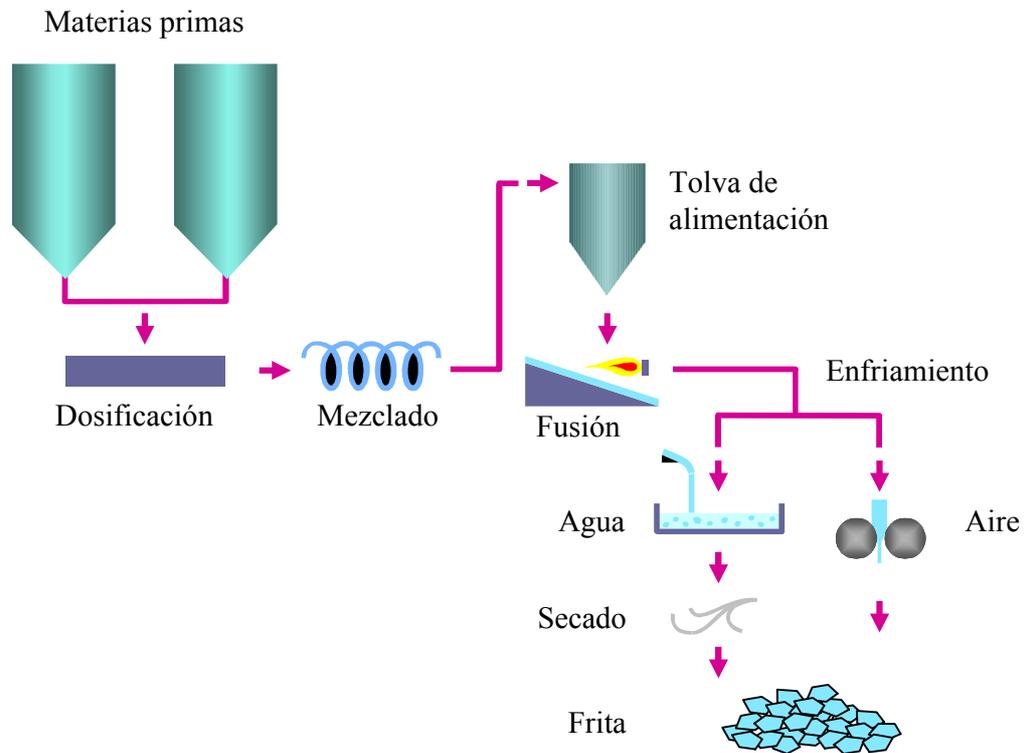


Figura 1.11: Esquema de fabricación de las fritas

### 1.2.3 Propiedades de las fritas

Las fritas obtenidas por el proceso de fusión descrito en el apartado anterior se caracterizan por:

- 1) Ser más insolubles en agua que las materias primas cristalinas utilizadas

para su fabricación.

- 2) Poseer una temperatura de fusión más baja.
- 3) Presentar intervalo de temperaturas de fusión mucho mayor que el de las materias primas cristalinas utilizadas para su fabricación.
- 4) Favorecer la obtención de vidriados uniformes.
- 5) Reducir la aparición de defectos superficiales en los vidriados de las baldosas cerámicas.
- 6) Incrementar la resistencia al ataque químico de los vidriados de las baldosas cerámicas.

#### **1.2.4 Tipos de fritas**

Las fritas cerámicas pueden clasificarse según diferentes criterios. A continuación se detallan algunos de estos criterios y la correspondiente clasificación de las fritas:

- 1) Según su grado de fusibilidad, se distingue entre las fritas fácilmente fusibles, o “blandas” y las fritas menos fusibles, o “duras”. Este criterio sólo aporta información sobre la temperatura de maduración de la frita<sup>[36]</sup>.
- 2) Atendiendo a su composición química y según el óxido fundente principal que compone la frita, se clasifican en plúmbicas, alcalinas, borácicas, alcalinotérreas y fritas de cinc. Dado que este criterio se centra exclusivamente en la presencia de un único elemento químico da muy poca información de la frita, aunque en ocasiones resulta muy útil.
- 3) Según las propiedades ópticas que confieren al producto final (transparencia, brillo, etc.), se clasifican en fritas transparentes plúmbicas, transparentes sin plomo, opacas, brillantes, satinadas, mates y fritas coloreadas en fusión<sup>[37]</sup>.
- 4) Según el uso al que van a ser destinadas se clasifican en fritas para productos de bicocción tradicional, de bicocción rápida, de monococción porosa, de gres de monococción, fritas correctoras, fritas modificadoras, etc.
- 5) Atendiendo a la forma de aplicación del esmalte en el que se introduce la frita, las fritas se clasifican en fritas para bases, para aerógrafos de pulverización, para granillas, para serigrafías, etc.

A la vista de esta clasificación, resulta evidente que una frita puede clasificarse simultáneamente aplicando diferentes criterios. En la tabla 1.5 se muestran los intervalos de composición química de diferentes tipos de fritas que se utilizan en el sector cerámico, donde puede observarse que una frita puede clasificarse simultáneamente aplicando diferentes criterios.

**Tabla 1.5: Intervalos de concentración en la composición química de diferentes tipos de fritas**

	<b>Cristalinas borácicas con plomo</b>	<b>Cristalinas bicocción tradicional</b>	<b>Cristalinas monococción porosa</b>	<b>Blancos de circonio</b>	<b>Mates de cinc</b>	<b>Mates de bario</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	68-50	65-50	60-50	60-55	50-35	45-30
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12-7	12-5	7-4	7-4	15-5	20-10
<b>B<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15-8	20-8	6-2	10-3	15-5	3-0
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	6-2	-	-	-	-	-
<b>CaO</b>	-	10-3	14-8	10-3	10-0	2-0
<b>MgO</b>	-	-	3-0	3-0	-	-
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	8-3	10-4	1-0	4-0	5-0	1-0
<b>K<sub>2</sub>O</b>	12-2	6-2	5-2	4-0	5-0	2-0
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	-	-	-	12-5	-	-
<b>BaO</b>	-	-	5-0	-	8-0	45-10
<b>PbO</b>	20-3	-	-	5-0	-	10-0
<b>ZnO</b>	-	8-0	12-8	12-0	35-20	2-0

### 1.3 PROCESO DE DISOLUCIÓN

#### 1.3.1 *Importancia del proceso de disolución*

Las fritas cerámicas son uno de los principales constituyentes de los esmaltes cerámicos, que, como se ha indicado en el apartado anterior, consisten en una mezcla de materias primas naturales y elaboradas, en este último caso las fritas, que, en la mayoría de las ocasiones, se aplican en forma de suspensión acuosa. Las materias primas naturales cristalinas que se utilizan actúan básicamente como opacificantes (silicato de circonio, anatasa, etc.), como matificantes (alúmina, compuestos de calcio y magnesio) y como modificadores de fundencia (cuarzos, feldspatos, nefelinas, óxido de cinc, carbonato de bario, etc).

La preparación del esmalte en forma de suspensión acuosa consta de cuatro etapas: dosificación de las materias primas y del agua, molturación de la mezcla, almacenamiento y transporte<sup>[37]</sup>: la etapa de molturación se suele realizar por vía húmeda en un molino de bolas de alúmina; una vez alcanzado el tamaño de partícula adecuado, las suspensiones se almacenan en tanques.

Una de las propiedades más importantes de una suspensión de esmalte es la viscosidad aparente, la cual depende del tiempo y del gradiente de velocidades aplicado, ya que su comportamiento reológico es el de un fluido no newtoniano. Las propiedades más relevantes de las suspensiones de esmalte son:

- 1) densidad,
- 2) adhesión y cohesión, y,
- 3) viscosidad aparente,

cuyos valores dependen del sistema de aplicación que se vaya a utilizar para esmaltar<sup>[38,39]</sup>, de tal forma que se pueda obtener una capa consolidada de esmalte en seco de características adecuadas (porosidad, permeabilidad, consistencia, etc.) que, tras la etapa de cocción, se transforme en un vidriado sin defectos.

Los valores de las propiedades reológicas de las suspensiones de esmalte se suelen ajustar mediante:

- 1) el uso de desfloculantes; que son sustancias que, añadidas en pequeñas cantidades, provocan la dispersión de las partículas sólidas estabilizando la suspensión y retrasando la sedimentación mediante diferentes mecanismos de actuación (efectos estéricos, efecto de repulsión electrostática, etc.); los más utilizados son el tripolifosfato sódico, metasilicato sódico y productos orgánicos como poliacrilatos;

- 2) el uso de ligantes, tales como carboximetilcelulosa sódica, etc.;
- 3) el uso de suspensionantes, como caolines y arcillas.

Sin embargo, uno de los problemas más importantes de las suspensiones de esmalte es, precisamente, la inestabilidad de sus propiedades reológicas; esta falta de estabilidad se debe a la interacción entre los diferentes aditivos utilizados para controlar las características reológicas de las suspensiones y los cationes disueltos procedentes de las partículas de frita (componente mayoritario de la suspensión).

Por lo tanto, conocer la solubilidad de los componentes de las partículas de frita (es decir, conocer qué tipo de cationes se disuelven y la velocidad a la que se produce la disolución) resulta de vital importancia para conocer la estabilidad de una suspensión de esmalte cerámico.

### **1.3.2 Estudios sobre solubilidad de vidrios y fritas cerámicas.**

#### *1.3.2.1 Solubilidad de vidrios*

Aunque ya en el siglo XVIII se descubrió que el agua atacaba a los diferentes tipos de vidrio existentes<sup>[40]</sup>, los vidrios en cuya composición interviene, fundamentalmente, el silicio (como elemento formador de la red vítrea) y elementos alcalinos y alcalinotérreos (actuando como modificadores de la red vítrea) han sido los más utilizados para estudiar el proceso de disolución en medio acuoso.

Existe un gran número de trabajos publicados dirigidos a conocer la solubilidad de los vidrios, que se basan en el estudio de dicha propiedad en función de diferentes variables. Entre dichas variables es el medio de reacción la más estudiada. Así se encuentran trabajos de solubilidad de vidrios en diferentes medios ácidos como por ejemplo: ácido acético o ácido cítrico<sup>[41,42]</sup>, que simulan los ácidos utilizados en alimentación, HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[43]</sup>, o por el contrario en medios fuertemente básicos<sup>[44]</sup>. También se ha estudiado el proceso de solubilidad en medios que contienen agentes complejantes tales como el anión citrato, EDTA, alcohol etílico o catecol<sup>[45-48]</sup>, así como el efecto de sales como NaCl, KCl y CaCl<sub>2</sub> añadidas a la solución de ensayo<sup>[49]</sup>.

Además existen otros trabajos donde se estudia cómo afectan a la solubilidad variaciones en la composición química del vidrio, modificando bien la naturaleza de algunos de los óxidos constituyentes<sup>[50-52]</sup>, o bien la concentración de éstos<sup>[53-55]</sup>.

Otra de las variables que se ha estudiado es el pH del medio de lixiviación. Se han encontrado estudios que abarcan el intervalo de pH desde 1 a 14<sup>[56-60]</sup>.

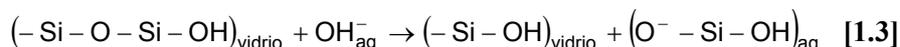
También han sido ampliamente estudiadas la temperatura<sup>[61-64]</sup> y la presión<sup>[65-</sup>

<sup>67]</sup> ya que también influyen en el proceso de disolución de vidrios.

Sin embargo, los estudios dirigidos a conocer los mecanismos por los que un vidrio reacciona con un medio acuoso son menos numerosos.

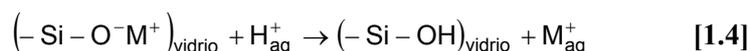
En este último aspecto, Douglas y El-Shamy<sup>[68]</sup> proponen el siguiente mecanismo de reacción para un vidrio de silicio en presencia de agua:

1. Reacción entre los elementos formadores del vidrio y los iones procedentes del equilibrio de disociación del agua:



La sílice pasa a la disolución como resultado de la rotura de un enlace siloxano producido por el ataque de grupos hidroxilo procedentes de la disolución.

2. Sustitución de los elementos modificadores de la red mediante un proceso de intercambio iónico



Suponen que ambas reacciones tienen lugar en una interfaz que inicialmente coincide con la superficie exterior de las partículas de vidrio y, que se va desplazando hacia el interior de las mismas a medida que avanza el proceso de degradación del vidrio.

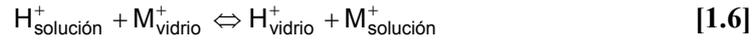
La reacción [1.3] muestra que para un número dado de vacantes en la superficie, la eliminación de la sílice vendrá favorecida con el aumento de la actividad del ión  $\text{OH}^-$  en la disolución. Este aumento provocará una disminución de la actividad del ión  $\text{H}^+$ , y esto, tal y como se observa en la reacción [1.4], originará una disminución en la disolución de los iones  $\text{M}^{\text{nt}}$ . La ocupación de las vacantes superficiales vendrá determinada por las energías de solvatación de los iones en disolución.

Boksay, Bouquet y Dobos<sup>[69]</sup> proponen un mecanismo de disolución del vidrio que tiene lugar en dos etapas: contradifusión de iones y disolución de la red. Establecen que cuando la velocidad de las dos etapas se iguala aparece un estado “pseudoequilibrio”. Asumiendo que la velocidad de disolución de la red “a” y que el coeficiente de difusión “D” son constantes, propusieron una expresión que relacionaba la variación de la fracción molar puntual (n), en el seno del vidrio, del álcali que se disuelve y la distancia (y) del punto considerado a la superficie de la partícula:

$$n = 1 - \exp\left(-\frac{a}{D} y\right) \quad [1.5]$$

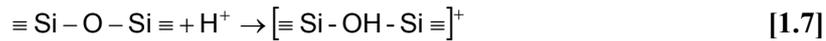
Más tarde estos mismos autores proponen un mecanismo para la disolución de la red de vidrio que se puede caracterizar mediante un parámetro que

llamaron velocidad de desplazamiento<sup>[70]</sup>, que depende de la temperatura, de la composición del vidrio y la naturaleza de la fase líquida en contacto. Los iones alcalinos que se desplazan a través de la red vítrea se disuelven y sus vacantes son ocupadas por iones H<sup>+</sup> para mantener la neutralidad eléctrica. El proceso lo expresaron como:



El equilibrio de intercambio iónico puede considerarse que se alcanza instantáneamente si se compara con la etapa de difusión, mucho más lenta.

En otro trabajo que hicieron sobre disolución de vidrios de silicato<sup>[71]</sup> también asumieron que la velocidad de intercambio iónico es más elevada que la de difusión iónica o que la disolución de la red, de forma que en medios ácidos y débilmente básicos, se pierden los iones alcalinos que están cerca de la superficie tomando iones H<sup>+</sup> que forman grupos SiOH en el vidrio, tal y como se muestra a continuación:



Rana y Douglas<sup>[72]</sup> proponen dos mecanismos para la disolución del vidrio: uno aplicable a tiempos "cortos" en el que consideran que la etapa controlante del proceso es la difusión, durante el que, la cantidad de ión cedido a la disolución (Q<sub>c</sub>) varía con la raíz cuadrada del tiempo (ecuación [09]); y otro aplicable a tiempos "largos" en el que la concentración varía linealmente con el tiempo (ecuación [1.10]).

Mecanismo para tiempos cortos

$$Q_c = a + k\sqrt{t} \quad [1.9]$$

$$\frac{dQ_c}{d\sqrt{t}} = k \quad [1.11]$$

Mecanismo para tiempos largos

$$Q_c = b + c \cdot t \quad [1.10]$$

$$\frac{dQ_c}{dt} = c \quad [1.12]$$

Estos mismos autores en otro trabajo<sup>[73]</sup> señalan que, si la etapa controlante fuera la de difusión la velocidad global del proceso debería variar con la raíz cuadrada del tiempo y si la reacción implicara un intercambio de iones del vidrio por iones del agua, debería existir alguna relación con otros procesos de difusión tales como la conductividad eléctrica. Así, en una segunda parte del trabajo, proponen las ecuaciones que relacionan la cantidad de ión cedido en la fase acuosa (Q<sub>c</sub>), el coeficiente de difusión (D) y la conductividad eléctrica (σ):

$$Q_c = \frac{2}{\sqrt{\pi}} n_0 \sqrt{D \cdot t} \quad [1.13]$$

$$\frac{Q_c}{\sqrt{t}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} n_0 \sqrt{\frac{\sigma K \cdot T}{n_0 \cdot \varepsilon^2}} \quad [1.14]$$

Siendo  $n_0$  la concentración inicial de iones en el vidrio,  $K$ , la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $\varepsilon$  la carga eléctrica del ión.

En otro trabajo, Das y Douglas<sup>[74]</sup> estudiaron la reacción entre el agua y el vidrio en el intervalo de temperaturas de 0 a 100°C, y de la misma forma que en los estudios anteriores, encontraron que la solubilidad variaba con la raíz cuadrada del tiempo al comienzo de la reacción y después seguía una relación lineal. Haciendo medidas de la conductividad eléctrica llegaron a la conclusión de que el proceso era más complicado que una simple reacción de intercambio iónico en el cual la etapa controlante de la velocidad es la difusión de los iones a través del vidrio. Supusieron que se formaba una capa entre el vidrio y la disolución, que debido a que la proporción de alcalinos respecto a la sílice en las disoluciones siempre era mayor que en el vidrio, dicha capa era deficiente en iones alcalinos. Esta capa formaba una barrera de difusión para la reacción de intercambio iónico por la cual los iones alcalinos del vidrio eran intercambiados por protones de la disolución. Por otro lado, admitieron que el silicio pasaba a la disolución como resultado de la ruptura de la red silícea en la capa de lixiviado.

Los resultados obtenidos en este trabajo indican que el proceso de extracción de los alcalinos se caracteriza por una dependencia de la raíz cuadrada del tiempo en los momentos iniciales, y una relación lineal en los momentos posteriores; así la cantidad extraída la expresan mediante la ecuación [1.15]:

$$Q_c = a\sqrt{t} + bt \quad [1.15]$$

donde  $Q_c$  era la cantidad de elemento alcalino extraído a un tiempo  $t$ , siendo  $a$  y  $b$  constantes.

Varios investigadores han estudiado las reacciones de los vidrios con soluciones acuosas<sup>[75]</sup>, y todos ellos están de acuerdo en que éstas pueden concretarse en dos tipos fundamentales:

- 1) Reacciones de desalcalinización que se desarrollan a  $\text{pH} < 9$  y que están regidas por mecanismos de intercambio iónico entre los iones alcalinos del vidrio y los protones de la disolución.
- 2) Reacciones de disolución de la red silícea por ruptura de los enlaces Si-O-Si en la interfase entre la solución y el vidrio. Estas reacciones se desarrollan en mayor proporción a  $\text{pH} > 9$ .

Por lo tanto, existe una relación entre el tipo de reacción, el pH de la disolución atacante. Para vidrios del tipo  $\text{R}_2\text{O-SiO}_2$  ( $\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) la cantidad de iones alcalinos extraídos, a pH constante, está relacionada con el tiempo

de tratamiento mediante la ecuación [1.16]:

$$Q_c = K \cdot t^\alpha \quad [1.16]$$

donde  $Q_c$  es la cantidad de iones extraídos y  $\alpha$  es igual a 1/2 a temperaturas bajas y tiempos cortos, mientras que a altas temperaturas y tiempos largos,  $\alpha$  se aproxima a 1.

Para los distintos valores del pH, la velocidad de extracción de iones alcalinos permanece constante hasta un valor de  $\text{pH} \approx 9$ , a partir del cual existe una disminución brusca.

La estabilidad de un vidrio en medio acuoso dependerá de la estabilidad de los óxidos que lo componen, que es función de la actividad del óxido en el vidrio, así como de sus constantes de equilibrio de hidratación, ionización y formación de complejos. Además de estos factores hay otras variables que afectan a estas reacciones, tales como:

- a) La relación área de vidrio atacado/volumen de solución atacante.
- b) La temperatura de reacción. La relación de la velocidad a la que se desarrolla este tipo de procesos en un vidrio y la temperatura, en general, está basada en la ecuación de Arrhenius [1.17] siendo de la forma:

$$r = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad [1.17]$$

- c) Los cationes presentes en la disolución atacante influyen sobre la solubilidad del vidrio.
- d) La composición del vidrio. En general, los vidrios con alto contenido en óxidos modificadores de red serán resistentes a los procesos de disolución de la red ( $\text{pH} > 9$ ) y los vidrios con alto contenido en óxidos formadores de red serán resistentes a los procesos de desalcalinización.

En los vidrios con más de un óxido alcalino, la velocidad de ataque por disoluciones acuosas es más baja que en los vidrios que contienen un sólo óxido alcalino en su composición, a este fenómeno se le conoce con el nombre de “Efecto alcalino mixto (MAE)”.

La sustitución de  $\text{SiO}_2$  por  $\text{CaO}$ , hasta una cierta proporción, en vidrios del sistema  $\text{SiO}_2 \cdot \text{R}_2\text{O}$  ( $\text{R} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{etc.}$ ) conlleva un importante aumento de la resistencia del vidrio por consolidación de su estructura, disminuyendo los procesos de desalcalinización.

- e) La historia térmica del vidrio influye en su estructura y, por lo tanto, sobre la resistencia química frente a las soluciones acuosas, aunque los datos experimentales son muy escasos.

Helmich y Rauch<sup>[76]</sup>, en la misma línea, proporcionan nuevos datos para

tratar de esclarecer el mecanismo de disolución de un vidrio a temperaturas bajas. Tras los mecanismos propuestos por varios autores para la difusión de agua dentro del vidrio de sílice:



y el mecanismo propuesto por Doremus en el que consideró que la reacción [1.18] tenía lugar rápidamente comparado con la difusión, llegando rápidamente a un equilibrio local, Helmich y Rauch calcularon los coeficientes de difusión realizando ensayos con agua enriquecida con  $\text{O}^{18}$ .

Devreux, Barboux, et. al.<sup>[77]</sup>, al estudiar la solubilidad de vidrios clasifican a sus componentes en tres grupos: clase A, que corresponde a la matriz de sílice; clase B, que corresponde a las especies más solubles; y clase C, que corresponde a los óxidos menos solubles ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc) y proponen un mecanismo de disolución para cada grupo de cationes.

### 1.3.2.2 Solubilidad de fritas

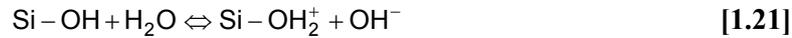
Las fritas cerámicas son bastante más resistentes al ataque químico del agua que muchos de los vidrios normales. Sin embargo, dado que las fritas se suelen aplicar mayormente en forma de suspensiones acuosas constituidas por partículas de tamaño muy pequeño (generalmente inferior a 40  $\mu\text{m}$ ), presentan una gran superficie expuesta al ataque por el agua. Además, las suspensiones de esmalte (partículas de frita y de otros componentes de naturaleza cristalina), alcanzan temperaturas moderadamente elevadas (alrededor de 70°C) durante su procesado (por ejemplo en la etapa de molturación). En estas condiciones, las reacciones entre la frita y el agua pueden desarrollarse con relativa rapidez. Por otra parte, la presencia de ciertos aditivos en las suspensiones de esmalte (desfloculantes, ligantes, etc.) contribuyen a aumentar considerablemente la solubilidad de las fritas, ya que muchos de ellos actúan como complejantes de los cationes disueltos<sup>[39]</sup> favoreciendo la disolución.

Teniendo en cuenta la similitud estructural existente entre las fritas y los vidrios, cabe esperar que los factores que afectan a la solubilidad de éstos, afecten de igual modo a la de las fritas. En la bibliografía se han encontrado pocos estudios sobre este tema.

LaCourse y Mason<sup>[78]</sup> proponen que las etapas más relevantes que tienen lugar en el proceso de disolución de una frita son:

- 1) Desarrollo de las cargas en la superficie



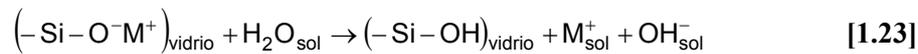


- 2) Disolución de iones contenidos en la fritas mediante un mecanismo de intercambio iónico. Los óxidos alcalinos y alcalinotérreos debilitan la red del vidrio por rotura de los fuertes enlaces Si-O-Si y forman oxígenos no puente.

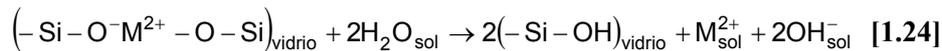


- 3) Disolución selectiva de los formadores de red.  
4) Disolución completa de la red.

El mecanismo global de disolución para las fritas que proponen estos autores viene dado por las reacciones [1.23] y [1.24] y es el mismo que fue propuesto para los vidrios:



en el caso de metales alcalinos, y



para metales alcalinotérreos. Las energías de hidratación para estas reacciones son muy negativas.

Debido a estas reacciones, la superficie de las partículas de fritas va teniendo, con el tiempo, una deficiencia de iones de metales alcalinos y alcalinotérreos y de otras especies divalentes, enriqueciéndose en Si-OH, mientras, la fase líquida que las rodea va aumentando su concentración en las especies que van perdiendo dichas partículas.

Como consecuencia de la disolución de iones alcalinos y alcalinotérreos aumenta el pH de la disolución debido a la formación de iones OH<sup>-</sup>. Cuando el pH llega a 9 se disuelve la red de silicato y aparecen moléculas de Si(OH)<sub>4</sub> en la solución, además de otros iones formadores de red tales como aluminio y boro en forma de hidróxidos. Por otra parte, dado que el grupo Si(OH) se ioniza para formar Si-O<sup>-</sup>, se desprende H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, la aparición de Si(OH)<sub>4</sub> en la solución provoca que el pH disminuya. El efecto combinado de iones que aumentan e iones que disminuyen el pH da lugar a un equilibrio en el valor del pH después de algún tiempo.

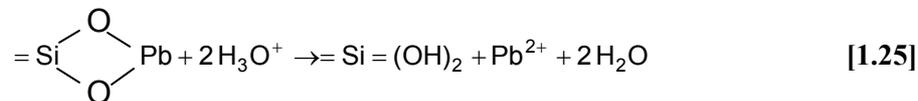
Para tiempos muy largos, la concentración de silicio y otros elementos puede llegar a ser constante en la disolución dado que se alcanza el equilibrio. Ahora bien, este equilibrio puede resultar alterado por la precipitación de alguno de los componentes de la disolución. En este caso continúa disolviéndose dicho componente.

En otro trabajo, Yoon, LaCourse y Mason<sup>[38]</sup> muestran la influencia que la

interacción entre el agua y las partículas de frita puede tener sobre las propiedades reológicas de las suspensiones de esmalte preparadas con éstas. La reología de las suspensiones está asociada a la concentración de iones en disolución, que depende de la composición de la frita, de los aditivos utilizados y del contenido en sólidos de dicha suspensión.

En el Instituto de Tecnología Cerámica, hace algún tiempo, se realizaron estudios sobre la disolución del plomo en fritas plúmbicas, en un medio ácido<sup>[79-81]</sup>, dada la importancia de la toxicidad de dicho elemento.

En estos trabajos se interpreta la interacción entre el plomo contenido en la frita y disoluciones de ácido acético como consecuencia de una reacción heterogénea líquido-sólido que se desarrolla en la superficie de las partículas de frita según el esquema [1.25]:



En un primer trabajo, Escardino, et. al.<sup>[79, 80]</sup>, proponen que los iones  $\text{Pb}^{2+}$  contenidos en la red, son reemplazados por iones  $\text{H}^+$  de la disolución ácida, siendo la etapa de difusión de iones  $\text{Pb}^{2+}$  a través de la estructura de la frita la que controla la velocidad global del proceso al cabo de un cierto tiempo después iniciarse. Basándose en esta hipótesis proponen la ecuación [1.26]:

$$\frac{Q - Q_1}{Q_0} = \frac{6}{r_p} \left[ \left( \frac{D \cdot t}{\pi} \right)^{1/2} - \left( \frac{D \cdot t_1}{\pi} \right)^{1/2} \right] \quad [1.26]$$

para esta fase del proceso, en la que  $Q$  es la cantidad de ión  $\text{Pb}^{2+}$  que pasa a través de la interfase (superficie de cada partícula) a la disolución a lo largo del tiempo  $t$ ;  $Q_0$  es la cantidad de plomo inicialmente presente en la partícula de frita;  $D$  es el coeficiente de difusión a través del sólido;  $t_1$  es el tiempo inicial a partir del cual controla el proceso de difusión, y  $r_p$  es el radio medio de la partícula de frita.

En un segundo trabajo<sup>[81]</sup>, se propone un modelo cinético basado en la hipótesis de que la reacción química entre el ácido y los iones  $\text{Pb}^{2+}$  presentes en la superficie de las partículas de la frita y la difusión de  $\text{Pb}^{2+}$  a través de la estructura de la frita se desarrollan en paralelo.

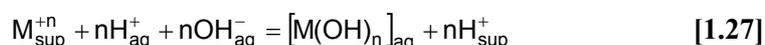
El resto de estudios es de naturaleza muy pragmática; así, se ha estudiado el comportamiento de algunas fritas en suspensiones de esmalte<sup>[82]</sup>, evaluando la influencia de las materias primas utilizadas para la fabricación de las fritas, sobre su comportamiento en dichas suspensiones<sup>[83]</sup>, y la influencia, sobre la solubilidad, de diversas variables tales como: el tiempo de molturación, la temperatura de la suspensión, el tiempo de reposo y el tipo de aditivos

utilizados, constatando que dichas variables influyen sustancialmente sobre la solubilidad<sup>[84]</sup>.

## 1.4 POSIBLE MODELO CINÉTICO APLICABLE AL PROCESO DE DISOLUCIÓN DE LOS COMPONENTES DE UNA FRITA EN MEDIO ACUOSO ALCALINO

### 1.4.1 Mecanismo del proceso.

Se partirá del supuesto de que algunos de los iones contenidos en la red vítrea pueden reaccionar con los iones OH<sup>-</sup>, procedentes de la fase acuosa, en la interfase sólido-líquido (superficie de las partículas de frita), de acuerdo con el esquema global de reacción:



incorporándose seguidamente a la fase líquida. Asimismo, paralelamente podría producirse la disolución de otros elementos que componen la red vítrea (formadores de red).

Según el esquema global propuesto, los cationes M<sup>+n</sup> ubicados en la superficie de la frita serían sustituidos por iones H<sup>+</sup> procedentes del agua, pasando los cationes M<sup>+n</sup> hidrolizados a la fase líquida. Es decir, se produciría un intercambio de iones entre la frita (cationes M<sup>+n</sup>) y el medio acuoso (protones).

El esquema global de reacción [1.27] podría englobar el conjunto de etapas químicas elementales (consecutivas y simultáneas) que se describen a continuación<sup>[74]</sup>:

- ♦ Quimisorción (reversible) de los iones OH<sup>-</sup>, procedentes de la disociación del agua, sobre la superficie de las partículas de frita:



- ♦ Quimisorción (reversible) de los iones H<sup>+</sup> sobre la superficie de las partículas de frita:



- ♦ Reacción química:



esta etapa química debe tener lugar exclusivamente en la superficie externa de las partículas (interfase sólido-líquido), dado que la porosidad de las partículas de frita es prácticamente nula.

- ♦ Quimisorción del componente  $[M(OH)_n]_{sup}$  (reversible):



En consecuencia el proceso podría desarrollarse de acuerdo con el siguiente mecanismo:

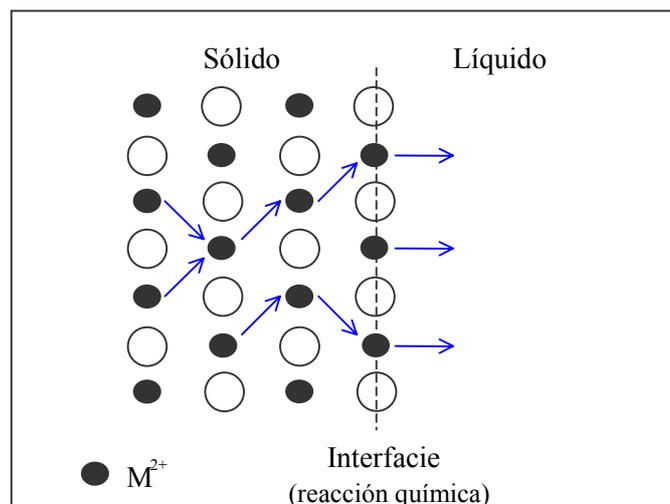
- Al entrar en contacto las partículas de frita con el medio acuoso los iones  $OH^-$ , procedentes de la disociación del agua, se quimisorben y reaccionan con los cationes  $M^{+n}$  situados en la interfase sólido-líquido; a continuación los cationes hidrolizados se desorben pasando a la fase líquida. Simultáneamente, los  $H^+$ , también procedentes de la disociación del agua, se quimisorben pasando a ocupar las posiciones superficiales que han dejado libres los cationes  $M^{+n}$  disueltos. De esta forma se garantiza la neutralidad eléctrica de las partículas de frita.
- Tras la disolución de los cationes ubicados en la superficie de las partículas de frita, se genera un gradiente de concentración de dichos cationes, así como de iones hidrógeno, entre el interior de las partículas de frita y su superficie. Dichos gradientes de concentraciones actúan como fuerza impulsora de un fenómeno de contradifusión iónica por el que los cationes  $M^{+n}$ , situados en el interior de las partículas de frita, se desplazan hacia su superficie y los  $H^+$  superficiales van penetrando hacia el interior de las partículas de frita. Los primeros, a medida que alcanzan la superficie de las partículas reaccionan con la fase líquida, mientras que los segundos pasan a ocupar las posiciones de la red vítrea manteniendo la neutralidad eléctrica de las partículas.

De acuerdo con lo que antecede, se puede admitir que el proceso de disolución de los componentes de la frita se desarrolla simultánea y secuencialmente una etapa de difusión (iones  $H^+$  y  $M^{+n}$ ) a través de la estructura de la partícula, un conjunto de etapas químicas (etapas de reacción (1.28) a (1.31) en la interfase sólido-líquido, y una etapa de transporte turbulento de iones  $M^{+n}$ ,  $H^+$  y  $OH^-$ , entre la superficie de la partícula y la fase líquida (ver figura 1.13).

Respecto a estas etapas conviene hacer las consideraciones siguientes:

- El fenómeno de difusión de los iones  $M^{+n}$  desde el interior de una partícula de frita hasta la superficie (interfase sólido-líquido) puede tener lugar por el mecanismo de vacantes (caso de los iones metálicos) cuando un ión  $M^{+n}$  se desplaza deja un hueco o una vacante en la red vítrea que puede ser ocupada por otro ión  $M^{+n}$  adyacente, produciéndose un flujo neto de dichos iones hacia la superficie. El proceso de contradifusión de los iones  $H^+$  también ocurre, de forma inversa, a través de las vacantes generadas en la red vítrea. En el caso de átomos muy pequeños

(boro por ejemplo) el desplazamiento podría tener lugar por un mecanismo intersticial (caso de los boruros). En la Figura 1.12 se esquematiza el mecanismo de desplazamiento de iones en el interior de la red vítrea. El mecanismo de difusión por vacantes es el más habitual por el que se produce el flujo de átomos o iones en el interior de sólidos, tanto cristalinos como no cristalinos. La velocidad de difusión de los iones  $M^{+n}$  dependerá, por tanto, de la movilidad de estos iones y de la concentración de vacantes existentes en la red vítrea. La movilidad atómica o iónica depende de la energía de vibración que tenga el átomo o ión. Esta energía de vibración debe ser suficientemente alta para que un átomo o ión pueda romper sus enlaces con los átomos o iones vecinos y pueda saltar de su posición en la red vítrea, desplazándose a una vacante adyacente. La energía de vibración de los átomos e iones aumenta con la temperatura, por lo que, la fracción del número total de átomos o iones presentes en un sólido, que es capaz de difundirse a su través, aumentará al incrementarse la temperatura<sup>[81]</sup>.



**Figura 1.12: Esquema del mecanismo de movilidad de los iones en el sólido.**

- ii) El desarrollo del conjunto de etapas físicas y químicas, antes descritas, conduce a la incorporación de cationes hidrolizados a la fase acuosa en la que se disuelven. Algunos de estos iones no son estables en medio acuoso por lo que se puede producir su precipitación en forma de hidróxido, con mayor o menor grado de hidratación<sup>[78]</sup> o de carbonato. Una forma de evitar la precipitación de estos iones cuando se incorporan al medio acuoso es complejarlos mediante un ligante con una constante de

equilibrio elevada. Esta práctica suele utilizarse para estudiar la cinética de ciertas reacciones sólido-líquido<sup>[85]</sup>. La reacción de formación del complejo debe ser irreversible; asimismo, el ligante debe adicionarse en exceso para: por una parte, evitar la precipitación de los cationes ya disueltos y, por otra, captar todos los iones que se van incorporando a la fase acuosa. Los iones disueltos reaccionan con el ligante según el esquema:



Los iones complejados, aunque permanecen en la disolución, no pueden participar en la reacción (1.31), por lo que está completamente desplazada hacia la derecha. En consecuencia, cuando se utiliza un exceso de complejante, la reacción (1.30) se comporta como si fuera irreversible, ya que tan pronto se forma el componente  $[M(OH)_n]_{sup}$ , desaparece por la reacción (1.32).

#### 1.4.2 Esquema representativo del proceso. Posibles etapas<sup>(86,87)</sup>

De acuerdo con lo que antecede, el proceso de disolución de algunos componentes de las partículas de frita, en un medio acuoso con pH ligeramente alcalino, podría considerarse que, en principio, se desarrolla en siete etapas consecutivas y simultáneas que se detallan a continuación (figura 1.13):

- Etapa 1. Transporte turbulento de los iones  $H^+$  y  $OH^-$ , procedentes de la disociación del agua, desde la disolución hasta la superficie de las partículas de frita.
- Etapa 2. Reacción de quimisorción (reversible)<sup>(88)</sup> de los iones  $H^+$  y  $OH^-$  sobre la superficie de las partículas de frita, según los esquemas de reacción [1.28] y [1.29].
- Etapa 3. Reacción química en la interfase sólido-líquido según el esquema de reacción [1.30].
- Etapa 4. Difusión de iones  $M^{+n}$  desde el interior de las partículas de frita hasta la interfase sólido-líquido para rellenar los huecos dejados por los iones  $M^{+n}$  que han reaccionado y se han desorbido químicamente en la interfase sólido-líquido.
- Etapa 5. Difusión de los iones  $H^+$  desde la interfase sólido-líquido hacia el interior de las partículas, para rellenar los huecos dejados por los iones  $M^{+n}$ .
- Etapa 6. Reacción de quimidesorción desde la superficie de las partículas de frita del catión hidrolizado  $M(OH)_n$ , según la ecuación [1.31].
- Etapa 7. Transporte de los iones  $M(OH)_n$  desde la superficie de las

partículas de frita al seno de la disolución.

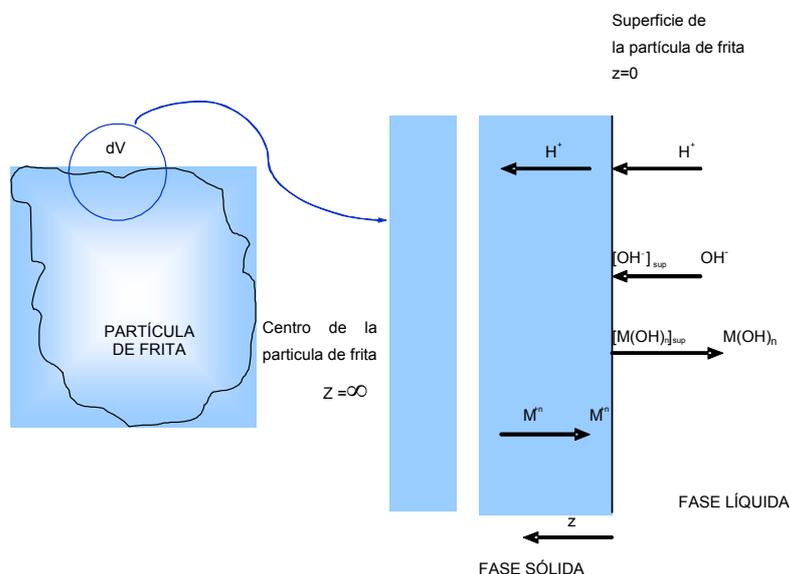


Figura 1.13: Esquema del posible mecanismo por el que se desarrolla el proceso.

Al iniciarse el proceso, los iones  $OH^-$  quimisorbidos se admitirá que reaccionan con los átomos o iones  $M^{+n}$  situados en la superficie de las partículas de frita.

Al cabo de un cierto tiempo, los iones  $M^{+n}$  que estaban situados inicialmente junto a la superficie de las partículas de frita han reaccionado, y se han incorporado a la fase acuosa, siendo sustituidos por iones  $M^{+n}$  que se difunden desde el interior de las mismas como consecuencia del gradiente de concentraciones originado.

### 1.4.3 Test de interrupción

En el caso de reacciones sólido-líquido es bastante frecuente utilizar este test para saber si el proceso global de reacción está influenciado por el fenómeno de difusión a través del sólido (en este caso de los iones  $M^{+n}$  a través de la estructura vítrea de las partículas de frita). Se ensaya, en condiciones tales que la velocidad a la que se desarrollan las etapas de transferencia de materia, a través de la fase líquida, sea lo suficientemente elevada para que éstas no sean las que controlan la velocidad global del proceso. Este test consiste en interrumpir el proceso al cabo de un cierto tiempo de haber comenzado, separando las partículas de la disolución con la que están reaccionando durante un determinado periodo de tiempo más o menos largo, volviendo a reanudar de nuevo el proceso, una vez transcurrido dicho periodo. Durante la pausa o periodo de interrupción el gradiente de concentración del

componente que se difunde en el interior de las partículas, desaparece, restableciéndose una concentración uniforme del mismo en el interior de cada una de las partículas. De este modo, al sumergirlas de nuevo en el líquido con el que estaban reaccionando, si en el proceso tiene lugar un fenómeno de difusión de una especie  $A_j$  a través de la partícula de frita, la velocidad a la que éste se desarrolla, inmediatamente después de la reinmersión, es mayor que en el momento de la interrupción.

En la Figura 1.14 se representan los resultados que se obtendrían en un proceso de interacción sólido-líquido cuya velocidad global no estuviera controlada por la difusión (curva 1) o si lo estuviera, parcial o totalmente (curva 2).

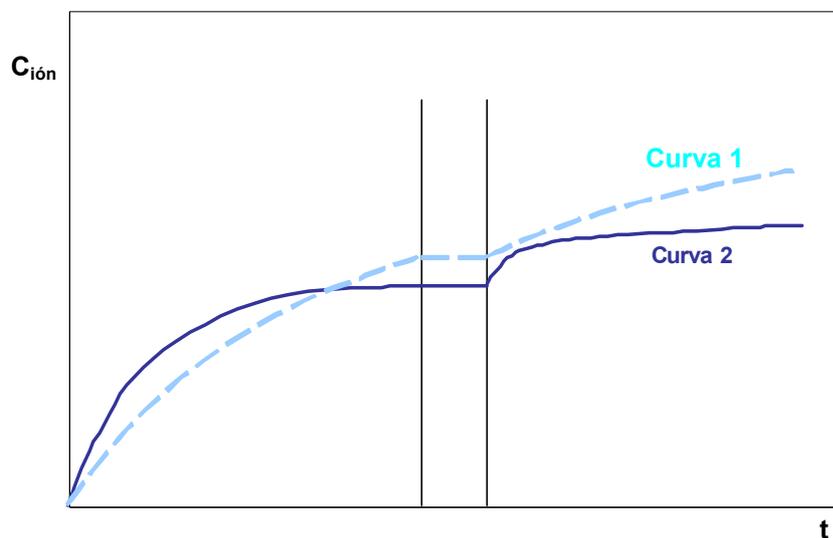


Figura 1.14: Esquema gráfico de los resultados que se obtendrían en el test de interrupción

En ninguno de los trabajos de investigación localizados en la bibliografía, a los que se ha hecho referencia en la Introducción, se ha propuesto un modelo cinético que explique el proceso de disolución, en la fase acuosa de la suspensión de partículas de frita, de los elementos contenidos en dichas partículas, en condiciones de operación similares a las que se dan industrialmente.

Debido a la influencia que tiene el proceso de disolución de ciertos elementos sobre las propiedades reológicas de la suspensión de esmalte ( suspensión de partículas de frita y de otros aditivos), se pensó que podía ser interesante desarrollar un trabajo de investigación para estudiar y tratar de interpretar, con ayuda de un modelo adecuado, la cinética del proceso de disolución, en un medio acuoso ligeramente alcalino, de dichos elementos que forman parte de la composición habitual de una frita industrial del tipo “blanco de circonio” que son unas de las más utilizadas en la fabricación de baldosas esmaltadas.

Para ello, se programó el plan de trabajo que se expone a continuación:

- 1) Diseño y montaje de una instalación a escala de laboratorio, constituida por un reactor discontinuo de mezcla completa, en el cual pudiera controlarse perfectamente la temperatura de reacción, así como, la velocidad de agitación.
- 2) Estudio previo de la disolución de la frita, para seleccionar las mejores condiciones de trabajo (aditivos, agitación, etc.) que permitieran realizar el estudio cinético de forma adecuada.
- 3) Planificación y realización de un conjunto de experimentos para estudiar la influencia, sobre la cinética del proceso, de las dos condiciones de operación más importantes: temperatura de trabajo y tamaño medio de las partículas de frita.
- 4) Selección de un mecanismo y de un modelo cinético que permita ajustar los resultados experimentales obtenidos, utilizando expresiones matemáticas lo más sencillas posibles que relacionen la variación de la concentración de los elementos disueltos con el tiempo y demás condiciones de operación ensayadas.
- 5) Determinación de los parámetros que intervengan en las ecuaciones propuestas, deduciendo relaciones entre dichos parámetros y las variables de las que dependan.
- 6) Comparación de los resultados experimentales y los calculados mediante la aplicación del modelo cinético seleccionado, para las dos variables estudiadas: temperatura y distribución de tamaños de partícula.

- 7) Validación del modelo cinético seleccionado, mediante la realización de experimentos a unas condiciones de operación diferentes a las utilizadas para calcular los parámetros que intervienen en dicho modelo, dentro del intervalo de valores de las condiciones de operación estudiado.

### 3.1 Frita “blanco de circonio”

El estudio del proceso de disolución se ha llevado a cabo con una frita industrial del tipo conocido generalmente como “blanco de circonio”; se ha elegido este tipo de frita porque es una de las más ampliamente utilizadas en la fabricación de baldosas cerámicas. La frita seleccionada se ha caracterizado determinando su composición química, las fases vítrea y cristalinas presentes, la densidad y la morfología de las partículas. Además, en diferentes fracciones molidas bajo condiciones distintas se ha determinado también la distribución de tamaños de partícula y la superficie específica en cada una de ellas.

#### 3.1.1 *Composición química*

La composición química de la frita se ha determinado mediante dos técnicas: valoración potenciométrica y espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX).

La valoración potenciométrica se ha utilizado para determinar el contenido de boro presente en la frita<sup>[89]</sup>. Para ello, se lleva a cabo una fusión alcalina de la frita en un horno mufla, seguida de una disolución en medio ácido. La disolución resultante de la extracción se valora con una solución normalizada de NaOH utilizando un valorador automático de la firma METROHM.

El contenido del resto de los elementos químicos presentes en la frita se ha determinado mediante espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX). El análisis espectroquímico por rayos X, se fundamenta en la propiedad de que los elementos químicos emiten radiaciones características tras ser sometidos al impacto de radiaciones de alta energía procedentes de un tubo de rayos X. La emisión de radiaciones características, denominadas radiaciones fluorescentes, se produce como consecuencia de transiciones electrónicas entre orbitales atómicos de las capas más próximas al núcleo. El haz policromático formado por las radiaciones características de todos los elementos químicos presentes en la muestra que han sido excitados, tras ser colimado, atraviesa un cristal que actúa como un monocromador, seleccionando las radiaciones fluorescentes del haz, según el ángulo de incidencia que se establezca previamente, y produciendo la dispersión de la radiación de acuerdo con la ley de Bragg. Una vez que la radiación ha sido difractada por los cristales se procede a la detección. Los métodos de detección más usuales están basados en el empleo de detectores de gas y detectores de estado sólido. En los detectores de gas, la radiación fluorescente ioniza un gas que, sometido a una diferencia de potencial más o menos elevada, genera una corriente eléctrica entre los electrodos. Entre los detectores de estado sólido, el más empleado es el detector de centelleo que se fundamenta en la propiedad de emitir destellos de luz visible que poseen

ciertas sustancias cuando se someten a la acción de la radiación fluorescente. Finalmente, la cuantificación se lleva a cabo mediante la construcción de curvas de calibrado, para cada uno de los elementos a analizar, y posterior validación de las mismas mediante la medida de patrones cuya concentración de analito es conocida y lo más parecida posible a la muestra a analizar para minimizar los problemas de efecto matriz<sup>[90]</sup>.

El equipo utilizado para determinar la composición química (excepto en el caso del boro) de la frita ha sido un espectrómetro de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitudes de onda, de la firma PHILIPS, modelo PW 2400 con tubo de Rh, provisto de un automuestreador PW 2540 VTC Sample Changer.

La preparación de la muestra de frita a analizar<sup>[91]</sup>, así como de los patrones de calibración y validación, se llevó a cabo en forma de discos fundidos o perlas, de forma automática utilizando una perladora de la firma PHILIPS, modelo PERL X'3, programada para un tiempo de preparación de 6 minutos y a una temperatura máxima de 1100°C. El fundente utilizado fue una mezcla de meta y tetraborato de litio al 50% (en peso) y como antiadherente se utilizan 0.25 mL de una disolución de 250 g·L<sup>-1</sup> de LiBr. La relación muestra:fundente fue 1:15. La mezcla se fundió en un crisol de Pt/Au y se solidificó en un molde de Pt/Rh.

Debido a que no existen materiales de referencia de fritas cerámicas, y dado que la preparación de la frita se lleva a cabo en forma de perlas, tanto los patrones de calibración como los de validación se prepararon mezclando materiales de referencia hasta obtener un patrón sintético de composición similar a la frita a analizar<sup>[92]</sup>. Los materiales de referencia utilizados han sido: Euronorm-ZRM 777/1 Silica sand, BCS-CRM 313/1 Silica sand, BCS 394 Bauxita calcinada, SRM 70a, IPT 53 Feldespato potásico, BCS-CRM 388 Silicato de circonio, GBW 03123 Wollastonite, BCS-CRM 782-1 Dolomite, ZrO<sub>2</sub> de Merck, ZnO de Merck, SRM 203a Talc, SrCO<sub>3</sub> de Merck, SRM 201a Nepheline, BaCO<sub>3</sub> de Merck, PbO de Merck, SRM 389 Magnesite, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> de Merck, SRM 375 Sodium feldspar, SRM 309 Sillimanite, SRM 1782 Dolomite, SRM 393 Limestone, SRM 394 Bauxite-Al, NaCl de Merck, AL-I Albite, SRM 670 Rutile Ore, GBW 03122 Kaolín, SRM 267 Silica Brik, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de Merck, SRM 319 Magnesite, MA-N Granite, SRM 348 Ball Clay, IPT-72 Soda feldspar, SARM 13 Zircon concentrate.

En la tabla 3.1 se muestra la composición química de la frita utilizada, antes y después de someterla al proceso de disolución, expresada como porcentaje másico de los óxidos de los elementos químicos presentes. Puede observarse que no existen diferencias significativas de composición antes y después de dicho proceso.

**Tabla 3.1: Composición química de la frita antes y después de ser sometida a un proceso de disolución.**

Composición química inicial				Composición química final	
Óxido	(%másico)	Elemento	(% másico)	Óxido	(%másico)
SiO <sub>2</sub>	55.5±0.3	Si	25.9	SiO <sub>2</sub>	55.3±0.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.9±0.1	Al	2.6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0±0.1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.63±0.15	B	1.13	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.59±0.15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06±0.01	Fe	0.04	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06±0.01
CaO	10.20±0.08	Ca	7.31	CaO	10.15±0.09
MgO	2.55±0.05	Mg	1.54	MgO	2.58±0.06
Na <sub>2</sub> O	0.13±0.02	Na	0.10	Na <sub>2</sub> O	0.12±0.02
K <sub>2</sub> O	3.64±0.05	K	3.02	K <sub>2</sub> O	3.66±0.05
TiO <sub>2</sub>	0.05±0.01	Ti	0.03	TiO <sub>2</sub>	0.05±0.01
ZrO <sub>2</sub>	6.94±0.09	Zr	5.14	ZrO <sub>2</sub>	6.95±0.08
BaO	0.01±0.01	Ba	0.01	BaO	0.01±0.01
PbO	<0.01±0.01	Pb	<0.01	PbO	<0.01±0.01
ZnO	12.20±0.08	Zn	9.80	ZnO	12.15±0.09
HfO <sub>2</sub>	0.14±0.02	Hf	0.12	HfO <sub>2</sub>	0.14±0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01±0.01	P	0.01	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01±0.01
SrO	<0.01±0.01	Sr	<0.01	SrO	<0.01±0.01

### 3.1.2 Fases vítrea y/o cristalinas

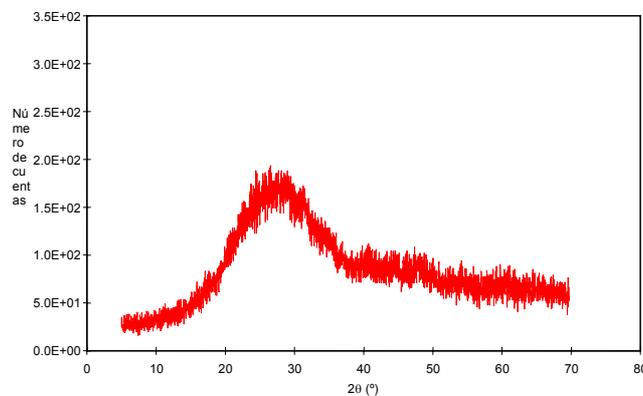
La identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X (DRX).

La técnica de DRX consiste en hacer incidir un haz de rayos X, de longitud de onda conocida, sobre una muestra pulverulenta. Si en las partículas de la muestra existen especies cristalinas el haz de rayos se difracta de acuerdo con la ley de Bragg, obteniéndose el correspondiente difractograma. La identificación de las fases cristalinas presentes en la muestra se realiza a partir del difractograma mediante el método de Hanawalt; éste se basa en seleccionar las tres líneas de difracción más intensas, establecer las intensidades relativas con respecto a la más intensa de ellas y compararlas con el difractograma de una sustancia patrón<sup>[93]</sup>.

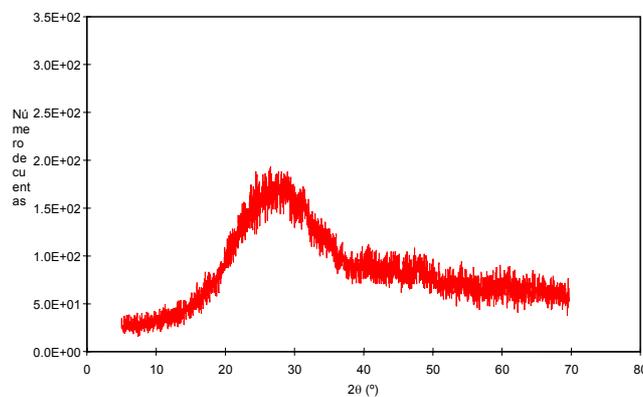
Para proceder a la medida de la frita, ésta se moltura en un molino de anillos de carburo de wolframio. El polvo obtenido se carga en portamuestras circulares por retrocarga mediante la técnica de polvo al azar, para evitar orientaciones preferentes de las partículas.

El equipo de difracción utilizado ha sido de la firma PHILIPS, modelo PW1830, provisto de un tubo de Cu, utilizando monocromador y rendija automática de divergencia.

En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran los difractogramas de la frita antes y después de someterla al proceso de disolución, respectivamente.



**Figura 3.1: Difractograma obtenido para la frita antes del proceso de disolución**



**Figura 3.2: Difractograma obtenido para la frita después del proceso de disolución**

En ambos difractogramas sólo se observa el halo vítreo, correspondiente a la estructura amorfa de la frita, no apareciendo ningún pico de difracción, lo que indica que no hay fases cristalinas presentes en la frita. Por lo tanto, el proceso de disolución no modifica la naturaleza vítrea de la frita.

### 3.1.3 Morfología de las partículas

La forma de las partículas de frita se ha observado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) sobre la fracción de frita molturada en el molino JET bajo las condiciones de molturación más agresivas (15000 rpm).

La técnica consiste en llevar a cabo un barrido de la superficie de una muestra sólida con un haz muy fino de electrones de energía elevada, con lo que se producen varios tipos de señales, siendo las más usuales las que corresponden a los electrones retrodispersados y secundarios, que sirven de base a la microscopía electrónica de barrido.

Se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido de la firma PHILIPS modelo XL-30. La señal utilizada para la determinación fue la de los electrones retrodispersados.

En la figura 3.3 se muestran dos fotografías a 1200 y 600 aumentos de las partículas de frita. De forma análoga, en la figura 3.4 se muestran dos fotografías de las partículas de frita tras haber sido sometidas a un proceso de disolución.

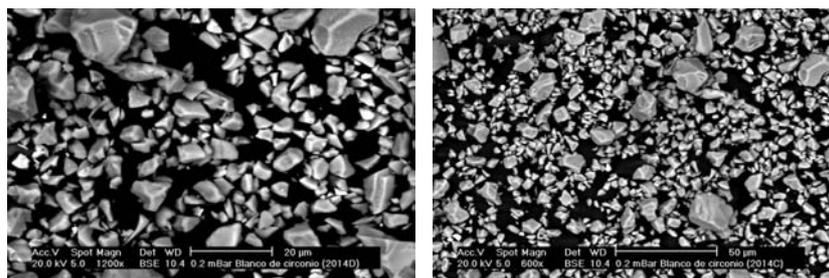


Figura 3.3: Fotografías tomadas mediante MEB para la frita antes del proceso de disolución

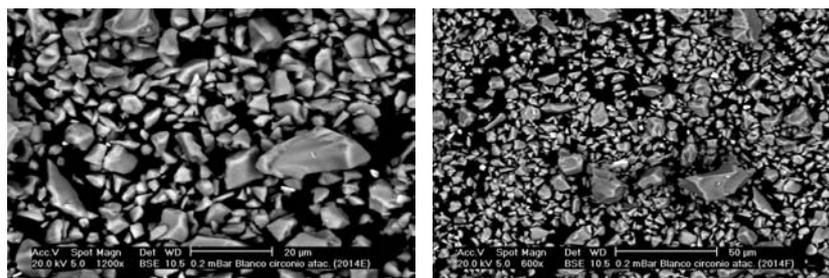


Figura 3.4: Fotografías tomadas mediante MEB para la frita después del proceso de disolución

Como puede observarse no se detecta ninguna modificación apreciable de la morfología de las partículas cuando se someten a un proceso de disolución. Esto permite suponer que el tamaño de las partículas permanece prácticamente constante durante dicho proceso.

### 3.1.4 Densidad

La densidad de la frita se ha determinado experimentalmente con un picnómetro de helio. La medida mediante el picnómetro de helio se basa en determinar el volumen real que ocupa una muestra en forma de polvo calculando la diferencia entre el volumen de la celda vacía y el volumen de la misma que ocupa el helio cuando se ha introducido una muestra pulverulenta.

La determinación se ha llevado a cabo utilizando un estereopicnómetro de helio modelo ULTRAPYCNOMETER 1000 de la firma QUANTACHROME.

El valor obtenido de la densidad de la frita es de  $2825 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ .

### 3.1.5 Distribución de tamaños de partícula

El estudio de disolución se ha realizado con cinco muestras, de la misma frita, obtenidas tras someter la frita a diferentes grados de molturación en un molino JET. De cada una de estas muestras de frita se ha determinado la distribución de tamaños de partícula mediante difracción de rayos láser. Para ello, la muestra se pone en suspensión utilizando una disolución acuosa de hexametáfosfato sódico y carbonato sódico anhidro.

Se ha utilizado un equipo de difracción de láser MASTERSIZER de la firma MALVERN, en el cual, la luz que dispersan las partículas es recogida en 32 detectores y se calcula la distribución de tamaños de partícula mediante el modelo de difracción de Fraunhofer.

Para la interpretación de los resultados se ha tomado en consideración el índice de refracción del medio suspensionante (índice 1.33) y de la frita (índice 1.52).

Para la obtención de las cinco muestras de frita, ésta se ha molturado en un molino JET a cinco velocidades diferentes de giro del clasificador de aire: 2200, 3200, 5000, 10000 y 15000 rpm como se detalla en la tabla 3.2. En las figuras 3.5 a 3.9 se muestra la distribución acumulada de tamaños de partícula correspondiente a cada una de estas cinco muestras, y su derivada. En el eje de abscisas se representa el diámetro de partícula  $d$  y, en el eje de ordenadas, el porcentaje de partículas (en volumen) que tienen un diámetro menor que  $d$ . En las cinco figuras se observa que las distribuciones de tamaños de partícula son continuas (curva de distribución) y prácticamente monomodales (derivada de la curva de distribución).

De cada una de las cinco figuras, correspondientes a cinco distribuciones de tamaños de partícula diferentes, se pueden obtener los siguientes parámetros<sup>[94,95]</sup>:

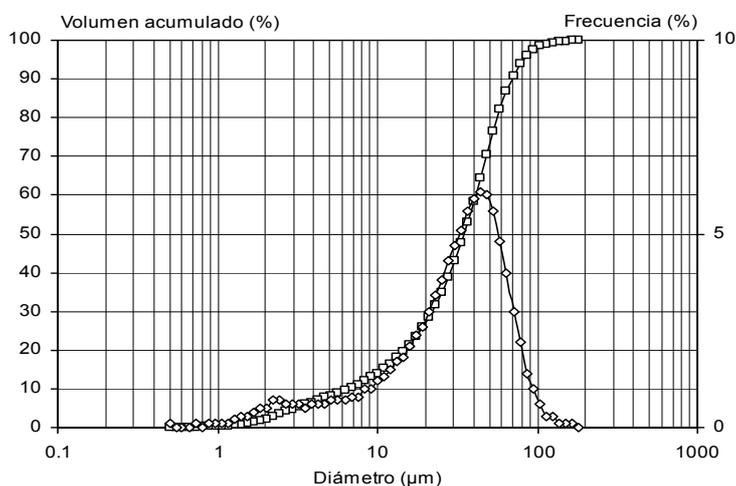
- $d_{10}$ : diámetro de partícula por debajo del que quedan un 10% en volumen de las partículas totales;

- $d_{50}$ : diámetro de partícula por debajo del que quedan un 50% en volumen de las partículas totales;
- $d_{90}$ : diámetro de partícula por debajo del que quedan un 90% en volumen de las partículas totales;

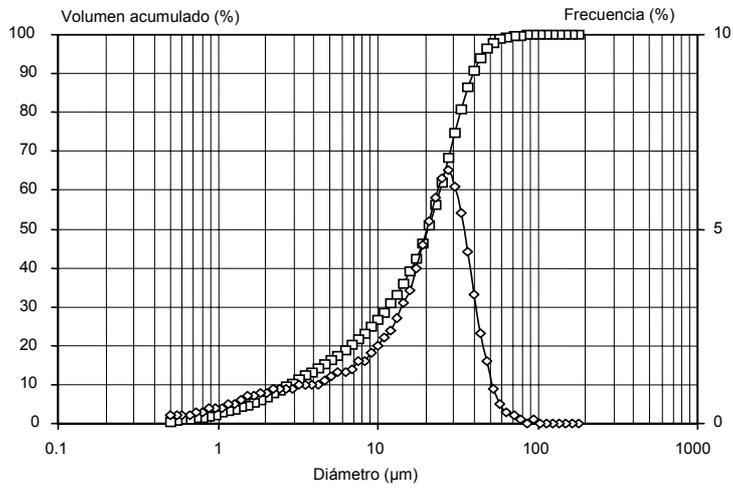
cuyos valores se muestran en la tabla 3.2. El valor de  $d_{50}$  es el parámetro que se suele utilizar como referencia para comparar muestras diferentes y se denomina diámetro medio de partícula. Puede observarse que la muestra que se obtiene por molturación de la frita es tanto más fina cuanto mayor es la velocidad de giro del clasificador de aire del molino.

**Tabla 3.2: Valores de los parámetros obtenidos de las distribuciones de tamaños de partícula**

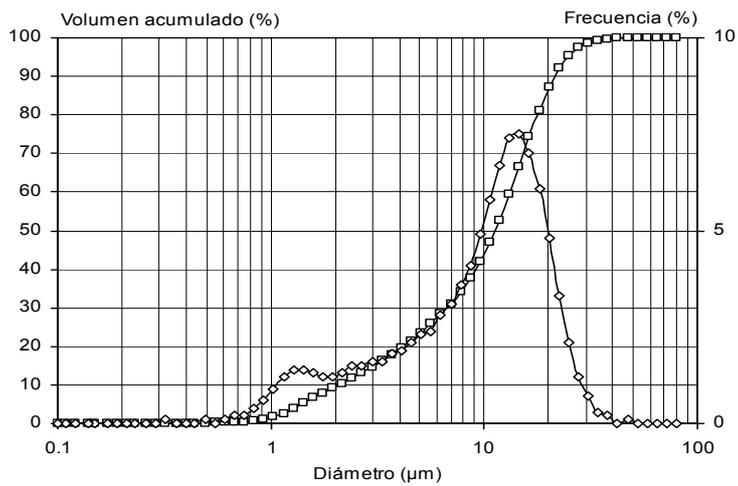
Muestra de la frita blanco de circonio	Velocidad de giro del clasificador del molino JET (rpm)	$d_{10} \cdot 10^6$ (m)	$d_{50} \cdot 10^6$ (m)	$d_{90} \cdot 10^6$ (m)
1	2200	6.51	34.89	69.11
2	3200	2.83	20.60	39.70
3	5000	2.12	11.32	21.31
4	10000	1.81	6.99	30.25
5	15000	1.57	5.62	14.86



**Figura 3.5: Distribución de tamaños de partícula de la muestra 1 de frita molturada**



**Figura 3.6: Distribución de tamaños de partícula de la muestra 2 de frita molturada**



**Figura 3.7: Distribución de tamaños de partícula de la muestra 3 de frita molturada**

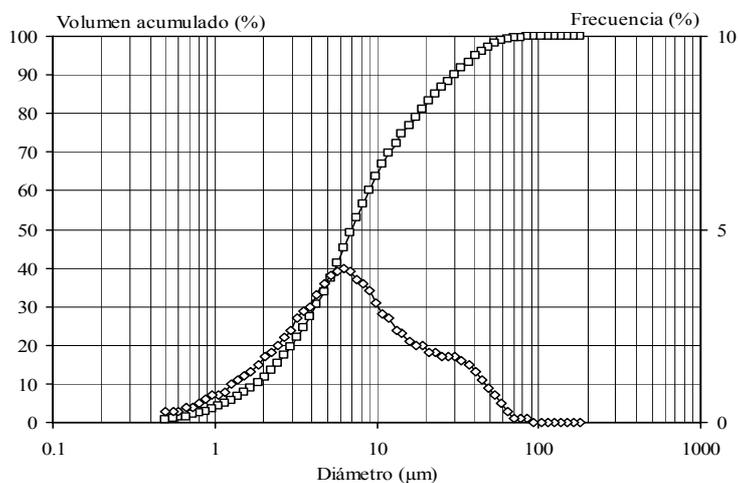


Figura 3.8: Distribución de tamaños de partícula de la muestra 4 de frita moltrada

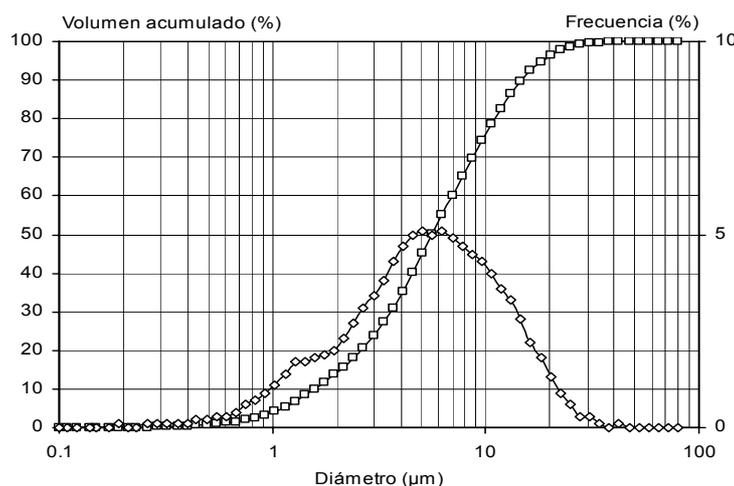


Figura 3.9: Distribución de tamaños de partícula de la muestra 5 de frita moltrada

### 3.1.6 Superficie específica

La superficie específica se ha medido mediante el método BET (Brunauer, Emmeth y Teller), que se basa en determinar el número de moléculas de  $N_2$  gaseoso necesarias para cubrir la superficie del sólido con una capa monomolecular<sup>[96]</sup>. La superficie específica se calcula a partir del número de moléculas de gas adsorbidas, medido volumétrica o gravimétrica, y del área que ocupa una molécula. El equipo de medida utilizado ha sido el TriStar 3000 de Micromeritics. Previamente a la realización del ensayo, la

muestra se seca en una estufa a 110°C durante 2 horas y, a continuación, se somete a desgasificación a una temperatura de 150°C.

En la tabla 3.3 se muestran los valores obtenidos de la superficie específica para cada una de las cinco muestras de la frita molturada a las cinco condiciones descritas en el apartado anterior. De nuevo puede observarse que a medida que aumenta la velocidad de giro del clasificador del molino, la muestra que se obtiene es cada vez más fina y presenta mayor superficie específica.

**Tabla 3.3: Superficie específica para las muestras de frita molturada**

Muestra de la frita blanco de circonio	Velocidad de giro del clasificador de aire del molino JET (rpm)	$S_e \cdot 10^{-6} \text{ (m}^2 \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$
1	2200	0.770
2	3200	1.300
3	5000	1.826
4	10000	1.950
5	15000	2.086

### 3.2 Aditivos

Los aditivos utilizados para la realización de los experimentos han sido: tripolifosfato sódico (TPF) de la firma Merck y glicina de la firma Merck, ambos de calidad analítica puros.

### 3.3 Agua

La calidad del agua utilizada en todos los experimentos se ha controlado mediante la medida de la conductividad, que presenta una relación directa con los iones en disolución.

Para medir la conductividad del agua se ha utilizado un conductímetro de la firma CRISON modelo 2200 calibrándolo con una disolución comercial de KCl 0.01M de CRISON y validándolo con KCl de Merck.

Todos los experimentos se han realizado con agua pura obtenida en un equipo de purificación de agua, de la firma ELGA modelo ELGASTAT MAXIMA, cuya conductividad a 22°C era siempre inferior a  $4 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

### 4.1 Dispositivo experimental

El esquema del dispositivo experimental utilizado para la realización de los ensayos de disolución de una frita se representa en la figura 4.1, y consta de las siguientes partes:

- a) Un reactor discontinuo de mezcla completa, construido en acero inoxidable y cerrado con una tapa provista de varios orificios donde se sitúan:
  - un agitador de la firma IKA modelo RW 20 DZM.n,
  - un termómetro,
  - una sonda para la toma de muestras,
 todos estos dispositivos se acoplan herméticamente a la tapa.
- b) Un baño termostático de la firma SELECTA modelo UNITRONIC 200, en el cual está introducido el reactor, que es capaz de mantener la temperatura programada con una incertidumbre inferior a 1°C. Se ha utilizado un refrigerador adicional para los casos en los que se realizaron experimentos a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente.

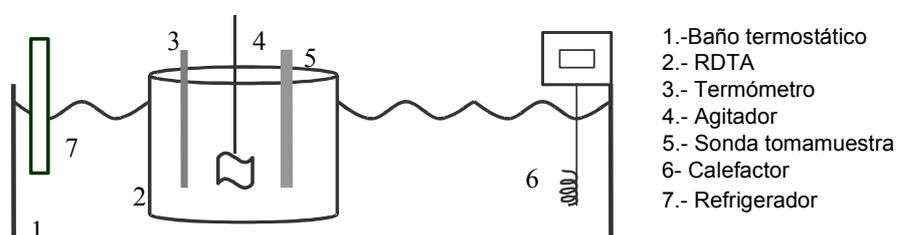


Figura 4.1: Esquema del dispositivo experimental

En el reactor se mezcla la frita con el agua y los aditivos en las proporciones adecuadas.

### 4.2 Preparación de la muestra de frita

Para la realización de los experimentos, en primer lugar, se secaba la frita con radiación infrarroja durante 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se molturaba vía seca en un molino JET de propulsión con aire de la firma HOSOKAWA ALPINE. La molturación, en este tipo de molino, se consigue introduciendo aire comprimido en la cámara de molienda, que acelera las partículas del material a molturar de forma que se producen colisiones entre ellas y, por tanto, su fractura. En la parte alta de la cámara de molienda se

encuentra un clasificador de aire que, dependiendo de su velocidad de giro, únicamente permite el paso de aquellas partículas que han alcanzado un determinado tamaño. Las partículas rechazadas vuelven a la zona de molienda, mientras que el material molturado se recoge mediante un ciclón. El residuo de polvo fino presente en la corriente de aire se recoge mediante un filtro de mangas.

Modificando la velocidad de giro del clasificador de aire, se obtuvieron cinco muestras de frita de diferentes tamaños de partícula cuya caracterización se ha descrito en el apartado 3.1.5.

### 4.3 Realización de los experimentos

Para la realización de cada experimento se seguía el siguiente procedimiento. En primer lugar, se introducía en el reactor la cantidad de agua y de aditivos adecuada, que habían sido pesadas previamente.

A continuación se introducía el reactor dentro del baño termostático, acoplado el agitador, la sonda para la toma de las muestras y el termómetro. Se ponía en funcionamiento el baño programando la temperatura adecuada para cada ensayo y el agitador. En función de la temperatura a la que se iba a llevar a cabo el experimento, el baño termostático actuaba como calefactor o como refrigerante.

Mediante el termómetro introducido en el reactor se controlaba la temperatura del interior. Cuando se alcanzaba y se estabilizaba la temperatura deseada, y se habían disuelto completamente todos los aditivos añadidos, se tomaba una muestra para considerar el blanco. A continuación se introducía la cantidad de frita adecuada, que había sido previamente pesada, y en ese instante, que era cuando comenzaba el experimento, se ponía en marcha el cronómetro.

Todos los experimentos se han realizado con un contenido de frita de 0.3, que se define como el cociente entre la masa de frita y la masa de la mezcla de reacción (frita, agua y aditivos); este valor de 0.3 ha sido el mayor encontrado que permite realizar de forma adecuada todas las operaciones implicadas en la realización de un experimento, especialmente la separación por filtración de las partículas de frita de la mezcla de reacción, una vez transcurrido el tiempo de reacción deseado. Se ha utilizado este valor máximo permisible porque es el que más se aproxima a las condiciones industriales a las que se produce la operación de esmaltado (normalmente el contenido de frita de las suspensiones de esmalte se sitúa en los valores comprendidos entre 0.3 y 0.5).

Seguidamente, a tiempos previamente fijados se realizaban extracciones de 20 mL de mezcla de reacción, mediante una jeringa graduada conectada a la sonda de toma de muestra. La variación del volumen en el reactor a lo largo

de cada uno de los experimentos como consecuencia de la toma de muestras, fue siempre despreciable frente al volumen total (8 litros). De cada extracción, constituida por una mezcla de agua, aditivos y partículas de frita, una parte se utilizaba para la determinación del pH, y la otra, se filtraba con un equipo de filtración con el objetivo de separar la fracción líquida de la sólida. Este proceso de filtración resultaba crítico en la realización de un experimento debido a que:

1°.- La mezcla extraída del reactor presenta un elevado contenido en sólidos y una distribución de tamaños de partícula muy fina, lo cual dificulta el proceso de separación.

2°.- La filtración debe completarse en un tiempo muy pequeño para que éste sea despreciable frente al tiempo de reacción (que se considera que coincide con el tiempo al que se produce la extracción).

La filtración de cada extracción se realizaba en un sistema de filtración de la firma MILLIPORE conectado a una bomba de vacío de alta potencia de la marca TELSTAR modelo RD-18. Los filtros utilizados fueron de nitrato de celulosa de WHATMAN con un tamaño de poro de 0.2  $\mu\text{m}$ .

La fase líquida obtenida en la filtración se utilizaba para la posterior determinación de la concentración de los cationes: calcio, magnesio, cinc, silicio y boro. Estos cationes son los que se disuelven en la frita en mayor medida (también el K(I) se disuelve en gran medida, pero presenta un comportamiento inerte desde un punto de vista reológico, en las suspensiones de frita) y además dichos elementos representan el comportamiento frente al fenómeno de disolución de todos los tipos de cationes: formadores de red vítrea (Si(IV) y B(III)), modificadores de red vítrea (Ca(II) y Mg(II)) e intermedios (Zn(II)).

Debido a la gran influencia de la temperatura y de la velocidad de agitación sobre la solubilidad, estas dos magnitudes se controlaban rigurosamente a lo largo de cada experimento mediante el termómetro introducido en el reactor y mediante un tacómetro que forma parte del agitador mecánico utilizado.

El pH de la suspensión también fue controlado con el fin de comprobar que no variaba a lo largo de los experimentos. Se midió esta magnitud obteniendo valores de 9.0 con una variación a lo largo del experimento de 0.1 unidades de pH.

Después de cada experimento se procedía a desmontar y limpiar todos los elementos del dispositivo experimental.

## 4.4 Caracterización química de la fracción líquida

### 4.4.1 Determinación de la concentración de los cationes en solución

En la fracción líquida resultante de cada una de las extracciones realizadas, se determinaba la concentración de los cationes: Ca(II), Mg(II), Zn(II), Si(IV) y B(III).

Dicha determinación se llevaba a cabo por espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Para validar dicha técnica analítica<sup>[97]</sup>, en dos experimentos también se llevó a cabo la determinación de Ca, Mg, Zn y Si mediante espectrofotometría de absorción atómica (AA) y de B mediante espectrofotometría de UV-VIS siguiendo el método de la azometina-H<sup>[98]</sup>.

La técnica de ICP-OES se basa en la medida de la energía que emite un átomo, previamente excitado por absorción de energía de una fuente caliente, cuando vuelve al estado fundamental. Dicha emisión de radiación se produce a una longitud de onda determinada y característica de cada elemento químico. La fuente de atomización es un gas (por ejemplo argón) o una mezcla gaseosa, conductora de la electricidad, que contiene una concentración significativa de cationes y electrones (de carga neta igual a cero) y que se denomina plasma. La temperatura que alcanza el plasma puede llegar hasta 10000 K<sup>[99-100]</sup>.

La muestra a analizar se introduce dentro del plasma en forma de aerosol, mediante un nebulizador, donde se atomiza y se produce la emisión de radiación. Una vez generado el espectro pasa a un sistema óptico que, bien mediante un monocromador o bien mediante una red de difracción, separa las líneas espectrales para ser analizadas. La detección se puede llevar a cabo mediante el uso de fotomultiplicadores o detectores en estado sólido<sup>[101]</sup>.

El equipo utilizado ha sido un espectrómetro de emisión atómica de ICP de la firma LEEMAN LABS INC. modelo "Direct Reading Echelle", provisto de un automuestreador.

El fundamento de la técnica de AA se basa en que cuando un átomo en estado excitado vuelve al estado fundamental cede una determinada cantidad de energía emitiendo radiaciones a longitudes de onda determinadas<sup>[102]</sup>. La fuente de excitación más utilizada es la lámpara de cátodo hueco constituido por el elemento a analizar.

La muestra en estado líquido se aspira a través de un tubo capilar, por efecto Venturi, mediante un flujo de gas a alta presión alrededor de la punta del capilar. A continuación, se pulveriza mediante un nebulizador, el cual transforma la disolución de la muestra a analizar en un aerosol. El haz de luz procedente de la lámpara atraviesa la zona de la llama donde se encuentran

los átomos de la muestra. La radiación es absorbida por dichos átomos, siendo la absorbancia de la muestra directamente proporcional a la concentración de analito presente.

