



UNIVERSIDAD DE CARABOBO
AREA DE ESTUDIOS PARA GRADUANDOS
FACULTAD DE INGENIERÍA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROCESOS



**EVALUACIÓN DE UN PROCESO DE RECUPERACIÓN A ESCALA PILOTO,
DE UN DESECHO SÓLIDO DE FLUORURO DE POTASIO
DE UNA PLANTA DE ALQUILACIÓN**

Autor: Lic. Frányerson López

Tutor: Prof. Olga Martínez Seijas

Valencia, Octubre de 2018



DEDICATORIA

A Dios todopoderoso, a mi padre que se encuentra en el cielo, a mi madre que se encuentra lejos trabajando, a mis hermanos y seres queridos...



AGRADECIMIENTOS

Principalmente le agradezco a Dios por la vida y por siempre cuidarme y protegerme en cada momento.

A mi padre, que desde hace tres años se encuentra en el cielo, y siempre fue un motor que me impulsó y animó a iniciar esta Maestría. Gracias papá por todo lo que me diste en vida, por guiarnos y por seguir cuidándonos desde el cielo. Te amo.

A mi madre, que se encuentra lejos trabajando por sus hijos, siempre has sido un apoyo incondicional a lo largo de mi vida y de mi carrera. Gracias mamá por todo. Te amo

A mis hermanos Yerson y Daniel, por ser ese apoyo que necesité para poder culminar esta meta que me propuse. Los amo.

A mis familiares, tíos, primos, que siempre han estado presentes en cada momento, y a mis abuelos Gerardo, Flor María y Brigida, que desde el cielo nos cuidan y nos acompañan.

A mis compañeros de estudio: Jennifer, Robert y Greglimar y demás amigos que me acompañaron a lo largo de la Maestría.

A la profesora Olga Martínez quien aceptó ser mi tutora y desde un principio me brindó su apoyo y comprensión para la culminación de este trabajo.

A todos mis amigos, compañeros y ex compañeros de trabajo que de forma directa o indirectamente prestaron su apoyo y facilitaron las gestiones para el cumplimiento de este trabajo. En especial a Edgar, Ferlanda, Yenny, Marceli, Alexis, Andreina, Georgina, Carmen, Julio, y a los demás que se me escaparon, los cuales me ayudaron durante la realización de la parte experimental de esta investigación.

A todas las personas que de alguna manera me ayudaron a culminar esta importante etapa de mi vida.



ÍNDICE

ÍNDICE DE TABLAS.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
RESUMEN.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1. EL PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN	3
1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA	5
1.3. OBJETIVO GENERAL.....	5
1.4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	5
1.5. JUSTIFICACIÓN	5
1.6. ALCANCE	6
1.7. LIMITACIONES	6
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	7
2.1. ANTECEDENTES	7
2.2. BASES TEÓRICAS.....	10
2.2.1. Desechos industriales sólidos.....	11
2.2.3 Fluoruro de potasio	14
2.2.4. Electrodo de ión selectivo (ISE) y electrodo de referencia	15
2.2.5 Mediciones potenciométricas.....	18
2.2.6 Espectrometría de absorción atómica	20
2.2.7 Mediciones espectrofotométricas	21
2.2.8 Método de Mohr: formación de un precipitado colorido	23
CAPÍTULO 3. MARCO METODOLÓGICO	24
3.1. TIPO DE ESTUDIO Y DE INVESTIGACIÓN.....	24
3.2. DISEÑO DE LA INVESTIGACIÓN	25



3.2.1. Aplicando normas estandarizadas para determinar la composición y características del desecho.	25
3.2.2. Mediante el estudio de las características del desecho, se seleccionaron según la revisión bibliográfica, los distintos procesos usados en la recuperación y/o tratamiento del mismo, para ser aplicados a nivel de laboratorio.	34
3.2.3. Implementando un proceso piloto para la recuperación de aproximadamente 30 kg de desecho sólido.	37
3.2.4. Aplicando normas estandarizadas para determinar la composición y características de la sal obtenida.	38
3.2.5. Determinando los costos asociados al proceso de recuperación del desecho sólido a escala piloto, y las ganancias que el producto final podría aportar.	39
3.3. POBLACIÓN Y MUESTRA	40
CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
4.1 CARACTERIZAR, EN SU ETAPA INICIAL, EL DESECHO SÓLIDO DE KF MEDIANTE ANÁLISIS NORMALIZADOS DE LABORATORIO.	41
4.1.1. Estudios de solubilidad	42
4.1.2. Acidez o alcalinidad	46
4.1.3. Composición.....	47
4.1.3.1. Contenido de fluoruro	47
4.1.3.2. Contenido de potasio	50
4.1.3.3. Contenido de hierro y hexafluorosilicato	52
4.1.3.4. Contenido de cloruro.....	54
4.1.3.5. Contenido de sólidos suspendidos en disolución.....	55
4.2 ANALIZAR, A NIVEL DE LABORATORIO, LOS POSIBLES PROCESOS DE RECUPERACIÓN DEL DESECHO SÓLIDO DE ACUERDO A SUS CARACTERÍSTICAS Y POSTERIOR UTILIDAD.	56
4.2.1 Proceso de regeneración de hidróxido de potasio a partir del tratamiento del fluoruro de potasio con óxido de calcio	56
4.2.1.1. Burbujeo con dióxido de carbono	60
4.2.1.2. Lavados con agua.....	62



4.2.2 Recuperación de un desecho sólido de fluoruro de potasio mediante un proceso de purificación por filtración y secado.....	64
4.3 RECUPERAR EL DESECHO SÓLIDO DE KF A ESCALA PILOTO MEDIANTE EL PROCESO MÁS VIABLE ESTUDIADO A NIVEL DE LABORATORIO.	68
4.4 CARACTERIZAR EL PRODUCTO OBTENIDO DE LA RECUPERACIÓN A ESCALA PILOTO, MEDIANTE ANÁLISIS NORMALIZADOS DE LABORATORIO.	73
4.5 EVALUAR LOS COSTOS ASOCIADOS A LA RECUPERACIÓN A ESCALA PILOTO, DEL DESECHO SÓLIDO DE FLUORURO DE POTASIO DE UNA PLANTA DE ALQUILACIÓN. ...	74
CONCLUSIONES	77
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79
APÉNDICE A. DATOS RECOLECTADOS	82
APÉNDICE B. CÁLCULOS TÍPICOS.....	97
APÉNDICE C. PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS UTILIZADOS.....	128
APÉNDICE D. COTIZACIONES PARA LA COMPRA DE FLUORURO DE POTASIO DE ALTA PUREZA.....	129



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1: Algunos electrodos comerciales con selectividad iónica.....	16
Tabla 2.2: Valores ideales de pendientes para cationes y aniones monovalentes y divalentes a 25 °C	20
Tabla 2.3: Condiciones para potasio por absorción atómica.....	21
Tabla 3.1: Condiciones del tratamiento del desecho sólido de fluoruro de potasio con óxido de calcio	34
Tabla 4.1: Estudio de solubilidad del desecho sólido A en agua	42
Tabla 4.2: Estudio de solubilidad del desecho sólido B en agua	44
Tabla 4.3: Acidez y alcalinidad de los desechos sólidos	46
Tabla 4.4: Contenido de fluoruro en las muestras de los desechos sólidos	49
Tabla 4.5: Contenido de potasio en las muestras de los desechos sólidos	51
Tabla 4.6: Contenido de hierro en las muestras de los desechos sólidos	53
Tabla 4.7: Contenido de hexafluorosilicato en las muestras de los desechos sólidos	53
Tabla 4.8: Contenido de cloruro en las muestras de los desechos sólidos	54
Tabla 4.9: Contenido de sólidos suspendidos de las muestras de los desechos sólidos en disolución retenidos en un papel de filtro de 0,45 micras	55
Tabla 4.10: Porcentaje de hidróxido de potasio obtenido en el tratamiento del desecho sólido de fluoruro de potasio con óxido de calcio	59
Tabla 4.11: Características y parámetros fisicoquímicos del fluoruro de potasio comercial de alta pureza	64
Tabla 4.12: Contenido de sólidos insolubles retenidos en los diferentes filtros de estudio	65
Tabla 4.13: Parámetros fisicoquímicos y composición de la sal de fluoruro de potasio obtenida a nivel de laboratorio	67
Tabla 4.14: Parámetros fisicoquímicos y composición de la sal de fluoruro de potasio obtenida a escala piloto.....	74
Tabla 4.15: Costos directos asociados al proceso de recuperación de 30kg del desecho sólido de fluoruro de potasio a escala piloto	75
Tabla A.1: Datos recolectados para la preparación de las disoluciones en el estudio de la solubilidad en agua de los desechos sólidos	82



Tabla A.2: Preparación de las disoluciones al 20% ^m / _m de los desechos sólidos en agua.....	82
Tabla A.3: Datos recolectados para la determinación de la acidez o alcalinidad de los desechos sólidos	83
Tabla A.4: Preparación de la disolución madre de fluoruro.....	83
Tabla A.5: Datos recolectados para la preparación de la curva de calibración de fluoruro	83
Tabla A.6: Determinación del contenido de fluoruro en la muestra patrón (KF grado reactivo)	84
Tabla A.7: Determinación del contenido de fluoruro en las muestras de estudio	84
Tabla A.8: Preparación de la disolución madre de potasio	84
Tabla A.9: Datos recolectados para la preparación de la curva de calibración de potasio.....	85
Tabla A.10: Determinación del contenido de potasio en la muestra patrón (KF grado reactivo)	85
Tabla A.11: Datos recolectados para la determinación del contenido de potasio en las muestras de estudio	85
Tabla A.12: Datos recolectados para la determinación de la densidad a 25°C de las disoluciones al 20% ^m / _m de los desechos sólidos	86
Tabla A.13: Determinación del contenido de hierro y hexafluorosilicato en las muestras de estudio	86
Tabla A.14: Determinación del contenido de cloruro en las muestras de estudio	86
Tabla A.15: Datos recolectados para la determinación del contenido de sólidos suspendidos de las muestras de estudio.....	87
Tabla A.16: Preparación de las disoluciones al 30% ^m / _m de los desechos sólidos para el tratamiento con óxido de calcio	87
Tabla A.17: Datos recolectados para la determinación de la acidez o alcalinidad de las disoluciones para el tratamiento con óxido de calcio.....	87
Tabla A.18: Datos recolectados para la determinación de la cantidad de hidróxido de potasio obtenida en el tratamiento con óxido de calcio	88



Tabla A.19: Datos recolectados para la neutralización de los lodos mediante burbujeo con CO ₂	88
Tabla A.20: Datos recolectados para la neutralización de los lodos mediante lavados con agua a temperatura ambiente.....	89
Tabla A.21: Datos recolectados para la neutralización de los lodos mediante lavados con agua caliente.....	90
Tabla A.22: Preparación de la disolución al 30% ^m / _m de los desechos sólidos para el estudio de purificación por filtración y secado.....	90
Tabla A.23: Datos recolectados para la determinación de la acidez o alcalinidad de la disolución al 30% ^m / _m de los desechos sólidos para el estudio de purificación por filtración y secado.....	91
Tabla A.24: Datos recolectados para la determinación del contenido de sólidos suspendidos a través de los diferentes tipos de papel de filtro en estudio.....	91
Tabla A.25: Preparación de la disolución al 20% ^m / _m del sólido purificado por filtración y secado.....	91
Tabla A.26: Datos recolectados para la determinación de la acidez o alcalinidad del sólido purificado por filtración y secado.....	92
Tabla A.27: Determinación del contenido de fluoruro en el sólido purificado por filtración y secado.....	92
Tabla A.28: Datos recolectados para la determinación del contenido de potasio en el sólido purificado por filtración y secado.....	92
Tabla A.29: Datos recolectados para la determinación de la densidad a 25°C de la disolución al 20% ^m / _m del sólido purificado por filtración y secado.....	92
Tabla A.30: Determinación del contenido de hierro y hexafluorosilicato en el sólido purificado por filtración y secado.....	93
Tabla A.31: Determinación del contenido de cloruro en el sólido purificado por filtración y secado.....	93
Tabla A.32: Preparación de la disolución al 30% ^m / _m de los desechos sólidos utilizada en el proceso a escala piloto.....	93
Tabla A.33: Datos recolectados para la determinación de la acidez o alcalinidad de la disolución al 30% ^m / _m de los desechos sólidos en el proceso a escala piloto.....	93



Tabla A.34: Determinación del contenido de sólidos totales removidos en el proceso a escala piloto.....	94
Tabla A.35: Determinación del rendimiento del proceso a escala piloto.....	94
Tabla A.36: Preparación de la disolución al 20% ^m / _m del sólido purificado a escala piloto.....	94
Tabla A.37: Datos recolectados para la determinación de la acidez o alcalinidad del sólido purificado a escala piloto	94
Tabla A.38: Determinación del contenido de fluoruro en el sólido purificado a escala piloto.....	95
Tabla A.39: Datos recolectados para la determinación del contenido de potasio en el sólido purificado a escala piloto	95
Tabla A.40: Datos recolectados para la determinación de la densidad a 25°C de la disolución al 20% ^m / _m del sólido purificado a escala piloto	95
Tabla A.41: Determinación del contenido de hierro y hexafluorosilicato en el sólido purificado a escala piloto	95
Tabla A.42: Determinación del contenido de cloruro en el sólido purificado a escala piloto.....	96
Tabla C.1: Solubilidades de compuestos inorgánicos en agua a diferentes temperaturas	128



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema del sistema de alivio del proceso de alquilación	4
Figura 2.1: Curva de calibración para el electrodo de ión selectivo de fluoruro	19
Figura 3.1: a) Potenciómetro. b) Electrodo selectivo de ión fluoruro. c) Electrodo de referencia (Ag, AgCl).	28
Figura 3.2: Medición del potencial de la solución.	29
Figura 3.3: Espectrofotómetro de absorción atómica.	30
Figura 3.4: Espectrofotómetro UV-visible.	31
Figura 3.5: a) Disolución en agua y posterior neutralización de las muestras de los desechos sólidos. b) Filtración al vacío de la disolución neutra de los desechos sólidos. c) Evaporación del agua para la obtención del sólido de KF purificado.	36
Figura 4.1: a) Desecho sólido A. b) Desecho sólido B	41
Figura 4.2: Diagrama de fase para el sistema binario KF-H ₂ O. Solubilidad del KF en agua como función de la temperatura.	45
Figura 4.3: Curva de calibración para la determinación del contenido de ión fluoruro	48
Figura 4.4: Curva de calibración para la determinación del contenido de ión potasio	50
Figura 4.5: Montaje general para la reacción entre la disolución de los desechos sólidos con óxido de calcio	58
Figura 4.6: Precipitado de fluoruro de calcio (lodo)	60
Figura 4.7: Curva obtenida del tratamiento del lodo con dióxido de carbono ...	62
Figura 4.8: Curva obtenida del tratamiento del lodo por lavados con agua	63
Figura 4.9: Sal de fluoruro de potasio obtenida por un proceso de purificación por filtración y secado.	67
Figura 4.10: Esquema a escala piloto, del proceso de purificación del fluoruro de potasio por filtración.	69
Figura 4.11: a) Recipiente de capacidad de 200 kg. b) Tubería utilizada para la inyección de aire. c) Parte inferior de la tubería con orificios para la salida del aire.	70



Figura 4.12: Sistema de filtración a escala piloto utilizado para el tratamiento de la disolución neutralizada de los desechos sólidos de fluoruro de potasio. 71

Figura 4.13: Membrana filtrante (saturada) utilizada en el sistema a escala piloto. 72

Figura 4.14: Recipiente metálico y hornilla eléctrica utilizados en la fase de evaporación del agua de la disolución filtrada a escala piloto. 73

Figura C.1: Densidad del agua líquida a diferentes temperaturas. 128



RESUMEN

EVALUACIÓN DE UN PROCESO DE RECUPERACIÓN A ESCALA PILOTO, DE UN DESECHO SÓLIDO DE FLUORURO DE POTASIO DE UNA PLANTA DE ALQUILACIÓN

Autor: Lic. Frányerson López

Tutor: Prof. Olga Martínez Seijas

Valencia, Octubre de 2018

La presente investigación se llevó a cabo, en primera instancia, mediante la caracterización del desecho sólido de fluoruro de potasio (KF), el cual se encontraba en dos presentaciones, una muestra A y una B, siendo los resultados para dicha fase de: para la muestra A, una máxima solubilidad en agua a temperatura ambiente de $30\%^{P/P}$, acidez expresada como HF de $(24\pm 5)\%^{m/m}$, con una composición de $(39,7\pm 0,3)\%^{m/m}$ de fluoruro, $(48,9\pm 0,1)\%^{m/m}$ de potasio, $(0,53\pm 0,04)$ ppm de hierro, $(141,2\pm 0,1)$ ppm de hexafluorosilicato y (258 ± 9) ppm de cloruro, además de un contenido de sólidos suspendidos de $(1,82\pm 0,02)\%^{m/m}$; y para la muestra B, una máxima solubilidad en agua a temperatura ambiente de $50\%^{P/P}$, alcalinidad expresada como KOH de $(0,4\pm 0,1)\%^{m/m}$, con una composición de $(27,6\pm 0,3)\%^{m/m}$ de fluoruro, $(64,3\pm 0,1)\%^{m/m}$ de potasio, $(1,11\pm 0,04)$ ppm de hierro, $(98,2\pm 0,1)$ ppm de hexafluorosilicato y (441 ± 9) ppm de cloruro, además de un contenido de sólidos suspendidos de $(1,02\pm 0,02)\%^{m/m}$.

Posteriormente, se analizó a nivel de laboratorio los posibles procesos de recuperación y/o tratamiento del desecho sólido, resultando más viable la recuperación del fluoruro de potasio mediante un proceso de purificación por filtración y secado, ya que implicó menos fases, menos reactivos y la generación de un producto de alta pureza $((97,6\pm 0,6)\%^{m/m}$ de KF) con aplicaciones comerciales. Luego, en base a estos resultados, se evaluó el mismo proceso pero a escala piloto para la recuperación de 30kg del desecho, obteniéndose un rendimiento de $(97,940\pm 0,008)\%^{m/m}$, y una sal de fluoruro de potasio con una pureza del $(97,3\pm 0,3)\%^{m/m}$, además de una acidez expresada como HF de $(0,008\pm 0,003)\%^{m/m}$ y un contenido de $(0,45\pm 0,05)$, $(79,9\pm 0,1)$ y (341 ± 8) en ppm de hierro, hexafluorosilicato y cloruro, respectivamente.

Palabras claves: fluoruro de potasio, desecho sólido, purificación, escala piloto.



ABSTRACT

EVALUATION OF A PILOT-SCALE RECOVERY PROCESS OF A SOLID WASTE OF POTASSIUM FLUORIDE RESULTING FROM AN ALKYLATION PLANT

Author: B.Sc. Frányerson López

Tutor: Prof. Olga Martínez Seijas

Valencia, October 2018

The present research was carried out, firstly, by characterizing the solid waste of potassium fluoride (KF), which was found in two presentations, a sample A and a B, the results for said phase being: for sample A, a maximum solubility in water at room temperature of $30\%^{W/W}$, acidity expressed as HF of $(24\pm 5)\%^{W/W}$, with a composition of $(39,7\pm 0,3)\%^{W/W}$ fluoride, $(48,9\pm 0,1)\%^{W/W}$ of potassium, $(0,53\pm 0,04)$ ppm of iron, $(141,2\pm 0,1)$ ppm of hexafluorosilicate and (258 ± 9) ppm of chloride, plus a content of suspended solids of $(1,82\pm 0,02)\%^{W/W}$; and for sample B, a maximum solubility in water at room temperature of $50\%^{W/W}$, alkalinity expressed as KOH of $(0,4\pm 0,1)\%^{W/W}$, with a composition of $(27,6\pm 0,3)\%^{W/W}$ fluoride, $(64,3\pm 0,1)\%^{W/W}$ of potassium, $(1,11\pm 0,04)$ ppm of iron, $(98,2\pm 0,1)$ ppm of hexafluorosilicate and (441 ± 9) ppm of chloride, in addition to a suspended solids content of $(1,02\pm 0,02)\%^{W/W}$.

Subsequently, the possible recovery and/or treatment processes of the solid waste (both A and B altogether) were analyzed at the laboratory level, resulting in a more viable recovery of potassium fluoride through a filtration and drying process, since it involved fewer phases, less reagents and the generation of a high purity product $((97,7\pm 0,6)\%^{W/W}$ of KF) with commercial applications. Then, based on these results, the same process was assessed but on a pilot scale for the recovery of 30kg of the waste, obtaining a yield of $(97,940\pm 0,008)\%^{W/W}$ and a salt of potassium fluoride with a purity of $(97,3\pm 0,3)\%^{W/W}$, in addition to an acidity expressed as HF of $(0,008\pm 0,003)\%^{W/W}$ and a content of $(0,45\pm 0,05)$, $(79,9\pm 0,1)$ and (341 ± 8) in ppm of iron, hexafluorosilicate and chloride, respectively.

Keywords: potassium fluoride, solid waste, purification, pilot scale.



INTRODUCCIÓN

Un proceso de alquilación consta de una reacción en la cual un grupo alquilo es incorporado a otro compuesto, empleando en esta reacción, un ácido fuerte como catalizador. Entre los procesos de alquilación generalmente conocidos están los utilizados en la refinación de petróleo, para la producción de iso-parafinas (como por ejemplo, iso-octano a partir de buteno e iso-butano en presencia de ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico), y en la producción de alquilbencenos a partir de olefina y benceno, usando ácido fluorhídrico como catalizador.

En los procesos de alquilación, a parte de generar los productos deseados, también se generan productos secundarios o indeseados, constituyendo éstos una parte importante del proceso ya que al no poder ser evitada su generación, los mismos deben de ser estudiados para una posible aplicación y/o ser correctamente tratados para su disposición final. Ahora bien, en las plantas de alquilación se generan subproductos provenientes de la sección de tratamiento de efluentes o corrientes ácidas, ya que las mismas no pueden ser liberadas al medio ambiente bajo esas características, razón por la cual, en las plantas que usan ácido fluorhídrico como catalizador para la obtención de alquilbencenos, existe la sección de neutralización (ubicada después de la sección de separación y obtención del producto deseado), en la que se genera un subproducto del proceso con posibles implicaciones ambientales.

En base a lo mencionado, este trabajo de investigación se enfoca en la recuperación de un subproducto de un proceso de alquilación con HF, el cual se genera al tratar las corrientes ácidas del proceso con una disolución de un álcali fuerte como lo es el hidróxido de potasio (KOH), para posteriormente ser almacenado en forma sólida sin ningún tratamiento para su correcta disposición. La metodología utilizada consiste primero en la caracterización del subproducto o desecho sólido, de manera tal de determinar su composición y sus características, para luego estudiar los posibles procesos de recuperación y/o tratamiento de este desecho a nivel de laboratorio. Posteriormente, se aplica el proceso estudiado más viable pero a escala piloto, evaluando así



dicho proceso piloto y los resultados obtenidos al comparar los mismos con los obtenidos a nivel de laboratorio mediante la caracterización del producto final. Por último, se realiza la evaluación de los costos asociados a la recuperación del desecho sólido a escala piloto.

Este trabajo está organizado en cuatro capítulos: en el capítulo 1 se encuentran el planteamiento y formulación del problema, los objetivos que se persiguen en la investigación, la justificación, el alcance y las limitaciones; el capítulo 2 se basa en los antecedentes y los fundamentos teóricos que sustentan la investigación; en el capítulo 3 se muestra la metodología llevada a cabo para el logro de los objetivos planteados; el capítulo 4 se compone de los resultados y de la discusión de cada uno de los objetivos presentados en este trabajo; y finalmente, se encuentran las conclusiones, las recomendaciones, el apéndice y las referencias bibliográficas.

Por último, el desarrollo de esta investigación contribuirá con disoluciones efectivas de como recuperar el subproducto o desecho sólido de plantas de alquilación, que utilicen HF como catalizador de la reacción, además de aportar los conocimientos y variables técnicas necesarias para la posible implementación de dicha recuperación a nivel industrial.



CAPÍTULO 1. EL PROBLEMA DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se muestra el planteamiento del problema desde el punto de vista de la finalidad de la investigación, así como también la posible implementación de la misma. Por otro lado, también se describe la formulación del problema, los objetivos de la investigación, la justificación y por último el alcance y las limitaciones del presente trabajo.