El equipo utilizado ha sido un espectrómetro de absorción atómica modelo 1100B de la firma PERKIN ELMER.

La espectrofotometría de UV-VIS se basa en el hecho de que determinados elementos forman complejos coloreados con algunos compuestos. La intensidad del color de los complejos formados es proporcional a la cantidad de analito presente en la muestra. La medida de la intensidad del color se realiza en base a la cantidad de luz que se absorbe cuando se irradia la muestra coloreada con un haz de luz, ya que la cantidad de luz absorbida por la muestra es proporcional a la concentración de analito presente en ésta<sup>[99]</sup>.

La determinación de boro mediante espectrofotometría de UV-VIS se basa en que el compuesto orgánico azometina-H cambia de color rojizo a amarillo en presencia de compuestos de boro debido a que forma complejos con el boro. La intensidad del color es proporcional a la concentración de boro presente en la muestra<sup>[98]</sup>.

La determinación cuantitativa se ha realizado con un espectrofotómetro de UV-Visible, modelo UV-160A de la firma SHIMADZU, midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 410 nm.

La determinación de la concentración de los cationes en la fracción líquida mediante las tres técnicas, ICP-OES, AA y UV-VIS, se ha llevado a cabo construyendo las curvas de calibrado correspondientes y validándolas posteriormente con materiales de referencia certificados.

Los materiales de referencia utilizados en las tres técnicas para la construcción de las curvas de calibrado han sido:  $\text{CaCO}_3$  de Merck, soluciones patrón de 1000 ppm de Mg, Zn y Si de Fluka y  $\text{H}_3\text{BO}_3$  de Merck. Las curvas se han validado con soluciones patrón certificadas de  $1000 \pm 2$  ppm de cada uno de los elementos suministradas por Merck.

Como se ha indicado al principio de este apartado, la técnica que se ha utilizado en este trabajo para determinar la concentración de los cationes presentes en la fracción líquida ha sido la de ICP-OES. Las otras dos técnicas, AA y UV-VIS, sólo se han utilizado en dos ocasiones para validar los resultados obtenidos por ICP-OES. La decisión de utilizar la técnica de ICP-OES se fundamenta en dos razones<sup>[97]</sup>:

a/ La técnica de ICP-OES se basa en una fuente de atomización más energética y, como consecuencia de las elevadas temperaturas que se consiguen en el plasma, se pueden obtener buenos espectros para muchos elementos en las mismas condiciones de excitación sin apenas interferencias. Esto resulta especialmente útil en el caso del análisis multielemental (en este

trabajo Ca, Mg, Zn, Si y B) de muestras muy pequeñas.

b/ En la técnica de ICP-OES, la temperatura a través de la sección del plasma es relativamente uniforme. En consecuencia, las curvas de calibrado tienden a permanecer lineales a lo largo de varios órdenes de magnitud de la concentración. Esto evita la realización de diluciones de la muestra, eliminando una fuente de error adicional.

Las condiciones de medida mediante ICP-OES utilizadas para determinar la concentración de cada uno de los cinco elementos, indicados previamente, en la fracción líquida se muestran en la tabla 4.1.

**Tabla 4.1: Condiciones de medida en ICP-OES**

Elemento	Ca	Mg	Zn	Si	B
$\lambda$ (nm)	317.933	285.213	206.191	251.611	249.678
Potencia (kW)	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Posición de la medida	Radial	Radial	Radial	Radial	Radial
Intervalo de trabajo (mg·L <sup>-1</sup> )	0-250	0-100	0-500	0-100	0-50

En todos los experimentos realizados se llevó a cabo la determinación de la concentración de los cinco cationes en el líquido (agua y/o aditivos) antes de mezclarlo con la frita para iniciar el proceso de disolución. Esta concentración fue, en todos los experimentos realizados, inferior al límite de detección (0.01 mg·L<sup>-1</sup>). Es decir, esta medida servía para llevar a cabo un control del agua y de los reactivos utilizados en los experimentos, asegurando que se encontraban exentos de los cationes en estudio.

#### 4.4.2 Cálculo de incertidumbres<sup>[103,104]</sup>

Para poder estimar la incertidumbre que acompaña al valor de la concentración de cada elemento medido experimentalmente en la fracción líquida, cada análisis se realizó tres veces<sup>[105]</sup>.

El cálculo de incertidumbres se llevó a cabo teniendo en cuenta que en el valor de la incertidumbre total, que acompaña a la media de la medida de concentración, intervienen tres componentes: la incertidumbre asociada al material de referencia utilizado para la validación de la medida, la incertidumbre asociada al procedimiento de medida y la incertidumbre asociada a la medida de la muestra. A la incertidumbre total contribuyen todas estas incertidumbres, expresadas como varianzas, de acuerdo con las siguientes indicaciones<sup>[106]</sup>:

a/ Para la incertidumbre asociada al material de referencia se utilizará la varianza asignada al material de referencia por la propia institución que lo proporciona o la generada por el procedimiento de referencia; se designará como  $s_r^2$ .

b/ La incertidumbre asociada al procedimiento (designada en términos de varianza como  $s_R^2$ ), se obtiene a partir de la desviación estándar ( $s_R$ ) cuando se analiza  $n_R$  veces un material de referencia, según la expresión:

$$\left( t_{nR} \cdot \frac{s_R}{\sqrt{n_R}} \right)^2 \quad [4.1]$$

en la que  $t_{nR}$  representa el valor de la función de distribución “t de Student” para  $(n_R - 1)$  grados de libertad y una probabilidad del 95%.

c/ La incertidumbre asociada a la medida de la muestra (designada en términos de varianza como  $s_m^2$ ) se obtiene a partir de la desviación estándar ( $s_m$ ) cuando se analiza  $n_m$  veces una muestra, según la expresión:

$$\left( t_{nm} \cdot \frac{s_m}{\sqrt{n_m}} \right)^2 \quad [4.2]$$

en la que  $t_{nm}$  representa el valor de la función de distribución conocida como “t de Student” para  $(n_m - 1)$  grados de libertad y una probabilidad del 95%. En este trabajo, como ya se ha indicado, cada muestra se ha analizado 3 veces y, por tanto,  $n_m = 3$ .

La incertidumbre total del valor medio de la concentración se calcula como:

$$I = K \cdot \sqrt{(s_r)^2 + \left( t_{nR} \frac{s_R}{\sqrt{n_R}} \right)^2 + \left( t_{nm} \frac{s_m}{\sqrt{n_m}} \right)^2} \quad [4.3]$$

donde K es el “factor de incertidumbre” o “factor de inclusión” recomendado por la Western European Calibration Cooperation que normalmente toma valores entre 2 y 3, siendo 2 el valor recomendado.

## 5.1 Estudio preliminar

### 5.1.1 Ensayos previos con el sistema frita-agua.

Para estudiar el proceso de disolución, en un medio acuoso ligeramente alcalino, de los elementos que forman parte de la composición de una frita se requiere disponer de resultados experimentales representativos de la evolución de la concentración, en la fase líquida, de los elementos ( $\rho_j$ ) que se disuelven con el tiempo de reacción ( $t$ ). Con la finalidad de disponer de cierta información sobre el proceso se realizó un primer experimento (**experimento n° 1**) a las siguientes condiciones de operación:

a/ **Mezcla de partida** introducida en el RDTA: suspensión de frita en agua con la siguiente composición:

a.1.- **Agua**, con una fracción másica de 0.7

a.2.- **Frita**, ( $d_{50}=34.89 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ) con una fracción másica de 0.3

b/ Temperatura de operación: **298 K**

c/ Velocidad de agitación: **5000 rpm**

En la tabla 5.1 se detallan los valores experimentales obtenidos de la concentración másica en la fase líquida ( $\rho_j$ ), expresada en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , de los cinco elementos estudiados (calcio, magnesio, cinc, silicio y boro), correspondientes a diferentes “*tiempos de permanencia*” ( $t$ ) de las partículas de frita en el RDTA. En las figuras 5.1 y 5.2 se han representado dichos resultados experimentales, en coordenadas cartesianas, en la forma  $\rho_j = f(t)$ , para los cinco elementos ( $A_j$ ) estudiados. Del estudio de dichas representaciones gráficas, se deducen los comentarios siguientes

1/ A las condiciones de operación utilizadas, las concentraciones de los elementos disueltos en la fase líquida son muy pequeñas, en especial las de Mg, Zn y B.

2/ La variación más importante de la concentración de cualquiera de los elementos disueltos en la fase líquida tiene lugar durante los instantes iniciales del proceso. En efecto, en las figuras 5.3 y 5.4 ó en la tabla 5.1 compárese la variación de concentración correspondiente a los primeros cinco segundos del tiempo de permanencia con la correspondiente a tiempos más largos.

3/ No se dispone de resultados experimentales para los instantes iniciales de la reacción, que es cuando tiene lugar el cambio de concentración más acusado, por lo que las curvas mostradas en las figuras 5.1 y 5.2 (o de forma ampliada en las figuras 5.3 y 5.4) no están bien definidas en los instantes iniciales.

Tabla 5.1: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 1). T = 298K

t (s)	$\rho_{Ca}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Mg}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Zn}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Si}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_B$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
5	10.1±0.5	2.7±0.2	0.2±0.1	1.2±0.2	2.3±0.2
15	10.9±0.5	3.0±0.2	0.2±0.1	1.7±0.2	2.5±0.2
30	11.7±0.5	2.9±0.2	0.2±0.1	2.6±0.2	2.7±0.2
60	12.3±0.5	3.0±0.2	0.2±0.1	3.9±0.3	2.8±0.2
180	13.7±0.5	3.1±0.2	0.2±0.1	4.3±0.3	3.1±0.2
300	14.4±0.5	3.4±0.2	0.1±0.1	5.5±0.3	3.1±0.2
600	15.0±0.5	3.7±0.2	0.2±0.1	6.2±0.4	3.1±0.2
900	15.9±0.5	3.9±0.2	0.4±0.1	6.9±0.4	3.5±0.2
1800	17.5±0.5	3.9±0.2	0.6±0.1	8.1±0.4	3.7±0.2
3600	18.2±0.5	4.6±0.3	0.6±0.1	9.0±0.4	4.1±0.2
7200	19.9±0.6	5.4±0.3	0.5±0.1	10.2±0.4	4.8±0.2

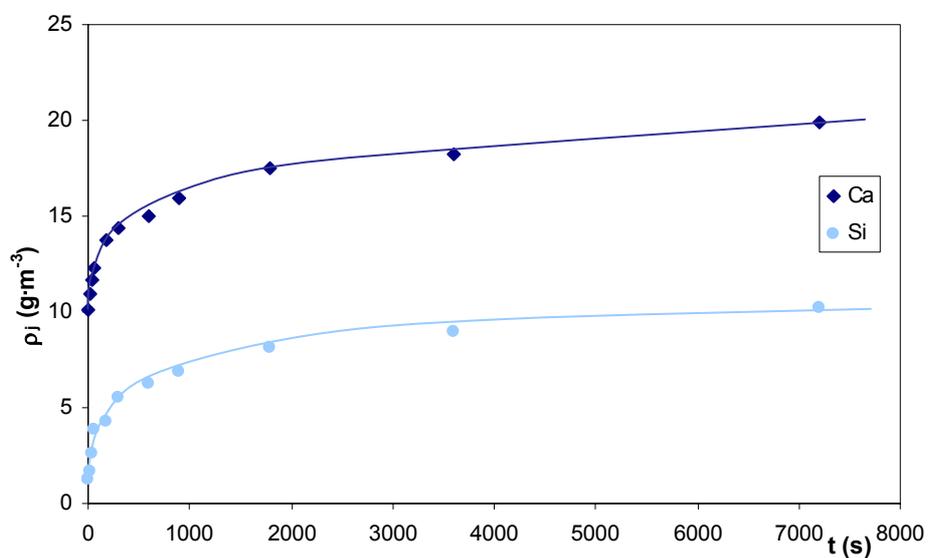


Figura 5.1: Variación de la concentración de Ca y Si, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 1). T = 298K

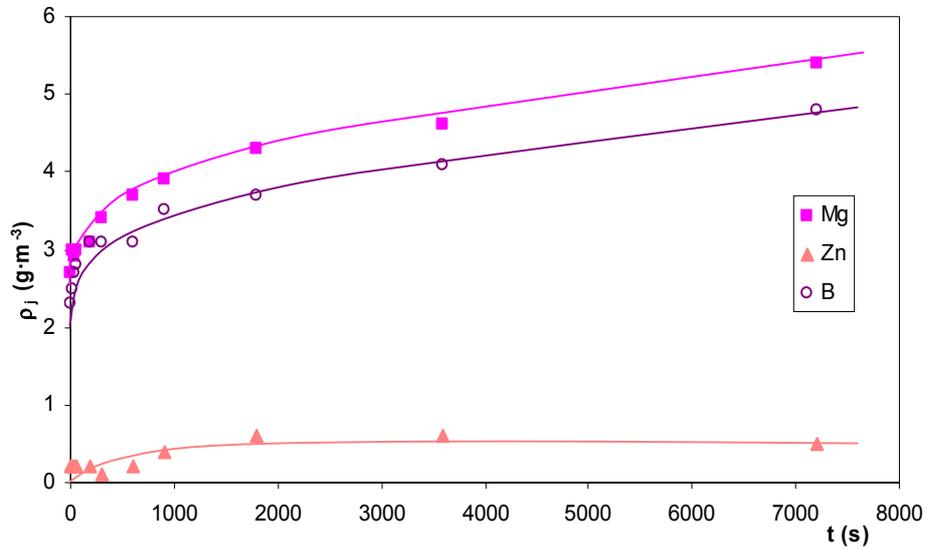


Figura 5.2: Variación de la concentración de Mg, Zn y B, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 1). T = 298K

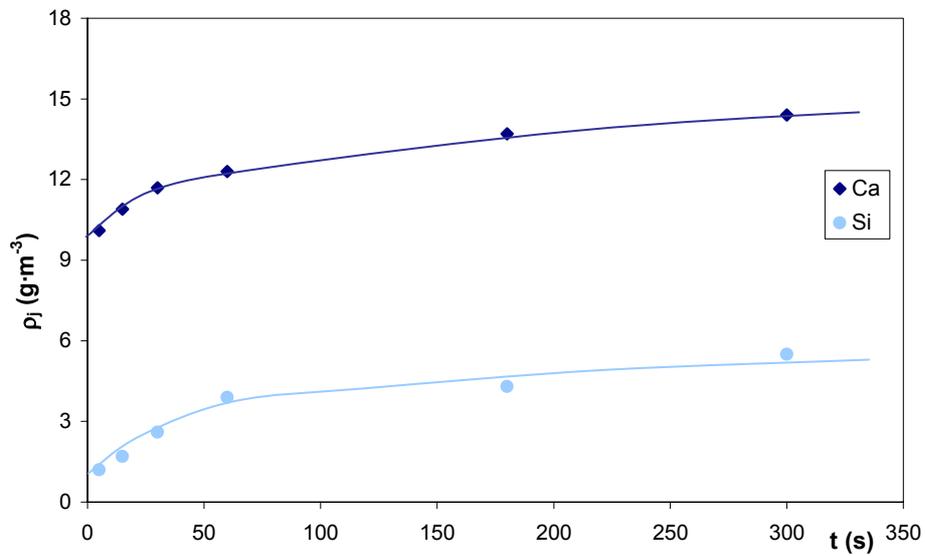


Figura 5.3: Variación de la concentración de Ca y Si, en la fase líquida, para  $t < 350$  s (experimento n° 1). T = 298K

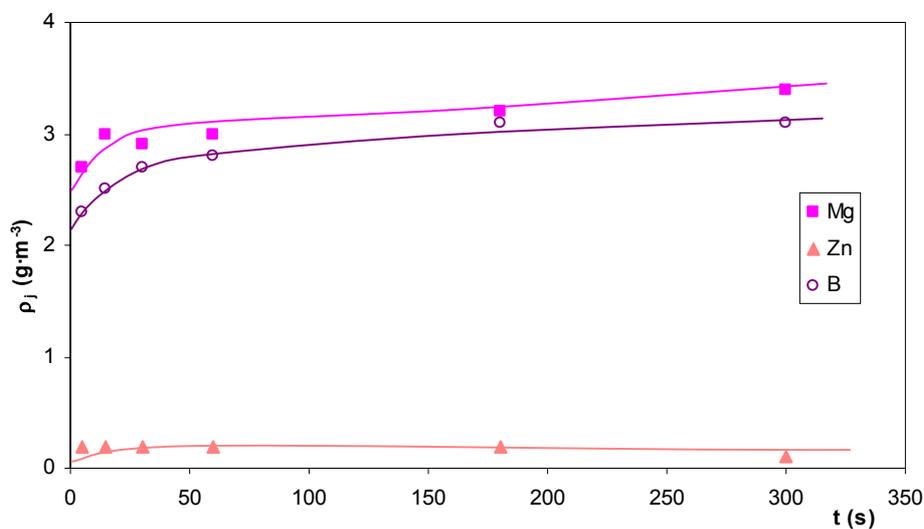


Figura 5.4: Variación de la concentración de Mg, Zn y B, en la fase líquida, para  $t < 350$  s (experimento n° 1).  $T = 298K$

Los valores de las concentraciones obtenidas en este primer experimento se consideró que eran muy bajos y sujetos a un error relativo excesivamente alto.

Para tratar de obtener concentraciones de los cationes en solución que permitieran llevar a cabo el estudio cinético con ciertas garantías, se planteó añadir, al sistema agua-frita, un aditivo que, al formar complejos con los cationes disueltos, favoreciera su disolución aumentando sus concentraciones en la fase líquida. En primer lugar se procedió a estudiar la influencia de la adición de **tripolifosfato sódico**, por ser uno de los componentes más ampliamente utilizados en la preparación industrial de las suspensiones de esmalte y por tener capacidad de formar complejos, en disolución acuosa, con algunos de los elementos contenidos en la composición de la frita estudiada.

En consecuencia, se procedió a realizar el **experimento n° 2**, bajo las siguientes condiciones:

a/ **Mezcla de partida**: suspensión de frita en agua con la siguiente composición:

a.1.- **Agua**, con una fracción másica de 0.6975 (**pH = 9**)

a.2.- **Tripolifosfato sódico**, con una fracción másica de 0.0025; esta cantidad es similar a la que se utiliza en la preparación industrial de esmaltes cerámicos y debe conducir a valores de concentración de cationes disueltos análogos a los que se encuentran en dichas suspensiones de esmalte.

a.3.- **Frita**, ( $d_{50} = 34.89 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ) con una fracción másica de 0.3

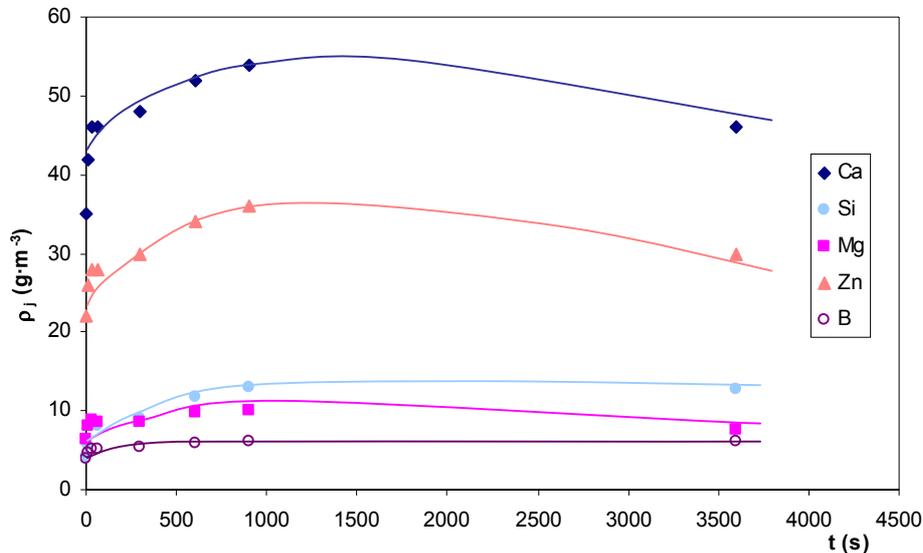
b/ Temperatura de operación: **298 K**

c/ Velocidad de agitación: **5000 rpm**

En la tabla 5.2 se detallan los valores de la concentración másica en la fase líquida ( $\rho_j$ ) de los cinco elementos estudiados, para diferentes tiempos de permanencia. En la figura 5.5 se han representado estos resultados en la forma  $\rho_j = f(t)$ .

**Tabla 5.2: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 2). T = 298K**

t (s)	$\rho_{Ca}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{Mg}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{Zn}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{Si}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_B$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
5	35±1	6.4±0.3	22±1	4.1±0.3	4.0±0.3
15	42±1	8.0±0.3	26±1	5.7±0.3	4.6±0.3
30	46±2	8.7±0.3	28±1	8.5±0.4	5.2±0.3
60	46±2	8.6±0.3	28±1	8.1±0.4	5.2±0.3
300	48±2	8.6±0.3	30±1	9.0±0.4	5.4±0.3
600	52±2	9.8±0.3	34±1	11.7±0.5	6.0±0.3
900	54±2	10.1±0.4	36±2	13.0±0.5	6.2±0.3
3600	46±2	7.7±0.3	30±1	12.7±0.5	6.1±0.3



**Figura 5.5:** Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 2).  $T = 298\text{K}$

Al comparar los resultados obtenidos en el experimento 2 con los del experimento 1 se observa que:

1/ Se ha producido un notable incremento de las concentraciones de los cationes disueltos en la fase líquida, en especial en los casos del Ca, Mg y Zn, probablemente como consecuencia del efecto complejante del anión tripolifosfato sobre estos cationes, con los que forma complejos muy estables. En efecto, los valores de la constante de equilibrio<sup>[107]</sup> para la reacción de complejación [1.32] a 298 K, siendo el ligante L el anión tripolifosfato, para cada catión se muestran en la tabla 5.3.

**Tabla 5.3:** Constantes de complejación del anión tripolifosfato con Ca, Mg y Zn

Catión	Complejante	log K
Ca(II)	Tripolifosfato	3.0
Mg(II)		3.2
Zn(II)		2.5

2/ Aunque Si y B no forman complejos con el anión tripolifosfato su concentración en la fase líquida también aumenta significativamente. Este hecho puede ser debido a que, al aumentar la cantidad de Ca, Mg y Zn extraída de la superficie de las partículas de frita, se favorece la difusión de Si y B, y/o aumenta el área superficial de las partículas de

frita y, por tanto, la interfaz de reacción sólido-líquido.

3/ Las concentraciones de Ca, Mg y Zn en la fase líquida pasan por un valor máximo. Este comportamiento se debe a que, en primer lugar, el anión tripolifosfato no es un ligante estable en las condiciones en que se realiza el experimento, ya que la cadena polimérica se descompone en aniones fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ )<sup>[108]</sup>, como consecuencia del efecto de la agitación y del incremento local de temperaturas que provoca dicha agitación y, en segundo lugar, los productos de solubilidad de las sales de fósforo que se forman con Ca(II), Mg(II) y Zn(II) tienen valores relativamente pequeños (tabla 5.4), lo que provoca la precipitación de dichas sales y, en consecuencia, la disminución de la concentración de estos cationes en la fase líquida para tiempos de permanencia relativamente largos. Por otra parte, en otros estudios realizados, se ha observado que además de la precipitación de las especies que aparecen en la tabla 5.4, en las condiciones de pH = 9 en las que se lleva a cabo el ensayo, se puede producir también la precipitación de los cationes Ca(II), Mg(II) y Zn(II) con los aniones hidrógenofosfato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) y dihidrógenofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ).

**Tabla 5.4: Producto de solubilidad de algunas sales de fósforo**

Catión	Reacción de precipitación	pK <sub>s</sub>
Ca(II)	$3 \text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \downarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	26.0
Mg(II)	$3 \text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \downarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	27.2
Zn(II)	$3 \text{Zn}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \downarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	32.0

Así pues, la utilización del anión tripolifosfato permite aumentar la disolución de los cationes presentes en la composición de una frita, pero, simultáneamente, complica el estudio cinético del proceso de disolución al producirse la precipitación de los fosfatos.

En consecuencia, se pensó en buscar otro complejante que actuara como el tripolifosfato (favoreciendo e incrementando la disolución de los cationes presentes en una frita), pero que fuera estable frente a la agitación y la temperatura para que los cationes disueltos permanecieran complejados a lo largo del proceso y no se produjera su precipitación. En la bibliografía se encontró un importante número de compuestos que cumplieran las dos condiciones mencionadas, como: 1,2-dihidroxi-1,2-bis(dihidroxifosfonil)etano (DDPE), ácido 2-dihidroxifosfonil-2-hidroxi-3-propiónico (DHHPA), 1,3-bis[(1-fenil-1-dihidroxifosfonil)metil]-2-imidazolidinona (BPDMI), ácido 2,3-bis(dihidroxifosfonil-1,4-butanodioico) (BDDBA)<sup>[109]</sup>, carboximetil inulina (CMI)<sup>[110]</sup>, ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), ácido amino(trismetileno)fosfónico (ATMP)<sup>[111]</sup>, ácido

nitrilotri(metilenofosfónico) (NTMP), ácido poliacrílico (PAA), ácido 2-fosfono-1,2,4-butanotricarboxílico (PBTC), ácido fosfinopolicarboxílico (PPPC), ácido poliacrílico sulfonado (SPA)<sup>[112]</sup> y ácido aspártico enriquecido con aminoácidos como alanina, serina y glicina<sup>[113]</sup>. También estos aminoácidos, por ellos mismos, inhiben la precipitación de los cationes que se estudian por formar complejos estables con los mismos<sup>[114-117]</sup>.

Para continuar el estudio se eligió la glicina, debido a la fácil disponibilidad y porque forma complejos muy estables con el Ca(II), Mg(II) y Zn(II).

La glicina es uno de los aminoácidos más comunes, de fórmula  $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{—COOH}$ , que en disolución se encuentra en la forma de anión glicinato  $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{—COO}^-$  (base conjugada del aminoácido glicina). El anión glicinato es, por tanto, el que actúa como ligando bidentado (es decir, compleja a los cationes a través de sus átomos de nitrógeno y oxígeno). Las constantes de equilibrio para la reacción de complejación [1.32] a 298 K, siendo el ligante L el anión glicinato, se muestran en la tabla 5.5

**Tabla 5.5: Constantes de complejación de Ca(II), Mg(II) y Zn(II) con la glicina<sup>[115]</sup>**

Catión	Ligante	log K
Ca(II)	Glicinato	1.43
Mg(II)		3.44
Zn(II)		5.52

Una vez elegida la glicina como aditivo del sistema de reacción frita-agua, se procedió a realizar el **experimento n° 3**, bajo las siguientes condiciones:

a/ **Mezcla de partida**: suspensión de frita en agua más glicina con la siguiente composición:

a.1.- **Agua**, con una fracción másica de 0.6975 (**pH = 9**)

a.2.- **Glicina**, con una fracción másica de 0.0025.

a.3.- **Frita**, ( $d_{50} = 34.89 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ ) con una fracción másica de 0.3

b/ Temperatura de reacción: **298 K**

c/ Velocidad de agitación: **5000 rpm**

Los valores de la concentración másica ( $\rho_j$ ) de los cationes presentes en la fase líquida, correspondientes a diferentes tiempos de permanencia, se detallan en la tabla 5.6. En las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 se han representado estos resultados experimentales para los cinco cationes estudiados.

Tabla 5.6: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 3). T = 298K

t (s)	$\rho_{Ca}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Mg}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Zn}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Si}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_B$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
5	7.0±0.6	1.3±0.2	7±1	0.85±0.05	1.23±0.07
15	12±1	2.0±0.3	11±1	1.7±0.3	1.9±0.2
30	16±1	2.8±0.3	18±2	2.9±0.4	2.5±0.2
60	21±2	3.6±0.3	25±2	5.6±0.4	3.1±0.2
180	25±2	4.5±0.3	31±2	6.7±0.4	3.8±0.3
300	28±2	4.6±0.3	35±2	7.1±0.4	4.2±0.3
600	30±2	5.2±0.3	41±2	8.4±0.4	4.8±0.3
900	33±2	5.7±0.3	45±2	9.2±0.5	5.3±0.3
1800	35±2	6.7±0.4	53±3	11.3±0.5	6.0±0.3
3600	40±2	7.9±0.4	66±4	13.5±0.5	7.0±0.3
7200	43±2	9.1±0.4	74±4	15.5±0.5	8.1±0.3

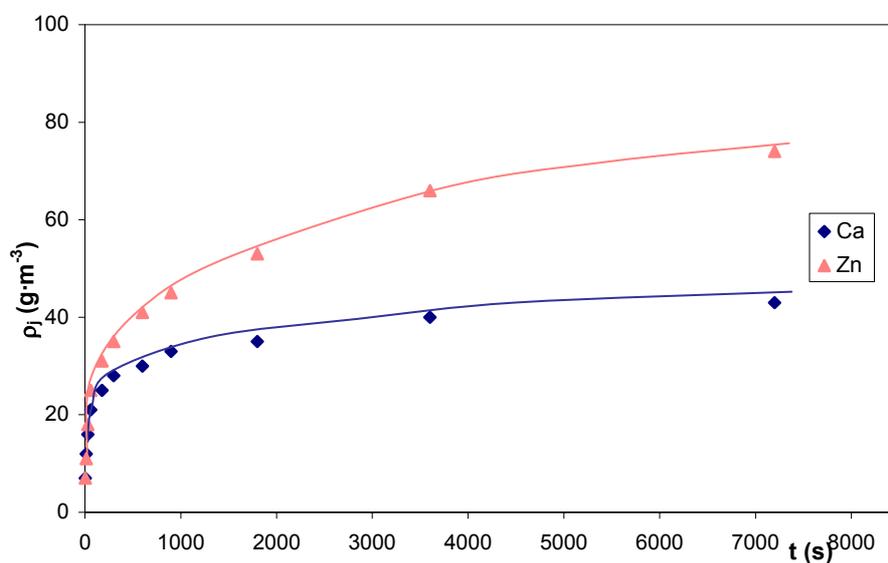


Figura 5.6: Variación de la concentración de Ca y Zn, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 3). T = 298K

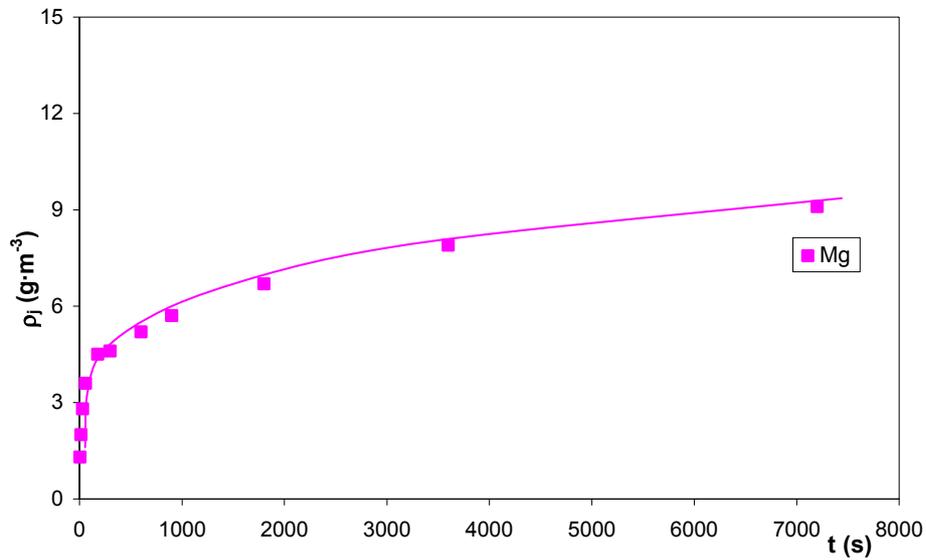


Figura 5.7: Variación de la concentración de Mg, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 3).  $T = 298\text{K}$

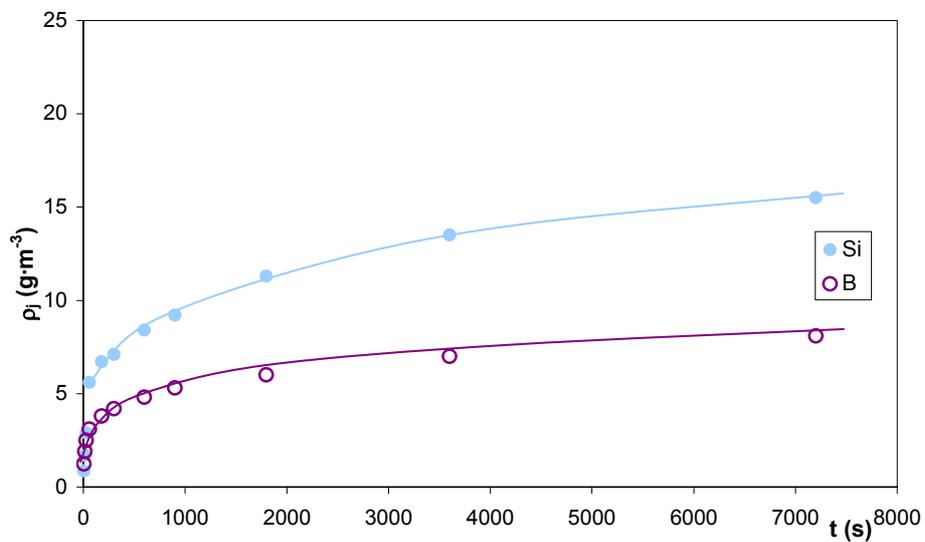


Figura 5.8: Variación de la concentración de Si y B, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 3).  $T = 298\text{K}$

Al comparar los resultados obtenidos en el experimento n° 3 con los obtenidos en los experimentos 1 y 2 se observa que:

1/ Las concentraciones de los cationes en la fase líquida son, al menos, diez veces mayores que las obtenidas en el experimento nº 1 y del mismo orden de magnitud que las obtenidas en el experimento nº 2.

2/ Las concentraciones de los cationes en la fase líquida aumentan con el tiempo de permanencia, no observándose la aparición de máximos en las curvas representativas de la variación de  $\rho_j = f(t)$  por lo que cabe pensar que los cationes complejados no participan en reacciones paralelas de precipitación.

### **5.1.2 Conclusiones del estudio preliminar**

A la vista de los resultados expuestos en los subapartados anteriores, para realizar el estudio del proceso de disolución, en un medio acuoso ligeramente alcalino, de determinados componentes de las partículas de frita se añadirá glicina, al sistema de reacción frita-agua, como complejante de los cationes que se disuelvan.

La glicina es un complejante fuerte y estable que, en el sistema de reacción frita-agua, inhibe posibles reacciones secundarias de precipitación.

## 5.2 Influencia de la velocidad de agitación en el RDTA empleado

Antes de iniciar la realización de los experimentos cuyos resultados se iban a utilizar para estudiar la cinética del proceso, era necesario intentar eliminar la posibilidad de que las etapas de transferencia de materia, a través de la fase líquida, influyeran sobre la velocidad global del proceso, asegurando, a la vez, que la suspensión se mantiene estable a lo largo de cada experimento.

En el reactor, junto a la pared, se colocaron dos deflectores verticales con el fin de romper las líneas de corriente, para conseguir una dispersión uniforme del sólido en todo el volumen de la suspensión, evitando así la acumulación de partículas de frita junto a las paredes del reactor, donde hubieran sido desplazadas por la fuerza centrífuga, y alcanzar al mismo tiempo, una buena agitación de las mismas en el seno del líquido, para mejorar en lo posible el valor del coeficiente individual de transferencia de materia entre el líquido y el sólido.

El otro factor que puede influir sobre el valor de dicho coeficiente individual de transferencia de materia es la velocidad de agitación. Para estudiar hasta qué punto le afectaba se realizaron cinco experimentos (experimentos nº 4, 5, 6, 7 y 8) manteniendo constantes las siguientes condiciones de operación:

a/ **Mezcla de partida.** Suspensión de frita en agua más glicina de composición:

a.1.- **Agua**, con una fracción másica de 0.6975

a.2.- **Glicina**, con una fracción másica de 0.0025.

a.3.- **Frita**, (  $d_{50} = 34.89 \cdot 10^{-6} \text{ m}$  ) con una fracción másica de 0.3

b/ Temperatura de reacción: **298 K**

y modificando la **velocidad de agitación** desde **3000** hasta **7000 rpm**.

### 5.2.1 *Dispersión de la fase sólida en el seno de la fase líquida*

En cada uno de los experimentos realizados en las condiciones descritas, se determinó, para cada muestra que se extraía del reactor a diferentes valores del tiempo de permanencia, la fracción másica de frita que contenía, comparándola con la fracción másica inicial de la suspensión introducida en el reactor (0.3 en todos los experimentos). Estas medidas tenían como objetivo determinar la velocidad mínima de agitación que asegurase que las fracciones másicas se mantenían constantes a lo largo de un experimento, debido a la buena y uniforme dispersión de las partículas de frita en la fase líquida, es decir, que no se producía la sedimentación de las partículas de frita.

En la tabla 5.7 y en la figura 5.9 se muestra la evolución de la fracción

másica de frita, en las muestras extraídas del reactor, con el tiempo de permanencia ( $t$ ), en los experimentos nº 4 a 8.

Puede observarse que para velocidades de agitación iguales o superiores a 5000 rpm la fracción másica de frita se mantiene constante, e igual al valor de la carga del reactor (0.3), para cualquier valor del tiempo de permanencia, en el interior del reactor y en cada una de las muestras extraídas. Por lo tanto, se decidió que realizando todos los experimentos siguientes a la velocidad de agitación de 5500 rpm, quedaba garantizada la dispersión homogénea y uniforme de la frita en el seno de la fase líquida, tanto en el interior del reactor como en las muestras extraídas del mismo para cualquier tiempo de permanencia de la frita en el reactor.

Tabla 5.7: Fracción másica de frita en las muestras extraídas del reactor

	t (s)	Fracción másica de frita
<b>Experimento n° 4 (3000 rpm)</b>	30	0.289±0.003
	300	0.272±0.003
	900	0.229±0.002
	3600	0.207±0.002
<b>Experimento n° 5 (4000 rpm)</b>	30	0.296±0.003
	300	0.290±0.003
	900	0.244±0.002
	3600	0.203±0.002
<b>Experimento n° 6 (5000 rpm)</b>	30	0.295±0.003
	300	0.298±0.003
	900	0.302±0.003
	3600	0.299±0.003
<b>Experimento n° 7 (6000 rpm)</b>	30	0.299±0.003
	300	0.296±0.003
	900	0.304±0.003
	3600	0.301±0.003
<b>Experimento n° 8 (7000 rpm)</b>	30	0.299±0.003
	300	0.300±0.003
	900	0.298±0.003
	3600	0.301±0.003

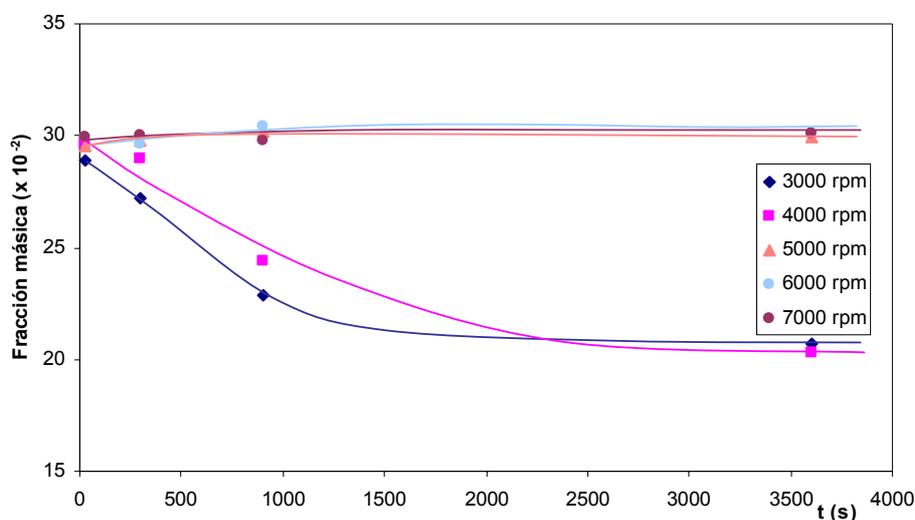


Figura 5.9: Variación de la fracción másica de frita en las muestras extraídas del reactor con el tiempo de permanencia.  $T = 298K$

### 5.2.2 Influencia de la velocidad de agitación sobre la etapa de transporte turbulento de materia a través de la fase líquida

A continuación, en aquellos experimentos para los cuales se obtuvo una dispersión homogénea y uniforme de la frita en la suspensión, se midió la concentración de calcio en la fase líquida, para cuatro valores diferentes del tiempo de permanencia, con vistas a determinar la velocidad de agitación límite, por encima de la cual, la velocidad global del proceso de disolución no estaba influida por la velocidad a la que se desarrollaban las etapas de transferencia de materia entre dicha fase y la superficie de las partículas de frita.

Las condiciones de agitación y los resultados obtenidos se detallan en la tabla 5.8 y se representan en la figura 5.10, en forma de  $\rho_{Ca}$  ( $g \cdot m^{-3}$ ) frente al tiempo de permanencia, para el ión calcio. Para el resto de elementos estudiados (Mg, Si, B y Zn) se obtuvieron resultados análogos.

Tabla 5.8: Variación de la concentración de calcio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia. T = 298K

	Experimento n° 6 (5000 rpm)	Experimento n° 7 (6000 rpm)	Experimento n° 8 (7000 rpm)
t (s)	$\rho_{Ca} \text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	$\rho_{Ca} \text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	$\rho_{Ca} \text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
30	17±1	17±1	16±1
300	27±2	29±2	27±2
900	32±2	33±2	32±2
3600	39±2	41±2	40±2

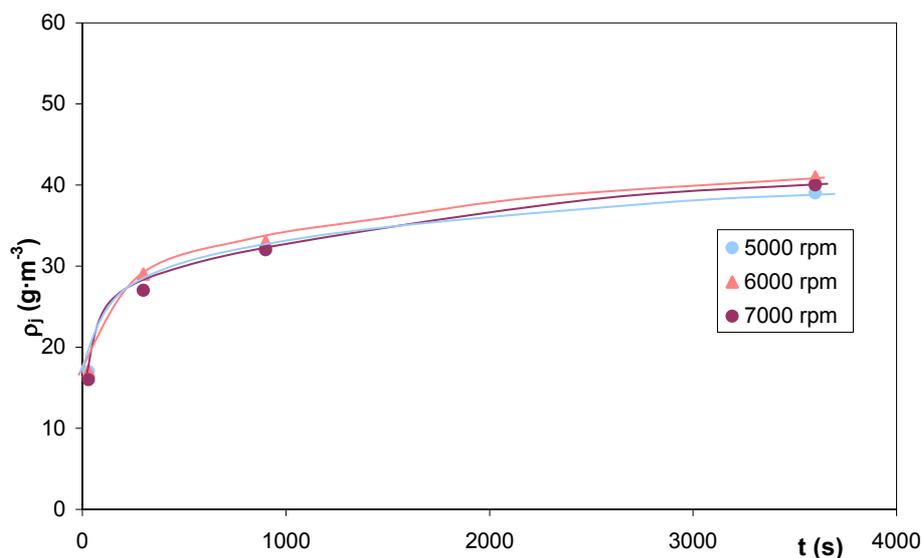


Figura 5.10: Variación de la concentración de calcio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia. T = 298K

En la figura 5.10 puede apreciarse que las curvas de concentración de calcio en la disolución frente al tiempo de permanencia coinciden prácticamente a partir de una velocidad de agitación de 5000 rpm. Por tanto, puede aceptarse que para cualquier velocidad de agitación igual o superior a 5000 rpm, en las condiciones de operación ensayadas, la velocidad global del proceso de disolución no estará influida por las etapas de transferencia de materia entre la fase líquida y la superficie de las partículas de frita.

Para confirmar los resultados obtenidos en estas tres series de experimentos, se realizaron otras tantas series a cuatro temperaturas: 278 K, 313 K, 333 K,

353 K. Los resultados obtenidos a dichas temperaturas no se incluyen en esta memoria por presentar exactamente la misma tendencia que los experimentos realizados a 298 K, confirmando la conclusión obtenida para todo el intervalo de temperaturas que se iba a abarcar al estudiar la influencia de la temperatura sobre la cinética del proceso.

Como consecuencia, en todos los experimentos que se hicieron a continuación, la velocidad de agitación se mantuvo constante e igual a 5500 rpm para que la velocidad a la que se desarrollaran las etapas de transporte turbulento de materia, a través de la fase líquida, no influyeran sobre la velocidad global del proceso de disolución.

### 5.3 Influencia de la fracción másica de complejante

Como se ha indicado en el estudio preliminar del sistema frita-agua (apartado 5.1), es conveniente realizar los ensayos de disolución de los cationes en presencia de un agente complejante, para aumentar la cantidad de iones en disolución y evitar posibles reacciones secundarias. De producirse estas reacciones secundarias se complicaría extraordinariamente el estudio cinético de la disolución de los elementos que constituyen la frita, ya que se realiza partiendo de la concentración de dichos elementos en el seno de la fase acuosa.

En el apartado 5.1 se seleccionó como complejante idóneo la glicina. Ahora bien, resulta imprescindible trabajar con una cantidad de complejante en disolución suficientemente grande como para que, al variar su proporción, no afecte a las curvas representativas de la variación de la concentración con el tiempo de permanencia. Para determinar la cantidad mínima de glicina que cumplía esa condición, se realizaron los experimentos nº 9 a 16; a las siguientes condiciones de operación:

a/ **Mezcla de partida:** se partió de una **suspensión de frita en agua más glicina.**

En cada experimento se modificó la proporción de agua y glicina. En la tabla 5.9 se detallan las fracciones másicas ( $w_j$ ) de cada componente en la suspensión utilizadas en la serie de experimentos realizada

Tabla 5.9: Fracciones másicas de glicina ensayadas

Experimento nº	$w_{gly}$	$w_{agua}$	$w_{frita}$
9	0.00075	0.69925	0.3
10	0.00150	0.69850	0.3
11	0.00255	0.69745	0.3
12	0.00450	0.69550	0.3
13	<b>0.00900</b>	0.69100	0.3
14	0.02100	0.67900	0.3
15	0.05100	0.64900	0.3
16	0.06000	0.64000	0.3

b/ Temperatura de reacción: **298 K**

c/ Velocidad de agitación: **5500 rpm**

Los resultados obtenidos para cada experimento se detallan en las tablas 5.10 a 5.17 y se muestran en las figuras 5.11 a 5.18.

Tabla 5.10: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 9). T = 298K

t (s)	$\rho_{Ca}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Mg}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Zn}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Si}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_B$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
5	5±1	1.0±0.2	5±1	0.8±0.2	0.6±0.2
10	12±1	1.5±0.2	6±1	1.3±0.3	0.8±0.2
30	14±1	2.0±0.3	8±1	2.5±0.6	1.3±0.2
60	15±2	3.0±0.3	11±2	3.6±0.7	1.5±0.2
180	17±2	3.2±0.3	12±2	5.0±0.9	1.8±0.2
300	18±2	3.3±0.3	14±2	6.4±0.9	2.2±0.2
600	20±2	4.0±0.3	17±2	7.7±0.9	2.6±0.2
900	22±2	4.1±0.3	18±2	8.4±0.9	2.7±0.2
1800	26±2	4.8±0.3	20±2	9.3±0.9	3.2±0.3
3600	30±2	5.1±0.3	23±3	11.3±0.9	3.5±0.3
7200	35±2	5.8±0.3	25±3	12.3±0.9	4.5±0.3

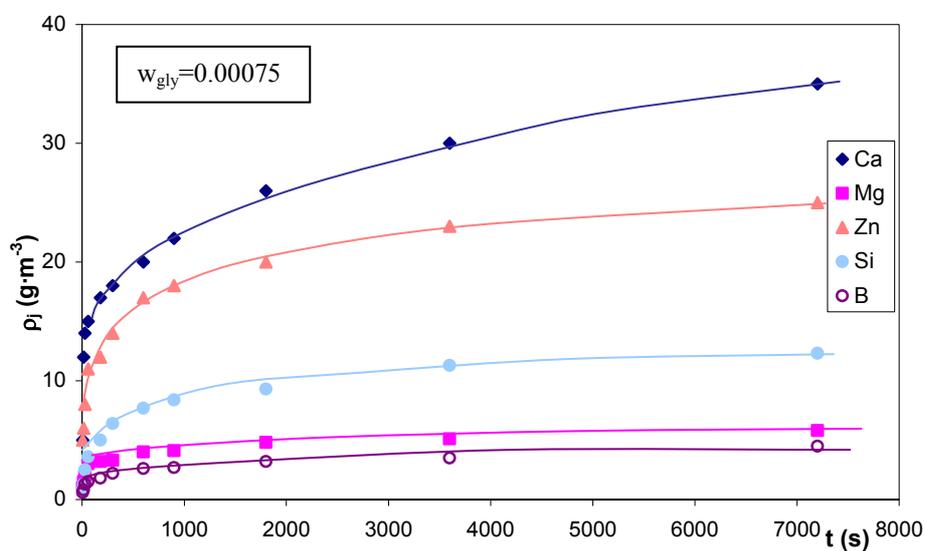
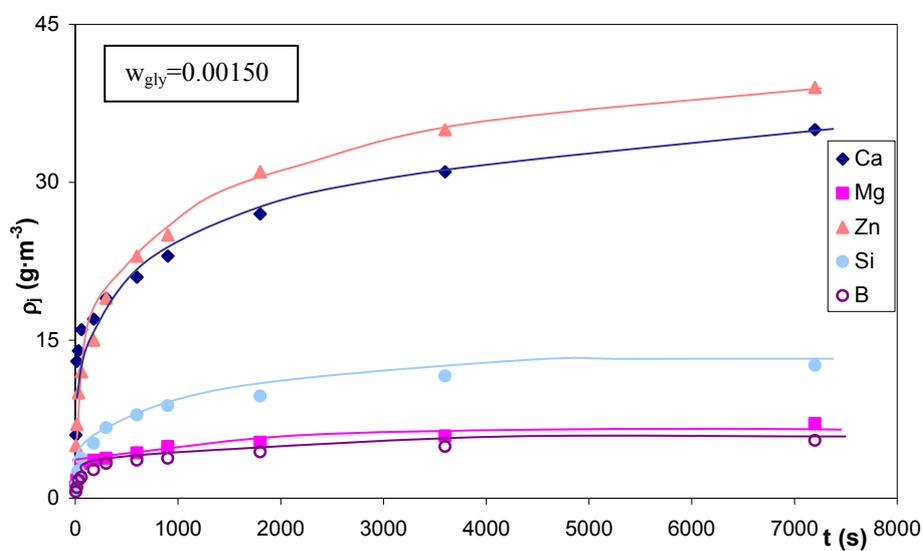


Figura 5.11: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 9). T = 298K

**Tabla 5.11: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 10). T = 298K**

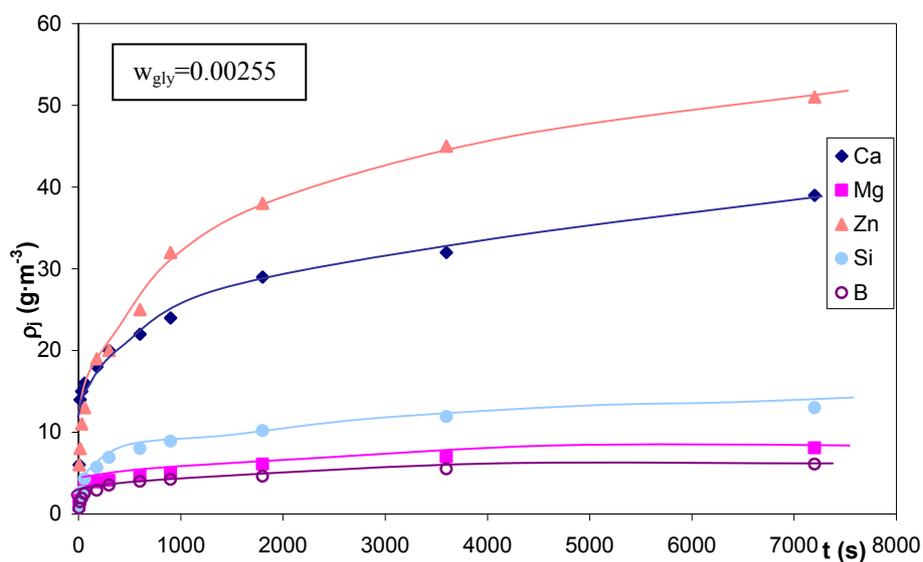
t (s)	$\rho_{Ca}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Mg}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Zn}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Si}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_B$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
5	6±1	1.1±0.2	5±1	0.7±0.2	0.6±0.1
10	13±1	1.7±0.3	7±1	1.4±0.3	1.0±0.2
30	14±1	2.2±0.3	10±1	2.6±0.3	1.7±0.2
60	16±2	3.3±0.3	12±1	3.8±0.4	2.0±0.2
180	17±2	3.6±0.3	15±1	5.2±0.4	2.7±0.2
300	19±2	3.8±0.3	19±1	6.7±0.5	3.3±0.2
600	21±2	4.3±0.3	23±2	7.9±0.6	3.6±0.2
900	23±2	4.9±0.3	25±2	8.8±0.7	3.8±0.3
1800	27±2	5.3±0.3	31±3	9.7±0.7	4.4±0.3
3600	31±2	5.9±0.4	35±4	11.6±0.9	4.9±0.3
7200	35±2	7.1±0.4	39±4	12.6±0.9	5.5±0.3



**Figura 5.12: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 10). T = 298K**

**Tabla 5.12: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 11). T = 298K**

t (s)	$\rho_{Ca}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Mg}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Zn}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Si}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_B$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
5	6±1	1.1±0.3	6±1	0.8±0.2	0.7±0.1
10	14±1	1.7±0.3	8±1	1.5±0.3	1.5±0.2
30	15±1	2.4±0.3	11±1	2.7±0.3	1.9±0.2
60	16±1	3.4±0.3	13±1	4.3±0.3	2.5±0.2
180	18±2	3.9±0.3	19±1	5.7±0.3	2.9±0.2
300	20±2	4.1±0.3	20±1	6.9±0.4	3.5±0.2
600	22±2	4.7±0.3	25±1	8.0±0.5	4.0±0.2
900	24±2	5.0±0.4	32±1	8.9±0.6	4.2±0.2
1800	29±2	6.1±0.4	38±2	10.2±0.7	4.6±0.3
3600	32±2	7.0±0.4	45±2	11.9±0.8	5.5±0.3
7200	39±3	8.1±0.5	51±2	13.0±0.8	6.1±0.3



**Figura 5.13: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 11). T = 298K**

Tabla 5.13: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 12). T = 298K

t (s)	$\rho_{Ca}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Mg}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Zn}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Si}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_B$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
5	7±1	1.3±0.1	7±1	0.8±0.1	0.7±0.1
10	15±1	2.1±0.1	10±1	1.6±0.1	1.7±0.1
30	16±1	2.6±0.2	17±1	2.7±0.1	2.3±0.1
60	18±1	3.4±0.2	20±2	5.1±0.2	2.9±0.2
180	23±2	4.1±0.2	25±2	6.2±0.2	3.3±0.2
300	24±2	4.4±0.2	26±2	6.7±0.2	3.8±0.2
600	26±2	4.8±0.3	35±2	8.1±0.2	4.5±0.2
900	28±2	5.4±0.3	38±3	8.9±0.2	4.8±0.3
1800	31±2	6.3±0.3	44±3	10.6±0.3	5.2±0.3
3600	33±2	7.4±0.3	54±3	12.2±0.3	6.5±0.3
7200	40±3	8.5±0.3	63±4	13.9±0.3	7.8±0.3

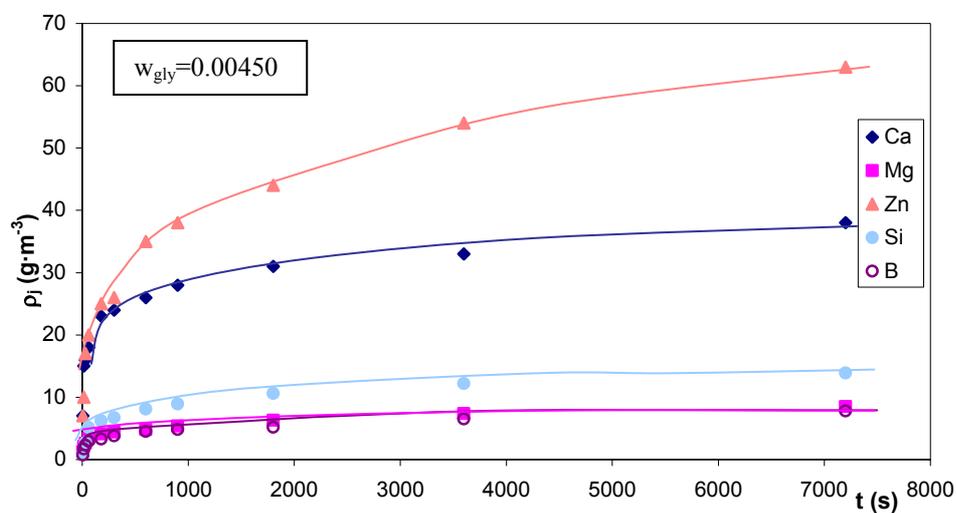
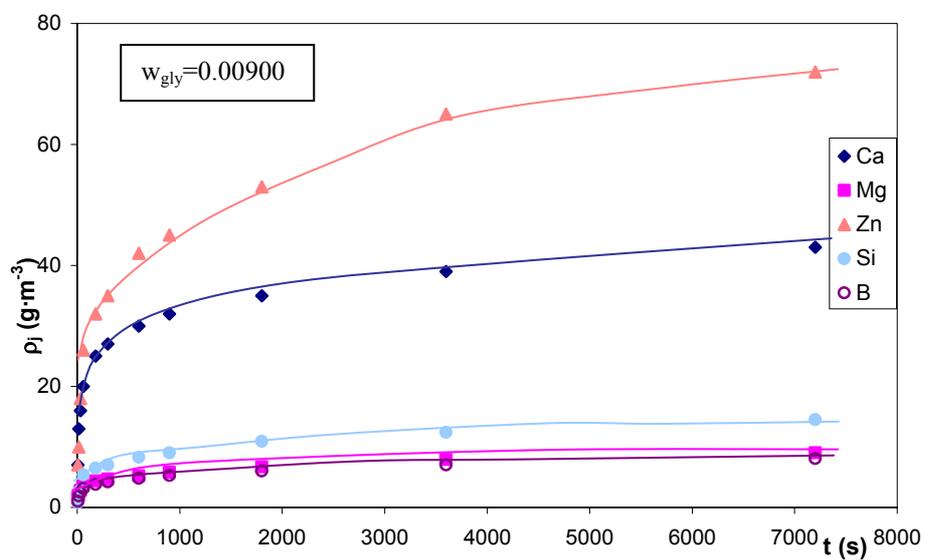


Figura 5.14: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 12). T = 298K

**Tabla 5.14: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 13). T = 298K**

t (s)	$\rho_{Ca}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Mg}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Zn}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Si}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_B$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
5	7±1	1.4±0.1	7±1	0.8±0.1	1.0±0.1
10	13±1	2.0±0.1	10±1	1.7±0.1	1.9±0.1
30	16±1	2.8±0.1	18±1	2.8±0.2	2.5±0.2
60	20±1	3.6±0.1	26±2	5.4±0.2	3.1±0.2
180	25±2	4.4±0.2	32±2	6.5±0.2	3.8±0.2
300	27±2	4.7±0.2	35±2	7.0±0.3	4.2±0.2
600	30±2	5.2±0.2	42±3	8.3±0.3	4.8±0.2
900	32±2	5.8±0.2	45±3	9.0±0.4	5.3±0.3
1800	35±2	6.7±0.3	53±4	10.9±0.4	6.0±0.3
3600	39±3	7.9±0.3	65±5	12.4±0.4	7.0±0.3
7200	43±3	9.0±0.3	72±5	14.5±0.4	8.1±0.3



**Figura 5.15: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 13). T = 298K**

Tabla 5.15: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 14). T = 298K

t (s)	$\rho_{Ca}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Mg}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Zn}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Si}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_B$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
5	7±1	1.5±0.1	9±1	1.0±0.1	1.2±0.1
10	14±1	2.2±0.1	12±1	1.8±0.1	2.3±0.1
30	15±1	2.8±0.1	19±1	2.8±0.1	2.6±0.1
60	21±1	3.5±0.1	26±2	5.6±0.2	3.1±0.1
180	25±2	4.6±0.2	33±2	6.6±0.2	3.8±0.2
300	29±2	4.8±0.2	37±2	7.2±0.3	4.1±0.2
600	31±2	5.3±0.2	44±3	8.3±0.3	4.8±0.2
900	32±2	5.9±0.2	48±3	9.2±0.3	5.4±0.2
1800	36±2	6.7±0.2	55±4	10.8±0.4	6.1±0.3
3600	40±3	7.8±0.2	66±5	12.6±0.4	7.2±0.3
7200	44±3	9.2±0.3	75±5	14.8±0.4	8.3±0.3

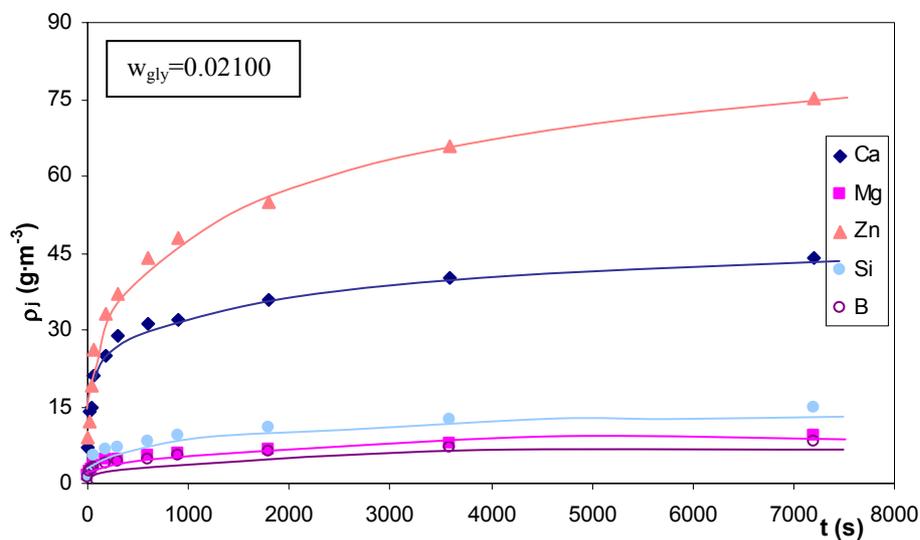


Figura 5.16: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 14). T = 298K

Tabla 5.16: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 15). T = 298K

t (s)	$\rho_{Ca}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Mg}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Zn}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Si}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_B$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
5	9±1	1.6±0.1	8±1	1.1±0.1	1.0±0.1
10	14±1	2.1±0.1	10±1	1.7±0.1	2.2±0.1
30	16±1	2.9±0.1	19±1	3.1±0.1	2.8±0.1
60	21±1	3.8±0.2	28±2	5.7±0.2	3.2±0.1
180	25±2	4.5±0.2	32±2	6.4±0.2	4.0±0.1
300	28±2	4.8±0.2	35±2	6.9±0.2	4.4±0.2
600	32±2	5.3±0.2	43±2	8.1±0.3	4.9±0.2
900	35±2	5.9±0.2	45±3	8.9±3	5.3±0.2
1800	37±3	6.9±0.3	48±3	10.6±0.4	6.1±0.2
3600	42±3	8.3±0.3	65±4	12.4±0.4	6.8±0.2
7200	45±3	9.3±0.3	71±4	14.7±0.4	8.2±0.2

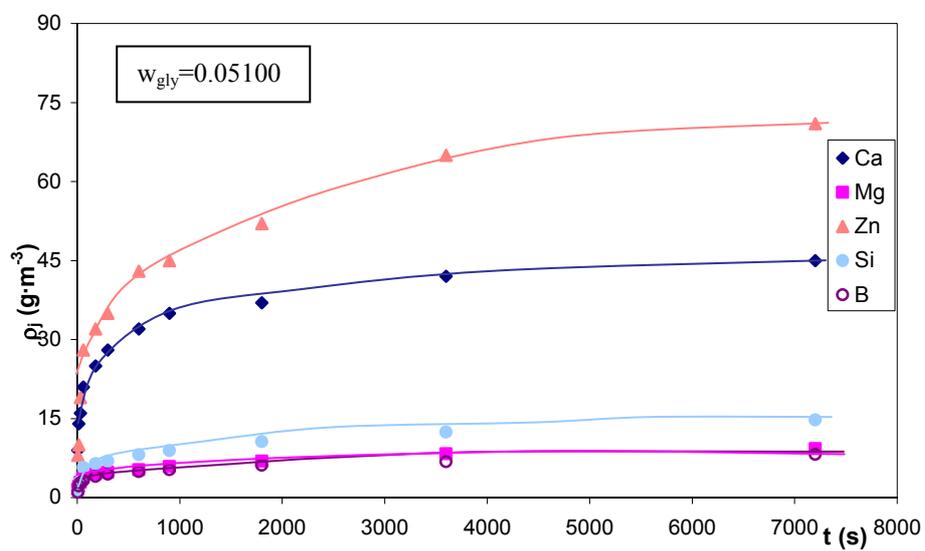
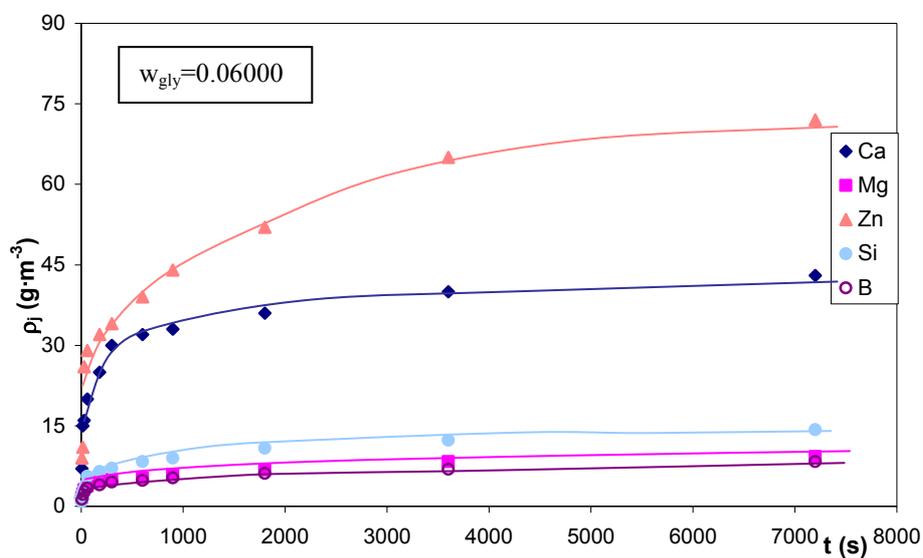


Figura 5.17: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 15). T = 298K

**Tabla 5.17: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 16). T = 298K**

t (s)	$\rho_{Ca}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Mg}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Zn}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Si}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_B$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
5	7±1	1.6±0.1	9±1	0.9±0.1	1.3±0.1
10	15±1	2.3±0.1	11±1	1.7±0.1	2.2±0.1
30	16±1	3.1±0.1	29±2	2.7±0.1	2.8±0.1
60	20±1	3.8±0.1	26±2	5.6±0.2	3.4±0.2
180	25±2	4.6±0.2	32±2	6.5±0.2	4.0±0.2
300	30±2	5.0±0.2	34±2	7.1±0.2	4.5±0.2
600	32±2	5.3±0.2	39±3	8.3±0.3	4.8±0.2
900	33±2	5.9±0.2	44±4	9.0±0.3	5.3±0.3
1800	36±2	6.8±0.3	52±4	10.8±0.4	6.1±0.3
3600	40±3	8.3±0.3	65±4	12.3±0.4	6.9±0.3
7200	43±3	9.3±0.3	72±5	14.3±0.4	8.3±0.3



**Figura 5.18: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 16). T = 298K**

En las figuras 5.19 a 5.23 se han representado, en la forma habitual, los resultados experimentales obtenidos para cada uno de los cinco cationes estudiados (calcio, magnesio, cinc, silicio y boro). En cada una de estas figuras se muestra la influencia que la fracción másica de glicina utilizada tiene sobre la disolución de cada uno de estos cinco cationes. Puede observarse, para los cinco cationes estudiados, que al aumentar la fracción másica de glicina se incrementa la cantidad disuelta de cada catión, para cualquier valor del tiempo de permanencia, hasta que la fracción másica de glicina es igual o superior a 0.009. Para valores del contenido en glicina más elevados, la variación de su proporción en la fase líquida no afecta a las curvas de  $\rho_j = f(t)$ .

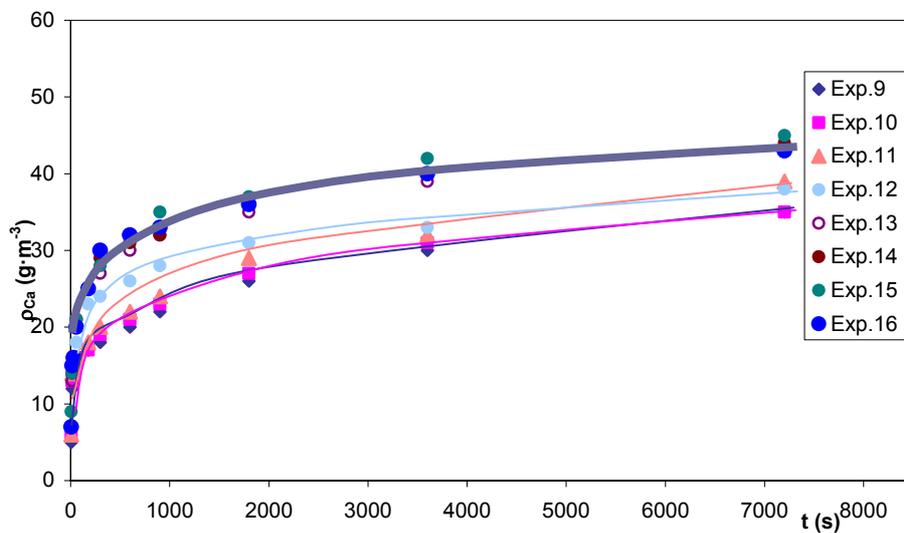


Figura 5.19: Variación de la concentración de calcio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia.  $T = 298K$

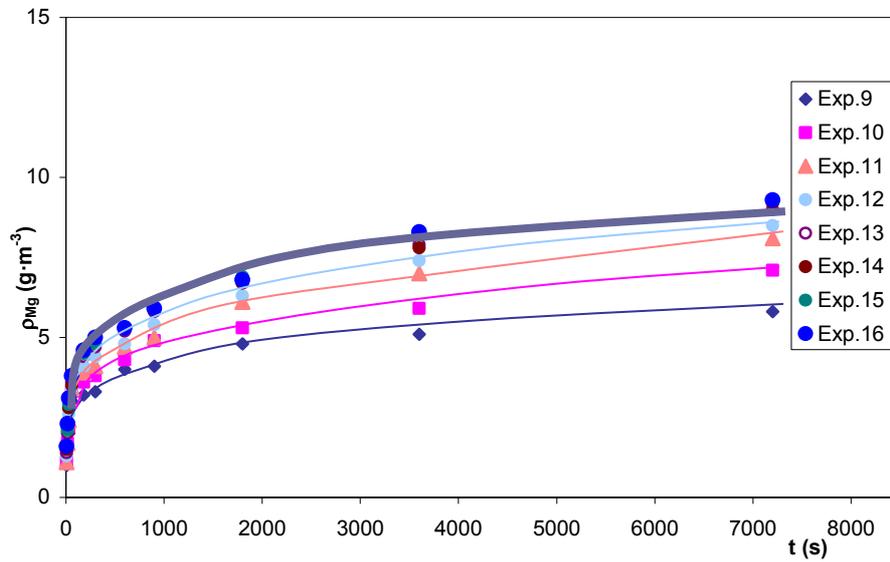


Figura 5.20: Variación de la concentración de magnesio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia. T = 298K

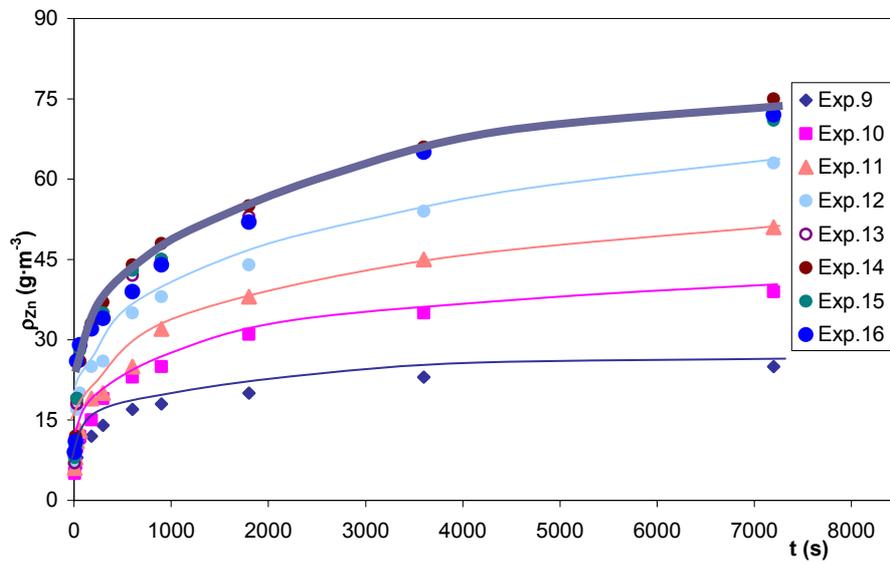


Figura 5.21: Variación de la concentración de cinc, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia. T = 298K

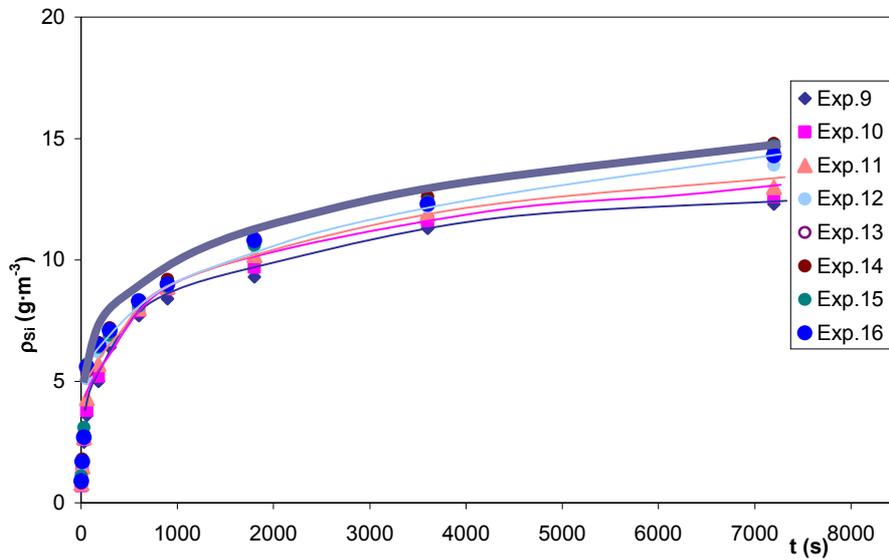


Figura 5.22: Variación de la concentración de silicio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia. T = 298K

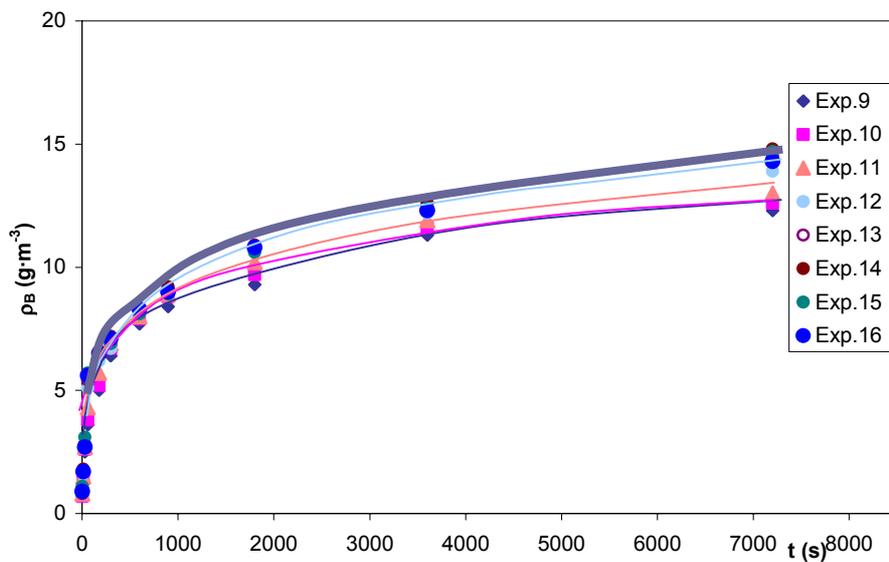


Figura 5.23: Variación de la concentración de boro, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia. T = 298K

Los experimentos cuyos resultados se han mostrado en este apartado, se repitieron a las temperaturas de 278 K, 313K, 333 K y 353 K, obteniéndose resultados análogos.

El hecho de que al aumentar la concentración de glicina se desplacen las curvas hacia valores más altos de la concentración, sugiere que la reacción superficial de hidratación (esquema de reacción 1.30, Apartado 1.4.1) es reversible, por lo que al complejar el producto de reacción  $M(OH)_n$  que se incorpora a la disolución, se rompe el equilibrio y se desplaza a la derecha, pasando a la disolución más cantidad de  $M(OH)_n$  que cuando el experimento se desarrolla en ausencia de complejante o con menos proporción del mismo. Por la misma razón cuando, al operar con exceso de glicina, ya no se incrementa la presencia de los cationes complejados en la disolución, se debe a que todo el producto  $M(OH)_n$  que se produce por la citada reacción pasa a la fase líquida, donde se compleja, por lo que la citada reacción se comporta como si fuera irreversible, en estas circunstancias.

En consecuencia, en todos los experimentos que se hicieron a continuación la fracción másica de glicina fue de 0.015, la de agua de 0.685 y la de frita fue de 0.3; ya que esta proporción de glicina era suficiente para ligar todos los cationes que se incorporaran a la fase acuosa, susceptibles de ser complejados por dicho ligante, procedentes de la red vítrea de la frita, para la proporción agua-frita indicada, evitándose así el desarrollo de cualquier reacción paralela de precipitación. Además, al no disponer de componente  $M(OH)_n$ , en la disolución, disponible para ser quimisorbido, según la etapa 6 (Apartado 1.4.2), todo el que se genera por la etapa química de reacción superficial (etapa 3) pasa a la solución para ser complejado por lo que, en estas circunstancias, dicha reacción puede considerarse que actúa como si fuera irreversible.

#### 5.4 Test de interrupción

Como paso previo a la propuesta de un modelo cinético para tratar de ajustar los resultados experimentales, se consideró conveniente realizar el "test de interrupción" descrito en el apartado 1.4.3, para confirmar si la difusión de los cationes en el seno de las partículas de frita era una de las etapas a considerar en el mecanismo por el que se desarrollaba el proceso.

Para ello se realizó el experimento nº 17 en las siguientes condiciones de reacción:

a/ **Mezcla de partida:** suspensión de frita en agua más glicina ( **pH=9**) con la siguiente composición:

a.1.- **Agua**, con una fracción másica de 0.685

a.2.- **Glicina**, con una fracción másica 0.015

a.3.- **Frita**, ( $d_{50}=34.89 \cdot 10^{-6} \text{m}$ ) con una fracción másica de 0.3

b/ Temperatura de reacción: **298 K**

c/ Velocidad de agitación: **5500 rpm**

La interrupción del ensayo, antes descrita, se realizó al cabo de hora y media (5400 s) del comienzo del experimento. Durante esta hora y media se realizaron las extracciones de muestra del reactor habituales y a los 5400 s se separó por filtración toda la frita de la fase líquida. Las partículas de frita se lavaron con agua destilada y con acetona y se secaron inmediatamente para posteriormente guardarlas durante 48 horas.

Al cabo de este tiempo se introdujeron de nuevo las partículas de frita secas en el reactor, que contenía la disolución resultante de la primera fase del ensayo, reanudándose el experimento. Inmediatamente se comenzaron a realizar las extracciones de la mezcla, con los mismos intervalos de tiempo que en la fase anterior, procediendo al análisis de las muestras de fase líquida.

Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 5.18 y se han representado en las figuras 5.24 a 5.28.

En estas figuras puede apreciarse claramente, para los cinco cationes estudiados, que la velocidad global de reacción (pendiente de la curva), es bastante mayor cuando se reanuda el experimento que en el momento de producirse la interrupción. Este resultado, que es un poco menos acentuado en el caso del silicio, está de acuerdo con la curva 2 de la figura 1.14 (Introducción), indicando claramente que, para el tiempo en que se produjo la interrupción y a las condiciones de operación ensayadas, el proceso está influenciado por la difusión de los cationes a través de las partículas de frita (desde su interior hacia la interfase sólido-líquido). En efecto, la velocidad

global del proceso, que es directamente proporcional a la pendiente de la curva  $\rho_j = f(t)$ , es mayor después de la interrupción que antes de producirse.

Este comportamiento se debe a que el gradiente de concentración de los cationes existentes dentro de cada partícula de frita (decreciente de dentro a fuera) durante el proceso de su disolución desaparece al interrumpir el experimento, durante un tiempo suficientemente largo, al distribuirse los cationes de nuevo uniformemente por toda la partícula tendiendo a la posición de equilibrio (igualdad de concentraciones). Al haberse igualado las concentraciones durante el reposo del material, cuando las partículas se ponen de nuevo en contacto con la disolución, la concentración de iones  $M^{n+}$  en la interfase de reacción es mayor que cuando se produjo la interrupción, por eso interacciona a mayor velocidad que cuando se produjo la interrupción, observándose un aumento de la pendiente de la curva de la concentración de  $M^{n+}$  en la fase líquida frente al tiempo, en los primeros instantes de reanudación del ensayo.

**Tabla 5.18: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (“test de interrupción”, experimento nº 17). T = 298K**

t (s)	$\rho_{Ca}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Mg}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Zn}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Si}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_B$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
5	9±1	1.5±0.3	8±1	0.9±0.1	1.0±0.1
10	15±1	2.4±0.3	11±1	1.7±0.1	1.5±0.2
30	18±1	3.0±0.3	18±1	3.0±0.2	2.6±0.3
60	22±1	3.9±0.3	26±2	5.6±0.2	3.1±0.3
180	27±2	4.7±0.4	34±2	6.7±0.3	3.8±0.3
300	29±2	5.0±0.4	35±2	7.3±0.4	4.4±0.4
600	32±2	5.5±0.4	44±3	8.5±0.4	5.0±0.4
900	34±2	5.8±0.5	46±3	9.0±0.4	5.3±0.4
1800	37±2	6.7±0.5	55±3	10.8±0.4	6.0±0.4
3600	41±3	7.9±0.6	67±4	12.5±0.5	7.0±0.4
5400	45±3	9.0±0.6	74±4	14.3±0.5	8.1±0.4
----- <b>Interrupción del ensayo durante 48 horas</b> -----					
5400	45±3	9.0±0.6	74±4	14.3±0.5	8.1±0.4
5405	54±4	10.6±0.7	84±4	15.2±0.5	9.1±0.5
5410	60±4	11.7±0.7	90±5	15.6±0.5	10.6±0.5
5430	63±4	12.8±0.7	92±5	15.8±0.5	11.0±0.5
5460	64±4	13.5±0.7	97±5	15.9±0.5	11.2±0.5
5580	65±4	13.9±0.8	100±5	16.0±0.5	11.3±0.5
5700	66±4	14.4±0.8	104±5	16.1±0.5	11.7±0.5
5850	67±4	14.7±0.8	106±5	16.3±0.5	11.8±0.5
6000	67±4	15.0±0.8	108±5	16.4±0.5	11.9±0.5
6300	69±5	15.3±0.8	109±6	16.6±0.6	12.1±0.5
7200	71±5	16.0±0.9	110±6	17.0±0.6	12.4±0.5
9000	73±5	16.4±0.9	111±6	17.5±0.6	12.5±0.5
12600	75±5	16.9±0.9	112±6	18.0±0.6	12.6±0.5

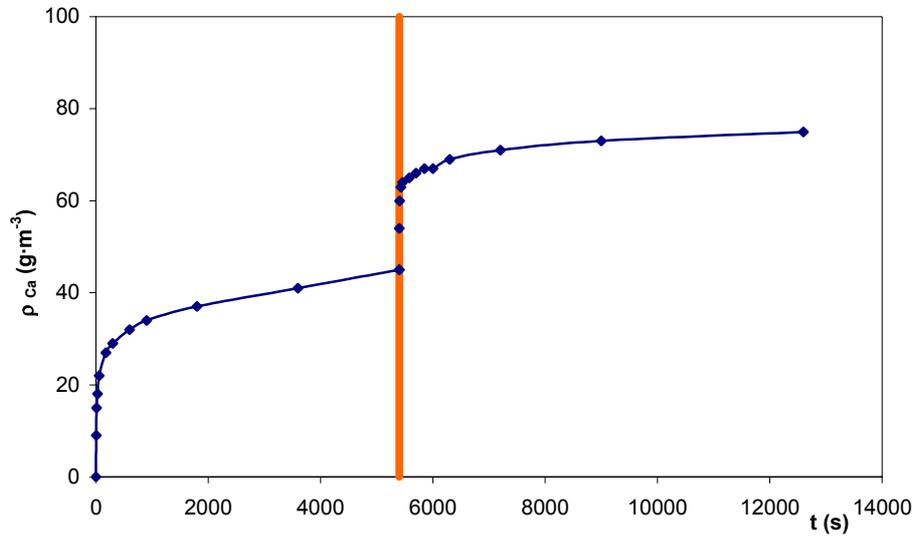


Figura 5.24: Variación de la concentración de calcio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (“test de interrupción”, experimento nº 17). T=298K

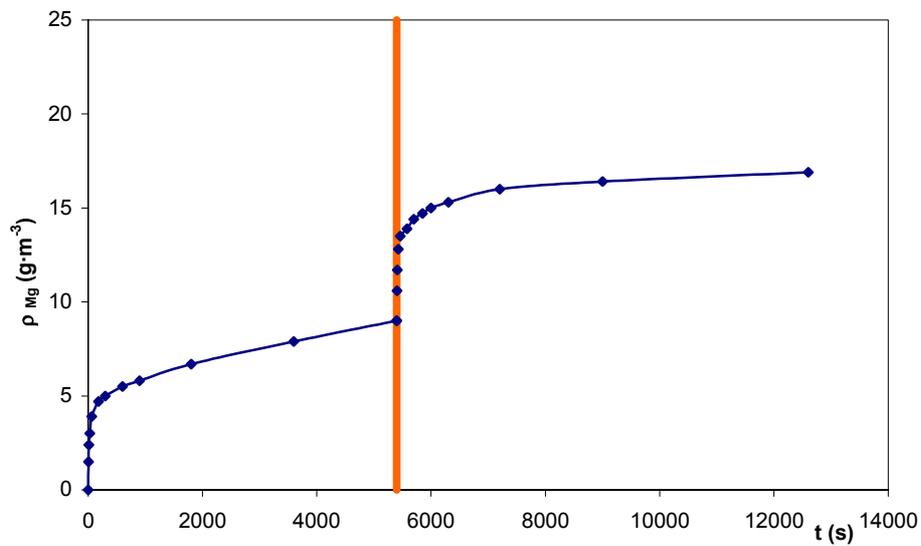


Figura 5.25: Variación de la concentración de magnesio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (“test de interrupción”, experimento nº 17). T=298K

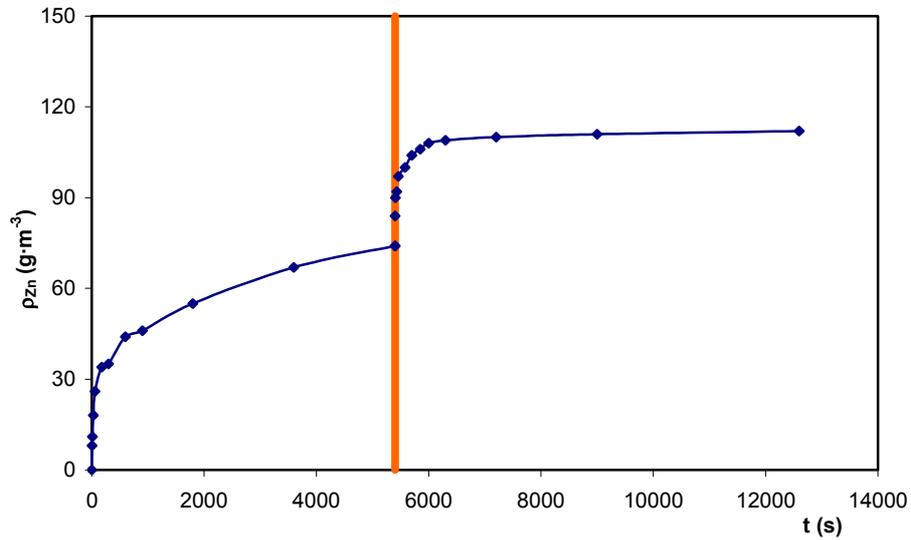


Figura 5.26: Variación de la concentración de cinc, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (“test de interrupción”, experimento n° 17). T = 298K

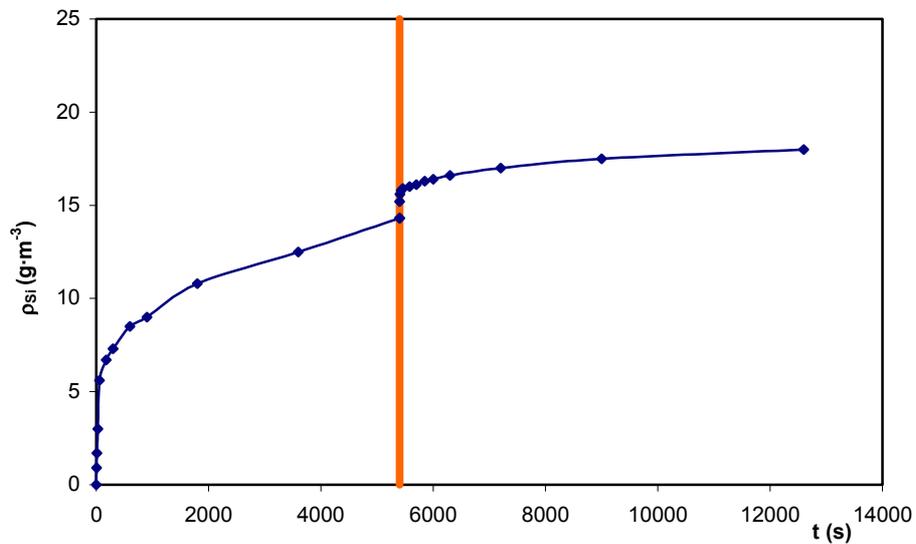


Figura 5.27: Variación de la concentración de silicio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (“test de interrupción”, experimento n° 17). T=298K

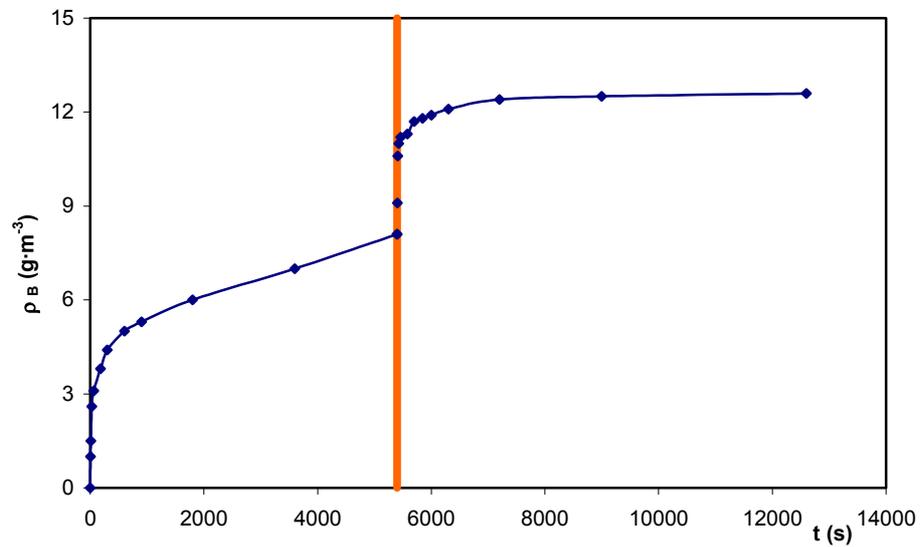


Figura 5.28: Variación de la concentración de boro, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (“test de interrupción”, experimento n° 17).  $T = 298\text{K}$

## 5.5 Estudio cinético. Resultados

### 5.5.1 Influencia de la temperatura de reacción.

Con objeto de estudiar la influencia de la temperatura de operación sobre la cinética del proceso, se realizaron cinco experimentos a diferentes temperaturas, en el intervalo 278-353 K (tabla 5.19), manteniendo constantes el resto de condiciones de operación.

Tabla 5.19: Temperaturas de reacción ensayadas

Experimento	Exp.18	Exp.19	Exp.20	Exp.21	Exp.22
T (K)	278	298	313	333	353

Los cinco experimentos (n° 18 a 22) se realizaron a las condiciones de operación que se habían optimizado en los apartados anteriores:

a/ **Mezcla de partida**: suspensión de frita en agua más glicina con la siguiente composición

a.1.- **Agua**, con una fracción másica de **0.685**

a.2.- **Glicina**, con una fracción másica de **0.015**

a.3.- **Frita**, ( $d_{50}=5.62 \cdot 10^{-6}$  m) con una fracción másica de **0.3**

b/ Velocidad de agitación: **5500 rpm**.

En los cinco experimentos los valores de pH de la suspensión se mantuvieron sin variación apreciable en un valor de **pH de 9.0±0.1**.

En las tablas 5.20 a 5.24 se detallan los resultados obtenidos en cada experimento. Dichos resultados se han representado en las figuras 5.29 a 5.33.

Tabla 5.20: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 18).  $T = 278\text{K}$ .  $d_{50}=5.62\cdot 10^{-6}\text{ m}$

t (s)	$\rho_{\text{Ca}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Mg}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Zn}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Si}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{B}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
5	20±1	4.8±0.2	24±2	1.4±0.2	2.1±0.1
15	36±2	7.6±0.3	41±3	3.0±0.4	4.0±0.1
30	40±2	8.9±0.3	50±4	4.4±0.4	4.9±0.2
60	45±2	9.6±0.3	58±4	5.5±0.5	5.6±0.2
180	49±3	10.9±0.4	72±6	7.8±0.5	7.1±0.3
300	51±3	11.8±0.4	79±7	8.9±0.6	7.8±0.3
450	53±3	12.5±0.5	84±7	9.8±0.7	8.2±0.3
600	56±3	13.5±0.5	92±8	10.6±0.7	9.0±0.3
900	60±4	15.2±0.6	100±8	12.7±0.8	10.0±0.4
1800	67±4	17.2±0.6	119±9	15.5±0.9	11.6±0.4
3600	78±5	19.8±0.7	144±10	20±2	14.3±0.4
5400	86±5	22.5±0.8	162±10	23±2	15.1±0.5

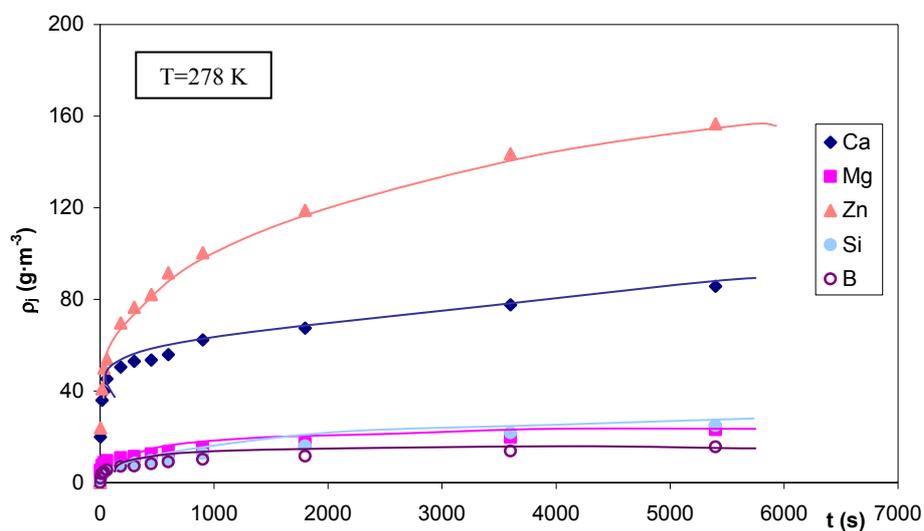


Figura 5.29: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 18).  $T = 278\text{K}$ .  $d_{50}=5.62\cdot 10^{-6}\text{ m}$

Tabla 5.21: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 19).  $T = 298\text{K}$ .  $d_{50}=5.62\cdot 10^{-6}\text{ m}$

t (s)	$\rho_{\text{Ca}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Mg}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Zn}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Si}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{B}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
5	35±3	10.2±0.4	55±6	6.3±0.5	7.0±0.3
15	59±3	13.4±0.5	81±8	9.4±0.7	9.6±0.3
30	66±4	15.8±0.5	102±8	14.4±0.9	11.9±0.4
60	70±4	17.1±0.5	114±8	17±1	12.4±0.4
180	77±5	18.7±0.7	127±9	21±1	13.8±0.4
300	82±5	19.6±0.7	141±10	22±1	14.9±0.4
450	86±5	21.1±0.8	149±10	24±1	15.9±0.5
600	90±6	21.9±0.9	156±11	25±1	17.1±0.5
900	96±6	22.6±0.9	168±12	27±2	18.1±0.5
1800	105±6	25±1	186±13	31±2	20.0±0.5
3600	118±7	29±1	219±15	37±2	23.2±0.6
5400	127±7	31±1	240±16	42±2	26.0±0.6

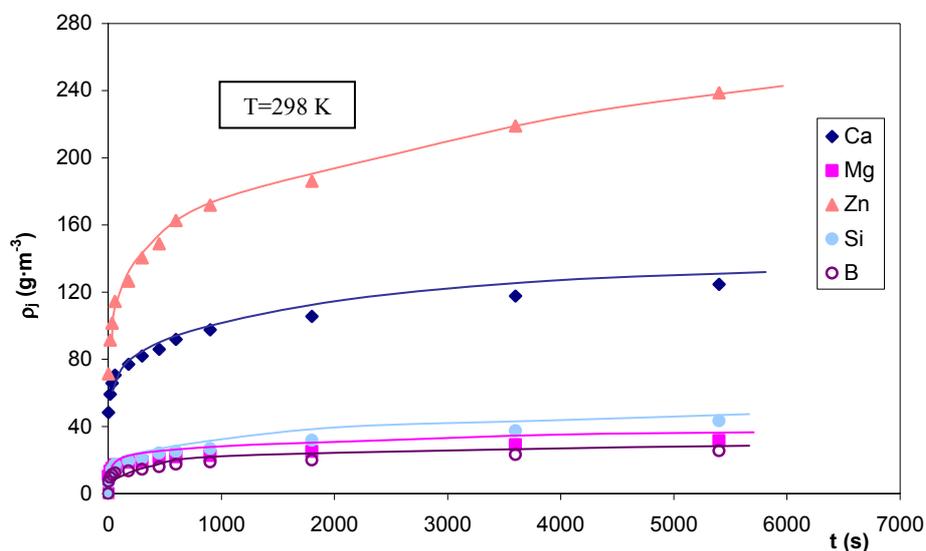


Figura 5.30: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 19).  $T = 298\text{K}$ .  $d_{50}=5.62\cdot 10^{-6}\text{ m}$

Tabla 5.22: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 20).  $T = 313\text{K}$ .  $d_{50}=5.62 \cdot 10^{-6}\text{ m}$

t (s)	$\rho_{\text{Ca}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Mg}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Zn}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Si}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{B}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
5	52±3	13.3±0.5	79±7	8.8±0.7	9.9±0.4
15	88±5	20.2±0.7	120±8	19±1	15.7±0.5
30	100±6	23.5±0.8	148±9	28±2	18.1±0.5
60	103±6	25±1	159±10	33±2	18.9±0.5
180	111±6	27±1	179±11	37±2	21.5±0.6
300	118±7	28±1	186±11	39±2	22.3±0.6
450	122±7	30±1	202±14	41±2	23.7±0.7
600	129±7	31±1	208±14	42±2	24.3±0.7
900	133±7	32±1	219±15	45±2	25.6±0.7
1800	144±7	34±1	242±16	51±3	28.2±0.7
3600	163±7	39±1	275±18	58±3	32.0±0.8
5400	174±7	42±1	300±19	64±3	33.7±0.8

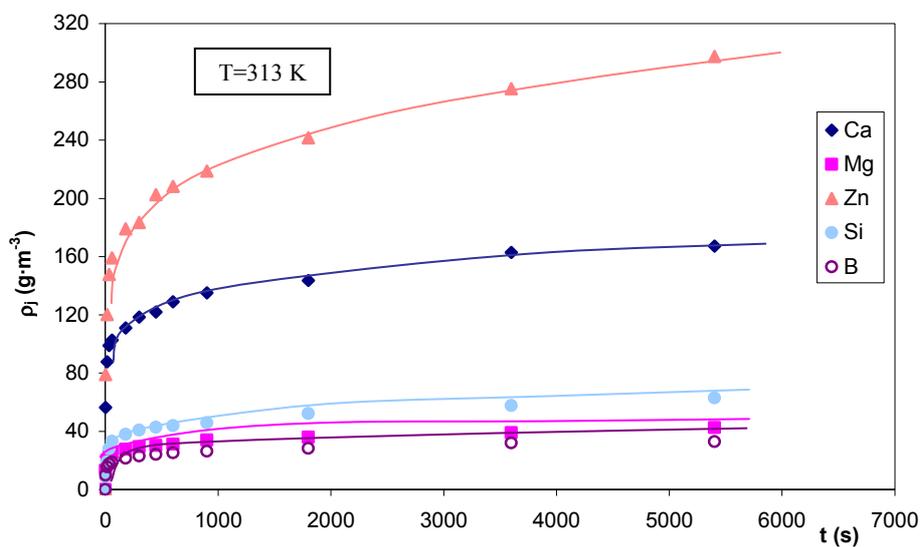


Figura 5.31: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 20).  $T = 313\text{K}$ .  $d_{50}=5.6 \cdot 10^{-6}\text{ m}$

Tabla 5.23: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 21). T = 333K.  $d_{50}=5.62 \cdot 10^{-6}$  m

t (s)	$\rho_{Ca}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Mg}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Zn}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_{Si}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$\rho_B$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
5	59±4	20.6±0.7	111±9	21±1	13.1±0.4
15	96±6	27±1	160±11	36±2	18.6±0.5
30	112±6	31±1	183±12	44±2	23.6±0.6
60	114±7	32±1	200±14	52±2	23.9±0.6
180	124±7	34±1	217±15	57±3	26.8±0.7
300	133±7	36±1	232±16	59±3	28.2±0.7
450	138±7	38±1	250±17	63±3	39.5±0.7
600	141±7	39±1	256±17	64±3	30.3±0.8
900	147±7	41±1	270±18	67±3	31.8±0.8
1800	162±7	43±1	297±19	73±3	35±1
3600	182±8	48±2	345±20	81±4	39±1
5400	198±8	52±2	375±21	88±4	43±1

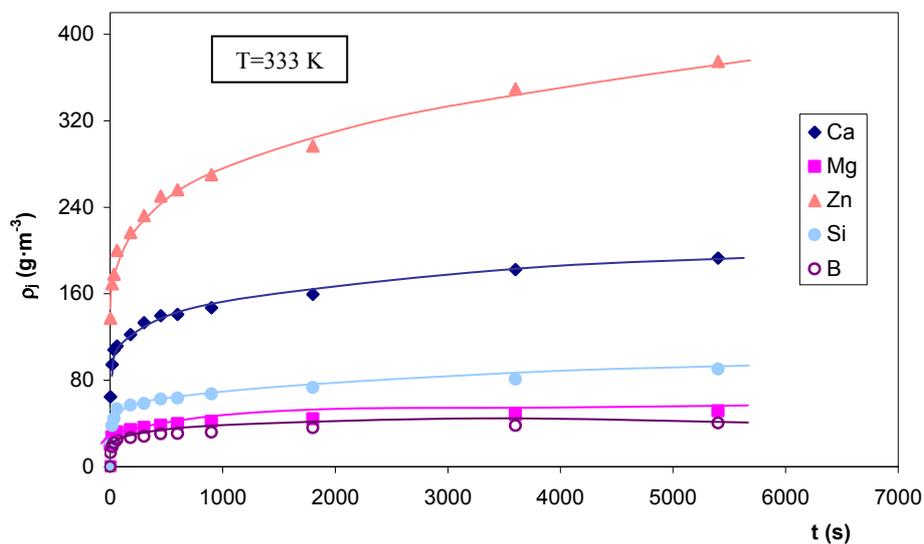


Figura 5.32: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 21). T = 333K.  $d_{50}=5.62 \cdot 10^{-6}$  m

Tabla 5.24: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 22).  $T = 353\text{K}$ .  $d_{50}=5.62\cdot 10^{-6}\text{ m}$

t (s)	$\rho_{\text{Ca}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Mg}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Zn}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Si}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{B}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
5	65±4	23±1	118±9	19±1	16.7±0.5
15	110±6	31±1	179±12	34±2	23.6±0.6
30	128±7	37±1	204±14	47±2	26±0.6
60	131±7	39±1	226±15	57±3	27.2±0.7
180	142±7	41±1	252±16	63±3	29.6±0.7
300	151±7	43±1	266±18	65±3	31.5±0.8
450	157±7	44±1	279±19	68±3	32.9±0.8
600	162±7	45±1	286±19	70±3	33.6±0.8
900	168±7	48±1	305±20	73±3	35±1
1800	186±8	51±1	347±22	80±4	39±1
3600	209±8	56±2	396±24	91±4	44±1
5400	230±8	60±2	434±27	99±5	47±1

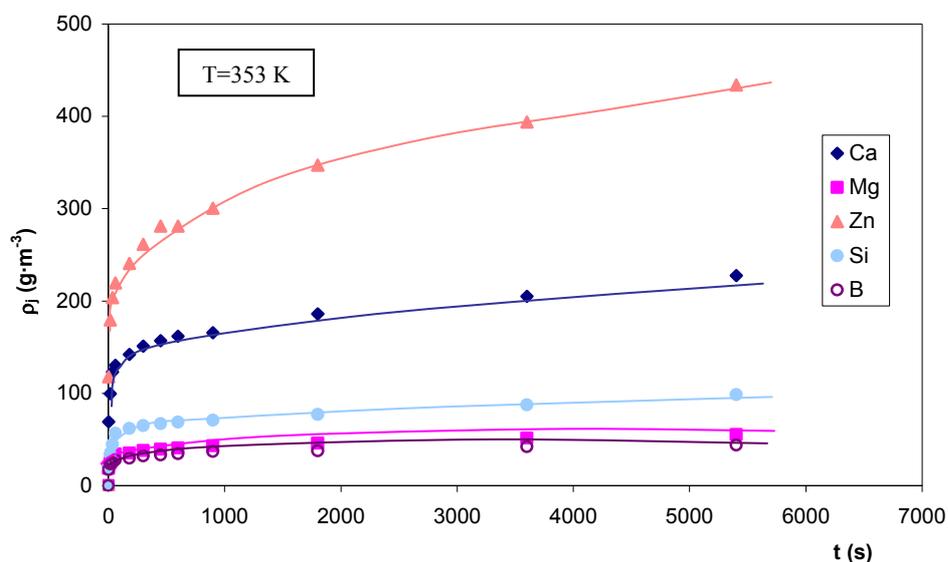


Figura 5.33: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 22).  $T = 353\text{K}$ .  $d_{50}=5.62\cdot 10^{-6}\text{ m}$

En las figuras 5.34 a 5.38 se han representado los resultados experimentales para cada uno de los elementos analizados a las cinco temperaturas de reacción, a fin de apreciar mejor en cada caso la influencia de la temperatura.

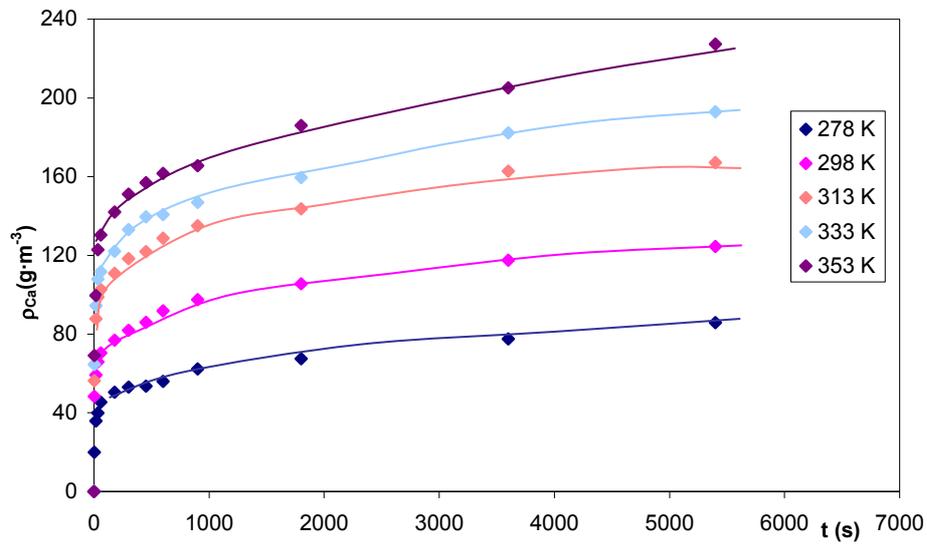


Figura 5.34: Variación de la concentración de calcio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia a las cinco temperaturas de operación

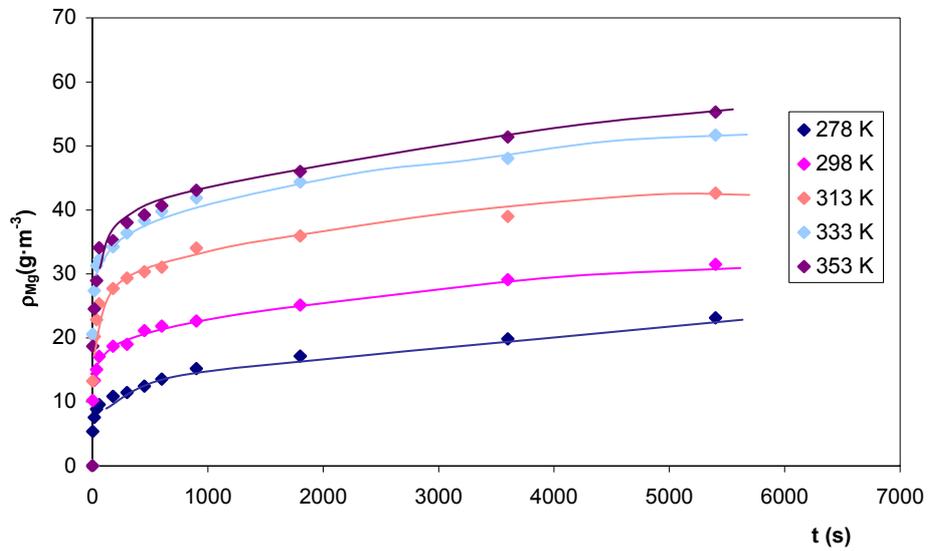


Figura 5.35 : Variación de la concentración de magnesio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia a las cinco temperaturas de operación

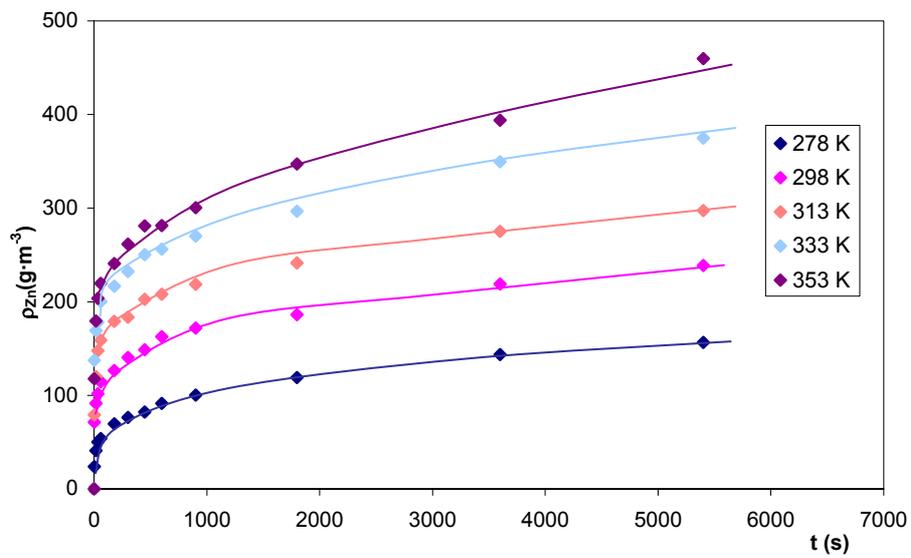


Figura 5.36: Variación de la concentración de cinc, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia a las cinco temperaturas de operación

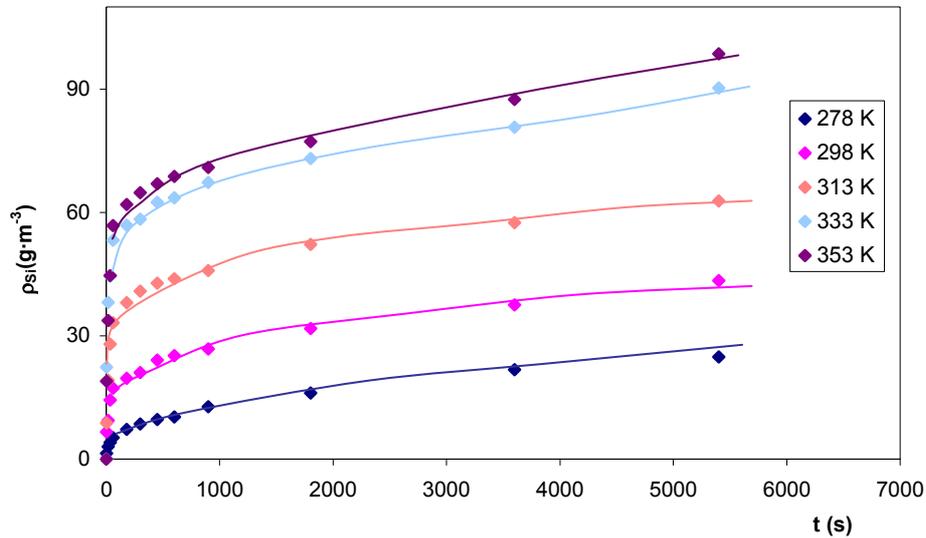


Figura 5.37: Variación de la concentración de silicio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia a las cinco temperaturas de operación

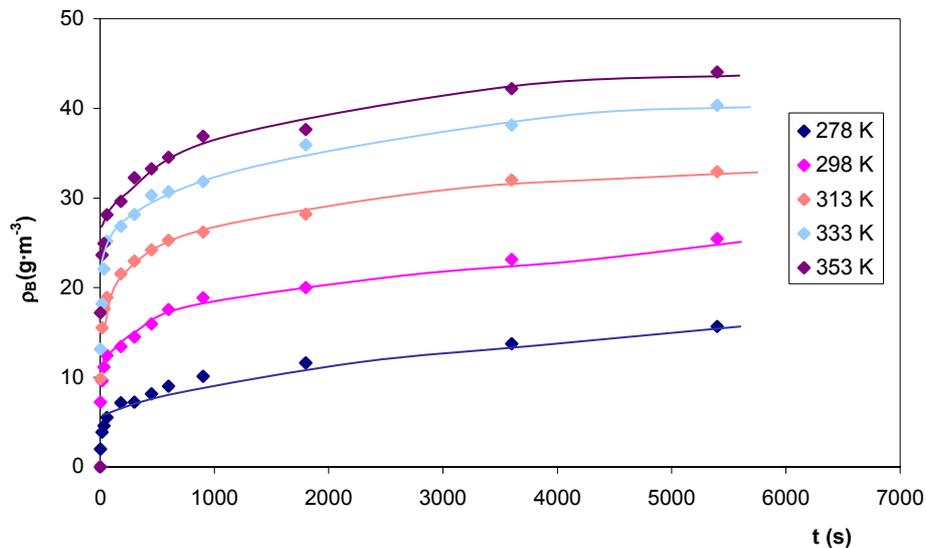


Figura 5.38: Variación de la concentración de boro, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia a las cinco temperaturas de operación

En las figuras 5.29 a 5.33 se puede observar que, dentro del intervalo de temperaturas ensayado, la disolución de los cationes de la frita en la fase líquida sigue el orden de mayor a menor: Zn, Ca, Si, Mg y B para cualquier tiempo de reacción. En las figuras 5.34 a 5.38 se observa que, para los cinco cationes estudiados, al aumentar la temperatura de reacción, las curvas de  $\rho_j=f(t)$  se desplazan hacia valores más altos de la concentración.

### 5.5.2 Influencia de la distribución de tamaños de partícula de la frita.

Para estudiar la influencia del tamaño de las partículas de frita sobre la velocidad global del proceso de disolución se realizaron cinco experimentos en los que se modificó el tamaño medio de las partículas de frita (véase el apartado 3.1.5) manteniendo constante el resto de condiciones de operación. En la tabla 5.25 se detalla el tamaño medio de partícula y la superficie específica de las muestras de frita utilizadas en cada experimento.

**Tabla 5.25: Diámetro medio de partícula y superficie específica de las muestras de frita ensayadas**

Experimento	23	24	25	26	19
$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	34.9	20.6	11.3	7.0	5.6
$S_e \cdot 10^{-6}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ )	0.770	1.300	1.862	1.950	2.086

Los cinco experimentos (nº 19 y nº 23 a 26) se realizaron a las condiciones de operación que se habían fijado en los apartados anteriores:

a/ **Mezcla de partida:** suspensión de frita en agua más glicina con la siguiente composición:

a.1.- **Agua**, con una fracción másica de **0.685**

a.2.- **Glicina**, con una fracción másica de **0.015**

a.3.- **Frita**, con los tamaños medios de partícula mostrados en la tabla 5.25, siendo su fracción másica de **0.3**

b/ Velocidad de agitación: **5500 rpm.**

c/ Temperatura de reacción: **298 K**

En los cinco experimentos, los valores de pH de la suspensión se mantuvieron sin variación apreciable en un valor de **pH de  $9.0 \pm 0.1$** .

En las tablas 5.26 a 5.30 se detallan los resultados de cada experimento y se representan en las figuras 5.39 a 5.43. (Para facilitar la lectura, los resultados del experimento 19, que ya se habían mostrado en el apartado anterior, se repiten en la tabla 5.30 y en la figura 5.43).

Tabla 5.26. Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 23). T = 298K.  $d_{50} = 34.9\mu\text{m}$

t (s)	$\rho_{\text{Ca}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Mg}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Zn}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Si}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{B}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
5	7.0±0.5	1.3±0.1	7±1	0.7±0.2	0.9±0.1
15	12.0±0.6	2.2±0.1	12±1	1.8±0.3	1.8±0.1
30	16.0±0.8	2.9±0.1	19±1	2.9±0.4	2.5±0.1
60	22±1	3.7±0.1	27±2	5.5±0.5	3.2±0.1
180	25±1	4.5±0.1	33±2	6.6±0.5	3.9±0.1
300	26±1	4.8±0.2	36±2	7.2±0.6	4.3±0.2
450	28±1	5.1±0.2	40±2	7.9±0.6	4.7±0.2
600	29±1	5.3±0.2	43±3	8.5±0.7	4.9±0.2
900	31±2	5.7±0.2	46±3	9.1±0.7	5.2±0.2
1800	35±2	6.6±0.2	54±4	10.8±0.7	5.9±0.2
3600	39±2	7.8±0.3	66±5	12.3±0.8	7.1±0.2
5400	43±2	8.9±0.3	73±6	14.2±0.9	8.0±0.3

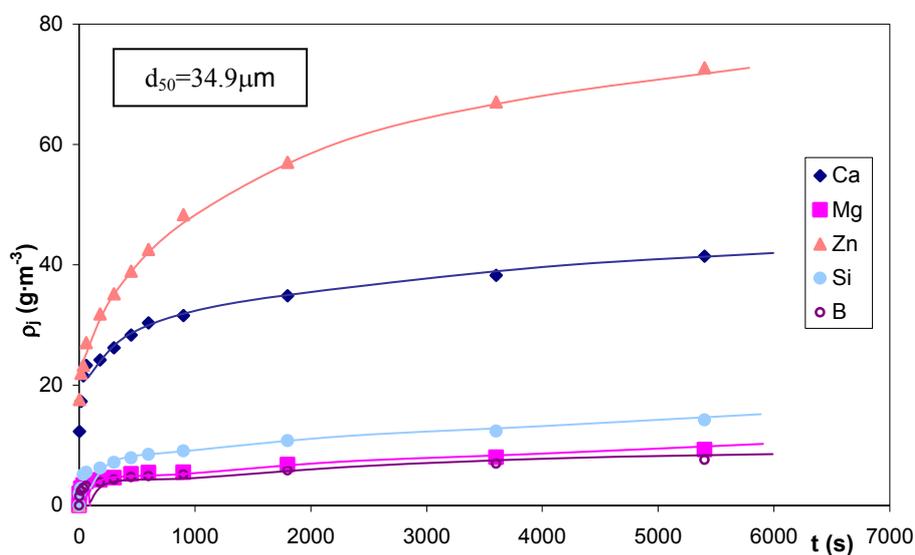


Figura 5.39: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 23). T = 298K

Tabla 5.27. Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 24). T = 298K.  $d_{50} = 20.6\mu\text{m}$

t (s)	$\rho_{\text{Ca}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Mg}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Zn}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Si}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{B}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
5	19±1	3.0±0.1	23±2	2.3±0.4	2.6±0.2
15	30±2	5.2±0.2	36±3	4.7±0.4	4.0±0.2
30	38±2	6.4±0.3	51±4	7.1±0.5	5.5±0.2
60	44±2	7.6±0.3	61±5	9.7±0.6	6.2±0.2
180	48±2	8.7±0.3	71±5	11.7±0.7	7.3±0.2
300	51±3	9.2±0.3	80±6	12.6±0.8	7.9±0.3
450	53±3	9.7±0.3	84±6	13.4±0.8	8.4±0.3
600	54±3	10.2±0.4	87±7	14.7±0.9	8.9±0.3
900	56±3	11.0±0.4	94±7	16±1	9.6±0.3
1800	65±4	12.3±0.5	105±8	18±1	11.0±0.4
3600	72±4	14.9±0.5	126±9	22±2	12.9±0.4
5400	79±4	16.4±0.6	139±10	25±2	14.5±0.4

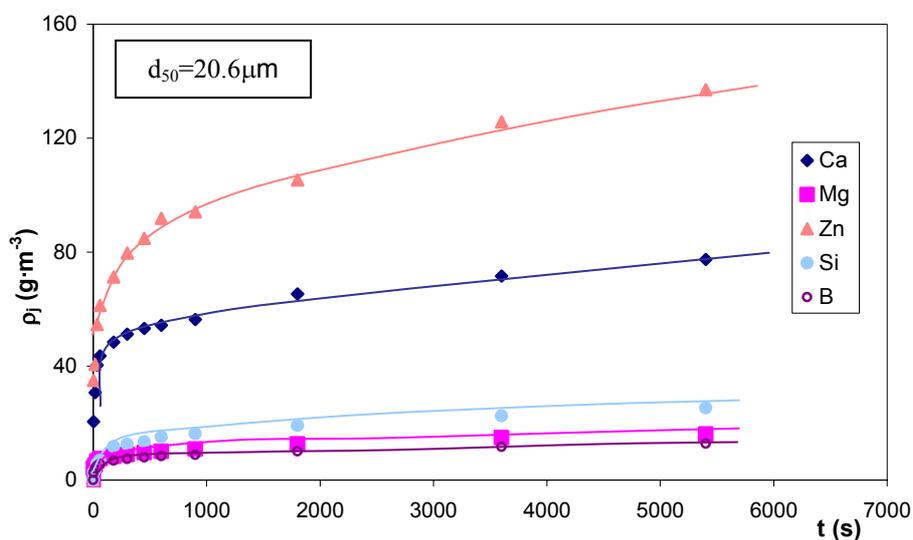


Figura 5.40: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 24). T = 298K

Tabla 5.28. Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 25). T = 298K.  $d_{50} = 11.3\mu\text{m}$

t (s)	$\rho_{\text{Ca}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Mg}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Zn}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Si}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{B}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
5	33±2	7.3±0.3	43±4	5.8±0.5	4.0±0.1
15	47±2	10.5±0.4	70±6	9.2±0.6	6.6±0.2
30	55±3	12.0±0.4	85±7	11.3±0.7	8.5±0.3
60	60±3	13.4±0.5	94±7	15.1±0.9	9.4±0.3
180	66±4	14.7±0.5	112±8	18±1	11.0±0.4
300	68±4	15.6±0.5	116±8	19±1	11.7±0.4
450	72±4	16.6±0.6	122±8	21±1	12.4±0.4
600	76±5	17.2±0.6	127±9	22±1	13.1±0.4
900	80±5	18.5±0.7	136±9	23±1	14.3±0.4
1800	88±5	20.6±0.8	159±10	27±2	16.0±0.5
3600	100±6	23.0±0.9	185±11	32±2	18.7±0.5
5400	109±7	26±1	207±12	36±2	21.0±0.6

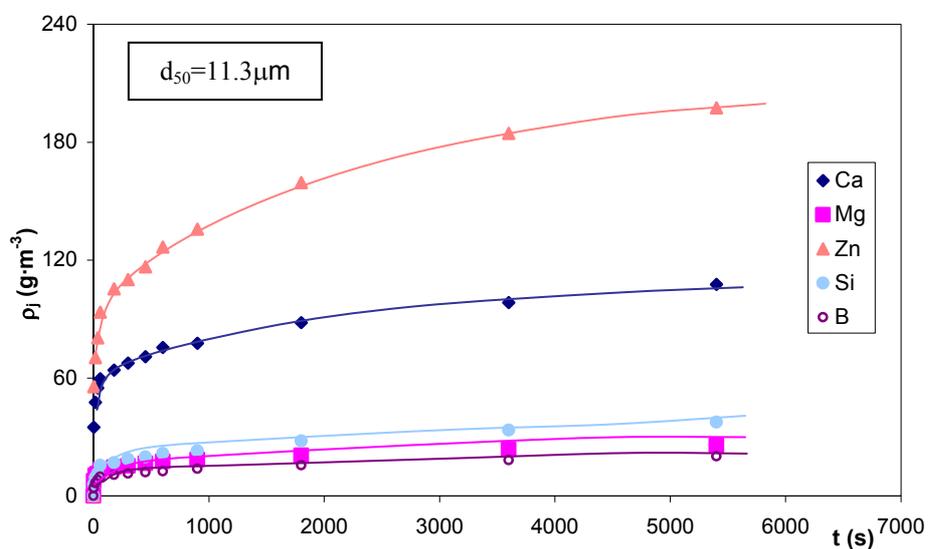


Figura 5.41: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 25). T = 298K

Tabla 5.29. Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 26). T = 298K.  $d_{50} = 7.0\mu\text{m}$

t (s)	$\rho_{\text{Ca}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Mg}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Zn}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Si}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{B}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
5	39±2	8.4±0.3	50±4	5.6±0.5	4.6±0.2
15	48±2	12.2±0.4	74±5	8.6±0.6	7.4±0.3
30	62±3	14.0±0.5	88±6	13.5±0.7	9.5±0.3
60	66±4	15.3±0.5	95±7	17±1	10.1±0.3
180	73±4	16.7±0.6	118±8	19±1	11.8±0.4
300	77±4	17.7±0.6	126±8	20±1	12.7±0.4
450	79±5	18.5±0.6	131±9	22±1	13.8±0.4
600	82±5	18.9±0.7	138±10	23±1	14.2±0.4
900	88±5	20.3±0.7	148±11	25±2	15.4±0.5
1800	95±6	23.3±0.8	170±12	29±2	17.4±0.5
3600	111±6	26.5±0.9	197±13	34±2	20.5±0.6
5400	119±7	29±1	220±15	39±2	22.8±0.6

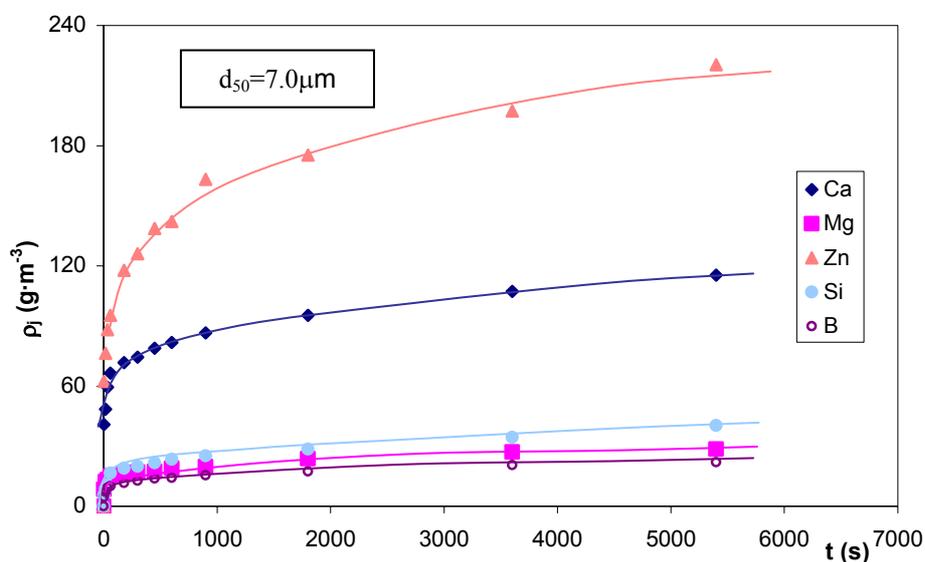


Figura 5.42: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 26). T = 298K

Tabla 5.30. Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 19). T = 298K.  $d_{50} = 5.6\mu\text{m}$

t (s)	$\rho_{\text{Ca}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Mg}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Zn}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{Si}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	$\rho_{\text{B}}$ ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )
5	46±3	10.2±0.4	55±6	6.3±0.5	7.0±0.3
15	59±3	13.4±0.5	81±8	9.4±0.7	9.6±0.3
30	66±4	15.8±0.5	102±8	14.4±0.9	11.9±0.4
60	70±4	17.1±0.5	114±8	17±1	12.4±0.4
180	77±5	18.7±0.7	127±9	21±1	14.2±0.4
300	82±5	19.6±0.7	141±10	22±1	14.9±0.4
450	86±5	21.1±0.8	149±10	24±1	15.9±0.5
600	90±6	21.9±0.9	156±11	25±1	17.1±0.5
900	96±6	22.6±0.9	168±12	27±2	18.1±0.5
1800	105±6	25±1	186±13	31±2	20.0±0.5
3600	118±7	29±1	219±15	37±2	23.2±0.6
5400	127±7	31±1	240±16	42±2	26.0±0.6

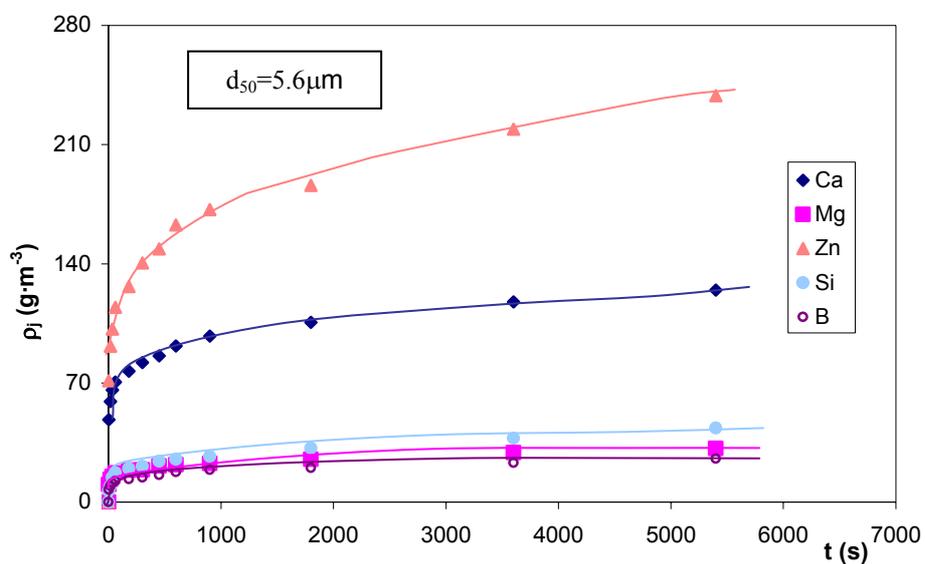


Figura 5.43: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 19). T = 298K

En las figuras 5.44 a 5.48 se han representado los resultados experimentales para cada uno de los elementos analizados en las cinco muestras de frita ensayadas (cada una de ellas con un tamaño medio de partícula diferente).

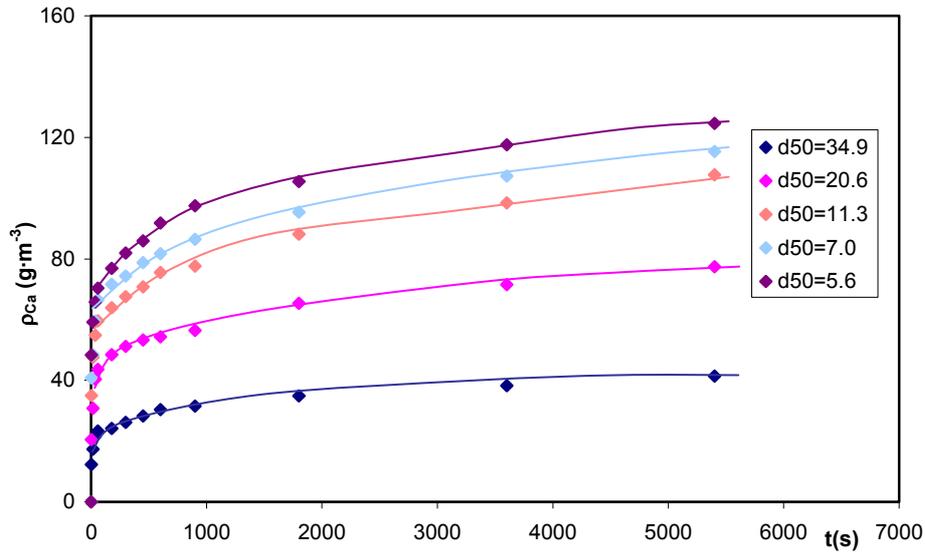


Figura 5.44: Variación de la concentración de calcio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia, a los cinco tamaños medios de partícula ensayados.  $T = 298K$

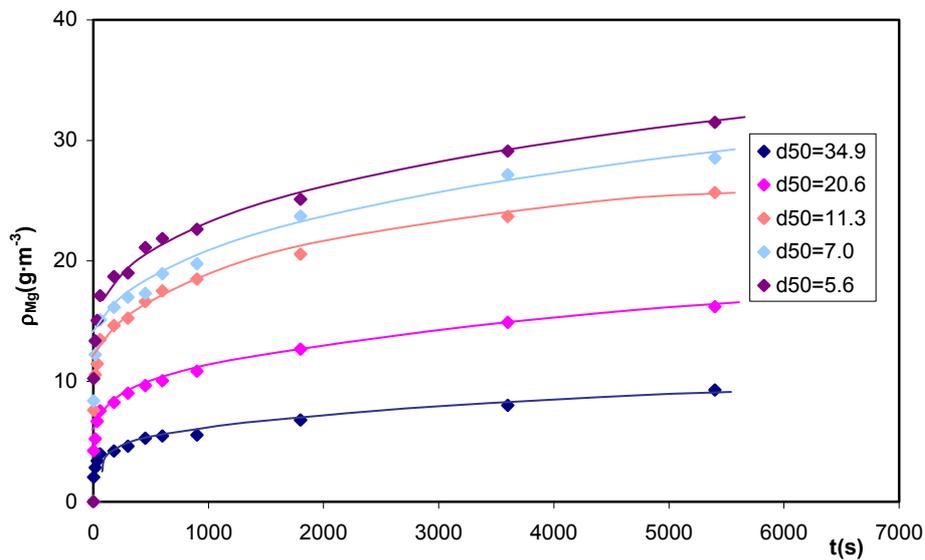


Figura 5.45: Variación de la concentración de magnesio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia, a los cinco tamaños medios de partícula ensayados.  $T = 298K$

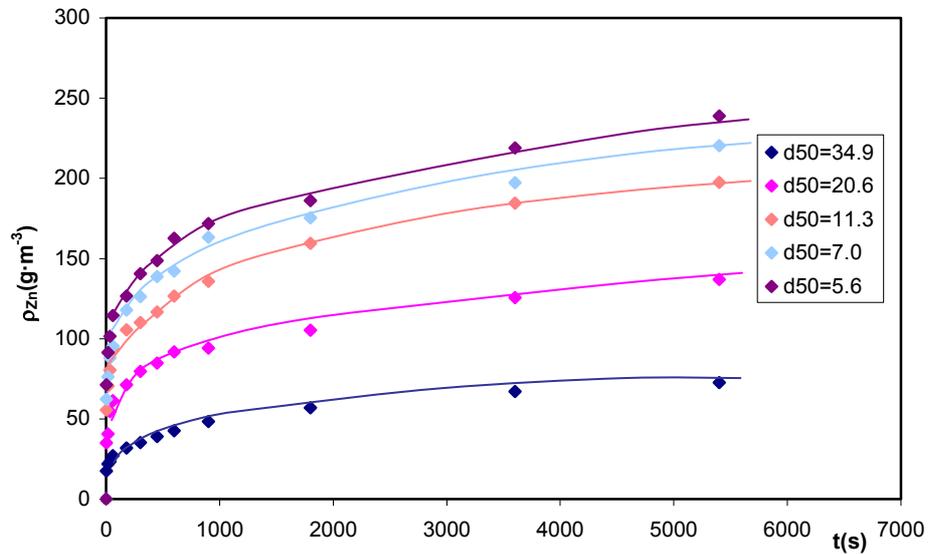


Figura 5.46: Variación de la concentración de cinc, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia, a los cinco tamaños medios de partícula ensayados.  $T = 298\text{K}$

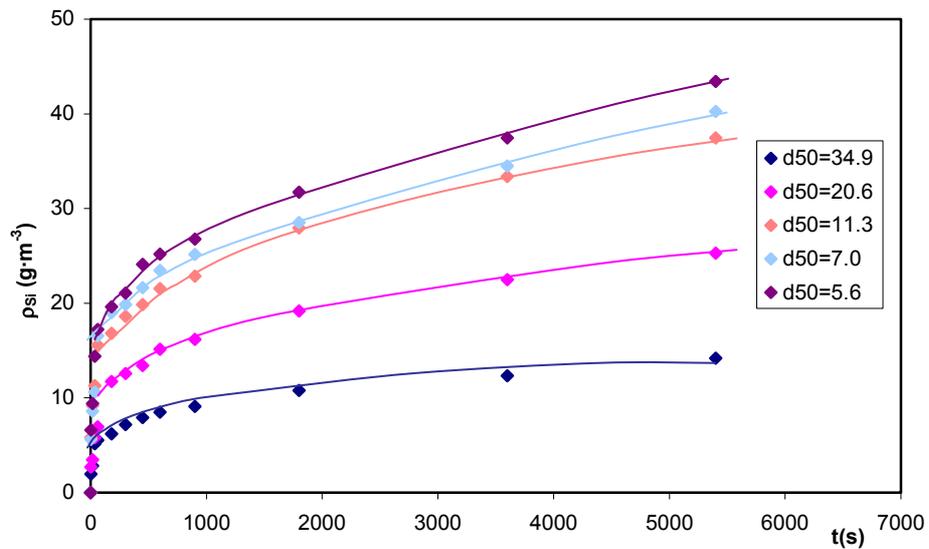


Figura 5.47: Variación de la concentración de silicio, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia, a los cinco tamaños medios de partícula ensayados.  $T = 298\text{K}$

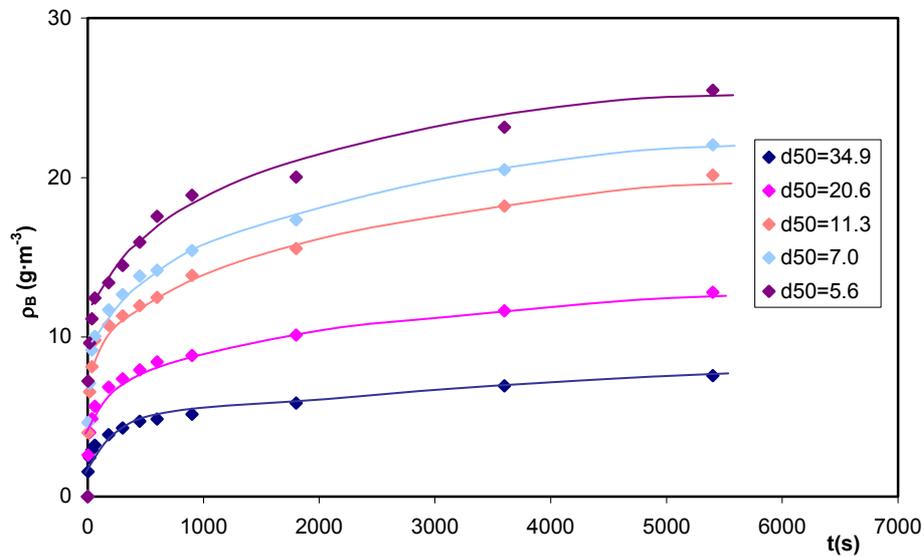


Figura 5.48: Variación de la concentración de boro, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia, a los cinco tamaños medios de partícula ensayados.  $T = 298K$

En las figuras 5.39 a 5.43 se observa que las representaciones de  $\rho_j = f(t)$  siguen el mismo orden descendente (Zn, Ca, Si, Mg y B), tanto en lo referente al valor absoluto de  $\rho_j$  como en lo que respecta a la pendiente de las curvas (para todos los tamaños medios de partícula estudiados) que ya se había observado al estudiar la influencia de la temperatura.

Por otra parte, en las figuras 5.44 a 5.48, donde se han representado los resultados obtenidos para cada elemento con los diferentes tamaños medios de partícula ensayados, se pone de manifiesto, para todos los cationes, que su concentración en la fase líquida es mayor cuanto menor es el tamaño medio de las partículas de frita, es decir, cuanto mayor es la superficie específica de las mismas. Circunstancia que también se aprecia al comparar las pendientes de las curvas de  $\rho_j = f(t)$ , directamente proporcionales a la velocidad a la que se desarrolla el proceso, que se incrementa al aumentar la superficie específica, que está directamente relacionada con el área de la interfaz líquido-sólido en los procesos, tanto físicos como químicos, en los que participa una fase sólida y una fase líquida.

### 5.5.3 *Discusión de los resultados. Selección del modelo cinético*

Con vistas a proponer un modelo cinético y deducir una ecuación, de la forma  $\rho_j = f(t)$ , para tratar de correlacionar los datos experimentales, teniendo en cuenta el tipo de reactor empleado (RDTA), las condiciones a las que se han realizado los experimentos y los resultados obtenidos de los que se ha informado en los apartados anteriores, así como las consideraciones expuestas en la Introducción (Apartado 1.4) se admitieron las premisas e hipótesis que se detallan a continuación:

i) El proceso se desarrolla, en condiciones isotérmicas, en un RDTA en el que la composición de la suspensión frita-agua (más aditivos) se mantiene uniforme en todo el volumen del reactor.

ii) Las partículas de frita no cambian de tamaño durante el proceso de disolución, ya que se incorpora a la fase acuosa una fracción muy pequeña de las mismas.

iii) Los experimentos realizados para estudiar la cinética del proceso, se han desarrollado a una velocidad de agitación de la mezcla (suspensión), en el RDTA, lo suficientemente elevada para que las etapas de transporte turbulento (etapas 1 y 7, Apartado 1.4.2) entre la fase líquida y la superficie (interficie) de las partículas de frita no influyan sobre la velocidad global del proceso.

iv) Las reacciones de quimisorción de los iones  $H^+$  y  $OH^-$ , y la de quimidesorción de los iones hidratados  $M(OH)_n$  son reversibles y muy rápidas, por lo que se supondrá que prácticamente alcanzan instantáneamente el equilibrio (etapas 2 y 6 respectivamente, Apartado 1.4.2).

v) Los protones  $H^+$  se difunden a través de la estructura vítrea (etapa 5, Apartado 1.4.2) a una velocidad mucho mayor que los iones  $M^{+n}$ , debido a que son mucho más pequeños, por lo que la etapa de difusión de los iones  $H^+$  no debe influir sobre la velocidad global del proceso.

vi) Dadas las características del sólido (partícula de frita), se considerará que el fenómeno de difusión de los iones  $M^{+n}$  a través de su estructura, se desarrolla muy lentamente, con una difusividad efectiva muy baja. En consecuencia, se supondrá que tiene lugar, en régimen no estacionario, a través de una lámina sólida de espesor semi-infinito, en una sola dirección y en sentido perpendicular a su superficie (ver figura 1.13).

vii) Dado que las suspensiones frita-agua de las que se ha partido contenían más de 1.5% en peso de glicina, ésta es capaz de complejar rápidamente los cationes susceptibles de reaccionar con ella, cuando se incorporan a la fase líquida, en el intervalo de condiciones de operación estudiado. En consecuencia, la concentración de iones  $Ca(II)$ ,  $Mg(II)$  y  $Zn(II)$  disponibles

en la fase acuosa para quimisorberse en la superficie de las partículas de frita se considerará despreciable, para tiempos de permanencia relativamente largos, si se acepta que se ha completado la reacción de complejación que se desarrolla a velocidad elevada. En este caso, para los cationes indicados, la reacción superficial de hidratación de los iones  $M^{+n}$  podría considerarse que opera irreversiblemente, ya que no podrá quimisorberse  $M(OH)_n$  en la superficie de la partícula (interficie de reacción), por estar complejado en la fase líquida y estar el equilibrio de la etapa de quimisorción de dicho componente completamente desplazada a la derecha.

De acuerdo con lo que antecede, únicamente las etapas 3 (reacción química superficial de hidratación de los iones  $M^{+n}$ ) y 4 (difusión de los iones  $M^{+n}$  a través de la microestructura de la partícula de frita), del Apartado 1.4.2, deberían influir sobre la velocidad global del proceso de disolución. Por tanto, son las únicas que se considerarán para tratar de obtener una expresión matemática representativa de la velocidad global a la que transcurre dicho proceso.

Los resultados obtenidos en el test de interrupción (Apartado 5.4) han confirmado que la etapa de difusión de los cinco elementos estudiados, a través de la estructura de cada partícula de frita, juega un importante papel en el proceso de su disolución en el medio acuoso alcalino.

Dado que, como se ha indicado anteriormente, se parte del supuesto de que el desplazamiento de los elementos a través de la partícula se efectúa por un mecanismo de difusión muy lento, debido a las características del sólido y a que el intervalo de temperaturas estudiado (278-353K) es relativamente bajo, se pensó que la etapa de difusión podría comenzar a controlar el proceso prácticamente desde su comienzo.

No obstante, a la vista de la elevada pendiente del primer tramo de las curvas experimentales  $\rho_j = f(t)$  obtenidas (Apartados 5.5.1 y 5.5.2), parecía probable que, para valores muy pequeños del tiempo de permanencia pudiera influir, además o exclusivamente, la velocidad a la que se desarrolla la etapa química de reacción superficial de formación de los hidratos  $M(OH)_n$  sobre la velocidad global del proceso, teniendo en cuenta que, en el momento inicial (tiempos de permanencia muy cortos), no existe un gradiente de concentración dentro de la partícula de frita que actúe de fuerza impulsora de la difusión de los elementos que se disuelven. Este gradiente de concentraciones sólo se genera después de haberse iniciado la incorporación a la fase acuosa de los elementos situados inicialmente en la superficie de las partículas de frita.

Por otra parte, existe el precedente de los resultados obtenidos en otro estudio anterior en el que se estudió la disolución del plomo, contenido en fritas cerámicas, en medio ligeramente ácido<sup>[79, 80]</sup>. En dicho trabajo, se llegó a la

conclusión de que durante un corto periodo del tiempo de permanencia, al iniciarse el proceso, éste estaba fuertemente influenciado por la velocidad a la que se desarrollaba la etapa química de reacción superficial entre los iones  $H^+$ , presentes en la fase líquida, y el Pb ubicado en la superficie de las partículas de frita.

Para preseleccionar el modelo cinético y las ecuaciones de la forma  $\rho_j = f(t)$  más adecuadas se eligió uno de los experimentos realizados y, con los resultados experimentales correspondientes, se fueron ensayando las diferentes posibilidades. La validez de las ecuaciones preseleccionadas se ha contrastado luego con los datos experimentales, correspondientes a los cinco elementos estudiados, obtenidos en el resto de experimentos (Apartado 5.5.4).

En el apartado 9 (Anexo), se describe detalladamente la deducción de las ecuaciones de la forma  $\rho_j = f(t)$  que mejor se han adaptado a los resultados experimentales. Al proponer el modelo y el mecanismo, a partir del que se han obtenido, se ha procurado seguir la “filosofía básica” propuesta por **O. Levenspiel** en las “Notas Explicatorias”<sup>[118]</sup> que expone al principio de su obra “**The Chemical Reactor Omnibook**” consistente en seleccionar, siempre que sea posible, un modelo dinámico relativamente simple, para representar el mecanismo del proceso, que conduzca a expresiones matemáticas, lo más sencillas y fáciles de manejar posibles, suficientemente representativas del comportamiento del sistema.

Para realizar los ensayos previos se eligió la representación  $\rho_{Ca} = f(t)$ , correspondiente al experimento nº 18, realizado a 278K. Las primeras pruebas se efectuaron a partir de las ecuaciones diferenciales obtenidas para el modelo elegido que se integraban por Runge Kutta de cuarto orden, utilizando un programa de integración que permitía realizar tanteos con facilidad. Una vez comprobada la idoneidad de una ecuación, se procedía a su integración analítica, si era posible, continuando los ensayos con la expresión matemática resultante de la integración.

Los mejores resultados se obtuvieron partiendo de la ecuación que se expone a continuación, obtenida considerando, además de las hipótesis antes expuestas, que las etapas de difusión y de reacción química de hidratación de los iones  $M^{+n}$  influían con la misma intensidad, desde el comienzo del proceso, sobre la velocidad global, o con ecuaciones derivadas de ésta (ver Apartado 9):

$$\frac{d\rho_j}{dt} = \frac{m_t}{V_L \cdot \rho_p} \cdot S_e \cdot \left\{ \frac{w_{j0}^s \cdot \rho_p \cdot 10^3 - \rho_j / K_c \cdot c_{OH}^L}{\frac{1}{k \cdot c_{OH}^L} + \left( \frac{\pi \cdot t}{D} \right)^{1/2}} \right\} \quad [5.1]$$

Donde:

$\rho_j$ : Concentración de  $A_j$  en la fase líquida ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$t$ : Tiempo de permanencia (s)

$m_t$ : Masa de frita en la mezcla de partida (kg)

$V_L$ : Volumen de fase líquida en el reactor ( $\text{m}^3$ )

$\rho_p$ : Densidad de la frita ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$S_e$ : Superficie específica de la frita ( $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$ )

$w_{j0}^s$ : Fracción másica inicial de  $A_j$  en la frita

$K_c$ : Constante de equilibrio de reacción ( $\text{m}^3\cdot\text{kmol}^{-1}$ )

$c_{OH}^L$ : Concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la fase líquida ( $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ )

$k$ : Constante de velocidad de reacción ( $\text{m}^4\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{kmol}^{-1}$ )

$D$ : Difusividad efectiva ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

En esta ecuación había tres parámetros:  $K_c$ ,  $k$  y  $D$ , cuyo valor se desconocía y que era muy difícil determinar simultáneamente a partir de los resultados experimentales, por lo que se pensó en aplicarla, por separado para facilitar los cálculos, operando del modo siguiente:

a) primero se aplicó al tramo inicial de las curvas  $\rho_{Ca} = f(t)$ , suponiendo que, en los primeros momentos el proceso estaba controlado por la etapa de reacción química, eliminando así la presencia de la difusividad efectiva ( $D$ ), pudiendo determinar el orden de magnitud de los valores de  $k$  y  $K_c$ ;

b) seguidamente se aplicó al tramo final, suponiendo que, para tiempos de permanencia suficientemente largos, el proceso estaba controlado sólo por la etapa de difusión o por ambas, pudiendo determinar así el valor de  $D$ .

#### 5.5.3.1 Tramo inicial de las curvas $\rho_j = f(t)$

Al considerar que, durante este tramo, la velocidad global está controlada por la velocidad a la que se desarrolla la etapa de reacción química superficial (1.30), puede despreciarse el término  $(\pi \cdot t / D)^{1/2}$ , en la ecuación [5.1], de modo que resulta:

$$\begin{aligned}
\frac{d\rho_j}{dt} &= \frac{m_t}{V_L \cdot \rho_p} \cdot S_e \cdot \left\{ \frac{w_{j0}^s \cdot \rho_P \cdot 10^3 - \rho_j / K_C \cdot c_{OH}^L}{\frac{1}{k \cdot c_{OH}^L}} \right\} = \\
&= \frac{m_t}{V_L \cdot \rho_p} \cdot S_e \cdot \frac{k}{K_C} \left\{ K_C \cdot c_{OH}^L \cdot w_{j0}^s \cdot \rho_P \cdot 10^3 - \rho_j \right\} = \\
&= \frac{m_t}{V_L \cdot \rho_p} \cdot S_e \cdot \frac{k}{K_C} \left\{ \rho_0 - \rho_j \right\} \quad [5.2]
\end{aligned}$$

Donde

$$\rho_0 = K_C \cdot c_{OH}^L \cdot w_{j0}^s \cdot \rho_P \cdot 1000 \quad [5.3]$$

Mediante la ecuación [5.2], integrándola numéricamente por el procedimiento antes mencionado, se pudieron ajustar bien los resultados experimentales  $\rho_{Ca} = f(t)$ , hasta  $t = 30s$ , según puede apreciarse en la figura 5.49, partiendo de la hipótesis de que, durante este corto periodo de tiempo, aún no había actuado el complejante sobre el ión Ca(II) hidratado incorporado a la disolución.

Esta ecuación diferencial puede integrarse analíticamente resultando:

$$\rho_j = \rho_0 \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{m_t \cdot S_e \cdot k}{V_L \cdot \rho_p \cdot K_C} \cdot t\right) \right\} \quad [5.4]$$

Los valores de las distintas variables de operación utilizados en la integración, así como los valores obtenidos de  $k$  y  $K_c$ , para el mejor ajuste, y los valores calculados de  $\rho_{Ca} = f(t)$ , se detallan en la tabla 5.31.

**Tabla 5.31: Condiciones de operación, parámetros obtenidos y valores calculados de  $\rho_{Ca}=f(t)$ , al comprobar la viabilidad de la ecuación (5.2) (experimento 18)**

$m_t$ (kg)	2.79
$\rho_p$ (kg·m <sup>-3</sup> )	2825
$V_L$ (m <sup>3</sup> )	0.00651
$S_e$ (m <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup> )	$2.086 \cdot 10^6$
$K_c$ <sup>(1)</sup>	20.5
$k$ <sup>(1)</sup>	$8.3 \cdot 10^{-6}$

$t$ (s)	$\rho_{Ca}$ (g·m <sup>-3</sup> )
0	0
5	20.0
10	30.5
15	36.1
20	39.0
25	40.5
30	41.3
40	42.0
45	42.3

(1) Las unidades son las que se muestran en la ecuación (5.1).

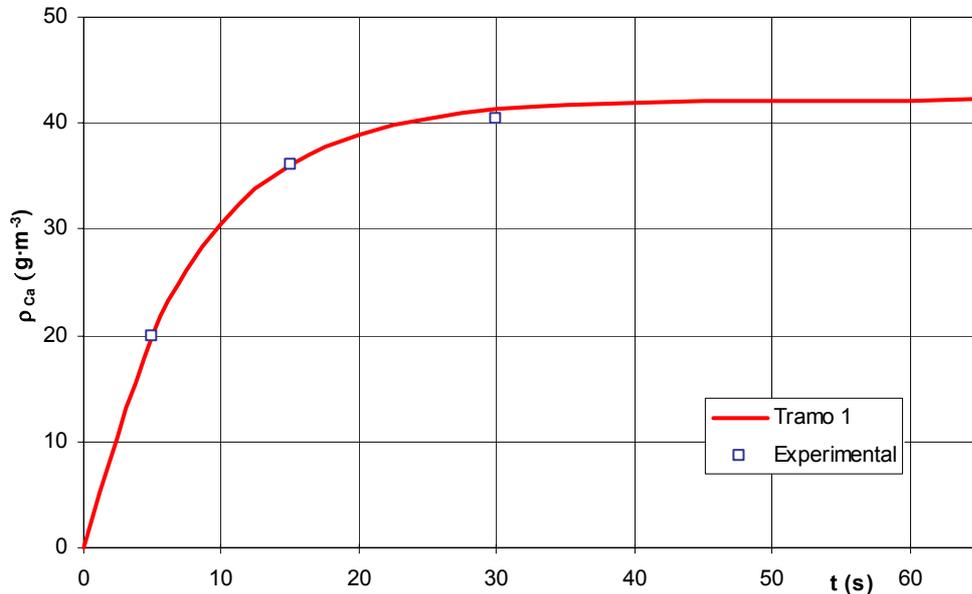


Figura 5.49: Ajuste de los valores experimentales de  $\rho_{Ca} = f(t)$ , del experimento 18, mediante la ecuación [5.2]. ( $t \leq 45$  s)

### 5.5.3.2 Tramo final de las curvas $\rho_j = f(t)$

A la vista de los resultados obtenidos para el primer tramo ( $t \leq 45$  s), se decidió aplicar la ecuación [5.1], a los datos experimentales  $\rho_{Ca} = f(t)$  correspondientes al experimento n° 18. En este caso, suponiendo que, para valores relativamente largos del tiempo de permanencia, el ión  $Ca^{+2}$  ya se encontraba complejoado en la disolución, podía considerarse que la concentración de sus iones en la fase líquida, a los efectos de participar en la reacción de quimisorción (1.31) y, por tanto, en la reacción inversa de la etapa química superficial de hidratación (1.30), era prácticamente nula. Por lo tanto, la reacción química superficial de hidratación podía considerarse que se comportaba como si fuera irreversible, pudiéndose eliminar, en consecuencia, el sustraendo del corchete del segundo miembro de la ecuación [5.1], resultando:

$$\frac{d\rho_j}{dt} = \frac{m_t}{V_L \cdot \rho_p} \cdot S_e \cdot \left\{ \frac{w_{j0}^s \cdot \rho_p \cdot 10^3}{\frac{1}{k \cdot c_{OH}^L} + \left(\frac{\pi \cdot t}{D}\right)^{1/2}} \right\} \quad [5.5]$$

Al aplicar esta ecuación para tratar de ajustar los datos experimentales se observó: a) Que sólo se adaptaba bien a los resultados experimentales si se

aplicaba a partir de un tiempo de permanencia de **100 s**; b) Que los valores de la resistencia de la etapa química:  $1/k \cdot c_{OH}^L$  calculados con los valores de  $k$  obtenidos en los ajustes realizados eran despreciables (del orden de cien veces más pequeños para valores de  $t \geq 100$  s) en comparación a los de la resistencia de la etapa de difusión  $(\pi \cdot t / D)^{1/2}$ , por lo que prácticamente no influían sobre el ajuste, de modo que, en adelante, se decidió considerar que, en el tramo de valores altos del tiempo de permanencia, el proceso estaba controlado únicamente por la etapa de difusión. Aceptando esta posibilidad, se puede eliminar el término  $(1/k \cdot c_{OH}^L)$  en la ecuación [5.5] que queda en la forma:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_j}{dt} &= \frac{m_t}{V_L \cdot \rho_p} \cdot S_e \cdot \left[ \frac{w_{j0}^s \cdot \rho_p \cdot 10^3}{\left(\frac{\pi \cdot t}{D}\right)^{1/2}} \right] = \\ &= \frac{m_t \cdot w_{j0}^s \cdot 10^3}{V_L} \cdot S_e \cdot \left(\frac{D}{\pi \cdot t}\right)^{1/2} \end{aligned} \quad [5.6]$$

Esta ecuación diferencial se puede integrar analíticamente, resultando:

$$\rho_j = \rho_{j1} + 2 \cdot m_t \cdot w_{j0}^s \cdot 10^3 \cdot \frac{S_e}{V_L} \cdot \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} \cdot (t^{1/2} - t_1^{1/2}) \quad [5.7]$$

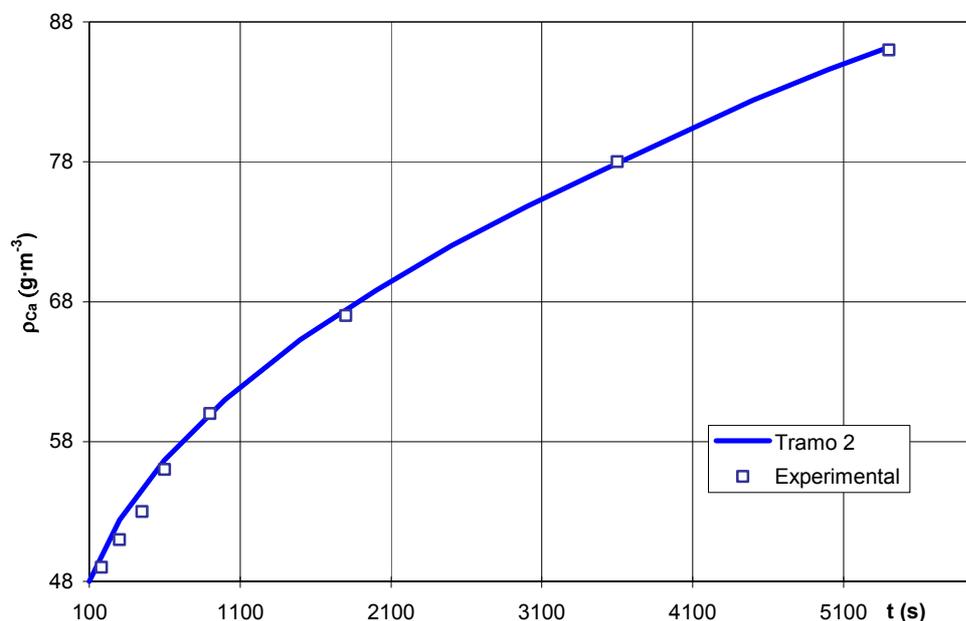
en la que  $\rho_{j1}$  y  $t_1$  representan la concentración de  $A_j$  y el tiempo de permanencia correspondientes al comienzo de aplicación de la ecuación [5.6] y, en principio, al final de la aplicación de la ecuación diferencial [5.2] ó la ecuación integrada [5.4] propuestas para ajustar el primer tramo de las curvas  $\rho_{Ca} = f(t)$ .