1.1. Planteamiento del problema

En plantas de alquilación, utilizadas en la producción de alquilbencenos a partir de la reacción entre olefinas (con intervalo entre 10 a 14 átomos de carbono) y benceno, usando ácido fluorhídrico (HF) como catalizador, se requieren de una serie de equipos como decantadores, torres de destilación, columnas de relleno, entre otros, para la separación y/o tratamiento de los productos de la reacción. La mayoría de los equipos que integran el proceso de alquilación, operan a presiones distintas a la atmosférica, por lo que es necesario que tengan válvulas de seguridad que garanticen que las condiciones de operación no superen las presiones de diseño de estos equipos, contando además, con un sistema de alivio a donde van dirigidas las descargas de dichas válvulas. Cabe destacar, que el sistema de alivio consta de un cabezal de hidrocarburos y un cabezal ácido, estando éste último constituido por los vapores procedentes de descargas de alivio de la zona ácida de la planta, como lo son, un acumulador de ácido, la torre fraccionadora de benceno, un acumulador de benceno y un contactor, del cual proviene la mayor descarga de HF de la planta.

Según la figura 1.1, el sistema de alivio posee una sección de neutralización, la cual presenta una columna de relleno estructurado (T-26), en donde los vapores de HF son neutralizados en contra-corriente con una disolución de hidróxido de potasio (KOH) al 15% en masa, obteniéndose, por el tope de la columna, los vapores neutros, y por el fondo, una disolución que contiene los productos de la reacción, como lo son: fluoruro de potasio (KF), agua y KOH (en exceso). Esta corriente es transferida a un acumulador horizontal (D-26) para luego ser re-circulada continuamente al tope de la

columna T-26. Cuando la concentración de KOH en el acumulador D-26, disminuye a una concentración aproximada del 5% en masa, una parte de esta disolución es retirada del sistema hasta un acumulador denominado D-54, y posteriormente compensada por alimentación de una disolución de KOH fresco (del tanque TQ-40) al mismo acumulador D-26.

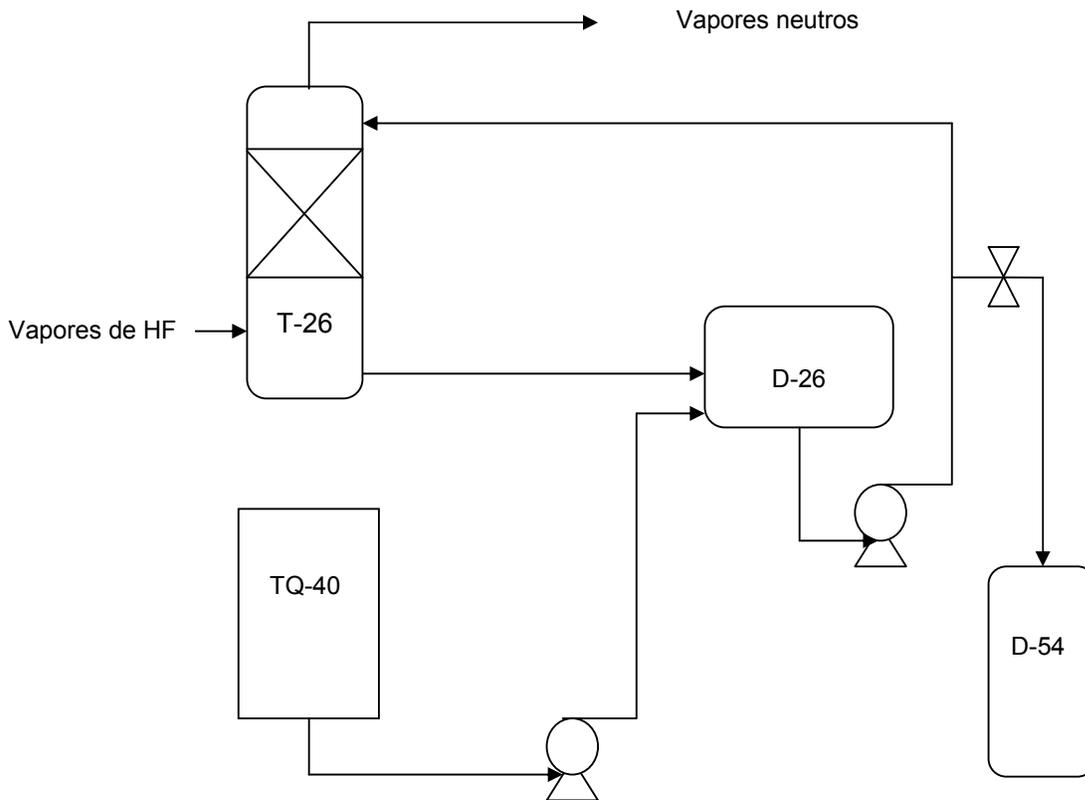


Figura 1.1: Esquema del sistema de alivio del proceso de alquilación

Luego, la disolución retirada al D-54 es llevada a un evaporador donde se elimina el agua por evaporación, quedando así los cristales de KF que son dispuestos y almacenados en tambores. Es importante señalar que este desecho sólido de KF es almacenado sin ningún tipo de tratamiento, en base a que, debido a las condiciones de obtención del mismo mediante una reacción de neutralización, este puede tener características ácidas o básicas, según sea el caso, y por ende, constituir un desecho peligroso por poseer características corrosivas, reactivas y/o tóxicas. Por esta razón, se plantea la evaluación de un proceso de recuperación, a escala piloto, del desecho sólido de KF generado en la planta de alquilación, y así eliminar este pasivo ambiental.



1.2. Formulación del problema

Los alquilbencenos lineales (LAB), los cuales son la materia prima utilizada para la obtención de ácidos alquilbencenos sulfónicos y posterior fabricación de detergentes sintéticos, se producen en una planta de alquilación mediante la reacción entre benceno y olefina (de diferentes intervalos de número de carbono) catalizada por HF. En este proceso, se genera un desecho de KF, producto de la neutralización de los vapores ácidos de HF con KOH, el cual luego de ser secado, es almacenado de forma sólida sin ningún tratamiento, conllevando así un impacto ambiental a futuro en las cercanías donde este se encuentra.

En vista de esta problemática, se genera la siguiente interrogante: ¿es factible investigar sobre el tratamiento y/o recuperación del desecho sólido de KF obtenido en una planta de alquilación?

1.3. Objetivo general

Evaluar un proceso de recuperación a escala piloto, de un desecho sólido de fluoruro de potasio de una Planta de Alquilación.

1.4. Objetivos específicos

1. Caracterizar en su etapa inicial, el desecho sólido de KF.
2. Analizar a nivel de laboratorio, los posibles procesos de recuperación del desecho sólido de acuerdo a sus características y posterior utilidad.
3. Recuperar el desecho sólido de KF a escala piloto mediante el proceso más viable estudiado a nivel de laboratorio.
4. Caracterizar el producto obtenido de la recuperación a escala piloto.
5. Evaluar los costos asociados a la recuperación a escala piloto, del desecho sólido de fluoruro de potasio de una Planta de Alquilación.

1.5. Justificación

El desarrollo de esta investigación permitirá obtener un proceso para la recuperación del desecho sólido de fluoruro de potasio generado en una planta de alquilación y así de esta forma eliminar este pasivo ambiental, que acarrearía problemas a futuro. Al ser recuperado este desecho sólido, el mismo podría ser dispuesto de una mejor forma según las características y utilidad



que este posea. A su vez, en la Planta de Alquilación se podrán adicionar mejoras a su proceso, de manera tal de acondicionar el mismo para un tratamiento en línea del desecho generado, para que este último no siga siendo almacenado.

Cabe destacar que al realizar el tratamiento y/o recuperación del desecho a escala piloto, se utilizan menos recursos y se generan menos residuos que puedan tener algún impacto ambiental; además de que a través del mismo, se evaluarán los costos asociados al proceso en miras de un posible escalamiento del mismo a nivel industrial.

Por otra parte, desde el punto de vista teórico, esta investigación generará conocimientos útiles para el estudio de tratamiento y/o recuperación de desechos de características similares, así como también ser de utilidad para proyectos futuros en el área de Postgrado de la Universidad de Carabobo, ya que permitirá ampliar y profundizar conocimientos relacionados con esta investigación, que puede resultar de interés para futuras investigaciones en ésta y otras casas de estudios que impartan conocimientos relacionados con este ámbito.

1.6. Alcance

Esta investigación se basará en la evaluación de un proceso de recuperación a escala piloto, de aproximadamente 30 kg de un desecho sólido de fluoruro de potasio obtenido en una planta de alquilación, donde este proceso primero fue estudiado a nivel de laboratorio de manera tal de establecer las bases requeridas para recuperar el desecho.

1.7. Limitaciones

La existencia de poca información relacionada al tratamiento del desecho sólido de fluoruro de potasio, lo que conlleva a una búsqueda más exhaustiva para ampliar los conocimientos necesarios para abordar el tema. Sin embargo, existe toda la disposición necesaria para cumplir los objetivos requeridos planteados en esta investigación.



CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se muestran las investigaciones previas y bases teóricas que sustentan la investigación:

2.1. Antecedentes

Asof M. y colaboradores (2017), realizaron una investigación sobre la recuperación de residuos de ácido sulfúrico (H_2SO_4) utilizando bentonita adsorbente, donde los residuos del ácido son producidos en la unidad de proceso de alquilación (para la refinación del petróleo), que requiere H_2SO_4 como catalizador para producir iso-octano. Este estudio tuvo como objetivo llevar a cabo el tratamiento de los residuos del ácido (que contiene compuestos de carbono de cadena larga y otros componentes) y de recuperar el H_2SO_4 a partir de la disolución de ácido agotado, para poder así ser reutilizado en el proceso de alquilación u otros procesos. Se seleccionó el método de adsorción para procesar el residuo usando bentonita como adsorbente en 3 etapas de columnas de adsorción. La pureza de H_2SO_4 obtenida después de la destilación alcanzó el 94,94%. Cabe destacar, que el aporte relevante de esta investigación se basa en el tratamiento de residuos ácidos provenientes de una planta de alquilación, los cuales fueron recuperados para así ser reutilizados y evitar el impacto ambiental que los mismos podrían generar.

Ren T. y colaboradores (2016), realizaron un estudio sobre el tratamiento de aguas ácidas residuales y altamente concentradas en fluoruro usando óxido de calcio-cloruro de calcio. En este artículo, se discutió el efecto de la remoción en la concentración de fluoruro, con un tratamiento combinado con óxido de calcio (CaO) y cloruro de calcio ($CaCl_2$), en aguas ácidas residuales provenientes de una fábrica de grafito de alta pureza. Se utilizaron diferentes coagulantes como poliacrilamida (PAM) y cloruro de aluminio polimérico (PAC), para evaluar la proporción de asentamiento del lodo (SV), el índice de volumen de lodo (SVI) y el contenido de humedad del lodo. La combinación óptima obtenida para 100 mL de agua residual fue de: 14 g de óxido de calcio, 2,5 g de cloruro de calcio,



PAM a una concentración de 350 mg/L , y la concentración del fluoruro efluente fue inferior a 6 mg/L . La PAM mejoró significativamente la velocidad de sedimentación del lodo y la proporción de asentamiento del lodo se redujo del 87,6% al 60%. Es importante señalar que los resultados obtenidos mediante esta investigación demuestran que un tratamiento con óxidos o sales de calcio, precipitan el contenido de fluoruro en aguas ácidas residuales y su velocidad de asentamiento se acelera con la ayuda de coagulantes.

Santos Oliveira F. J. y colaboradores (2016), estudiaron la generación, caracterización y reutilización de desechos sólidos de una planta de producción de biodiesel. El objetivo de este estudio fue identificar y caracterizar los desechos sólidos industriales generados por una planta de producción de biodiesel, así como presentar estrategias para el manejo de estos materiales, siendo el material filtrante impregnado con aceite y biodiesel, el más importante residuo. Se consideró el uso de estos residuos en la producción de artefactos cerámicos (ladrillos ligeros). Se llevaron a cabo pruebas de fitotoxicidad con semillas de *Lactuca sativa* (lechuga), *Brassica juncea* (mostaza), *Abelmoschus esculentus* (okra), *Crisantemo leucanthemum* (Margarita), *Dendranthema grandiflorum* (crisantemo) y *Allium porrum* (puerro). Se observó que la incorporación del material de desecho en ladrillos no influyó en la germinación relativa y en el alargamiento relativo de la raíz en comparación con las pruebas de control; significando entonces, que para la reutilización de cierto desecho sólido, los estudios de generación y caracterización de los mismos, son de gran importancia en función de la recuperación y disposición final de estos, o en su defecto en la minimización de la generación del desecho.

Bratovcic A. y Odobasic A. (2011), determinaron el contenido de fluoruro y cloruro en agua de consumo humano por electrodo de ión selectivo (ISE). Se determinó la concentración de ión fluoruro en 4 muestras de agua potable, mientras que las concentraciones de cloruro se determinaron en 3 muestras por un electrodo selectivo de cloruro, así como por el método de Mohr. Los resultados mostraron que tanto la concentración de fluoruro, por el método ISE, como las mediciones electroquímicas y analíticas del contenido de iones



cloruro en agua, se encontraban dentro de los valores permitidos según la Organización Mundial de la Salud (OMS). El método ISE resultó ser más eficaz, rápido y confiable para determinar los iones cloruro en el agua y con una concentración en el intervalo de 10^{-4} mol/L a 10^{-5} mol/L. Cabe destacar que el aporte relevante de esta investigación se basa en el uso del electrodo de ión selectivo de fluoruro para la determinación del contenido de este ión en las muestras del desecho sólido de estudio, ya que es un método muy eficaz y rápido.

Souza A. J. y colaboradores (2011), estudiaron la valorización de residuos sólidos de petróleo como materia prima potencial para cerámica a base de arcilla. En este artículo se investigó la incorporación de residuos sólidos de petróleo (SPW) como materia prima en un cuerpo de arcilla. Se determinaron las propiedades tecnológicas de las piezas cerámicas de arcilla (contracción lineal, densidad aparente, absorción de agua y fuerza compresiva). Las concentraciones de lixiviación de Ag, As, Ba, Cd, Cr (total), Hg y Pb de las piezas cocidas (a temperaturas entre 700 y 1.100°C) cumplieron los requisitos reglamentarios brasileños. Los resultados mostraron que el SPW podría ser utilizado en cerámicas a base de arcilla (ladrillos de arcilla y tejas), en el intervalo de hasta 30% en masa, como sustituto parcial para el material de arcilla natural, por lo que esta aplicación puede ayudar a reducir los impactos ambientales de la Industria de la exploración del petróleo, conllevando así un aporte importante a esta investigación, ya que se usaron desechos sólidos provenientes de la industria petroquímica en otros procesos donde puedan tener cierta utilidad y así reducir su posible impacto en el ambiente.



2.2. Bases teóricas

La incorporación de un grupo alquilo a cualquier compuesto es una reacción de alquilación, pero en la terminología del refinado de petróleo el término de alquilación se emplea para la reacción de olefinas de baja masa molecular con una isoparafina, para dar isoparafinas de mayor masa molecular. La demanda de naftas de aviación de alto número de octano durante la Segunda Guerra Mundial actuó como estimulante para el desarrollo del proceso de alquilación para producir naftas isoparafínicas de alto número de octano.

Aunque la alquilación puede tener lugar a altas temperaturas y presiones en ausencia de catalizador, los únicos procesos de importancia comercial trabajan a baja temperatura en presencia de ácido sulfúrico o fluorhídrico. Las reacciones que tienen lugar en ambos procesos son complejas y el producto tiene un amplio intervalo de puntos de ebullición. Eligiendo adecuadamente las condiciones de operación, la mayor parte de los productos pueden incluirse en el intervalo de puntos de ebullición de la nafta, con números de octano entre 94 a 99.

En los procesos de alquilación que emplean ácido fluorhídrico o sulfúrico como catalizadores, las olefinas reaccionan con las isoparafinas (con átomos de carbono terciarios, como el isobutano o el isopentano). En la práctica sólo se usa el isobutano, pues el isopentano tiene un número de octano suficientemente alto y presión de vapor baja, por lo que puede ser mezclado directamente para dar naftas.

Para la producción de alquilbencenos lineales o ramificados, mediante una reacción de alquilación, se hace reaccionar benceno con olefinas (lineales o ramificadas) en presencia de ácido fluorhídrico como catalizador. Este proceso debe poseer una sección para la regeneración del ácido, de manera tal de mantener la alta concentración requerida del mismo, una sección de destilación, la cual se compone de una serie de torres de destilación que permitan separar y recuperar los productos deseados y una sección de neutralización para minimizar la cantidad de efluentes adicionales tales como materiales ofensivos y subproductos no deseados. Esta última sección está compuesta por un lavador de gases de alivio, donde se pone en contacto los



vapores ácidos en contracorriente con una disolución de hidróxido de potasio (KOH), según la reacción 2.1 (Meyers, 2004).



2.2.1. Desechos industriales sólidos

Los desechos industriales sólidos se dividen en dos tipos: inertes y peligrosos.

Los desechos industriales sólidos inertes no presentan efectos sobre el medio ambiente, pues su composición de elementos contaminantes es mínima. Estos desechos presentan nula capacidad de combustión, no tienen reactividad química y no migran del punto de disposición. Ejemplos: escombros, baldosas, entre otros.

Los desechos industriales sólidos peligrosos son aquellos materiales sólidos, pastosos, líquidos y gaseosos, contenidos en recipientes que luego de un proceso de producción, transformación, utilización o consumo; su propietario destina a su recuperación o al abandono. La gama de estos productos es variada. Según la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA) pueden ser subproductos de procesos de manufactura o simplemente productos comerciales desechados, tales como líquidos para limpiar o pesticidas. Estos productos pueden contener en su composición sustancias en cantidades o concentraciones, que presenten un riesgo para la salud humana, recursos naturales y medio ambiente. Su peligrosidad está definida cuando el material desechado presenta al menos una de las siguientes características de peligrosidad: toxicidad, inflamabilidad, reactividad y corrosividad. Estos 4 conceptos se utilizan para determinar si un desecho es peligroso o no, al margen de que se identifique una sustancia listada como sustancia peligrosa en el código sanitario. (Quiminet-en línea)

De acuerdo a esta clasificación, los desechos tóxicos se dividen en:

- ✓ Desechos de toxicidad aguda: son aquellos que presentan riesgos de inflamación o que por ingestión, inhalación o absorción a través de la piel, corrosividad u otros peligros por contacto con la piel, ojos, conllevan algún riesgo.



- ✓ Desechos de toxicidad crónica: son aquellos que a largo plazo, luego de exposiciones repetidas, producen enfermedades como el cáncer. Tienen resistencia a los procesos de desintoxicación o poseen capacidad potencial para contaminar las aguas superficiales o subterráneas, suelos, entre otros.
- ✓ Desechos tóxicos por lixiviación: son aquellos que al ser abandonados en algún lugar y que al entrar en contacto con variables medio ambientales, como las aguas pluviales, producen la solubilidad de sus elementos tóxicos, los cuales son transportados por las aguas hacia las napas subterráneas. Ejemplos de residuos tóxicos por lixiviación son los pesticidas, insecticidas, lodos con plomo, lodos con arsénico, entre otros. Un desecho será tóxico por lixiviación si una muestra del lixiviado contiene uno o más de los constituyentes tóxicos como arsénico, bario, benceno, cadmio, plomo, mercurio, entre otros; en concentraciones mayores o iguales a las establecidas por la EPA. (Quiminet-en línea)

Por su parte, los desechos inflamables son aquellos que siendo líquidos, presentan un punto de inflamación inferior a 61°C. Se excluyen de esta definición las disoluciones acuosas con una concentración de alcohol inferior o igual al 24%. Tales disoluciones son incapaces de sostener por sí solas una combustión. Ejemplos: disolventes usados, alcoholes, aerosoles. Son parte de esta clasificación, aquellos donde la muestra no es líquida y es capaz de provocar, bajo condiciones estándares de presión y temperatura (1 atm y 25 °C), fuego por fricción, absorción de humedad o cambios químicos espontáneos y cuando se inflama lo hace en forma tan vigorosa y persistente que ocasiona una situación de peligro.

Un gas o una mezcla de gases es inflamable cuando, al combinarse con aire, constituye una mezcla que tiene un punto de inflamación inferior a 61°C. Son inflamables si corresponden a sustancias oxidantes como los cloratos, permanganatos, peróxidos inorgánicos o nitratos, que generan oxígeno lo suficientemente rápido como para estimular la combustión de materia orgánica.

Los desechos inflamables que tengan una alta capacidad calorífica (aproximadamente 5.000 Kcal/kg) podrían ser destinados a ser aprovechados



como “combustibles alternativos” en hornos cementeros, siempre y cuando se cumplan con las autorizaciones ambientales y sectoriales por parte del generador y empresas destinatarias del combustible alternativo. Estos combustibles alternativos deberán ser elaborados respetando parámetros máximos previamente establecidos de sustancias tales como metales pesados, dioxinas, furanos, sulfuros, cloruros y demás; de modo que su combustión en hornos cementeros no cause daños al medio ambiente. Este sistema, aparte de solucionar un problema ambiental, baja el costo de disposición final de estos desechos y además, significa un ahorro de combustibles fósiles. (Quiminet-en línea)

Por otro lado, los desechos reactivos se caracterizan por ser normalmente inestables y sufren, con facilidad, violentos cambios sin detonar, por ejemplo, forman mezclas potencialmente explosivas con agua. Contienen cianuros o sulfuros, que al ser expuestos a condiciones de pH entre 2 y 12,5, puede generar gases, vapores o humos tóxicos en cantidades suficientes como para presentar un peligro a la salud humana o al medio ambiente. Ejemplos: disoluciones de cianuro, borras de aluminio, restos de reactivos químicos como potasio, sodio. Serán considerados peligrosos todos aquellos desechos y sustancias que, de acuerdo a los Métodos 1001 (Método para determinar ácido cianhídrico) y 1002 (Método para determinar ácido sulfhídrico), descritos en el Libro de Métodos EPA; sean capaces de generar, por cada kg de ellos, una cantidad superior o igual a 500 mg de ácido sulfhídrico (H_2S), o una cantidad superior o igual a 250 mg de ácido cianhídrico (HCN). (Quiminet-en línea)

Por último, los desechos corrosivos que son aquellos que tienen un pH inferior o igual a 2 ó mayor o igual a 12,5. Técnicamente, estas sustancias corroen el acero a una tasa mayor de 6,35 mm por año, a una temperatura de 55 °C. Ejemplos: disoluciones ácidas como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, disoluciones básicas como hidróxido de sodio, soda cáustica, borras o lodos básicos.

De forma general, las grandes transnacionales hacen enormes inversiones en sus plantas industriales para prevenir y controlar la generación de desechos, minimizar los impactos ambientales en la localidad y reciclar o recuperar sus desechos. Ello, como resultado de decisiones de política



económica interna y por requerimientos ambientales de sus propios países o de organizaciones comerciales y económicas a las que pertenecen. Cabe destacar, que los tipos de tratamiento y/o recuperación de desechos sólidos industriales se dividen en: mecánicos, químicos, biológicos y térmicos; los cuales aplican según el tipo de desecho y se pueden utilizar de forma individual o en combinación entre ellos, con el objetivo de darle una disposición final al desecho en cuestión y/o una mejor utilidad al mismo. (Quiminet-en línea)

2.2.3 Fluoruro de potasio

Es un compuesto químico que presenta forma de polvo cristalino, además de una fórmula molecular de KF con una masa molecular de 58,10 g/mol , y propiedades físicas como: punto de fusión de $858\text{ }^{\circ}C$, punto de ebullición de $1505\text{ }^{\circ}C$ y densidad de $2.481\text{ }g/cm^3$. Tiene dos formas hidratadas tales como: $KF \cdot 2H_2O$ y $KF \cdot 4H_2O$. El fluoruro de potasio se puede sintetizar mediante la reacción entre el fluoruro de hidrógeno anhídrido (líquido) y el hidróxido de potasio (en disolución), como se muestra en la reacción 2.1.

El fluoruro de potasio es insoluble en alcohol pero tiene una buena solubilidad en agua. Absorbe humedad muy fácilmente por lo que debe ser almacenado en un contenedor sellado y en un área ventilada, fresca y seca, lejos de álcalis y ácidos, ya que por ejemplo, puede reaccionar con fuertes ácidos para formar fluoruro de hidrógeno.

Este compuesto químico es ampliamente usado en varios campos, entre los cuales, es la principal fuente de ión fluoruro para aplicaciones en reacciones químicas, siendo materia prima para la industria de fluoruros inorgánicos y puede ser ampliamente usado en la producción de intermediarios farmacéuticos y agroquímicos como productos pesticidas. También puede ser usado como producto de tratamiento de superficie metálica en la industria electrónica. En el área de deficiencia de fluoruro, el KF se añade a la sal de mesa como un tipo de aditivo de comida. Además, el fluoruro de potasio puede ser usado como conservante, catalizador y agente absorbente de humedad.

Por otra parte, las disoluciones de fluoruro de potasio, generalmente al 29 y al 40% m/m en agua, son usadas para ajuste de pH en las industrias de procesamiento de textiles; además, son corrosivas y al entrar en contacto



pueden severamente irritar y quemar la piel o los ojos causando daños a nivel ocular. Cuando se calientan disoluciones de fluoruro de potasio se libera fluoruro de hidrógeno que es un gas tóxico y corrosivo. (Yellow River-en línea)

2.2.4. Electrodo de ión selectivo (ISE) y electrodos de referencia

Los materiales sólidos que son selectivos para los aniones, al igual que el de vidrio para los cationes, en años recientes se han utilizado con éxito como electrodos de membrana. Un electrodo de estado sólido tiene una membrana en forma de gránulo o de cristal único del compuesto que contiene el anión que se va a determinar. Un electrodo de estado sólido que es muy satisfactorio es el que se emplea para determinar ión fluoruro. Un cristal de fluoruro de lantano actúa como membrana. El cristal se estimula con un elemento de las tierras raras, el europio (II), para aumentar su conductividad eléctrica. El electrodo responde al ión fluoruro a concentración por debajo de 10^{-5} M. Es mil veces más selectivo para el fluoruro que para los otros aniones comunes. El ión hidróxido interfiere y la utilización del electrodo se limita al intervalo de pH de 0 a 8,5. (Underwood y Day, 1989)

En la tabla 2.1 se encuentran algunos ejemplos de los electrodos comerciales con selectividad iónica o electrodos de ión selectivo (ISE). En esta área la investigación es muy activa y aparecen constantemente nuevos electrodos y aplicaciones novedosas. Los desarrollos en este campo prometen ser importantes para muchas áreas, como la biología y la medicina, la agricultura, la contaminación del agua y la oceanografía. Algunos de los iones que se determinan con mayor facilidad por medio de potenciometría, por ejemplo: Na^+ , K^+ y F^- , están entre los que no se pueden detectar en forma satisfactoria por métodos analíticos. (Underwood y Day, 1989)



Tabla 2.1: Algunos electrodos comerciales con selectividad iónica

Electrodo	Tipo	Intervalo de concentración (M)	Algunas interferencias
Bromuro	Estado sólido	5×10^{-6} a 1	S^{-2} , I^{-}
Cadmio	Estado sólido	10^{-7} a 1	Ag^{+} , Hg^{2+} , Cu^{2+}
Calcio	Membrana líquida	10^{-5} a 1	Zn^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+}
Cianuro	Estado sólido	10^{-6} a 10^{-2}	S^{-2} , I^{-}
Cloruro	Estado sólido	5×10^{-5} a 1	S^{-2} , Br^{-} , I^{-} , CN^{-}
Fluoruro	Estado sólido	10^{-6} a 1	OH^{-}
Potasio	Membrana líquida	10^{-5} a 1	Cs^{+}
Sodio	Vidrio	10^{-6} a 1	Ag^{+} , H^{+} ,
Yoduro	Estado sólido	2×10^{-7} a 1	S^{-2}

Fuente: (Underwood y Day, 1989)

El contenido de un ión específico en una disolución acuosa puede ser determinado por potenciometría directa del voltaje de una celda galvánica, como se muestra a continuación:

Electrodo de referencia || disolución del analito | Electrodo de ión selectivo

En la celda galvánica, un potencial se desarrolla a través de la membrana y depende de la diferencia en la actividad de un ión específico en ambos lados de la misma. Una disolución interna con una concentración fija (actividad) del ión analito, significa que el potencial desarrollado a través de la membrana está relacionado a la actividad del analito en la disolución de la muestra. (Manual Metrohm, s.f.)

El potencial de la celda (E_{celda}) se relaciona a la actividad de las especies iónicas por la ecuación de Nernst:

$$E_{celda} = E_0 + 2,303 \frac{RT}{nF} \log a \quad \text{(Ec. 2.1)}$$



Donde:

E_0 : potencial estándar para una celda dada.

2,303: factor de conversión del logaritmo natural al logaritmo base 10

R: constante de los gases ($8,314 \text{ J/K.mol}$)

T: temperatura absoluta (K)

N: carga iónica

F: constante de Faraday ($96484,56 \text{ C/mol}$)

A: actividad del ión a medir

y la expresión $\frac{RT}{nF}$ es el factor de la pendiente

Entonces, para disoluciones de ión fluoruro a 25°C y una fuerza iónica constante, queda:

$$E = k' - 0,05916 \log[F^-] \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Por lo que, para un electrodo ISE ideal de fluoruro, el potencial de la celda se relaciona linealmente al logaritmo de la concentración del ión fluoruro y debería incrementar en 59,16 mV por cada 10 veces que disminuya $[F^-]$. (Manual Metrohm, s.f.)

Por su parte, los electrodos de referencia son mitad celdas electroquímicas, cuyos potenciales se mantienen a un valor constante por el equilibrio químico constante dentro de ellos. El potencial de un electrodo de ión selectivo puede ser solo medido contra un electrodo de referencia adecuado en contacto con la misma solución muestra.

Para aplicaciones de electrodos de ión selectivo, se usan preferiblemente electrodos de referencia de unión doble. Estas celdas usan disoluciones electrolíticas de relleno de KNO_3 , NaCl , KCl o NH_4Cl . Para una determinación utilizando un electrodo de ión electivo de fluoruro, se recomienda una disolución electrolítica de KCl a una concentración de 3 M (saturado) para un electrodo de plata/cloruro de plata. (Manual Metrohm, s.f.)



2.2.5 Mediciones potenciométricas

El potencial de cualquier electrodo indicador depende en apariencia de la actividad más que de la concentración de ión al que es sensible. Si se va a determinar la concentración de un ión por medio de la potenciometría directa, la fuerza iónica total de la muestra y de las disoluciones estándar debe ser similar. Por ejemplo, el potencial para determinar el ión calcio con un electrodo de selectividad iónica para el calcio, se deduce de la siguiente forma:

$$E = k + \frac{0,059}{2} \log a_{Ca^{2+}}$$

$$E = k + \frac{0,059}{2} \log \gamma_{Ca^{2+}} [Ca^{2+}]$$

$$E = k + \frac{0,059}{2} \log \gamma_{Ca^{2+}} + \frac{0,059}{2} \log [Ca^{2+}]$$

Si la fuerza iónica permanece constante, el coeficiente de actividad $\gamma_{Ca^{2+}}$ es constante para todas las concentraciones de ión calcio. El segundo término del lado derecho de la ecuación es constante y se puede combinar con k , quedando así como se muestra a continuación:

$$E = k' + \frac{0,059}{2} \log [Ca^{2+}] \quad \text{(Ec. 2.3)}$$

En la práctica se acostumbra preparar una curva de calibración del potencial contra el logaritmo de la concentración del ión que se está determinando, manteniendo la fuerza iónica constante. A la disolución estándar y a la disolución que se está analizando se les adiciona una sal a la que el electrodo no es sensible. La curva es lineal si la fuerza iónica es constante; de otra manera no es lineal. Se mide el potencial de la disolución desconocida a la misma fuerza iónica de las disoluciones estándar y la concentración se determina a partir de la curva de calibración. (Underwood y Day, 1989)

En este sentido, la curva de calibración muestra el potencial medido (U) como una función del logaritmo de la actividad del ión, según las Ec. 2.2 y 2.3,

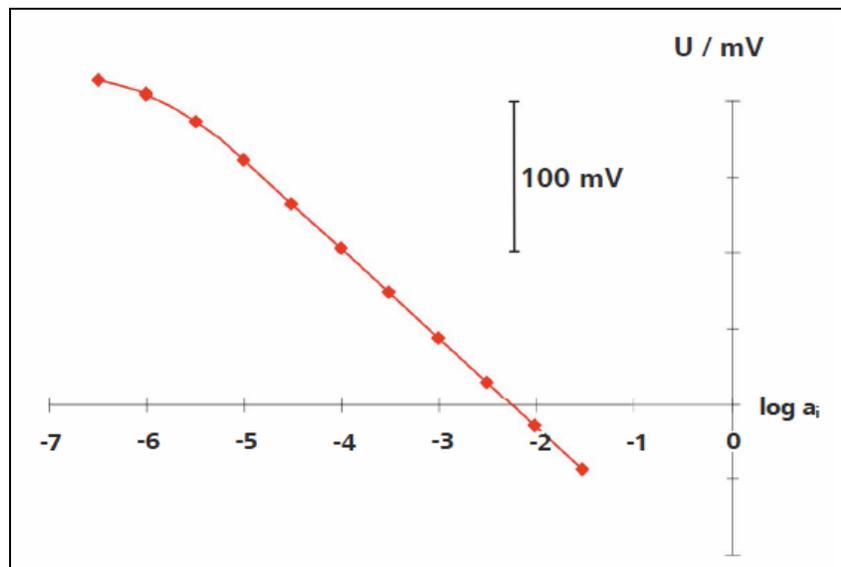
donde para disoluciones diluidas, el coeficiente de actividad (γ_i) se aproxima a la unidad y por ende la concentración del ión es igual a la actividad del mismo, según:

$$a_i = \gamma_i \cdot C_i \quad (\text{Ec. 2.4})$$

Si $\gamma_i = 1$

$$a_i = C_i \quad (\text{Ec. 2.5})$$

La figura 2.1 muestra la curva de calibración de un electrodo de F^- , donde la pendiente negativa de la curva se debe a la carga del ión fluoruro (-1). Además, en la tabla 2.2 se observan valores ideales de pendientes para cationes y aniones monovalentes y divalentes.



Fuente: (Manual Metrohm, s.f.)

Figura 2.1: Curva de calibración para el electrodo de ión selectivo de fluoruro



Tabla 2.2: Valores ideales de pendientes para cationes y aniones monovalentes y divalentes a 25 °C

Ión	Carga del ión	Pendiente (mV)
Ca ⁺² , Mg ⁺²	+2	29,58
K ⁺ , Na ⁺	+1	59,16
F ⁻ , Cl ⁻	-1	-59,16
S ⁻²	-2	-29,58

Fuente: (Manual Metrohm, s.f.)

Para actividades bajas, la curva no es lineal por lo que el electrodo no sólo responde a la medición del ión específico sino que también a los iones que interfieren, por ejemplo el ión OH⁻ para el electrodo de F⁻.

Cabe destacar que, como se mencionó anteriormente, las mediciones deben de realizarse en un medio con una fuerza iónica constante. Esta fuerza iónica se ajusta con una disolución denominada TISAB, (según sus siglas en inglés, Total Ionic Strength Adjustment Buffer), la cual es una disolución buffer con una fuerza iónica alta, que ajusta tanto la mencionada fuerza iónica de una disolución como el pH de la misma. Las disoluciones TISAB son importantes para mediciones directas usando curvas de calibración, donde estas se añaden tanto a los patrones como a la muestra desconocida y en la misma proporción. (Manual Metrohm, s.f.)

2.2.6 Espectrometría de absorción atómica

La espectroscopía de absorción atómica es de los métodos atómicos más utilizados debido a su sencillez, efectividad y costo relativamente bajo. En esta técnica, una fuente de radiación externa se aplica al vapor del analito, y si la fuente es de la frecuencia (longitud de onda) apropiada, la absorben los átomos del analito, pasando estos a estados excitados. La fuente de radiación más útil es la lámpara de cátodo hueco, la cual consiste en un ánodo de tungsteno y un cátodo cilíndrico sellado en un tubo de vidrio, que contiene un gas inerte como el argón, a una presión de 1-5 torr. El cátodo se fabrica con el metal del analito o se recubre de ese metal. (Skoog y West, 2002)



En el método espectrofotométrico de absorción atómica para la determinación del potasio, se utiliza una disolución de cloruro de potasio (KCl) como estándar primario a partir del cual se preparan las disoluciones patrones, para así construir la curva de calibración y determinar la concentración de K en la muestra problema, con el uso de una lámpara de cátodo hueco de potasio y una llama de aire-acetileno, según las condiciones de la tabla 2.3. (Standard Methods, 1999)

Tabla 2.3: Condiciones para potasio por absorción atómica

Longitud de onda (nm)	Abertura (nm)	Ruido relativo	Sensibilidad (mg/L)	Sensibilidad referencial (mg/L)	Rango lineal (mg/L)
766,5	1,4	1,0	0,043	2,0	2,0
769,9	1,4	1,4	0,083	4,0	20,0
404,4	0,7	1,9	7,8	350,0	600,0

Fuente: (Standard Methods, 1999)

2.2.7 Mediciones espectrofotométricas

El espectrofotómetro es un equipo diseñado para medir el porcentaje de transmitancia, absorbancia o directamente la concentración, también puede trazar directamente la curva espectral y la de calibración. Según su diseño, pueden ser de haz sencillo, doble haz o haz dividido. Los equipos de doble haz dividen el haz de radiación en dos, un haz pasa por el blanco fotométrico y el otro por la muestra, de modo que hacen los ajustes automáticamente y dan mayor precisión.

Los instrumentos UV/visible se utilizan en un número de formas diferentes, donde las lecturas de absorbancia a diferentes longitudes de onda se pueden obtener con un instrumento convencional de un solo haz. En los métodos cuantitativos espectrofotométricos se obtiene el espectro de especies coloreadas de objeto de estudio, de manera tal de saber exactamente en donde se deben tomar las lecturas de la curva de absorción, siendo este punto, una longitud de onda que corresponda a un máximo de absorción, ya que el cambio en la absorbancia por unidad de concentración es mayor en este punto.

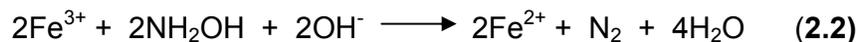


Además, la curva de absorción suele ser horizontal en un máximo, lo que origina un buen cumplimiento de la ley de Beer y una menor incertidumbre en el ajuste de la longitud de onda del instrumento. A veces es apropiado también obtener el espectro del compuesto coloreado sin reaccionar o el espectro de un blanco de la muestra, para así evitar regiones de interferencia. (Dulski, 1942)

Ciertas especies inorgánicas absorben en la región UV/visible, ya que muchos iones de metales de transición adquieren color en disolución, de modo que es posible determinarlos mediante medidas espectrofotométricas. Muchos analitos no absorbentes se determinan mediante fotometría al hacer que reaccionen con agentes cromóforos para obtener productos que absorben en la región UV/visible. El éxito en la aplicación de estos reactivos formadores de color requiere que su reacción con el analito sea forzada casi hasta la culminación. (Skoog y West, 2002)

A continuación se muestran las técnicas espectrofotométricas utilizadas para la determinación de hierro y hexafluorosilicato:

- ✓ Determinación de hierro: la reacción entre el ión hierro (II) y la 1,10-fenantrolina para formar un compuesto de color rojo es un buen método para determinar hierro. La absorptividad molar del complejo $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]^{2+}$ es 11,100 a 508 nm, con una intensidad de color independiente del pH en el intervalo de 2 a 9. El complejo es muy estable y la intensidad del color no cambia en forma apreciable durante largos periodos, además de obedecer la ley de Beer. El hierro debe estar en el estado de oxidación +2 y, por lo tanto, el agente reductor se adiciona antes de desarrollar el color. Se puede utilizar la hidroxilamina, en forma de cloruro, dándose la siguiente reacción:



El pH se ajusta a un valor entre 6 y 9 agregando amoníaco o acetato de sodio.

En la determinación espectrofotométrica del hierro, existen ciertas interferencias como lo son: la plata y el bismuto que precipitan con el reactivo; el cadmio, mercurio y zinc forman complejos solubles incoloros



con el reactivo y bajan la intensidad del color. En ciertas condiciones, el molibdeno, tungsteno, cobre, cobalto, níquel y estaño pueden también interferir. (Underwood y Day, 1989)

- ✓ Determinación de hexafluorosilicato: el silicio presente reacciona con el ión molibdato en medio ácido para formar un complejo ácido amarillo silicomolibdato, que es directamente proporcional a la concentración de sílice (SiO_2) y puede entonces ser determinado midiendo la absorbancia a 452 nm mediante un espectrofotómetro UV-visible.

En la determinación de sílice pueden causar interferencia los fosfatos por encima de 60 ppm (como PO_4), los cuales reaccionan con el ión molibdato formando un complejo ácido amarillo fosfomolibdico, el cual se destruye con la adición de ácido cítrico. Sulfuros y grandes cantidades de hierro también interfieren con el análisis. (ASTM D859-16, 2016)

2.2.8 Método de Mohr: formación de un precipitado colorido

La formación de un precipitado puede emplearse para indicar el final de una titulación por precipitación, tal es el caso de la llamada titulación de Mohr del cloruro con ión plata, en la cual se utiliza el ión cromato como indicador. La primera aparición del precipitado rojizo de cromato de plata se toma como punto final de la titulación. Cabe resaltar que es necesario que la precipitación del indicador ocurra en o cerca del punto de equivalencia de la titulación. El cromato de plata es más soluble (alrededor de $8,4 \times 10^{-5}$ M) que el cloruro de plata (alrededor de 1×10^{-5} M). Cuando los iones plata se adicionan a una disolución que contiene una gran concentración de iones cloruro y una poca concentración de iones cromato, el cloruro de plata se precipitará primero; el cromato de plata no se formará hasta que la concentración de ión plata aumente lo suficiente para que exceda la K_{ps} del cromato de plata. La titulación de Mohr se limita a las disoluciones cuyo pH va de 6 a 10. En disoluciones más alcalinas se precipitan óxidos de plata. En disoluciones ácidas la concentración de cromato disminuye mucho, ya que el HCrO_4^- se encuentra ligeramente ionizado, y además, el cromato ácido se encuentra en equilibrio con el dicromato. (Underwood y Day, 1989)



CAPÍTULO 3. MARCO METODOLÓGICO

Este capítulo muestra de forma concisa el tipo de investigación del presente trabajo, así como también las metodologías utilizadas para el desarrollo de la misma y el alcance de los objetivos planteados.

3.1. Tipo de estudio y de investigación

Existe un consenso entre los investigadores para la clasificación de los tipos de estudio, ya que de estos depende la estrategia de la investigación. Según Hernández Sampieri y col. (2010), se establecen cuatro tipos de estudio, como: exploratorios, descriptivos, correlacionales y explicativos; donde, el diseño, los datos que se recolectan, la manera de obtenerlos, el tipo de muestreo y los otros componentes del proceso de investigación son distintos en cada uno de estos tipos de estudio. Los exploratorios se efectúan, normalmente, cuando el objetivo es examinar un tema o un problema de investigación poco estudiado o que no ha sido abordado antes; los descriptivos miden o evalúan diferentes aspectos, dimensiones o componentes del fenómeno a investigar, es decir, en un estudio descriptivo se selecciona una serie de cuestiones y se mide cada una de ellas independientemente, para así describir lo que se investiga. Por otro lado, los estudios correlacionales tienen como propósito medir el grado de relación que existe entre dos o más conceptos o variables; y los explicativos se centran en explicar por qué ocurre un fenómeno y en que condiciones se manifiesta este, o por qué dos o más variables están relacionadas. (Díaz, 2009)

Los tipos de investigación difícilmente se presentan de una sola forma; generalmente se combinan entre si y obedecen a la aplicación de la investigación como tal, o según el criterio en el cual se base dicha investigación. Zorrilla, (1993) clasifica la investigación en cuatro tipos: básica, aplicada, documental, y de campo o mixta, derivándose las tres últimas al tomarse en cuenta como criterio el lugar y los recursos donde se obtiene la información requerida. Cabe destacar que, la investigación básica busca el progreso científico, acrecentar los conocimientos teóricos, sin interesarse directamente en sus posibles aplicaciones o consecuencias prácticas; es más



formal y persigue las generalizaciones convistas al desarrollo de una teoría basada en principios y leyes. Además, la investigación aplicada, guarda íntima relación con la básica, pues depende de los descubrimientos y avances de la investigación básica y se enriquece con ellos, pero se caracteriza por su interés en la aplicación, utilización y consecuencias prácticas de los conocimientos. La investigación aplicada busca el conocer para hacer, para actuar, para construir, para modificar. (Zorrilla, 1993).

El presente trabajo de maestría se basa en un tipo de estudio exploratorio y descriptivo, ya que se trata de un problema de investigación poco estudiado donde inicialmente se medirán una serie de parámetros de manera tal de describir el fenómeno de la investigación, además de constituir una investigación aplicada, donde, la recopilación de conocimientos teóricos y de experimentales, serán puestos en práctica para su aplicación en la recuperación de un desecho sólido de fluoruro de potasio de una planta de alquilación, con miras a una mejor disposición de este desecho y/o a mejoras en dicho proceso de obtención del mismo.

3.2. Diseño de la investigación

El diseño de investigación constituye un plan general para obtener respuestas a interrogantes o comprobar hipótesis de investigación y desglosar las estrategias básicas, que el investigador adopta para generar información exacta e interpretable. De tal forma, las estrategias se reflejan en la siguiente metodología, la cual fue utilizada en la presente investigación:

3.2.1. Aplicando normas estandarizadas para determinar la composición y características del desecho.

- ✓ Se estudió la solubilidad de los desechos sólidos A y B en agua a diferentes temperaturas, según el siguiente procedimiento:
 1. Se prepararon soluciones al 20, 30, 35, 40, 50 y 60 %^m/_m de la muestra A y se observó su comportamiento a la temperatura de disolución y a la temperatura ambiente.
 2. Se procedió a calentar la disolución hasta observar una completa disolución de la sal en la misma.



3. Se anotaron las observaciones de cada concentración preparada del desecho sólido A.
 4. Se repitió el procedimiento completo para el desecho sólido B.
- ✓ Se preparó una disolución al $20\%^{m/m}$ de la muestra A y otra de B, para sus respectivas caracterizaciones, según el siguiente procedimiento:
1. Se pesaron $(240,00 \pm 0,01)$ g de la muestra del desecho sólido en un envase de plástico. Se completó la masa de la disolución hasta 1200 g con agua destilada.
- ✓ Se utilizó la norma NVE 109-14 (basada en la norma ASTM D1067 B) para determinar el contenido de acidez o alcalinidad mediante una titulación ácido-base, según el siguiente procedimiento:
1. Se pesaron $(20,0000 \pm 0,0001)$ g de la disolución de la muestra A en el envase de titulación. Se agregaron 100 mL de agua destilada y unas gotas del indicador fenolftaleína.
 2. Se agitó a 750 rpm hasta que la mezcla se homogenizó.
 3. Si la mezcla quedó incolora, se procedió como en el paso 4 para la determinación de la acidez. Si la mezcla se tornó rosa intenso se procedió como en el paso 5 para la determinación de la alcalinidad.
 4. Se tituló con la disolución de hidróxido de sodio 1 N hasta el viraje del indicador (color rosa tenue). Se anotó el volumen gastado. La titulación del blanco se realizó con 100 mL de agua destilada y unas gotas del indicador valorando con la disolución de NaOH 1 N.
 5. Se tituló con la disolución de HCl 0,1 N hasta el viraje del indicador, casi incoloro. Se anotó el volumen gastado. La titulación del blanco se realizó con la solución de hidróxido de sodio 0,1 N.
 6. El análisis se realizó por duplicado.
 7. Se repitió el procedimiento completo para el desecho sólido B.