Ajustando la ecuación [5.6] al tramo de la curva  $\rho_{Ca} = f(t)$ , para valores del tiempo de permanencia mayores que **100 s**, se obtuvo la representación gráfica que se muestra en la figura 5.50, con el valor de la difusividad efectiva que se detalla en la tabla 5.32.

**Tabla 5.32** Condiciones de operación, parámetros obtenidos y valores calculados de  $\rho_{Ca}=f(t)$ , al comprobar la viabilidad de la ecuación [5.5] (experimento 18)

$m_t$ (kg)	2.79
$\rho_p$ (kg·m <sup>-3</sup> )	2825
$V_L$ (m <sup>3</sup> )	0.00651
$S_e$ (m <sup>2</sup> ·m <sup>-3</sup> )	$2.086 \cdot 10^6$
$D$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$6.6 \cdot 10^{-23}$

$t$ (s)	$\rho_{Ca}$ (g·m <sup>-3</sup> )
100	48.0
300	52.4
600	56.7
1000	61.0
1500	62.3
2000	68.8
2500	72.0
3000	74.8
3500	77.4
4000	79.9
4500	82.4
5000	84.6
5400	86.2



**Figura 5.50:** Ajuste de los valores experimentales de  $\rho_{Ca} = f(t)$ , del experimento 18, mediante la ecuación [5.5]. ( $t \geq 100$  s)

En un intento de adaptar mejor el modelo a los resultados experimentales se modificó la ecuación (5.6) introduciendo como variable independiente un tiempo de permanencia modificado  $\theta = t - t_1$ , resultando:

$$\frac{d\rho_j}{d\theta} = \frac{m_t \cdot w_{j0}^s \cdot 10^3}{V_L} \cdot S_e \cdot \left( \frac{D}{\pi \cdot \theta} \right)^{1/2} \quad [5.8]$$

que al integrarla analíticamente se obtuvo:

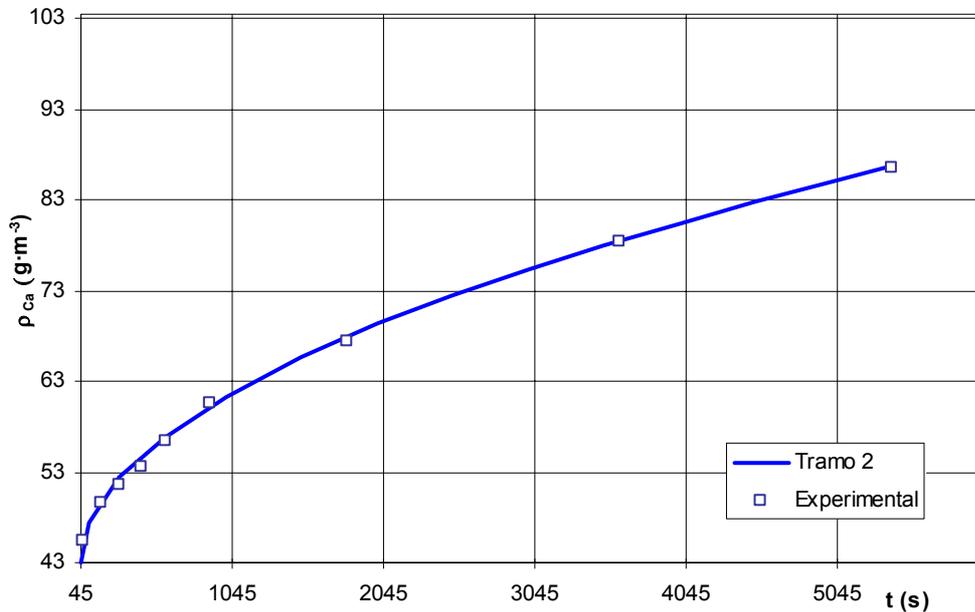
$$\rho_j = \rho_{j1} + 2 \cdot m_t \cdot w_{j0}^s \cdot 10^3 \cdot \frac{S_e}{V_L} \cdot \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} \cdot (t - t_1)^{1/2} \quad [5.9]$$

Ajustando con esta ecuación los resultados experimentales correspondientes al tramo final de la curva  $\rho_{Ca} = f(t)$ , se obtuvo la representación gráfica que se muestra en la figura 5.51 con el mismo valor de la difusividad efectiva ( $6.6 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) que se había obtenido anteriormente. En la tabla 5.33, se muestran los valores de las distintas variables de operación utilizadas en la integración, así como los valores calculados de  $\rho_{Ca} = f(t)$ .

**Tabla 5.33: Condiciones de operación, parámetros obtenidos y valores calculados de  $\rho_{Ca} = f(t)$ , al comprobar la viabilidad de la ecuación [5.7] (experimento 18)**

<b><math>m_t</math> (kg)</b>	2.79
<b><math>\rho_p</math> (kg·m<sup>-3</sup>)</b>	2825
<b><math>V_L</math> (m<sup>3</sup>)</b>	0.00651
<b><math>S_c</math> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	$2.086 \cdot 10^6$
<b><math>D</math> (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	$6.6 \cdot 10^{-23}$

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho_{Ca}</math> (g·m<sup>-3</sup>)</b>
45	42.5
100	46.8
300	51.9
600	56.4
1000	60.8
1500	65.1
2000	68.8
2500	72.0
3000	74.8
3500	77.4
4000	79.9
4500	82.4
5000	84.6
5400	86.2



**Figura 5.51: Ajuste de los valores experimentales de  $\rho_{Ca} = f(t)$ , del experimento 18, mediante la ecuación [5.7]**

Como puede apreciarse, la ecuación [5.8] o su forma integrada [5.9] se ajustan mucho mejor que la [5.6] o la [5.7] a los resultados experimentales, ya que se pueden aplicar a partir de los valores de  $\rho_{j1}$  y  $t_1$  obtenidos como límite de aplicación de la ecuación [5.4], al menos en el caso del elemento (Ca) estudiado en estos ensayos previos.

Es de esperar que estas ecuaciones permitan ajustar los resultados obtenidos para los elementos Mg y Zn, ya que ambos son susceptibles de reaccionar con los iones  $\text{OH}^-$  de la misma forma que el ión  $\text{Ca}^{+2}$ , siendo asimismo complejados por el ligante utilizado, y en el test de interrupción se ha observado cualitativamente una importante influencia del fenómeno de difusión.

En el caso del B y el Si, se ensayaron las ecuaciones [5.4] y [5.9], obteniendo muy buenos resultados como puede apreciarse en el apartado 5.5.4 que se expone a continuación.

### 5.5.4 *Discusión de los resultados. Aplicación del modelo cinético seleccionado*

#### 5.5.4.1 *Influencia de la temperatura*

En este apartado se muestran los resultados obtenidos al aplicar el modelo cinético seleccionado en el apartado 5.5.3 a los resultados obtenidos en los experimentos 18 a 22, descritos en el apartado 5.5.1.

De acuerdo con lo indicado se ha aplicado la ecuación (5.4) al primer tramo de las curvas  $\rho_j = f(t)$  y la ecuación (5.9) al tramo final. Los cálculos se han hecho por tanteo, con ayuda de un programa EXCEL, en el que se habían introducido dichas ecuaciones, hasta encontrar la pareja de valores de  $t_1$  y  $\rho_{j1}$ , obtenidos de la ecuación (5.4), más adecuados para iniciar la aplicación de la ecuación (5.9).

Al aplicar la ecuación (5.4) se han englobado en una constante **B** los correspondientes de **k**, **K<sub>c</sub>** y **V<sub>L</sub>**, de modo que:

$$B = \frac{k}{K_c \cdot V_L} \quad [5.10]$$

Siendo **V<sub>L</sub> = 0.00651 m<sup>3</sup>**, para todos los experimentos realizados.

A continuación se exponen los resultados obtenidos para cada uno de los elementos estudiados.

#### **i) Disolución del calcio**

En las tablas 5.34, 5.36, 5.38, 5.40 y 5.42 se muestran los valores de los parámetros **D**, **B**, **ρ<sub>0</sub>**, **t<sub>1</sub>** y **ρ<sub>j1</sub>**, de las **ecuaciones (5.4) y (5.9)** que permitieron obtener la curva que mejor se ajusta a los resultados experimentales, para la disolución del calcio contenido en la frita. En las tablas 5.35, 5.37, 5.39, 5.41 y 5.43 se muestran los valores calculados de la concentración del ión calcio en la fase líquida, expresada en g·m<sup>-3</sup>, para distintos valores del tiempo de permanencia.

En las figuras 5.52 a 5.61 se han representado los valores experimentales y los calculados de **ρ<sub>Ca</sub>**. Como puede apreciarse la concordancia entre unos y otros es suficientemente buena.

Experimento 18:  $T=278\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

**Tabla 5.34: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el calcio (experimento 18)**

<b>D (<math>\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$6.6\cdot 10^{-23}$
<b>B (<math>\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$6.2\cdot 10^{-5}$
<b><math>\rho_0</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	42.00
<b><math>\rho_{j1}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	41.00
<b><math>t_1</math> (s)</b>	45

**Tabla 5.35: Evolución de la concentración de calcio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 18)**

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>
5	20.00
15	36.10
30	41.30
60	43.85
180	48.11
300	50.74
450	53.30
600	55.42
900	58.96
1800	66.87
3600	78.00
5400	86.51

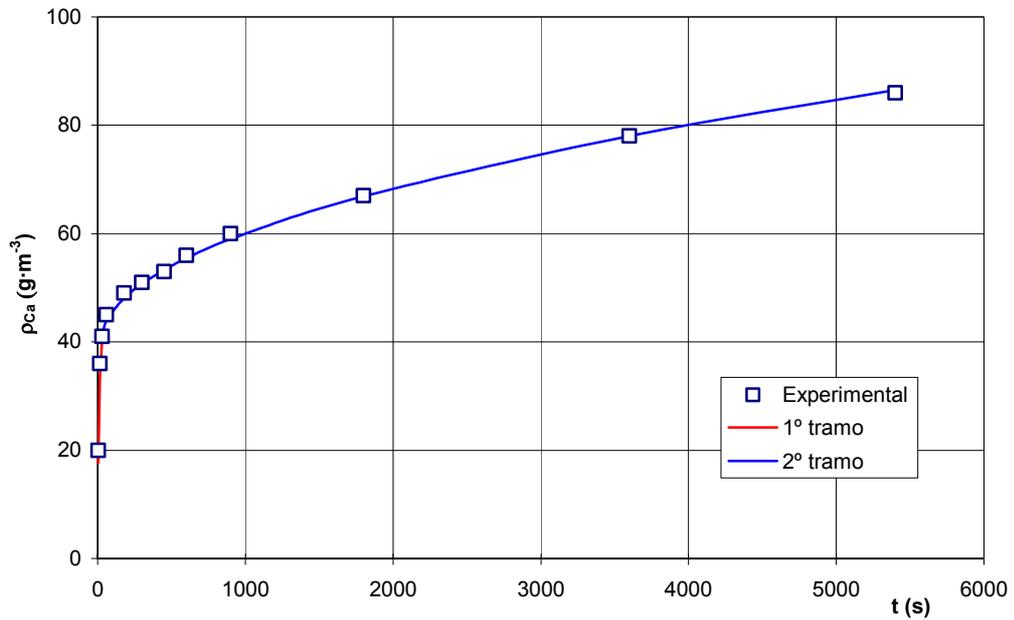


Figura 5.52: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=278K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 m^2m^{-3}$ )

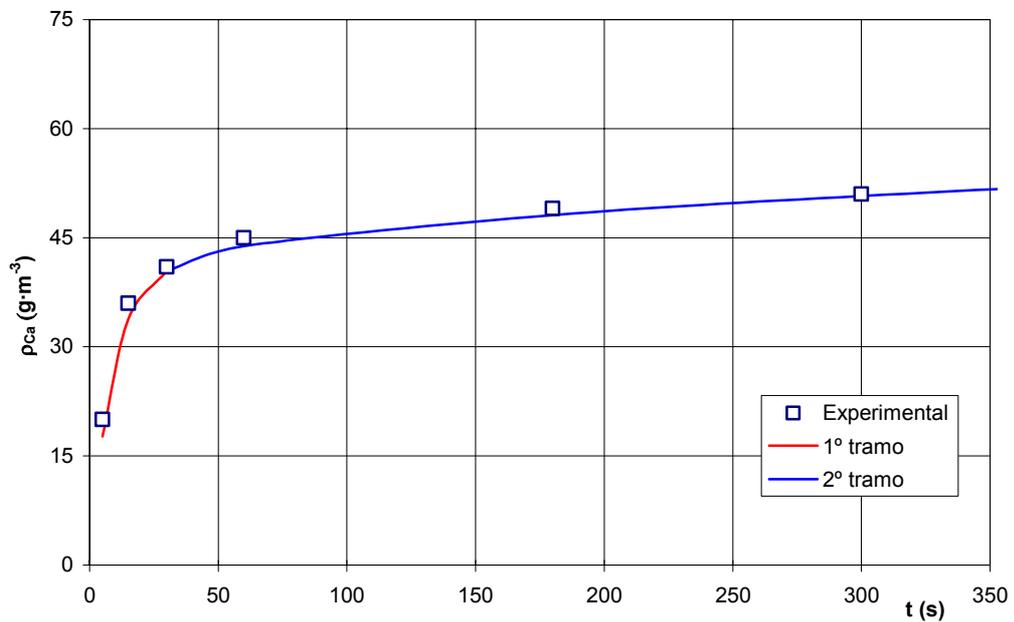


Figura 5.53: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350s$  ( $T=278K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 m^2m^{-3}$ )

Experimento 19:  $T=298\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.36: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el calcio (experimento 19)

<b>D (<math>\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$1.20\cdot 10^{-22}$
<b>B (<math>\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$6.3\cdot 10^{-5}$
<b><math>\rho_0</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	70.00
<b><math>\rho_{j1}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	70.00
<b><math>t_1</math> (s)</b>	60

Tabla 5.37: Evolución de la concentración de calcio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 19)

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>
5	33.40
15	60.00
30	68.60
60	70.00
180	78.84
300	82.50
450	85.93
600	88.75
900	93.38
1800	103.7
3600	118.0
5400	129.0

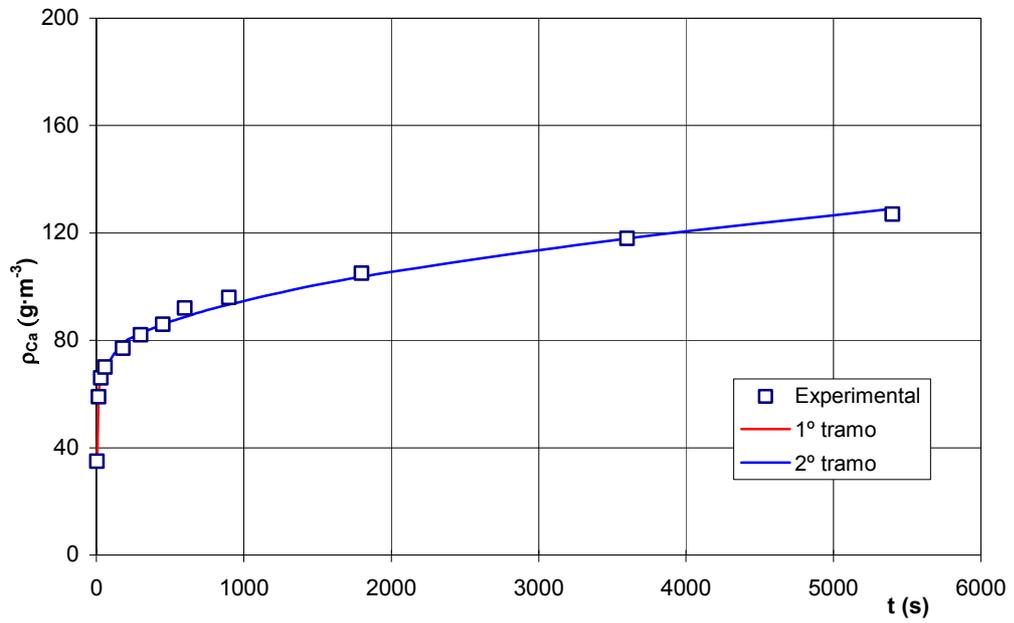


Figura 5.54: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

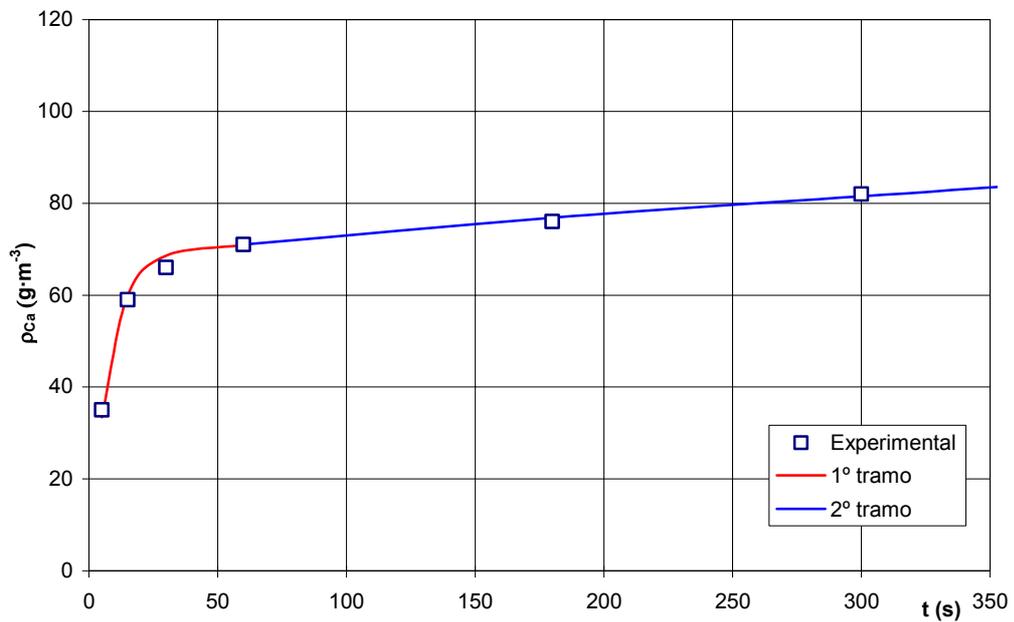


Figura 5.55: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350\text{s}$  ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

Experimento 20:  $T=313\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.38: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el calcio (experimento 20)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$1.75\cdot 10^{-22}$
$B\text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$6.4\cdot 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	103.0
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	103.0
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.39: Evolución de la concentración de calcio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 20)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	49.70
15	88.70
30	101.0
60	103.0
180	113.7
300	118.1
450	122.2
600	125.6
900	131.2
1800	143.6
3600	161.0
5400	174.2

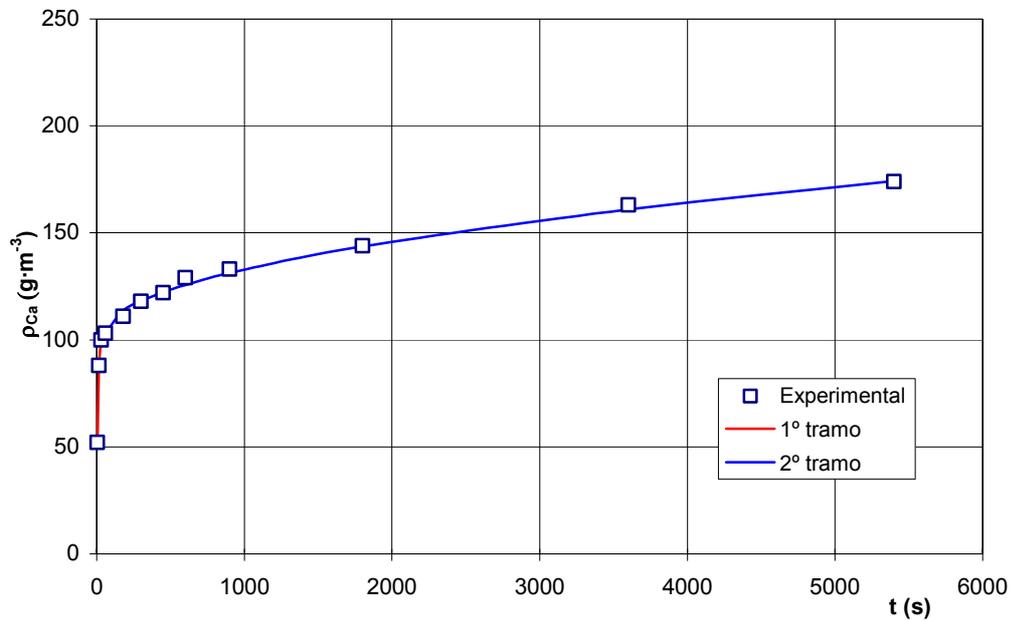


Figura 5.56: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=313$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

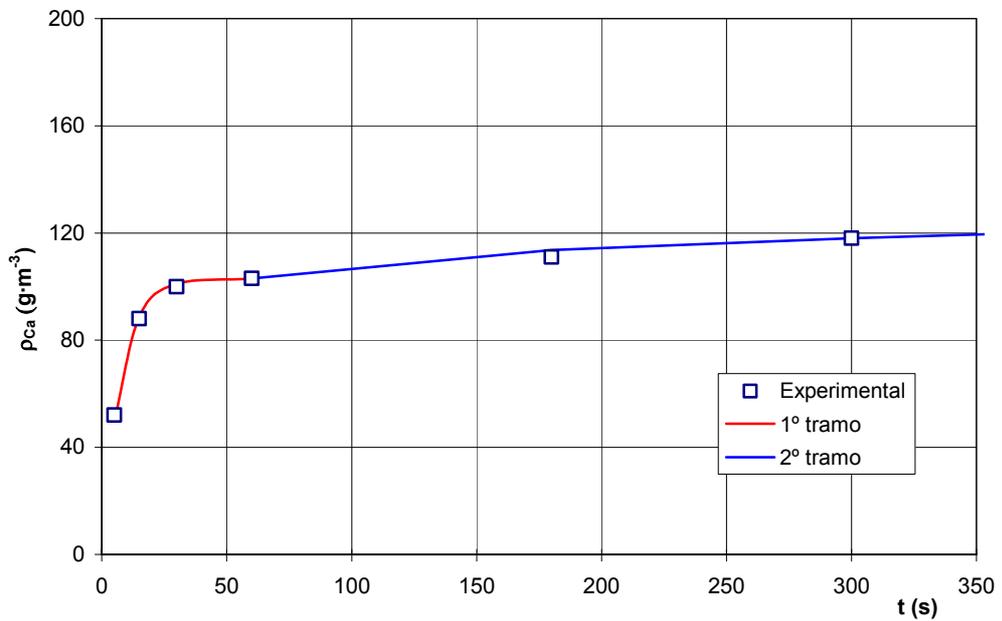


Figura 5.57: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$ s ( $T=313$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

Experimento 21:  $T=333\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

**Tabla 5.40: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el calcio (experimento 21)**

<b>D (<math>\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$2.50\cdot 10^{-22}$
<b>B (<math>\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$6.5\cdot 10^{-5}$
<b><math>\rho_0</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	114.0
<b><math>\rho_{j1}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	114.0
<b><math>t_1</math> (s)</b>	60

**Tabla 5.41: Evolución de la concentración de calcio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9] , con el tiempo de permanencia (experimento 21)**

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>
5	55.03
15	98.22
30	111.8
60	114.0
180	126.8
300	132.0
450	137.0
600	141.1
900	147.8
1800	162.6
3600	183.3
5400	199.1

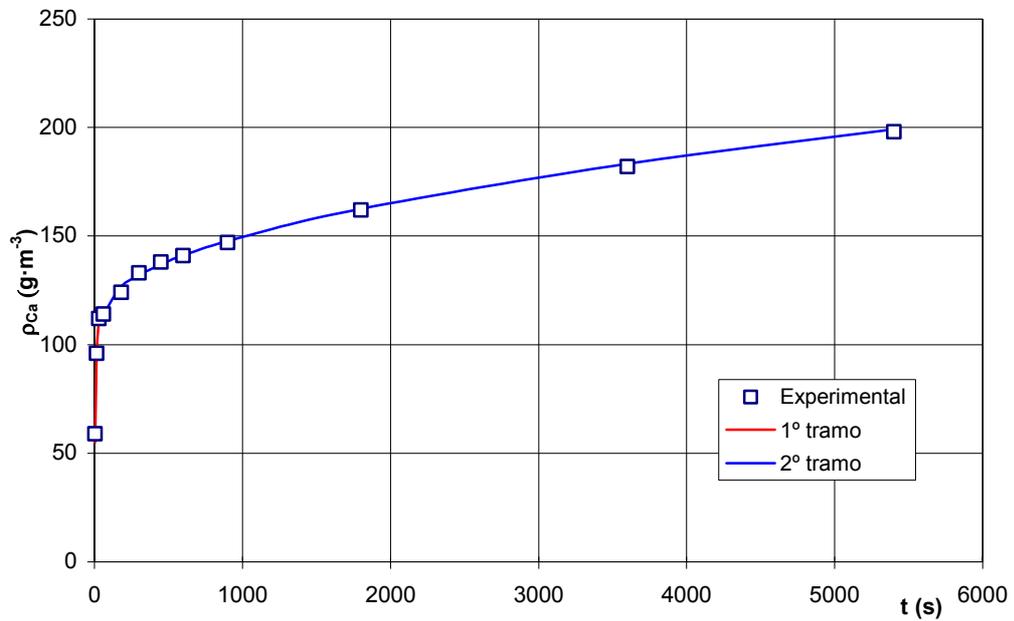


Figura 5.58: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=333\text{K}$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

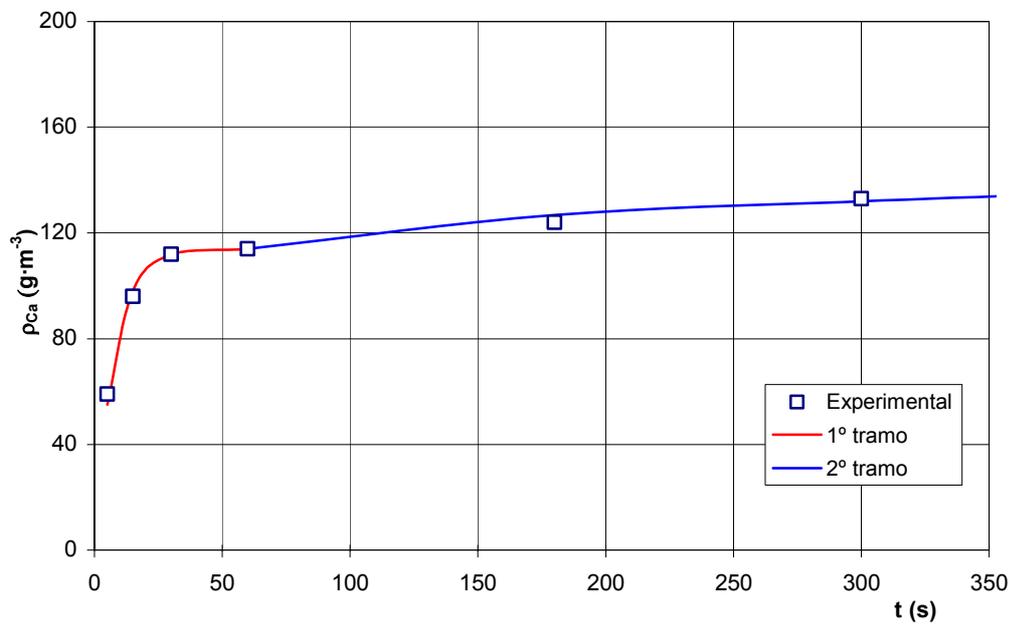


Figura 5.59: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350\text{s}$  ( $T=333\text{K}$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

Experimento 22:  $T=353\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.42: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el calcio (experimento 22)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$3.50\cdot 10^{-22}$
$B\text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$6.6\cdot 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	131.0
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	131.0
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.43: Evolución de la concentración de calcio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 22)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	64.62
15	114.0
30	128.8
60	131.0
180	146.1
300	152.3
450	158.2
600	163.0
900	170.9
1800	188.5
3600	213.0
5400	231.7

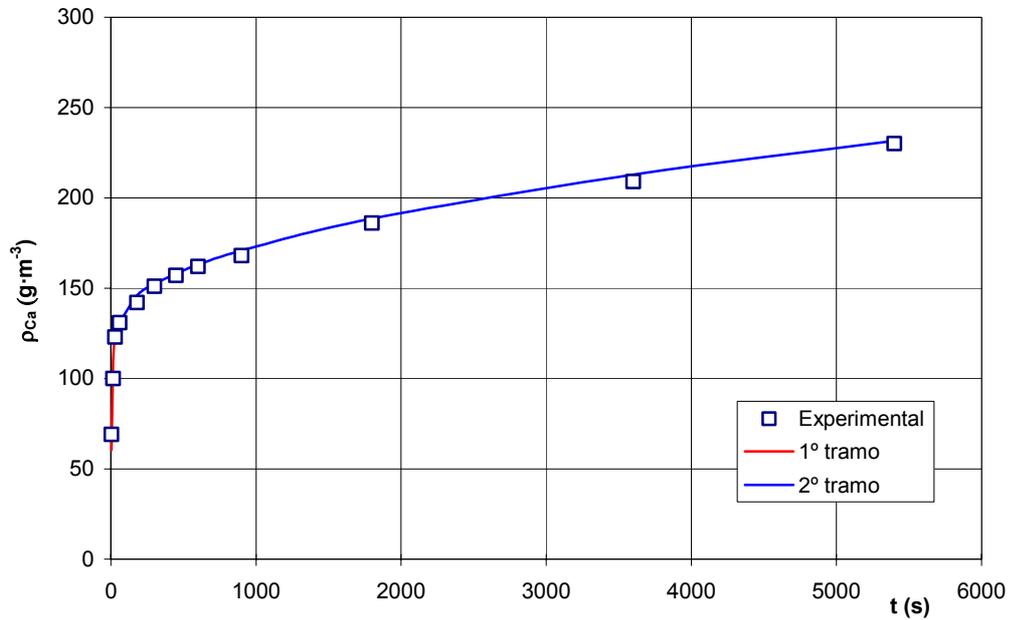


Figura 5.60: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=353$  K y  $S_e=2.086\cdot 10^6$   $\text{m}^2\text{m}^{-3}$ )

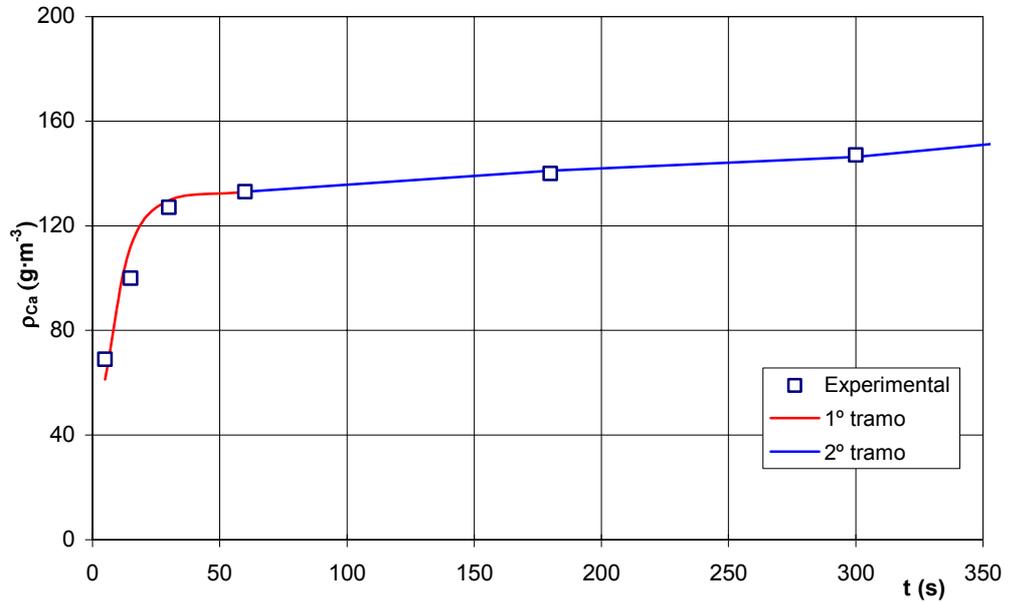


Figura 5.61: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=353$  K y  $S_e=2.086\cdot 10^6$   $\text{m}^2\text{m}^{-3}$ )

En la tabla 5.44 se resumen los valores de  $D$ ,  $B$ ,  $\rho_0$ ,  $t_1$  y  $\rho_{j1}$  utilizados para el cálculo de la concentración del Ca(II) en la fase líquida mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9]

**Tabla 5.44: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el calcio a las cinco temperaturas estudiadas**

<b>T (K)</b>	<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>B (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\rho_0</math> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	<b><math>t_1</math> (s)</b>	<b><math>\rho_{j1}</math> (g·m<sup>-3</sup>)</b>
278	$6.6 \cdot 10^{-23}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$	42.00	45	41.00
298	$1.20 \cdot 10^{-22}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$	70.00	60	70.00
313	$1.75 \cdot 10^{-22}$	$6.4 \cdot 10^{-5}$	103.0	60	103.0
333	$2.50 \cdot 10^{-22}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$	114.0	60	114.0
353	$3.50 \cdot 10^{-22}$	$6.6 \cdot 10^{-5}$	131.0	60	131.0

$D$  representa el coeficiente de difusión del Ca(II) y debe variar exponencialmente con la inversa de la temperatura según la expresión [5.11]:

$$D = D_0 \cdot \exp\left[\frac{-E}{RT}\right] \quad [5.11]$$

En la figura 5.62 se representan los valores de  $\ln D$  frente a la inversa de la temperatura, obteniéndose una línea recta. El ajuste por regresión lineal conduce a la expresión:

$$\ln D = -2170.7 \cdot \frac{1}{T} - 43.219; \quad r^2 = 0.996$$

o también:

$$D = 1.7 \cdot 10^{-19} \cdot \exp\left(-\frac{2170.7}{T}\right) \quad [5.12]$$

resultando para la energía aparente de activación de la etapa de difusión el valor:

$$E = 18.06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

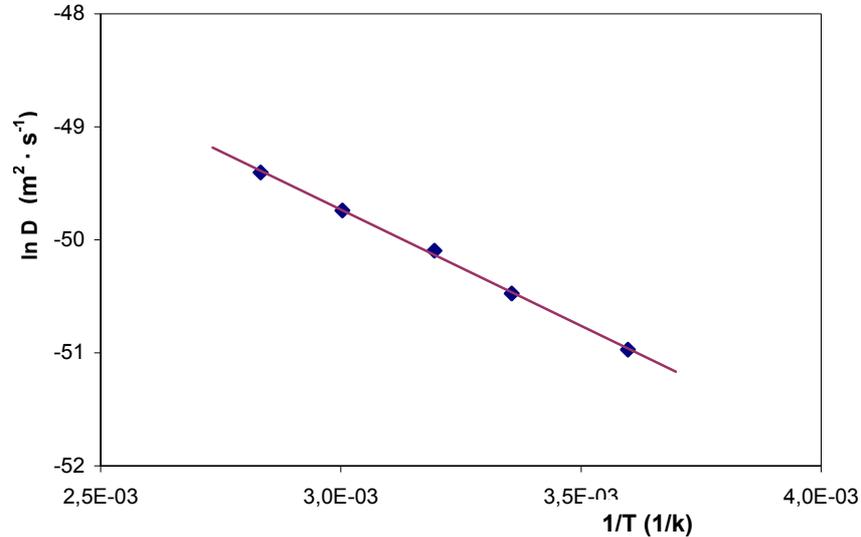


Figura 5.62: Relación entre el coeficiente de difusión calculado y la temperatura para el calcio

En la ecuación [5.10] la variable  $V_L$  se mantuvo constante en todos los experimentos, por lo que la variación de  $B$  con la temperatura dependerá del modo en que esta variable de operación afecte al cociente  $k/K_c = k'$ , siendo (ver Anexo)  $k'$  igual al producto de la constante de velocidad de la reacción inversa de la etapa química superficial de hidratación ( $k_s'$ ) por la constante de equilibrio de la etapa de quimisorción del hidrato correspondiente ( $K_4$ ):

$$k' = k_s' \cdot K_4 \quad [5.13]$$

En consecuencia, teniendo en cuenta que tanto la constante de velocidad  $k_s'$  como la de equilibrio  $K_4$  varían exponencialmente con la temperatura absoluta, según expresiones de la forma:

$$k_s' = A' \cdot \exp\left[-\frac{E'_s}{R \cdot T}\right] \quad [5.14]$$

y

$$K_4 = K^* \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_4}{R \cdot T}\right] \quad [5.15]$$

resulta:

$$B = \frac{1}{V_L} \cdot A' \cdot \exp\left[-\frac{E'_s}{R \cdot T}\right] \cdot K^* \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_4}{R \cdot T}\right] =$$

$$= \frac{1}{V_L} \cdot A' \cdot K^* \cdot \exp\left[-\frac{E'_S + \Delta H_4}{R \cdot T}\right] \quad [5.16]$$

En esta ecuación  $E'_S > 0$ , por ser la energía aparente de activación de la reacción superficial inversa, y  $\Delta H_4 < 0$  porque las reacciones de quimisorción son exotérmicas según la bibliografía<sup>[88]</sup>.

Por tanto, el numerador del corchete de la ecuación [5.16] ( $E'_S + \Delta H_4$ ) puede tomar valores positivos, negativos, iguales o próximos a cero, dependiendo de los valores relativos de  $E'_S$  y de  $\Delta H_4$ , de modo que el parámetro **B** puede llegar a variar muy poco, en valor absoluto, con la temperatura (si el valor de dicha suma es próximo a cero), aumentando o disminuyendo al crecer ésta, según los valores respectivos de  $E'_S$  y de  $\Delta H_4$ , en cada caso.

En el caso del Ca que se está estudiando, como puede apreciarse en la tabla 5.44, el parámetro **B** apenas varía con la temperatura, lo cual parece indicar que, de acuerdo con las hipótesis de trabajo admitidas, los valores de  $E'_S$  y de  $\Delta H_4$  son muy próximos en valor absoluto, siendo el primero ligeramente mayor que el segundo.

En la figura 5.63 se han representado los valores de  $\ln B$  frente a la inversa de la temperatura obteniéndose una línea recta cuyo ajuste conduce a la expresión:

$$\ln B = -82.74 \cdot \frac{1}{T} - 9.3924 \quad r^2 = 0.996$$

o también:

$$B = 8.33 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left[-\frac{82.74}{T}\right] \quad [5.17]$$

de donde se puede calcular el valor de ( $E'_S + \Delta H_4$ ) que resulta ser  $0.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , es decir un valor muy pequeño y mayor que cero, según lo previsto.

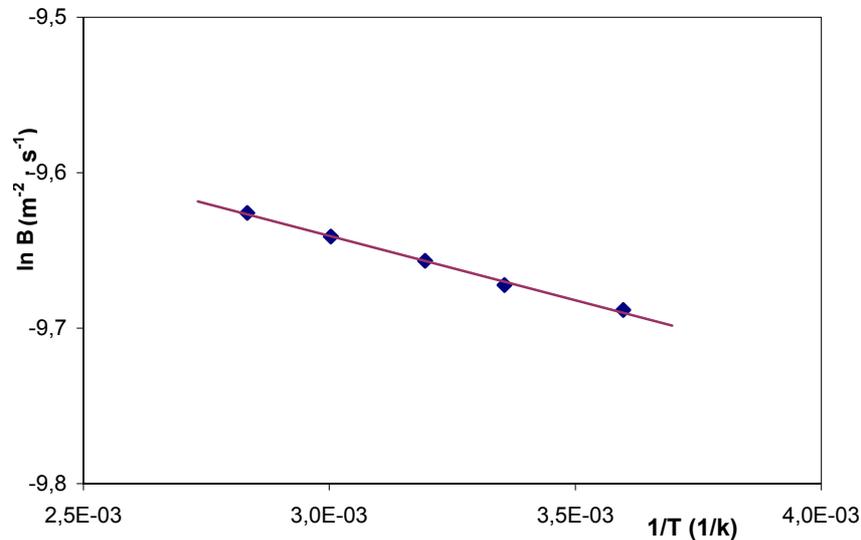


Figura 5.63: Relación entre B y la temperatura

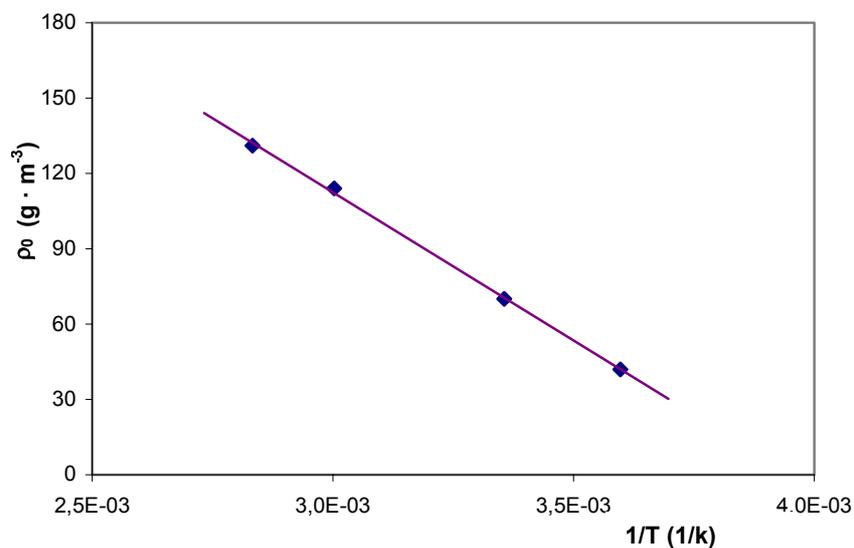
Por otra parte, según la ecuación (5.3), el valor de  $\rho_0$  depende de un conjunto de variables, todas las cuales se han mantenido invariables para cada elemento, al variar la temperatura, excepto  $K_c$ . En consecuencia, la variación de  $\rho_0$  frente a los correspondientes valores de la inversa de la temperatura absoluta debe adaptarse a una ecuación de la forma:

$$\rho_0 = c_{OH}^L \cdot w_{j0}^S \cdot \rho_P \cdot 1000 \cdot K_C^* \cdot \exp\left[-\frac{\Delta H_3}{R \cdot T}\right] \quad [5.18]$$

Donde  $\Delta H_3$  representaría la variación de entalpía que acompaña al desarrollo de la etapa química de reacción superficial de hidratación.

Como se puede observar en la tabla 5.44  $\rho_0$  aumenta a medida que se incrementa la temperatura de operación. Al representar  $\rho_0$  frente a la inversa de la temperatura absoluta a la que se desarrolló cada experimento (Fig. 5.64) se observa una relación prácticamente lineal en el intervalo de temperaturas estudiado que se ajusta a una ecuación de la forma:

$$\rho_0 = -118040 \cdot \frac{1}{T} + 466.64 \quad r^2 = 0.99 \quad [5.19]$$



**Figura 5.64: Variación de  $\rho_0$  con la temperatura para el calcio**

para deducir la ecuación anterior sólo se han considerado los cuatro puntos que se alinean en la figura 5.64, ya que el punto correspondiente a la temperatura de 313 K presentaba una dispersión importante respecto a los otros cuatro.

**ii) Disolución del magnesio**

En las tablas 5.45, 5.47, 5.49, 5.51 y 5.53 se muestran los valores de los parámetros **D**, **B**,  $\rho_0$ ,  $t_1$  y  $\rho_{j1}$ , de las **ecuaciones [5.4] y [5.9]** que permitieron obtener la curva que mejor se ajusta a los resultados experimentales, para la disolución del magnesio contenido en la frita. En las tablas 5.46, 5.48, 5.50, 5.52 y 5.54 se muestran los valores calculados de la concentración del ión magnesio en la fase líquida, expresada en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , para distintos valores del tiempo de permanencia.

En las figuras 5.65 a 5.74 se han representado los valores experimentales y los calculados de  $\rho_{\text{Mg}}$ . Como puede apreciarse la concordancia entre unos y otros es suficientemente buena.

Experimento 18:  $T=278\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.45: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el magnesio (experimento 18)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$1.20\cdot 10^{-22}$
$B\text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$4.30\cdot 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	9.60
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	9.60
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.46: Evolución de la concentración de magnesio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 18)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	3.44
15	7.06
30	8.93
60	9.60
180	11.47
300	12.24
450	12.97
600	13.56
900	14.54
1800	16.71
3600	19.74
5400	22.05

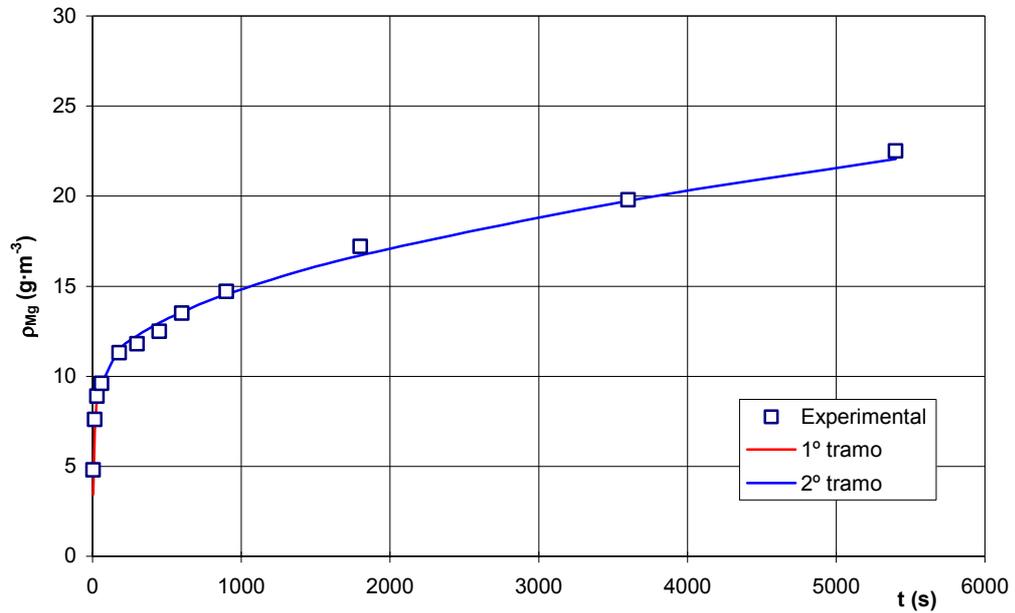


Figura 5.65: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=278\text{K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

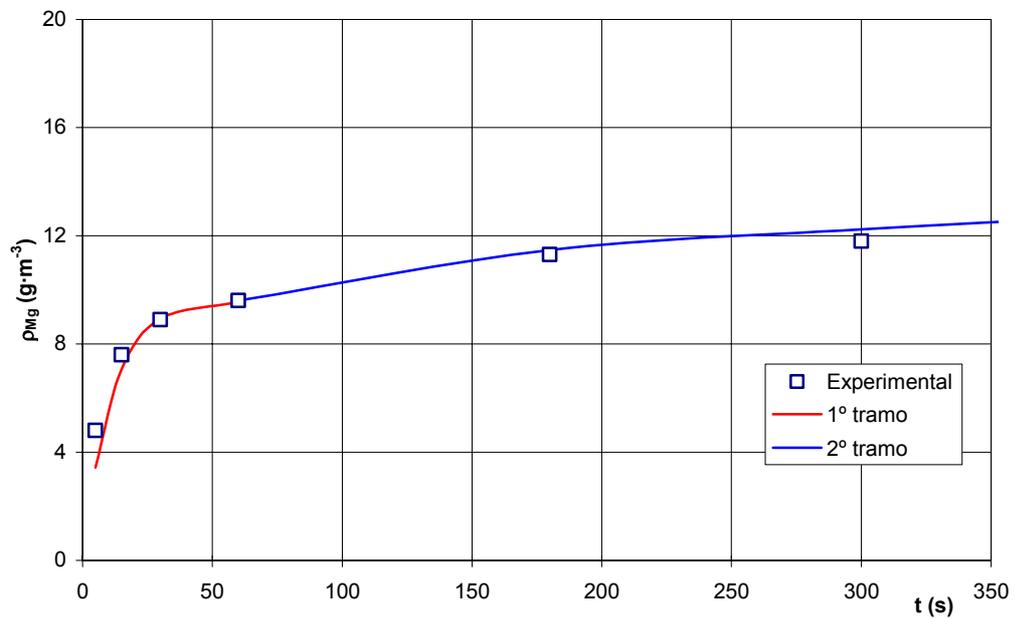


Figura 5.66: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=278\text{K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

Experimento 19:  $T=298\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.47: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el magnesio (experimento 19)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$1.55\cdot 10^{-22}$
$B\text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$4.80\cdot 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	17.10
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	17.10
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.48: Evolución de la concentración de magnesio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 19)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	6.67
15	13.20
30	16.20
60	17.10
180	19.22
300	20.10
450	20.93
600	21.60
900	22.71
1800	25.18
3600	28.63
5400	31.26

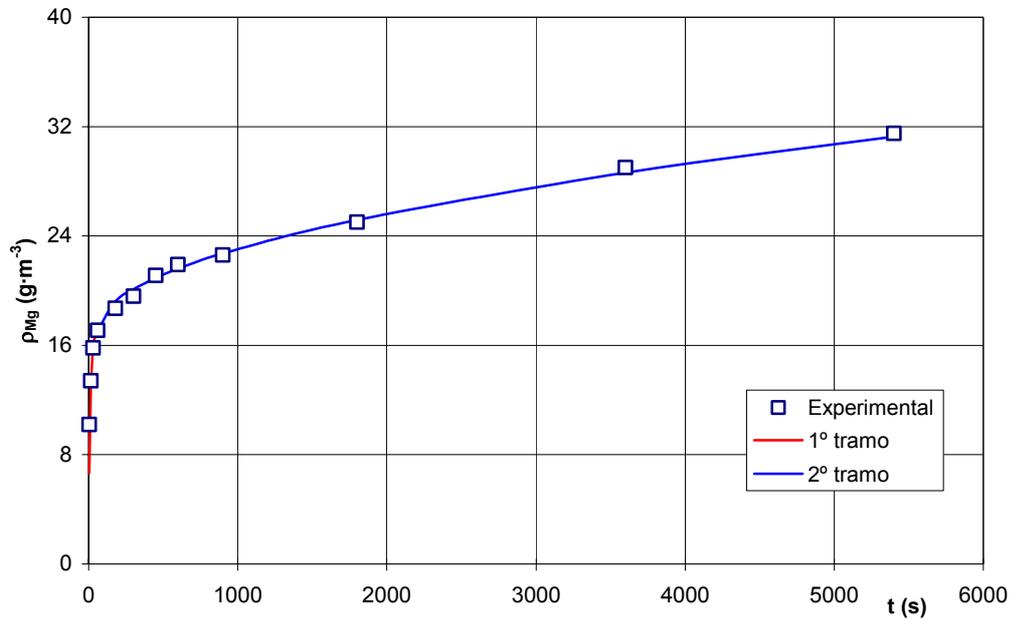


Figura 5.67: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

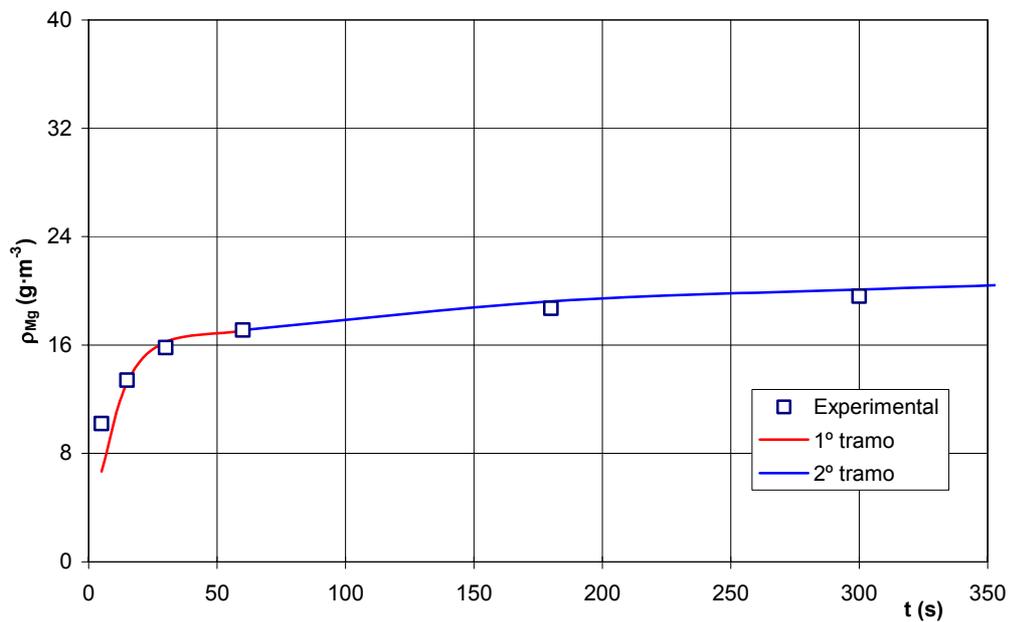


Figura 5.68: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350s$  ( $T=298K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

Experimento 20:  $T=313\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.49: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el magnesio (experimento 20)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$2.10\cdot 10^{-22}$
$B\text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$5.50\cdot 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	25.00
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	25.00
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.50: Evolución de la concentración de magnesio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 20)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	10.80
15	20.40
30	24.20
60	25.00
180	27.47
300	28.49
450	29.45
600	30.24
900	31.53
1800	34.41
3600	38.42
5400	41.48

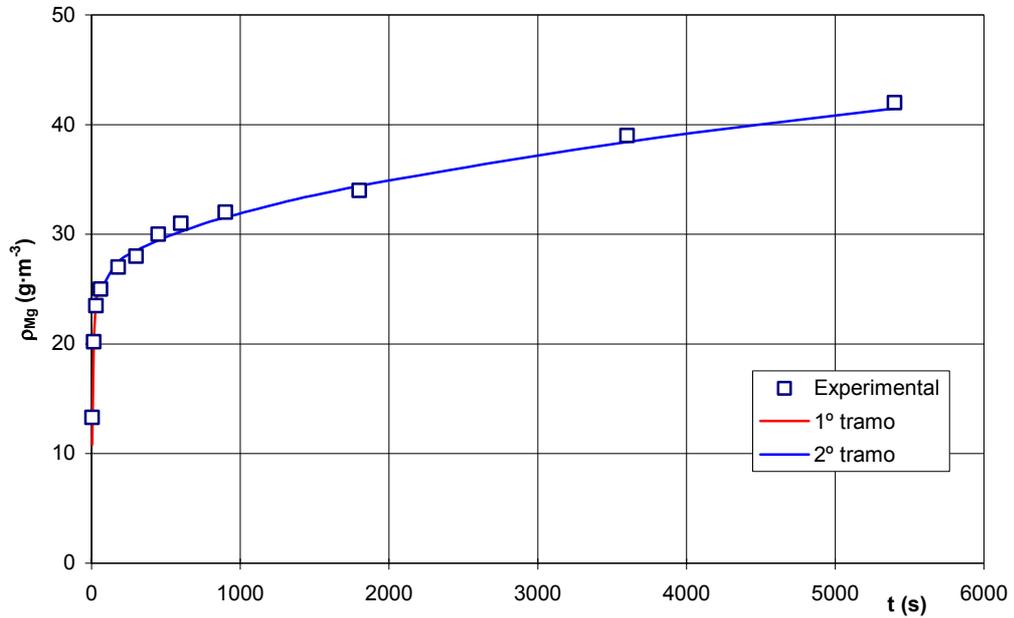


Figura 5.69: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=313K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 m^2 m^{-3}$ )

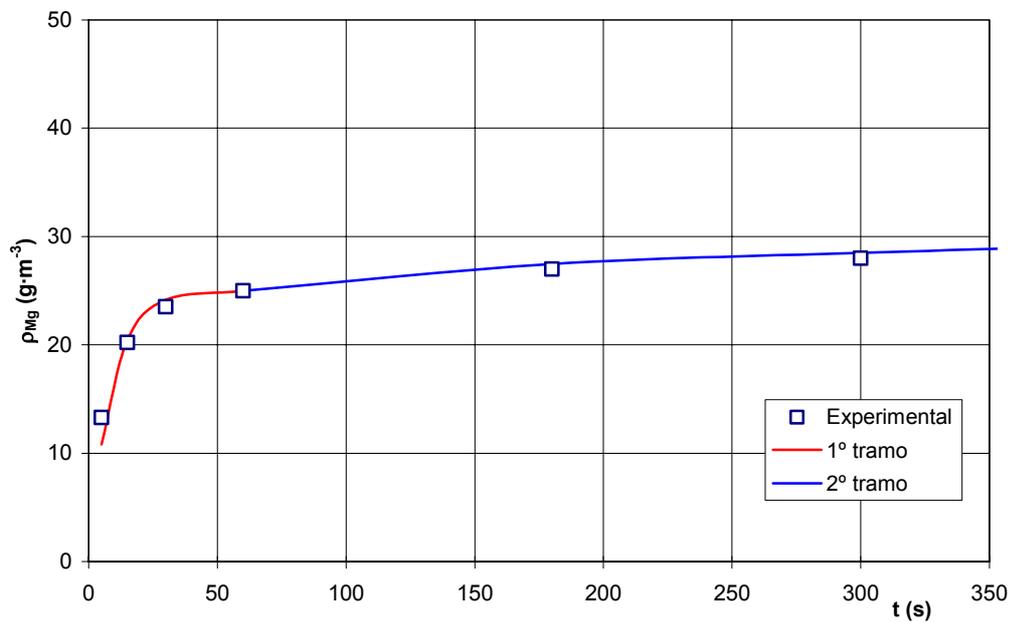


Figura 5.70: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350s$  ( $T=313K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 m^2 m^{-3}$ )

Experimento 21:  $T=333\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.51: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el magnesio (experimento 21)

<b>D (<math>\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$2.95\cdot 10^{-22}$
<b>B (<math>\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$6.10\cdot 10^{-5}$
<b><math>\rho_0</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	32.00
<b><math>\rho_{j1}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	32.00
<b><math>t_1</math> (s)</b>	60

Tabla 5.52: Evolución de la concentración de magnesio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 21)

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>
5	14.93
15	27.14
30	31.26
60	32.00
180	34.93
300	36.14
450	37.28
600	38.21
900	39.75
1800	43.15
3600	47.90
5400	51.53

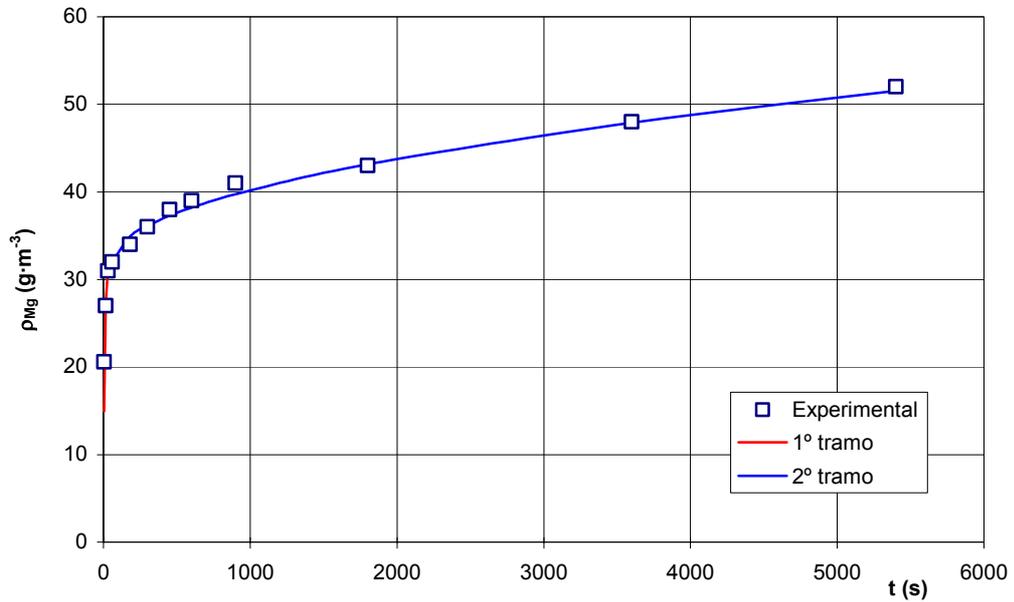


Figura 5.71: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=333K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

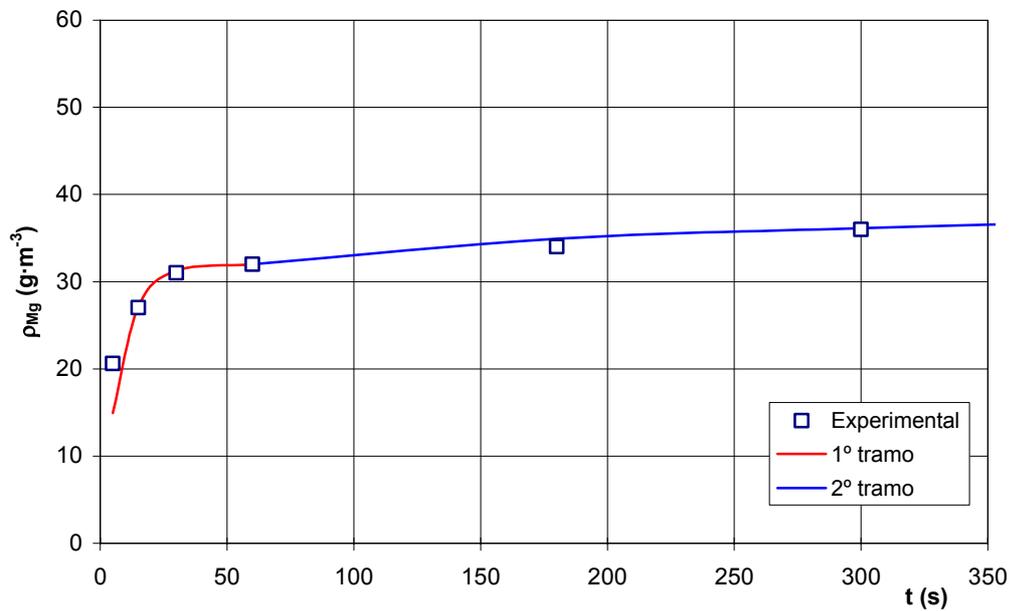


Figura 5.72: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350s$  ( $T=333K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

Experimento 22:  $T=353\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.53: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el magnesio (experimento 22)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$3.50\cdot 10^{-22}$
$B\text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$6.30\cdot 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	39.00
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	39.00
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.54: Evolución de la concentración de magnesio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 22)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	13.62
15	33.43
30	38.21
60	39.00
180	42.19
300	43.51
450	44.75
600	45.76
900	47.44
1800	51.14
3600	56.32
5400	60.27

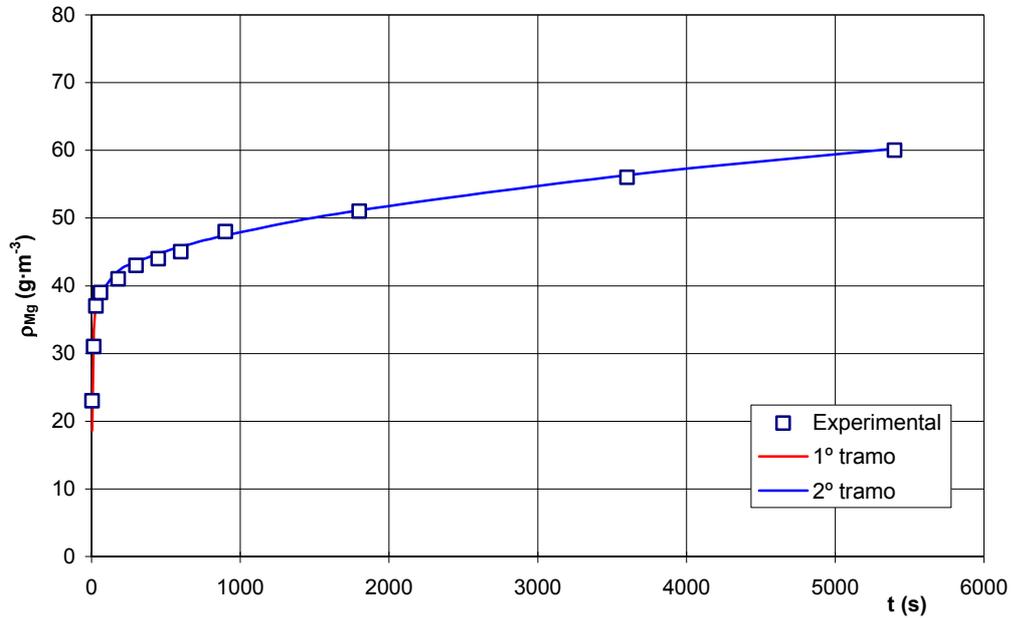


Figura 5.73: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=353K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

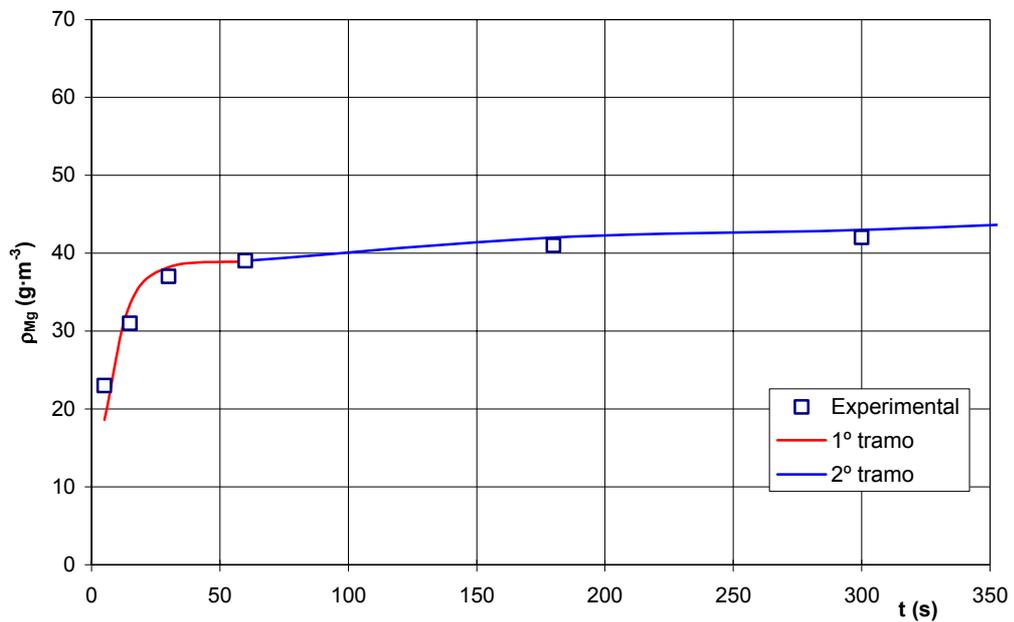


Figura 5.74: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=353K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

En la tabla 5.55 se recogen los valores de los parámetros utilizados para el cálculo de la concentración de Mg(II) en la fase líquida mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9].

**Tabla 5.55: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el Mg a las cinco temperaturas estudiadas**

T (K)	D (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	B (m <sup>-2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	ρ <sub>0</sub> (g·m <sup>-3</sup> )	t <sub>1</sub> (s)	ρ <sub>j1</sub> (g·m <sup>-3</sup> )
278	1.20·10 <sup>-22</sup>	4.30·10 <sup>-5</sup>	9.60	60	9.60
298	1.55·10 <sup>-22</sup>	4.80·10 <sup>-5</sup>	17.10	60	17.10
313	2.10·10 <sup>-22</sup>	5.50·10 <sup>-5</sup>	25.00	60	25.00
333	2.95·10 <sup>-22</sup>	6.10·10 <sup>-5</sup>	32.00	60	32.00
353	3.50·10 <sup>-22</sup>	6.30·10 <sup>-5</sup>	39.00	60	39.00

En la figura 5.75 se han representado los valores de ln D frente a la inversa de la temperatura, obteniéndose una línea recta, cuyo ajuste por regresión lineal conduce a la siguiente expresión:

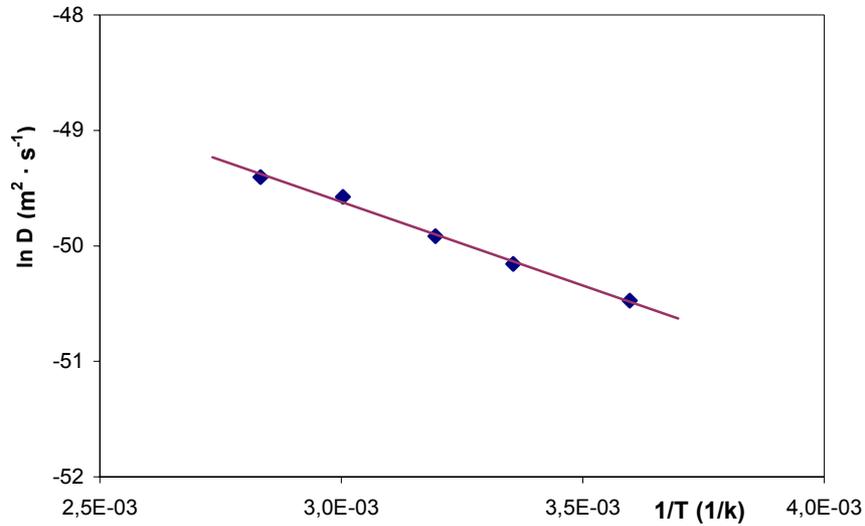
$$\ln D = -1446.1 \cdot \frac{1}{T} - 45.282 \quad r^2=0.99$$

o también,

$$D = 2.16 \cdot 10^{-20} \cdot \exp\left(-\frac{1446.1}{T}\right) \quad [5.20]$$

de donde resulta para la energía de activación del proceso el valor:

$$E = 12.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



**Figura 5.75: Relación entre el coeficiente de difusión calculado y la temperatura para el magnesio**

En la figura 5.76 se ha representado  $\ln B$  frente a la inversa de la temperatura obteniéndose una línea recta cuyo ajuste conduce a la expresión:

$$\ln B = -96.273 \cdot \frac{1}{T} - 9.2711 \quad r^2=0.991$$

o también:

$$B = 9.41 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{96.273}{T}\right) \quad [5.21]$$

de donde se puede calcular el valor de  $(E_s' + \Delta H_4)$  que resulta ser de 0.80  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , es decir un valor también muy pequeño y mayor que cero, en línea con el valor obtenido para el calcio.

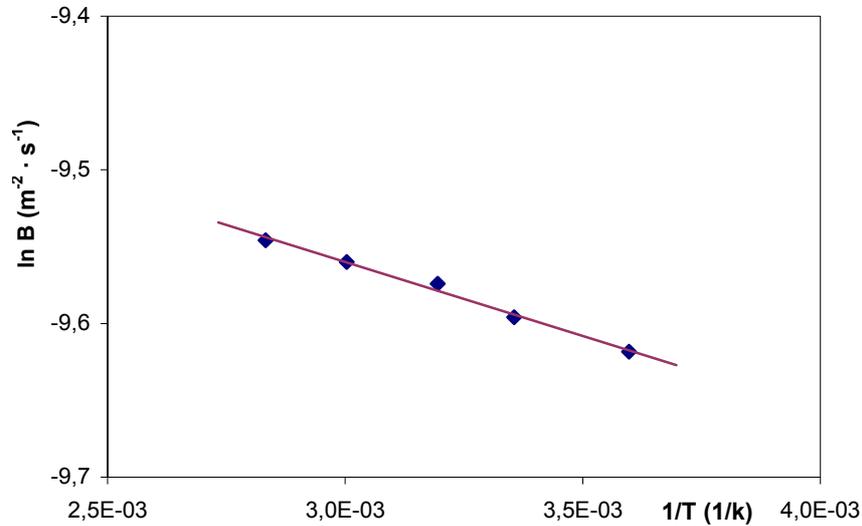


Figura 5.76: Relación entre B y la temperatura

En la figura 5.77 se han representado los valores de la concentración de  $\rho_0$  obtenidos para el magnesio frente a la inversa de la temperatura absoluta de cada experimento obteniéndose una relación prácticamente lineal en el intervalo de temperaturas estudiado el ajuste de los puntos experimentales conduce a la expresión [5.22].

$$\rho_0 = -39019 \cdot \frac{1}{T} + 149.27 \quad r^2 = 0.99 \quad [5.22]$$

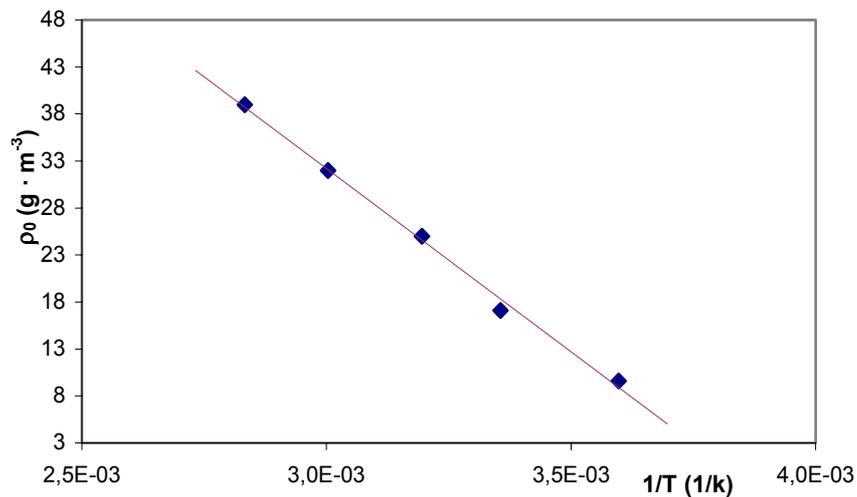


Figura 5.77: Variación de  $\rho_0$  con la inversa de la temperatura para el magnesio

**iii) Disolución del cinc**

En las tablas 5.56, 5.58, 5.60, 5.62 y 5.64 se muestran los valores de los parámetros **D**, **B**,  $\rho_0$ ,  $t_1$  y  $\rho_{j1}$ , de las **ecuaciones [5.4] y [5.9]** que permitieron obtener la curva que mejor se ajusta a los resultados experimentales, para la disolución del cinc contenido en la frita. En las tablas 5.57, 5.59, 5.61, 5.63 y 5.65 se muestran los valores calculados de la concentración del ión cinc en la fase líquida, expresada en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , para distintos valores del tiempo de permanencia.

En las figuras 5.78 a 5.87 se han representado los valores experimentales y los calculados de  $\rho_{\text{Zn}}$ . Como puede apreciarse la concordancia entre unos y otros es suficientemente buena.