✓ Composición:

- Se utilizó la norma Covenin 3164 para determinar el contenido de fluoruro mediante el electrodo de ión selectivo y según el siguiente procedimiento:

Curva de calibración de fluoruro

1. En un vaso plástico, se prepararon 200 g de una solución madre de 1000 ppm de fluoruro a partir de fluoruro de sodio grado analítico, pesando $(0,4466 \pm 0,0001)$ g de NaF y completando la masa con agua destilada.
2. Se preparó el reactivo TISAB según el siguiente procedimiento: se vertieron 500 mL de agua destilada en un beaker de 1 L de capacidad, donde se agregaron 57 mL de ácido acético glacial, 58 g de cloruro de sodio y 12 g de citrato de sodio. Se mezcló hasta disolución completa y se enfrió. Se ajustó el pH de la disolución en un intervalo de 5,0 a 5,5 con hidróxido de sodio 10 N y con el uso de un pH-metro. Se enfrió la disolución y se transfirió a un balón aforado de 1 L, completando el volumen con agua destilada.
3. En vasos plásticos, se prepararon disoluciones de 100 g a concentraciones patrones de 4, 7, 10, 13 y 16 ppm del ion fluoruro (F^-) a partir de la solución madre realizando las diluciones respectivas con agua destilada.
4. En otros vasos plásticos y para cada patrón, se prepararon soluciones de 100 g agregando cantidades iguales de cada uno de los patrones y de reactivo TISAB (proporción 1:1 en masa), obteniéndose así concentraciones en un intervalo de 2 a 8 ppm de fluoruro.
5. Se limpiaron y acondicionaron los electrodos, se conectaron al potenciómetro marca Metrohm modelo Titrino Plus 848 (ver figura 3.1 a). Los electrodos utilizados fueron: electrodo selectivo de ión fluoruro modelo 6.0502.150 marca Metrohm y electrodo de referencia (Ag, AgCl) modelo 6.0726.100 marca Metrohm. (ver figura 3.1 b y c)

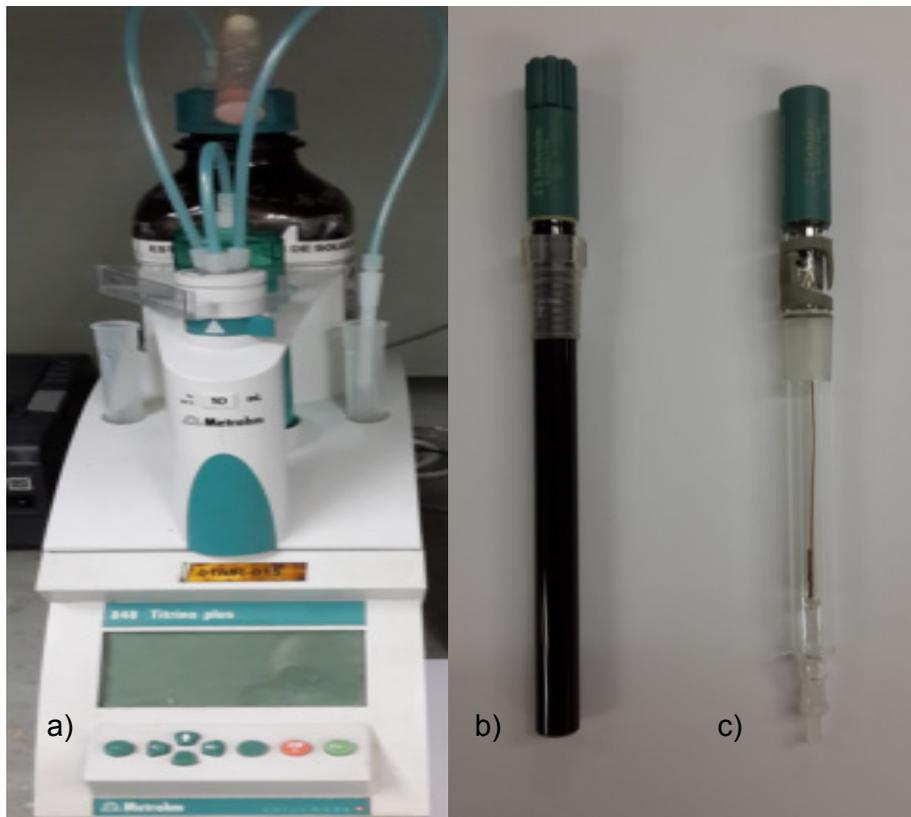


Figura 3.1: a) Potenciómetro. b) Electrodo selectivo de ión fluoruro. c) Electrodo de referencia (Ag, AgCl).

6. Se introdujeron los electrodos en la disolución (ver figura 3.2), para cada patrón diluido con TISAB, se agitó y se midió el potencial en milivoltios (mV). Se anotó su valor luego de transcurrir 3 min y se procedió a elaborar la curva de calibración, considerando las concentraciones obtenidas en el paso 4 (patrones diluidos).
7. La curva de calibración se obtuvo graficando U (mV) vs $\log(\text{ppm } F^-)$.



Figura 3.2: Medición del potencial de la solución.

Análisis de fluoruro en las muestras

1. Se tomaron alícuotas de $(50,00 \pm 0,01)$ g de las disoluciones de las muestras A y B al $20\%^{m/m}$ y se neutralizaron con KOH o HCl, según el caso correspondiente.
 2. De las muestras neutralizadas, se prepararon disoluciones de 150 g de 10 ppm de fluoruro (concentración media de los patrones), pesando $(0,0200 \pm 0,0001)$ g de estas muestras (en vasos plásticos por separado) y completando con agua destilada.
 3. Se preparó una muestra patrón de 10 ppm de fluoruro a partir de fluoruro de potasio grado reactivo, pesando $(0,0312 \pm 0,0001)$ g de KF y llevando la masa total a 1000 g con agua destilada.
 4. Para medir los potenciales de las muestras y del patrón, se repitieron los pasos 4, 5 y 6, descritos en la curva de calibración de fluoruro.
- Se utilizó el Standard Methods 3111 B para determinar el contenido de potasio, mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica y según el siguiente procedimiento:

Curva de calibración de potasio

1. Se prepararon 500 mL de una disolución madre de 1000 ppm de potasio a partir de cloruro de potasio grado analítico, pesando $(0,9583 \pm 0,0001)$ g de KCl y aforando con agua destilada.

2. Se prepararon soluciones de 100 mL a concentraciones patrones de 50, 100, 150, 200 y 250 ppm de potasio a partir de la disolución madre, realizando las diluciones respectivas con agua destilada.
3. Se midió la absorbancia de cada disolución patrón con un espectrofotómetro de absorción atómica marca PEKINELMER modelo AAnalist200 (ver figura 3.3), según las condiciones de análisis de potasio (ver tabla 2.3) a una longitud de onda de 404,4 nm.
4. Se obtuvo la curva de calibración directamente del equipo, el cual construye la curva de absorbancia (A) vs concentración (ppm K).



Figura 3.3: Espectrofotómetro de absorción atómica.

Análisis de potasio en las muestras

1. A partir de las disoluciones de los desechos sólidos A y B al 20%^m/_m, se prepararon disoluciones de 100 mL de 150 ppm de potasio pesando $(0,1500 \pm 0,0001)$ g de las muestras y aforando con agua destilada.

2. Se prepararon 100 mL de un patrón de 150 ppm de potasio, a partir de fluoruro de potasio grado reactivo pesando $(0,0226 \pm 0,0001)$ g de KF y aforando con agua destilada
 3. Las muestras y el patrón de potasio, se analizaron con el equipo de absorción atómica a una longitud de ondas de 404,4 nm. Se registró la señal (absorbancia) o concentración de potasio en la muestra, reportada directamente por el equipo.
- Se utilizó la norma NALCO AP-16 (basada en el Standard Methods 3500-Fe B) para determinar el contenido de hierro por medio de un espectrofotómetro UV-visible y según el siguiente procedimiento:
 1. Se seleccionó el método de hierro en el espectrofotómetro UV-visible, modelo 2800 marca HACH (ver figura 3.4).



Figura 3.4: Espectrofotómetro UV-visible.

2. Se llenaron dos celdas de 10 mL con la muestra preparada y filtrada al $20\%^{m/m}$ del desecho sólido A.
3. A una de las celdas se le agregó el sobre del reactivo y la otra fue el blanco. Se esperó el tiempo de reacción y se procedió a medir.
4. Se anotó la lectura del equipo, concentración en ppm de hierro (Fe).



5. Se repitió el procedimiento completo para la disolución del desecho sólido B.
 - Se utilizó la norma NALCO AP-6 (basada en norma Covenin 2737) para determinar el contenido de hexafluorosilicato por medio de un espectrofotómetro UV-visible y según el siguiente procedimiento:
 1. Se seleccionó el método de sílice (SiO_2) en el espectrofotómetro UV-visible (ver figura 3.4).
 2. Se llenaron dos celdas de 10 mL con la muestra preparada y filtrada al $20\%^{m/m}$ del desecho sólido A.
 3. A una de las celdas se le agregaron los sobres de los reactivos y la otra fue el blanco. Se esperó el tiempo de reacción y se procedió a medir.
 4. Se anotó la lectura del equipo, concentración en ppm de sílice (SiO_2).
 5. Se repitió el procedimiento completo para la disolución del desecho sólido B.
 - Se utilizó el Standard Methods 4500-Cl⁻ B para determinar el contenido de cloruro mediante el método de Mohr y según el siguiente procedimiento:
 1. Se agregaron 50 mL de la disolución preparada y filtrada al $20\%^{m/m}$ del desecho sólido A en una fiola de 250 mL.
 2. Se midió el pH y se ajustó entre 7 y 10. A pH ácido se procedió como en el paso 3. A pH básico se procedió como el paso 4.
 3. Se le agregó hidróxido de sodio 10 N, hasta el cambio de viraje del indicador fenolftaleína de ácido a básico.
 4. Se le agregó disolución de ácido sulfúrico 0,02 N, hasta el cambio de viraje del indicador fenolftaleína de básico a ácido.
 5. Como indicador de la titulación se agregó $\frac{1}{2}$ mL de disolución indicadora de cromato de potasio (K_2CrO_4) y se agitó.
 6. Se procedió a titular con la disolución de nitrato de plata, agitando constantemente hasta que el color de la disolución cambió de amarillo verdoso a un color ladrillo leve.



7. Se anotó el volumen gastado de nitrato de plata (AgNO_3) y se obtuvo la concentración en ppm de cloruro.
 8. Se repitió el procedimiento completo para la disolución del desecho sólido B.
- Se utilizó el Standard Methods 2540 D para determinar el contenido de sólidos suspendidos del desecho en disolución, según el siguiente procedimiento:
 1. Se insertó el papel filtro de 0,45 micras en el equipo de filtración al vacío y se lavó con tres volúmenes sucesivos de 20 mL de agua destilada, se succionó hasta eliminar completamente el agua, se apagó el vacío y descartó el agua de lavado.
 2. Se retiró el filtro del equipo de filtración, colocándolo en crisoles de porcelana y se secó en una estufa a 105 °C durante una hora.
 3. Se enfrió en un desecador y se llevó a peso constante.
 4. Se prepararon 100 g de disolución al 20%^{m/m} del desecho sólido A y se procedió a filtrar la disolución al vacío.
 5. Cuidadosamente se separó el filtro del equipo y se colocó en la capsula de porcelana, se secó en la estufa a 105 °C durante una hora, se enfrió en un desecador y se pesó hasta peso constante.
 6. Se realizó el análisis por duplicado, se obtuvieron las masas de residuo y se calculó el porcentaje de sólidos totales suspendidos para el desecho sólido.
 7. Se repitió el procedimiento completo para 100 g de disolución al 20%^{m/m} del desecho sólido B.



3.2.2. Mediante el estudio de las características del desecho, se seleccionaron según la revisión bibliográfica, los distintos procesos usados en la recuperación y/o tratamiento del mismo, para ser aplicados a nivel de laboratorio.

Este tipo de desecho sólido de fluoruro de potasio puede ser tratado o recuperado mediante los siguientes procesos:

- ✓ Regeneración de hidróxido de potasio a partir del tratamiento del fluoruro de potasio con óxido de calcio:
 - Según su solubilidad en agua, se prepararon unas disoluciones del desecho para posteriormente darse la reacción con CaO o cal viva, de acuerdo a la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Condiciones del tratamiento del desecho sólido de fluoruro de potasio con óxido de calcio

Disolución al 30% ^m / _m de los desechos sólidos	Desechos sólidos utilizados	Condiciones de reacción		
		Exceso de CaO (% ^m / _m)	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción (h)
1	Sin neutralizar (relación másica 1:1 entre el desecho sólido A y el B)	30	65	3
2	Neutralizada (mezcla de los desechos sólidos A y B hasta pH neutro)	30	65	3
3	Desecho sólido B	30	65	3

Nota: durante la reacción, la agitación se mantuvo constante entre 200 y 300 rpm.



- Se utilizó la norma NVE 179-08 (basada en la norma UOP248-92) para determinar el contenido de KOH en la disolución (producto de la reacción), mediante el siguiente procedimiento:
 1. Se pesaron $(5,0000 \pm 0,0001)$ g del sobrenadante de la disolución de reacción en una fiola de 250 mL y se agregó 100 mL de agua destilada.
 2. Se agregaron unas gotas de fenolftaleína y se tituló con disolución de HCl 0,5 N hasta el cambio de viraje del indicador de rosa intenso a rosa tenue.
- Se realizó el tratamiento para la neutralización de los lodos (precipitado de fluoruro de calcio producto de la reacción) con características básicas, mediante burbujeo con dióxido de carbono y lavados con agua, según el siguiente procedimiento:

Burbujeo con dióxido de carbono:

1. En un cilindro de capacidad de 100 mL, se agregaron en una relación másica 1:1, $(20,00 \pm 0,01)$ g del lodo y $(20,00 \pm 0,01)$ g de agua destilada. Se agitó hasta homogeneizar la disolución y se midió el pH inicial con un pH-metro.
2. Se insertó el difusor de dióxido de carbono y se controló el flujo de gas a $(1,5 \pm 0,1)$ L_{min} mediante un rotámetro.
3. Se tomó el tiempo transcurrido desde el inicio del paso del gas hasta que el pH de la disolución disminuyó a un valor de 8.

Lavados con agua:

1. Se midió el pH inicial del lodo.
2. Se pesaron $(5,00 \pm 0,01)$ g del lodo y se colocaron en un recipiente de filtración al vacío.
3. Se hicieron lavados del lodo con 10 mL de agua destilada hasta lograr un pH en el agua de lavado cercano a 8. Se recolectó y midió el volumen gastado de agua de lavado.
4. Se repitieron los pasos del 1 al 3, pero realizando los lavados con agua caliente (60 °C aproximadamente).

- ✓ Recuperación del desecho sólido de fluoruro de potasio, mediante un proceso de purificación por filtración y secado (ver figura 3.5):
 - Según su solubilidad en agua, se preparó una disolución de los desechos sólidos A y B (en una relación másica 1:1) y a la concentración requerida.
 - Se utilizó la norma NVE 109-14 (basada en la norma ASTM D1067 B) para determinar la acidez o alcalinidad, mediante una titulación ácido-base; para posteriormente neutralizar la disolución del desecho con KOH o agua ácida (de HF) según sea el caso.
 - Se filtró la disolución a través de diferentes micrajés.
 - Se eliminó el agua por evaporación.

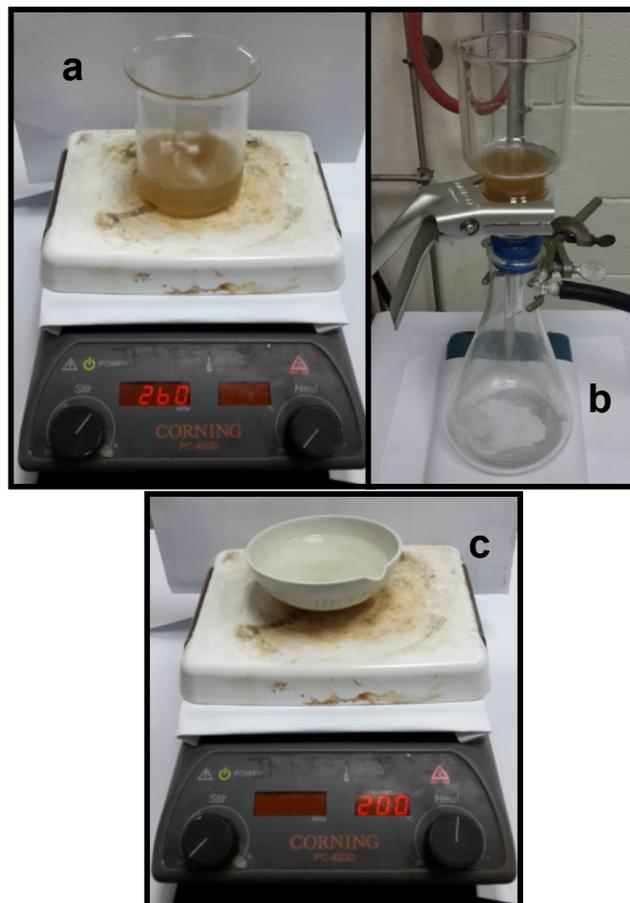


Figura 3.5: a) Disolución en agua y posterior neutralización de las muestras de los desechos sólidos. b) Filtración al vacío de la disolución neutra de los desechos sólidos. c) Evaporación del agua para la obtención del sólido de KF purificado.



- Se caracterizó la sal obtenida mediante los siguientes análisis descritos anteriormente:
 - Se utilizó la norma NVE 109-14 (basada en la norma ASTM D1067 B) para determinar el contenido de acidez o alcalinidad, mediante una titulación ácido-base.
 - Composición:
 - Se utilizó la norma Covenin 3164 para determinar el contenido de fluoruro, mediante el electrodo de ión selectivo.
 - Se utilizó el Standard Methods 3111 B para determinar el contenido de potasio, mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica.
 - Se utilizó la norma NALCO AP-16 (basada en el Standard Methods 3500-Fe B), para determinar el contenido de hierro por medio de un espectrofotómetro UV-visible.
 - Se utilizó la norma NALCO AP-6 (basada en norma Covenin 2737), para determinar el contenido de hexafluorosilicato por medio de un espectrofotómetro UV-visible.
 - Se utilizó el Standard Methods 4500-Cl⁻ B para determinar el contenido de cloruro, mediante el método de Mohr.

3.2.3. Implementando un proceso piloto, para la recuperación de aproximadamente 30 kg de desecho sólido.

- ✓ Según su solubilidad en agua, se preparó en un recipiente de capacidad de 200 kg, una disolución de los desechos sólidos A y B (en una relación másica 1:1) y a la concentración requerida.
- ✓ Se realizó el tratamiento de la disolución del desecho sólido según el proceso más viable estudiado a nivel de laboratorio.
- ✓ Se determinó el rendimiento del proceso de recuperación del desecho sólido de fluoruro de potasio a escala piloto, mediante la ecuación 3.1.

$$\% \text{ P/p Re nd} = \frac{m_{\text{sólido.obtenida}}}{m_{\text{total.deshos}}} \times 100\% \quad (\text{Ec. 3.1})$$



Donde:

$\%^{m}/m$ Rend: porcentaje de rendimiento del proceso a escala piloto, ($\%^{m}/m$).

$m_{\text{sólido obtenida}}$: masa del producto o sólido obtenido luego de darse el proceso a escala piloto, (g).

$m_{\text{total desechos}}$: masa inicial total del desecho sólido a ser tratado, (kg).

3.2.4. Aplicando normas estandarizadas para determinar la composición y características de la sal obtenida.

Se caracterizó la sal obtenida mediante los siguientes análisis descritos anteriormente:

- ✓ Se utilizó la norma NVE 109-14 (basada en la norma ASTM D1067 B) para determinar el contenido de acidez o alcalinidad mediante una titulación ácido-base.
- ✓ Composición:
 - Se utilizó la norma Covenin 3164 para determinar el contenido de fluoruro, mediante el electrodo de ión selectivo.
 - Se utilizó el Standard Methods 3111 B para determinar el contenido de potasio, mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica.
 - Se utilizó la norma NALCO AP-16 (basada en el Standard Methods 3500-Fe B) para determinar el contenido de hierro por medio de un espectrofotómetro UV-visible.
 - Se utilizó la norma NALCO AP-6 (basada en norma Covenin 2737) para determinar el contenido de hexafluorosilicato por medio de un espectrofotómetro UV-visible.
 - Se utilizó el Standard Methods 4500-Cl⁻ B para determinar el contenido de cloruro mediante el método de Mohr.



3.2.5. Determinando los costos asociados al proceso de recuperación del desecho sólido a escala piloto, y las ganancias que el producto final podría aportar.

Se realizó una estimación de costos, tales como: costos de las materias primas, de operación, de análisis y/o caracterización del producto, así como también se estimaron las horas hombre implementadas en la recuperación del desecho a escala piloto, además del valor del producto obtenido a nivel comercial. La estimación se realizó mediante el análisis beneficio-costado (R_{B-C}), el cual es una técnica de evaluación que se emplea para determinar la conveniencia y oportunidad de un proyecto (Jiménez Boulanger, Espinoza Gutiérrez y Fonseca, 2007). Esta relación ayuda a decidir acerca de la justificación económica del proyecto y, por definición, expresa la relación entre el beneficio percibido por los usuarios y el costo en que se incurre al realizar el proyecto, siendo entonces:

$$R_{B-C} = \frac{\text{Beneficios}}{\text{Costos}} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Donde, los beneficios se definen como la diferencia entre las ventajas y desventajas para el usuario o la diferencia entre los beneficios positivos y negativos para el usuario. Y los costos comprenden las inversiones y los gastos de operación y mantenimiento menos las economías y los valores de recuperación. Tanto el numerador como el denominador se deben calcular en términos de su valor equivalente, ya sea, a través del valor actual o del equivalente anual.

Desde el punto de vista económico, un proyecto se justifica si $R_{B-C} \geq 1$, ya que al ser iguales los beneficios y los costos equivalentes, se garantiza la recuperación total, en forma de beneficio, del gasto en que se incurre y es, por tanto, la igualdad en esa expresión, la que establece la justificación mínima para realizar la inversión. (Giugni de Alvarado, Etedgui de Betancourt, Gonzalez de Salama y Guerra Torrealba, 2007)



3.3. Población y muestra

Se entiende por población al “conjunto finito o infinito de elementos con características comunes, para los cuales serán extensivas las conclusiones de la investigación. Esta queda limitada por el problema y por los objetivos del estudio”. Se entiende por muestra al "subconjunto representativo y finito que se extrae de la población accesible" (Arias, 2006). Es decir, representa una parte de la población objeto de estudio. De allí es importante asegurarse que los elementos de la muestra sean lo suficientemente representativos de la población que permita hacer generalizaciones.

Ahora bien, como se mencionó anteriormente, la evaluación de un proceso de recuperación a escala piloto, de un desecho sólido de fluoruro de potasio de una planta de alquilación, se realizó mediante el estudio de dos procesos a nivel de laboratorio, donde para ambos se partió de una muestra única tomada directamente del proceso de secado del desecho, utilizado actualmente en la planta de alquilación. Cabe destacar, que posteriormente se aplicó al desecho y a escala piloto, el proceso más viable estudiado a nivel de laboratorio, donde aproximadamente 30 kg de este desecho fue procesado y así de esta manera obtener el rendimiento de dicho proceso y un producto con posibles características comerciales.

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos para cada objetivo propuesto en esta investigación, de manera tal de cumplir con el objetivo general de la misma, el cual se basa en la recuperación a escala piloto, de un desecho sólido de fluoruro de potasio.

4.1 Caracterizar, en su etapa inicial, el desecho sólido de KF mediante análisis normalizados de laboratorio.

Como se mencionó anteriormente, el desecho sólido de estudio es producto de la neutralización de los vapores ácidos de HF (provenientes de las descargas de alivio de la zona ácida de la planta de alquilación) con corrientes de KOH (ver reacción 2.1), dando como resultado una disolución de KF, H₂O y KOH (en el caso de estar en exceso), a la cual, se le elimina el agua por medio de evaporación; obteniéndose así el desecho sólido (sal de fluoruro de potasio en mayor proporción). Cabe destacar, que este desecho suministrado por el personal de la planta de alquilación consta o se presenta en dos formas, como se muestra en la figura 4.1.

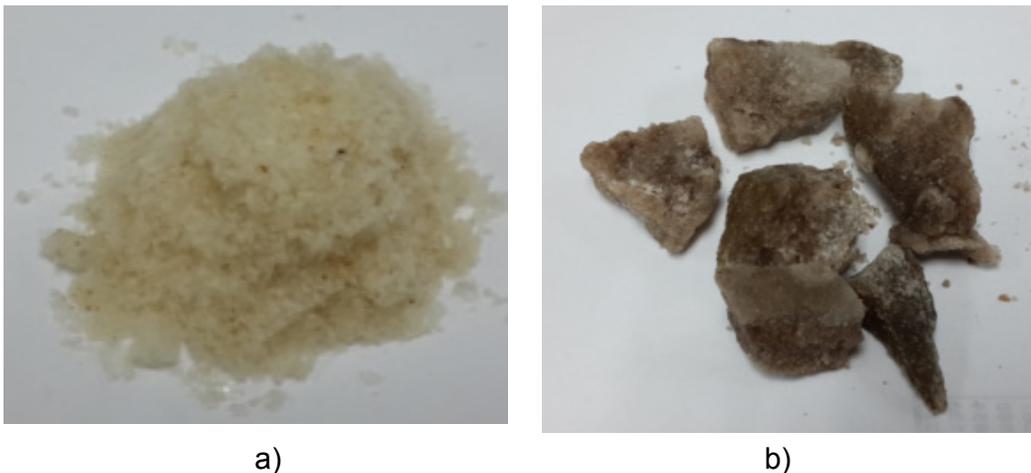


Figura 4.1: a) Desecho sólido A. b) Desecho sólido B



Como se puede apreciar en la figura 4.1, las muestras de los desechos sólidos de fluoruro de potasio se diferencian visualmente en su apariencia y color, donde una se encontraba más solidificada que la otra, por lo que fue imprescindible realizar su caracterización mediante los siguientes estudios y/o determinaciones:

4.1.1. Estudios de solubilidad

Se realizó un estudio de solubilidad a diferentes concentraciones de los desechos sólidos A y B en agua y a diferentes temperaturas. Este estudio se realizó con el objetivo de determinar su máxima solubilidad en agua y la incidencia de la temperatura en la misma, y así de esta forma proceder a las posteriores determinaciones y recuperación respectiva de los desechos sólidos de KF.

Los resultados obtenidos del estudio de solubilidad para el desecho sólido A se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1: Estudio de solubilidad del desecho sólido A en agua

Concentración del desecho sólido A (%^m/m)	Observaciones
20	Soluble completamente a temperatura ambiente, con impurezas de color marrón suspendidas.
30	A temperatura ambiente se disolvió completamente la sal, con impurezas de color marrón suspendidas.
35	Parcialmente insoluble a temperatura ambiente, observándose partículas de la sal sin disolver y con impurezas de color marrón suspendidas.
40	A temperatura ambiente se observaron cristales del soluto en el fondo. Se inició un calentamiento progresivo de la disolución hasta disolver completamente los cristales a una temperatura de 45 °C, observándose impurezas de color marrón suspendidas.
50	No se solubilizó a temperatura ambiente. Se aumentó la temperatura hasta 80 °C, observándose una completa disolución del soluto.
60	Insoluble a temperatura ambiente. Se aumentó la temperatura hasta 80 °C sin observarse disolución del sólido.

Nota: para todas las pruebas se mantuvo una agitación constante de 260 rpm.



Como puede observarse en la tabla 4.1, el desecho sólido A, a una concentración del 20% y 30%^{m/m} en agua, es soluble a temperatura ambiente (25 °C), siendo parcialmente insoluble a concentraciones del 35 y 40%^{m/m} en agua a la misma temperatura. Ahora bien, entendiéndose por solubilidad como “la máxima cantidad de soluto que se disolverá en una cantidad dada de disolvente a una temperatura específica” (Chang y College, 2002), los resultados obtenidos al 35 y 40%^{m/m} indican que el disolvente sobrepasó su capacidad máxima de disolución de la sal a temperatura ambiente, encontrándose entonces el mismo resultado para las concentraciones del 50 y 60%^{m/m} del mismo desecho, donde se observó una gran cantidad de sal que no se solubilizó a 25 °C, donde para la del 50%^{m/m}, se obtuvo una disolución sobresaturada a 80 °C, con una disolución completa de la sal; en cambio para la disolución al 60%^{m/m} del desecho, no se logró observar una completa disolución de la sal a 80 °C de temperatura.

Cabe resaltar, que en este estudio se observó que la disolución de este sólido se lleva a cabo mediante un proceso endotérmico (reacción o proceso químico que absorbe calor), ya que la temperatura de la disolución disminuyó hasta 10 °C. Además, es importante señalar que el comportamiento de esta sal en disolución es similar a la mayoría de las sales con respecto al efecto de la temperatura en su solubilidad. En la mayoría de los casos, aunque no en todos, la solubilidad de una sustancia sólida aumenta con la temperatura. Sin embargo, no hay una correlación clara entre el signo del $\Delta H_{\text{disolución}}$ y la variación de la solubilidad con la temperatura. (Chang y College, 2002)

Por otra parte, en el estudio de solubilidad del desecho sólido B, se observó otro comportamiento donde la sal resultó soluble en agua y a temperatura ambiente a las concentraciones del 20, 30, 35, 40 y 50%^{m/m}; además de ser, a la misma temperatura, parcialmente insoluble y completamente insoluble a las concentraciones de 55 y 60%^{m/m}, respectivamente, donde, al aumentar la temperatura de las mismas disoluciones, se logró disolver completamente la sal (ver tabla 4.2).

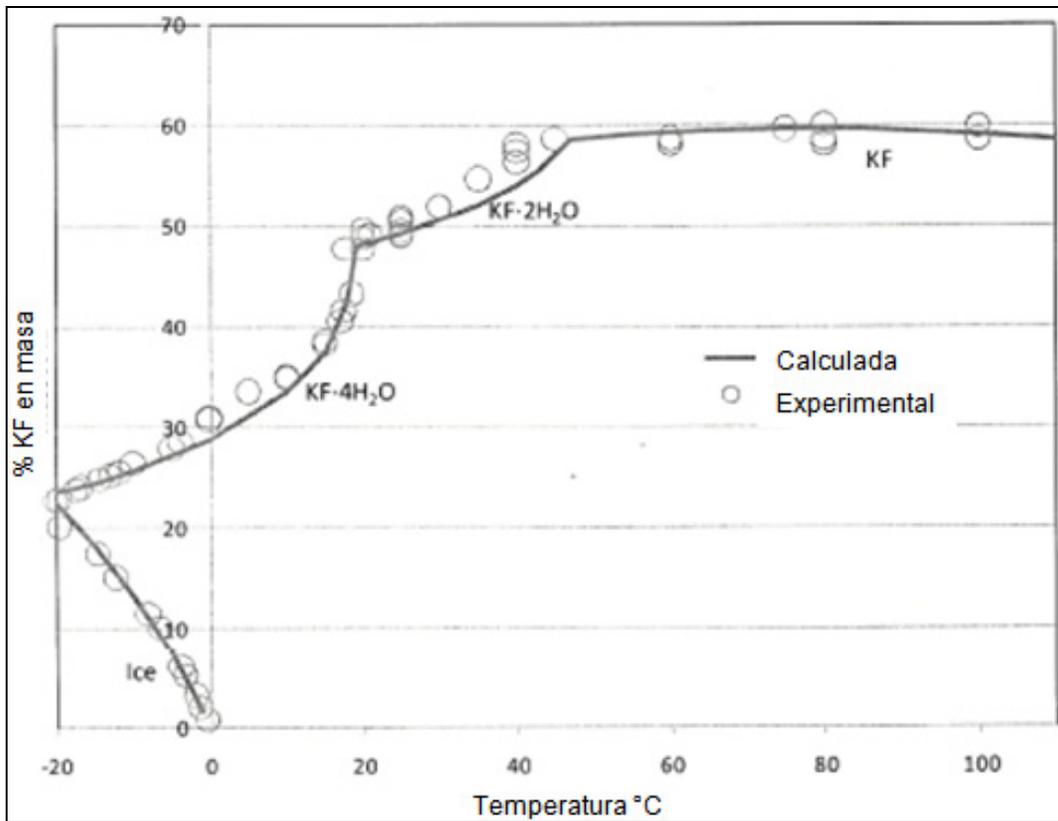


Tabla 4.2: Estudio de solubilidad del desecho sólido B en agua

Concentración del desecho sólido B (% ^m /m)	Observaciones
20	Completamente soluble a temperatura ambiente, con impurezas de color marrón suspendidas.
30, 35, 40, 50	Soluble a temperatura ambiente, con impurezas de color marrón suspendidas.
55	Parcialmente insoluble a temperatura ambiente. Soluble a 30 °C, con impurezas de color marrón suspendidas.
60	Insoluble a temperatura ambiente. Se calentó hasta una temperatura de 60 °C, observándose la disolución de la sal.

Nota: para todas las pruebas se mantuvo una agitación constante de 260 rpm.

Los resultados muestran que el desecho sólido B tiene una mayor solubilidad en agua que el desecho sólido A, donde incluso el primero presenta, en dicho solvente, un calor de disolución negativo ($\Delta H_{\text{disolución}} < 0$), es decir, el proceso de disolución de este desecho sólido en agua liberó calor (aumentando la temperatura de la disolución) constituyendo entonces un proceso exotérmico. Además, al igual que el desecho sólido A, presenta una mayor solubilidad en agua al aumentar la temperatura, pero con un comportamiento que se ajusta a la curva de solubilidad del fluoruro de potasio en agua mostrada en la figura 4.2, en donde se observa que a 25 °C, el agua puede soportar una máxima cantidad de KF correspondiente a una concentración cercana al 50%^m/m, lo que puede corroborarse con los resultados obtenidos del estudio de solubilidad del desecho sólido B. También puede darse la misma conclusión con respecto a las concentraciones del 55 y 60%^m/m, ya que al ser extrapoladas las mismas en dicha curva, se obtienen temperaturas de disolución cercanas a las obtenidas en esta investigación.



Fuente: (Thomsen, 2009)

Figura 4.2: Diagrama de fase para el sistema binario KF-H₂O. Solubilidad del KF en agua como función de la temperatura.

Como se mencionó anteriormente, esta sal forma dos hidratos en agua (ver figura 4.2). El tetrahidrato KF.4H₂O que es la forma estable en equilibrio con una disolución binaria a temperatura por debajo de 17,7 °C; entre 17,7 y aproximadamente 45 °C, la forma estable es la dihidratada (KF.2H₂O) y por encima de 45 °C, la forma anhidra de KF precipitará desde una disolución sobresaturada (Thomsen, 2009). Ahora bien, debido a que el desecho sólido B presenta un comportamiento de solubilidad similar al de la figura 4.2, se puede concluir que este desecho forma en agua los hidratos de fluoruro de potasio mencionados, lo que no ocurre con el desecho sólido A, posiblemente al hecho de que no se solvata en agua de igual forma, afectando así la solubilidad de esta sal.

Por último, con los resultados obtenidos de este estudio de solubilidad se determinó que para ambos desechos sólidos se prepararan disoluciones al



20%^m/_m en agua, de manera tal de garantizar la completa disolución de las muestras, y así realizar las determinaciones necesarias para su caracterización.

4.1.2. Acidez o alcalinidad

El proceso de obtención de los desechos sólidos (A y B) tiene como primera fase una reacción de neutralización entre el HF (de los vapores ácidos) y el KOH, la cual puede o no resultar completamente neutra si no es bien monitoreada durante el proceso, razón por la que el desecho sólido obtenido puede presentar características ácidas o básicas. Es por ello que, como parte de su caracterización, se realizó una determinación de la acidez o alcalinidad de los desechos sólidos de fluoruro de potasio A y B, mediante una titulación ácido-base utilizando fenolftaleína como indicador. Los resultados se muestran en la tabla 4.3.

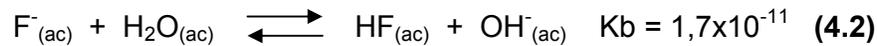
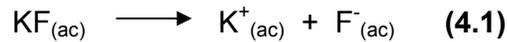
Tabla 4.3: Acidez y alcalinidad de los desechos sólidos

Acidez del desecho sólido A (± 5) %^m/_mHF	Alcalinidad del desecho sólido B (± 0,1) %^m/_mKOH
24	0,4

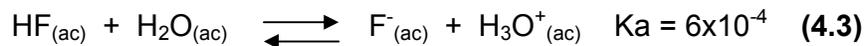
En primera instancia, se realizó una determinación del pH de las disoluciones de los desechos sólidos, resultando ser 5,22 y 11,03 para el desecho sólido A y B, respectivamente. Estos resultados fueron verificados con los valores de acidez o alcalinidad mostrados en la tabla 4.3, donde se observa que el desecho sólido A mostró características ácidas en disolución, en cambio, el B resultó tener características básicas. La acidez representada como %^m/_mHF resultó ser de 24±5 para el desecho sólido A, lo cual indica que en su proceso de obtención, la reacción de neutralización no fue completa, quedando así cantidades remanentes de ácido fluorhídrico en el medio. Por otro lado, el desecho sólido B presentó una alcalinidad de (0,4±0,1)%^m/_m de KOH, indicando entonces que para la obtención de esta muestra, los vapores ácidos fueron neutralizados en su totalidad, dejando así un remanente de hidróxido de potasio en el medio.



Cabe destacar que estos resultados obtenidos de acidez o alcalinidad de las muestras de estudio, explicarían también el comportamiento de la solubilidad de dichas muestras, siendo la disociación de la sal de fluoruro de potasio en agua como sigue:



Tal como se muestra en la reacción 4.2, el ión fluoruro, producto de la disociación del KF (ver reacción 4.1), se hidroliza formando un equilibrio según su constante de disociación K_b , donde los productos son el ácido fluorhídrico e iones oxidrilos. Ahora bien, el desecho sólido B al presentar una alcalinidad remanente, posee iones OH^- que en la hidrolisis del ión F^- , actúan como efecto de ión común desplazando el equilibrio a la izquierda, hacia la formación de iones fluoruro, lo que conlleva a una mayor presencia de estos iones en disolución, aumentando así la solubilidad del mismo (Chang y College, 2002). Caso contrario que pasa con el desecho sólido A, que posee una acidez remanente por la presencia de ácido fluorhídrico, donde este último se hidroliza formando un equilibrio según su constante de acidez (ver reacción 4.3), constituyendo entonces el ión fluoruro, producto de dicho equilibrio, un ión común que desplazaría el equilibrio de la hidrolisis del HF hacia la formación de reactivos, causando así una cierta disminución de la solubilidad de la sal en agua.



4.1.3. Composición

4.1.3.1. Contenido de fluoruro

Debido a que se trata de desechos sólidos de fluoruro de potasio, se determinó el contenido de fluoruro en los mismos, mediante una técnica muy precisa para la determinación de este tipo de aniones como lo es la potenciometría directa, la cual se basa en la medición del potencial de la muestra generado por la presencia de iones fluoruro y de esta manera, determinar el contenido de este analito mediante una curva de calibración.



Cabe destacar que, las condiciones del tratamiento tanto de los patrones de fluoruro (provenientes de un patrón primario de NaF) como de las muestras, fueron las mismas, es decir, que debido a diferentes consideraciones para el uso de este tipo de electrodos, mencionadas en la revisión bibliográfica, se utilizó una disolución buffer (reactivo TISAB) para ajustar la fuerza iónica y el pH del medio, eliminando así posibles interferencias en las mediciones. Dicho reactivo contiene un buffer de acetato/ácido acético que ajusta el pH de la disolución alrededor de 5, pH en el cual la formación de HF es despreciable y la concentración de OH⁻ es insignificante, siendo este último, un anión al cual el electrodo también responde; además de contener cloruro de sodio para establecer una fuerza iónica constante y alta; y un agente acomplejante que remueve cationes que pueden interferir formando complejos con fluoruro (Manual Metrohm, s.f.).

La curva de calibración obtenida al graficar Log(ppmF⁻) en función del potencial de la disolución (según la Ec. 2.2), se muestra en la siguiente figura:

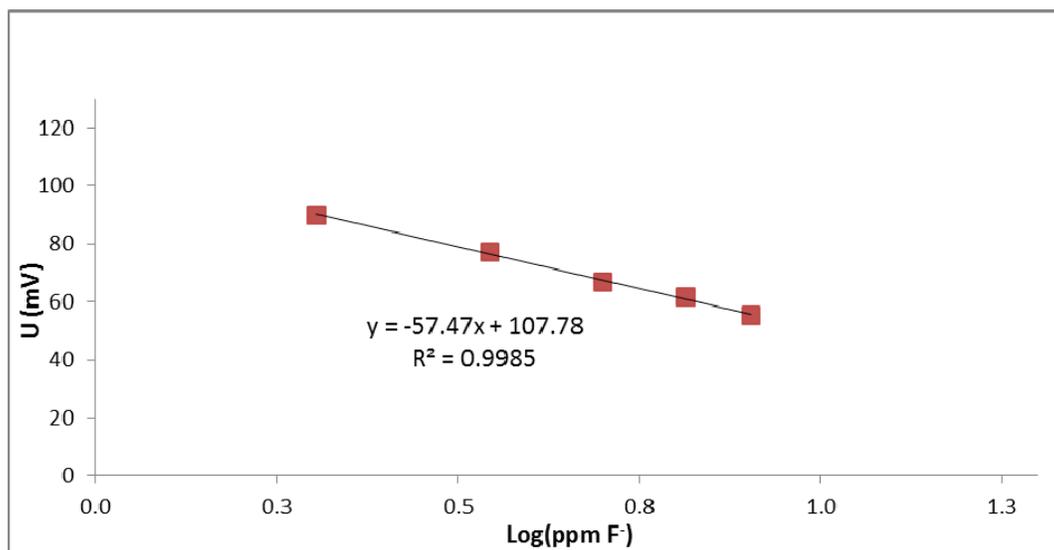


Figura 4.3: Curva de calibración para la determinación del contenido de ión fluoruro

Para la obtención de la curva de calibración, se midió el potencial de los patrones de fluoruro (ver apéndice A, tabla A.5) diluidos en la misma proporción con el reactivo TISAB, quedando una concentración final para los patrones de 2



a 8 ppm de F^- . La ecuación de la recta obtenida de esta curva se ajusta a la Ec. 2.2 en donde la pendiente de la curva corresponde a $-57,47$ mV (ver figura 4.3), valor el cual es muy cercano al reportado en la bibliografía para este tipo de electrodo ($-59,16$ mV a 25 °C, ver tabla 2.2), constituyendo así una diferencia de solo un $2,86\%$, valor el cual es aceptable ya que para este electrodo la reproducibilidad se encuentra en un intervalo del 2 al 3%. Este hecho es indicativo de que las determinaciones de fluoruro realizadas a partir de esta curva fueron confiables, ya que además posee una buena linealidad con un coeficiente de correlación de $0,9985$ (ver figura 4.3).

Es importante señalar que la exactitud del método se verificó con un patrón de fluoruro de potasio grado reactivo (con una pureza de $KF \geq 99,5\%^{m/m}$), donde al realizar la determinación para este patrón, el contenido de F^- resultó ser de $(32,5 \pm 0,2)\%^{m/m}$, el cual al ser transformado con la relación gravimétrica de masas moleculares entre el ión fluoruro y el fluoruro de potasio, arrojó un resultado de $(99,4 \pm 0,6)\%^{m/m}$ de KF (ver apéndice B, cálculos típicos B.1.2), constituyendo así este resultado un valor muy aceptable.

Ahora bien, los resultados obtenidos para cada muestra de desecho sólido se observan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Contenido de fluoruro en las muestras de los desechos sólidos

Muestra	Fluoruro ($\pm 0,3$) $\%^{m/m}$
Desecho sólido A	39,7
Desecho sólido B	27,6

Se puede apreciar que ambas muestras poseen una cantidad considerable de iones fluoruro, en donde, debido a la acidez de la muestra del desecho sólido A, se puede encontrar una cantidad de este ión como HF_2^- no disociado que en la disolución se representaría como KHF_2 (Betancourt y Ruíz, 2010). Por su parte, la muestra del desecho sólido B con una alcalinidad que le garantiza un pH en disolución mayor a 7, no presenta este inconveniente ya que a ese pH el ión fluoruro se encuentra completamente como F^- en disolución. Cabe destacar que para la determinación del ión fluoruro en cada

muestra, las mismas fueron previamente neutralizadas con KOH y HCl para los desechos sólidos A y B, respectivamente, y así de esta forma eliminar y descartar las interferencias causadas por los bajos y altos valores de pH. Posteriormente, como se había mencionado, se agregó el reactivo TISAB al momento de realizar las mediciones para de esta forma ajustar la fuerza iónica del medio y el pH de las muestras a un valor de 5,25, ya que el funcionamiento correcto del electrodo de ión específico de fluoruro se encuentra en un intervalo de pH de 5 a 7 (Manual Metrohm, s.f.).

4.1.3.2. Contenido de potasio

El contenido de potasio en las muestras de estudio se determinó mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica a la llama, en donde, en primera instancia, se preparó una curva de calibración utilizando como patrón primario cloruro de potasio (KCl) grado reactivo (con una pureza $\geq 99,5\%^{m/m}$), donde la concentración de los patrones de K se encontraban en un intervalo de 50 a 250 ppm (ver apéndice A, tabla A.9). La curva de calibración obtenida por el equipo se muestra en la figura 4.4:

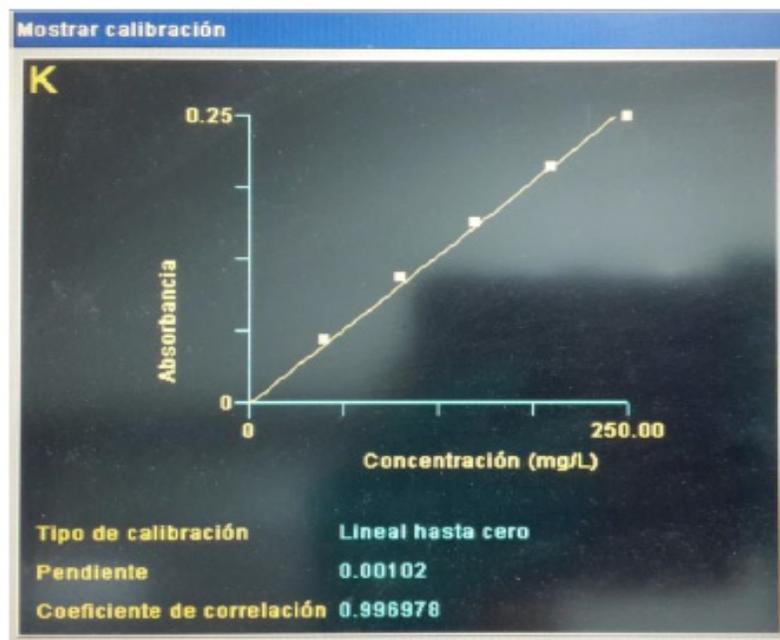


Figura 4.4: Curva de calibración para la determinación del contenido de ión potasio



Se verificó la exactitud del método mediante la determinación del contenido de potasio en el mismo patrón de KF usado en la determinación por potenciometría directa. Los resultados fueron satisfactorios arrojando un porcentaje de K de $(66,8 \pm 0,4)\%^{m/m}$, el cual al ser transformado con factor gravimétrico de masas moleculares, resultó un valor de $(99,3 \pm 0,6)\%^{m/m}$ de KF (ver apéndice B, cálculos típicos B.1.3).

Los resultados obtenidos para las muestras de estudio se observan en la tabla 4.5, donde es apreciable que la muestra del desecho sólido B posee un mayor porcentaje de potasio que la A, aunque en ambos resultados la cantidad de este metal es considerable.

Tabla 4.5: Contenido de potasio en las muestras de los desechos sólidos

Muestra	Potasio ($\pm 0,1$) $\%^{m/m}$
Desecho sólido A	48,9
Desecho sólido B	64,3

Los resultados indican que gran parte de la muestra del desecho sólido B se encuentra en forma de fluoruro de potasio, aunque una pequeña cantidad de potasio corresponde al KOH que también está presente en la mencionada muestra, según los resultados obtenidos de la alcalinidad del mismo (ver tabla 4.3). Por otro lado, una menor cantidad de potasio en la muestra del desecho sólido A es indicativo de que no toda esta muestra se encuentra como sal de fluoruro de potasio y por ende posee otras impurezas o contaminantes. Cabe resaltar que este último punto podría explicar la razón de porque el desecho sólido A presentó una menor solubilidad en agua que el B, el cual está constituido en su mayoría por KF que es una sal con alta solubilidad en agua según los resultados obtenidos. Ahora bien, con respecto al desecho sólido A, una posible presencia de otra sal de fluoruro en el mismo, afectaría la solubilidad de este en agua, ya que por ejemplo, el fluoruro de sodio tiene una solubilidad en agua cerca del 4% en masa a temperaturas por debajo de los 100 °C (Thomsen, 2009). Aunque este último planteamiento no pudo ser verificado por no poseer técnicas analíticas para la determinación de sodio, es

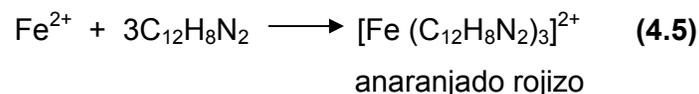


posible su presencia en este tipo de muestras debido a que en lugar de utilizar una base fuerte como KOH para la neutralización de los vapores ácidos de HF, se haya utilizado también otra base fuerte como lo es el hidróxido de sodio (NaOH), generando así la sal de fluoruro de sodio, según la reacción 4.4.