Experimento 18:  $T=278\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.56: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el cinc (experimento 18)

<b>D (<math>\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$2.15\cdot 10^{-22}$
<b>B (<math>\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$3.30\ 10^{-5}$
<b><math>\rho_0</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	58.00
<b><math>\rho_{j1}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	58.00
<b><math>t_1</math> (s)</b>	60

Tabla 5.57: Evolución de la concentración de cinc en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 18)

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>
5	17.00
15	37.72
30	51.32
60	58.00
180	73.90
300	80.49
450	86.67
600	91.74
900	100.1
1800	118.6
3600	144.4
5400	164.1

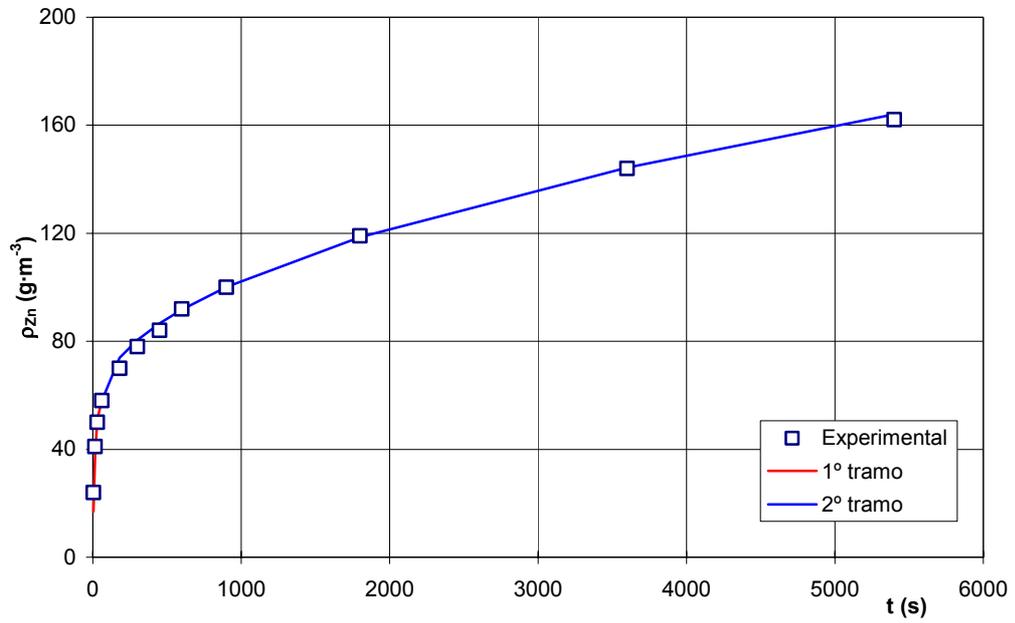


Figura 5.78: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=278\text{ K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

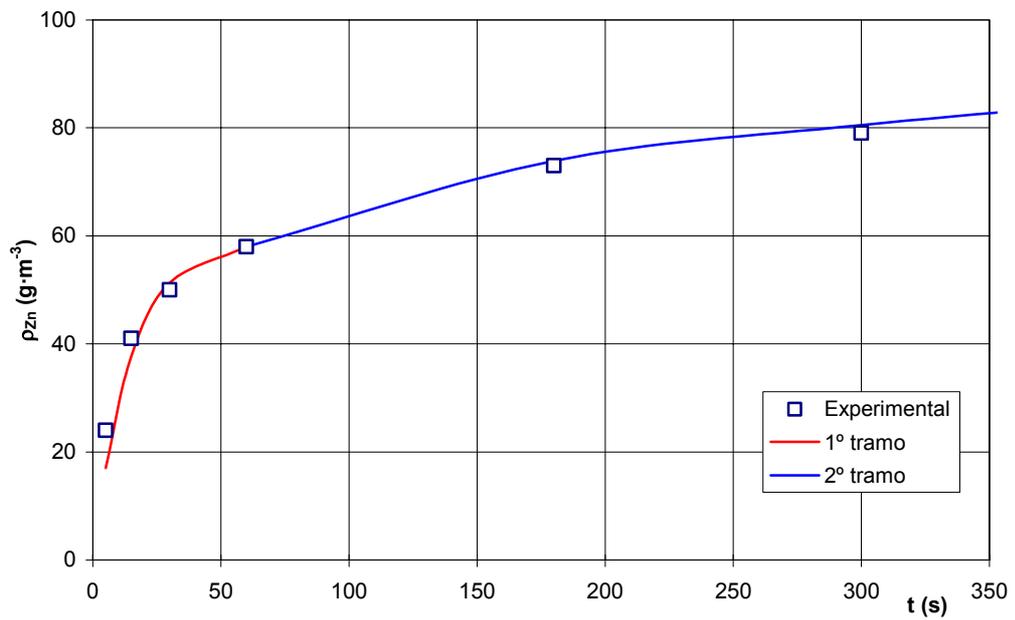


Figura 5.79: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350\text{ s}$  ( $T=278\text{ K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

Experimento 19:  $T=298\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.58: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el cinc (experimento 19)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$3.10\cdot 10^{-22}$
$B\text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$4.00\ 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	115.0
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	115.0
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.59: Evolución de la concentración de cinc en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 19)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	38.84
15	81.59
30	105.3
60	115.0
180	133.1
300	141.0
450	148.4
600	154.5
900	164.5
1800	186.7
3600	217.7
5400	241.4

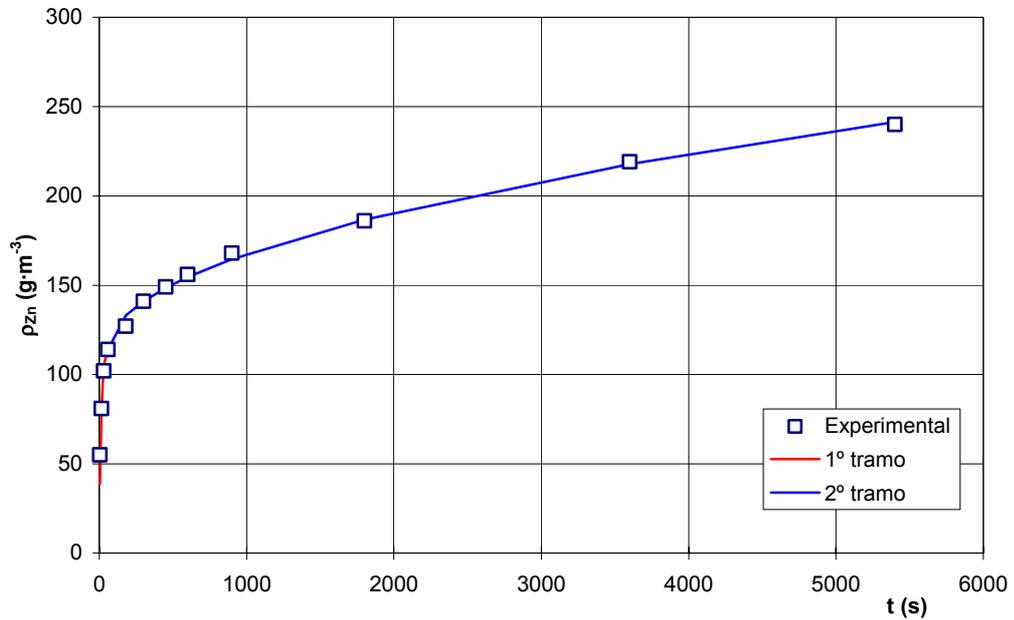


Figura 5.80: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

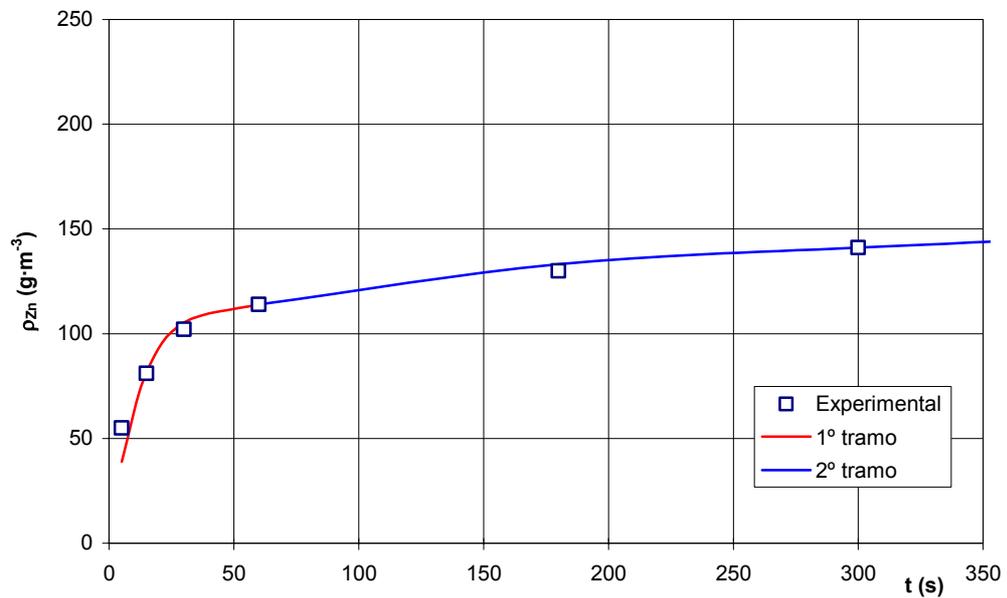


Figura 5.81: Ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=298K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

Experimento 20:  $T=313\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.60: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el cinc (experimento 20)

<b>D (<math>\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$4.10\cdot 10^{-22}$
<b>B (<math>\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$4.20\ 10^{-5}$
<b><math>\rho_0</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	159.0
<b><math>\rho_{j1}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	159.0
<b><math>t_1</math> (s)</b>	60

Tabla 5.61: Evolución de la concentración de cinc en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 20)

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>
5	55.84
15	115.6
30	147.1
60	159.0
180	181.0
300	190.1
450	198.6
600	205.6
900	217.1
1800	242.6
3600	278.3
5400	305.5

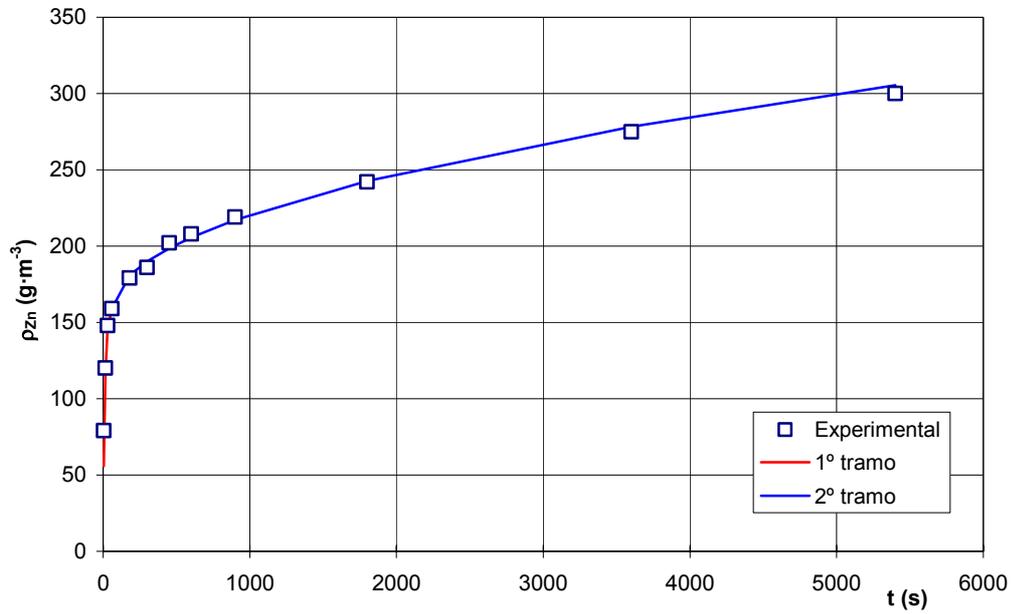


Figura 5.82: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=313\text{K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

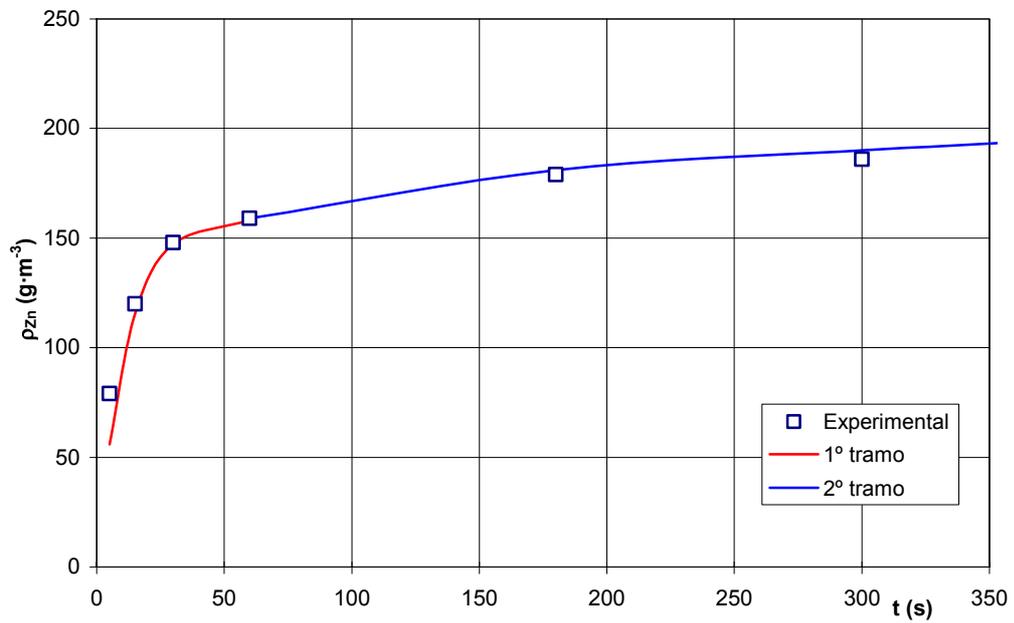


Figura 5.83: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=313\text{K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

Experimento 21:  $T=333\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.62: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el cinc (experimento 21)

<b>D (<math>\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$5.80\cdot 10^{-22}$
<b>B (<math>\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$4.50\cdot 10^{-5}$
<b><math>\rho_0</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	200.0
<b><math>\rho_{j1}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	200.0
<b><math>t_1</math> (s)</b>	60

Tabla 5.63: Evolución de la concentración de cinc en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 21)

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>
5	74.19
15	150.2
30	187.6
60	200.0
180	226.1
300	236.9
450	247.1
600	255.4
900	269.1
1800	299.5
3600	341.9
5400	374.2

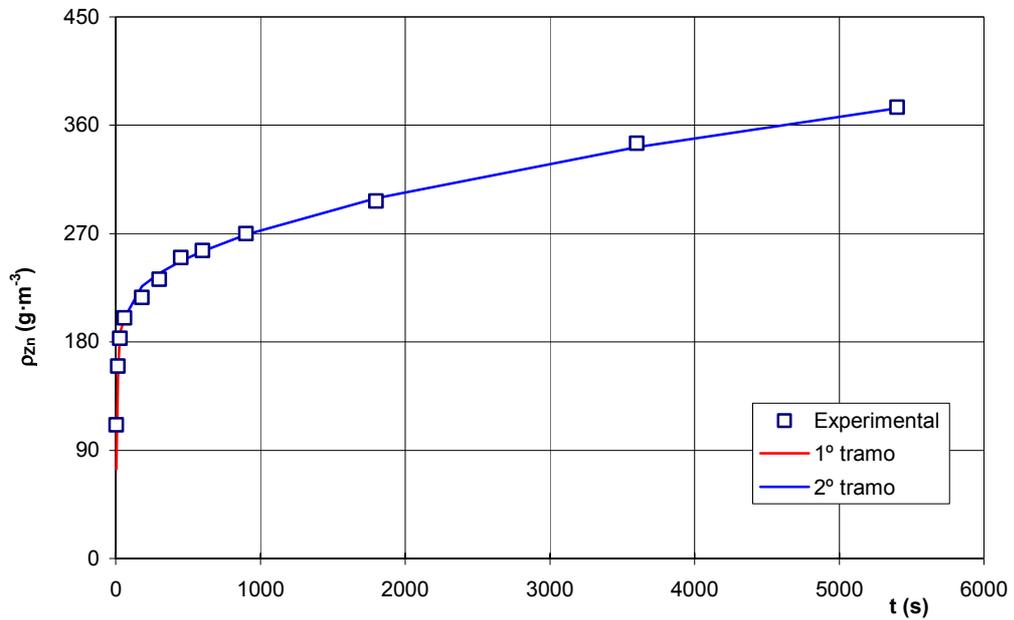


Figura 5.84: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=333\text{K}$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

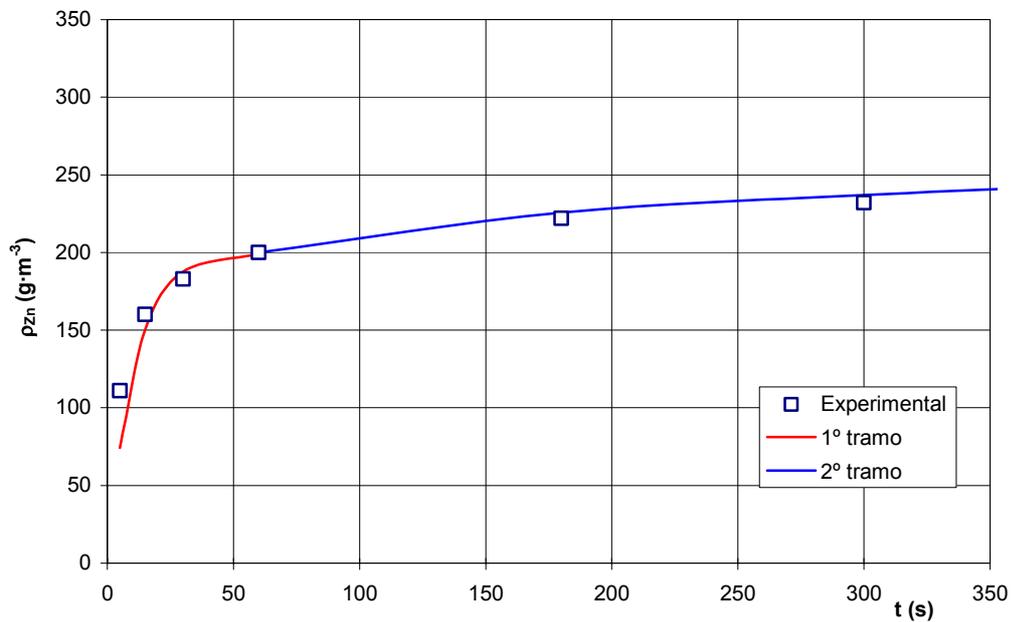


Figura 5.85: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=333\text{K}$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

Experimento 22:  $T=353\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

**Tabla 5.64: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el cinc (experimento 22)**

<b>D (<math>\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$8.50\cdot 10^{-22}$
<b>B (<math>\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$5.00\ 10^{-5}$
<b><math>\rho_0</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	226.0
<b><math>\rho_{j1}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	226.0
<b><math>t_1</math> (s)</b>	60

**Tabla 5.65: Evolución de la concentración de cinc en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 22)**

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>
5	88.96
15	173.9
30	210.9
60	226.0
180	252.6
300	265.7
450	278.0
600	288.1
900	304.7
1800	341.4
3600	392.7
5400	431.9

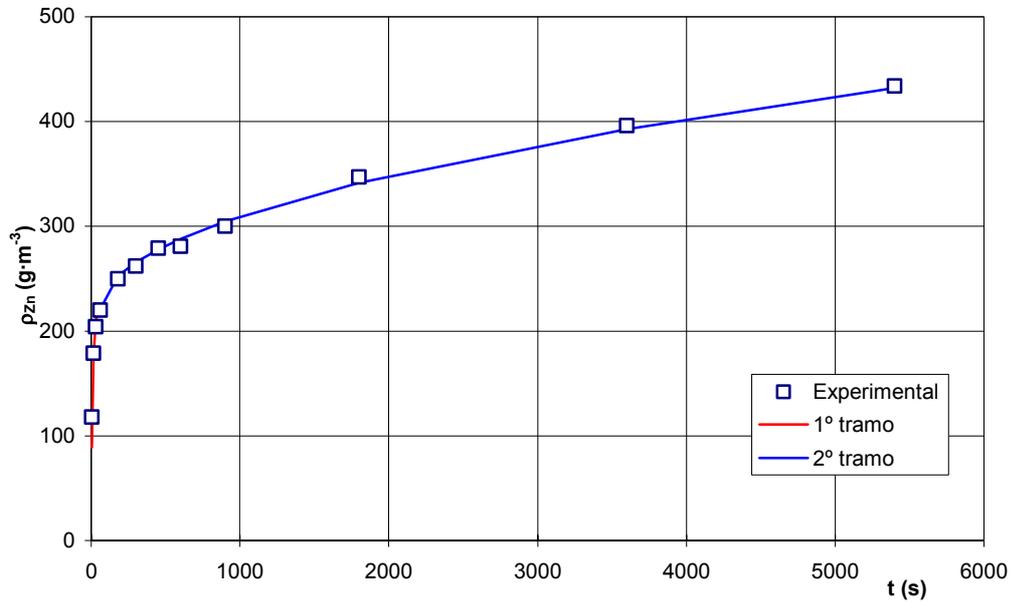


Figura 5.86: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=353\text{K}$  y  $S_c=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

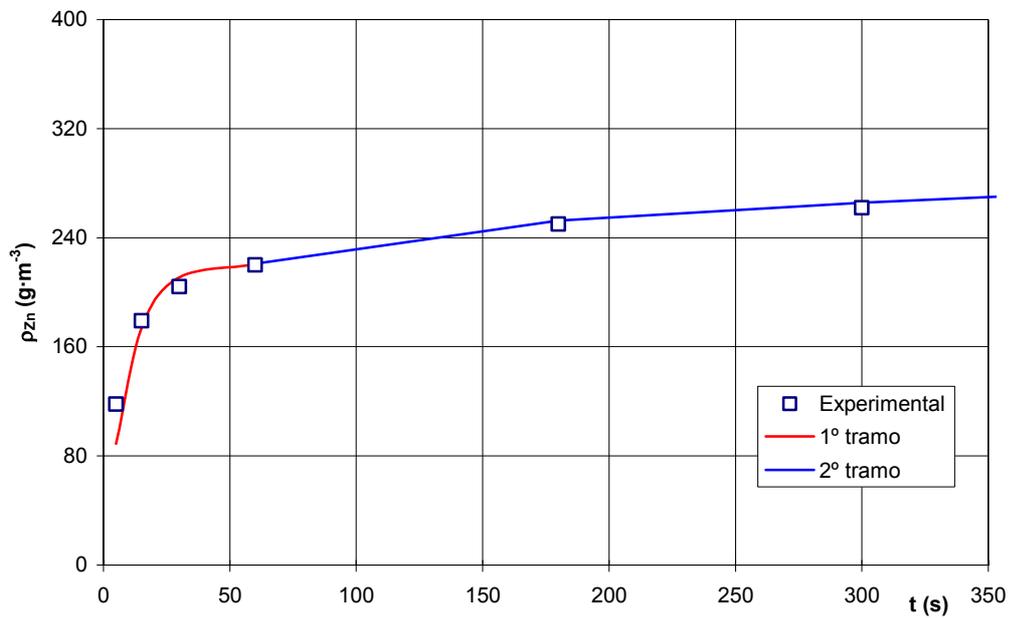


Figura 5.87: Ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=353\text{K}$  y  $S_c=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

En la tabla 5.66 se recogen los valores de los parámetros utilizados para el cálculo de la concentración de Zn(II) en la fase líquida mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9].

**Tabla 5.66: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el cinc a las cinco temperaturas estudiadas**

<b>T (K)</b>	<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	<b>ρ<sub>j 1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>
278	2.15·10 <sup>-22</sup>	3.30 10 <sup>-5</sup>	58.00	60	58.00
298	3.10·10 <sup>-22</sup>	4.00 10 <sup>-5</sup>	115.0	60	115.0
313	4.10·10 <sup>-22</sup>	4.20 10 <sup>-5</sup>	159.0	60	159.0
333	5.80·10 <sup>-22</sup>	4.50 10 <sup>-5</sup>	200.0	60	200.0
353	8.50·10 <sup>-22</sup>	5.00 10 <sup>-5</sup>	226.0	60	226.0

En la figura 5.88 se representan los valores de ln D frente a la inversa de la temperatura, obteniéndose una línea recta. El ajuste por regresión lineal conduce a la expresión:

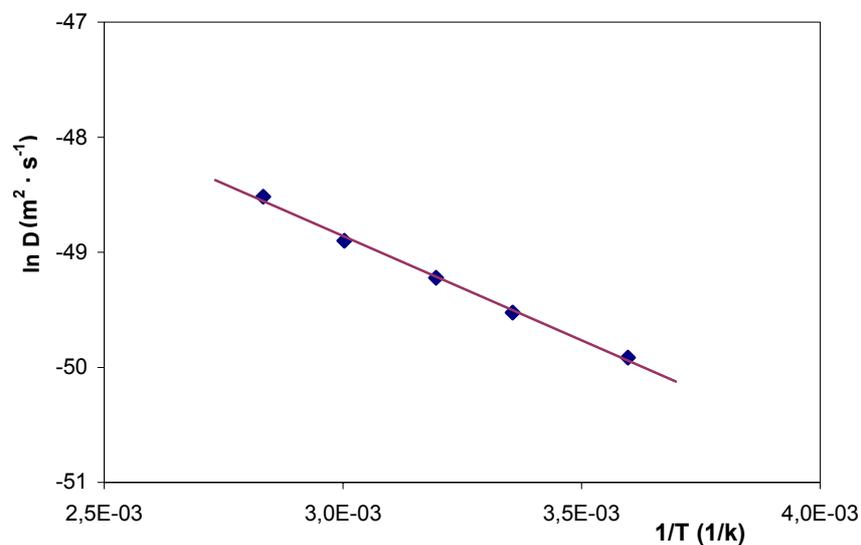
$$\ln D = -1813.8 \cdot \frac{1}{T} - 43.417 \quad r^2=0.997$$

o también:

$$D = 1.39 \cdot 10^{-19} \cdot \exp\left(-\frac{1813.8}{T}\right) \quad [5.23]$$

de donde resulta para la energía de activación del proceso el valor:

$$E = 15.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



**Figura 5.88:** Relación entre el coeficiente de difusión calculado y la temperatura para el cinc

En la figura 5.89 se ha representado  $\ln B$  frente a la inversa de la temperatura obteniéndose una línea recta cuyo ajuste conduce a la expresión:

$$\ln B = -509.46 \cdot \frac{1}{T} - 8.4586 \quad r^2=0.97$$

o también:

$$B = 2.12 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{509.46}{T}\right) \quad [5.24]$$

de donde se puede calcular el valor de  $(E_s' + \Delta H_4)$  que resulta ser de 4.24  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , es decir un valor también muy pequeño y mayor que cero, en línea con el valor obtenido para el resto de elementos estudiados.

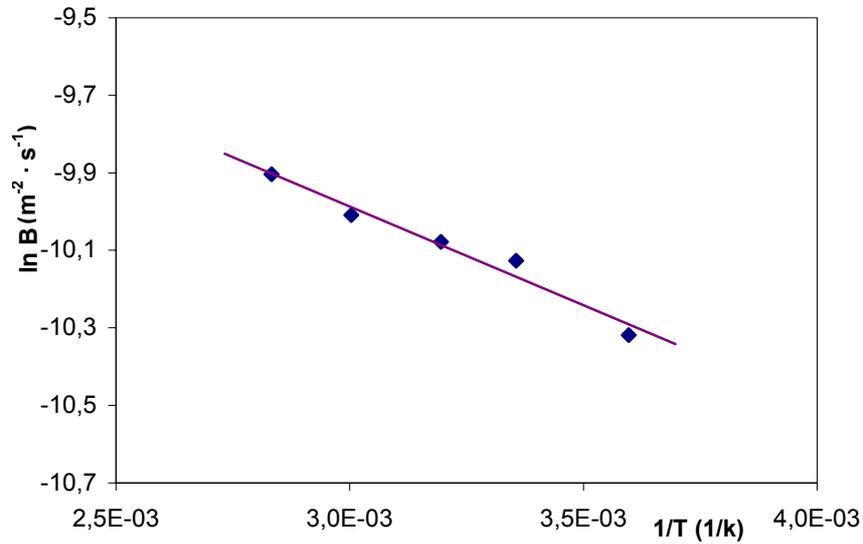


Figura 5.89: Relación entre B y la temperatura

En la figura 5.90 se ha representado la concentración de  $\rho_0$  para el cinc frente a la inversa de la temperatura absoluta de cada experimento, obteniéndose una relación prácticamente lineal en el intervalo de temperaturas estudiado; el ajuste de los puntos experimentales conduce a la expresión [5.25].

$$\rho_0 = -218095 \cdot \frac{1}{T} + 847.99 \quad r^2 = 0.99 \quad [5.25]$$

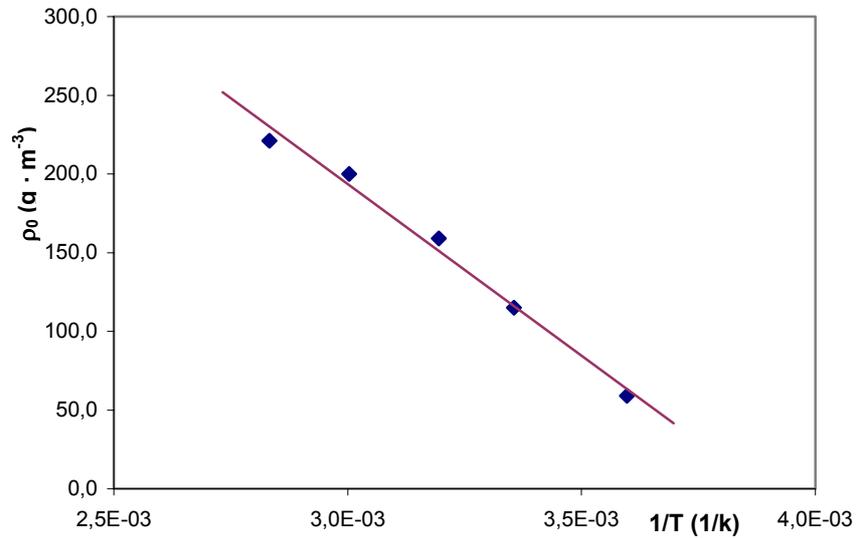


Figura 5.90: Variación de  $\rho_0$  con la temperatura para el cinc

**iv) Disolución del silicio**

A pesar de que el Si no es complejoado por el ligante empleado se ensayó la posibilidad de ajustar los resultados experimentales con el modelo propuesto para el Ca, Mg y Zn.

En las tablas 5.67, 5.69, 5.71, 5.73 y 5.75 se muestran los valores de los parámetros **D**, **B**,  $\rho_0$ ,  $t_1$  y  $\rho_{j1}$ , de las **ecuaciones [5.4] y [5.9]** que permitieron obtener la curva que mejor se ajusta a los resultados experimentales, para la disolución del silicio contenido en la frita. En las tablas 5.68, 5.70, 5.72, 5.74 y 5.76 se muestran los valores calculados de la concentración del ión silicio en la fase líquida, expresada en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , para distintos valores del tiempo de permanencia.

En las figuras 5.91 a 5.100 se han representado los valores experimentales y los calculados de  $\rho_{\text{Si}}$ . Como puede apreciarse la concordancia entre unos y otros es suficientemente buena. Este resultado parece confirmar la validez de la ecuación (5.4) para el primer tramo de las curvas  $\rho_j = f(t)$ , ya que el silicio no es complejoado por el ligante utilizado. Asimismo parece confirmar la poca influencia del sustraendo del paréntesis del numerador del segundo miembro de la ecuación (5.1), cuando el proceso global está controlado por la etapa de difusión (Apartado 5.5.3).

Experimento 18:  $T=278\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.67: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el silicio (experimento 18)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$8.47\cdot 10^{-25}$
$B\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$2.50\ 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	5.50
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	5.50
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.68: Evolución de la concentración de silicio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 18)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	1.25
15	2.96
30	4.33
60	5.50
180	8.17
300	9.27
450	10.31
600	11.16
900	12.55
1800	15.65
3600	19.98
5400	23.28

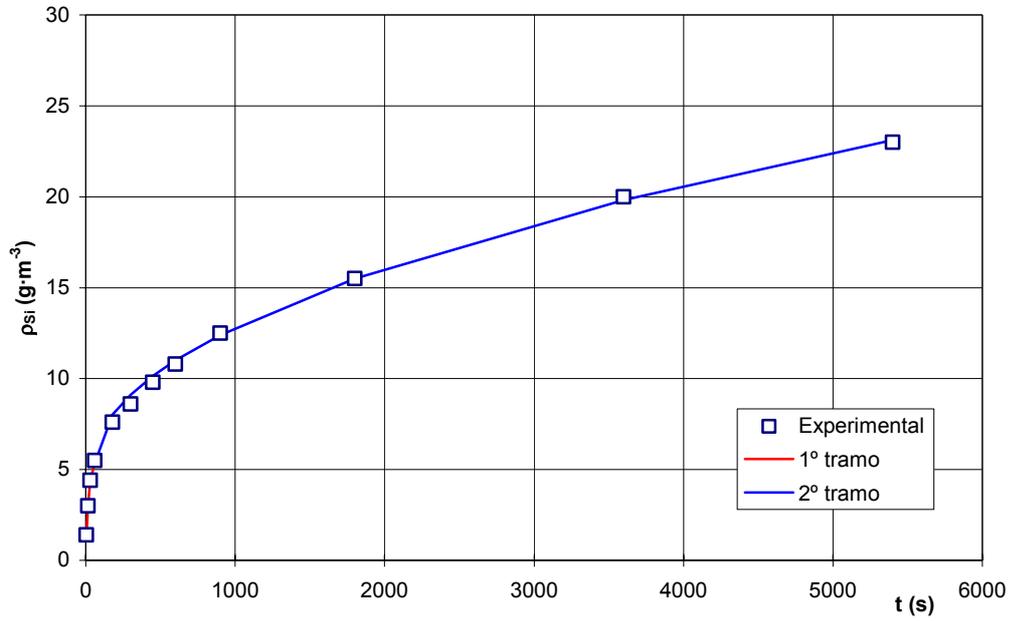


Figura 5.91: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=278$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$   $m^2 m^{-3}$ )

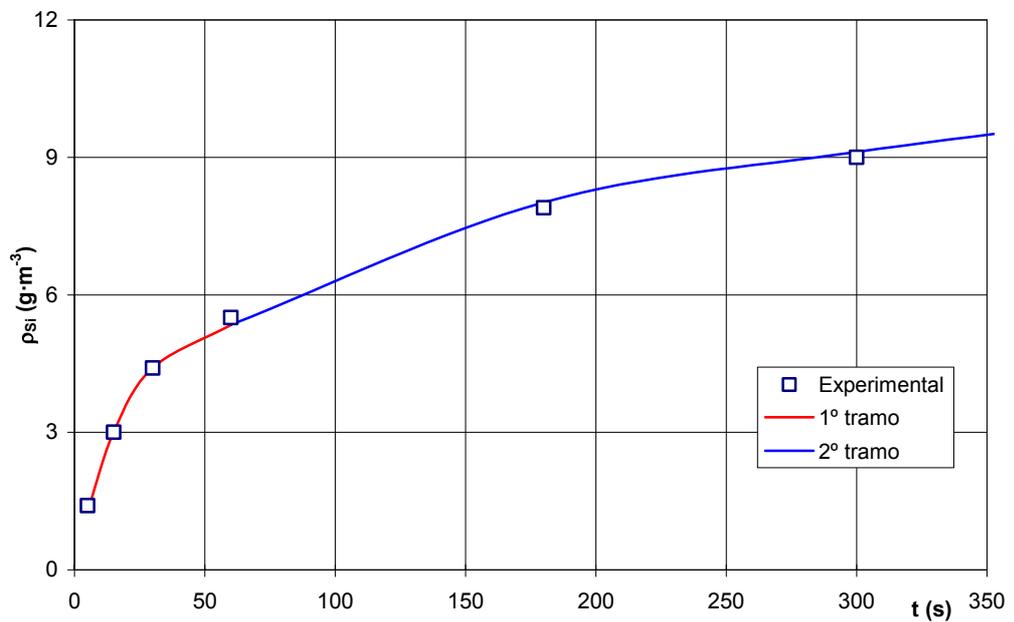


Figura 5.92: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$ s ( $T=278$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$   $m^2 m^{-3}$ )

Experimento 19:  $T=298\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.69: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el silicio (experimento 19)

<b>D (<math>\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$1.68\cdot 10^{-24}$
<b>B (<math>\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$2.80\ 10^{-5}$
<b><math>\rho_0</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	17.50
<b><math>\rho_{j1}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	17.50
<b><math>t_1</math> (s)</b>	60

Tabla 5.70: Evolución de la concentración de silicio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 19)

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>
5	4.39
15	10.13
30	14.40
60	17.00
180	20.72
300	22.25
450	23.70
600	24.88
900	26.83
1800	31.15
3600	37.18
5400	41.78

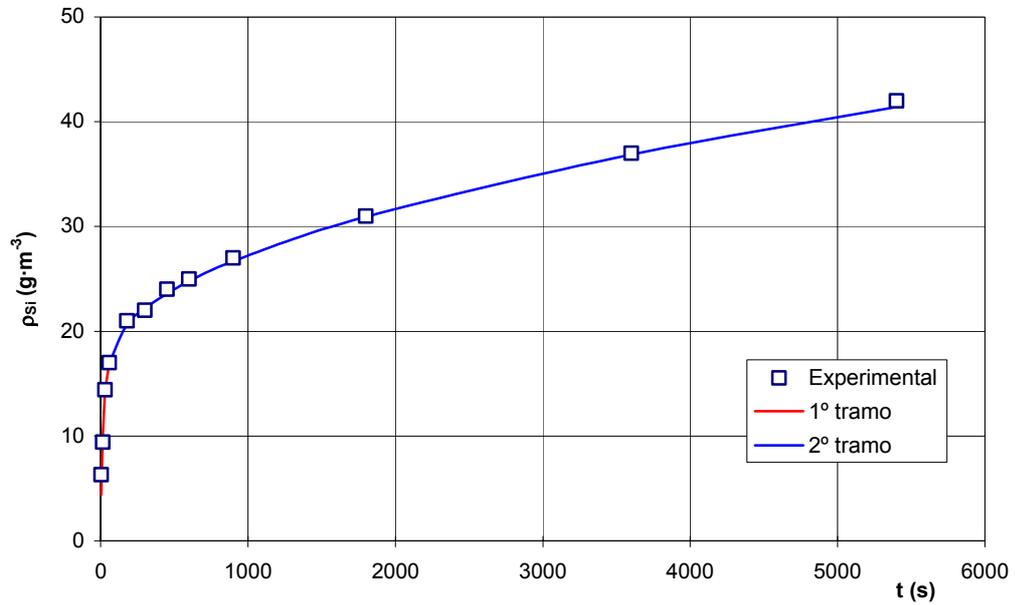


Figura 5.93: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{ K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

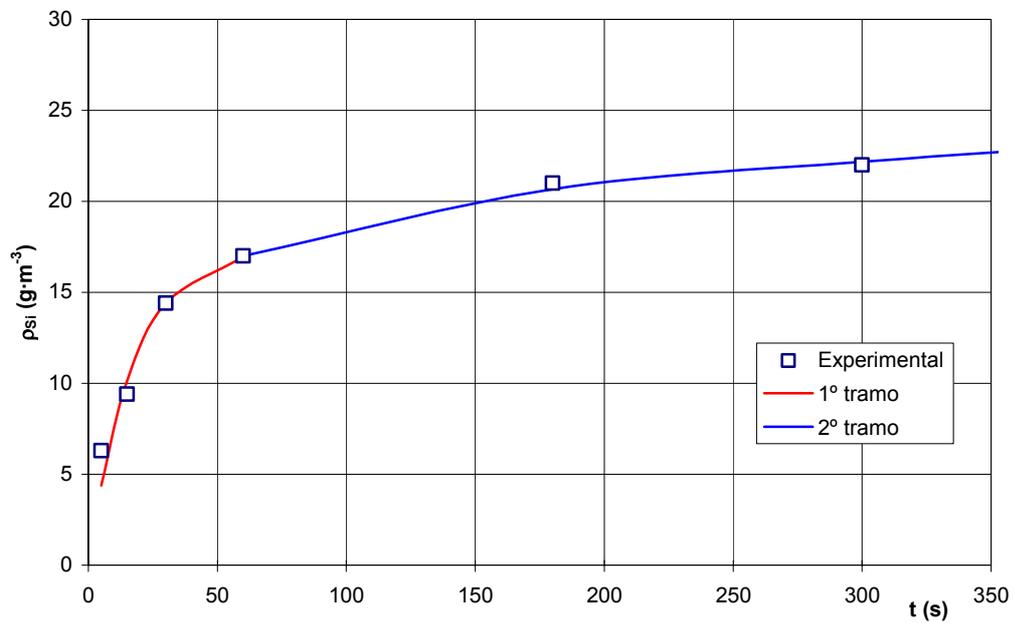


Figura 5.94: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350\text{ s}$  ( $T=298\text{ K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

Experimento 20:  $T=313\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.71: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el silicio (experimento 20)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$2.55\cdot 10^{-24}$
$B\text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$2.90\ 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	33.00
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	33.00
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.72: Evolución de la concentración de silicio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 20)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	8.52
15	19.50
30	27.50
60	33.00
180	37.60
300	39.51
450	41.30
600	42.77
900	45.18
1800	50.53
3600	58.01
5400	63.71

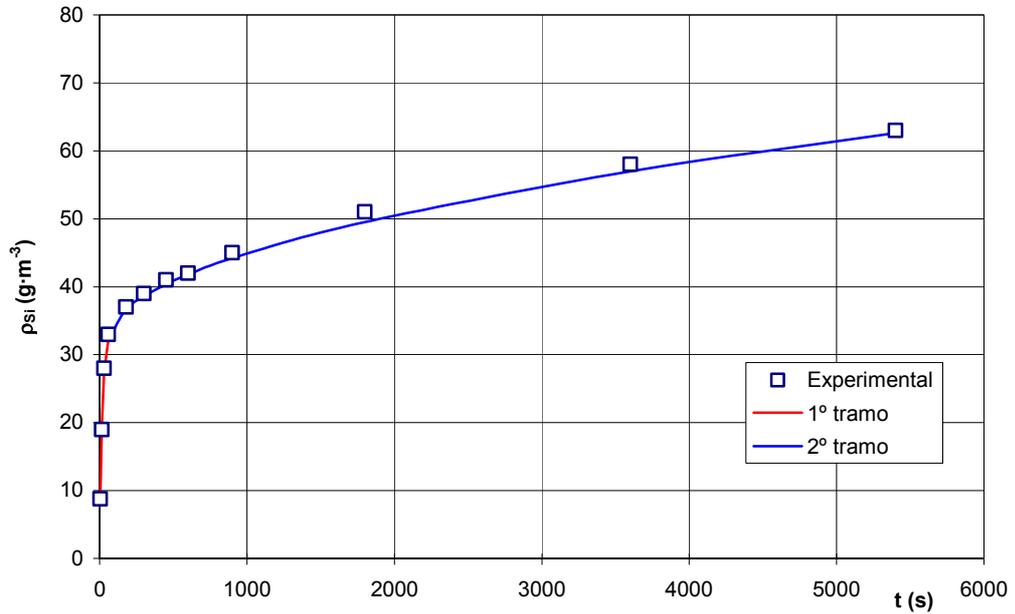


Figura 5.95: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=313$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

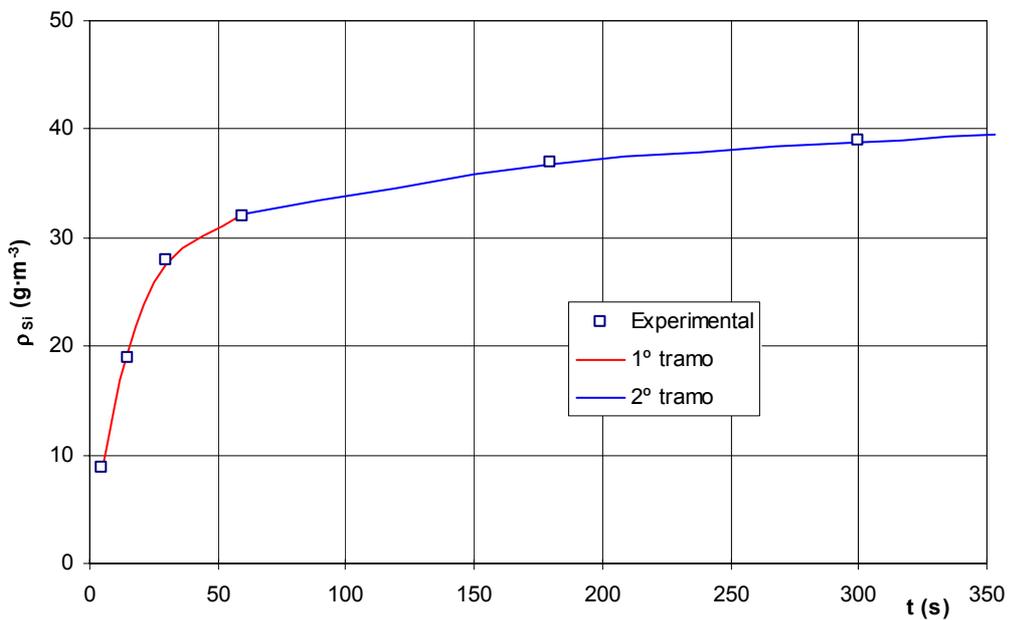


Figura 5.96: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=313$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

Experimento 21:  $T=333\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.73: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el silicio (experimento 21)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$3.70\cdot 10^{-24}$
$B\text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$3.10\ 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	52.00
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	52.00
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.74: Evolución de la concentración de silicio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 21)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	14.20
15	32.00
30	44.30
60	52.00
180	57.51
300	59.80
450	61.94
600	63.70
900	66.59
1800	73.00
3600	81.95
5400	88.78

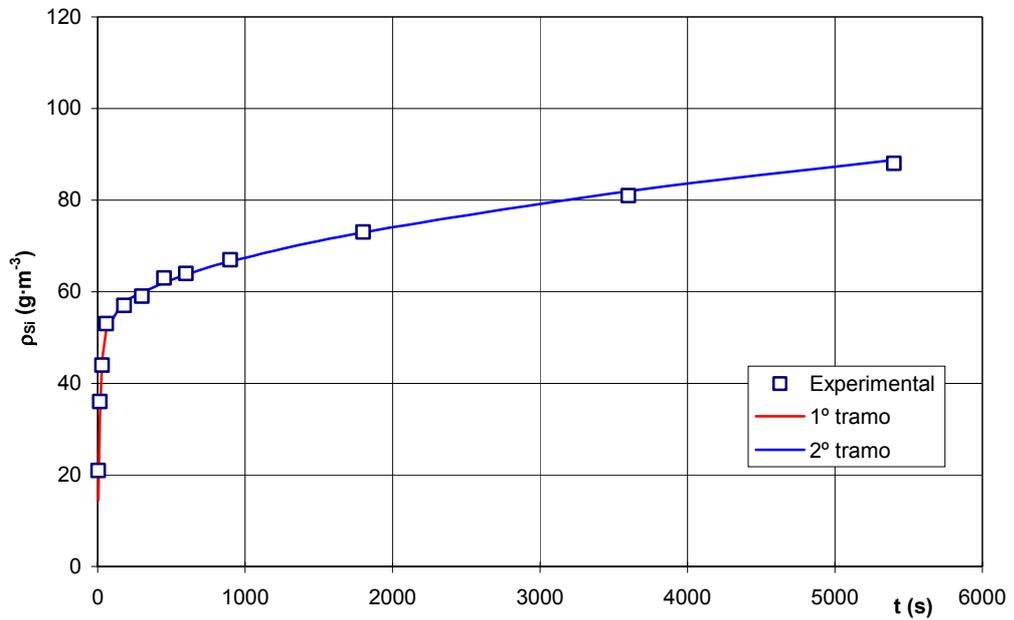


Figura 5.97: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=333$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

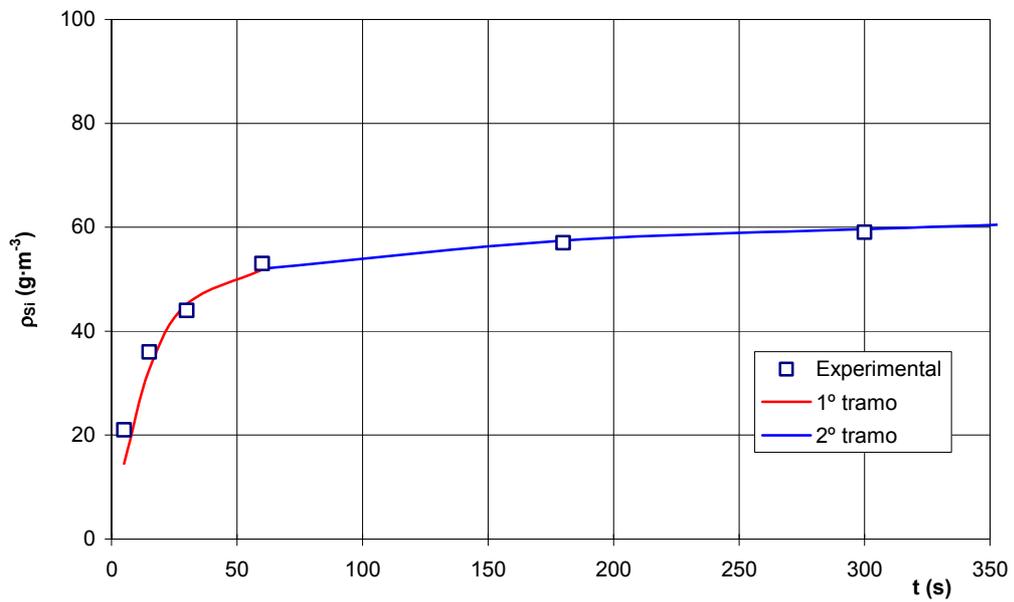


Figura 5.98: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=333$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

Experimento 22:  $T=353\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.75: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el silicio (experimento 22)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$4.77\cdot 10^{-24}$
$B\text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$3.30\ 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	57.00
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	57.00
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.76: Evolución de la concentración de silicio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 22)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	16.40
15	36.40
30	49.60
60	57.00
180	63.11
300	65.65
450	68.02
600	69.97
900	73.18
1800	80.28
3600	90.21
5400	97.79

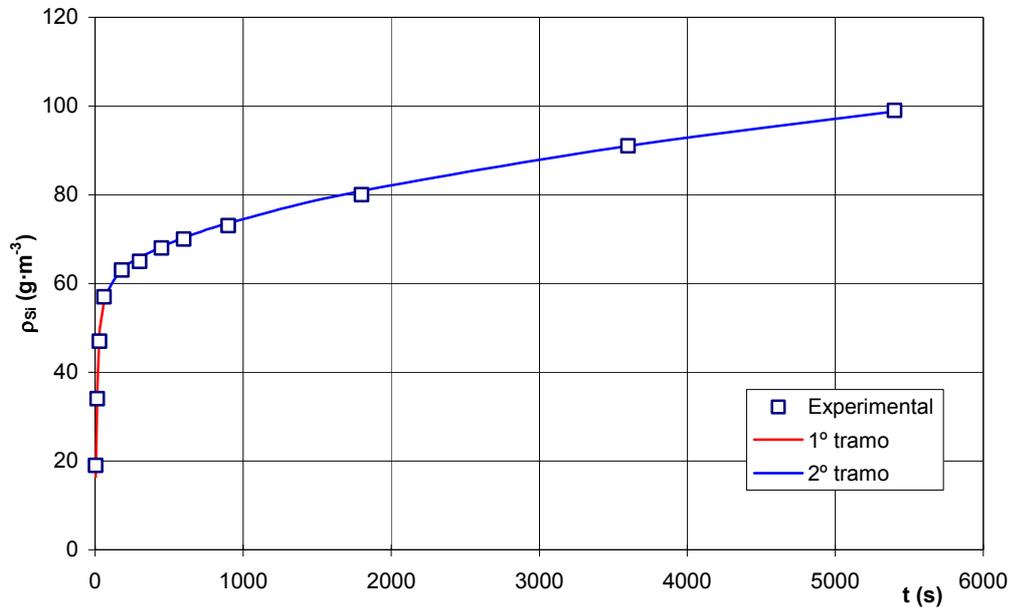


Figura 5.99: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=353$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

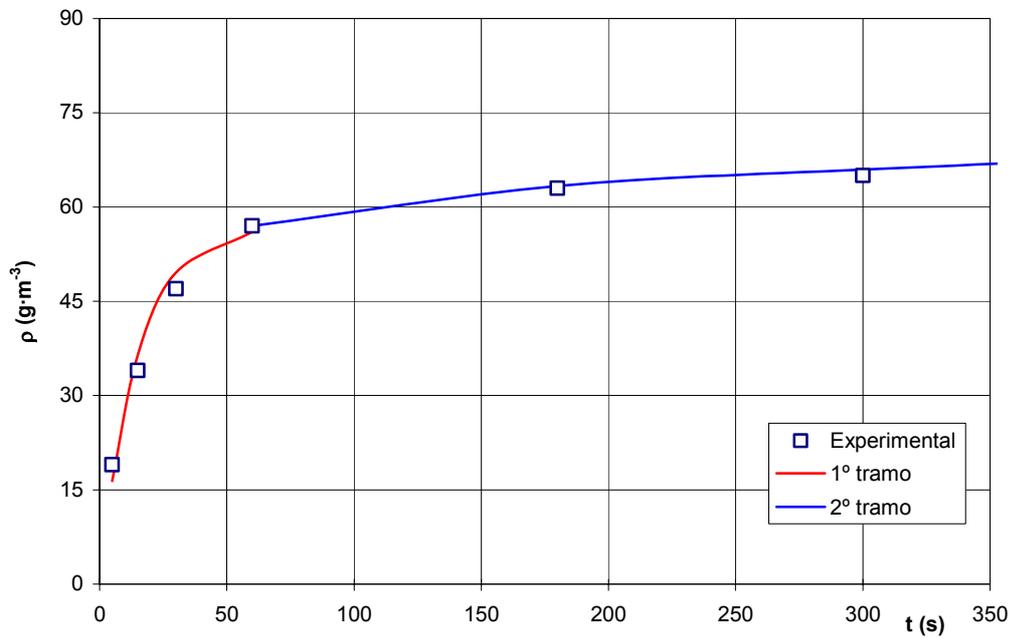


Figura 5.100: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=353$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

En la tabla 5.77 se recogen los valores de los parámetros utilizados para el cálculo de la concentración de Si(IV) en la fase líquida mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9].

**Tabla 5.77: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el silicio a las cinco temperaturas estudiadas**

<b>T (K)</b>	<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>
278	8.47·10 <sup>-25</sup>	2.50 10 <sup>-5</sup>	5.50	60	5.50
298	1.68·10 <sup>-24</sup>	2.80 10 <sup>-5</sup>	17.50	60	17.50
313	2.55·10 <sup>-24</sup>	2.90 10 <sup>-5</sup>	33.00	60	33.00
333	3.70·10 <sup>-24</sup>	3.10 10 <sup>-5</sup>	52.00	60	52.00
353	4.77·10 <sup>-24</sup>	3.30 10 <sup>-5</sup>	57.00	60	57.00

En la figura 5.101 se han representado los valores de ln D frente a la inversa de la temperatura, obteniéndose una línea recta, cuyo ajuste por regresión lineal conduce a la siguiente expresión:

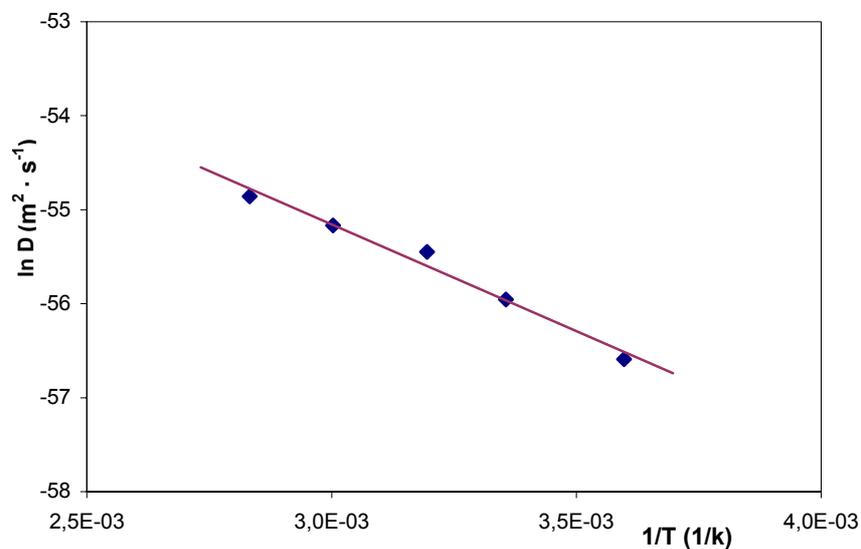
$$\ln D = -2271.7 \cdot \frac{1}{T} - 47.168 \quad r^2 = 0.984$$

o también:

$$D = 3.27 \cdot 10^{-21} \cdot \exp\left(-\frac{2271.7}{T}\right) \quad [5.26]$$

de donde resulta para la energía de activación del proceso el valor:

$$E = 18.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



**Figura 5.101: Relación entre el coeficiente de difusión calculado y la temperatura para el silicio**

En la figura 5.102 se ha representado  $\ln B$  frente a la inversa de la temperatura obteniéndose una línea recta cuyo ajuste conduce a la expresión:

$$\ln B = -351.43 \cdot \frac{1}{T} - 9.3223 \quad r^2 = 0.99$$

o también:

$$B = 8.94 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{351.43}{T}\right) \quad [5.27]$$

de donde se puede calcular el valor de  $(E_s' + \Delta H_4)$  que resulta ser de 2.92  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , es decir, un valor también muy pequeño y mayor que cero, en línea con el valor obtenido para el resto de elementos estudiados.

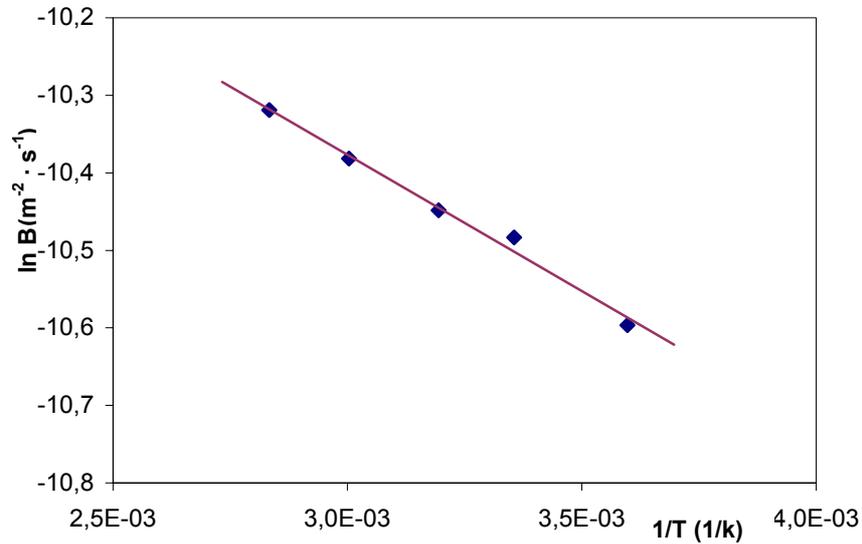


Figura 5.102: Relación entre B y la temperatura

En la figura 5.103 se ha representado la concentración de  $\rho_0$  para el silicio frente a la temperatura absoluta de cada experimento obteniéndose una relación prácticamente lineal en el intervalo de temperaturas estudiado; el ajuste de los puntos experimentales conduce a la expresión [5.28].

$$\rho_0 = -71795 \cdot \frac{1}{T} + 262.31 \quad r^2 = 0.97 \quad [5.28]$$

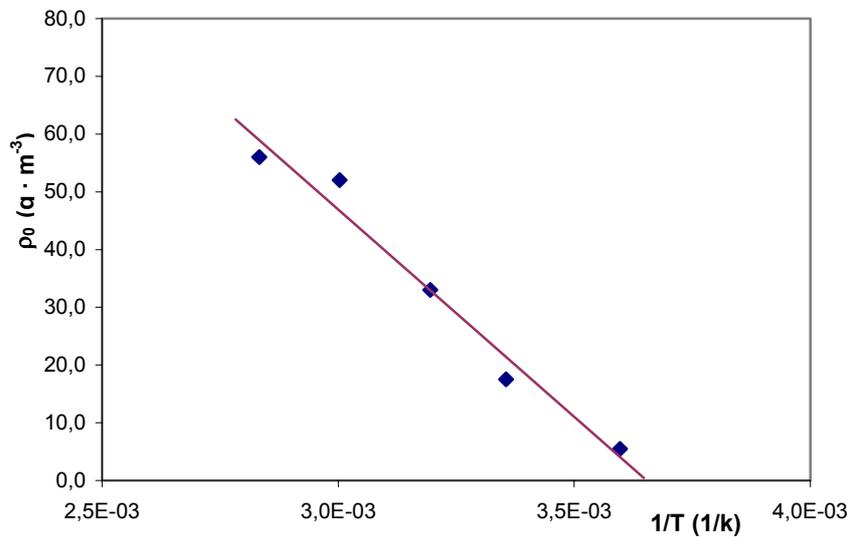


Figura 5.103: Variación de  $\rho_0$  con la temperatura para el silicio

**v) Disolución del boro**

También en el caso de la disolución del boro cabe hacer los mismos comentarios que en el caso del Si, añadiendo el hecho de que no se ha encontrado constancia de que la reacción superficial de hidratación se produzca con este elemento. No obstante se consideró oportuno ensayar la posibilidad de ajustar los resultados experimentales con el modelo y ecuaciones hasta ahora utilizadas.

En las tablas 5.78, 5.80, 5.82, 5.84 y 5.86 se muestran los valores de los parámetros **D**, **B**,  $\rho_0$ ,  $t_1$  y  $\rho_{j1}$ , de las **ecuaciones [5.4] y [5.9]** que permitieron obtener la curva que mejor se ajusta a los resultados experimentales, para la disolución del boro contenido en la frita. En las tablas 5.79, 5.81, 5.83, 5.85 y 5.87 se muestran los valores calculados de la concentración del ión boro en la fase líquida, expresada en  $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , para distintos valores del tiempo de permanencia.

En las figuras 5.104 a 5.113 se han representado los valores experimentales y los calculados de  $\rho_B$ . Como puede apreciarse, la concordancia entre unos y otros es suficientemente buena como para aceptar que las ecuaciones [5.4] y [5.9] son también válidas para representar el proceso de disolución del boro contenido en la frita estudiada.

Experimento 18:  $T=278\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.78: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el boro (experimento 18)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$1.75\cdot 10^{-22}$
$B\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$4.00\cdot 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	5.60
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	5.60
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.79: Evolución de la concentración de boro en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 18)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	1.89
15	3.97
30	5.13
60	5.60
180	7.24
300	7.92
450	8.56
600	9.08
900	9.94
1800	11.84
3600	14.51
5400	15.08

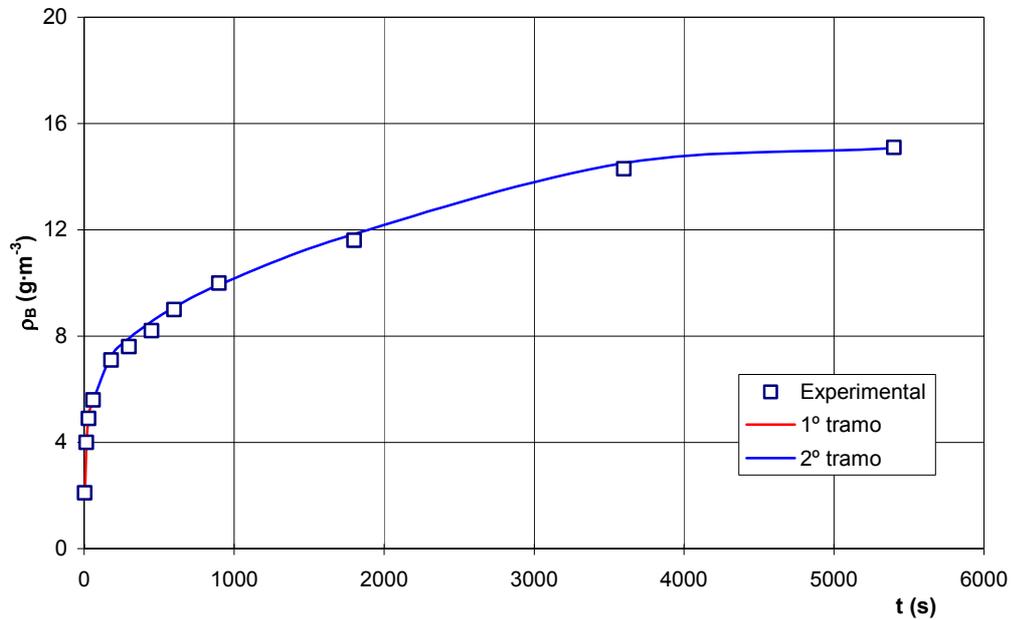


Figura 5.104: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=278\text{ K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

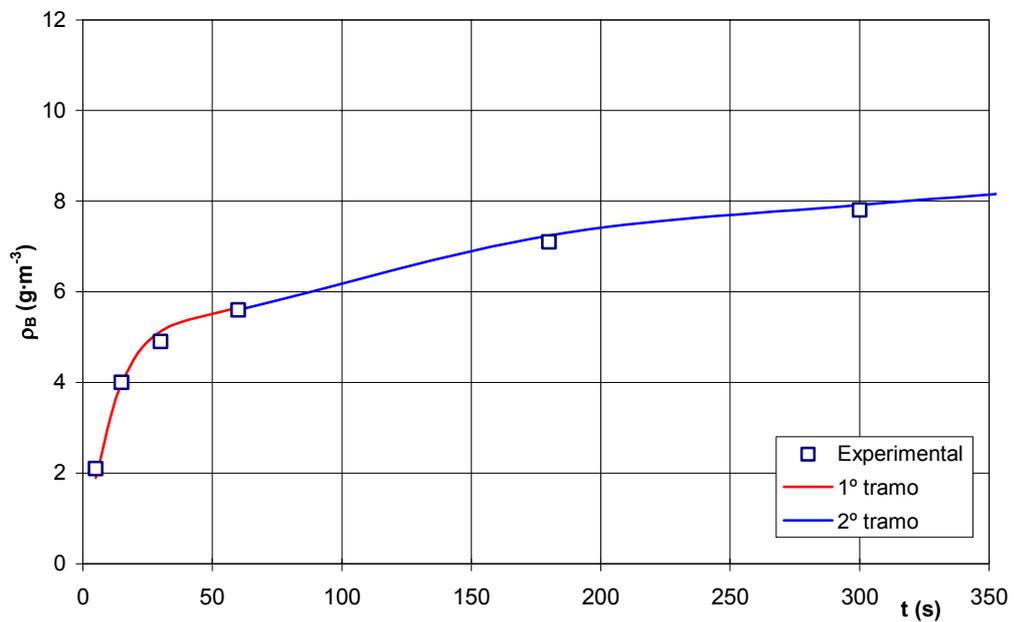


Figura 5.105: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350\text{ s}$  ( $T=278\text{ K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

Experimento 19:  $T=298\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.80: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el boro (experimento 19)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$2.70\cdot 10^{-22}$
$B\text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$5.00\cdot 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	12.40
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	12.40
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.81: Evolución de la concentración de boro en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 19)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	4.99
15	9.76
30	11.84
60	12.40
180	14.44
300	15.28
450	16.07
600	16.72
900	17.79
1800	20.16
3600	23.46
5400	25.99

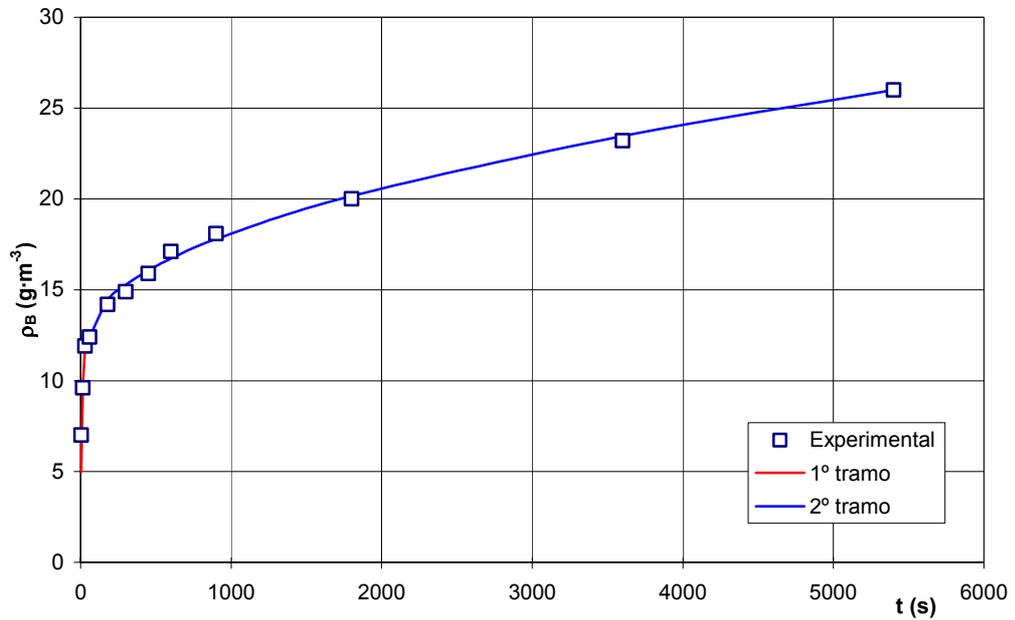


Figura 5.106: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

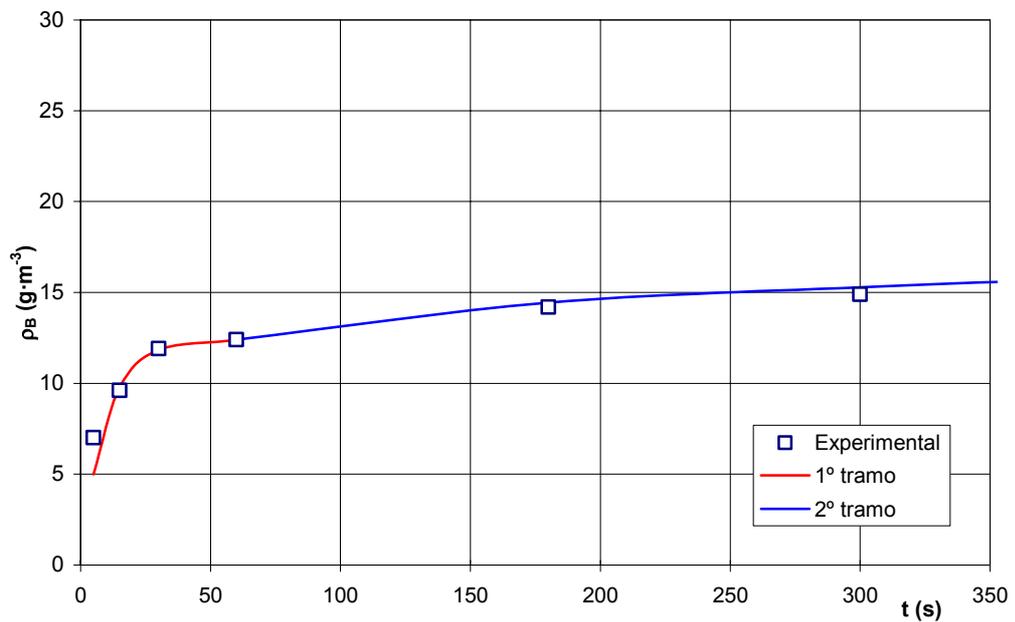


Figura 5.107: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=298$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

Experimento 20:  $T=313\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.82: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el boro (experimento 20)

$D\text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$3.60\cdot 10^{-22}$
$B\text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$5.80\cdot 10^{-5}$
$\rho_0\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	18.90
$\rho_{j1}\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	18.90
$t_1\text{ (s)}$	60

Tabla 5.83: Evolución de la concentración de boro en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 20)

$t\text{ (s)}$	$\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	8.50
15	15.75
30	18.38
60	18.90
180	21.25
300	22.23
450	23.14
600	23.89
900	25.12
1800	27.86
3600	31.67
5400	34.59

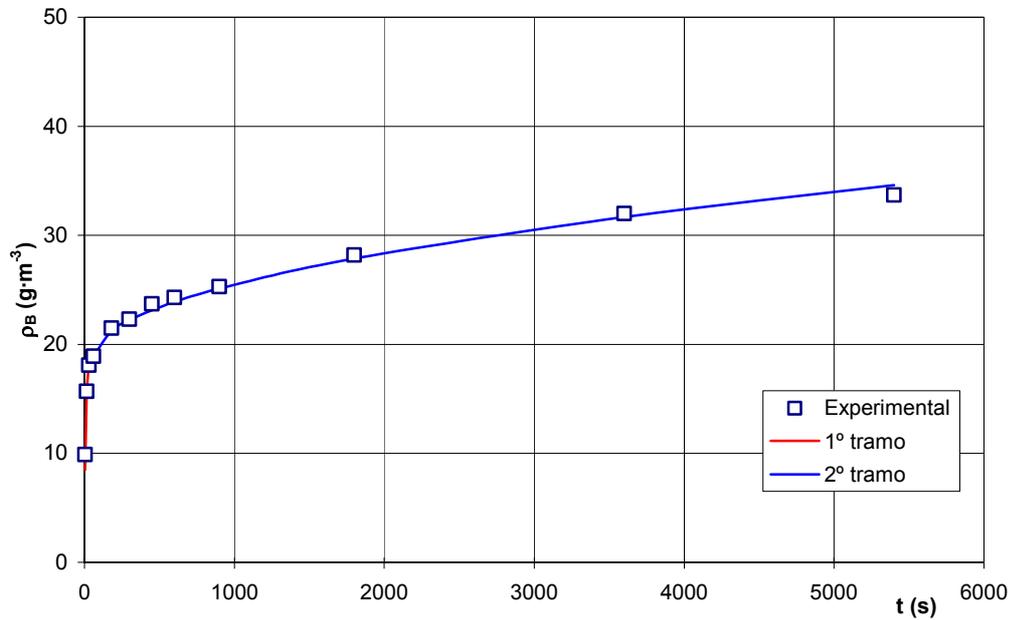


Figura 5.108: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

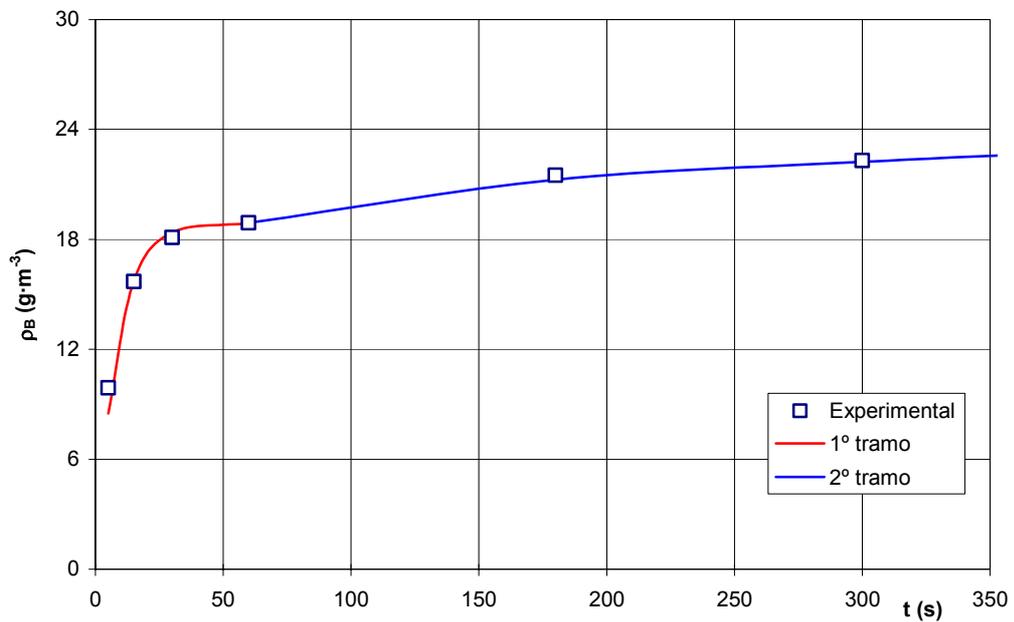


Figura 5.109: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=298$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

Experimento 21:  $T=333\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.84: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el boro (experimento 21)

<b>D (<math>\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$5.40\cdot 10^{-22}$
<b>B (<math>\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$6.50\cdot 10^{-5}$
<b><math>\rho_0</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	23.90
<b><math>\rho_{j1}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	23.90
<b><math>t_1</math> (s)</b>	60

Tabla 5.85: Evolución de la concentración de boro en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 21)

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>
5	11.66
15	20.69
30	23.47
60	23.90
180	26.78
300	27.97
450	29.09
600	30.01
900	31.52
1800	34.87
3600	39.54
5400	43.12

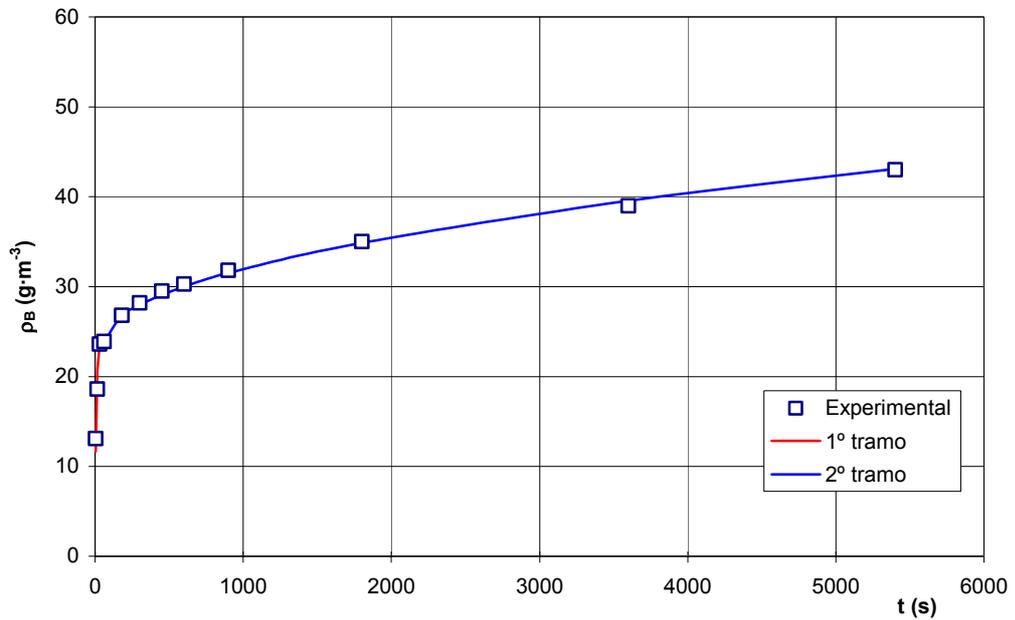


Figura 5.110: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=333$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

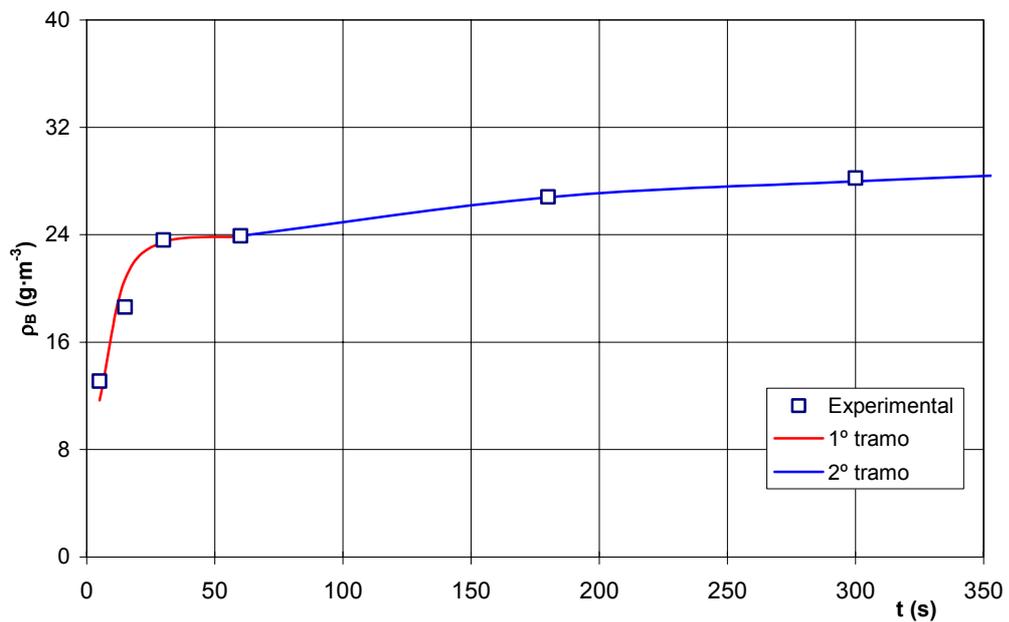


Figura 5.111: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=333$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

Experimento 22:  $T=353\text{ K}$ ;  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$

Tabla 5.86: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el boro (experimento 22)

<b>D (<math>\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$6.20\cdot 10^{-22}$
<b>B (<math>\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}</math>)</b>	$7.20\cdot 10^{-5}$
<b><math>\rho_0</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	27.20
<b><math>\rho_{j1}</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>	27.20
<b><math>t_1</math> (s)</b>	60

Tabla 5.87: Evolución de la concentración de boro en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 22)

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\text{g}\cdot\text{m}^{-3}</math>)</b>
5	14.24
15	24.26
30	26.88
60	27.20
180	30.29
300	31.56
450	32.76
600	33.75
900	35.37
1800	38.95
3600	43.96
5400	47.79

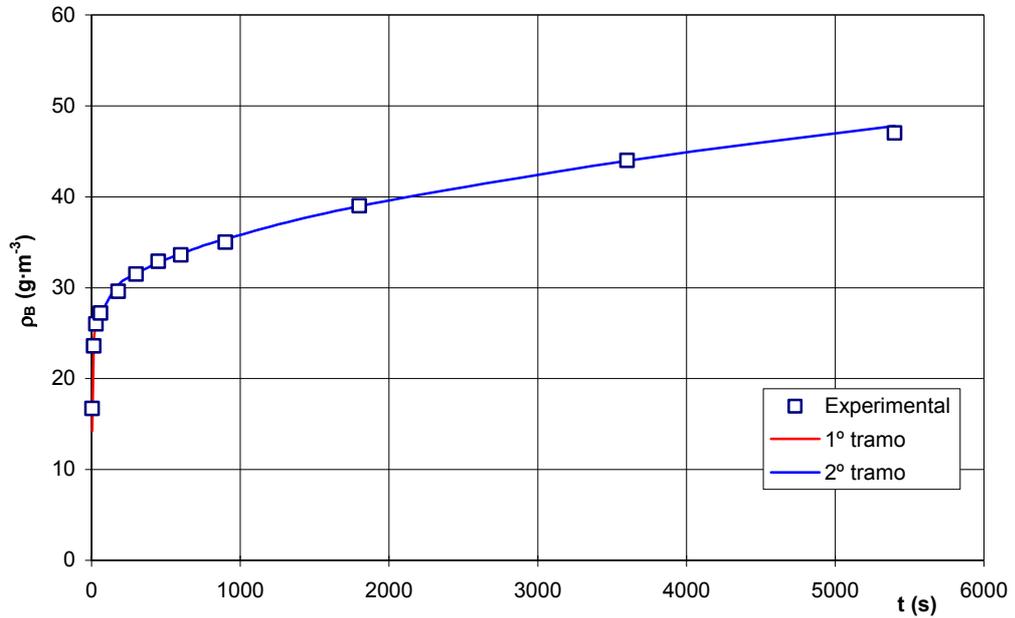


Figura 5.112: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=353\text{ K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

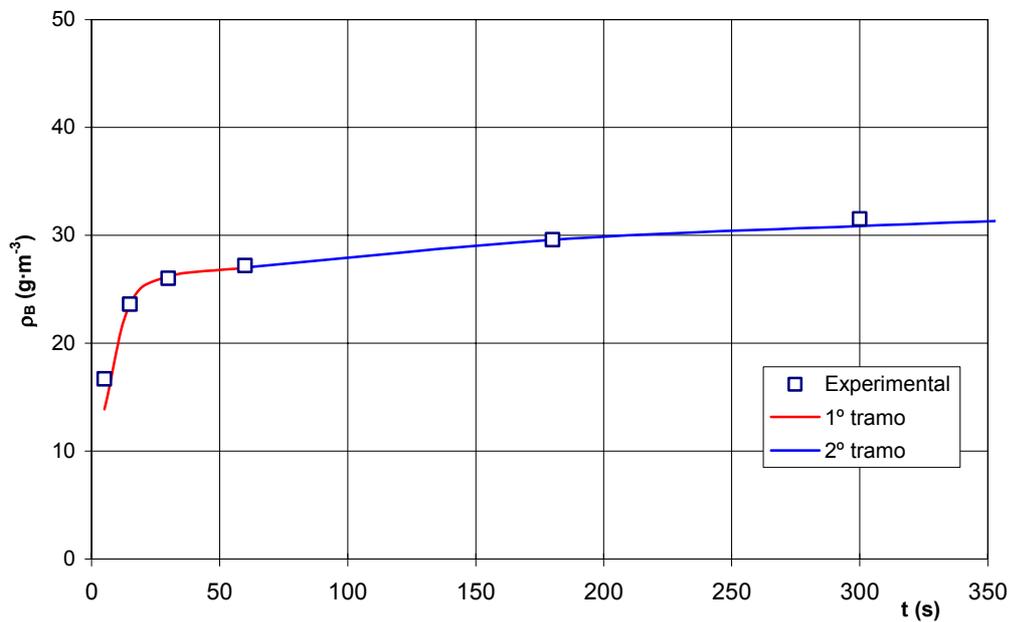


Figura 5.113: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350\text{ s}$  ( $T=353\text{ K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

En la tabla 5.88 se recogen los valores de los parámetros utilizados para el cálculo de la concentración de B(III) en la fase líquida mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9].