4.1.3.3. Contenido de hierro y hexafluorosilicato

Como parte de la caracterización de las muestras de fluoruro de potasio, también realizó la determinación de hierro y hexafluorosilicato mediante mediciones espectrofotométricas. En esta técnica, el analito presente se hace reaccionar con un compuesto con el cual forma un complejo que absorbe en la región UV-visible, relacionando así la absorbancia con la concentración del analito a determinar según la ley de Beer. Para el caso del hierro, las muestras de estudio se trataron con un compuesto orgánico llamado 1,10-fenantrolina con el cual el hierro presente en estado de oxidación +2, forma un complejo de color anaranjado (ver reacción 4.5) que tiene su máximo de absorción a 508 nm. Cabe destacar que mediante este método, se determina el contenido de hierro en un intervalo de 0,1 a 3 ppm.



Por otro lado, el contenido de hexafluorosilicato (SiF_6^{2-}) en las muestras de los desechos sólidos se obtiene al tratar las mismas, en medio ácido, con la sal inorgánica de molibdato de amonio formando así un compuesto heteropoliácido de silicio molibdeno amarillo y soluble en agua, el cual tiene su máxima absorbancia a 452 nm. En dicha determinación, el equipo arroja la concentración como ppm de dióxido de silicio (SiO_2), que luego es transformada a ppm de hexafluorosilicato por la relación gravimétrica de masas moleculares. Los resultados obtenidos se encuentran en las tablas 4.6 y 4.7.



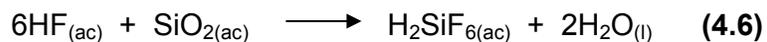
Tabla 4.6: Contenido de hierro en las muestras de los desechos sólidos

Muestra	Hierro (± 0,04) ppm
Desecho sólido A	0,53
Desecho sólido B	1,11

Tabla 4.7: Contenido de hexafluorosilicato en las muestras de los desechos sólidos

Muestra	Hexafluorosilicato (± 0,1) ppm
Desecho sólido A	141,2
Desecho sólido B	98,2

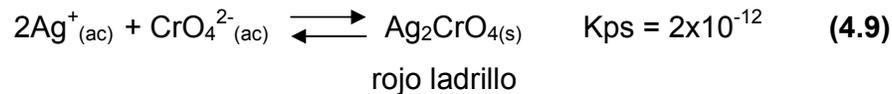
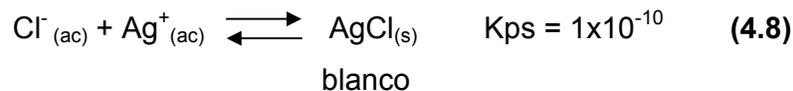
Ambas analitos resultaron ser contaminantes que no aportan mucho en el balance global de la composición de los desechos sólidos de fluoruro de potasio, siendo sus contenidos de tan solo (0,53±0,04) ppm de hierro y (141,2±0,1) ppm de hexafluorosilicato para la muestra A y; (1,11±0,04) ppm de hierro y (98,2±0,1) ppm de hexafluorosilicato para la muestra B; los cuales posiblemente sean procedentes de las aguas de proceso utilizadas en el tratamiento de los vapores ácidos de HF. Cabe destacar que, el hexafluorosilicato se forma a partir de la reacción entre el sílice presente en dichas aguas y el HF (ver reacción 4.6) para dar ácido hexafluorosilícico (H₂SiF₆) que luego al momento de darse la neutralización de estos vapores ácidos con KOH, se obtiene la correspondiente sal de potasio fluorosilicato (ver reacción 4.7) de muy baja solubilidad (ver apéndice C, tabla C.1). Por esta razón expuesta, la muestra A al tener una acidez libre, arrojó un resultado mayor de SiF₆²⁻ que la muestra B (ver tabla 4.7), afectando también en cierta medida la solubilidad en agua del desecho sólido, por lo que este parámetro resultó más bajo para la muestra A con respecto a la B.





4.1.3.4. Contenido de cloruro

La determinación del contenido de cloruro en las muestras de los desechos sólidos se realizó a través de una titulación de precipitación denominada método de Mohr. Este método se basa en precipitar todo el cloruro como cloruro de plata (precipitado de color blanco), según la reacción 4.8, utilizando cromato de potasio como indicador, el cual forma con la plata en exceso, un precipitado de cromato de plata de color rojo ladrillo (ver reacción 4.9), indicando así el punto final de la valoración.



Tomando en cuenta las consideraciones necesarias para realizar esta determinación, mencionadas en la revisión bibliográfica, se obtuvo el contenido de cloruro en las muestras de estudio como se observa en la tabla 4.8, donde por ejemplo, debido a la acidez y alcalinidad de las muestras, estas debieron ser previamente ajustadas a valores de pH en un intervalo entre 7 y 10 con hidróxido de sodio y ácido sulfúrico diluido para la muestra del desecho sólido A y B, respectivamente.

Tabla 4.8: Contenido de cloruro en las muestras de los desechos sólidos

Muestra	Cloruro (± 9) ppm
Desecho sólido A	258
Desecho sólido B	441

Los resultados obtenidos muestran un bajo contenido de cloruro en los desechos sólidos, constituyendo así una poca presencia de este ión en las mismas que no afecta en mayor medida el balance general, en lo que se refiere a su composición. Cabe destacar que esta determinación se realizó por la



posible presencia del ión procedente de las aguas de proceso utilizadas en el tratamiento de los vapores ácidos de ácido fluorhídrico.

4.1.3.5. Contenido de sólidos suspendidos en disolución

Debido a que en el estudio de solubilidad de los desechos sólidos, se observó presencia de impurezas suspendidas en las disoluciones a diferentes concentraciones y que no se solubilizaban a ninguna temperatura de estudio, se procedió a determinar el contenido de estos sólidos suspendidos en disolución de las muestras de estudio, al filtrar las disoluciones preparadas de estos al 20%^m/_m por un papel filtro de 0,45 micras, secando el residuo retenido a 105 °C y calculando la cantidad del mismo por diferencia de masa. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 4.9, donde se observa que el contenido de estos sólidos o impurezas insolubles presentes en las muestras de estudio dieron valores bajos de entre 1 y 2%^m/_m, por lo que la mayor parte de estos desechos están compuestos por una sal de fluoruro altamente soluble en agua.

Tabla 4.9: Contenido de sólidos suspendidos de las muestras de los desechos sólidos en disolución retenidos en un papel de filtro de 0,45 micras

Muestra	Sólidos suspendidos en disolución ($\pm 0,02$) % ^m / _m
Desecho sólido A	1,82
Desecho sólido B	1,02

Es importante señalar que según los resultados obtenidos, el desecho sólido A posee una mayor cantidad de sólidos insolubles de un tamaño igual o mayor a 0,45 micrones en comparación con el desecho sólido B; además de que la presencia de estas impurezas en los desechos sólidos posiblemente se deba a compuestos orgánicos provenientes de la zona del sistema de alivio del proceso de alquilación, donde los vapores ácidos pueden estar acompañados de los subproductos de reacción como lo son alquilatos polimerizados que contaminan las muestras de estudio y le dan esa apariencia y coloración mostrada en la figura 4.1.



4.2 Analizar, a nivel de laboratorio, los posibles procesos de recuperación del desecho sólido de acuerdo a sus características y posterior utilidad.

Debido a que en la caracterización de las muestras de los desechos sólidos, y tal como se esperaba, estos resultaron tener en su composición un gran contenido de potasio y fluoruro, y pequeñas cantidades de impurezas como hierro, hexafluorosilicato, cloruro y partículas sólidas insolubles en disolución, se decidió estudiar, según la bibliografía, dos formas de tratamiento y/o recuperación de estos desechos sólidos de fluoruro de potasio, como: proceso de regeneración de hidróxido de potasio a partir del tratamiento del fluoruro de potasio con óxido de calcio y; recuperación del desecho sólido de fluoruro de potasio mediante un proceso de purificación por filtración y secado. Estos estudios se analizaron a nivel de laboratorio, como se muestra a continuación:

4.2.1 Proceso de regeneración de hidróxido de potasio a partir del tratamiento del fluoruro de potasio con óxido de calcio

De acuerdo a las alternativas de regeneración de KOH presentadas por Betancourt y Ruíz (2010), en donde, el procedimiento recomendado en dicha investigación consistía en que una disolución de fluoruro de potasio, proveniente de una columna de relleno para el tratamiento de vapores ácidos de HF, se hacía reaccionar con hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 (parte hidratada de la cal viva u óxido de calcio, CaO) según las reacciones 4.10 y 4.11.



En la reacción 4.11 se puede observar que el producto de la esta es un precipitado de fluoruro de calcio (comúnmente llamado fluorita) e hidróxido de potasio en disolución, constituyéndose así, la regeneración del KOH utilizado en primera instancia para el tratamiento de los vapores ácidos de ácido fluorhídrico. Cabe destacar que, entre los factores importantes que afectan el rendimiento de esta reacción son: la cantidad de cal (carga de cal necesaria para obtener la conversión completa), la temperatura y el tiempo de agitación;



donde los niveles óptimos de reacción para estos factores son: 30%^{m/m} de CaO en exceso (de la cantidad estequiométrica requerida), 65 °C de temperatura y 3 horas de reacción (Betancourt y Ruíz, 2010).

Como se mencionó anteriormente, este estudio se realizó a partir del tratamiento de una disolución de KF, por lo que fue imprescindible ajustar el mismo para el tipo de muestras contempladas en la presente investigación, las cuales al estar en estado sólido, tuvieron que ser llevadas a disolución de acuerdo a la solubilidad en agua estudiada de las mismas. En vista de ello, se realizaron unas pruebas en donde ambos desechos sólidos se encontraban a una concentración total del 30%^{m/m} en agua, ya que a esta concentración, según el estudio de solubilidad (ver tablas 4.1 y 4.2) se garantiza la completa disolución de estas sales a temperatura ambiente, además del aprovechamiento de la máxima cantidad de soluto y por ende, el uso de la menor cantidad de agua posible. Ahora bien, tal como se muestra en la tabla 3.1 y debido a la gran diferencia de acidez y alcalinidad que las muestras de los desechos sólidos poseen (ver tabla 4.3), se realizaron tres pruebas de manera tal de determinar la incidencia de este parámetro en el tratamiento en estudio y a las condiciones de reacción mencionadas, donde una prueba se realizó sin la neutralización de la disolución de los desechos sólidos (a una relación másica 1:1 respecto a los sólidos A y B), en la otra si se realizó la neutralización entre ambos desechos sólidos (aprovechando las características ácidas y básicas que estos poseen) y una última donde se utilizó solamente el desecho sólido B, ya que este presenta una alcalinidad muy baja respecto a la acidez tan alta que presenta el A. Posteriormente, se procedió a darse la reacción de cada disolución con CaO de acuerdo a las condiciones mencionadas y según la figura 4.5.

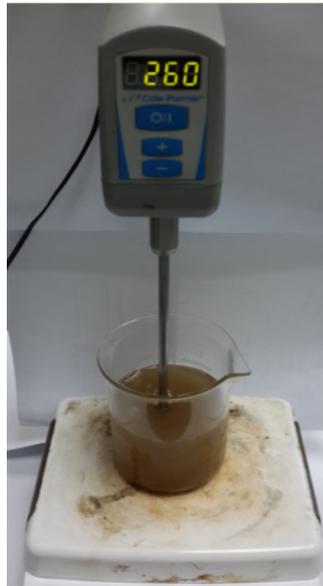


Figura 4.5: Montaje general para la reacción entre la disolución de los desechos sólidos con óxido de calcio

Cabe mencionar que, para la disolución 1 (ver tabla 3.1) al realizar la mezcla en agua y a una relación másica 1:1 entre los desechos sólidos, la alcalinidad tan baja del sólido B no pudo neutralizar la acidez del sólido A, quedando así en disolución una acidez libre total del $(3,5 \pm 0,7)\%^{m/m}$ de HF (ver apéndice B, cálculos típicos B.2.1.1); para la disolución 2 y debido a lo ya mencionado, se requirió $(0,3413 \pm 0,0001)$ g del desecho sólido A (aproximadamente un $0,57\%^{m/m}$ de B) para neutralizar la alcalinidad libre presente en el desecho sólido B (ver apéndice A, tabla A.16); y para la disolución 3, el desecho sólido B presentó una alcalinidad libre en disolución de $(0,12 \pm 0,02)\%^{m/m}$ de KOH (ver apéndice B, cálculos típicos B.2.1.1) antes de darse la reacción con CaO, valor el cual es relativamente bajo confiriéndole así una característica cercana a la neutralidad.

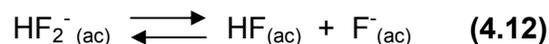
Es importante señalar que el parámetro de estudio en dichas pruebas fue el porcentaje de hidróxido de potasio obtenido, el cual es uno de los productos de la reacción (ver reacción 4.11). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.10.



Tabla 4.10: Porcentaje de hidróxido de potasio obtenido en el tratamiento del desecho sólido de fluoruro de potasio con óxido de calcio

Disolución al 30% ^{m/m} de los desechos sólidos	Desechos sólidos utilizados	KOH en disolución ($\pm 0,06$) % ^{m/m}
1	Sin neutralizar (relación másica 1:1 entre el desecho sólido A y el B)	16,94
2	Neutralizada (mezcla de los desechos sólidos A y B hasta pH neutro)	19,46
3	Desecho sólido B	20,60

Como se puede observar en la tabla 4.10, el porcentaje de KOH obtenido de la reacción entre el óxido de calcio y el fluoruro de potasio de la disolución 1, fue menor con respecto al de las disoluciones 2 y 3, lo que muestra una incidencia, en la reacción, del contenido de acidez presente en la disolución. Este porcentaje de KOH obtenido se debe posiblemente a que, como se había mencionado anteriormente, en medio ácido una cantidad del ión fluoruro se encuentra como ión bifluoruro (HF_2^-), el cual forma un equilibrio mediante la reacción 4.12, ocasionando que no todo el fluoruro presente en la muestra reaccione con el óxido de calcio. Cabe destacar que el ión bifluoruro también reacciona con el óxido de calcio pero a una condición saturada de hidróxido de calcio (ver reacción 4.13).



Por otro lado, los porcentajes de hidróxido de potasio obtenidos para las disoluciones 2 y 3 fueron relativamente cercanos, de $(19,46 \pm 0,06)$ y $(20,60 \pm 0,06)$ ^{m/m} de KOH, respectivamente, debido a que estas muestras se encontraban a pH neutro (para la disolución 2) y pH > 7 (para la disolución 3)

antes de darse la reacción, estando así todo el fluoruro presente disociado y disponible para reaccionar con el hidróxido de calcio, aumentando en consecuencia los productos de la misma como lo son el CaF_2 (ver figura 4.6) y KOH en disolución.



Figura 4.6: Precipitado de fluoruro de calcio (lodo)

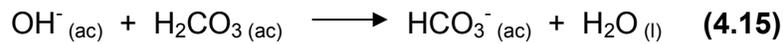
Ahora bien, con respecto al precipitado o lodo obtenido de fluoruro de calcio, éste presentaba características básicas (pH entre 13 y 14) por estar en contacto con el KOH generado en la reacción además de algún remanente de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ya que el óxido de calcio fue agregado en exceso para de esta forma garantizar una conversión completa. Por esta razón expuesta, y debido a regulaciones ambientales que limitan el intervalo de pH entre 6 y 9 en suelos y aguas (Betancourt y Ruíz, 2010), este tipo de sólido, con estas características alcalinas, no puede ser dispuesto como relleno en cementeras o ser usado en la industria del acero, siendo éstos, unos de los fines para el cual tendría utilidad, además de ser una sal que se encuentra de manera abundante en la naturaleza por lo que no ocasiona daños ambientales y no existen regulaciones ambientales para su almacenamiento (Betancourt y Ruíz, 2010). En vista de ello, y según la revisión bibliográfica, se estudiaron dos tratamientos para la neutralización de estos lodos, tales como: burbujeo con dióxido de carbono y lavados con agua.

4.2.1.1. Burbujeo con dióxido de carbono

De acuerdo a las alternativas de neutralización de lodos presentadas por Betancourt y Ruíz (2010), el procedimiento recomendado en dicha investigación consistía en burbujear CO_2 a una disolución del lodo al $50\% \text{m}^m$,



de manera tal de disminuir el pH hasta valores cercanos a la neutralidad según las siguientes reacciones:



Según este procedimiento y de acuerdo a la reacción 4.14, el dióxido de carbono se disuelve en agua para producir ácido carbónico (H_2CO_3) que posteriormente reacciona con los iones oxidrilos (ver reacción 4.15) provenientes de hidróxido de potasio y del hidróxido de calcio que le confieren las características básicas mencionadas a dicho lodo. A su vez, el ión bicarbonato HCO_3^- , producto de la reacción 4.15, por poseer un protón disponible que le da características ácidas, éste reacciona con más iones oxidrilos para producir así iones carbonatos y agua (ver reacción 4.16), neutralizándose entonces todos los OH^- presentes en el lodo.

Ahora bien, en la figura 4.7 se muestran los resultados obtenidos del tratamiento del lodo con dióxido de carbono en donde se observa que para disminuir el pH de la disolución del lodo desde 13,59 hasta 8,42 (ver apéndice A, tabla A.19) se requieren 20 min de burbujeo con CO_2 a un flujo constante de $1,5 \text{ L}/\text{min}$, siendo entonces el volumen total alimentado de CO_2 de 30 L o 55,26 g (ver apéndice B, cálculos típicos B.2.1.3), constituyendo así este valor una cantidad muy grande de dióxido de carbono requerido para neutralizar sólo 20 g del lodo utilizado en esta investigación.

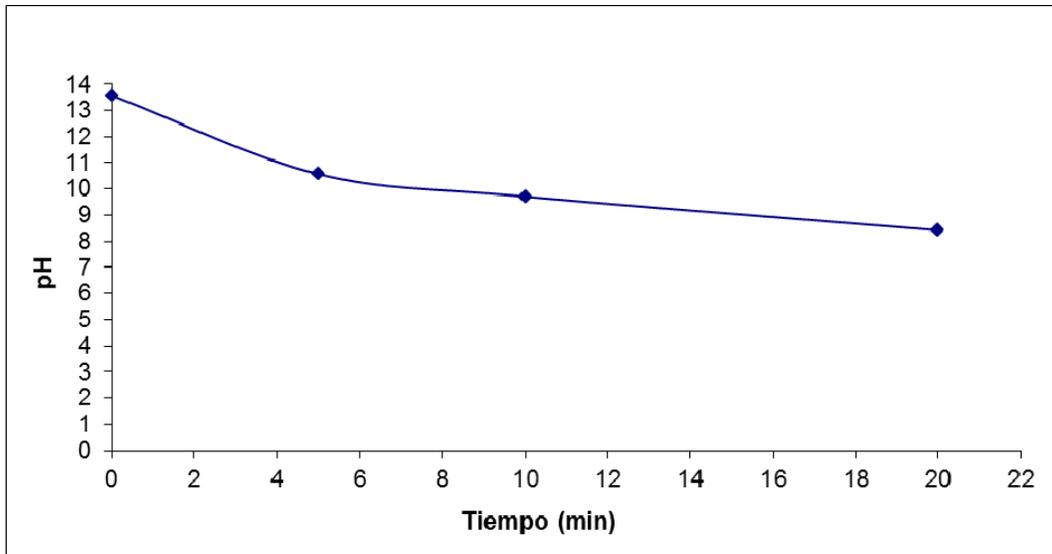


Figura 4.7: Curva obtenida del tratamiento del lodo con dióxido de carbono

4.2.1.2. Lavados con agua

De acuerdo a la revisión bibliográfica, se aplicó también un proceso denominado lixiviación sólido-líquido o simplemente lixiviación, el cual se basa en separar un soluto deseado o eliminar un soluto indeseable de la fase sólida al poner esta en contacto con una fase líquida (Geankoplis, 1998). Mediante este proceso y con el uso de agua como fase líquida, se disminuyó el pH del lodo por eliminación de los iones oxidrilos que le conferían características básicas al mismo a través de una simple solubilización de los iones OH^- en las aguas de lavado, en donde el fluoruro de calcio (componente mayoritario presente en el lodo) por su baja solubilidad en agua ($0,0016 \text{ g}/100\text{g H}_2\text{O}$ a 20°C , ver apéndice C, tabla C.1), no es extraído en los lavados y por ende permanece en la fase sólida. Cabe señalar que, según la ley de distribución, siempre es mejor usar varias porciones pequeñas de disolvente para extraer una muestra, que extraerla con una sola porción grande (Skoog y West, 2002), por lo que para este estudio se realizaron varias extracciones o lavados con 10 mL de agua cada uno (para 5 g de lodo) y así de esta manera extraer la mayor cantidad de iones oxidrilos del lodo reduciendo su pH hasta la neutralidad. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 4,8, en donde dichos lavados se realizaron con agua a temperatura ambiente y agua caliente

(aproximadamente a 60 °C) para de esta forma determinar la incidencia de la temperatura del agua de lavado en la neutralización del lodo.

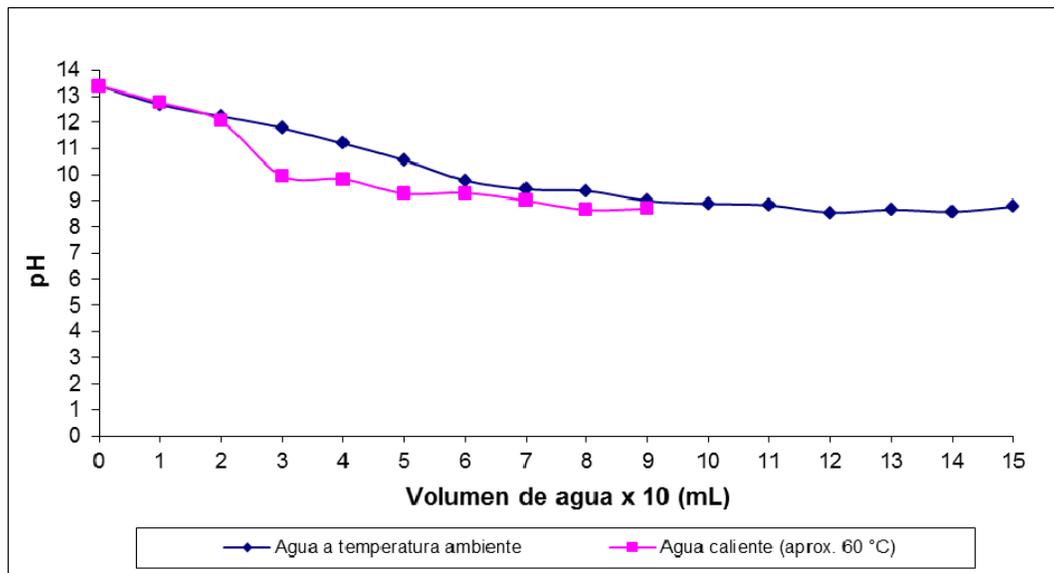


Figura 4.8: Curva obtenida del tratamiento del lodo por lavados con agua

Como puede observarse en la figura 4.8, con cada extracción o lavado, el pH del lodo fue disminuyendo hasta valores cercanos a la neutralidad donde para la extracción con agua a temperatura ambiente, el pH más bajo obtenido fue de 8,55 (ver apéndice A, tabla A.20) y para la extracción con agua caliente, este resultó de 8,65 (ver apéndice A, tabla A.21), donde para esta última se requirieron 8 extracciones u 80 mL de agua de lavado, y en cambio para los lavados con agua a temperatura ambiente, fueron requeridos 120 mL de agua (12 extracciones). Como puede observarse, los lavados con agua caliente (60 °C) ayudaron a extraer con más eficiencia los iones oxidrilos presentes en el lodo ya que al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad del KOH en el agua de 112 ^g/_{100g H₂O} a 20 °C hasta 154 ^g/_{100g H₂O} a 60 °C (ver apéndice C, tabla C.1) requiriéndose entonces menos cantidad de lavados o extracciones para disminuir el pH del lodo a los valores requeridos.

Es importante señalar que según las recomendaciones presentadas por Betancourt y Ruíz (2010) para el tratamiento del lodo, éste debe ser colocado en lechos de secado de manera tal de retirar toda la humedad luego de ser neutralizado, constituyendo así una fase más requerida para la regeneración de



KOH a partir del tratamiento del fluoruro de potasio con óxido de calcio según el procedimiento descrito en dicha investigación.

4.2.2 Recuperación de un desecho sólido de fluoruro de potasio mediante un proceso de purificación por filtración y secado

Como se mencionó anteriormente, ya que se trata de muestras sólidas constituidas en su mayoría por potasio y fluoruro, y en pequeñas cantidades por impurezas como hierro, hexafluorosilicato, cloruro y partículas sólidas insolubles en disolución, se ideó una metodología a nivel de laboratorio mediante la cual se purificaran estas muestras y así obtener una sal de fluoruro de potasio de alta pureza, ya que el KF es una fuente importante de ion fluoruro para diversas aplicaciones en manufactura y química; siendo entonces una sal que comercialmente presenta las características y parámetros fisicoquímicos mostrados en la tabla 4.11.

Tabla 4.11: Características y parámetros fisicoquímicos del fluoruro de potasio comercial de alta pureza

Parámetro	Resultado
Pureza (como % ^m / _m KF)	min. 98,5
Apariencia	Sólido blanco granulado
pH al 5 % ^m / _m	7 - 8
Acidez (como % ^m / _m HF)	max. 0,1
Alcalinidad (como % ^m / _m KOH)	max. 0,1
Hierro, % ^m / _m	max. 0,003
Hexafluorosilicato, % ^m / _m	max. 0,1
Cloruro, % ^m / _m	max. 0,05

En vista de ello y debido a lo anteriormente dicho, la metodología utilizada consistió en llevar a disolución las muestras de los desechos sólidos (a una concentración total del 30%^m/_m en agua), neutralizar esta disolución (para garantizar que el KF obtenido al final del proceso tenga un pH cercano a 7), para luego filtrar la disolución y evaporar el agua (ver figura 3.5), hasta obtener un sólido cristalino y libre de humedad.



Cabe destacar que para la fase de neutralización, se requirió una base fuerte, ya que al preparar la disolución en una relación másica 1:1 entre los desechos sólidos A y B (tal como se mencionó en el marco metodológico) y debido a la diferencia de acidez y alcalinidad entre ambos desechos, la mezcla resultó con una acidez de $3,5 \pm 0,7$ como $\%^m/mHF$ (ver apéndice B, cálculos típicos B.2.2.1), por lo que fue necesario utilizar una base como el hidróxido de potasio para la neutralización. Es importante señalar que el uso de esta base se atribuye a que, según la reacción 2.1, la reacción entre la acidez del medio (dada por la presencia de HF) y el KOH da como resultado KF y agua, y a su vez, al hecho de no ingresar en el medio otros iones provenientes de bases fuertes como hidróxido de sodio que den como resultado la disminución de la pureza del producto obtenido.

Por otra parte, una vez neutralizada la disolución, se procedió a filtrar la misma a presión de vacío (ver figura 3.5, b) y a través de filtros de diferentes tamaños de poro (de los disponibles para uso a escala piloto) de manera tal de determinar el filtro que elimine la mayor cantidad de partículas o sólidos insolubles y así purificar en mayor medida la disolución. Los filtros utilizados para este fin fueron de 1, 5 y 10 micras, donde los resultados obtenidos en dicha fase se encuentran en la tabla 4.12.

Tabla 4.12: Contenido de sólidos insolubles retenidos en los diferentes filtros de estudio

Tamaño de poro del filtro	Sólidos insolubles ($\pm 0,003$) $\%^m/m$
1 micra	1,366
5 micras	0,624
10 micras	0,102

Como puede observarse, solo un $(0,102 \pm 0,003) \%^m/m$ de los sólidos insolubles presentes en las muestras de estudio (A y B) tienen un tamaño mayor o igual a 10 micrones, por lo que fueron retenidos en el filtro de dicho tamaño de poro. Por otro lado, el filtro de 5 micras retuvo un $(0,624 \pm 0,003) \%^m/m$ del total de los sólidos insolubles con un tamaño de 5



micrones o más, constituyendo así aproximadamente un $0,5\%^{m/m}$ el total de sólidos con un diámetro de 5 a 10 micrones. Por último, un total de $(1,366\pm 0,003)\%^{m/m}$ corresponde a los sólidos retenidos en el filtro de 1 micra, por lo que aproximadamente un $0,7\%^{m/m}$ es el contenido de sólidos insolubles con un tamaño de 1 a 5 micras; siendo entonces este filtro de estudio de menor micraje o menor tamaño de poro el que removi6 en mayor medida las part6culas o s6lidos que contaminaban las muestras de los desechos de fluoruro de potasio. Ahora bien, al comparar estos resultados con los obtenidos en la determinaci6n del contenido de s6lidos insolubles en suspensi6n como parte de la caracterizaci6n de cada desecho s6lido, se puede apreciar que el desecho s6lido A es el que aporta la mayor cantidad de s6lidos con un diámetro igual o mayor a 0,45 micrones (ver tabla 4.9), siendo su aporte para este estudio a nivel de laboratorio y respecto a la cantidad agregada de este desecho s6lido (ver ap6ndice A, tabla A.22) de unos 0,2728 g y por su parte, el desecho s6lido B contribuye con 0,1554 g, constituyendo entonces la presencia de un total de 0,4291 g de s6lidos insolubles con un tamaño igual o superior a 0,45 micrones para este estudio. A su vez, y respecto a los resultados obtenidos en la tabla 4.12, el total de s6lidos insolubles (provenientes de ambos desechos) con un diámetro igual o mayor a 1 micra ser6a de 0,4135 g, por lo que s6lo un $0,052\%^{m/m}$ corresponden a aquellos con un tamaño entre 0,45 y 1 micra, siendo entonces este porcentaje una cantidad pequeña que podr6a ser despreciable, raz6n por la cual y por lo anteriormente expuesto sobre la disponibilidad de este tipo de filtros a escala piloto, se escogi6 el filtro de 1 micraje de diámetro para la remoci6n de las impurezas de las muestras.

Posteriormente y luego de obtener la disoluci6n filtrada por la membrana de 1 micra, se procedi6 a la obtenci6n del s6lido de fluoruro de potasio purificado mediante la precipitaci6n de dicha sal al concentrar la misma por aplicaci6n de calentamiento y subsecuente eliminaci6n del agua de la disoluci6n. Dicha fase fue llevada a cabo de acuerdo al procedimiento descrito en el marco metodol6gico seg6n la figura 3.5, donde una vez eliminada la mayor parte del agua, se procedi6 a secar completamente la sal obtenida en una estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. En la figura 4.9 se observa la apariencia de esta sal de KF, la cual se obtuvo de color blanco y granulometr6a fina luego de

su purificación, por lo que de forma visual se puede concluir que se eliminaron los contaminantes que le aportaban la apariencia mostrada inicialmente en la figura 4.1.



Figura 4.9: Sal de fluoruro de potasio obtenida por un proceso de purificación por filtración y secado.

Una vez obtenida la sal de fluoruro de potasio purificada a nivel de laboratorio, se procedió a determinar sus parámetros fisicoquímicos y composición mediante los análisis de: acidez o alcalinidad, fluoruro, potasio, hexafluorosilicato, hierro y cloruro; obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 4.13.

Tabla 4.13: Parámetros fisicoquímicos y composición de la sal de fluoruro de potasio obtenida a nivel de laboratorio

Parámetro	Resultado
Acidez ($\pm 0,004$) % ^m / _m HF	0,009
Fluoruro ($\pm 0,6$) % ^m / _m	31,9
Potasio ($\pm 0,4$) % ^m / _m	67,1
Hierro ($\pm 0,05$) ppm	0,36
Hexafluorosilicato ($\pm 0,1$) ppm	86,3
Cloruro (± 8) ppm	379

Como se puede apreciar, la acidez tan baja de la muestra se encuentra dentro de los parámetros fijados para una sal de fluoruro de potasio comercial (ver tabla 4.11), además de ser indicativo de que su pH está cercano a la neutralidad, lo cual fue corroborado con la determinación del pH del sólido al 5%^m/_m, dando un resultado de 7,20. Por otro lado, los resultados obtenidos de las determinaciones de fluoruro y potasio indican la presencia en mayor medida de estos iones, siendo sus aportes del (31,9 \pm 0,6) y (67,1 \pm 0,4)%^m/_m,



respectivamente. Es importante señalar que al realizar el factor de conversión respectivo (ver apéndice B, cálculos típicos B.2.2.4), el porcentaje de fluoruro de potasio que contiene la muestra es del $(97,6 \pm 0,6)\%^{m/m}$, constituyendo este valor un alto porcentaje de pureza ya que también se encuentra dentro de los parámetros cercanos de una sal de KF comercial, por lo que la metodología utilizada para la purificación de los desechos sólidos a nivel de laboratorio resultó de forma satisfactoria. Por último, con respecto a las cantidades obtenidas de hierro, hexafluorosilicato y cloruro, es apreciable que las mismas resultaron con valores bajos como $(0,36 \pm 0,05)$, $(86,3 \pm 0,1)$ y (379 ± 8) ppm, respectivamente, contaminando en muy baja medida a la sal obtenida, además de encontrarse en los intervalos aceptables según la bibliografía consultada.

4.3 Recuperar el desecho sólido de KF a escala piloto mediante el proceso más viable estudiado a nivel de laboratorio.

Una vez estudiadas las posibles alternativas a nivel de laboratorio para el tratamiento y/o recuperación de los desechos sólidos de fluoruro de potasio, las mismas fueron evaluadas en base a su viabilidad y de acuerdo a:

- ✓ Fases involucradas en el proceso:
 - La regeneración de KOH implica varias fases como: disolución de las muestras de los desechos sólidos en agua, neutralización, tratamiento con cal, separación sólido-líquido mediante filtración, neutralización de los lodos y por último, secado de los lodos.
 - La recuperación del fluoruro de potasio implica varias fases como: disolución de las muestras de los desechos sólidos en agua, neutralización, separación de los sólidos insolubles mediante filtración y finalmente, secado de la sal de fluoruro de potasio.
- ✓ Cantidad de reactivos utilizados:
 - La regeneración de KOH conlleva el uso de varios reactivos como: agua, hidróxido de potasio o agua ácida (según sea el caso), cal y dióxido de carbono o agua (para la neutralización de los lodos).
 - La recuperación del fluoruro de potasio conlleva el uso de varios reactivos como: agua, hidróxido de potasio o agua ácida (según sea el caso).

- ✓ Cantidad de productos generados:
- La regeneración de KOH conlleva la obtención de varios productos como: hidróxido de potasio y fluoruro de calcio.
 - La recuperación del fluoruro de potasio conlleva solo la obtención de: sal de fluoruro de potasio de alta pureza.

De acuerdo a la evaluación de cada proceso se puede observar que la regeneración de KOH conlleva 6 fases, el uso de 4 reactivos y la generación de 2 productos, en cambio, la recuperación del fluoruro de potasio conlleva 4 fases, el uso de 2 reactivos y la generación de un solo producto, por lo que en base a la complejidad de los procesos, este último resultó ser el más viable debido a que implica menos fases, menos reactivos y la generación de un producto de alta pureza y con aplicaciones comerciales.

Ahora bien, para realizar la recuperación del desecho sólido de fluoruro de potasio a escala piloto mediante la purificación de esta sal, se llevó a cabo el mismo procedimiento utilizado a nivel de laboratorio pero a una escala mayor y según el esquema mostrado en la figura 4.10, en donde se trató una cantidad de 30 kg de los desechos sólidos.

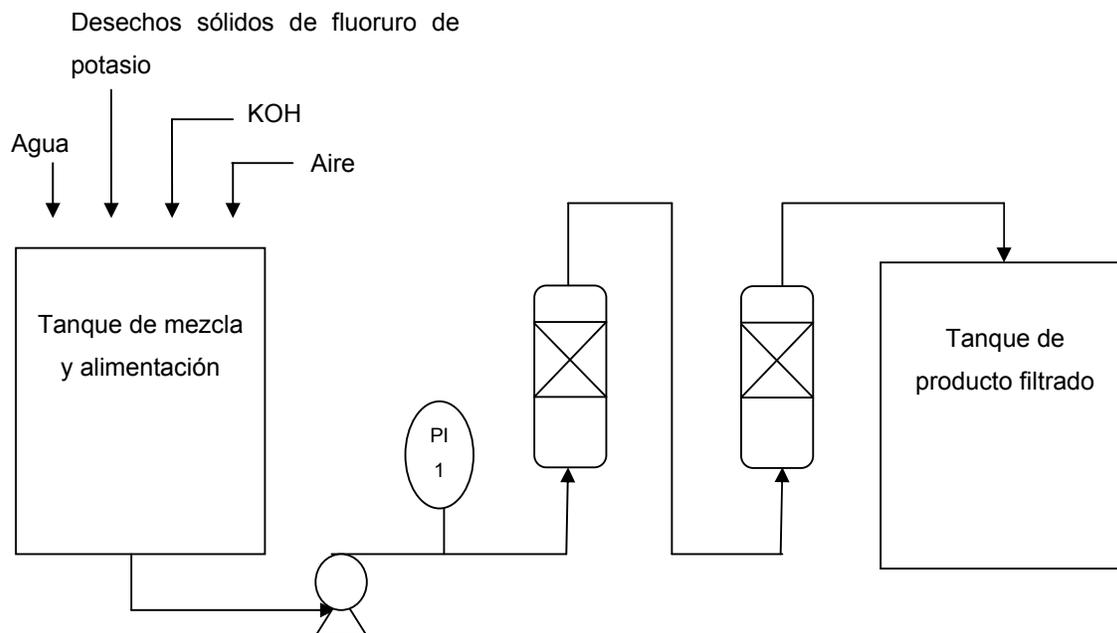


Figura 4.10: Esquema a escala piloto, del proceso de purificación del fluoruro de potasio por filtración.



Figura 4.11: a) Recipiente de capacidad de 200 kg. b) Tubería utilizada para la inyección de aire. c) Parte inferior de la tubería con orificios para la salida del aire.

En primera instancia, se preparó la disolución de 100 kg en el recipiente de 200 kg (tambor plástico, ver figura 4.11, “a”) a la concentración requerida (tomando en cuenta ambos desechos sólidos), y aprovechando la solubilidad del fluoruro de potasio en agua a temperatura ambiente, por lo que no se requirió agitación sino una simple inyección de aire en el fondo del recipiente de manera de generar turbulencia y así disolver el sólido en el agua. Cabe destacar, que la inyección de aire se garantizó mediante el uso de una tubería,

la cual poseía orificios en su parte inferior (ver figura 4.12, “b” y “c”). Posteriormente, se procedió a neutralizar la disolución en el mismo recipiente y con la ayuda del aire para garantizar una reacción completa entre la acidez del medio y el KOH agregado.

Luego, se realizó la filtración de la disolución mediante el sistema mostrado en la figura 4.12, el cual consistía de: un recipiente de alimentación, bomba de succión, manómetro, 2 cartuchos de filtración colocados en serie (con membranas filitrantes de 1 micra) y un recipiente para la recolección del producto filtrado.

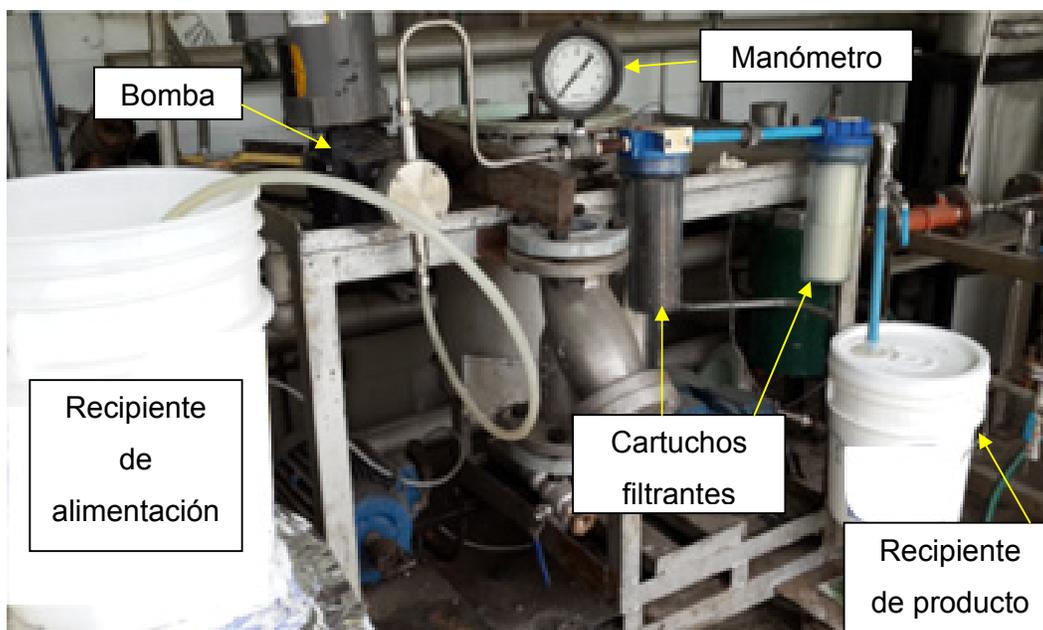


Figura 4.12: Sistema de filtración a escala piloto utilizado para el tratamiento de la disolución neutralizada de los desechos sólidos de fluoruro de potasio.

De acuerdo al sistema mostrado en la figura 4.12, se continuó la filtración hasta tratar toda la disolución preparada, la cual, una vez filtrada, fue almacenada en recipientes de capacidad de 20 kg para su posterior evaporación. Por otro lado, y como puede observarse, el primer cartucho filitrante retuvo en su membrana la mayor parte de las impurezas presentes en la disolución, por lo que se tornó de la coloración mostrada en la figura 4.13,

hasta un punto en el cual se saturó en su mayor parte, aumentando así en cierta medida, la presión en el sistema. Cabe resaltar que se utilizaron un total de dos membranas filtrantes, para el primer y segundo cartucho, las cuales fueron pesadas antes y después del proceso, arrojando un total de impurezas del $(1,5081 \pm 0,0003)\%^{m/m}$ (ver apéndice, cálculos típicos B.3.2).



Figura 4.13: Membrana filtrante (saturada) utilizada en el sistema a escala piloto.

Una vez filtrada toda la disolución, se procedió a la obtención de la sal de fluoruro de potasio purificada, mediante la eliminación del agua por evaporación. En este caso, el fenómeno ocurrido se denomina cristalización por evaporación, en donde el proceso de separación sólido-líquido se da por una transferencia de masa de un soluto de una disolución líquida a una fase cristalina sólida pura, resultado de una sobresaturación producida por evaporación del disolvente o fase sólida (Geankoplis, 1998). Este proceso fue realizado en porciones de 15 kg en un recipiente metálico de capacidad de 20 kg y con el uso de una hornilla eléctrica (ver figura 4.14) hasta tratar toda la disolución filtrada, ya que no se contaba con un reactor (con la capacidad requerida) que posea chaqueta de calentamiento para realizar el mencionado proceso a una escala mayor.



Figura 4.14: Recipiente metálico y hornilla eléctrica utilizados en la fase de evaporación del agua de la disolución filtrada a escala piloto.

Por último, toda la sal obtenida se terminó de secar en una estufa a 105 °C por 2 horas hasta eliminar completamente la humedad presente. Es importante señalar que se obtuvo un total de $(29.384,0 \pm 0,5)$ g de fluoruro de potasio correspondiente a un $(97,940 \pm 0,008)\%^m/m$ de rendimiento del proceso (ver apéndice, cálculos típicos B.3.3), resultado el cual es aceptable y satisfactorio ya que, tomando en cuenta las impurezas removidas, el porcentaje de pérdida fue de tan solo $(0,5519 \pm 0,0002)\%^m/m$ (ver apéndice, cálculos típicos B.3.4).

4.4 Caracterizar el producto obtenido de la recuperación a escala piloto, mediante análisis normalizados de laboratorio.

Mediante el proceso de recuperación a escala piloto de los desechos sólidos de fluoruro de potasio, se obtuvo esta sal purificada a través de un sistema de filtración y posterior secado de la misma, donde los resultados obtenidos de su caracterización se muestran en la tabla 4.14.



Tabla 4.14: Parámetros fisicoquímicos y composición de la sal de fluoruro de potasio obtenida a escala piloto

Parámetro	Resultado
Acidez ($\pm 0,003$) % ^m / _m HF	0,008
Fluoruro ($\pm 0,3$) % ^m / _m	31,8
Potasio ($\pm 0,4$) % ^m / _m	66,0
Hierro ($\pm 0,05$) ppm	0,45
Hexafluorosilicato ($\pm 0,1$) ppm	79,9
Cloruro (± 8) ppm	341

Como puede observarse, estos resultados son muy similares a los obtenidos de la purificación a nivel de laboratorio (ver tabla 4.13), siendo los valores de acidez, hierro, hexafluorosilicato y cloruro, relativamente bajos y ajustándose dentro de los parámetros de una sal de fluoruro de potasio comercial. Por otro lado, resultó ser una sal de alta pureza ya que en la determinación de los iones prioritarios como fluoruro y potasio, se obtuvieron resultados altos y aceptables, tales como $(31,8 \pm 0,3)$ y $(66,0 \pm 0,4)$ %^m/_m, para el ión F⁻ y el ión K⁺, respectivamente; siendo entonces, el porcentaje de pureza resultante para esta sal del $(97,3 \pm 0,3)$ %^m/_m (ver apéndice B, cálculos típicos B.4.2), el cual al ser comparado con el correspondiente a una sal comercial mostrada en la tabla 4.11, se puede apreciar que es relativamente bajo en alrededor de 1%^m/_m, aunque igualmente esta sal purificada pueda ser utilizada en un campo diverso que va desde la formulación de pesticidas, como conservante, en el campo de la electrodeposición y hasta en disolución para ajuste de pH en la industria textil. Por último, se puede concluir que el procedimiento aplicado a escala piloto fue reproducible al comparar estos resultados con los obtenidos a nivel de laboratorio, por lo que en base al proceso, este resultó ser de alta viabilidad.

4.5 Evaluar los costos asociados a la recuperación a escala piloto, del desecho sólido de fluoruro de potasio de una Planta de Alquilación.

Luego de realizada la recuperación del desecho sólido a escala piloto, se procedió a evaluar los costos concernientes a la misma mediante un análisis de



la relación beneficio-costos de el proceso, de manera tal de determinar la viabilidad económica del mismo. En primera instancia, se tomaron en cuenta los costos directos e indirectos asociados al proceso piloto para el tratamiento de 30 kg del desecho sólido, siendo este realizado con el uso de equipos y recipientes existentes en el área de trabajo, por lo que no fueron contemplados en los costos totales directos. En la tabla 4.15 se detallan los costos directos por materia prima e insumos, mano de obra directa y costos de caracterización.

Tabla 4.15: Costos directos asociados al proceso de recuperación de 30kg del desecho sólido de fluoruro de potasio a escala piloto

Materia prima e insumos	Consumo	Precio	Costo (Bs)
Hidróxido de potasio al 90% ^{m/m}	11,3 kg	739.051,98 ^{Bs/kg}	8.351.287,38
Cartucho filtrante de 1micra	2 uni.	139.069,76 ^{Bs/uni.}	278.139,51
Mano de obra directa (Personal)	Cantidad	Salario base (^{Bs/mes})	Salario jornada 40h (Bs)
Operador	1	10.500.000,00	583.333,33
Analista	1	10.500.000,00	583.333,33
Costos de caracterización (Análisis)	Cantidad	Precio (Bs)	Costo (Bs)
Acidez o alcalinidad	2	795.506,57	1.591.013,14
Fluoruro	1	785.297,70	785.297,70
Potasio	1	2.519.235,02	2.519.235,02
Hierro	1	541.855,41	541.855,41
Hexafluorosilicato	1	439.766,71	439.766,71
Cloruro	1	396.575,34	396.575,34
*Total costos directos			16.069.836,88

*Costos directos totales para realizar la recuperación y posterior caracterización de la sal obtenida, en 5 días de trabajo correspondientes a una jornada total de 40 horas.