**Tabla 5.88: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el boro a las cinco temperaturas estudiadas**

<b>T (K)</b>	<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>
278	1.75·10 <sup>-22</sup>	4.00·10 <sup>-5</sup>	5.60	60	5.60
298	2.70·10 <sup>-22</sup>	5.00·10 <sup>-5</sup>	12.40	60	12.40
313	3.60·10 <sup>-22</sup>	5.80·10 <sup>-5</sup>	18.90	60	18.90
333	5.40·10 <sup>-22</sup>	6.50·10 <sup>-5</sup>	23.90	60	23.9
353	6.20·10 <sup>-22</sup>	7.20·10 <sup>-5</sup>	27.20	60	27.20

En la figura 5.114 se han representado los valores de ln D frente a la inversa de la temperatura, obteniéndose una línea recta, cuyo ajuste por regresión lineal conduce a la siguiente expresión:

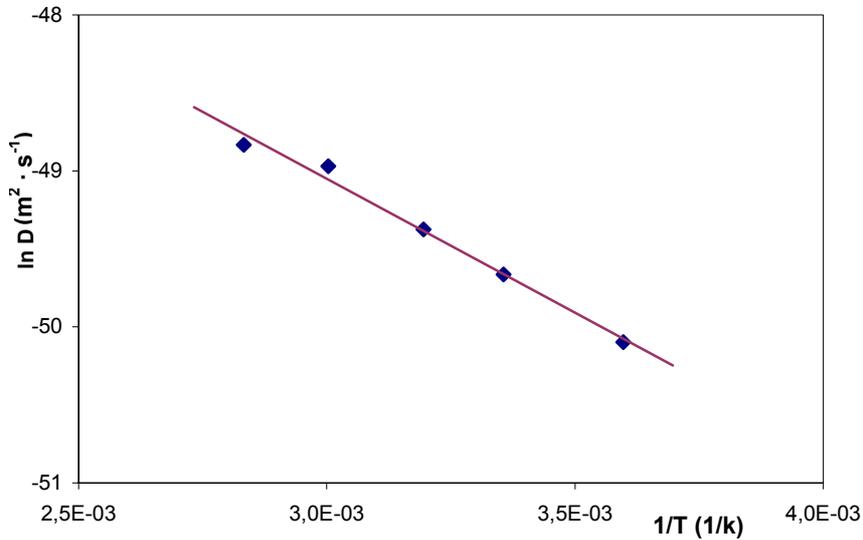
$$\ln D = -1718.3 \cdot \frac{1}{T} - 43.895 \quad r^2=0.988$$

o también

$$D = 8.64 \cdot 10^{-20} \cdot \exp\left(-\frac{1718.3}{T}\right) \quad [5.29]$$

de donde resulta para la energía de activación del proceso el valor:

$$E = 14.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



**Figura 5.114: Relación entre el coeficiente de difusión calculado y la temperatura para el boro**

En la figura 5.115 se ha representado  $\ln B$  frente a la inversa de la temperatura obteniéndose una línea recta cuyo ajuste conduce a la expresión:

$$\ln B = -768.22 \cdot \frac{1}{T} - 7.3372 \quad r^2 = 0.99$$

o también

$$B = 6.51 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{768.22}{T}\right) \quad [5.30]$$

de donde se puede calcular el valor de  $(E_s' + \Delta H_4)$  que resulta ser de 6.39  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , es decir un valor también muy pequeño y mayor que cero, en línea con el valor obtenido para el resto de elementos estudiados.

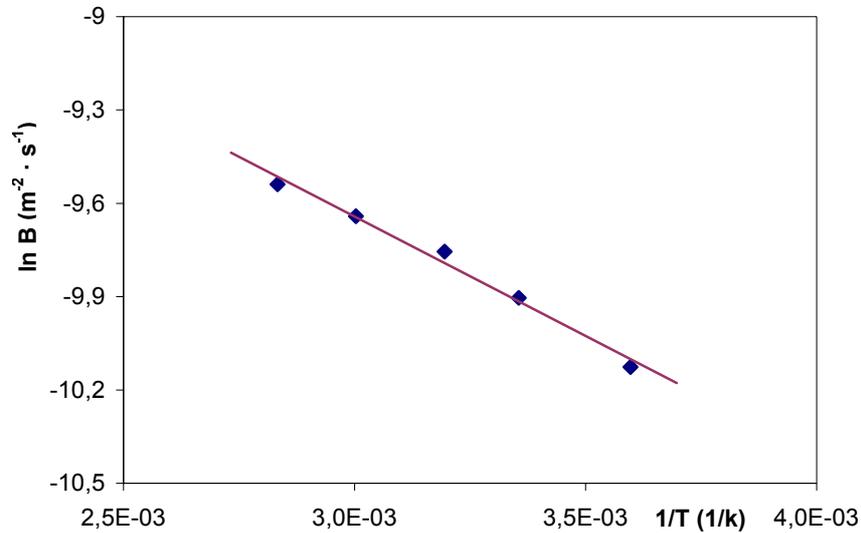


Figura 5.115: Relación entre B y la temperatura

En la figura 5.116 se ha representado la concentración de  $\rho_0$  para el boro frente a la temperatura obteniéndose una relación prácticamente lineal en el intervalo de temperaturas estudiado; el ajuste de los puntos experimentales conduce a la expresión [5.31].

$$\rho_0 = -28011 \cdot \frac{1}{T} + 106.8 \quad r^2 = 0.99 \quad [5.31]$$

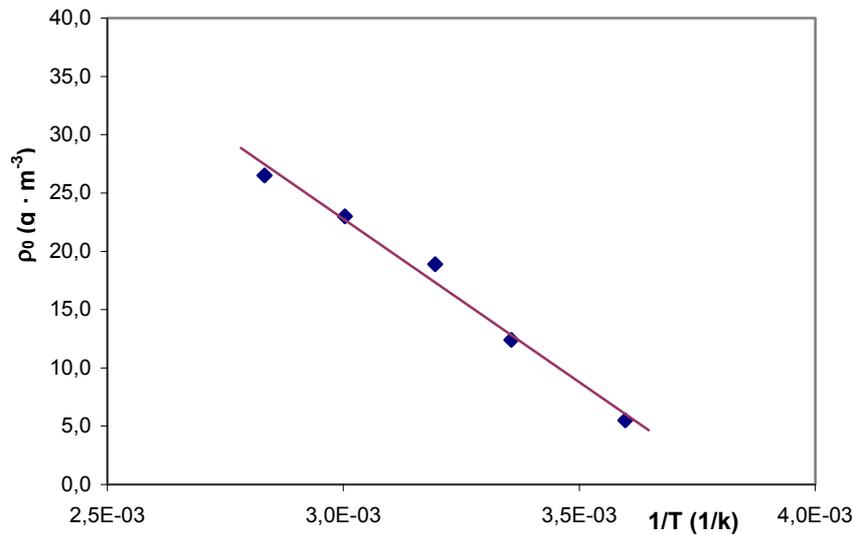


Figura 5.116: Relación de  $\rho_0$  con la temperatura para el boro

#### 5.5.4.2 *Influencia de la distribución del tamaño de partícula de la frita*

En los experimentos 23 a 26 se mantuvieron los mismos valores de las variables de operación que en el experimento n° 19, excepto el tamaño medio de partícula de la fracción de frita utilizada, que es inversamente proporcional a la superficie específica de dicha fracción granulométrica. Por tanto, si al aplicar las ecuaciones [5.4] y [5.9] se sustituyen los mismos valores de las condiciones de operación y de los parámetros cinéticos obtenidos al ajustarlas a los resultados experimentales del experimento n° 19, utilizando el valor de  $S_e$  correspondiente a la fracción granulométrica empleada, deberían reproducirse los datos experimentales obtenidos en cada caso.

A continuación se exponen los resultados obtenidos al aplicar el modelo cinético propuesto y las ecuaciones seleccionadas a los resultados obtenidos en los experimentos 23, 24, 25, 26 y 19, operando en la forma indicada en el párrafo anterior.

##### **i) Disolución del calcio**

En las tablas 5.89, 5.91, 5.93, 5.95 y 5.97 se detallan los valores de los parámetros  $D$ ,  $B$ ,  $\rho_0$ ,  $t_1$  y  $\rho_{j1}$ , de las **ecuaciones [5.4] y [5.9]** que permitieron obtener la curva que mejor se ajusta a los resultados experimentales, para la disolución del calcio contenido en la frita. En las tablas 5.90, 5.92, 5.94, 5.96 y 5.98 se muestran los valores calculados de la concentración del ión calcio en la fase líquida, expresada en  $g \cdot m^{-3}$ , para distintos valores del tiempo de permanencia.

En las figuras 5.117 a 5.126 se han representado los valores experimentales y los calculados de  $\rho_{Ca}$ , frente a los correspondientes valores del tiempo de permanencia. Como puede apreciarse la concordancia entre unos y otros es suficientemente buena.

Experimento 23: T= 298 K

Tabla 5.89: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el calcio (experimento 23)

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	1.20·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	6.30·10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	24.00
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	22.00
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>c</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	0.770·10 <sup>6</sup>

Tabla 5.90: Evolución de la concentración de calcio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 23)

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	4.53
15	11.18
30	17.16
60	22.00
180	25.26
300	26.61
450	27.88
600	28.92
900	30.63
1800	34.42
3600	39.72
5400	43.76

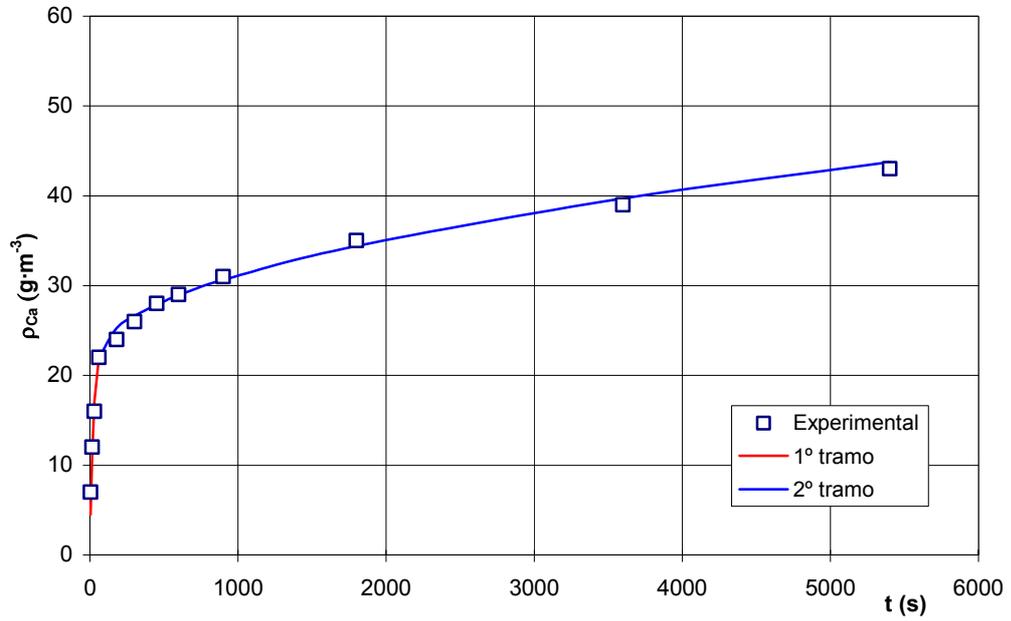


Figura 5.117: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298K$  y  $S_e=0.77 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

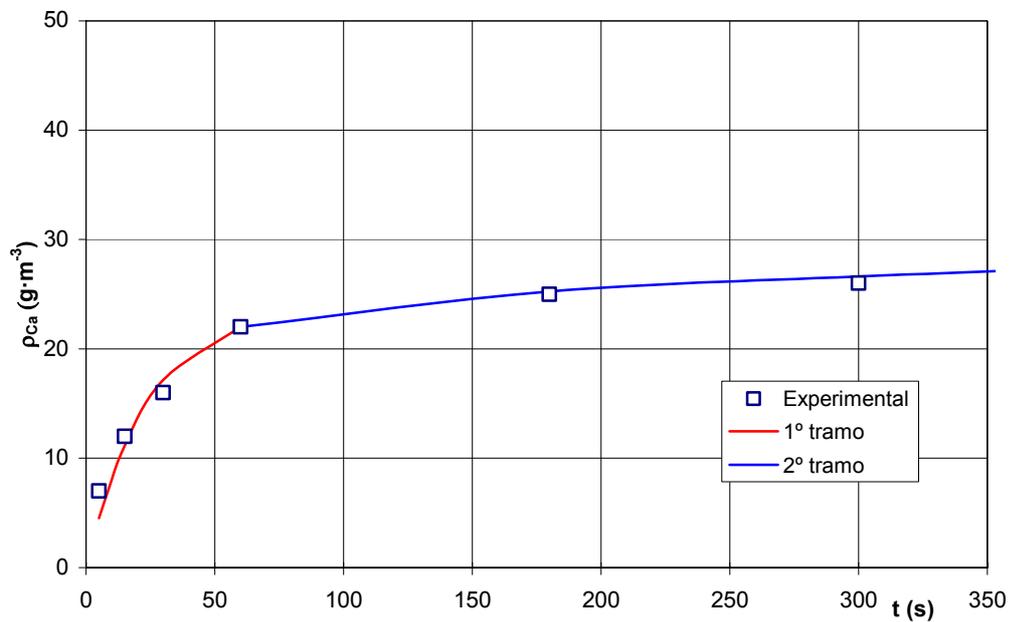


Figura 5.118: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350s$  ( $T=298K$  y  $S_e=0.77 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

Experimento 24: T= 298 K

Tabla 5.91: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el calcio (experimento 24)

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	1.20·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	6.30·10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	43.50
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	43.00
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>c</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.30·10 <sup>6</sup>

Tabla 5.92: Evolución de la concentración de calcio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 24)

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	12.94
15	28.42
30	38.27
60	43.00
180	48.51
300	50.79
450	52.93
600	54.68
900	57.57
1800	63.97
3600	72.92
5400	79.74

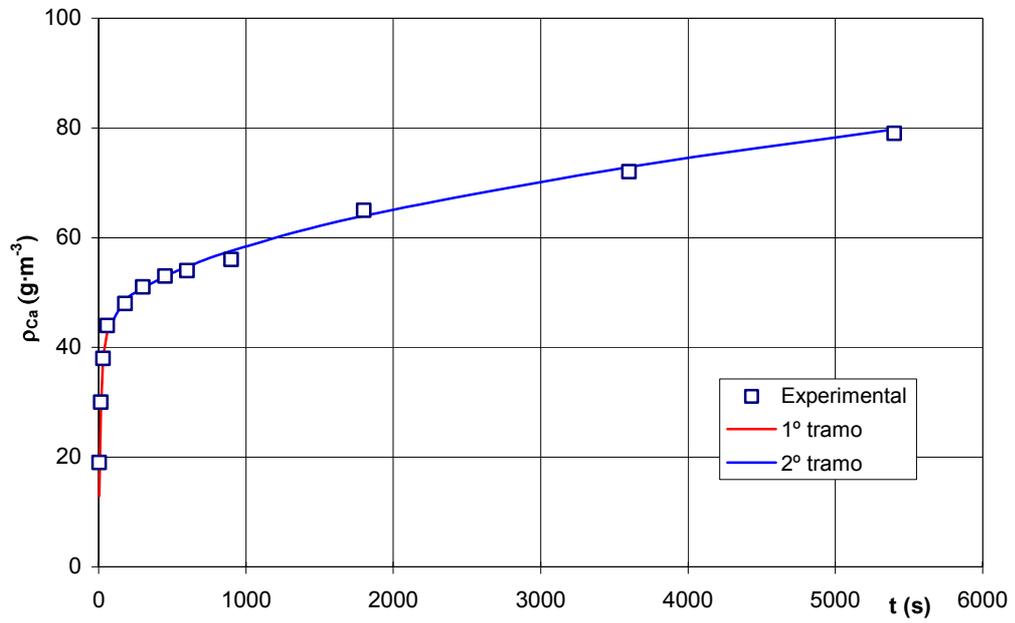


Figura 5.119: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=1.30\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

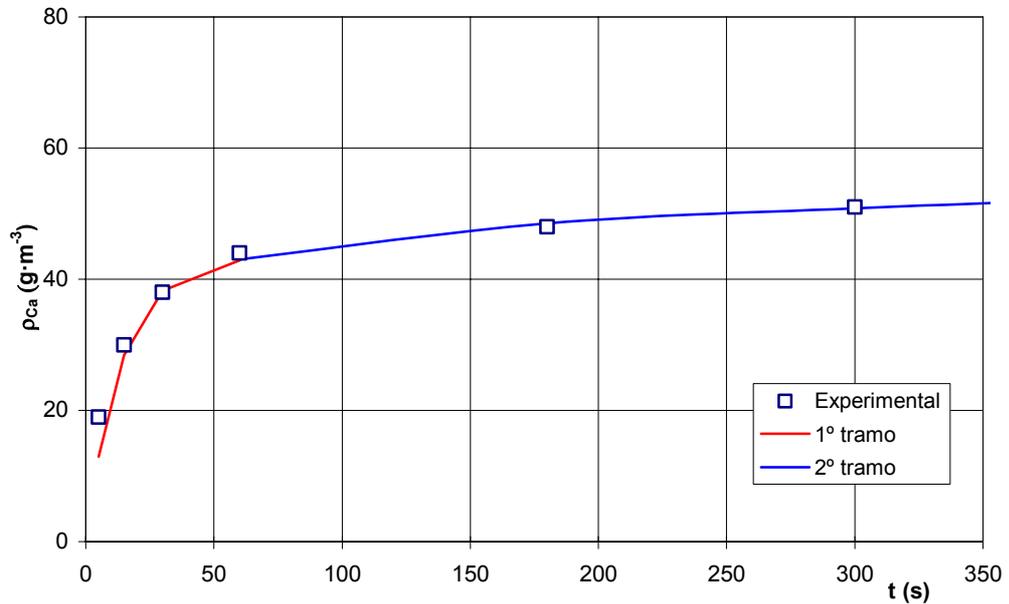


Figura 5.120: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=1.30\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

Experimento 25: T=298K

Tabla 5.93: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el calcio (experimento 25)

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	1.20·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	6.30·10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	59.00
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	59.00
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>c</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.826·10 <sup>6</sup>

Tabla 5.94: Evolución de la concentración de calcio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 25)

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	23.07
15	45.67
30	55.99
60	59.00
180	66.74
300	69.94
450	72.95
600	75.41
900	79.47
1800	88.46
3600	101.0
5400	110.6

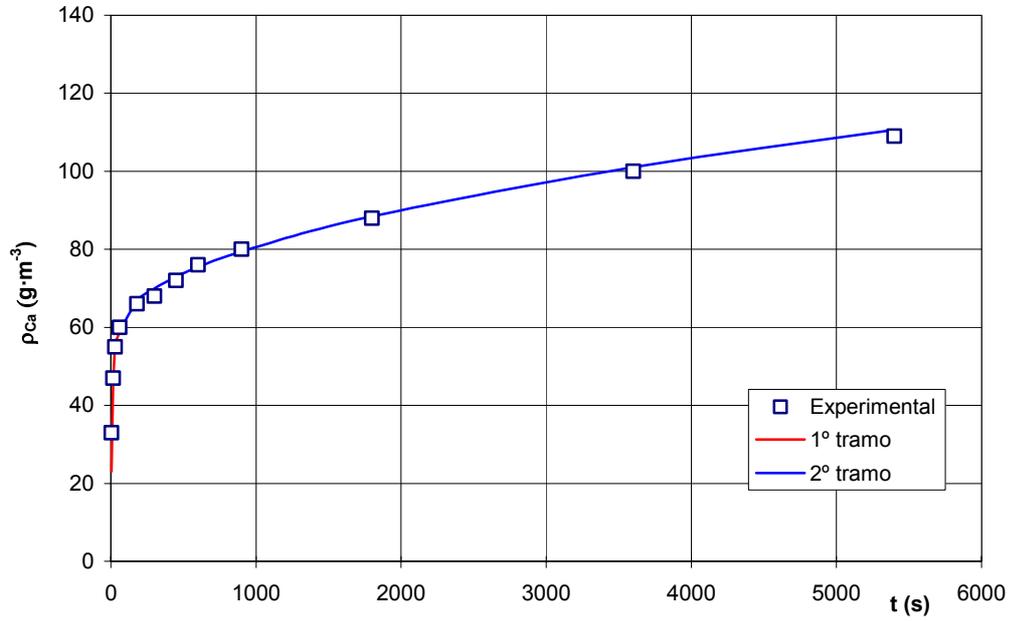


Figura 5.121: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298K$  y  $S_c=1.83 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

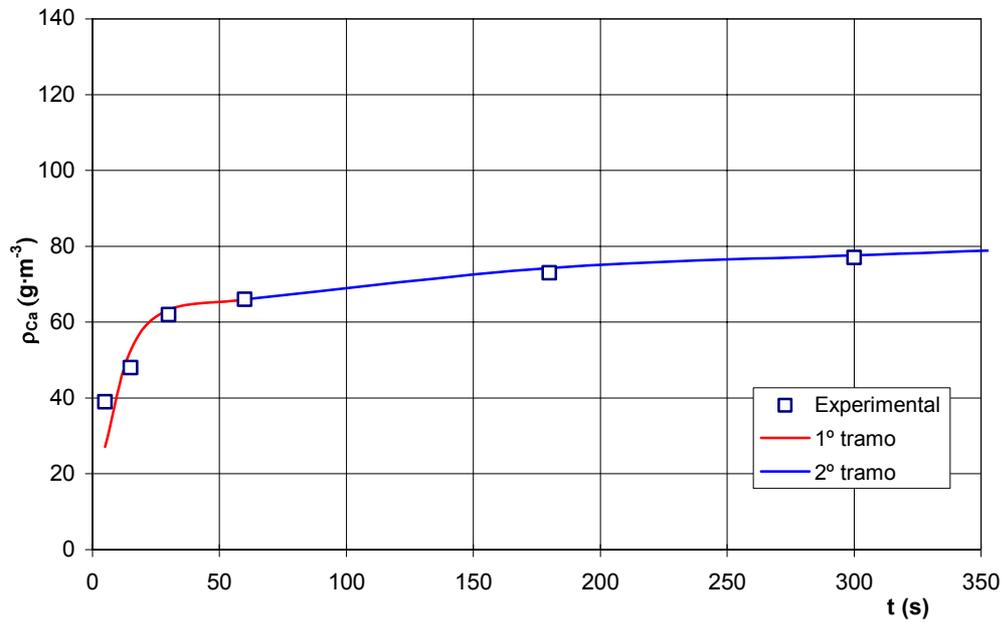


Figura 5.122: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=298K$  y  $S_c=1.83 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

Experimento 26: T=298 K

Tabla 5.95: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el calcio (experimento 26)

$D \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$1.20\cdot 10^{-22}$
$B \text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$6.30\cdot 10^{-5}$
$\rho_0 \text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	66.00
$\rho_{j1} \text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	66.00
$t_1 \text{ (s)}$	60
$S_c \text{ (m}^2\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	$1.95\cdot 10^6$

Tabla 5.96: Evolución de la concentración de calcio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 26)

$t \text{ (s)}$	$\rho \text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	27.14
15	52.52
30	63.25
60	66.00
180	74.24
300	77.66
450	80.86
600	83.49
900	87.81
1800	97.40
3600	110.8
5400	121.0

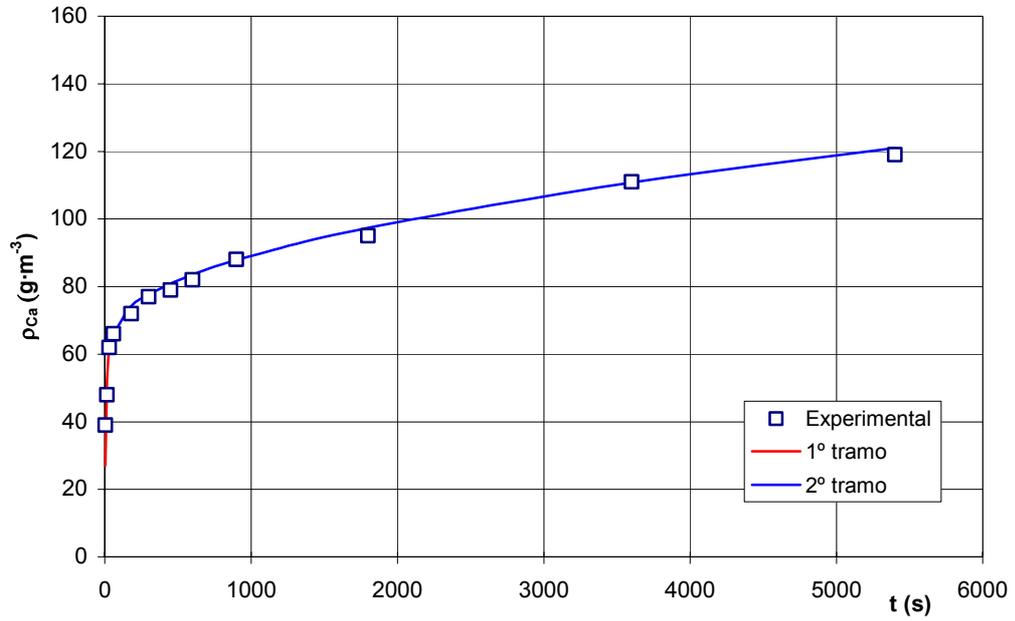


Figura 5.123: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298K$  y  $S_c=1.95 \cdot 10^6 m^2 m^{-3}$ )

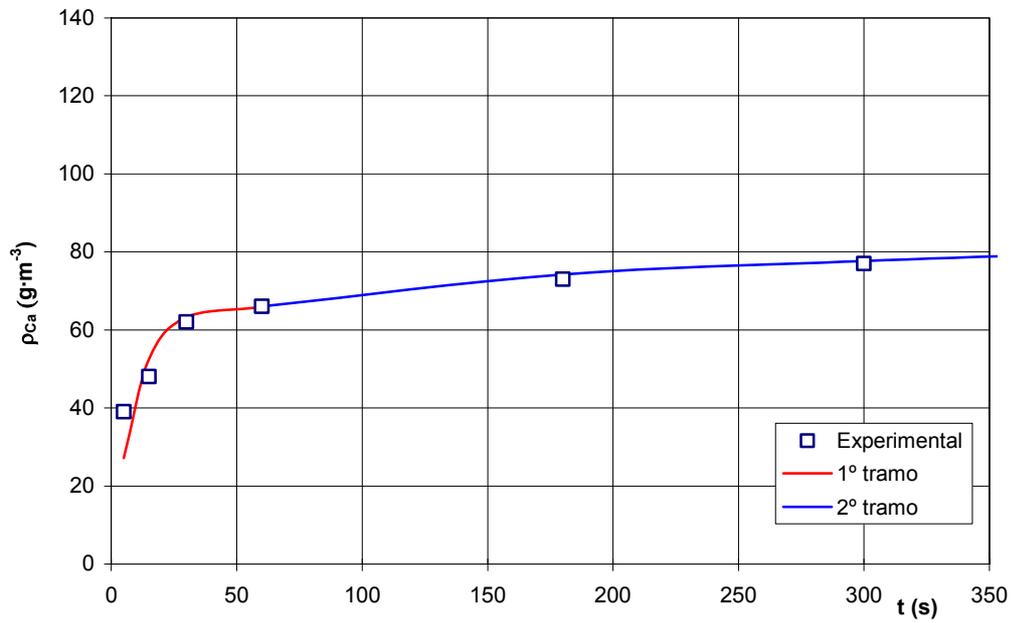


Figura 5.124: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=298K$  y  $S_c=1.95 \cdot 10^6 m^2 m^{-3}$ )

Experimento 19: T=298K

Tabla 5.97: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el calcio (experimento 19)

$D \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$1.20\cdot 10^{-22}$
$B \text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$6.30\cdot 10^{-5}$
$\rho_0 \text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	70.00
$\rho_{j1} \text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	70.00
$t_1 \text{ (s)}$	60
$S_c \text{ (m}^2\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	$2.086\cdot 10^6$

Tabla 5.98: Evolución de la concentración de calcio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 19)

$t \text{ (s)}$	$\rho \text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	30.28
15	57.21
30	67.66
60	70.00
180	78.84
300	82.50
450	85.93
600	88.75
900	93.38
1800	103.7
3600	118.0
5400	129.0

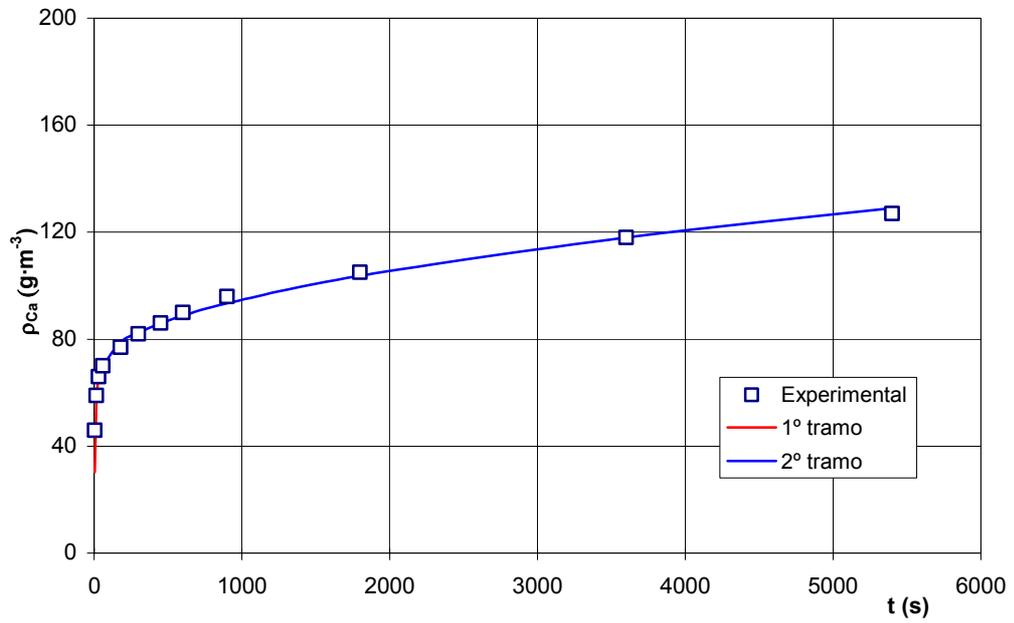


Figura 5.125: Ajuste de los datos experimentales de calcio con la ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

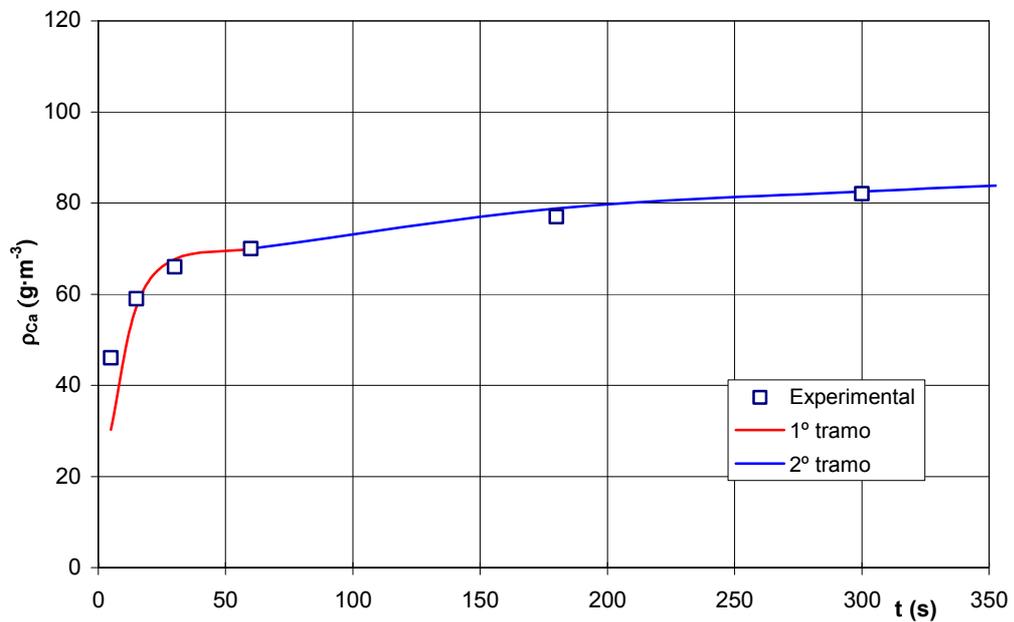


Figura 5.126: Ajuste de los datos experimentales de calcio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=298K$  y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

Como puede apreciarse en las figuras anteriores la concordancia entre los valores calculados y los experimentales es suficientemente buena como para afirmar la idoneidad del modelo y ecuaciones propuestas.

En la tabla 5.99 se resumen los valores de  $D$ ,  $B$ ,  $\rho_0$ ,  $t_1$  y  $\rho_{j1}$  utilizados para el cálculo de la concentración del Ca(II) en la fase líquida mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], en la serie de experimentos nº 19 y 23 a 26.

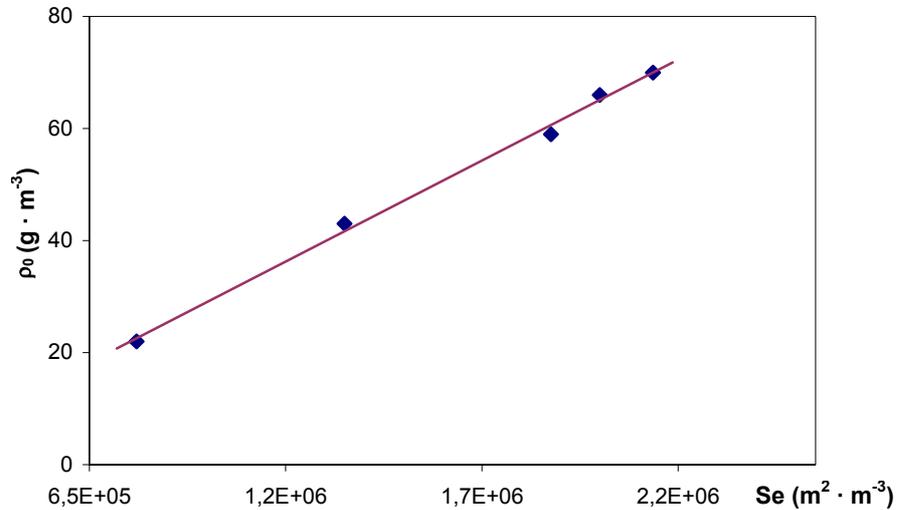
**Tabla 5.99: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el calcio**

$d_{50}$ (m)	$S_e$ ( $m^2 \cdot m^{-3}$ )	$D$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$B$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$\rho_0$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$t_1$ (s)	$\rho_{j1}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
$34.9 \cdot 10^{-6}$	$0.770 \cdot 10^6$	$1.20 \cdot 10^{-22}$	$6.30 \cdot 10^{-5}$	24.00	60	22.00
$20.6 \cdot 10^{-6}$	$1.300 \cdot 10^6$	$1.20 \cdot 10^{-22}$	$6.30 \cdot 10^{-5}$	43.50	60	43.00
$11.3 \cdot 10^{-6}$	$1.826 \cdot 10^6$	$1.20 \cdot 10^{-22}$	$6.3010^{-5}$	59.00	60	59.00
$7.0 \cdot 10^{-6}$	$1.950 \cdot 10^6$	$1.20 \cdot 10^{-22}$	$6.30 \cdot 10^{-5}$	66.00	60	66.00
$5.6 \cdot 10^{-6}$	$2.086 \cdot 10^6$	$1.20 \cdot 10^{-22}$	$6.30 \cdot 10^{-5}$	70.00	60	70.00

En esta serie de experimentos la difusividad efectiva ( $D$ ) se ha confirmado que es independiente del tamaño de partícula, ya que éste no debe influir sobre la movilidad de los cationes. Asimismo el parámetro  $B = \frac{k}{K_c \cdot V_L}$  se ha mantenido constante para todos los tamaños medios de partícula de frita ensayados.

En cambio sí que se ha observado una variación del parámetro  $\rho_0$  con el tamaño medio de partícula. En efecto, al representar los valores de  $\rho_0$  obtenidos frente a los respectivos valores de la superficie específica (Fig. 5.127) se observó una relación prácticamente lineal, en el intervalo de superficies específicas estudiado. El ajuste de los puntos experimentales a una línea recta condujo a una ecuación empírica de la forma:

$$\rho_0 = 3 \cdot 10^{-5} \cdot S_e - 2.3333 \quad r^2 = 0.997 \quad [5.32]$$



**Figura 5.127: Relación de  $\rho_0$  con la superficie específica para el calcio**

Este resultado entra en contradicción con la ecuación (5.3) en la que entre las magnitudes de las que, en principio, depende no está incluida la superficie específica de la fracción de partículas considerada. En efecto, según dicha ecuación:

$$\rho_0 = K_C \cdot c_{OH}^L \cdot w_{j0}^s \cdot \rho_P \cdot 1000$$

no hay en ella ninguna magnitud aparentemente relacionada con la superficie específica.

**ii) Disolución del magnesio**

Experimento 23: T= 298 K

**Tabla 5.100: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el magnesio (experimento 23)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	1.55·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	4.80·10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	4.20
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	3.73
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>e</sub>(m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	0.770·10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.101: Evolución de la concentración de magnesio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 23)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	0.70
15	1.77
30	2.80
60	3.73
180	4.51
300	4.84
450	5.14
600	5.39
900	5.80
1800	6.71
3600	7.98
5400	8.96

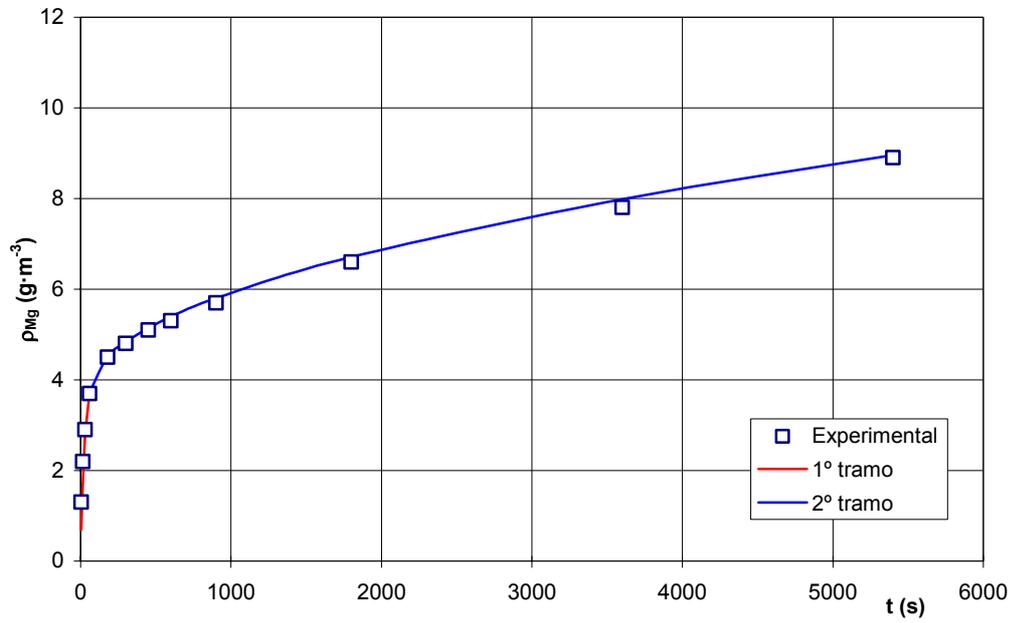


Figura 5.128: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298$  K y  $S_e=0.77 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

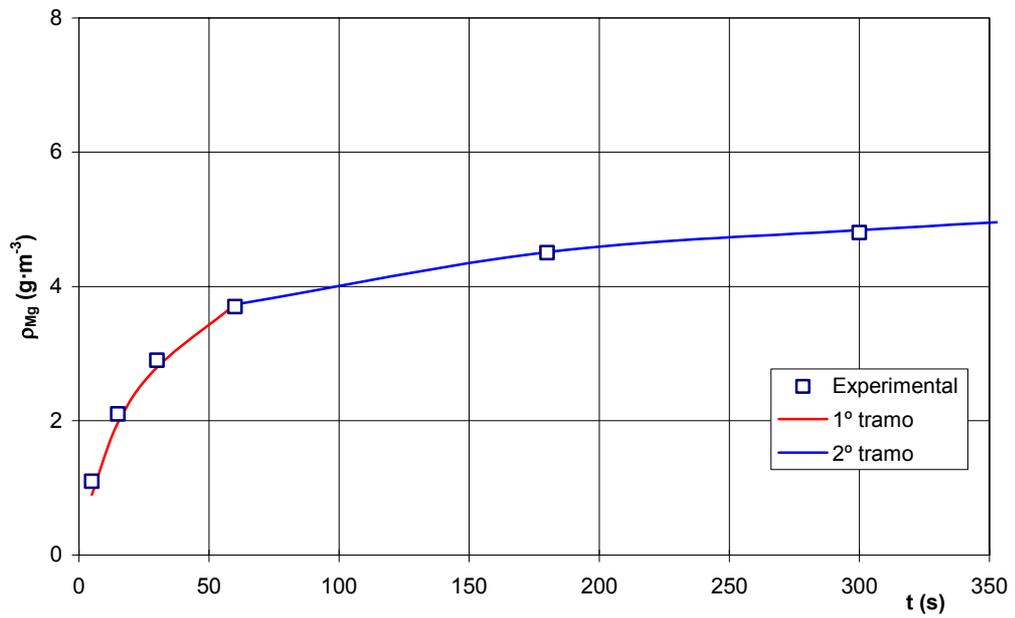


Figura 5.129: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$ s ( $T=298$  K y  $S_e=0.77 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

**Experimento 24: T= 298 K****Tabla 5.102: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el magnesio (experimento 24)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	1.55·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	4.80·10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	7.8
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	7.6
<b>T<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>c</sub>(m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.30·10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.103: Evolución de la concentración de magnesio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 24)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	2.07
15	4.71
30	6.57
60	7.60
180	8.92
300	9.47
450	9.98
600	10.41
900	11.00
1800	12.64
3600	14.78
5400	16.42

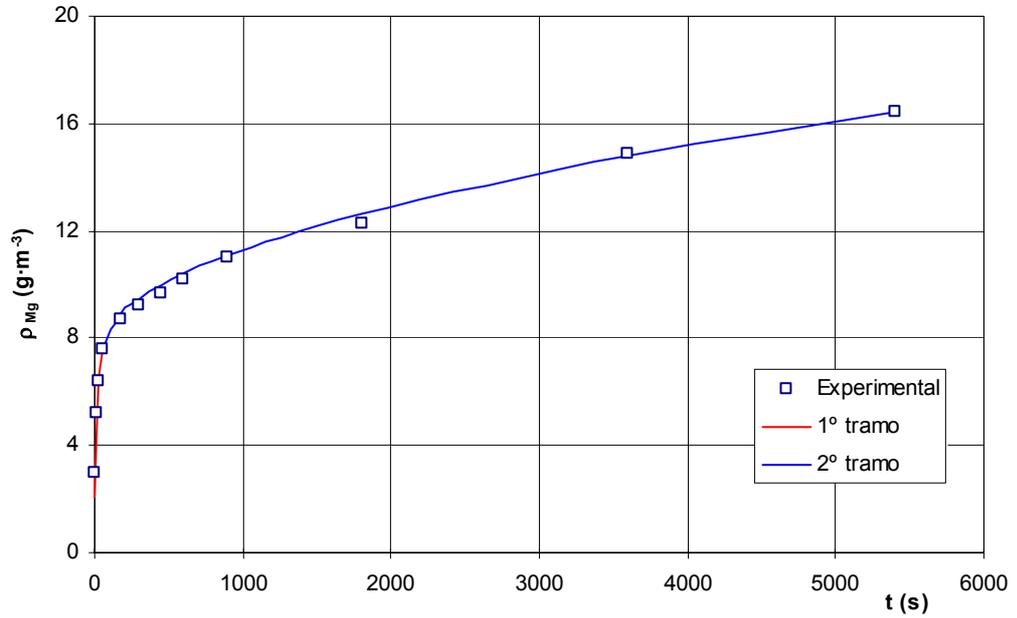


Figura 5.130: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298$  K y  $S_e=1.30 \cdot 10^6$   $m^2 m^{-3}$ )

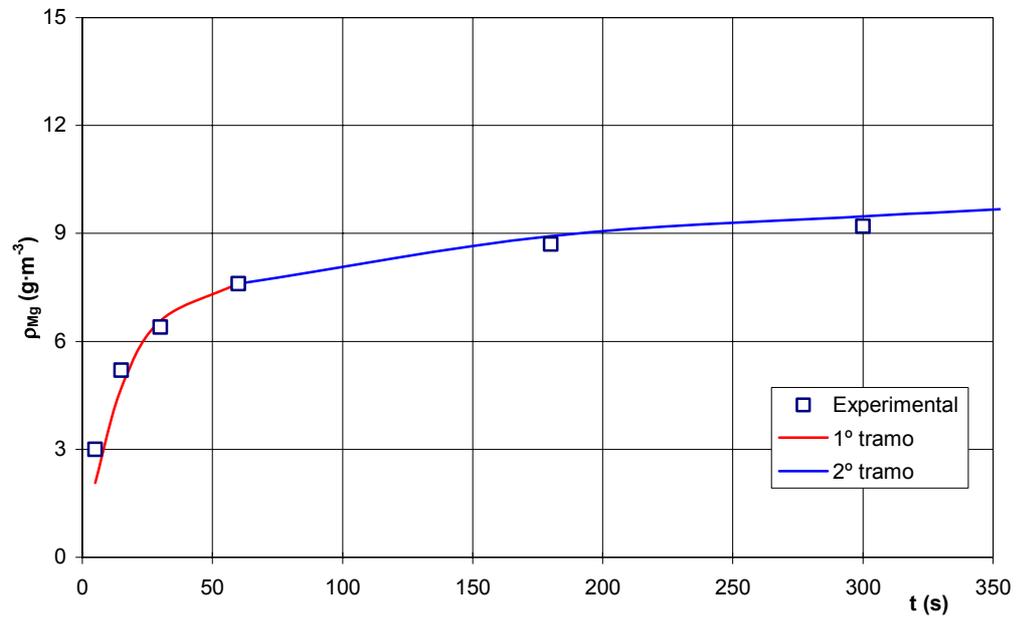


Figura 5.131: Ajuste de los datos experimentales con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=298$  K y  $S_e=1.30 \cdot 10^6$   $m^2 m^{-3}$ )

Experimento 25: T= 298 K

**Tabla 5.104: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el magnesio (experimento 25)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	1.55·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	4.80·10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	13.50
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	13.40
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>c</sub>(m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.826·10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.105: Evolución de la concentración de magnesio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9] con el tiempo de permanencia (experimento 25)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	4.74
15	9.82
30	12.50
60	13.40
180	15.26
300	16.03
450	16.75
600	17.34
900	18.31
1800	20.47
3600	23.49
5400	25.79

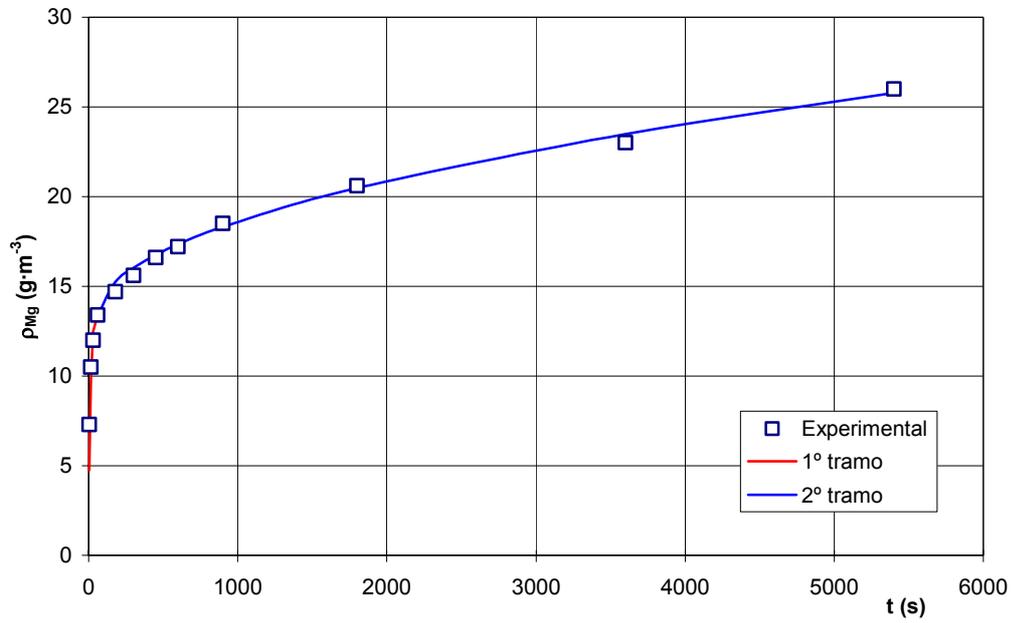


Figura 5.132: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298$  K y  $S_e=1.826 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

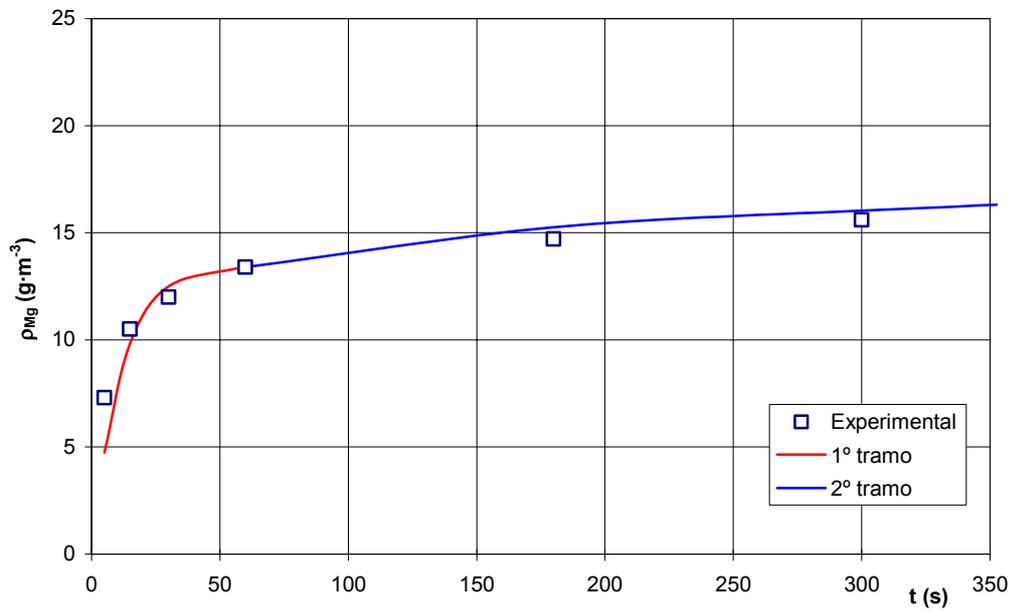


Figura 5.133: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$ s ( $T=298$  K y  $S_e=1.826 \cdot 10^6$  m<sup>2</sup>m<sup>-3</sup>)

Experimento 26: T= 298 K

**Tabla 5.106: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el magnesio (experimento 26)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	1.55·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	4.80·10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	15.40
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	15.30
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>c</sub>(m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.950·10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.107: Evolución de la concentración de magnesio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 26)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	5.70
15	11.60
30	14.40
60	15.30
180	17.28
300	18.11
450	18.88
600	19.51
900	20.55
1800	22.85
3600	26.07
5400	28.53

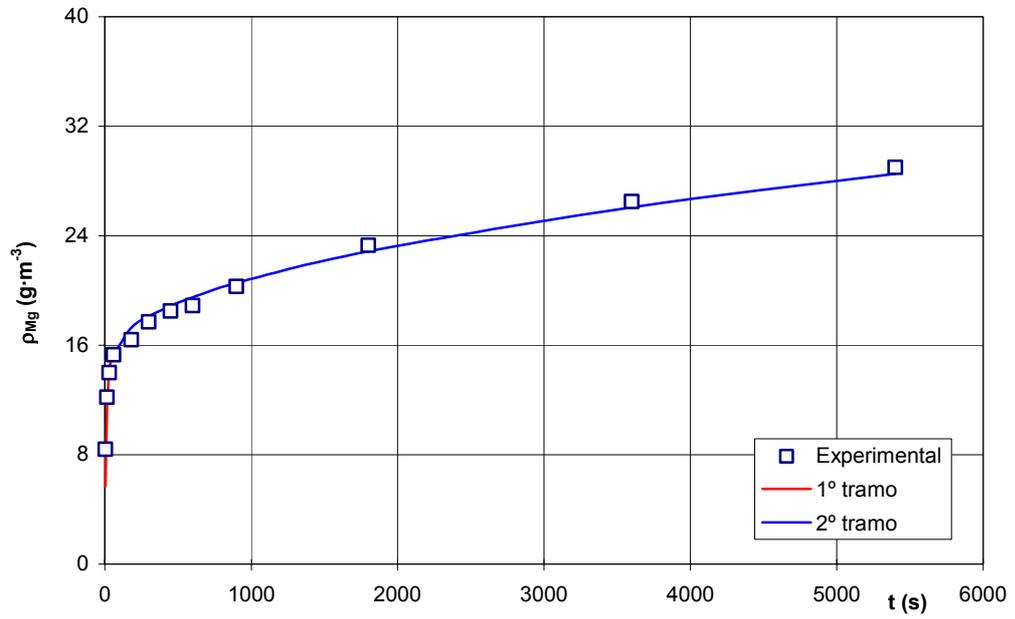


Figura 5.134: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298$  K y  $S_e=1.95 \cdot 10^6$   $m^2 \cdot m^{-3}$ )

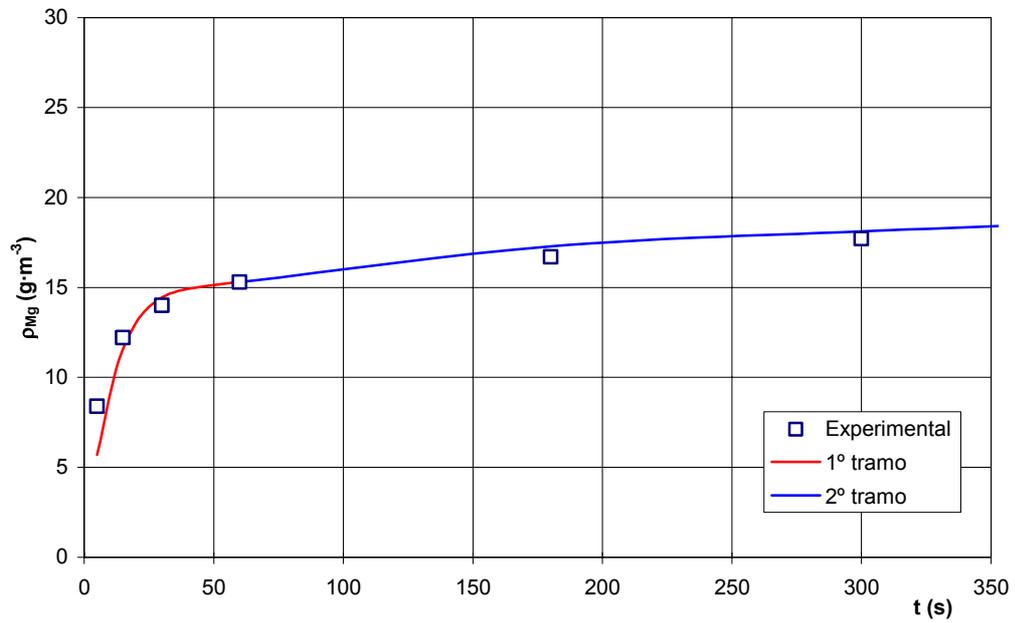


Figura 5.135: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$ s ( $T=298$  K y  $S_e=1.95 \cdot 10^6$   $m^2 \cdot m^{-3}$ )

Experimento 19: T=298 K

Tabla 5.108: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el magnesio (experimento 19)

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	1.55·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	4.80·10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	17.10
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	17.10
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>c</sub>(m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	2.086·10 <sup>6</sup>

Tabla 5.109: Evolución de la concentración de magnesio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 19)

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	6.67
15	13.20
30	16.20
60	17.10
180	19.22
300	20.10
450	20.93
600	21.60
900	22.71
1800	25.18
3600	28.63
5400	31.26

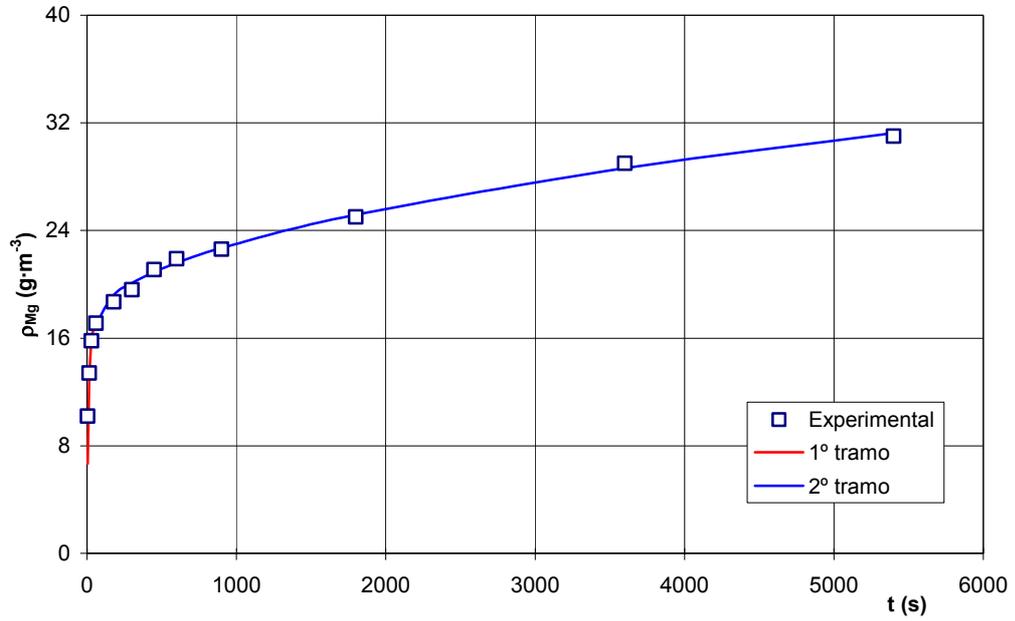


Figura 5.136: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$   $m^2 \cdot m^{-3}$ )

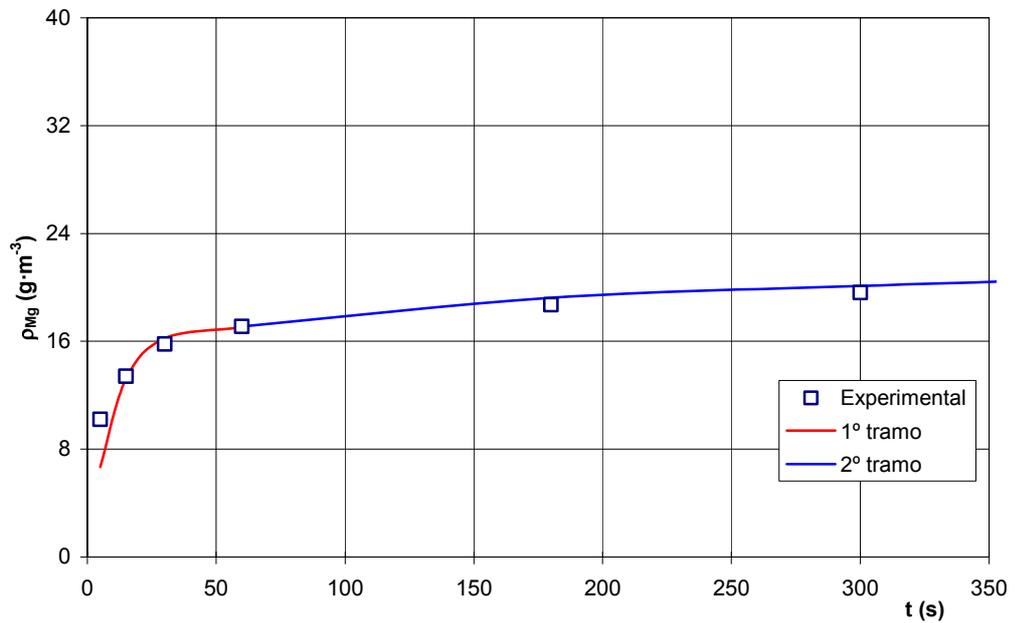


Figura 5.137: Ajuste de los datos experimentales de magnesio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=298$  K y  $S_e=2.086 \cdot 10^6$   $m^2 \cdot m^{-3}$ )

En la tabla 5.110 se resumen los valores de  $D$ ,  $B$ ,  $\rho_0$ ,  $t_1$  y  $\rho_{j1}$  utilizados para el cálculo de la concentración del  $Mg(II)$  en la fase líquida mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], en la serie de experimentos nº19 y 23 a 26.

**Tabla 5.110: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el magnesio**

$d_{50}$ (m)	$S_e$ ( $m^2 \cdot m^{-3}$ )	$D$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$B$ ( $m^{-2} s^{-1}$ )	$\rho_0$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$t_1$ (s)	$\rho_{j1}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
$34.9 \cdot 10^{-6}$	$0.770 \cdot 10^6$	$1.55 \cdot 10^{-22}$	$4.80 \cdot 10^{-5}$	4.20	60	3.73
$20.6 \cdot 10^{-6}$	$1.300 \cdot 10^6$	$1.55 \cdot 10^{-22}$	$4.80 \cdot 10^{-5}$	7.80	60	7.60
$11.3 \cdot 10^{-6}$	$1.826 \cdot 10^6$	$1.55 \cdot 10^{-22}$	$4.80 \cdot 10^{-5}$	13.50	60	13.40
$7.0 \cdot 10^{-6}$	$1.950 \cdot 10^6$	$1.55 \cdot 10^{-22}$	$4.80 \cdot 10^{-5}$	15.40	60	15.30
$5.6 \cdot 10^{-6}$	$2.086 \cdot 10^6$	$1.55 \cdot 10^{-22}$	$4.80 \cdot 10^{-5}$	17.10	60	17.10

En esta serie de experimentos la difusividad efectiva ( $D$ ) del magnesio, al igual que el caso del calcio, se ha confirmado que es independiente del tamaño de partícula, ya que éste no debe influir sobre la movilidad de los cationes. Asimismo el parámetro  $B = \frac{k}{K_c \cdot V_L}$  se ha mantenido constante para todos los tamaños medios de partícula de frita ensayados.

En cambio si que se ha observado una variación del parámetro  $\rho_0$  con el tamaño medio de partícula. En efecto, al representar los valores de  $\rho_0$  obtenidos frente a los respectivos de la superficie específica (Fig. 5.138) se observó una relación prácticamente lineal, en el intervalo de superficies específicas estudiado. El ajuste de los puntos experimentales a una línea recta condujo a una ecuación empírica de la forma:

$$\rho_0 = 9.9 \cdot 10^{-6} \cdot S_e - 4.05 \quad r^2 = 0.98 \quad [5.33]$$

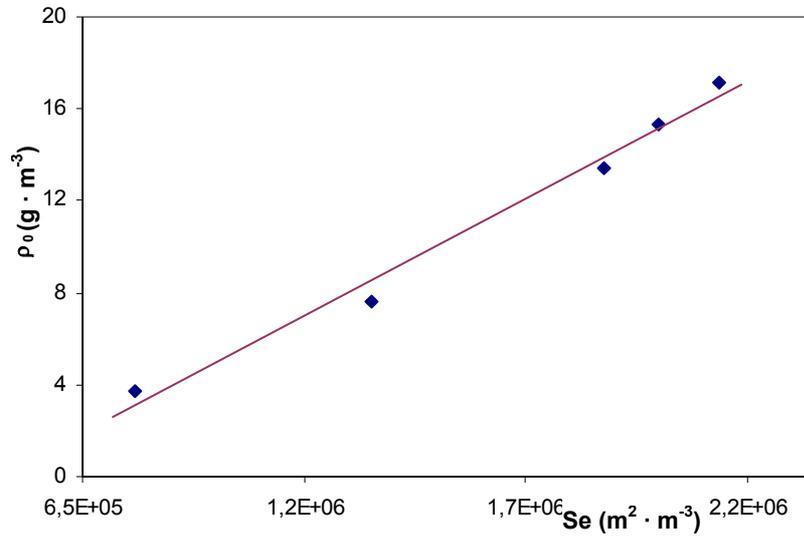


Figura 5.138: Relación de  $\rho_0$  con la superficie específica para el magnesio

iii) Disolución del cinc

Experimento 23: T= 298 K

Tabla 5.111: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el cinc (experimento 23)

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	3.10·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	4.00 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	32.00
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	27.00
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>c</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	0.770·10 <sup>6</sup>

Tabla 5.112: Evolución de la concentración de cinc en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 23)

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	4.51
15	11.72
30	19.15
60	27.00
180	34.05
300	36.97
450	39.71
600	41.95
900	45.65
1800	53.84
3600	65.29
5400	74.02

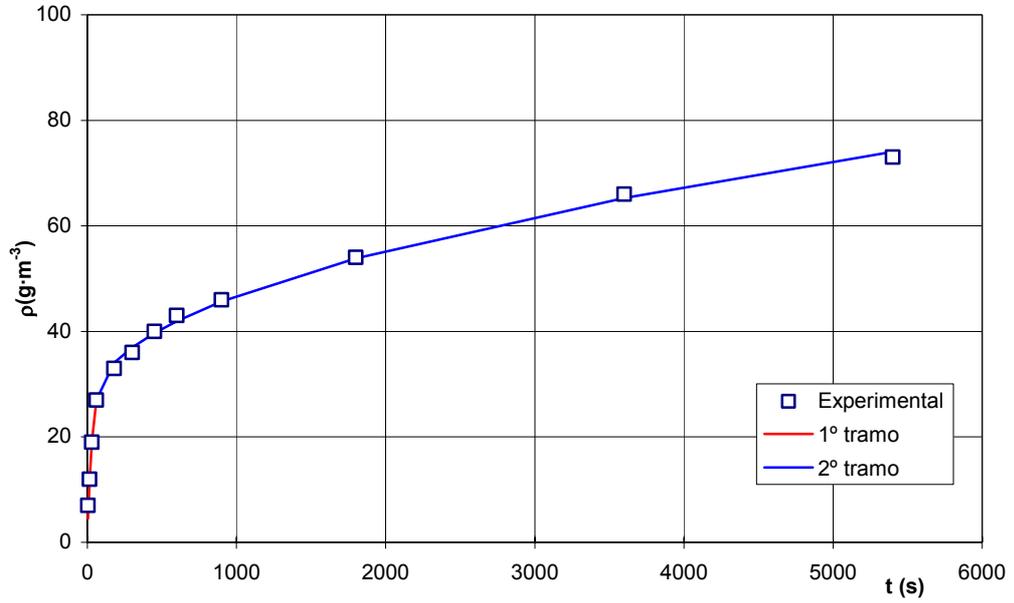


Figura 5.139: Ajuste de los datos experimentales del cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=0.77 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

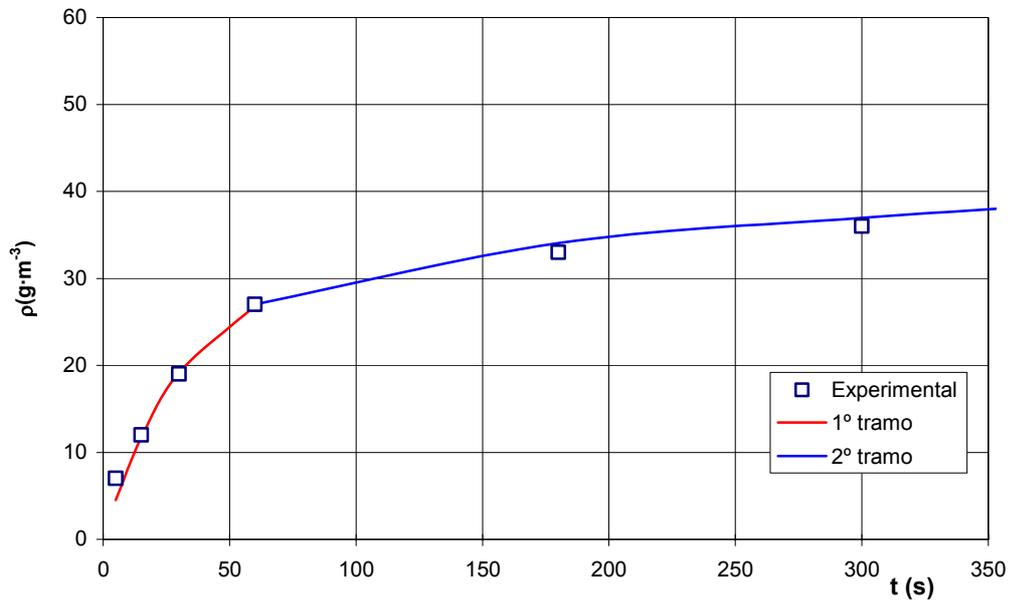


Figura 5.140: Ajuste de los datos experimentales del cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=0.77 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

Experimento 24: T= 298 K

Tabla 5.113: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el cinc (experimento 24)

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	3.10·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	4.00 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	64.00
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	61.00
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>c</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.30·10 <sup>6</sup>

Tabla 5.114: Evolución de la concentración de cinc en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 24)

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	14.49
15	34.38
30	50.29
60	61.00
180	72.90
300	77.83
450	82.45
600	86.25
900	92.49
1800	106.3
3600	125.6
5400	140.4

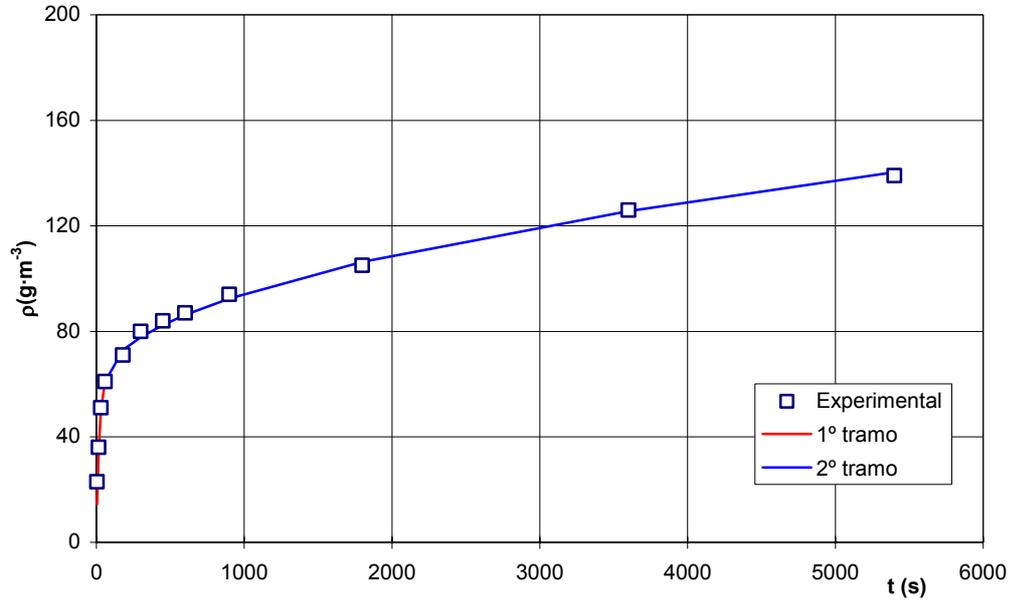


Figura 5.141: Ajuste de los datos experimentales del cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=1.30\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

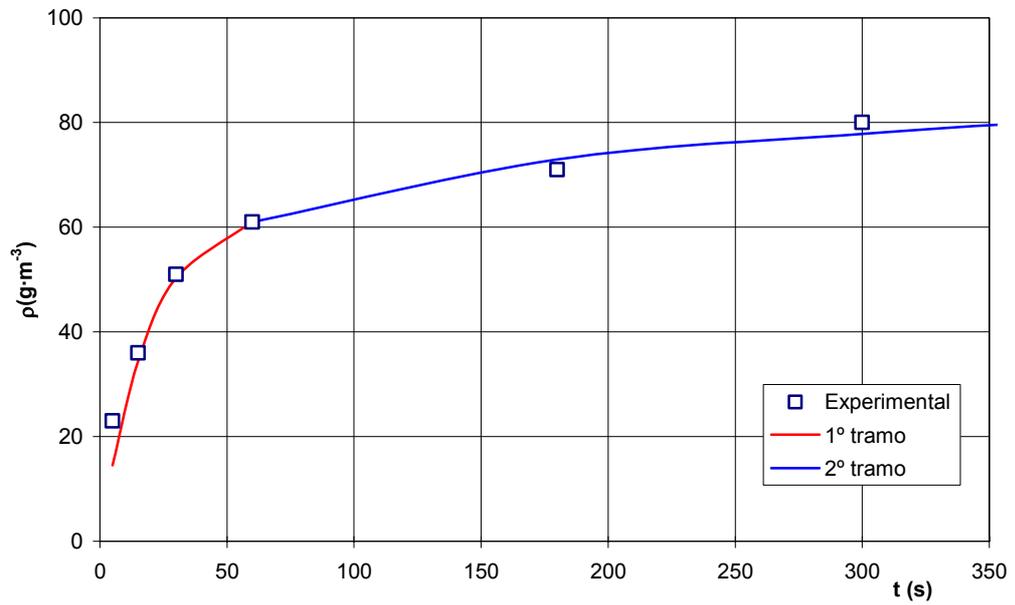


Figura 5.142: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=1.30\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

Experimento 25: T= 298 K

**Tabla 5.115: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el cinc (experimento 25)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	3.10·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	4.00 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	97.00
<b>ρ<sub>jl</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	94.00
<b>t<sub>l</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>e</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.826 10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.116: Evolución de la concentración de cinc en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 25)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	29.81
15	64.76
30	86.28
60	94.00
180	111.0
300	118.1
450	124.7
600	130.2
900	139.1
1800	158.9
3600	186.6
5400	207.7

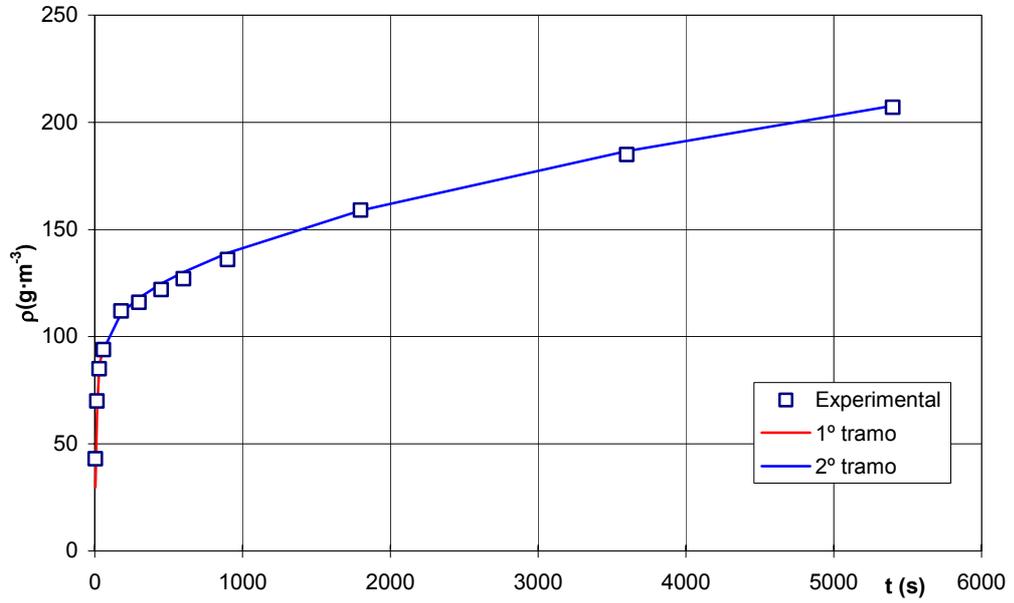


Figura 5.143: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=1.826\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

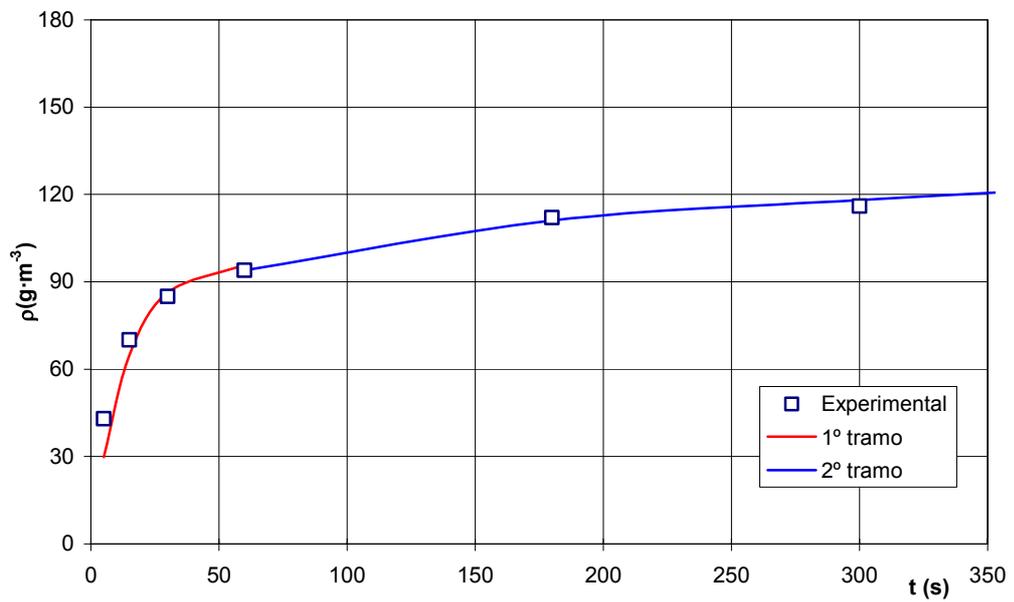


Figura 5.144: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=1.826\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

Experimento 26: T= 298 K

Tabla 5.117: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el cinc (experimento 26)

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	3.10·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	4.00 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	101.0
<b>ρ<sub>jl</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	99.00
<b>t<sub>l</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>e</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.95·10 <sup>6</sup>

Tabla 5.118: Evolución de la concentración de cinc en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 26)

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	32.29
15	69.20
30	90.98
60	99.00
180	116.9
300	124.2
450	131.2
600	136.9
900	146.2
1800	167.0
3600	196.0
5400	218.1

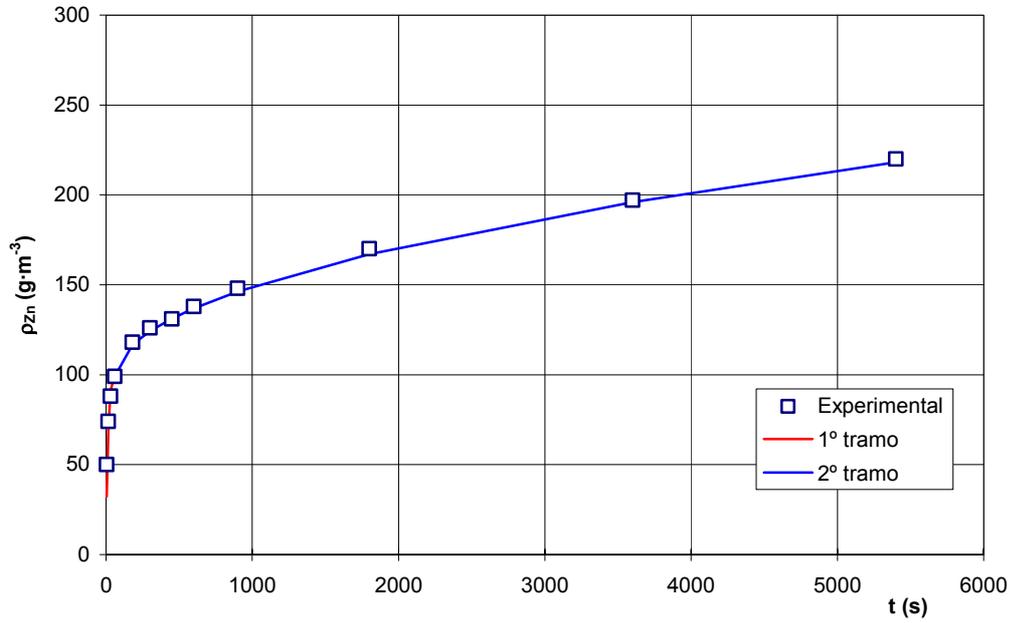


Figura 5.145: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298K$  y  $S_e=1.95 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

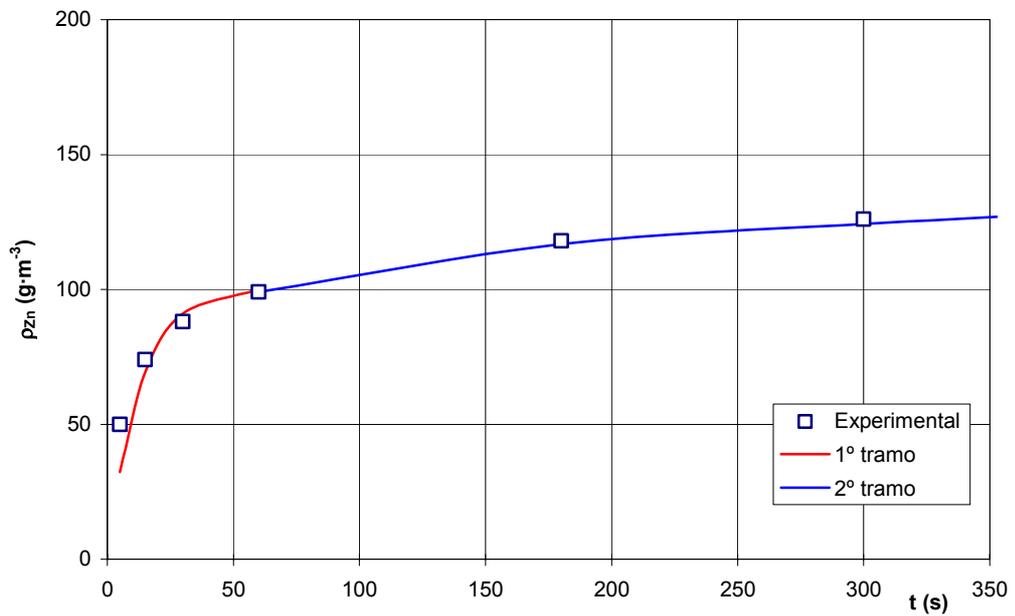


Figura 5.146: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=298K$  y  $S_e=1.95 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

Experimento 19: T=298 K**Tabla 5.119: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el cinc (experimento 19)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	3.10·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	4.00 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	115.0
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	114.0
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>e</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	2.086·10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.120: Evolución de la concentración de cinc en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 19)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	38.84
15	81.59
30	105.3
60	114.0
180	133.1
300	141.0
450	148.4
600	154.5
900	164.5
1800	186.7
3600	217.7
5400	241.4

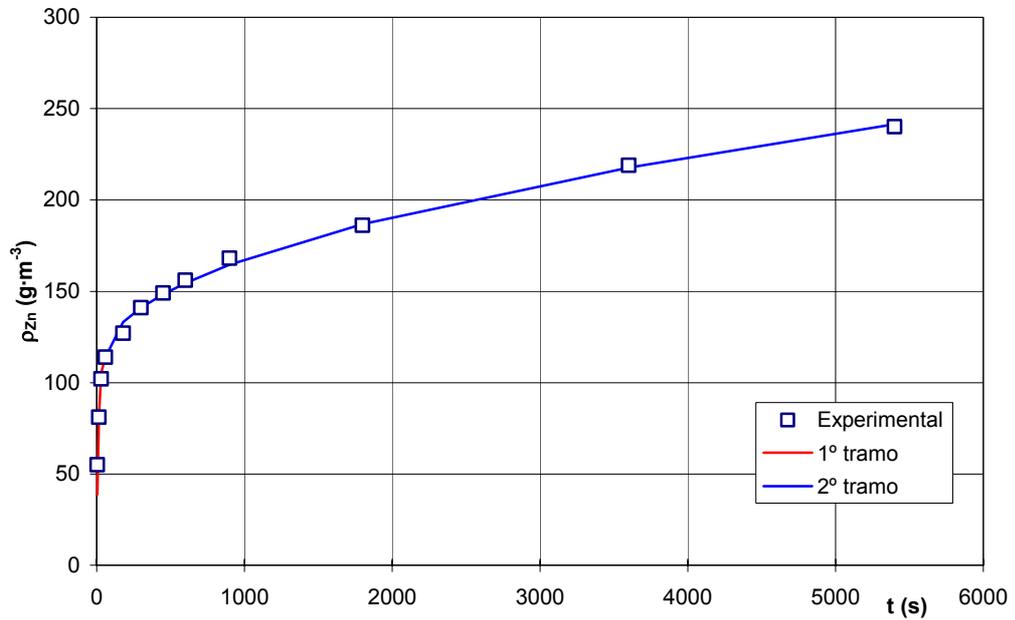


Figura 5.147: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

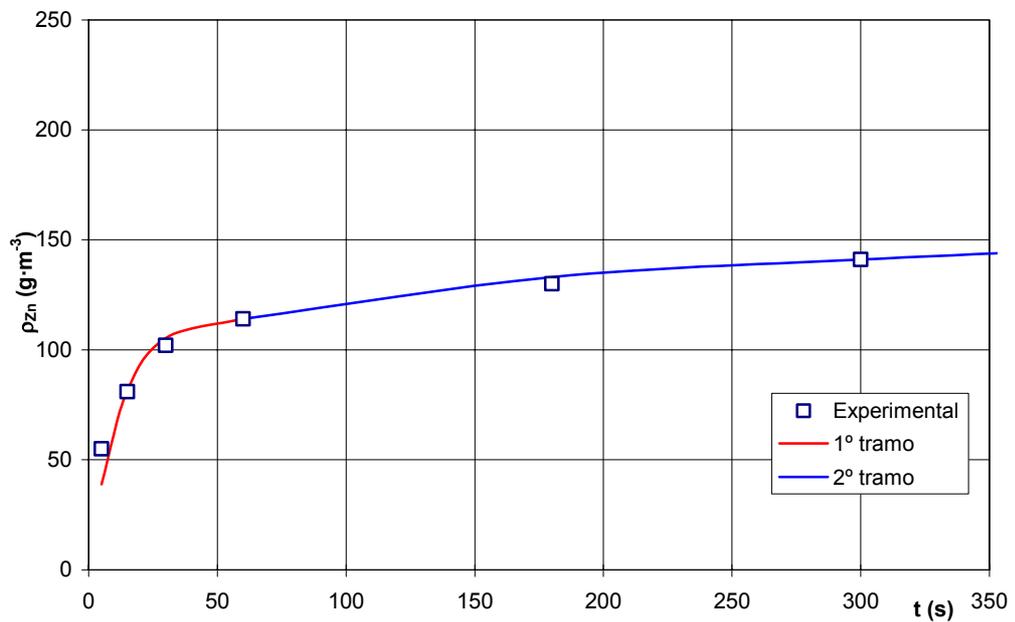


Figura 5.148: Ajuste de los datos experimentales de cinc con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

En la tabla 5.121 se resumen los valores de  $D$ ,  $B$ ,  $\rho_0$ ,  $t_1$  y  $\rho_{j1}$  utilizados para el cálculo de la concentración del Zn(II) en la fase líquida mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], en la serie de experimentos nº19 y 23 a 26.

**Tabla 5.121: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el cinc**

$d_{50}$ (m)	$S_e$ ( $m^2 \cdot m^{-3}$ )	$D$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$B$ ( $m^{-2} \cdot s^{-1}$ )	$\rho_0$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$t_1$ (s)	$\rho_{j1}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
$34.9 \cdot 10^{-6}$	$0.770 \cdot 10^6$	$3.10 \cdot 10^{-22}$	$4.00 \cdot 10^{-5}$	32.00	60	27.00
$20.6 \cdot 10^{-6}$	$1.300 \cdot 10^6$	$3.10 \cdot 10^{-22}$	$4.00 \cdot 10^{-5}$	64.00	60	61.00
$11.3 \cdot 10^{-6}$	$1.826 \cdot 10^6$	$3.10 \cdot 10^{-22}$	$4.00 \cdot 10^{-5}$	97.00	60	94.00
$7.0 \cdot 10^{-6}$	$1.950 \cdot 10^6$	$3.10 \cdot 10^{-22}$	$4.00 \cdot 10^{-5}$	101.0	60	99.00
$5.6 \cdot 10^{-6}$	$2.086 \cdot 10^6$	$3.10 \cdot 10^{-22}$	$4.00 \cdot 10^{-5}$	115.0	60	114.0

Al igual que en los casos anteriores estudiados en esta serie de experimentos la difusividad efectiva ( $D$ ) se ha confirmado que es independiente del tamaño de partícula, ya que éste no debe influir sobre la movilidad de los cationes.

Asimismo el parámetro  $B = \frac{k}{K_c \cdot V_L}$  se ha mantenido constante para todos los tamaños medios de partícula de frita ensayados.

En cambio si que se ha observado una variación del parámetro  $\rho_0$  con el tamaño medio de partícula. En efecto, al representar los valores de  $\rho_0$  obtenidos frente a los respectivos valores de la superficie específica (Fig. 5.149) se observó una relación prácticamente lineal, en el intervalo de superficies específicas estudiado. El ajuste de los puntos experimentales a una línea recta condujo a una ecuación empírica de la forma:

$$\rho_0 = 6 \cdot 10^{-5} \cdot S_e - 15.654 \quad r^2 = 0.996 \quad [5.34]$$

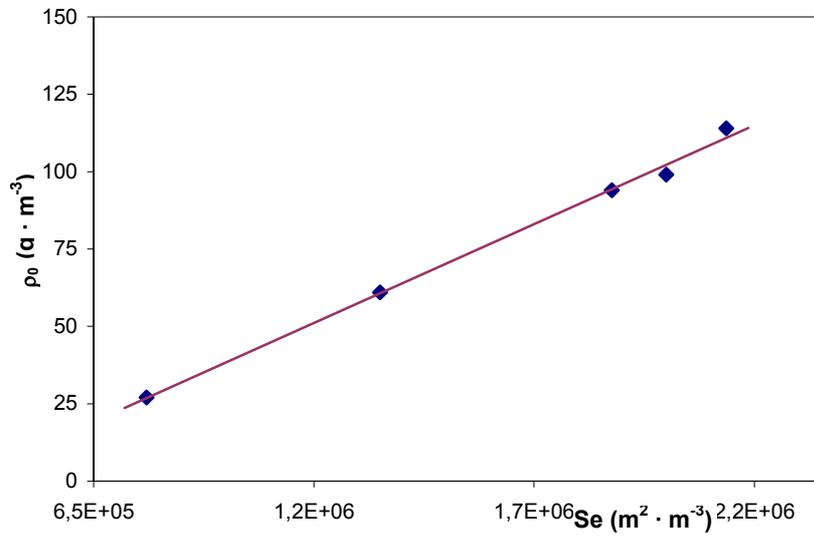


Figura 5.149: Relación de  $\rho_0$  con la superficie específica para el cinc

iv) **Disolución del silicio**

Experimento 23: T= 298 K

Tabla 5.122: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el silicio (experimento 23)

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	1.68·10 <sup>-24</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	2.80 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	5.90
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	5.50
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>e</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	0.770·10 <sup>6</sup>

Tabla 5.123: Evolución de la concentración de silicio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 23)

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	0.60
15	1.61
30	2.79
60	5.50
180	6.87
300	7.44
450	7.97
600	8.41
900	9.13
1800	10.72
3600	12.95
5400	14.65

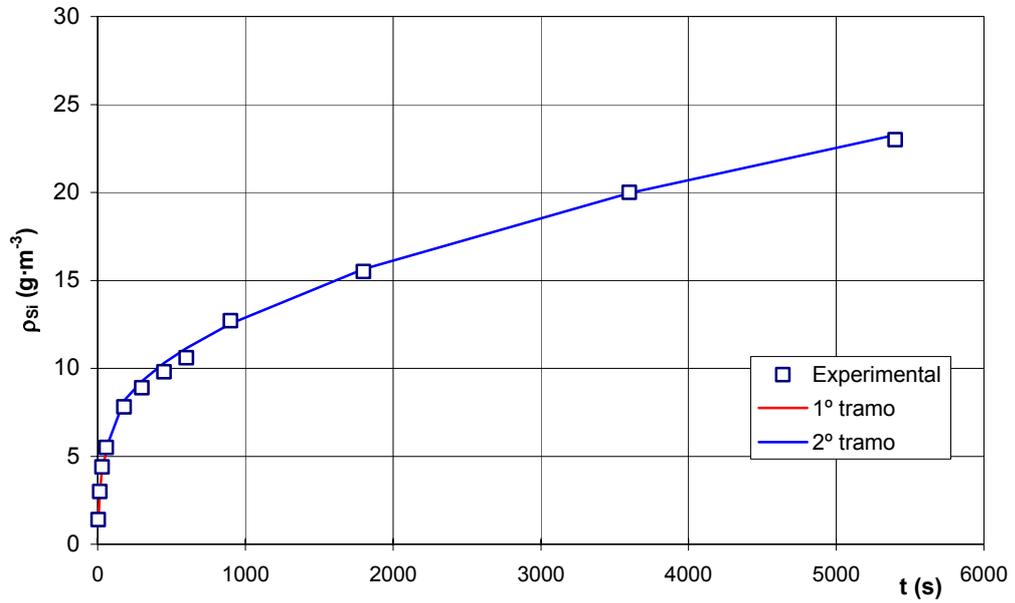


Figura 5.150: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=0.77\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

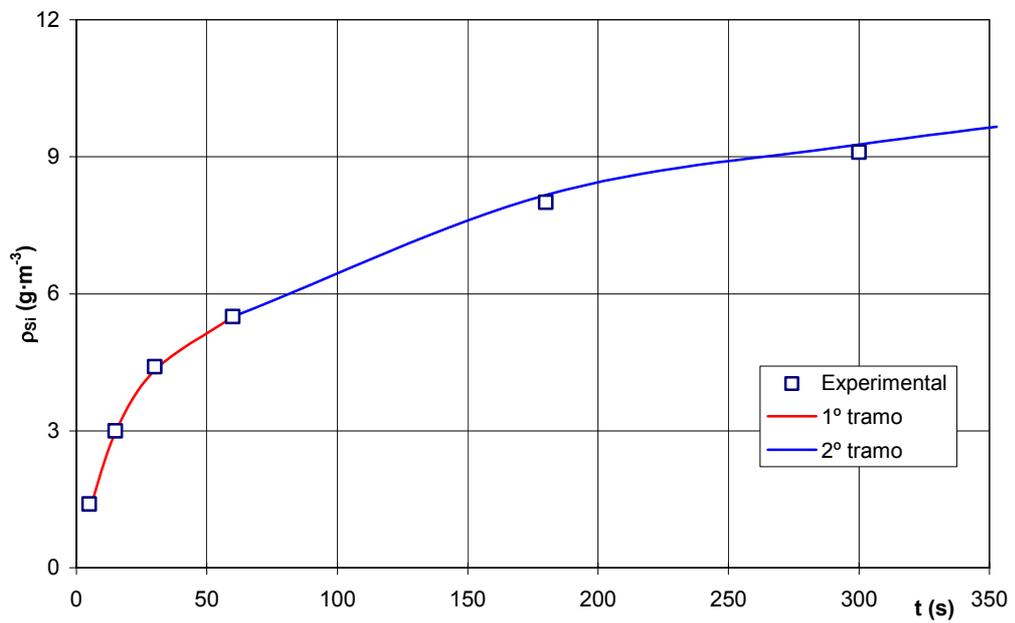


Figura 5.151: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=0.77\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

**Experimento 24: T= 298 K****Tabla 5.124: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el silicio (experimento 24)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	1.68·10 <sup>-24</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	2.80 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	10.50
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	9.70
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>e</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.30·10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.125: Evolución de la concentración de silicio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 24)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	1.73
15	4.38
30	6.93
60	9.70
180	12.02
300	12.97
450	13.87
600	14.61
900	15.83
1800	18.52
3600	22.28
5400	25.15

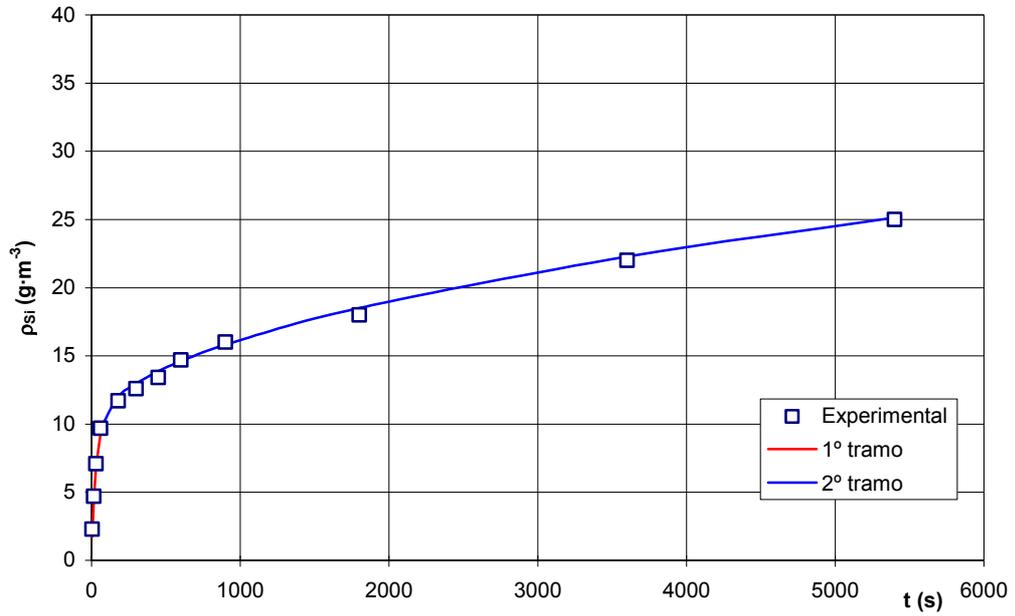


Figura 5.152: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298K$  y  $S_c=1.30 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

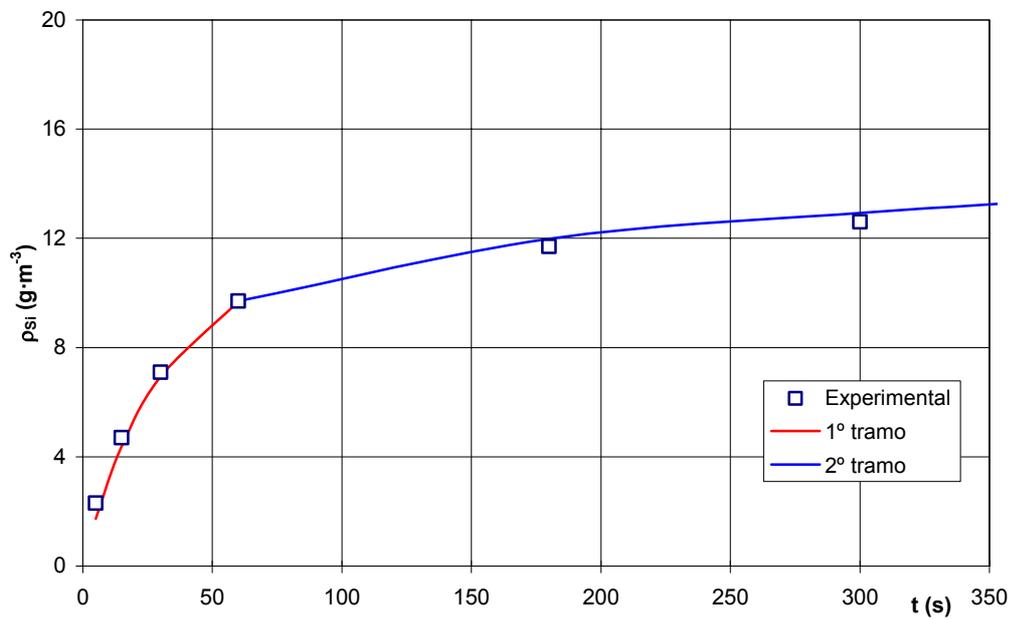


Figura 5.153: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=298K$  y  $S_c=1.30 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

**Experimento 25: T=298 K****Tabla 5.126: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el silicio (experimento 25)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	1.68·10 <sup>-24</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	2.80 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	15.50
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	14.80
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	50
<b>S<sub>e</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.826·10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.127: Evolución de la concentración de silicio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 25)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	3.46
15	8.23
30	12.09
60	14.80
180	18.19
300	19.49
450	20.74
600	21.76
900	23.46
1800	27.22
3600	32.49
5400	36.52

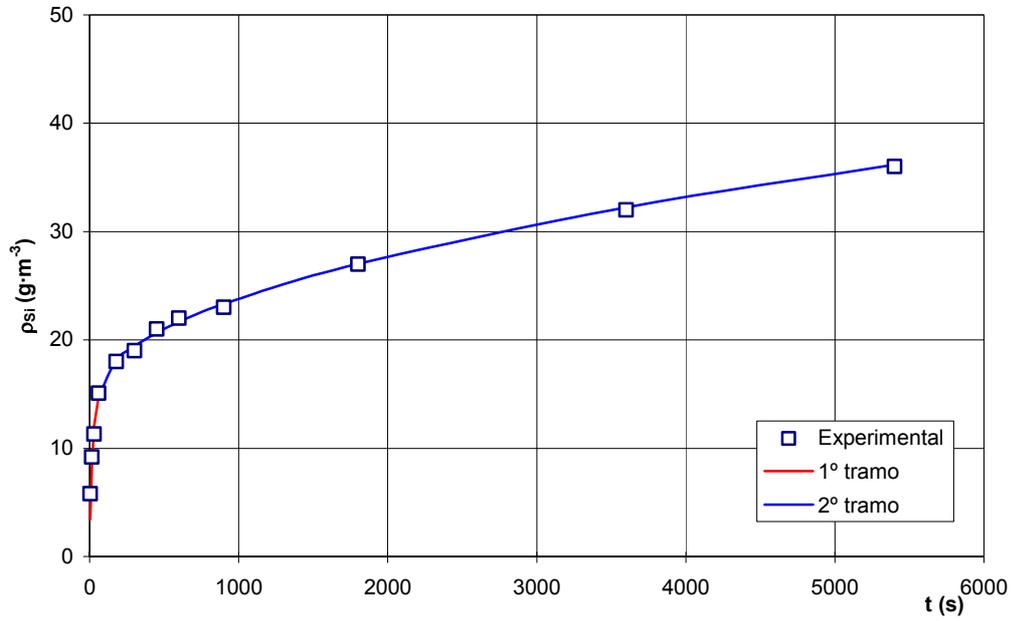


Figura 5.154: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=1.826 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

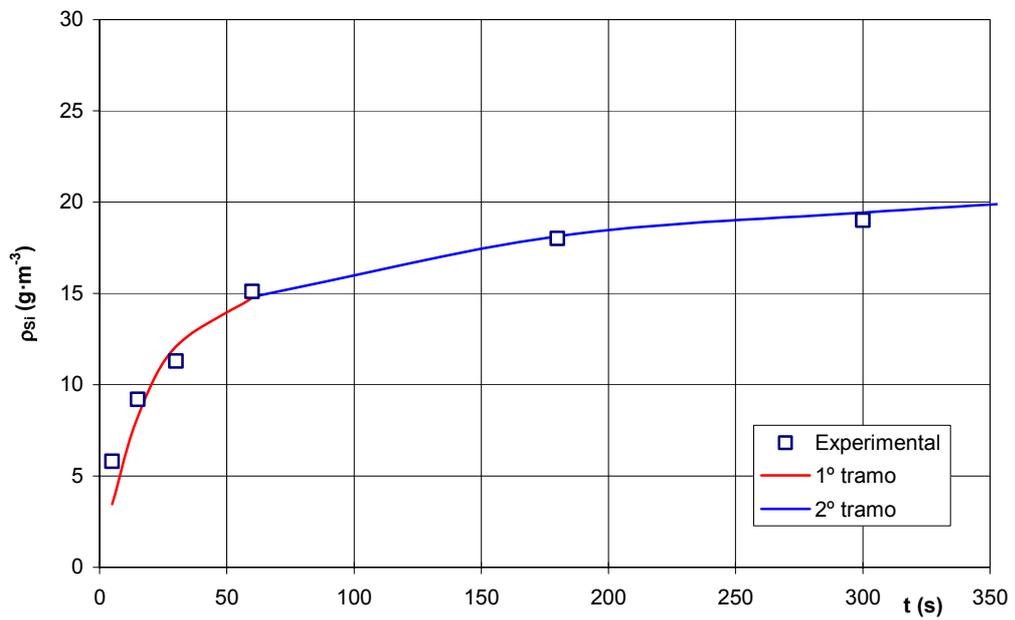


Figura 5.155: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=1.826 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

**Experimento 26: T=298 K****Tabla 5.128: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el silicio (experimento 26)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	1.68·10 <sup>-24</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	2.80 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	17.40
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	16.00
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	50
<b>S<sub>e</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.950·10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.129: Evolución de la concentración de silicio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 26)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	4.14
15	9.71
30	14.03
60	17.00
180	19.61
300	21.01
450	22.34
600	23.44
900	25.24
1800	29.26
3600	34.89
5400	39.19

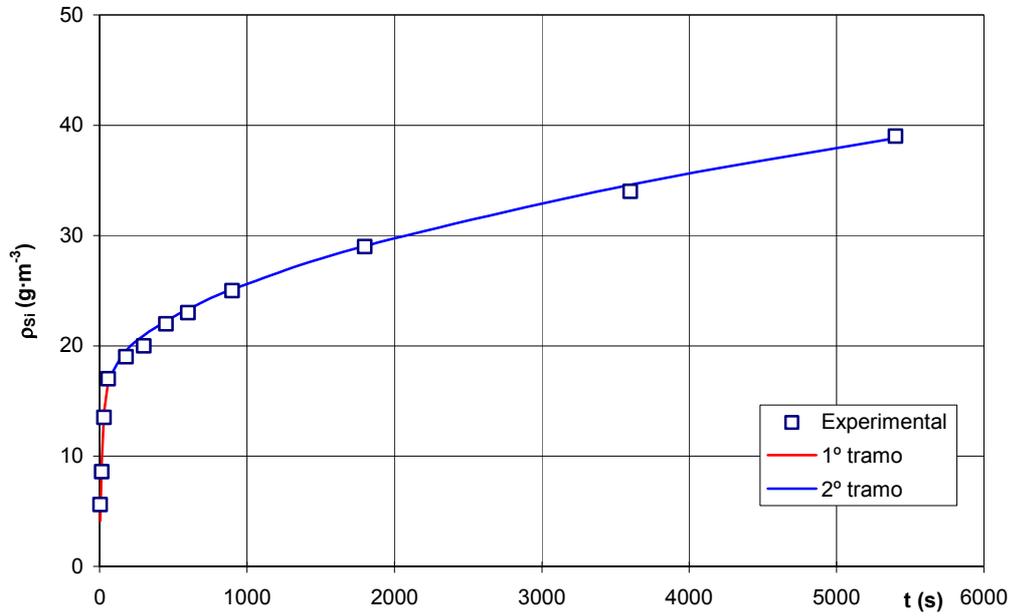


Figura 5.156: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=1.95 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

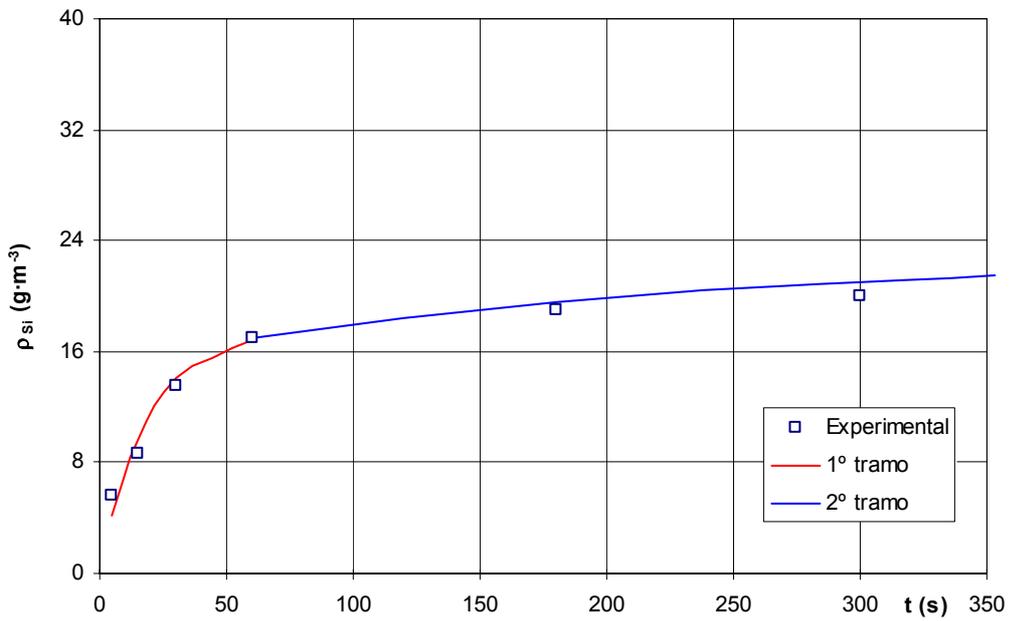


Figura 5.157: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=1.95 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

Experimento 19: T= 298 K**Tabla 5.130: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el silicio (experimento 19)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	1.68·10 <sup>-24</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	2.80 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	17.50
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	17.50
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>e</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	2.086 10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.131: Evolución de la concentración de silicio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 19)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	4.39
15	10.13
30	14.40
60	17.00
180	20.72
300	22.25
450	23.70
600	24.88
900	26.83
1800	31.15
3600	37.18
5400	41.78

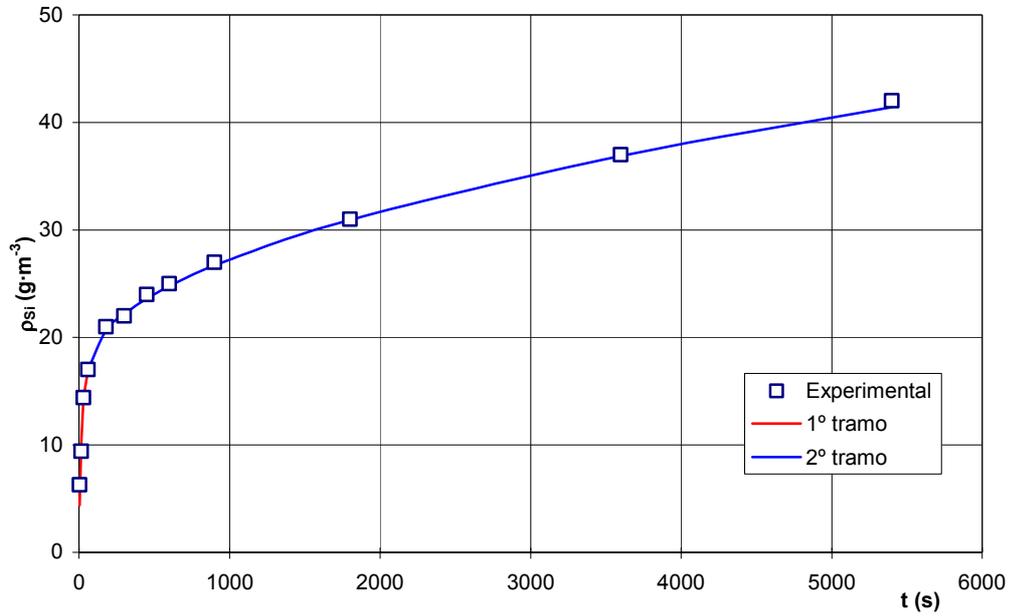


Figura 5.158: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

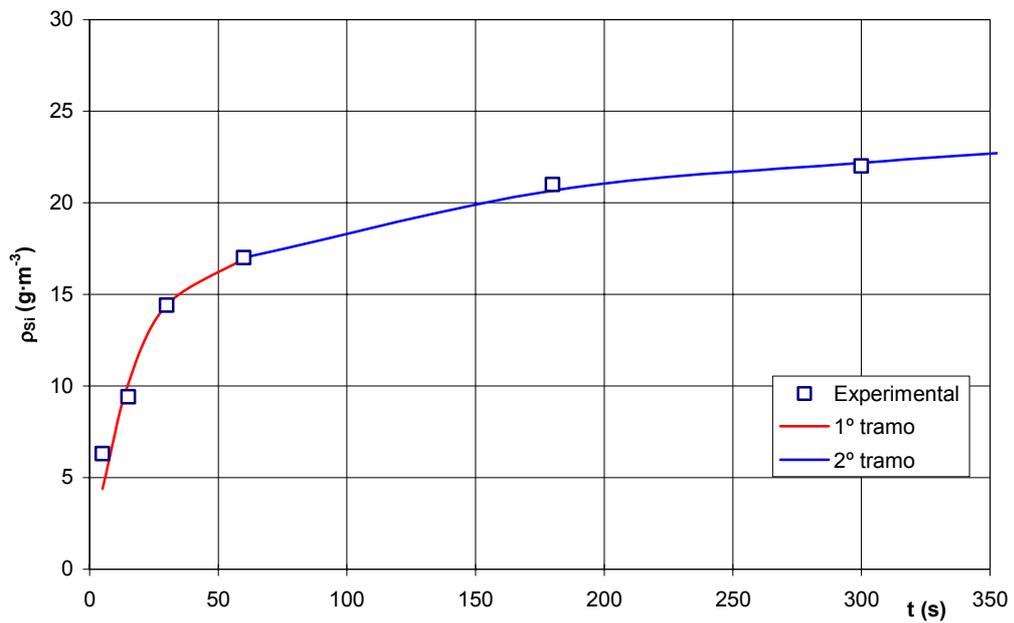


Figura 5.159: Ajuste de los datos experimentales de silicio con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

En la tabla 5.132 se resumen los valores de  $D$ ,  $B$ ,  $\rho_0$ ,  $t_1$  y  $\rho_{j1}$  utilizados para el cálculo de la concentración del Si(IV) en la fase líquida mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9] en la serie de experimentos nº19 y 23 a 26.

**Tabla 5.132: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el silicio**

$d_{50}$ (m)	$S_e$ ( $m^2 \cdot m^{-3}$ )	$D$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$B$ ( $m^2 s^{-1}$ )	$\rho_0$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$t_1$ (s)	$\rho_{j1}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
$34.9 \cdot 10^{-6}$	$0.770 \cdot 10^6$	$1.68 \cdot 10^{-24}$	$2.80 \cdot 10^{-5}$	5.90	60	5.50
$20.6 \cdot 10^{-6}$	$1.300 \cdot 10^6$	$1.68 \cdot 10^{-24}$	$2.80 \cdot 10^{-5}$	10.50	60	9.70
$11.3 \cdot 10^{-6}$	$1.826 \cdot 10^6$	$1.68 \cdot 10^{-24}$	$2.80 \cdot 10^{-5}$	15.50	50	14.80
$7.0 \cdot 10^{-6}$	$1.950 \cdot 10^6$	$1.68 \cdot 10^{-24}$	$2.80 \cdot 10^{-5}$	17.40	50	16.00
$5.6 \cdot 10^{-6}$	$2.086 \cdot 10^6$	$1.68 \cdot 10^{-24}$	$2.80 \cdot 10^{-5}$	17.50	60	17.50

Al igual que en los casos anteriores estudiados en esta serie de experimentos la difusividad efectiva ( $D$ ) se ha confirmado que es independiente del tamaño de partícula, ya que éste no debe influir sobre la movilidad de los cationes.

Asimismo el parámetro  $B = \frac{k}{K_c \cdot V_L}$  se ha mantenido constante para todos los tamaños medios de partícula de frita ensayados.

En cambio si que se ha observado una variación del parámetro  $\rho_0$  con el tamaño medio de partícula. En efecto, al representar los valores de  $\rho_0$  obtenidos frente a los respectivos valores de la superficie específica (Fig. 5.160) se observó una relación prácticamente lineal, en el intervalo de superficies específicas estudiado. El ajuste de los puntos experimentales a una línea recta condujo a una ecuación empírica de la forma:

$$\rho_0 = 9.1 \cdot 10^{-6} \cdot S_e - 1.3065 \quad r^2 = 0.991 \quad [5.35]$$

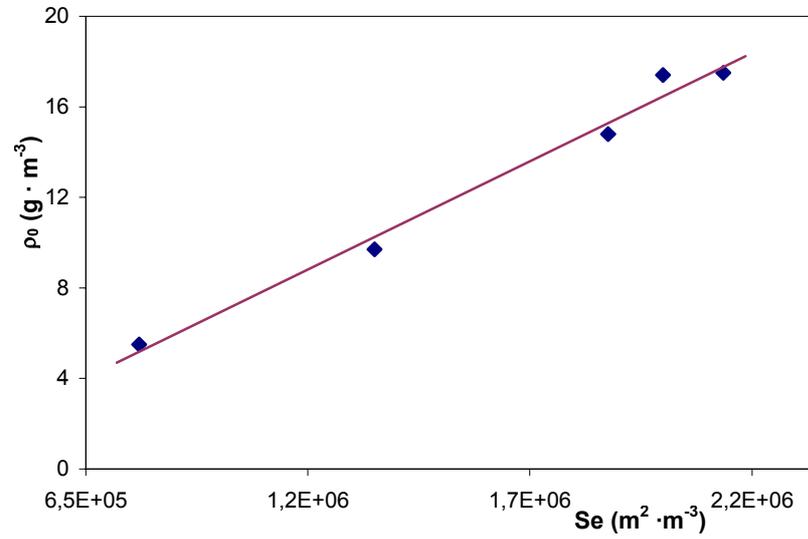


Figura 5.160: Relación de  $\rho_0$  con la superficie específica para el silicio

v) **Disolución del boro**

Experimento 23: T=298K

Tabla 5.133: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el boro (experimento 23)

$D \text{ (m}^2\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$2.70\cdot 10^{-22}$
$B \text{ (m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\text{)}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$
$\rho_0 \text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	3.60
$\rho_{j1} \text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	3.20
$t_1 \text{ (s)}$	60
$S_e \text{ (m}^2\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$	$0.770\cdot 10^6$

Tabla 5.134: Evolución de la concentración de boro en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 23)

$t \text{ (s)}$	$\rho \text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$
5	0.62
15	1.57
30	2.45
60	3.20
180	3.95
300	4.26
450	4.56
600	4.80
900	5.19
1800	6.06
3600	7.28
5400	8.22

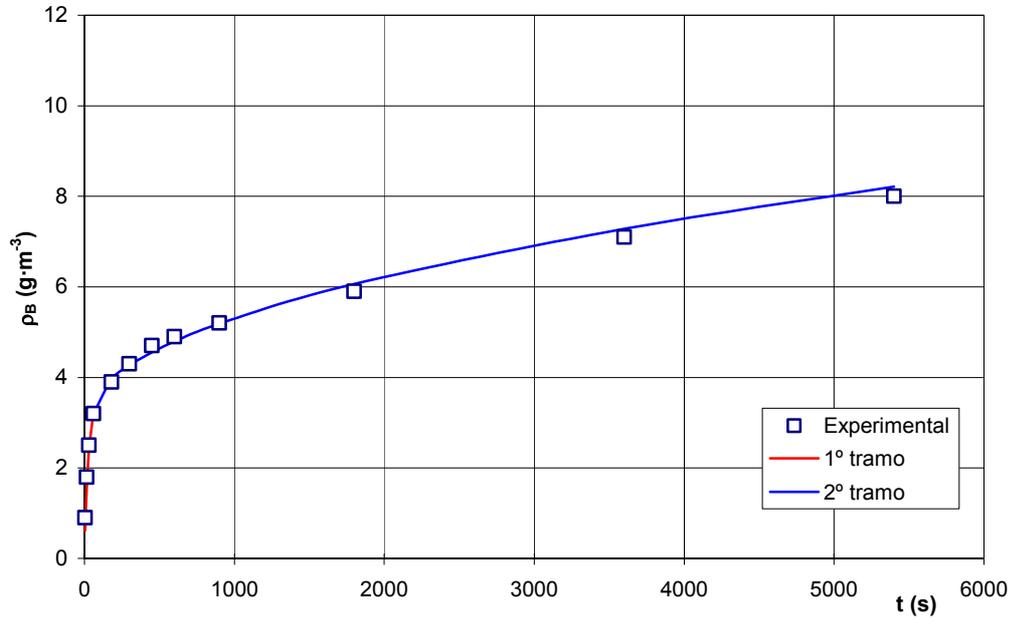


Figura 5.161: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=0.77 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

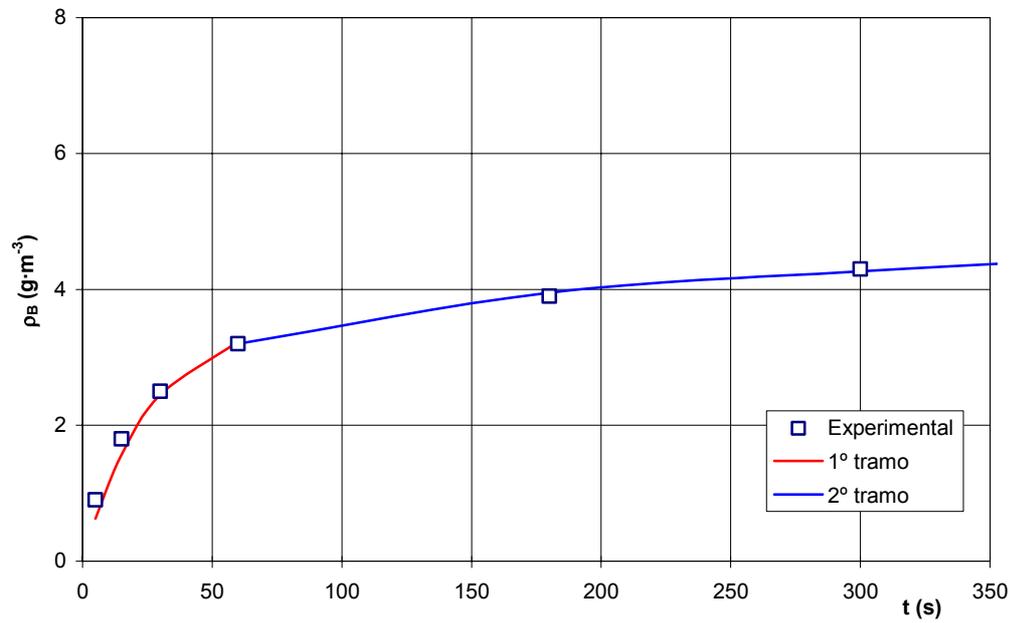


Figura 5.162: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=0.77 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

**Experimento 24: T=298 K****Tabla 5.135: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el boro (experimento 24)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	2.70·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	5.00 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	6.20
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	6.10
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>e</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.30·10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.136: Evolución de la concentración de boro en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 24)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	1.70
15	3.83
30	5.30
60	6.10
180	7.37
300	7.90
450	8.39
600	8.79
900	9.46
1800	10.93
3600	12.99
5400	14.57

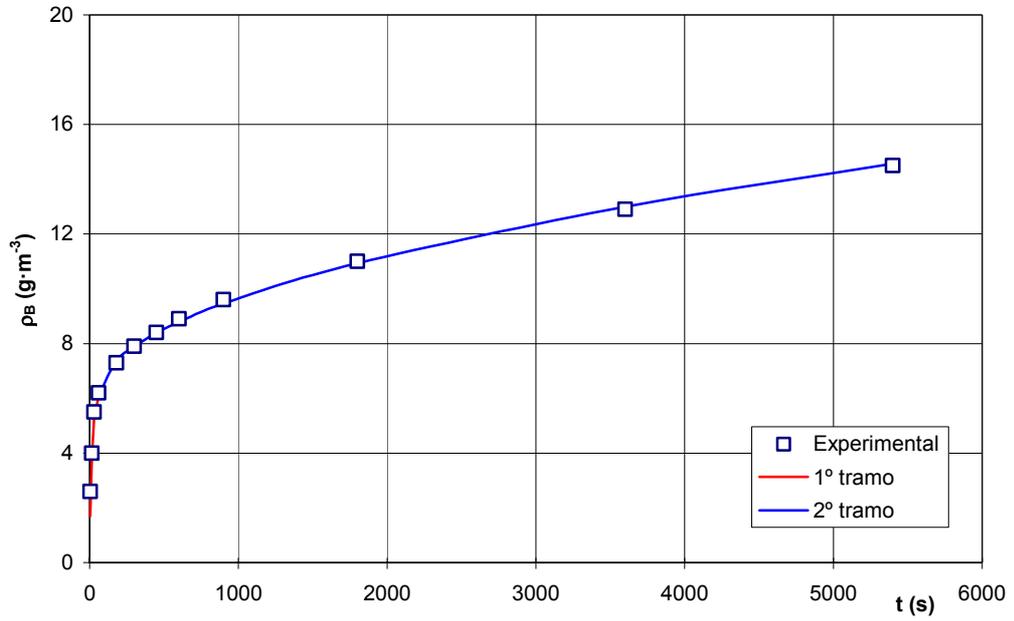


Figura 5.163: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298K$  y  $S_c=1.30 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

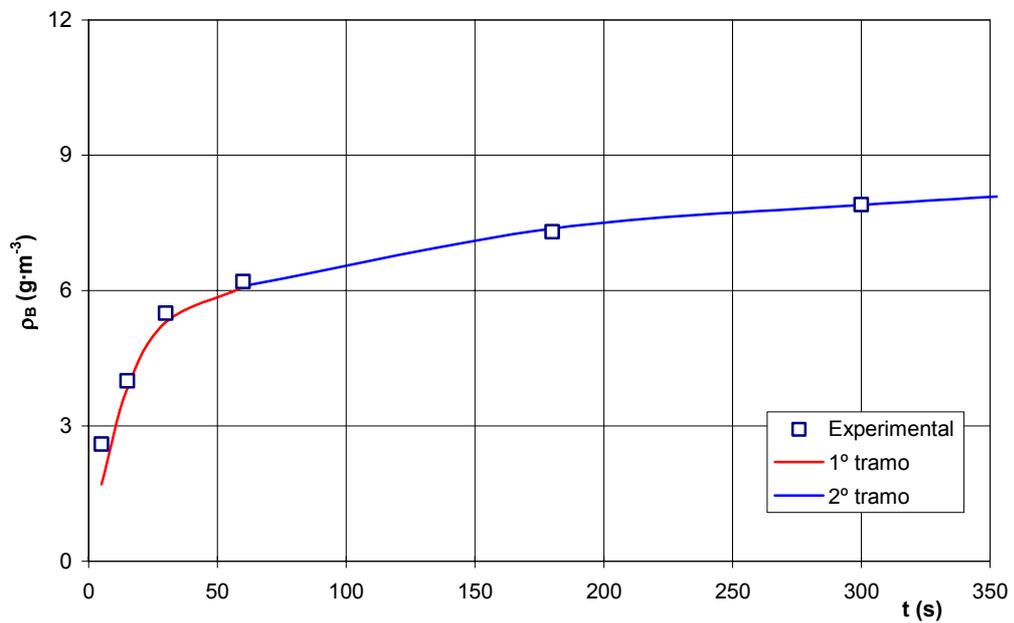


Figura 5.164: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=298K$  y  $S_c=1.30 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

**Experimento 25: T=298 K****Tabla 5.137: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el boro (experimento 25)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	2.70·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	5.00 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	9.40
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	9.40
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>e</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.826·10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.138: Evolución de la concentración de boro en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 25)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	3.41
15	6.97
30	8.77
60	9.40
180	11.18
300	11.92
450	12.61
600	13.18
900	14.12
1800	16.19
3600	19.08
5400	21.29

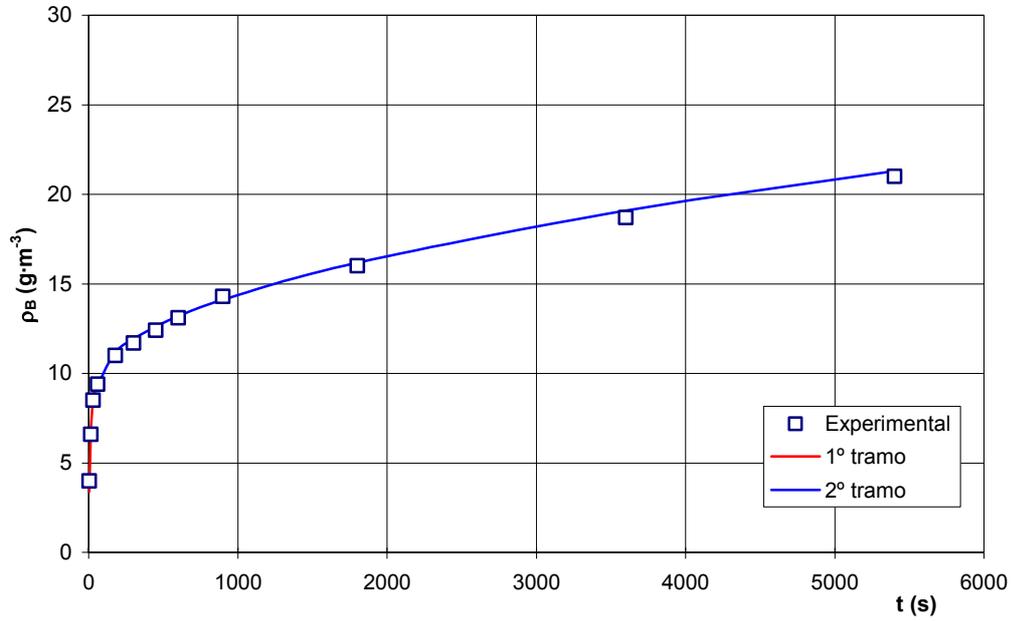


Figura 5.165: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=1.826 \cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

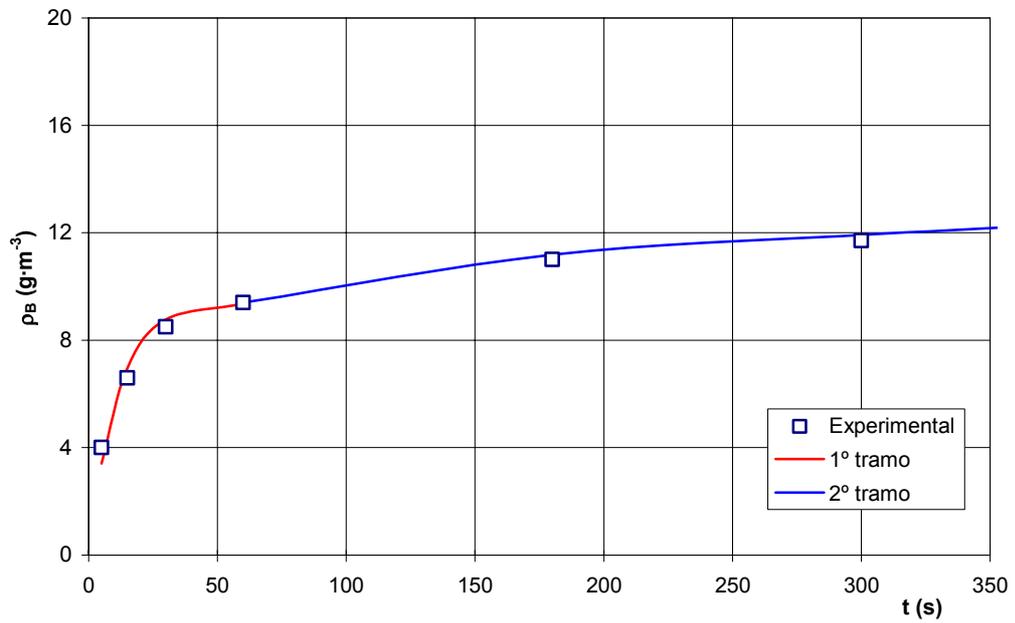


Figura 5.166: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=298\text{K}$  y  $S_e=1.826 \cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

**Experimento 26: T=298 K****Tabla 5.139: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el boro (experimento 26)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	2.70·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	5.00 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	10.10
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	10.10
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>e</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	1.950·10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.140: Evolución de la concentración de boro en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 26)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	3.86
15	7.72
30	9.54
60	10.10
180	12.00
300	12.79
450	13.53
600	14.14
900	15.14
1800	17.35
3600	20.44
5400	22.80

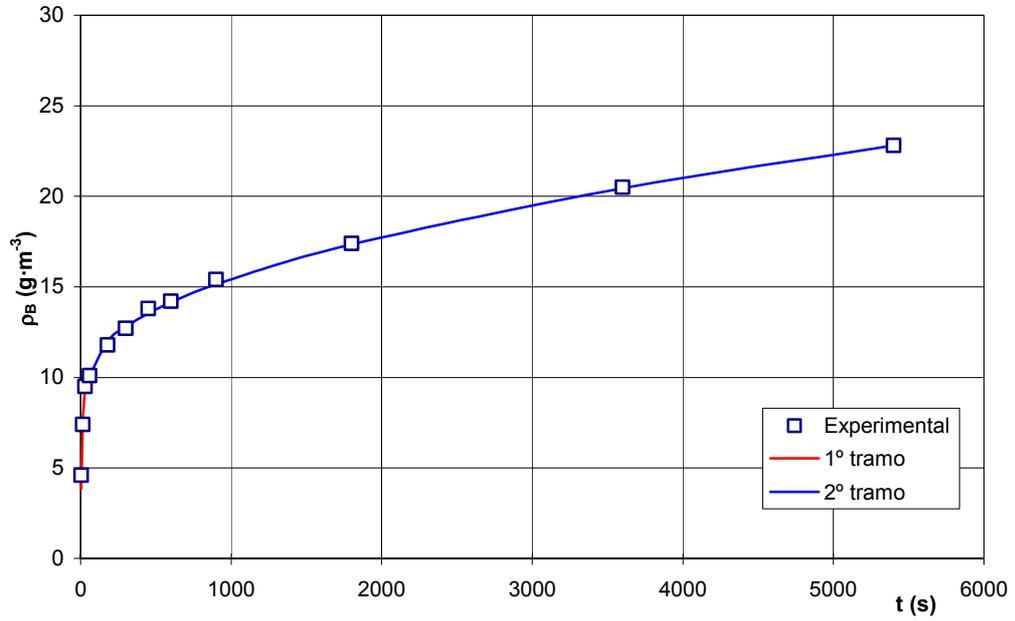


Figura 5.167: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=1.95 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

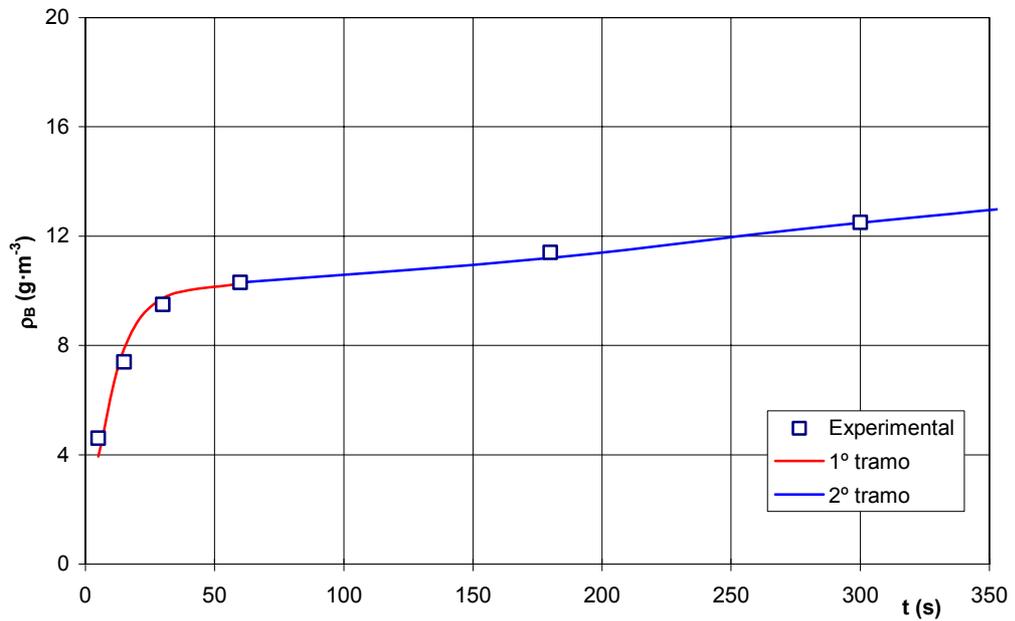


Figura 5.168: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=1.95 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ )

Experimento 19: T=298 K**Tabla 5.141: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el boro (experimento 19)**

<b>D (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	2.70·10 <sup>-22</sup>
<b>B (m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>)</b>	5.00 10 <sup>-5</sup>
<b>ρ<sub>0</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	12.40
<b>ρ<sub>j1</sub> (g·m<sup>-3</sup>)</b>	12.40
<b>t<sub>1</sub> (s)</b>	60
<b>S<sub>c</sub> (m<sup>2</sup>·m<sup>-3</sup>)</b>	2.086 10 <sup>6</sup>

**Tabla 5.142: Evolución de la concentración de boro en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 19)**

<b>t (s)</b>	<b>ρ (g·m<sup>-3</sup>)</b>
5	4.99
15	9.76
30	11.84
60	12.40
180	14.44
300	15.28
450	16.07
600	16.72
900	17.79
1800	20.16
3600	23.46
5400	25.99

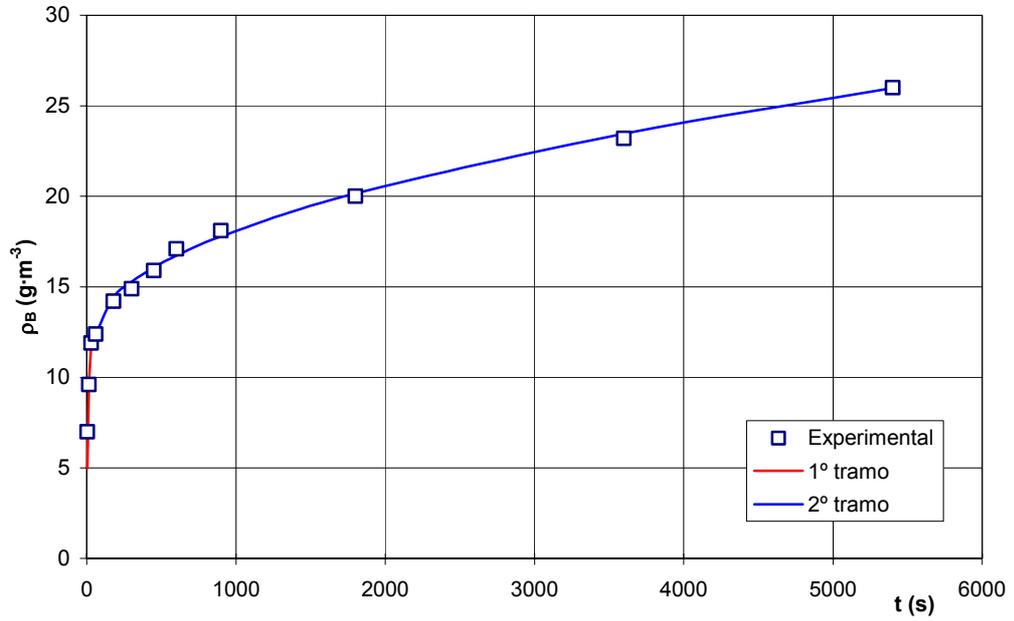


Figura 5.169: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

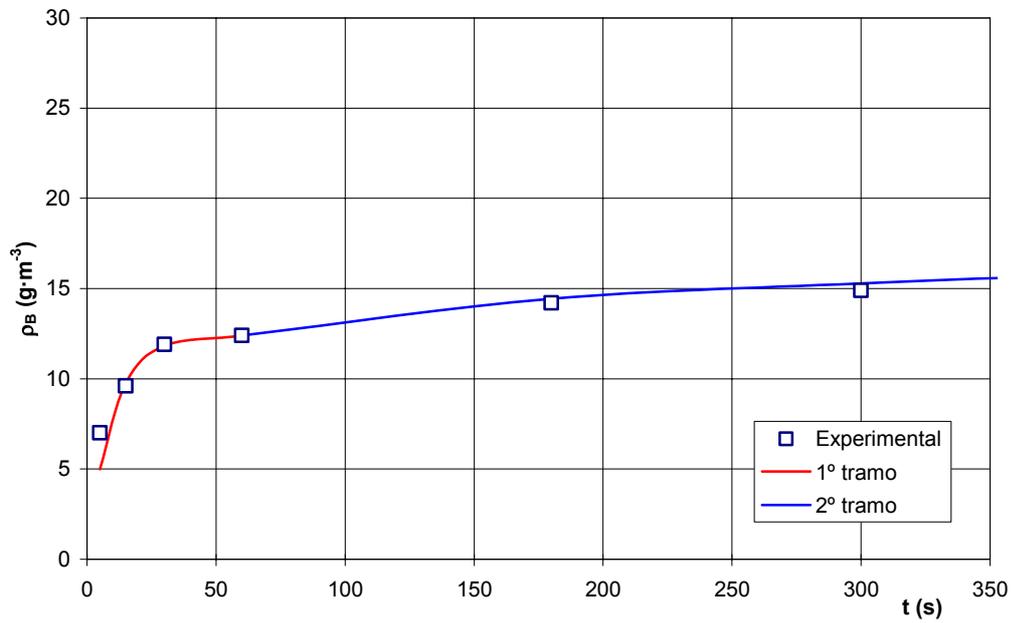


Figura 5.170: Ajuste de los datos experimentales de boro con las ecuaciones [5.4] y [5.9] para  $t < 350$  s ( $T=298\text{K}$  y  $S_c=2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

En la tabla 5.143 se resumen los valores de  $D$ ,  $B$ ,  $\rho_0$ ,  $t_1$  y  $\rho_{j1}$  utilizados para el cálculo de la concentración del B(III) en la fase líquida mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], en la serie de experimentos nº19 y 23 a 26.

**Tabla 5.143: Parámetros propuestos para la resolución de las ecuaciones [5.4] y [5.9] para el boro**

$d_{50}$ (m)	$S_e$ ( $m^2 \cdot m^{-3}$ )	$D$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$B$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )	$\rho_0$ ( $g \cdot m^{-3}$ )	$t_1$ (s)	$\rho_{j1}$ ( $g \cdot m^{-3}$ )
$34.9 \cdot 10^{-6}$	$0.770 \cdot 10^6$	$2.70 \cdot 10^{-22}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$	3.60	60	3.20
$20.6 \cdot 10^{-6}$	$1.300 \cdot 10^6$	$2.70 \cdot 10^{-22}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$	6.20	60	6.10
$11.3 \cdot 10^{-6}$	$1.826 \cdot 10^6$	$2.70 \cdot 10^{-22}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$	9.40	60	9.40
$7.0 \cdot 10^{-6}$	$1.950 \cdot 10^6$	$2.70 \cdot 10^{-22}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$	10.10	60	10.10
$5.6 \cdot 10^{-6}$	$2.086 \cdot 10^6$	$2.70 \cdot 10^{-22}$	$5.00 \cdot 10^{-5}$	12.40	60	12.40

Al igual que en los casos anteriores estudiados en esta serie de experimentos la difusividad efectiva ( $D$ ) se ha confirmado que es independiente del tamaño de partícula, ya que éste no debe influir sobre la movilidad de los cationes.

Asimismo el parámetro  $B = \frac{k}{K_c \cdot V_L}$  se ha mantenido constante para todos los tamaños medios de partícula de frita ensayados.

En cambio si que se ha observado una variación del parámetro  $\rho_0$  con el tamaño medio de partícula. En efecto, al representar los valores de  $\rho_0$  obtenidos frente a los respectivos valores de la superficie específica (Fig. 5.171) se observó una relación prácticamente lineal, en el intervalo de superficies específicas estudiado. El ajuste de los puntos experimentales a una línea recta condujo a una ecuación empírica de la forma:

$$\rho_0 = 6 \cdot 10^{-6} \cdot S_e - 1.5503 \quad r^2 = 0.97 \quad [5.36]$$

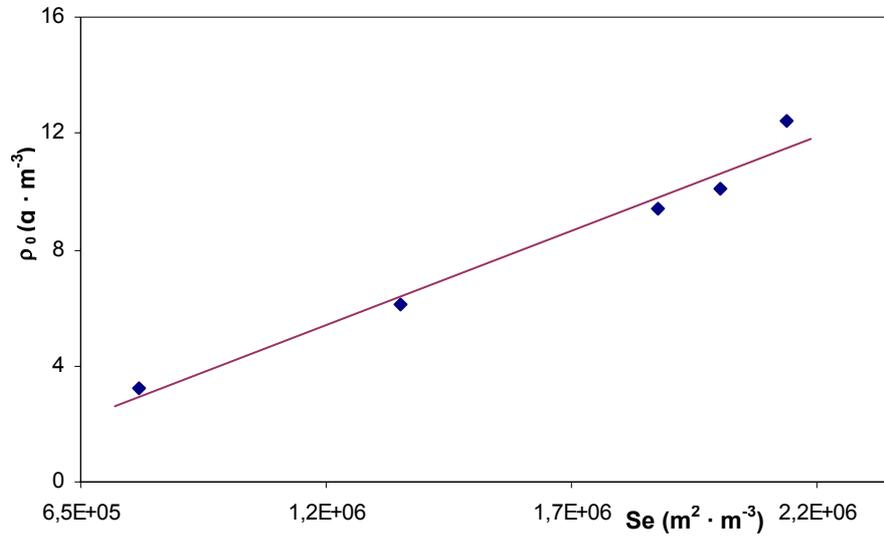


Figura 5.171: Relación de  $\rho_0$  con la superficie específica para el boro

### 6.1 Ensayos realizados

Para confirmar la validez del modelo cinético, las ecuaciones y la metodología propuesta, se probó su efectividad para predecir los resultados obtenidos en un experimento realizado a condiciones de operación distintas de las ensayadas, dentro del intervalo estudiado. Para ello, se eligió una temperatura intermedia (**323 K**).

A esta temperatura se realizaron dos ensayos a las condiciones de velocidad de agitación (5500 rpm) y concentración de glicina (fracción másica 0.015) establecidas en los apartados anteriores, partiendo de la misma mezcla reactante utilizada en los ensayos realizados para estudiar el efecto de la temperatura sobre el proceso de disolución (tamaño medio de partícula de la frita: 5.6  $\mu\text{m}$ ,  $S_e = 2.086 \cdot 10^6 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ ).

Los ensayos se realizaron en la forma descrita en el apartado 4.3. Se realizaron extracciones a los siguientes tiempos de procesado: 0, 5, 15, 40, 60, 180, 300, 450, 600, 900, 1800, 3600 y 5400 segundos, determinando la evolución de la concentración en la fase líquida, de los cinco cationes estudiados: calcio, magnesio, cinc, silicio y boro mediante ICP-OES. Se realizaron tres medidas de cada una de las disoluciones.

En la tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos. Los valores expuestos son la media aritmética de los obtenidos, para cada elemento, en los dos ensayos que se realizaron.

**Tabla 6.1: Variación de la concentración de los cationes, en la fase líquida, con el tiempo de permanencia (experimento n° 27). T = 323K.  $d_{50}=5.62 \cdot 10^{-6}$  m**

<b>t</b> <b>(s)</b>	<b><math>\rho_{Ca}</math></b> <b>(<math>g \cdot m^{-3}</math>)</b>	<b><math>\rho_{Mg}</math></b> <b>(<math>g \cdot m^{-3}</math>)</b>	<b><math>\rho_{Zn}</math></b> <b>(<math>g \cdot m^{-3}</math>)</b>	<b><math>\rho_{Si}</math></b> <b>(<math>g \cdot m^{-3}</math>)</b>	<b><math>\rho_B</math></b> <b>(<math>g \cdot m^{-3}</math>)</b>
<b>5</b>	61±4	14.9±0.8	69±7	11.0±0.7	10.0±0.5
<b>15</b>	86±5	21.4±0.9	134±8	25±1	15.7±0.7
<b>30</b>	96±6	27.3±0.9	155±8	32±1	19.0±0.7
<b>60</b>	99±6	28.3±0.9	168±12	38±2	19.9±0.7
<b>180</b>	109±6	30±1	190±12	43±2	22.0±0.8
<b>300</b>	115±7	32±1	202±13	46±2	23.8±0.8
<b>450</b>	119±7	33±1	211±13	47±3	24.7±0.8
<b>600</b>	127±7	34±1	221±15	50±3	25.9±0.8
<b>900</b>	132±7	35±1	236±16	54±3	27.5±0.9
<b>1800</b>	145±7	38±2	267±18	58±3	30.5±0.9
<b>3600</b>	163±7	43±2	302±20	65±3	33±0.9
<b>5400</b>	175±8	45±2	332±20	72±4	37±1

## 6.2 Obtención de los valores de los parámetros cinéticos a la temperatura de 323 K para la fracción granulométrica estudiada

Los valores de los parámetros cinéticos ( $D$ ,  $B$  y  $\rho_0$ ) que se han utilizado para calcular las parejas correspondientes de valores  $\rho_i - t$ , mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], se muestran en la tabla 6.2. Dichos parámetros se han calculado, a 323 K, partiendo de las ecuaciones que los relacionan con la temperatura, obtenidas, para cada uno de los elementos estudiados, en el apartado 5.5.4.1. Los valores de las parejas  $\rho_{i1}$  y  $t_1$ , para los que se considera que termina el tramo de aplicación de la ecuación (5.4) y comienza el tramo de curva para el que se aplica la ecuación (5.9), se han determinado por tanteo. Los valores de  $\rho_{i1}$  se detallan asimismo en la tabla 6.2.

**Tabla 6.2: Valores de los parámetros cinéticos calculados para el experimento de validación (experimento n° 27). T = 323K.  $d_{50}=5.62 \cdot 10^{-6}$  m**

Elemento	D ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	B ( $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\rho_0$ ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )	$\rho_{j,1}$ ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )
<b>Ca</b>	$2.07 \cdot 10^{-22}$	$6.45 \cdot 10^{-5}$	101.2	101.2
<b>Mg</b>	$2.45 \cdot 10^{-22}$	$6.98 \cdot 10^{-5}$	28.4	28.4
<b>Zn</b>	$5.06 \cdot 10^{-22}$	$4.38 \cdot 10^{-5}$	172.8	172.8
<b>Si</b>	$2.89 \cdot 10^{-24}$	$3.01 \cdot 10^{-5}$	40.0	40.0
<b>B</b>	$4.23 \cdot 10^{-22}$	$6.03 \cdot 10^{-5}$	20.1	20.1

### 6.3 Resultados de la validación. Valores calculados de $\rho_j$

Resolviendo las ecuaciones [5.4] y [5.9], utilizando los valores de los parámetros cinéticos que se muestran en la tabla 6.2, se calcularon un conjunto de valores de  $\rho_j$ , correspondientes a otros tantos del tiempo de permanencia (**t**), para cada uno de los cinco elementos estudiados. En las tablas 6.3 a 6.7 se muestran dichos valores que se han representado en las figuras 6.1 a 6.5, junto con los valores experimentales respectivos, frente al tiempo de permanencia.

Como puede apreciarse, los resultados calculados se ajustan bien a los datos experimentales.

Por tanto, puede concluirse que, para una frita análoga a la ensayada y dentro del intervalo de condiciones de operación estudiado, el modelo cinético propuesto permite predecir satisfactoriamente el comportamiento del proceso de disolución de los cinco elementos químicos estudiados.

**i) Disolución del calcio**

Experimento 27:  $T=323\text{ K}$ ;  $S_e=2.086 \cdot 10^6\text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$

**Tabla 6.3: Evolución de la concentración de calcio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 27)**

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}</math></b>
5	49.10
15	87.40
30	99.30
60	101.0
180	112.8
300	117.6
450	122.1
600	125.8
900	131.9
1800	145.4
3600	164.2
5400	178.6

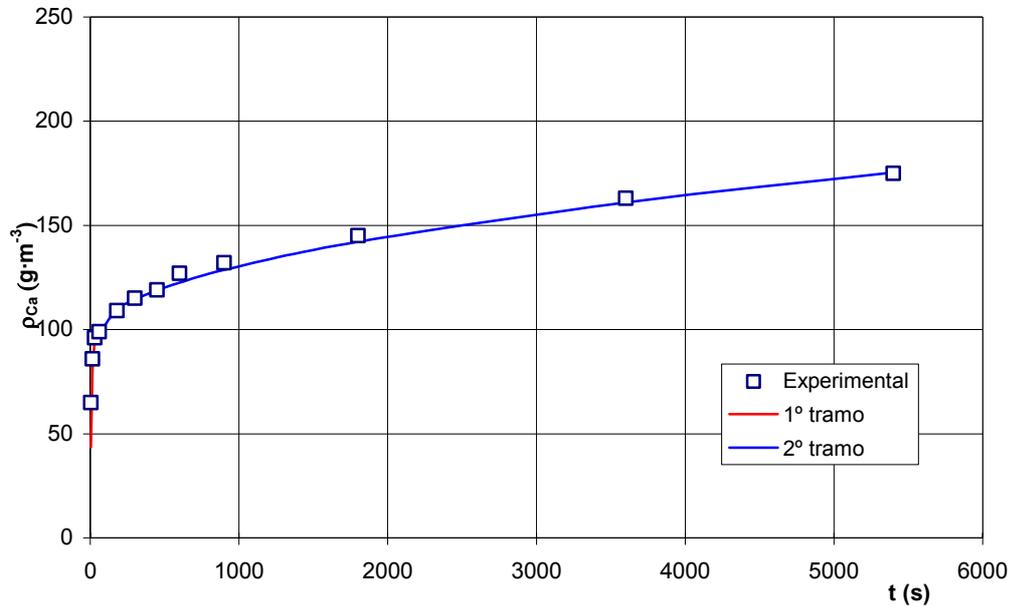


Figura 6.1: Comparación de los datos experimentales obtenidos para el calcio con los calculados mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=323K$  y  $S_c=2.086 \cdot 10^6 m^2 m^{-3}$ )

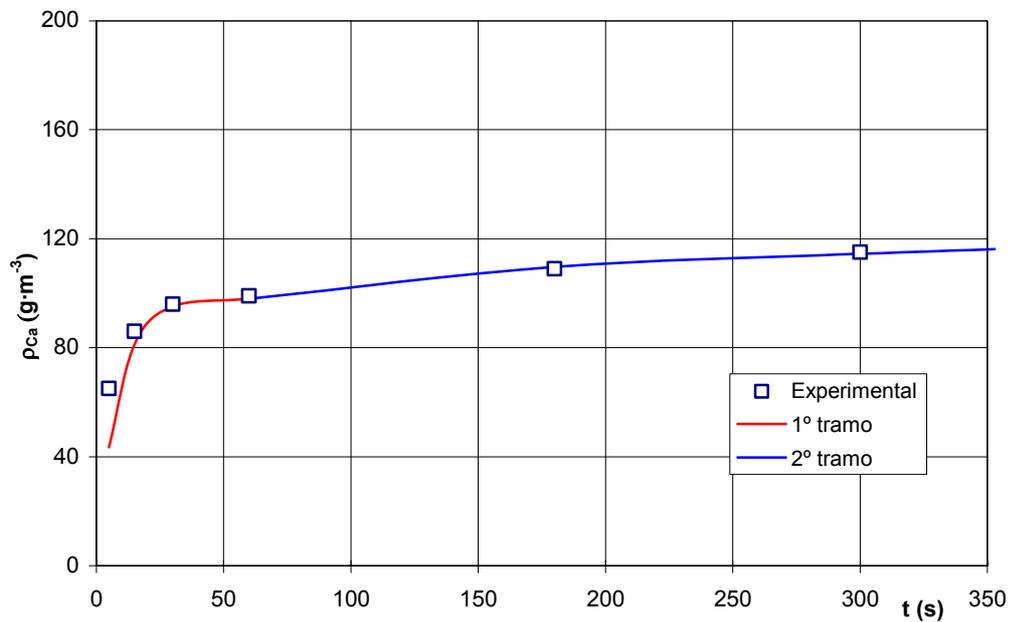


Figura 6.2: Comparación de los datos experimentales obtenidos para el calcio con los calculados mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], para  $t < 350$  s ( $T=323$  K y  $S_c=2.086 \cdot 10^6 m^2 m^{-3}$ )

**ii) Disolución del magnesio**

Experimento 27:  $T=323\text{ K}$ ;  $S_e=2.086 \cdot 10^6\text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$

**Tabla 6.4: Evolución de la concentración de magnesio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 27)**

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}</math></b>
5	14.90
15	25.10
30	28.00
60	28.40
180	31.07
300	32.17
450	33.21
600	34.06
900	35.46
1800	38.56
3600	42.89
5400	46.20

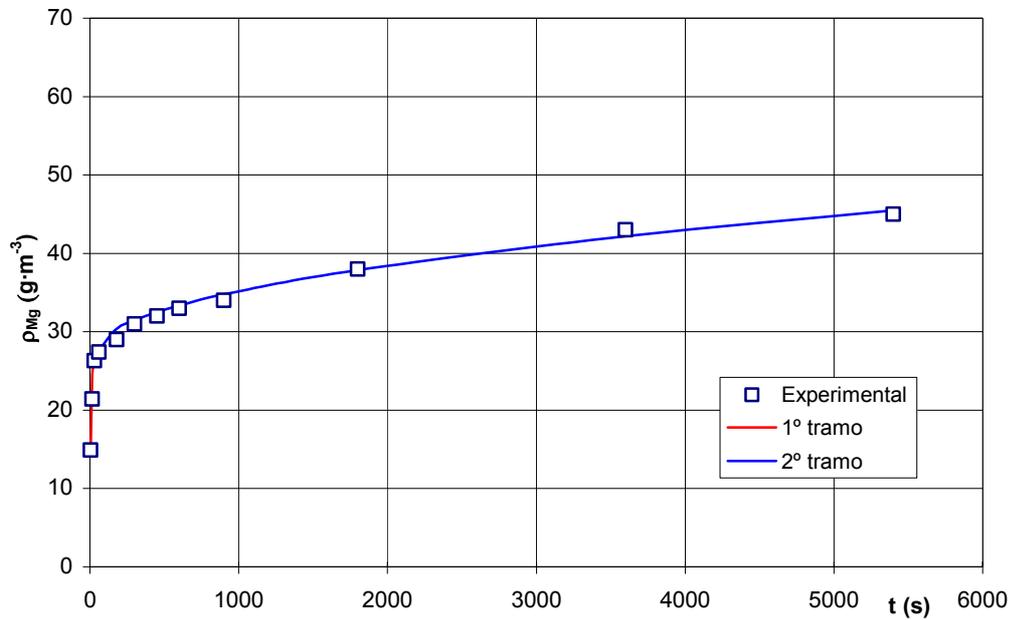


Figura 6.3: Comparación de los datos experimentales obtenidos para el magnesio con los calculados mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=323\text{K}$  y  $S_c=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

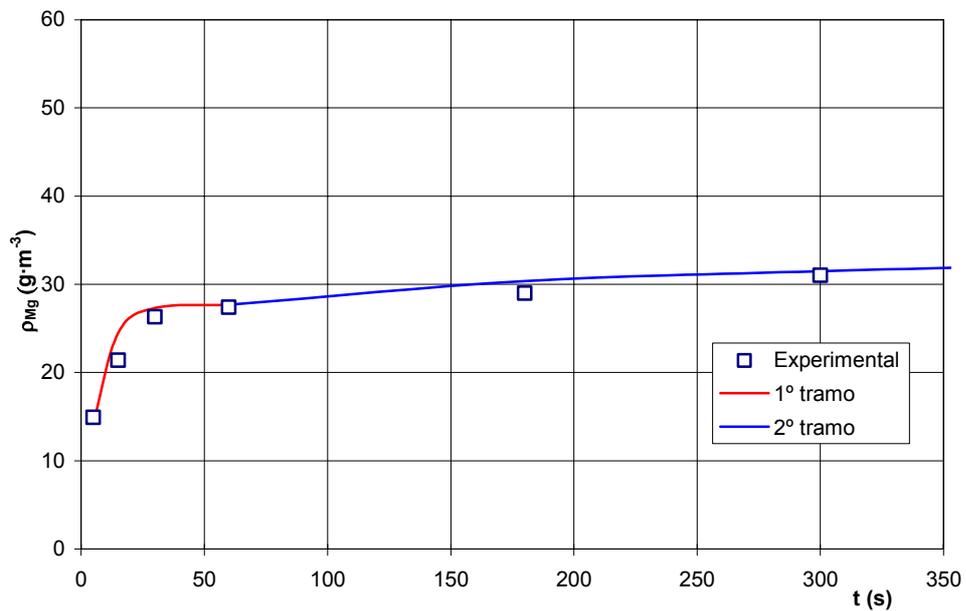


Figura 6.4: Comparación de los datos experimentales obtenidos para el magnesio con los calculados mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], para  $t < 350\text{ s}$  ( $T=323\text{ K}$  y  $S_c=2.086\cdot 10^6\text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

**iii) Disolución del cinc**

Experimento 27:  $T=323\text{ K}$ ;  $S_e=2.086 \cdot 10^6\text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$

**Tabla 6.5: Evolución de la concentración de cinc en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 27)**

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}</math></b>
5	63.0
15	128.0
30	161.0
60	172.8
180	197.2
300	207.3
450	216.8
600	224.6
900	237.4
1800	265.7
3600	305.3
5400	335.6

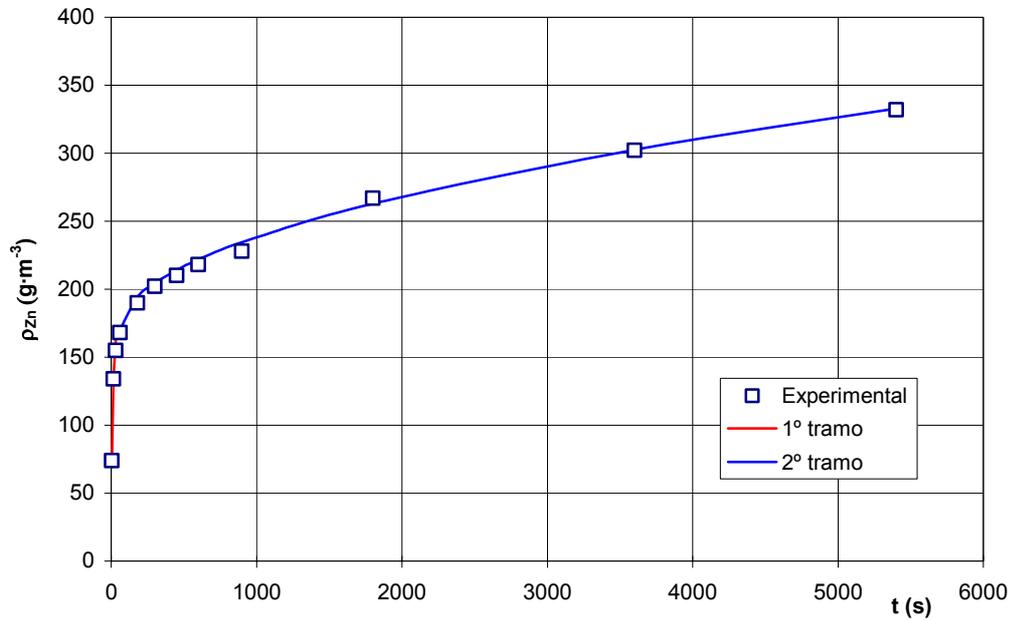


Figura 6.5: Comparación de los datos experimentales obtenidos para el cinc con los calculados mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=323\text{K}$  y  $S_c=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

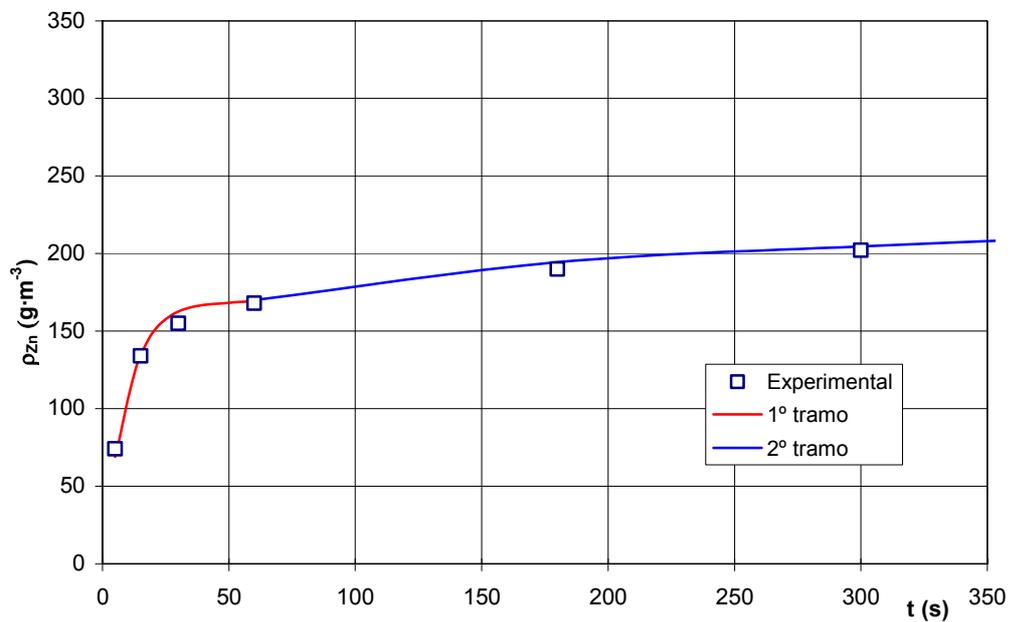


Figura 6.6 Comparación de los datos experimentales obtenidos para el cinc con los calculados mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], para  $t < 350$  s ( $T=323 \text{ K}$  y  $S_c=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

**iv) Disolución del silicio**

Experimento 27:  $T=323\text{ K}$ ;  $S_e=2.086 \cdot 10^6\text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$

**Tabla 6.6: Evolución de la concentración de silicio en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 27)**

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}</math></b>
5	10.70
15	24.20
30	33.80
60	39.90
180	44.87
300	46.89
450	48.78
600	50.34
900	52.89
1800	58.56
3600	66.47
5400	72.51

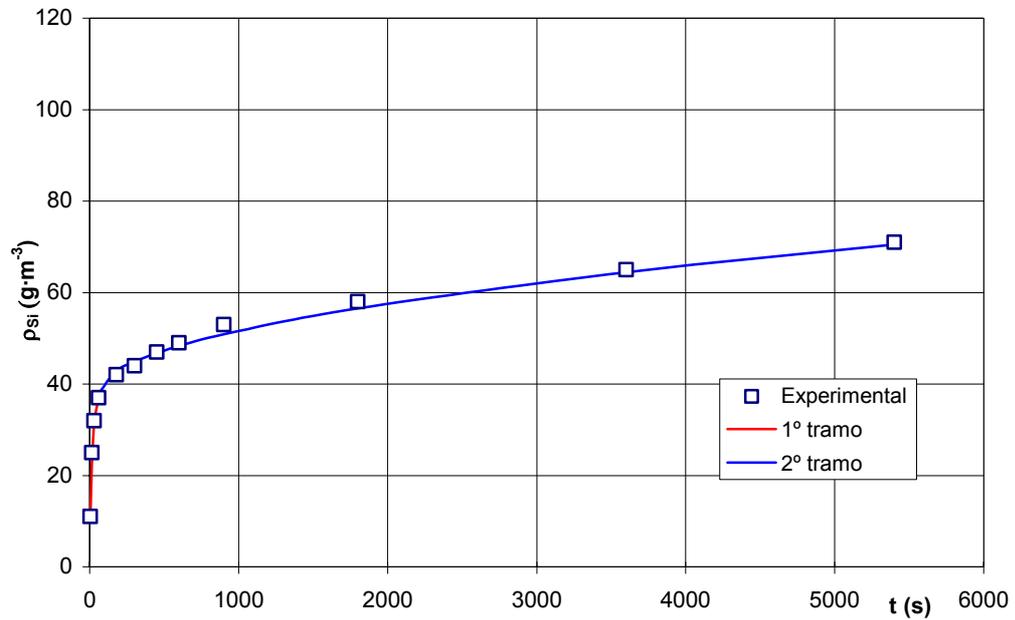


Figura 6.7: Comparación de los datos experimentales obtenidos para el silicio con los calculados mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=323\text{K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

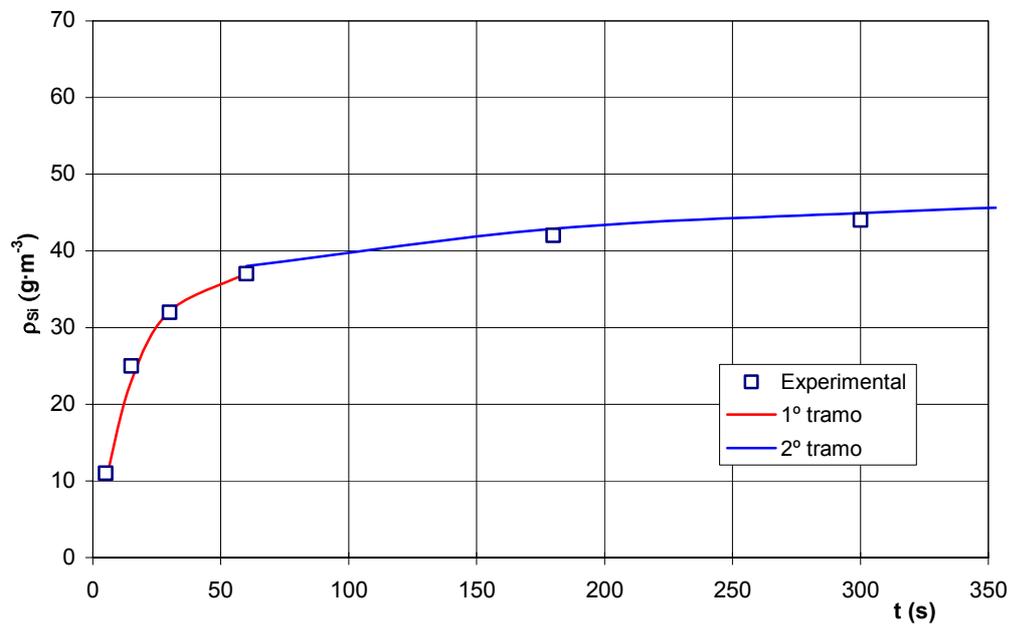


Figura 6.8: Comparación de los datos experimentales obtenidos para el silicio con los calculados mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], para  $t < 350 \text{ s}$  ( $T=323 \text{ K}$  y  $S_e=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

**v) Disolución de boro**

Experimento 27:  $T=323\text{ K}$ ;  $S_e=2.086 \cdot 10^6\text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$

**Tabla 6.7: Evolución de la concentración de boro en la fase líquida, calculada mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], con el tiempo de permanencia (experimento 27)**

<b>t (s)</b>	<b><math>\rho\text{ (g}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}</math></b>
5	9.30
15	17.00
30	19.60
60	20.10
180	22.65
300	23.71
450	24.70
600	25.51
900	26.85
1800	29.81
3600	33.95
5400	37.11

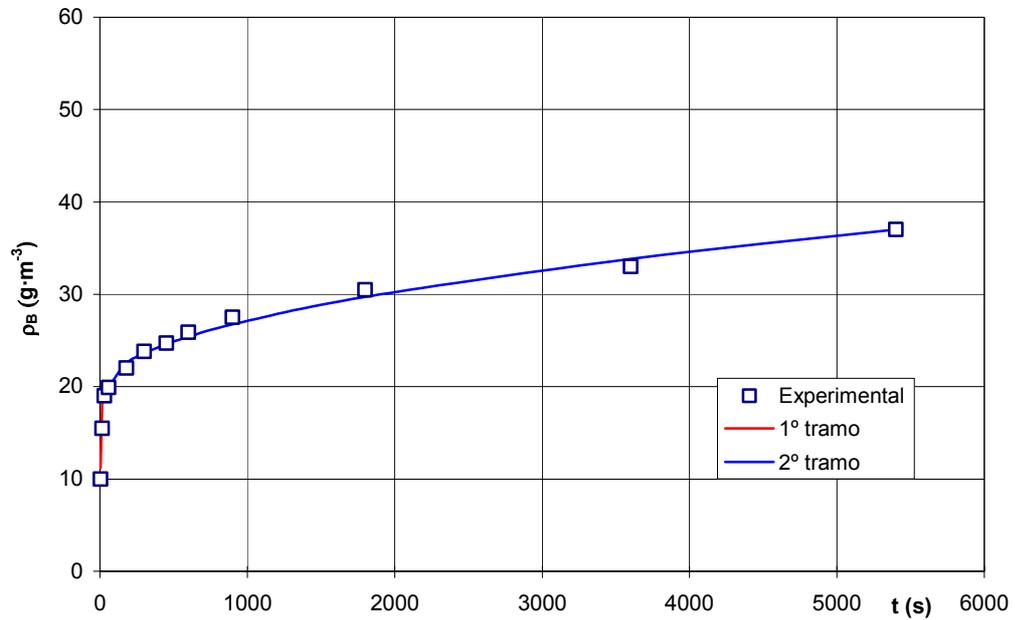


Figura 6.9: Comparación de los datos experimentales obtenidos para el boro con los calculados mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9] ( $T=323\text{K}$  y  $S_c=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

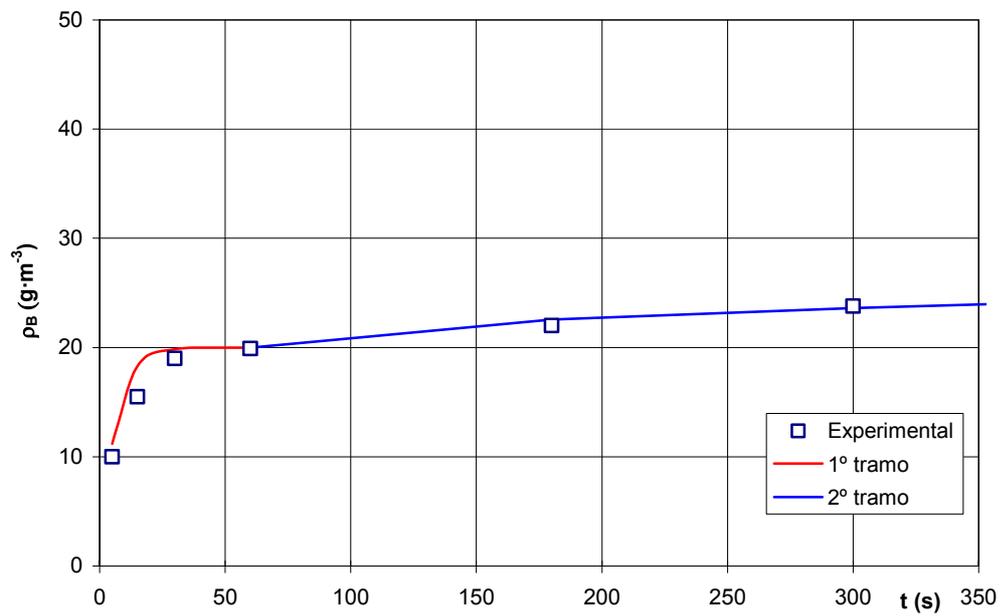


Figura 6.10: Comparación de los datos experimentales obtenidos para el boro con los calculados mediante las ecuaciones [5.4] y [5.9], para  $t < 350$  s ( $T=323$  K y  $S_c=2.086\cdot 10^6 \text{ m}^2\text{m}^{-3}$ )

Del trabajo expuesto a lo largo de esta memoria se han extraído las siguientes conclusiones:

- 1) Se ha montado una instalación, consistente en un reactor agitado de mezcla completa discontinuo equipado para funcionar en condiciones isotérmicas, y se ha puesto a punto un procedimiento analítico que permite estudiar el proceso de disolución de los componentes de fritas cerámicas pulverulentas contenidas en una suspensión acuosa, con un pH aproximadamente de 9.
- 2) Al estudiar la disolución de la frita en el medio acuoso mencionado, la concentración de las especies disueltas resultante es muy baja por lo que su determinación experimental comporta un error elevado cuando la fase líquida está constituida sólo por agua. Como consecuencia, las representaciones gráficas representativas de la variación de la concentración de los elementos que se disuelven en la fase líquida, frente al tiempo de permanencia, dan lugar a curvas que no están bien definidas, lo que dificulta su posterior tratamiento con vistas a desarrollar el estudio cinético.
- 3) Al estudiar la disolución de la frita en un medio acuoso conteniendo tripolifosfato sódico (aditivo normalmente utilizado para estabilizar las suspensiones acuosas de frita en la industria cerámica), se obtienen representaciones gráficas mejor definidas debido a que la concentración total de las especies disueltas aumenta considerablemente, como consecuencia de que el anión tripolifosfato ejerce un efecto quelante sobre los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ . Otro tanto se observa en las representaciones gráficas correspondientes al silicio y al boro.
- 4) Entre los diferentes agentes quelantes de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  existentes se ha elegido la glicina como aditivo para llevar a cabo el estudio porque forma complejos muy estables con dichos cationes, y evita el desarrollo de reacciones paralelas de precipitación. En el caso del silicio y del boro, aunque no se han encontrado precedentes en la bibliografía de que formen complejos con la glicina, se ha observado que también aumenta la concentración de dichos elementos en la fase líquida.
- 5) Se ha comprobado que para velocidades de agitación superiores a 5000 r.p.m, con el reactor utilizado y el intervalo de tamaños de partícula estudiado, el contenido en sólidos de la suspensión (relación masa de sólido/volumen de líquido) se mantiene constante, a lo largo de cada experimento. Es decir, la suspensión se mantiene estable no produciéndose sedimentación de la fase sólida.

Se ha observado, además, que por encima de este valor de 5000 r.p.m, parece haberse alcanzado el límite de eficacia hidrodinámica en el sistema, dado que los cambios en la velocidad de agitación ya no influyen sobre la cinética del proceso (debido a que el coeficiente de transferencia de materia entre la fase

sólida y líquida es suficientemente elevado para que la velocidad a la que se desarrolla esta etapa afecte poco a la velocidad global del proceso).

6) Mediante el denominado “*test de interrupción*” se ha comprobado que el proceso de disolución está influenciado por la etapa de difusión de los iones  $M^{n+}$  a través de la estructura de las partículas de frita, ya que la velocidad global de disolución, cuando se reanuda el experimento, es considerablemente mayor que en el momento de producirse la interrupción.

7) Al estudiar la influencia de la temperatura sobre el proceso de disolución se observa que, a medida que aumenta esta variable, se incrementa la concentración de los cationes que se disuelven en la fase líquida, debido a que dicho aumento favorece la velocidad a la que se desarrollan las diferentes etapas que intervienen secuencialmente en el proceso.

8) La mayor o menor facilidad para disolverse los elementos estudiados no depende únicamente de la proporción en la cual se encuentran en la composición química de la frita de partida, sino que parece estar influenciada por el papel que juegan en la estructura de la misma, es decir, si se trata de iones formadores o modificadores de red y de la energía de los enlaces que forma cada uno de ellos en la red.

9) Se ha observado que existen dos tendencias en los elementos analizados: el Si y el B, que son formadores de red, se disuelven en menor proporción comparativamente con su fracción másica en la frita de partida, mientras que Ca, Mg y Zn, que son modificadores de red, alcanzan una concentración en la fase líquida mucho más elevada. Esto podría ser debido a que los iones formadores presentan enlaces más fuertes y se necesitaría más energía para distorsionar la red y romper dichos enlaces. En cambio, los iones modificadores están ligados por enlaces reticulares más débiles.

10) Se ha observado que la capacidad de disolución del Si es mucho menor que la del B ya que, a pesar de que la proporción de Si en la composición inicial de la frita es casi 20 veces mayor que la del B, la concentración de iones disueltos no presenta esa relación. Esto podría ser debido a que mientras el Si presenta una coordinación tetraédrica, el B la presenta triangular, con lo que sería necesaria más energía para romper cuatro enlaces Si-O que para romper tres enlaces B-O.

11) Al estudiar la influencia del tamaño de las partículas de frita sobre la velocidad de disolución, se ha observado que esta última aumenta al disminuir el tamaño de partícula, ya que la superficie específica aumenta y existe más superficie de contacto entre las partículas de frita y el medio acuoso.

12) Se ha obtenido un conjunto de valores del parámetro cinético

$B = \frac{k}{K_c \cdot V_L}$  que, para cada uno de los iones estudiados, varían exponencialmente con la temperatura de operación y que no resultan afectados por el tamaño medio de las partículas de la frita utilizada. Los valores anormalmente bajos de la energía aparente de activación encontrados pueden justificarse, teniendo en cuenta que dicho parámetro incluye una constante de equilibrio de la etapa química superficial de hidratación y una constante de velocidad que, a su vez, es el resultado del producto de otra constante de velocidad de una etapa química por una constante de equilibrio de una reacción de quimisorción, según se detalla en el Apartado 5.5.4.1(i) y en el Anexo.

13) El modelo cinético y las ecuaciones propuestas se han aplicado, con éxito, para predecir los resultados experimentales obtenidos en un experimento realizado a una temperatura intermedia a las ensayadas, lo cual confirma su efectividad en el intervalo de condiciones de operación estudiadas.

Las ecuaciones propuestas han sido:

- para el tramo inicial de las curvas:  $\rho_j = f(t)$

$$\rho_j = \rho_0 \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{m_t \cdot S_e \cdot k}{V_L \cdot \rho_P \cdot K_C} \cdot t\right) \right\} \quad [5.4]$$

- para el tramo final de las curvas:  $\rho_j = f(t)$

$$\rho_j = \rho_{j1} + 2 \cdot m_t \cdot w_{j0}^s \cdot 10^3 \cdot \frac{S_e}{V_L} \cdot \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/2} \cdot (t - t_1)^{1/2} \quad [5.9]$$

- [1] ASTM C 162-97. Terminology of glass and glass products.
- [2] FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M. *El Vidrio*. 3ª ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2003. Cap.2, El estado vítreo y la estructura de los vidrios, p. 49-101.
- [3] FAJANS, K.A. *A textbook of practical physical chemistry*. Cambridge University Press Evans, 1939.
- [4] PAULING, L. *The nature of the chemical bond*. New York: Cornell University Press, 1948.
- [5] EVANS, R.C. *Introduction to crystalchemistry*. Cambridge University Press Evans, 1939.
- [6] ZACHARIASEN, W.H. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 3841-3851, 1932.
- [7] WARREN, B.E. X-ray determination of the structure of glass. *J. Am. Chem. Soc.*, 17, 249, 1934.
- [8] RANDALL, Y.T.; ROOBSKY, H.P.; COOPER, B.S. X-ray diffraction and the structure of vitreous solids.I. *Zeits. F. Kristall.*, 196-214, 1930.
- [9] WARREN, B.E.; BISCOE, J. Fourier analysis of X-ray patterns of soda-silica glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 21, 259-265, 1938.
- [10] HUGGINS, M.L. The structure of glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 38, 172-175, 1955.
- [11] TILTON, L.W. Noncrystal ionic model for silica glass. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 59, 139-154, 1957.
- [12] TILTON, L.W. Structural and thermal expansions in alkali silicate binary glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 9-17, 1960.
- [13] DIETZEL, A. Glass structure and glass properties. *Glasstech. Ber.* 22, 41-50, 81-86, 212-224, 1948-49.
- [14] GOLDSCHMIDT, V.M. Crystal structure and chemical constitution. *Trans. Faraday Soc.* 25, 253-283, 1929.
- [15] SUN, K.H. Fundamental condition of glass formation. *J. Am. Ceram. Soc.* 30, 277-281, 1947.
- [16] SMEKAL, A. The nature of the chemical strength of glass. *J. Soc. Glass Technol.* 20, 432-448, 1936.
- [17] SMEKAL, A. On the structure of glass. *J. Soc. Glass Technol.* 35, 411-420, 1951.
- [18] WINTER, A. Glass formation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 54-58, 1957.

- [19] BISCOE, J.; WARREN, B.E. X-ray diffraction study of soda-boric oxide glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 21, 287-293, 1938.
- [20] KROGH-MOE, J. The structure of vitreous and liquid boron oxide. *J. Non-Cryst. Sol.*, 1, 269-284, 1969.
- [21] FERNÁNDEZ NAVARRO, J.M. *El Vidrio*. 3ª ed. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2003. Cap. 8-18, p. 311-552.
- [22] JEDLICKA; A.B.; CLARE, A.G.. Chemical durability of commercial silicate glasses. I. Material characterization. *J. Non-Crystal. Solids*, 281, 6-24, 2001.
- [23] SHAFI, N.A. el; IBRAHIM, S. Infrared and chemical durability studies of some binary PbO and ZnO phosphate glasses and their correspondingsodium metaphosphate derivates. *Bull. Mater. Sci.*, 21 (2), 167-176, 1998.
- [24] CLÉMENT, J. et.al. Chemical durability and mechanical properties of calcium phosphate glasses with the addition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZnO. *Key Eng. Mater.*, 192-195, 621-624, 2001.
- [25] REIS, S.T.; KARABULUT, M.; DAY, D.E. Chemical durability and structure of zinc.iron phosphate glasses. *J. Non-Crystal. Solids*, 292, 150-157, 2001.
- [26] KOENDERINK, G.H.; BRZESOWSKY, R.H.; BALKENENDE, A.R. Effect of the initial stages of leaching on the surface os alkaline earth sodium silicate glasses. *J. Non-Crystal. Solids*, 262, 80-98, 2000.
- [27] SANDERS, D.M.; HENCH, L.L. Mechanisms of glass corrosion. *J. Am. Ceram. Soc.*, 56(7), 373-377, 1973.
- [28] DELAHAYE, F. et. al. Dissolution of (50-x) Na<sub>2</sub>O-x CaO-50 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> metaphosphate glasses in different saline solutions: mechanism and kinetic control. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 72 (5), 161-166, 1999.
- [29] WASSICK, T.A. et al. Hydratation of soda-lime silicate glass, effect of alumina. *J. Non-Crystal. Solids*, 54, 139-151, 1983.
- [30] PERERA, G.; DOREMUS, R.H. Dissolution rates of silicate glasses in water at pH 7. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(6), 1269-1274, 1991.
- [31] DUNKEN, H.; DOREMUS, R.H. Short time reactions of a Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glass with water and salt solutions. *J. Non-Crystal. Solids*, 92, 61-72, 1987.
- [32] LETRUCQ, G.; et. al. Chemical durability of aluminosilicate glasses containing low solubility chemical elements. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 506, 199-206, 1998.

- [33] RAMACHANDRAN, B.E.; PAI, B.C.; BALASUBRAMANIAN, N. Studies of the acid resistance of E glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (1-2), 1-3, 1980.
- [34] PYARE, R.; SRIVASTAVA, M.R.C.; NATH, P. Durability of Na<sub>2</sub>O-RO-SiO<sub>2</sub> glasses in water. *J. Mater. Sci.*, 17, 2932-2938, 1982.
- [35] MORENO BERTO, A. Adecuación de las propiedades de tintas y esmaltes a los nuevos sistemas de aplicación y técnicas decorativas. En: *Actas del VI Congreso Mundial de la Calidad del Azulejo y del Pavimento Cerámico*. Castellón. Cámara Oficial de Comercio, Industria y Navegación. Vol.I, Con-55-76, 2000.
- [36] GALINDO, R. *Pastas y vidriados en la fabricación de pavimentos y revestimientos cerámicos*. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 1994.
- [37] ESCRIBANO, P.; CARDA, J.; CORDONCILLO, E. *Esmaltes y pigmentos cerámicos*. Castellón: Faenza Editrice Ibérica, 2001.
- [38] YOON, C.H.; LACOURSE W.C.; MASON W. Water/frit interactions as a source of glazing problems. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 18(2), 435-454, 1997.
- [39] ANDREOLA, F. et al. Concentrated glaze suspensions. *Am. Ceram Soc. Bull.* 73(10), 75-78, 1994.
- [40] MELLOR, J.W. The durability of pottery frits, glazes, glasses, and enamels in service. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 34, 113-190, 1935.
- [41] AHMED, A.A.; YOUSSEF, I.M. Attack on soda-lime-silica glass bottles by acetic, citric and oxalic acids. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 70 (3), 76-85, 1997.
- [42] AHMED, A.A.; YOUSSEF, I.M. Interaction between lead crystal glass (24% PbO) and acetic acid. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 70 (6), 173-185, 1997.
- [43] EL-SHAMY, T.M. et al. Chemical durability of Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub> glasses in acid solutions. *J. Non-Crystal. Solids*, 19, 241-250, 1974.
- [44] KARASU, B.; CABLE, M. The chemical durability of SrO-MgO-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses in strongly alkaline environments. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2499-2508, 2000.
- [45] BACON, F.R.; RAGGON, F.C. Promotion of attack on glass and silica by citrate and other anions in neutral solution. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(4), 199-205, 1959.
- [46] DARWISH, H. Investigation of the durability of sodium calcium aluminium borosilicate glass containing different additives. *Mater. Chem. Phys.*, 69, 36-44, 2001.

- [47] PAUL, A.; YOUSSEFI, A. Influence of complexing agents and nature of buffer solution on the chemical durability of glass Part 2: effect of EDTA, ethyl alcohol, and sugar in the leach solution. *Glass Technol.*, 19(6), 166-170, 1978.
- [48], ERNSBERGER, F.M. Attack of glass by chelating agents. *J. Am. Ceram. Soc.*, 42(8), 373-375, 1959.
- [49] WICKERT, C.L. et. al. Effects of salts on silicate glass dissolution in water: kinetics and mechanisms of dissolution and surface cracking. *Phys. Chem. Glasses*, 40(3), 157-170, 1999.
- [50] HIRONORI OHTA; YOSHIRO SUZUKI. Chemical durability of glasses in the systems  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-R}_m\text{O}_n$ . *Am. Ceram. Soc. Bull.* 57 (6), 602-604, 1978.
- [51] HENCH, L.L. Characterization of glass corrosion and durability. *J. Non-Crystal. Solids*, 19, 27-39, 1975.
- [52] KARASU, B. et al. Chemical durability behaviour of bulk glasses in the  $\text{SrO-Mn}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  (SMFMZS) system. *Key Eng. Mater.* 206-213, 2105-2108, 2002.
- [53] KNOWLES, J.C.; FRANKS, K.; ABRAHAMS, I. Investigation of the solubility and ion release in the glass system  $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ . *Biomaterials*, 22, 3091-3096, 2001.
- [54] LEI JIA-HENG, GUO LI-PING, XU CHAO. The mixed-alkali effect on the resistance of glass to water. *J. Wuhan University Techno.-Mater. Sci. Ed.*, 16 (2), 31-33, 2001.
- [55] LIU, H.S.; SHIH, P.Y.; CHIN, T.S. Low melting  $\text{PbO-ZnO-P}_2\text{O}_5$  glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 37 (6), 227-235, 1996.
- [56] HAMILTON, J.P. et. al. Dissolution of nepheline, jadeite and albite glasses: Toward better models for aluminosilicate dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(21), 3683-3702, 2001.
- [57] EL-SHAMY, T.M.; LEWINST, J.; DOUGLAS, R.W. The dependence of the pH of the decomposition of glasses by aqueous solutions. *Glass Technol.* 13(3), 81-87, 1972.
- [58] EL-SHAMY, T.M.; TAKI-ELDIN H.D. The chemical durability of  $\text{PbO-SiO}_2$  glasses. *Glass Technol.*, 15(2), 48-52, 1974.
- [59] DILMORE, M.F.; CLARK, D.E.; HENCH, L.L. Chemical durability of  $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 (9-10), 439-443, 1978.
- [60] PERERA, G. DOREMUS, R.H. Dissolution rates of commercial soda-lime. And pyrex borosilicate glasses: Influence of solution pH. *J. Am. Ceram. Soc.* 74(7), 1554-1558, 1990.

- [61] SOO-CHOON YOON, KREFFT, G.B.; McLAREN, M.G.. Lead release from glazes and glasses in contact with acid solutions. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 55(5), 508-512, 1976.
- [62] GODRON, Y. Bibliographie raisonnée de l'attaque, par les agents atmosphériques, de verres utilisés dans le bâtiment. *Verres Réfract.* 30(4), 495-518, 1976.
- [63] LYLE, A. K. Theoretical aspects of chemical attack of glasses by water. *Am. Ceram. Soc.*, 26(6), 201-204, 1943.
- [64] SUN YUZHEN. Mechanism of water corrosion of boron-lead glasses. *J. Non-Crystal. Solids*, 52, 413-425, 1982.
- [65] PERSSON, H.R. Improvement of the chemical durability of soda-lime-silica glass bottles by treating with various agents. *Glass Technol.*, 3(1), 17-35, 1962.
- [66] CAMERON, B.M.; HORNE, M.H. The chemical durability of complex industrial glasses. *Glass Technol.*, 5(3), 110-114, 1964.
- [67] HENCH, L.L.; CLARK, D.E. Physical chemistry of glass surfaces. *J. Non-Crystal. Solids*, 28, 83-105, 1978.
- [68] DOUGLAS, R.W.; EL-SHAMY M.M. Reactions of glasses with aqueous solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50(1), 1-8, 1967.
- [69] BOKSAY, Z.; BOUQUET, G.; DOBOS, S. Diffusion processes in the surface layer of glass. *Phys. Chem. Glass.*, 8(4), 140-144, 1967.
- [70] BOKSAY, Z.; BOUQUET, G.; DOBOS, S. The kinetics of the formation of leached layer on glass surfaces. *Phys. Chem. Glass*, 9(2), 69-71, 1968.
- [71] BOKSAY, Z.; BOUQUET, G. The pH dependence and an electrochemical interpretation of the dissolution rate of a silicate glass network. *Phys. Chem. Glass*, 21(3), 110-113, 1980.
- [72] RANA, M.A.; DOUGLAS, R.W.. The reaction between glass and water. Part 1. Experimental methods and observations. *Phys. Chem. Glass*, 2(6), 179-195, 1961.
- [73] RANA, M.A.; DOUGLAS, R.W. The reaction between glass and water. Part 2. Discussion of de results. *Phys. Chem. Glass*, 2(6), 196-205, 1961.
- [74] DAS, C.R.; DOUGLAS, R.W. Studies on the reaction between water and glass. Part. 3. *Phys. Chem. Glass*, 8(5), 178-184, 1967.
- [75] HERNÁNDEZ, J.A. Reacciones de la superficie del vidrio con soluciones acuosas. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 21(2), 81-97, 1982.

- [76] HELMICH, M.; RAUCH, F. On the mechanism of diffusion of water in silica glass. *Glastech. Ber.* 66(8), 195-200, 1993.
- [77] DEVREUX, F. et al. A simplified model for glass dissolution in water. *J. Mater. Sci.*, 36, 1331-1341, 2001.
- [78] LACOURSE, W.; MASON, W. The role of water in glaze defects. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 18(2), 237-245, 1997.
- [79] ESCARDINO, A. et al. Lead release from a bisilicate ceramic glaze in acid media. I. Process mechanism and kinetics. *Br. Ceram. Trans. J.*, 86, 47-51, 1987.
- [80] ESCARDINO, A.; TORRE, J. de la ; BLASCO, A. Lead release from a bisilicate ceramic glaze in acid media. II. Kinetic model for all the reaction period. *Br. Ceram. Trans. J.*, 86, 118-123, 1987.
- [81] TORRE EDO, F.J. de la. *Estudio cinético de la disolución del plomo contenido en una frita cerámica de bisilicato de plomo, en presencia de ácidos diluidos*. Valencia: Universidad de Valencia, 1986. [Tesis doctoral]
- [82] SANMIGUEL, F. et al. Solubilidad de fritas en suspensiones de esmalte. Influencia de algunas variables de operación sobre la cinética del proceso. *Técnica Cerámica*, 275, 689-700, 1999.
- [83] MÖRTEL, H.; WATZKA, W. Memory effects of raw materials in glass melts. Raman spectroscopy investigations of glass defects. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 70(3), 67-75, 1997.
- [84] GAZULLA, M.F. et al. Estudio de algunos factores que afectan a la solubilidad de fritas en suspensiones de esmaltes. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 40(2), 131-138, 2001.
- [85] BLASCO FUENTES, A. *Aprovechamiento de minerales de caolín para la obtención de materiales de superficie específica elevada y razón atómica Al/Si variable*. Valencia: Universidad de Valencia, 1988. [Tesis doctoral]
- [86] DORAISWAMY, L.K.; SHARMA, M.M. *Heterogeneous reactions: Analysis, examples and reactor design. Vol. I: Gas-solid and solid-solid reactions*. New York: John Wiley and Sons, 1984.
- [87] DORAISWAMY, L.K.; SHARMA, M.M. *Heterogeneous reactions: Analysis, examples and reactor design. Vol. II: Fluid-fluid-solid reactions*. New York: John Wiley and Sons, 1984.
- [88] DÍAZ PEÑA, M. *Química física*. Madrid: Alhambra, 1972
- [89] GAZULLA, M.F. et al. Determinación de boro en materiales cerámicos: materias primas borácicas y vidriados cerámicos. *Técnica Cerámica*, 250, 28-36, 1997.

- [90] BENNETT, H.; OLIVER, G.J. *XRF analysis of ceramics and allied materials*. Chichester: Wiley, 1992.
- [91] BUHRKE, E.; JENKINS, R.; SMITH, D.K. (Eds.) *A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis*. New York: Wiley-VCH, 1998.
- [92] GAZULLA, M.F. et al. Preparation of standard reference materials for frit chemical analysis. *Glass Sci. Technol.*, 75(4), 184-190, 2002.
- [93] HURLBUT, C.S.; KLEIN, C. *Manual de mineralogía de Dana*. 4ª ed. Barcelona: Reverté, 2002.
- [94] CHAPIN, F.J. Calculator program for normal and log-normal distributions. *Chem. Eng.*, 15, 75-78, 1980.
- [95] FALIVENE, P.J. Graph paper for sieve analyses. *Chem. Eng.*, 23, 87-89, 1981.
- [96] BRUNAUER, S.; EMMET, P.H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319, 1938.
- [97] GAZULLA, M.F. et al. Determinación de elementos metálicos en aguas residuales industriales, mediante absorción atómica e ICP-AES. *Técnica Cerámica*, 307, 1246-1252, 2002.
- [98] LÓPEZ, F.J.; GIMÉNEZ, E.; HERNÁNDEZ, F. Analytical study on the determination of boron in environmental water samples. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 346, 984-987, 1993.
- [99] HARRIS, D.C. *Análisis químico cuantitativo*. 2ª ed. Barcelona: Reverté, 2001.
- [100] BLANCO, M.; CERDÀ V.; SANZ MEDEL, A. (Eds.) *Espectroscopia atómica analítica*. Bellaterra: Asociación de Ciencias y Técnicas Ambientales, 1990.
- [101] NÖLTE, J. *ICP emission spectrometry: A practical guide*. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [102] XIMÉNEZ HERRAIZ, L. *Espectroscopía de absorción atómica*. Madrid: Publicaciones Analíticas, 1980.
- [103] HORWITZ, W. Uncertainty-A chemist's view. *JAOAC Int.*, 81(4), 785-794, 1998.
- [104] ISO/TAG 4WG3:1995. *Guide to the expression of uncertainty in measurement*.
- [105] VALCÁRCEL, M.; RÍOS, A. *La calidad en los laboratorios analíticos*. Barcelona: Reverté, 1992.

- [106] *Curso sobre calidad en laboratorios químicos*. Ministerio de Industria y Energía. Plan Nacional de Calidad Industrial. Paterna (Valencia), 6-9 Nov., 1995.
- [107] SILLÉN, L.G. (Comp.) *Stability constants of metal-ion complexes*. 2<sup>nd</sup> ed. London: The Chemical Society, 1964.
- [108] COCHECI, V.; PETCA, G.; GLÜCK, E. Studies concerning calcium carbonate scales formation and its prevention II: prevention by inhibitor addition. *Rev. Roumain. Chim.*, 35 (6), 721-729, 1990.
- [109] XYLA, A.G.; MIKROYANNIDIS, J.; KOUTSOUKOS, P.G. The inhibition of calcium carbonate in aqueous media by organophosphorus compounds. *J. Colloid Interface Sci.*, 153 (2), 537-551, 1992.
- [110] VERRAEST, D.L. et al. VAN Carboxymethyl inulin: a new inhibitor for calcium carbonate precipitation. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 73 (1), 55-62, 1996.
- [111] GAL, J.Y. et al. Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition. *Talanta*, 43, 1497-1509, 1996.
- [112] HE, S.; KAN, A.T.; TOMSON, M.B. Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brines from 25 to 90° C. *App. Geochem.*, 14, 17-25, 1999.
- [113] SIKES, S.C.; YEUNG, M.L.; WHEELER, A.P. Inhibition of calcium carbonate and phosphate crystallization by peptides enriched in aspartic acid and phosphoserine. *ACS symposium series*, 444, 50-97, 1991.
- [114] EYSSELTOVÁ, J.; DOUDILOVÁ, J. Solubility in the glycine-H<sub>3</sub>-BO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O system. *Collect. czechoslovak chem. Comm.*, 59 (6), 1337-1341, 1994.
- [115] KHOSHKBARCHI, M.K.; VERA, J.H. Effect of NaCl and KCl on the solubility of amino acids in aqueous solutions at 298.2 K: measurements and modeling. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 2445-2451, 1997.
- [116] CARTA, R. Solubilities of L-Cystine, L-Tyrosine, L-Leucine, and Glycine in their water solutions. *J. Chem. Eng. Data.*, 44, 563-567, 1999.
- [117] CARTA, R.; TOLA, G. Solubilities of L-cystine, L-tyrosine, L-leucine, and glycine in aqueous solutions at various pHs and Na Cl concentrations. *J. chem. Eng. data*, 41, 414-417, 1996.
- [118] LEVENSPIEL, O. *Chemical reactor Omnibook*. 3<sup>rd</sup> ed New York : John Wiley and sons, 1999.
- [119] CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford: Clarendon Press, 1975

- [120] WEN, C.Y. Noncatalytic heterogeneous solid-fluid reaction models. *Ind. Eng. Chem.*, 60(9), 34-54, 1968.
- [121] CABLE, M.; FRADE, J.R. Diffusion-controlled mass transfer to or from spheres with concentration-dependent diffusivity. *Chem. Eng. Sci.*, 42(11), 2525-2530, 1987.
- [122] BORGUI, M. del; DUNN, J.C.; BISCHOFF, K.B. A technique for solution of the equations for fluid-solid reactions with diffusion. *Chem. Eng. Sci.*, 31, 1065-1069, 1976.
- [123] ARIS, R. *Elementary Chemical Reactor Analysis*. Boston: Butterworths, 1989.

---

## **Modelo cinético seleccionado y deducción de las ecuaciones de la forma $\rho_j = f(t)$**

En lo que sigue, se tendrá en cuenta el conjunto de hipótesis enunciadas al comienzo del apartado 5.5.3 y se admitirá que el proceso tiene lugar de acuerdo con las etapas descritas en el apartado 1.4.2, así como que las etapas químicas que se desarrollan pueden representarse por los esquemas de reacción (1.28) a (1.31) propuestos en el apartado 1.4.1, con las limitaciones enunciadas en el apartado 5.5.3.

Los experimentos se han desarrollado en un RDTA, a unas condiciones de agitación para las que se ha comprobado que la transferencia de materia en el seno de la fase líquida no influía sobre la velocidad global del proceso de disolución (véase apartado 5.2) y el test de interrupción ha demostrado que la velocidad global del proceso de disolución está fuertemente influenciada por la velocidad a la que se desarrolla la etapa de difusión de los cationes en el seno de la fase vítrea.

En consecuencia, es bastante razonable admitir que la velocidad global a la que transcurre el proceso de disolución debe depender solamente de la velocidad a la que se difunden, a través de la fase vítrea, los elementos considerados y de la velocidad a la que se desarrolla la reacción química de hidratación sobre la superficie de las partículas de frita (interficie de reacción), ya que se parte del supuesto de que las etapas de quimisorción de los iones  $H^+$ ,  $OH^-$  y  $M(OH)_n$  se desarrollan muy rápidamente, de modo que puede aceptarse que se alcanza instantáneamente el equilibrio.

En la figura 9.1 se muestra un esquema en el que se detallan las tres posibles etapas a considerar en el proceso que se está estudiando, de acuerdo con el mecanismo y simplificaciones propuestos, así como el sentido en que se desplazan los elementos que se disuelven, en el seno de las dos fases consideradas.

Las etapas químicas se admitirá que se desarrollan en la interfaz sólido-líquido que coincidirá, por tanto, con la interfaz de reacción.

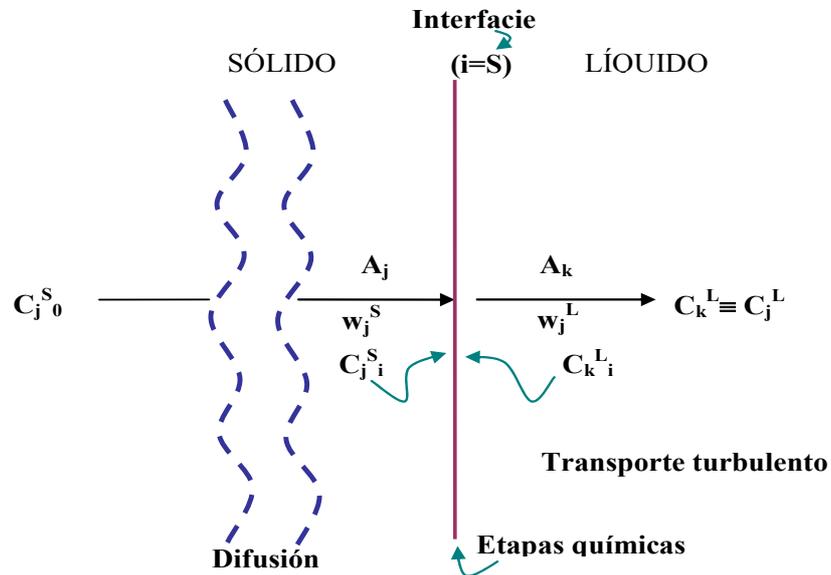


Figura 9.1: Esquema representativo de las etapas del proceso

En la figura 9.2 se detalla el posible gradiente de concentraciones (al cabo de un cierto tiempo de haberse iniciado el proceso) a través de la fase sólida y en el seno de la fase líquida, de cualquiera de los elementos ( $A_j$ ), contenidos inicialmente en la frita, que interviene en el proceso de disolución considerado.

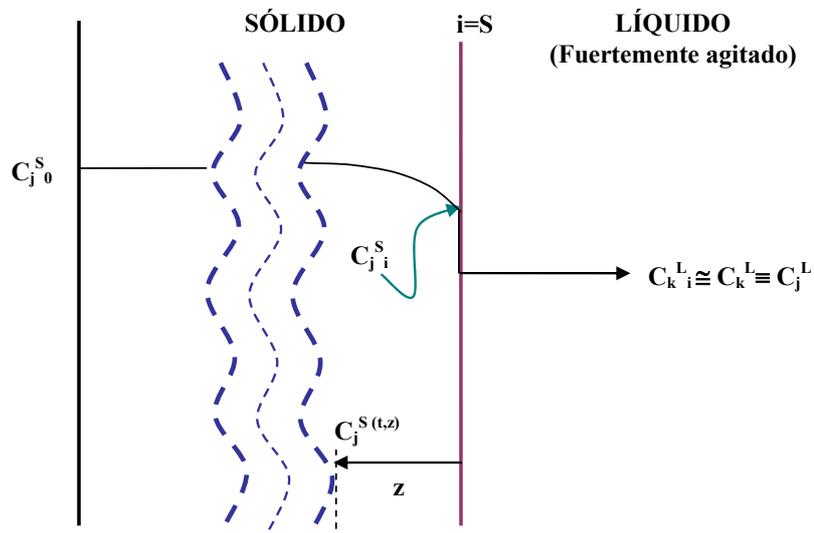


Figura 9.2: Gradiente de concentraciones en el sistema partícula de frita-líquido, al cabo de un cierto tiempo de haberse iniciado el proceso.

En el seno de la fase líquida se considera que no hay prácticamente gradiente de concentraciones debido a que se ha operado en condiciones de agitación de dicha fase tales que es despreciable la resistencia que opone al transporte turbulento de los elementos que se disuelven.

Como puede apreciarse en las figuras anteriores, se admitirá que la interfaz de reacción (i) coincide con la interfase sólido-líquido (s) en el sistema que se está considerando.

## 9.1 Ecuación de velocidad global

En primer lugar se deducirá una ecuación para la velocidad global del proceso y una expresión representativa del balance de materia, en la forma  $\rho_j=f(t)$  para **una sola partícula** de frita. Seguidamente, se aplicará a un conjunto de  $n_p$  **partículas** de frita que es el caso aquí estudiado.

Como se acaba de indicar, se considerará que únicamente la etapa de difusión de  $A_j$ , a través de la partícula de frita, y la de reacción de hidratación sobre la superficie de dichas partículas, influyen sobre la velocidad global a la que se desarrolla el proceso de disolución, ya que como se ha indicado reiteradamente, se ha operado en condiciones de agitación en el reactor tales que la resistencia opuesta por la etapa de transporte turbulento entre la superficie de la partícula (interfaz de reacción) y la fase líquida era despreciable.

### 9.1.1 Ecuación representativa de la etapa de difusión

Como se ha indicado en el apartado 1.4 se partirá del supuesto de que los iones  $H^+$ , por su pequeño tamaño, se difunden a través de la estructura del vidrio a mucha mayor velocidad que los elementos que se disuelven. Por tanto se considerará que la velocidad a la que se desarrolla la etapa de difusión coincide con la velocidad a la que se desplazan a través del sólido los citados elementos.

Dadas las características del sistema, la difusión de dichos elementos tendrá lugar, en régimen no estacionario, desde el interior de cada partícula hasta la superficie interfaz de reacción).

En estas condiciones, dado que la concentración inicial de cada elemento  $A_j$  considerado en toda la partícula de frita es uniforme y la misma para todas las partículas de cada muestra, si se supone que la concentración de los citados elementos en la superficie de cada partícula se mantiene constante durante todo el proceso de disolución y el proceso se desarrolla en condiciones isotérmicas y se admite que la difusividad efectiva de los mismos se mantiene constante, independientemente de la posición dentro de la partícula, la ecuación diferencial representativa de la difusión, aplicada a los mencionados elementos, puede resolverse analíticamente para una

geometría esférica y para una geometría plana <sup>[79,80]</sup>.

En el primer caso se obtienen ecuaciones que convergen lentamente para valores bajos del término  $v^2 \cdot \pi^2 \cdot D \cdot t / R_p^3$ , siendo **D** la difusividad efectiva y  $R_p$  el radio de partícula. En el caso de que la difusividad efectiva **D** del componente que se difunde tenga un valor muy pequeño, como debe ser el caso de los elementos considerados al desplazarse a través de la estructura vítrea de la frita, puede ser adecuado utilizar otras ecuaciones basándose en la hipótesis de que solamente los átomos o iones contenidos en la capa más externa de las partículas de frita intervienen en el fenómeno de difusión. En este caso, si el espesor de esta capa se considera que es muy pequeño comparado con el área de la interfaz (área de la superficie de la partícula) a través de la cual dichos átomos o iones pasan a la fase líquida, independientemente de la forma o geometría del sólido, para bajos valores del grado de conversión (como en el caso que se considera), puede admitirse que la difusión se desarrolla en una sola dirección a través de una lámina plana de espesor semi-infinito, en dirección perpendicular a la misma.

Basándose en estas hipótesis la ecuación general de difusión<sup>[119]</sup>:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[ D \cdot \frac{\partial c_j^S}{\partial z} \right] = \frac{\partial c_j^S}{\partial t} \quad [9.1]$$

se puede poner en la forma:

$$\frac{\partial c_j^S}{\partial t} = D \cdot \left( \frac{\partial^2 c_j^S}{\partial z^2} \right) \quad [9.2]$$

si se admite que el coeficiente de difusión **D** se mantiene **constante** e independiente del valor de la concentración de  $A_j$ , en toda la partícula de frita.

En las ecuaciones anteriores:

$c_j^S$  : concentración de  $A_j$  (cualquier catión  $M^{+n}$ ) en el interior de la partícula de frita ( $\text{kmol } A_j \cdot \text{m}^{-3}$ )

**t** : tiempo (s)

**D** : difusividad efectiva de **A<sub>j</sub>** ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )

**z** : distancia del punto considerado a la interfaz sólido-líquido (m)

Algunos autores, en el caso de sólidos de naturaleza vítrea, sugieren que el valor de la difusividad depende de la posición considerada respecto a la interfaz<sup>[120,121]</sup>, no obstante, en este caso se considerará que la difusividad no depende de la posición dentro de la partícula.

La ecuación [9.2] se puede integrar si se considera que la concentración del elemento  $A_j$  que se difunde es uniforme en todo el sólido considerado (cada partícula de frita) al comienzo del proceso ( $c_{j0}^S$ ), excepto en la interfaz, donde se admite que tiene un valor definido ( $c_{ji}^S$ ) e invariable desde el comienzo del proceso. De acuerdo con estas premisas, si se integra para las condiciones de contorno:

$$c_j^S = c_{j0}^S \quad \text{para } t = 0 \text{ y } z \geq 0$$

$$c_j^S = c_{ji}^S \quad \text{para } z = 0 \text{ (interfaz)}$$

$$c_j^S = c_{j0}^S \quad \text{para } z = \infty \text{ (centro de la partícula)}$$

resulta la ecuación:

$$\frac{c_j^{S(z,t)} - c_{ji}^S}{c_{j0}^S - c_{ji}^S} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad [9.3]$$

Que relaciona la concentración puntual de  $A_j$ , a una distancia  $z$  de la interfaz y al cabo de un tiempo  $t$  de iniciarse el proceso de difusión ( $c_j^{S(z,t)}$ ), con el tiempo transcurrido, la distancia a la interfaz y el coeficiente de difusión ( $D$ ) de  $A_j$  a través del sólido considerado.

El flujo de  $A_j$  que llega a la interfaz a través del sólido se puede expresar en función del gradiente de concentraciones con la distancia para  $z = 0$ :

$$\psi_{ji}^S = -D_i \left( \frac{\partial c_j^S}{\partial z} \right)_{z=0} \quad [9.4]$$

donde:

$\psi_{ji}^S$  : flujo de  $A_j$  en la interfaz, lado del sólido. ( $\text{kmol } A_j \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Despejando  $c_j^{S(z,t)}$  de la ecuación [9.3] y derivando respecto a  $z$  resulta:

$$\left| \frac{\partial c_j^{S(z,t)}}{\partial z} \right|_{z=0} = \left| \frac{dc_j^{S(z,t)}}{dz} \right|_{z=0} = \frac{c_{j0}^S - c_{ji}^S}{(\pi \cdot D \cdot t)^{1/2}} \quad [9.5]$$

En el caso considerado de que  $D \approx \text{cte} \neq f(z)$  y  $c_{ji}^S$  se mantenga invariable durante un periodo de tiempo dado, de [9.4] y [9.5] resulta:

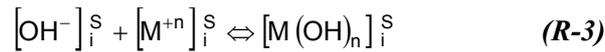
$$\psi_{ji}^S = D \frac{(c_{j0}^S - c_{ji}^S)}{[\pi \cdot D \cdot t]^{1/2}} = D^{1/2} \frac{(c_{j0}^S - c_{ji}^S)}{[\pi \cdot t]^{1/2}} \quad [9.6]$$

Por lo que el caudal molar de  $A_j$  ( $\text{kmol de } A_j \cdot \text{s}^{-1}$ ) que llega a la interfaz a través del sólido ( $\omega_{ji}^S$ ) podrá expresarse mediante la ecuación:

$$\omega_{ji}^S = \psi_{ji}^S \cdot S_i = S_i \cdot D^{1/2} \frac{(c_{j0}^S - c_{ji}^S)}{(\pi \cdot t)^{1/2}} \quad [9.7]$$

### 9.1.2 Ecuación representativa de las etapas químicas

En el apartado 1.4.1 se sugirió la posibilidad de que se desarrollaran cuatro etapas químicas secuencial y simultáneamente:



de las que en el desarrollo de la reacción **(R-3)** sólo influyen la **(R-1)** y la **(R-4)**. Si se supone que la reacción química superficial **(R-3)** es reversible y de primer orden<sup>[86]</sup> con respecto a la concentración de  $\text{M}^{n+}$  superficial y de primer orden (para simplificar) con respecto a la concentración de  $\text{OH}^-$  superficial (quimisorbido), la velocidad a la que transcurre dicha etapa vendrá dada por una expresión de la forma<sup>[86,87,120,123]</sup>:

$$r_3 = k_s \cdot (c_{\text{OH}})_i^S \cdot c_{ji}^S - k'_s \cdot c_{ki}^S \quad [9.8]$$

donde:

$c_{ji}^S$ : concentración de  $A_j$  (cualquier catión  $\text{M}^{+n}$ ) en la interfaz de reacción (interfaz sólido-líquido) ( $\text{kmol } A_j \cdot \text{m}^{-3}$ )

$(c_{\text{OH}})_i^S$ : concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la interfaz de reacción ( $\text{kmolOH}^- \cdot \text{m}^{-3}$ )

$c_{ki}^S$ : concentración de  $A_k$  (hidrato de cualquier catión  $\text{M}(\text{OH})_n$ ) en la interfaz de reacción (interfaz sólido-líquido) ( $\text{kmol}A_k \cdot \text{m}^{-3}$ )

$k_s$ : constante de velocidad de la reacción directa ( $\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kmol}^{-1}$ )

$k'_s$ : constante de velocidad de la reacción inversa ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$r_3$ : velocidad de reacción ( $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Si la etapa (R-1) de quimisorción de los iones  $\text{OH}^-$  se considera reversible la constante de equilibrio de quimisorción se puede expresar mediante<sup>[88]</sup>:

$$K_1 = \frac{(c_{\text{OH}})_i^{\text{S}}}{(c_{\text{OH}})_i^{\text{L}}} \quad [9.9]$$

siendo:

$c_{\text{OH}}^{\text{L}}$ : concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la fase líquida ( $\text{kmol OH}^-/\text{m}^3$ )

$K_1$ : constante de equilibrio de la etapa (R-1) de quimisorción

Si se admite que la etapa (R-1) se desarrolla muy rápidamente, puede aceptarse que se alcanza, en todo momento, el estado de equilibrio, en consecuencia puede aceptarse que:

$$(c_{\text{OH}})_i^{\text{S}} = K_1 \cdot (c_{\text{OH}})_i^{\text{L}} \quad [9.10]$$

A las condiciones a las que se ha desarrollado el proceso de disolución puede considerarse que la concentración de iones  $\text{OH}^-$  en la fase líquida permanece prácticamente constante, por lo que  $(c_{\text{OH}})_i^{\text{S}}$  también puede considerarse constante, para cualquier valor del tiempo de permanencia.

Por otra parte, si se admiten las mismas hipótesis para la etapa (R-4) de quimisorción, en el equilibrio químico se cumple:

$$K_4 = \frac{c_{\text{Ki}}^{\text{S}}}{c_{\text{Ki}}^{\text{L}}} \quad [9.11]$$

de donde:

$$c_{\text{Ki}}^{\text{S}} = K_4 \cdot c_{\text{Ki}}^{\text{L}} \quad [9.12]$$

siendo:

$c_{\text{ki}}^{\text{S}}$ : Concentración de  $\text{A}_k$  en la interfase de reacción, lado del sólido ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ )

$c_{\text{ki}}^{\text{L}}$ : Concentración de  $\text{A}_k$  en la interfase de reacción, lado del líquido ( $\text{kmol}/\text{m}^3$ ).

De (9.8), (9.10) y (9.12), resulta:

$$r_3 = k_S K_1 \cdot (c_{\text{OH}})_i^{\text{L}} \cdot c_{\text{ji}}^{\text{S}} - k'_S \cdot K_4 \cdot c_{\text{Ki}}^{\text{L}} \quad [9.13]$$

Haciendo:

$$k_S \cdot K_1 = k \quad \text{y} \quad k'_S \cdot K_4 = k' \quad [9.14]$$

y definiendo, para el esquema de reacción [9.13]:

$$K_c = \frac{k}{k'} \quad [9.15]$$

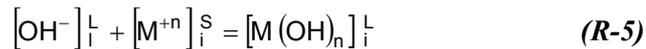
puede ponerse la constante de velocidad de la reacción inversa en función de los otros dos parámetros:

$$k' = \frac{k}{K_c} \quad [9.16]$$

resultando:

$$r_3 = k \cdot \left[ (c_{OH})_i^L \cdot c_{ji}^s - \frac{1}{K_c} c_{ki}^L \right] \quad (\text{kmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \quad [9.17]$$

ecuación de velocidad representativa del esquema global de reacción que comprende todas las etapas químicas que se desarrollan secuencialmente y que se considera pueden influir sobre la cinética del proceso:



donde:

$k$  : Constante de velocidad de la reacción directa en la expresión [9.17], ( $\text{m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kmol}^{-1}$ )

$k'$  : Constante de velocidad de la reacción inversa en la expresión [9.17] ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$K_c$  : Constante de equilibrio de reacción en la expresión [9.17] ( $\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1}$ )

Recordando que  $A_j \equiv \text{M}^{+n}$  y que  $A_k \equiv \text{M}(\text{OH})_n$ .

De acuerdo con la ecuación [9.17] el caudal molar de cada elemento  $A_j$  que reacciona según el esquema global correspondiente a la ecuación [9.17] valdrá:

$$\begin{aligned} -R_j &= S_i \cdot k \cdot \left[ (c_{OH})_i^L \cdot c_{ji}^s - \frac{1}{K_c} c_{ki}^L \right] = \\ &= S_i \cdot k \cdot (c_{OH})_i^L \cdot \left[ c_{ji}^s - \frac{c_{ki}^L}{K_c \cdot (c_{OH})_i^L} \right] \end{aligned} \quad [9.18]$$

### 9.1.3 Ecuación representativa del transporte turbulento

Designando por  $\omega_k^L$  el caudal molar de  $A_k$  que se incorpora a la fase líquida por el mecanismo de transporte turbulento, se cumple:

$$\omega_k^L = k_L \cdot S_i \cdot (c_{ki}^L - c_k^L) \quad [9.19]$$

donde  $k_L$  es el coeficiente individual de transporte turbulento a través de la fase líquida.

Dado que se cumple que  $c_k^L = c_j^L$  en la disolución, debido a que por cada kmol de  $A_k$  que se disuelve se incorpora un kmol de  $A_j$  a la fase líquida, la ecuación anterior puede ponerse en la forma:

$$\omega_k^L = k_L \cdot S_i \cdot (c_{ji}^L - c_j^L) \quad [9.20]$$

### 9.1.4 Ecuación global de velocidad

Admitiendo que todo el caudal molar de  $A_j$  ( $\text{kmol de } A_j \cdot \text{s}^{-1}$ ) que llega a la interfase, de área  $S_i$ , a través del sólido ( $\omega_{ji}^S$ ) reacciona según (R-5), incorporándose seguidamente el componente  $A_k$  formado a la fase líquida, no habiendo acumulación de materia en la interfase, para cualquier valor del tiempo de permanencia podrá aceptarse que el sistema está en estado pseudo-estacionario cumpliéndose:

$$-R_j = \omega_{ji}^S = \omega_k^L \quad [9.21]$$

De las ecuaciones [9.21], [9.7], [9.18] y [9.20], resulta:

$$-R_j = \frac{c_{j0}^S - c_{ji}^S}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} = \frac{c_{ji}^S - c_{ji}^L / K_c \cdot c_{OH}^L}{S_i \cdot k \cdot c_{OH}^L} = \frac{(c_{ji}^L - c_j^L) / (K_c \cdot c_{OH}^L)}{S_i \cdot k_L \cdot K_c \cdot c_{OH}^L} \quad [9.22]$$

Aplicando la propiedad de las proporciones:

$$-R_j = \frac{c_{j0}^S - c_j^L / K_c \cdot c_{OH}^L}{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}} = \frac{1}{S_i \cdot D^{1/2}} + \frac{1}{S_i \cdot k \cdot c_{OH}^L} + \frac{1}{S_i \cdot k_L \cdot K_c \cdot c_{OH}^L} \quad [9.23]$$

expresión representativa de la velocidad global del proceso ( $\text{kmol} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Si el sistema opera de modo que la etapa de transporte turbulento de materia a través de la fase líquida no opone resistencia al desplazamiento de los

iones hidrato  $A_k$  puede admitirse que  $\frac{1}{S_i \cdot k_L \cdot K_c \cdot c_{OH}^L}$  es despreciable frente a los otros dos términos del denominador del segundo miembro de la ecuación [9.23], resultando:

$$-R_j = \frac{c_{j0}^S - c_j^L / (K_c \cdot c_{OH}^L)}{\frac{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}}{S_i \cdot D^{1/2}} + \frac{1}{S_i \cdot k \cdot c_{OH}^L}} \quad [9.24]$$

ecuación que se aplicará, por tanto, al caso que se está considerando en este trabajo.

## 9.2 Balance de materia aplicado a una partícula de frita

En la partícula que se considera se supondrá que, inicialmente, cada uno de los elementos que la constituyen se encuentra distribuido uniformemente en su seno.

Aplicando la ley de conservación de la materia a cada elemento  $A_j$  de la partícula considerada, a lo largo del proceso de disolución, resulta:

$$-R_j = \left( \frac{dX}{dt} \right) \cdot N_{j0}^S = \left( \frac{dX}{dt} \right) \cdot V_p \cdot c_{j0}^S \quad [9.25]$$

donde:

$X$  : Grado de conversión fraccional del componente considerado  $A_j$

$N_{j0}^S$  : kmoles de  $A_j$  inicialmente presentes en la partícula

El grado de conversión de cualquiera de los componentes que se está considerando se define como:

$$X = \frac{N_{j0}^S - N_j^S}{N_{j0}^S} \quad [9.26]$$

siendo  $N_j^S$  los kmoles de  $A_j$  presentes en la partícula al cabo de un tiempo de permanencia  $t$ .

Por otra parte se cumple, teniendo en cuenta que se está considerando una sola partícula :

$$N_j^S = N_{j0}^S - N_j^L = N_{j0}^S - c_j^L \cdot V_L \quad [9.27]$$

siendo  $N_j^L$  los kmoles de  $A_j$  presentes en la fase líquida, al cabo del tiempo de permanencia considerado, y  $V_L$  el volumen de la fase líquida ( $m^3$ ).

De [9.26] y [9.27] resulta:

$$X = \frac{N_{j0}^S - N_{j0}^S + c_j^L \cdot V_L}{N_{j0}^S} = \frac{c_j^L \cdot V_L}{N_{j0}^S} \quad [9.28]$$

y derivando respecto a t:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_L}{N_{j0}^S} \cdot \frac{dc_j^L}{dt} \quad [9.29]$$

De [9.24], [9.25] y [9.29] resulta:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{V_L}{N_{j0}^S} \cdot \frac{dc_j^L}{dt} = \left[ \frac{c_{j0}^S - c_j^L / K_c \cdot c_{OH}^L}{\frac{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}}{D^{1/2}} + \frac{1}{k \cdot c_{OH}^L}} \right] \cdot \frac{S_i}{V_p \cdot c_{j0}^S} \quad [9.30]$$

y despejando  $\frac{dc_j^L}{dt}$  se obtiene:

$$\frac{dc_j^L}{dt} = \frac{S_i \cdot N_{j0}^S}{V_p \cdot c_{j0}^S \cdot V_L} \cdot \left[ \frac{c_{j0}^S - c_j^L / (K_c \cdot c_{OH}^L)}{\frac{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}}{D^{1/2}} + \frac{1}{k \cdot c_{OH}^L}} \right] \quad [9.31]$$

Si en la ecuación [9.31] se tiene en cuenta que  $c_{j0}^S = \frac{N_{j0}^S}{V_p}$  y que  $S_i = S_e \cdot V_p$ , siendo  $S_e$  la superficie específica de la partícula expresada en  $m^2/m^3$  y  $V_p$  el volumen de la partícula de fritas considerada ( $m^3$ ), resulta:

$$\frac{dc_j^L}{dt} = \frac{S_e \cdot V_p}{V_L} \cdot \frac{(c_{j0}^S - c_j^L / (K_c \cdot c_{OH}^L))}{\frac{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}}{D^{1/2}} + \frac{1}{k \cdot c_{OH}^L}} \quad [9.32]$$

válida para un sistema constituido por una sola partícula de fritas en el seno de la fase líquida.

### 9.3 Aplicación de la ecuación [9.32] a un sistema constituido por una fracción de $n_p$ partículas del mismo radio

En este caso se cumple que:

$$n_p = (m_t / \rho_p) / V_p \quad [9.33]$$

donde:

$m_t$  : Masa total de partículas de fritas utilizadas en cada experimento (kg)

$\rho_p$  : Densidad de la partícula (kg de partícula·m<sup>-3</sup>)

por lo que la ecuación [9.32] toma la forma:

$$\begin{aligned} \frac{dc_j^L}{dt} &= \frac{S_e \cdot V_p}{V_L} \cdot \frac{[c_{j0}^S - c_j^L / (K_c \cdot c_{OH}^L)]}{\frac{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}}{D^{1/2}} + \frac{1}{k \cdot c_{OH}^L}} \cdot \frac{m_t}{\rho_p \cdot V_p} = \\ &= \frac{S_e \cdot m_t}{V_L \cdot \rho_p} \cdot \frac{[c_{j0}^S - c_j^L / (K_c \cdot c_{OH}^L)]}{\frac{\pi^{1/2} \cdot t^{1/2}}{D^{1/2}} + \frac{1}{k \cdot c_{OH}^L}} \end{aligned} \quad [9.34]$$

### 9.4 Utilización de la variable $\rho_j$ (g de $A_j \cdot m^{-3}$ ) para expresar las concentraciones del componente $A_j$ en la fase líquida

Si en la ecuación [9.34] se multiplica el primer y segundo miembro por  $1000 \cdot M_j$ , siendo  $M_j$  la masa atómica del elemento que se disuelve, y se tiene en cuenta que, para cualquiera de los elementos que se disuelven se cumple:

$$c_{j0}^S = \rho_p \cdot w_{j0}^S / M_j$$

donde:

$M_j$  : Masa atómica de  $A_j$

$w_{j0}^S$  : Fracción másica inicial de  $A_j$  en la partícula de fritas

resulta:

$$\frac{dc_j^L}{dt} \cdot 1000 \cdot M_j = \frac{S_e \cdot m_t}{V_L \cdot \rho_p} \cdot \left[ \frac{w_{j0}^S \cdot \rho_p \cdot 1000 - c_j^L \cdot 1000 \cdot M_j / (K_c \cdot c_{OH}^L)}{\left(\frac{\pi \cdot t}{D}\right)^{1/2} + \frac{1}{k \cdot c_{OH}^L}} \right]$$

que equivale a:

$$\frac{d\rho_j}{dt} = \frac{S_e \cdot m_t}{V_L \cdot \rho_p} \cdot \left[ \frac{w_{j0}^S \cdot \rho_p \cdot 1000 - \rho_j / (K_c \cdot c_{OH}^L)}{\left(\frac{\pi \cdot t}{D}\right)^{1/2} + \frac{1}{k \cdot c_{OH}^L}} \right] \quad [9.35]$$

que es la ecuación de la que se ha partido en el apartado 5.5.3 y 5.5.4 para deducir las expresiones matemáticas de la forma  $\rho_j = f(t)$  que mejor se han ajustado a los resultados experimentales.

- $\rho_j$ : concentración de  $A_j$  (cualquier catión  $M^{+n}$ ), en la fase líquida a un tiempo  $t$ , expresada en  $g \cdot m^{-3}$
- $V_L$ : volumen de fase líquida en el reactor, expresado en  $m^3$
- $\rho_p$ : densidad de una partícula de frita, expresada en  $kg/m^3$
- $t$  : tiempo expresado en s
- $D$  : Difusividad efectiva de  $A_j$  ( $m^2/s$ )
- $z$  : distancia del punto considerado a la interfaz sólido-líquido (m)
- $\psi_{ji}^S$  : flujo de  $A_j$  en la interfaz, lado del sólido. ( $kmol A_j/m^2 \cdot s$ )
- $c_j^s$  : concentración de  $A_j$  (cualquier catión  $M^{+n}$ ) en el interior de la partícula de frita expresada en  $kmol A_j/m^3$
- $C_{ji}^S$  : concentración de  $A_j$  (cualquier catión  $M^{+n}$ ) en la interfaz de reacción (interfaz sólido-líquido) ( $kmol A_j/m^3$ )
- $C_{ki}^S$  : concentración de  $A_k$  (hidrato de cualquier catión  $M(OH)_n$ ) en la interfaz de reacción (interfaz sólido-líquido) ( $kmol A_k/m^3$ )
- $(C_{OH})_i^S$  : concentración de iones  $OH^-$  en la interfaz de reacción ( $kmol OH^-/m^3$ )
- $k_S$  : constante de velocidad de la reacción directa ( $m^4/s \cdot kmol$ )
- $k'_S$  : constante de velocidad de la reacción inversa (m/s)
- $r_S$  : velocidad de reacción ( $kmol/m^2 \cdot s$ )
- $C_{OH}^L$  : concentración de iones  $OH^-$  en la fase líquida ( $kmol OH^-/m^3$ )
- $K_1$  : constante de equilibrio de la etapa de quimisorción de los iones  $OH^-$
- $C_{ki}^S$  : Concentración de  $A_k$  en la interfaz de reacción, lado del sólido ( $kmol/m^3$ )

$C_{ki}^L$  : Concentración de  $A_k$  en la interfase de reacción, lado del líquido (kmol/m<sup>3</sup>).

$k$  : Constante de velocidad de la reacción directa en la expresión [9.17], (m<sup>4</sup>/s·Kmol)

$k'$  : Constante de velocidad de la reacción inversa en la expresión [9.17] (m/s)

$K_c$  : Constante de equilibrio de reacción en la expresión [9.17] (m<sup>3</sup>/kmol)

$\omega_k^L$  : Caudal molar de  $A_k$  que se incorpora a la fase líquida por el mecanismo de transporte turbulento

$k_L$  : Coeficiente individual de transporte turbulento a través de la fase líquida.

$X$  : Grado de conversión fraccional del componente considerado  $A_j$

$N_{j0}^S$  : kmoles de  $A_j$  inicialmente presentes en la partícula

$N_j^S$  : kmoles de  $A_j$  presentes en la partícula al cabo de un tiempo de permanencia  $t$

$N_j^L$  : kmoles de  $A_j$  presentes en la fase líquida, al cabo de un tiempo de permanencia  $t$

$m_t$  : Masa total de partículas de frita utilizada en cada experimento (kg)

$\rho_p$  : Densidad de la partícula (kg de partícula/m<sup>3</sup>)

$S_e$  : superficie específica de la partícula expresada en m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>

$V_p$  : volumen de la partícula de frita (m<sup>3</sup>),

$M_j$  : Masa atómica de  $A_j$

$w_{j0}^s$  : Fracción másica inicial de  $A_j$  en la partícula de frita

$T$  : temperatura, expresada en K

$t$  : tiempo expresado s