Por otro lado, los costos indirectos son los relacionados con los costos de operación o de obtención del desecho sólido de fluoruro de potasio a ser tratado, por lo que en base a estos y por confidencialidad, la empresa ofreció



un factor de costos de 46.933,33 Bs/kg de desecho, siendo entonces los costos indirectos para la obtención de 30 kg de desecho sólido de Bs. 1.408.000,00.

Ahora bien, respecto a los beneficios obtenidos por la recuperación del desecho sólido de fluoruro de potasio, estos se traducen en las ganancias que implicarían la venta de esta sal purificada. Cabe destacar que, debido a que no es un producto de comercialización y uso nacional, se ubicó proveedores a nivel internacional (ver apéndice D) que aportaran información relevante para estimar los beneficios obtenidos en la venta de este producto. Luego de la evaluación de esta información, se tomó como base el precio por venta de fluoruro de potasio con una pureza comprendida entre 98,5 y 99%^{m/m} de la empresa Nexgen Chemical ubicada en Mumbai-India, la cual proveyó una cotización de \$ 280 por 25 kilogramos del producto, constituyendo este monto, para el total de sal purificada y obtenida en esta investigación, de \$ 329,10 (ver apéndice B, cálculos típicos B.5.1), valor el cual se traduciría en Bs. 25.844.210,13 correspondiente a los beneficios obtenidos por la venta del producto en el mercado internacional (sin tomar en cuenta los cargos extras por envío, entre otros).

Por último, una vez obtenidos los beneficios y el total de costos (directos e indirectos), se obtuvo la relación beneficio-costo, mediante la Ec. 3.2 (ver apéndice B, cálculos típicos B.5.2), obteniéndose así un valor de 1,4787, el cual resulta ser mayor a la unidad (según lo estipulado en el marco metodológico) siendo entonces los beneficios obtenidos mayores a los costos por el tratamiento del desecho y por ende demostrándose así la viabilidad de la recuperación de este desecho sólido de fluoruro de potasio mediante un proceso de purificación por filtración y secado a escala piloto.



CONCLUSIONES

- ✓ El desecho sólido de fluoruro de potasio se encontraba en dos presentaciones, denominadas A y B, teniendo esta última una mayor solubilidad en agua que la muestra A y un comportamiento que se ajusta a la curva de solubilidad del fluoruro de potasio en agua a los distintos valores de concentración y temperatura estudiados.
- ✓ La acidez resultante del desecho sólido A fue un indicativo de que en su proceso de obtención, la reacción de neutralización no fue completa, quedando así cantidades remanentes de ácido fluorhídrico en el medio.
- ✓ La alcalinidad resultante del desecho sólido B indicó que para la obtención de esta muestra, los vapores ácidos fueron neutralizados en su totalidad, dejando así un remanente de hidróxido de potasio en el medio.
- ✓ Se determinó la presencia de las especies mayoritarias en ambas muestras del desecho sólido como lo fueron fluoruro y potasio, además de contaminantes en baja proporción, tales como: hierro, hexafluorosilicato, cloruro y un contenido de sólidos que se mantenían suspendidos en solución.
- ✓ El mayor contenido de potasio en el desecho sólido B con respecto al obtenido en el desecho sólido A, posiblemente demuestre la existencia de otra sal de fluoruro de menor solubilidad, en esta última muestra, disminuyendo así la solubilidad de la misma.
- ✓ El pH básico del lodo de fluoruro de calcio puede ser disminuido hasta la neutralidad mediante burbujeo con dióxido de carbono y/o lavados con agua, aunque en ambos casos la relación gramos de reactivo por gramo de lodo es alta.



- ✓ El proceso estudiado de purificación por filtración y secado permitió eliminar las impurezas presentes en las muestras de los desechos sólidos y así obtener un sólido blanco, cristalino y de fina granulometría.
- ✓ En el estudio a nivel de laboratorio, resultó más viable la recuperación del fluoruro de potasio mediante un proceso de purificación por filtración y secado, ya que conllevó menos fases, menos reactivos y la generación de un producto de alta pureza.
- ✓ El sistema de filtración en serie utilizado en el proceso piloto logró remover las impurezas de los desechos sólidos y de esta manera, purificar en gran medida la sal de fluoruro de potasio obtenida.
- ✓ Los resultados obtenidos en la recuperación del desecho sólido de fluoruro de potasio a escala piloto fueron correlativos a los obtenidos a nivel de laboratorio, arrojando un alto rendimiento $((97,940 \pm 0,008)\%^{m/m})$ y una sal de fluoruro de potasio de alta pureza $((97,3 \pm 0,3)\%^{m/m})$.
- ✓ La relación beneficio-costos arrojó un valor mayor a la unidad, por lo que el proceso de recuperación del desecho sólido de fluoruro de potasio resultó ser viable, ya que los beneficios obtenidos de la obtención de esta sal mediante un proceso de purificación por filtración y secado, son mayores a los costos generados por el tratamiento de este desecho.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arias, F. (2006). *Proyecto de investigación. Introducción a la Metodología Científica, 5ta. Edición*. Caracas: Epitesme.
- Asof M. y colaboradores. (2017). Recuperación de residuos de H_2SO_4 utilizando bentonita adsorbente. *SICEST 2016* .
- ASTM D859-16. (2016). ASTM D859-16 Standard Test Method for Silica in Water.
- Betancourt J. y Ruíz T. (2010). Factibilidad técnico económica del proceso de regeneración de hidróxido de potasio en una planta de alquilación grado detergente. Venezuela.
- Bratovcic A. y Odobasic A. . (2011). Determinación del contenido de fluoruro y cloruro en agua de consumo humano por electrodo de ion selectivo. *IntechOpen* .
- Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias, 3era. Edición*. México: CESA.
- Chang, R. y College, W. (2002). *Química General, 7ma. Edición*. México: McGraw-Hill.
- Díaz Narváez, V. P. (2009). *Metodología de la Investigación Científica y Bioestadística para Profesionales y Estudiantes de Ciencias de la salud, 2da. Edición*. Santiago de Chile: Ril Editores.
- Dulski, T. R. (1942). *A manual for the chemical analysis of metals*. ASTM.



Giugni de Alvarado L., Etedgui de Betancourt C., Gonzalez de Salama I. y Guerra Torrealba V. (2007). *Evaluación de Proyectos de Inversión, 5ta. Edición*. Valencia: Universidad de Carabobo.

Hernández Sampieri, R., Fernández Collado, C. y Baptista Lucio, M. (2010). *Metodología de la Investigación*. México: McGraw-Hill.

Jiménez Boulanger F., Espinoza Gutiérrez C. L. y Fonseca Retana L. (2007). *Ingeniería Económica, 1era. Edición*. Cartago: Tecnológica de Costa Rica.

Lange, N. A. (1961). *Handbook of Chemistry, 10ma. Edición*. New York: McGraw-Hill.

Manual Metrohm. (s.f.). *Electrodos de ion selectivo*. Recuperado el 05 de abril de 2017, de www.metrohm.com: <https://www.metrohm.com/en/products-overview/%7B3720D456-AB20-4CDE-AE17-382E6BCBA326%7D?fromElectrodeFinder=true>

Meyers, A. (2004). *Handbook of petroleum refining processes, 3ra. Edición*. New York.: McGraw-Hill.

Perry, R. H. y Chilton, C. H. (1973). *Chemical Engineers' Handbook, 5ta. Edición*. New York: McGraw-Hill .

Quiminet. (s.f.). Recuperado el 1 de abril de 2017, de <https://www.quiminet.com/articulos/clasificacion-de-residuos-industriales-solidos-2569.htm>

Ren T. y colaboradores. (2016). Estudio sobre el tratamiento de aguas ácidas residuales y altamente concentradas en fluoruro usando óxido de calcio-cloruro de calcio. *IOPSCIENCE* .



Santos Oliveira F. J. y colaboradores. (2016). Generación, caracterización y reutilización de desechos sólidos de una planta de producción de biodiesel. *ELSEVIER*.

Skoog, D. A y West, D. M. (2002). *Fundamentos de Química Analítica, 8va. Edición*. Thomson.

Souza A. J. y colaboradores. (2011). Valorización de residuos sólidos de petróleo como materia prima potencial para cerámica a base de arcilla. *Springer*.

Standard Methods. (1999). 3111 B. Metals by Flame Atomic Absorption Spectrometry.

Thomsen K. (2009). *Modeling systems containing fluoride in addition to H₂O - (K⁺, Na⁺, H⁺, Ca²⁺) - (Cl⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, OH⁻, CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻, H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻)*. Soborg.

Underwood A. L. y Day R. A. Jr. (1989). *Química Analítica Cuantitativa, 5ta. Edición*. México: Pearson Prentice Hall.

Yellow River. (s.f.). *Yellow River Fine Chemical China*. Recuperado el 01 de abril de 2017, de http://www.yellowriverchem.com/products01_e/id/19.html

Zorrilla, A. (1993). *Introducción a la metodología de la investigación, 11ava. Edición*. México: Aguilar y León Cal.



APÉNDICE A. DATOS RECOLECTADOS

Tabla A.1: Datos recolectados para la preparación de las disoluciones en el estudio de la solubilidad en agua de los desechos sólidos

Desecho sólido	(% ^m /m)	Masa del desecho sólido (±0,01 g)	Masa de disolución (±0,01 g)
A	20	20,01	100,01
	30	30,02	100,00
	35	35,00	100,02
	40	40,01	100,01
	50	50,03	100,00
	60	60,01	100,01
B	20	20,05	100,00
	30	30,02	100,01
	35	35,03	100,01
	40	40,02	100,02
	50	50,04	100,01
	55	55,02	100,00
	60	60,03	100,01

Tabla A.2: Preparación de las disoluciones al 20%^m/m de los desechos sólidos en agua

Desecho sólido	Masa del desecho sólido (±0,01 g)	Masa de disolución (±0,01 g)
A	240,16	1201,90
B	240,02	1200,04



Tabla A.3: Datos recolectados para la determinación de la acidez o alcalinidad de los desechos sólidos

Muestra	Masa disolución del desecho sólido ($\pm 0,0001$ g)	Volumen HCl ($\pm 0,01$ mL)	Volumen NaOH ($\pm 0,1$ mL)
Desecho sólido A	20,0945	--	47,8
Desecho sólido B	20,0554	2,80	--

Condiciones: 100 mL de agua destilada, fenolftaleína como indicador y 750 rpm. $N_{\text{HCl}} (0,0996 \pm 0,0001)^{\text{eq/L}}$; $N_{\text{NaOH}} (1,0062 \pm 0,0001)^{\text{eq/L}}$.

Tabla A.4: Preparación de la disolución madre de fluoruro

Masa fluoruro de sodio ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)
0,4466	200,0194

$\%^{\text{m/m}}$ pureza del NaF: $99\%^{\text{m/m}}$

Tabla A.5: Datos recolectados para la preparación de la curva de calibración de fluoruro

N° de patrón	Patrón concentrado		Patrón diluido con TISAB		Potencial del patrón diluido ($\pm 0,1$ mV)
	Alícuota de disolución madre de fluoruro ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)	Masa patrón concentrado ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)	
1	0,4033	100,1352	50,0984	100,0228	90,0
2	0,7012	100,1876	50,0035	100,0615	77,2
3	1,0024	100,0799	50,0384	100,0970	67,0
4	1,3036	100,2100	50,0472	100,0457	61,5
5	1,6062	100,0155	50,0548	100,0290	55,5



**Tabla A.6: Determinación del contenido de fluoruro en la muestra patrón
(KF grado reactivo)**

Patrón concentrado		Patrón diluido con TISAB		Potencial del patrón diluido ($\pm 0,1$ mV)
Masa fluoruro de potasio ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,01$ g)	Masa patrón concentrado ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)	
0,0315	1000,05	50,0035	100,0017	67,0

Tabla A.7: Determinación del contenido de fluoruro en las muestras de estudio

Muestra	Muestra concentrada		Muestra diluida con TISAB		Potencial de la muestra diluida ($\pm 0,1$ mV)
	Alícuota de disolución neutralizada del desecho sólido ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)	Masa muestra concentrada ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)	
Desecho sólido A	0,0168	150,0997	50,0237	100,0009	70,6
Desecho sólido B	0,0235	150,1120	50,0405	100,0025	71,3

Tabla A.8: Preparación de la disolución madre de potasio

Masa cloruro de potasio ($\pm 0,0001$ g)
0,9586

Volumen de disolución: 500mL.
%^m/_m pureza del KCl: 99,5%^m/_m



Tabla A.9: Datos recolectados para la preparación de la curva de calibración de potasio

Conc. de patrón K (ppm)	*Alícuota de disolución madre de potasio ($\pm 0,1$ mL)	Absorbancia ($\pm 0,001$)
50	5,0	0,056
100	10,0	0,110
150	15,0	0,156
200	20,0	0,206
250	25,0	0,248

*Para un volumen total de disolución de: 100 mL.

Tabla A.10: Determinación del contenido de potasio en la muestra patrón (KF grado reactivo)

*Masa fluoruro de potasio ($\pm 0,0001$ g)	**Concentración de potasio ($\pm 0,001$ mg/L)
0,0221	147,521

*Para un volumen total de disolución de: 100 mL.

**Reportado por el equipo.

Tabla A.11: Datos recolectados para la determinación del contenido de potasio en las muestras de estudio

Muestra	*Alícuota de disolución del desecho sólido ($\pm 0,0001$ g)	**Concentración de potasio ($\pm 0,001$ mg/L)
Desecho sólido A	0,1739	169,755
Desecho sólido B	0,1366	175,753

*Para un volumen total de disolución de: 100 mL.

**Reportado por el equipo para la disolución al 20%^{m/m}.



Tabla A.12: Datos recolectados para la determinación de la densidad a 25°C de las disoluciones al 20%^m/_m de los desechos sólidos

Disolución	N° de medición	Masa picnómetro con muestra (±0,0001 g)
Agua	1	91,2164
	2	91,2495
Desecho sólido A	1	98,2120
	2	98,2348
Desecho sólido B	1	100,0739
	2	100,0914

Masa picnómetro vacío: (39,4169±0,0001)g

Tabla A.13: Determinación del contenido de hierro y hexafluorosilicato en las muestras de estudio

Muestra	**Concentración de hierro (±0,01 mg/L)	**Concentración de sílice (±0,01 mg/L)
Desecho sólido A	0,12	13,50
Desecho sólido B	0,26	9,70

**Reportado por el equipo para la disolución al 20%^m/_m de cada muestra

Tabla A.14: Determinación del contenido de cloruro en las muestras de estudio

Muestra	Alícuota de disolución del desecho sólido (±0,1 mL)	Volumen de nitrato de plata (±0,1 mL)
Desecho sólido A	50,0	5,8
Desecho sólido B	50,0	9,9

N_{AgNO₃} (0,0142±0,0001) eq/L.



Tabla A.15: Datos recolectados para la determinación del contenido de sólidos suspendidos de las muestras de estudio

Muestra	N° de medición	Masa del desecho sólido ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)	Masa crisol y papel filtro ($\pm 0,0001$ g)	Masa crisol, papel filtro y sólidos ($\pm 0,0001$ g)
Desecho sólido A	1	20,0801	100,7321	52,9726	53,3381
	2	20,0140	100,6631	53,4392	53,8037
Desecho sólido B	1	20,0125	100,1240	71,0171	71,2202
	2	20,1200	100,1631	71,6072	71,8175

Tabla A.16: Preparación de las disoluciones al 30%^{m/m} de los desechos sólidos para el tratamiento con óxido de calcio

Disolución al 30% ^{m/m} de los desechos sólidos	Masa del desecho sólido A ($\pm 0,0001$ g)	Masa del desecho sólido B ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)
1	30,0221	30,1103	200,0134
2	*0,3413	59,7530	200,0213
3	--	60,0812	200,0268

*Correspondiente a un 0,57%^{m/m} de B $\{(0,3413/59,7530) \times 100\}$

Tabla A.17: Datos recolectados para la determinación de la acidez o alcalinidad de las disoluciones para el tratamiento con óxido de calcio

Disolución al 30% ^{m/m} de los desechos sólidos	Masa disolución del desecho sólido ($\pm 0,0001$ g)	Volumen HCl ($\pm 0,01$ mL)	Volumen NaOH ($\pm 0,1$ mL)
1	20,0231	--	35,0
2	20,0145	0,10	--
3	20,0032	4,30	--

Condiciones: 100 mL de agua destilada, fenolftaleína como indicador y 750 rpm. N_{HCl} ($0,0996 \pm 0,0001$)^{eq/L}; N_{NaOH} ($1,0062 \pm 0,0001$)^{eq/L}.



Tabla A.18: Datos recolectados para la determinación de la cantidad de hidróxido de potasio obtenida en el tratamiento con óxido de calcio

Disolución al 30% ^{m/m} de los desechos sólidos	Masa muestra ($\pm 0,0001$ g)	Volumen HCl ($\pm 0,1$ mL)
1	5,0156	30,3
2	5,0023	34,7
3	5,0231	36,9

Condiciones: 100 mL de agua destilada, fenolftaleína como indicador. N_{HCl} ($0,4998 \pm 0,0001$) ^{ed}/L

Tabla A.19: Datos recolectados para la neutralización de los lodos mediante burbujeo con CO₂

Tiempo (min)	pH
0	13,59
5	10,57
10	9,71
20	8,42

Condiciones:
($20,10 \pm 0,01$) g del lodo
Flujo de CO₂: ($1,5 \pm 0,1$) L_{min}
Temperatura máxima: 45 °C



Tabla A.20: Datos recolectados para la neutralización de los lodos mediante lavados con agua a temperatura ambiente

N° de lavado	pH ($\pm 0,01$)
0	13,40
1	12,68
2	12,23
3	11,79
4	11,20
5	10,56
6	9,78
7	9,44
8	9,38
9	9,00
10	8,89
11	8,83
12	8,55
13	8,66
14	8,58
15	8,78

Condiciones:

(5,02 \pm 0,01) g del lodo

Volumen de agua por carga: 10 mL



Tabla A.21: Datos recolectados para la neutralización de los lodos mediante lavados con agua caliente

N° de lavado	pH ($\pm 0,01$)
0	13,40
1	12,76
2	12,05
3	9,96
4	9,83
5	9,28
6	9,30
7	9,01
8	8,65
9	8,70

Condiciones: $(5,01 \pm 0,01)$ g del lodo
Volumen de agua por carga: 10mL
Temperatura del agua: 60 °C

Tabla A.22: Preparación de la disolución al 30%^m/_m de los desechos sólidos para el estudio de purificación por filtración y secado

Masa del desecho sólido A ($\pm 0,0001$ g)	Masa del desecho sólido B ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)
15,0385	15,2304	100,0293



Tabla A.23: Datos recolectados para la determinación de la acidez o alcalinidad de la disolución al 30%^{m/m} de los desechos sólidos para el estudio de purificación por filtración y secado

Antes de neutralizar		*Después de neutralizar	
Masa disolución de los desechos sólidos ($\pm 0,0001$ g)	Volumen NaOH 1N ($\pm 0,1$ mL)	Masa disolución de los desechos sólidos ($\pm 0,0001$ g)	Volumen NaOH 0,1 N ($\pm 0,01$ mL)
20,0541	35,4	20,0282	0,20

Condiciones: 100 mL de agua destilada, fenolftaleína como indicador y 750 rpm. $N_{\text{NaOH}} (1,0062 \pm 0,0001) \text{ eq/L}$; $N_{\text{NaOH}} (0,1032 \pm 0,0001) \text{ eq/L}$

*Se agregaron $(8,8415 \pm 0,0001)$ g de KOH al 90%^{m/m} para neutralizar la disolución.

Tabla A.24: Datos recolectados para la determinación del contenido de sólidos suspendidos a través de los diferentes tipos de papel de filtro en estudio

Papel filtro	N° de medición	Masa desecho sólido ($\pm 0,0001$ g)		Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)	Masa crisol y papel filtro ($\pm 0,0001$ g)	Masa crisol, papel filtro y sólidos ($\pm 0,0001$ g)
		A	B			
1 micra	1	10,0127	10,2254	100,0243	52,4892	52,7662
	2	10,2101	10,3210	100,0185	52,6489	52,9289
5 micras	1	10,0245	10,2643	100,0155	70,3731	70,5002
	2	10,1067	10,1986	100,0278	70,4367	70,5630
10 micras	1	10,2190	10,2365	100,0153	58,8310	58,8521
	2	10,2044	10,2930	100,0284	59,1043	59,1249

Tabla A.25: Preparación de la disolución al 20%^{m/m} del sólido purificado por filtración y secado

Masa del sólido purificado ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)
20,0100	100,0010



Tabla A.26: Datos recolectados para la determinación de la acidez o alcalinidad del sólido purificado por filtración y secado

Masa disolución sólido purificado ($\pm 0,0001$ g)	Volumen NaOH ($\pm 0,01$ mL)
20,0166	0,13

Condiciones: 100 mL de agua destilada, fenolftaleína como indicador y 750 rpm.
 $N_{\text{NaOH}} (0,1032 \pm 0,0001) \text{ eq/L}$

Tabla A.27: Determinación del contenido de fluoruro en el sólido purificado por filtración y secado

Muestra concentrada		Muestra diluida con TISAB		Potencial de la muestra diluida ($\pm 0,1$ mV)
Masa del sólido purificado ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,01$ g)	Masa muestra concentrada ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)	
0,0301	1000,02	50,0013	100,0024	68,6

Tabla A.28: Datos recolectados para la determinación del contenido de potasio en el sólido purificado por filtración y secado

Masa del sólido purificado ($\pm 0,0001$ g)	**Concentración de potasio ($\pm 0,001 \text{ mg/L}$)
0,0235	157.583

*Para un volumen total de disolución de 100 mL.

**Reportado por el equipo para la disolución al 20%^{m/m}.

Tabla A.29: Datos recolectados para la determinación de la densidad a 25°C de la disolución al 20%^{m/m} del sólido purificado por filtración y secado

N° de medición	Masa picnómetro con muestra ($\pm 0,0001$ g)
1	97,0278
2	97,0155

Masa picnómetro vacío:
 $(39,4169 \pm 0,0001) \text{ g}$



Tabla A.30: Determinación del contenido de hierro y hexafluorosilicato en el sólido purificado por filtración y secado

**Concentración de hierro ($\pm 0,01$ mg/L)	**Concentración de sílice ($\pm 0,01$ mg/L)
0,08	8,10

**Reportado por el equipo para la disolución al 20%^{m/m}.

Tabla A.31: Determinación del contenido de cloruro en el sólido purificado por filtración y secado

Alícuota de disolución del sólido purificado ($\pm 0,1$ mL)	Volumen de nitrato de plata ($\pm 0,1$ mL)
50,0	7,2

N_{AgNO_3} ($0,0142 \pm 0,0001$)^{eq/L}.

Tabla A.32: Preparación de la disolución al 30%^{m/m} de los desechos sólidos utilizada en el proceso a escala piloto

Masa del desecho sólido A ($\pm 0,5$ g)	Masa del desecho sólido B ($\pm 0,5$ g)	Masa disolución ($\pm 0,5$ g)
15.001,0	15.001,5	100.001,5

Tabla A.33: Datos recolectados para la determinación de la acidez o alcalinidad de la disolución al 30%^{m/m} de los desechos sólidos en el proceso a escala piloto

Antes de neutralizar		*Después de neutralizar	
Masa disolución de los desechos sólidos ($\pm 0,0001$ g)	Volumen NaOH 1N ($\pm 0,1$ mL)	Masa disolución de los desechos sólidos ($\pm 0,0001$ g)	Volumen NaOH 0,1 N ($\pm 0,01$ mL)
20,0274	36,0	20,1011	0,25

Condiciones: 100 mL de agua destilada, fenolftaleína como indicador y 750 rpm. N_{NaOH} ($1,0062 \pm 0,0001$)^{eq/L}; N_{NaOH} ($0,1032 \pm 0,0001$)^{eq/L}

*Se agregaron ($11.252,5 \pm 0,1$) g de KOH al 90%^{m/m} para neutralizar la disolución.



Tabla A.34: Determinación del contenido de sólidos totales removidos en el proceso a escala piloto

Primer cartucho		Segundo cartucho	
Masa de la membrana filtrante ($\pm 0,1$ g)	Masa de la membrana filtrante saturada ($\pm 0,1$ g)	Masa de la membrana filtrante ($\pm 0,1$ g)	Masa de la membrana filtrante saturada ($\pm 0,1$ g)
225,85	647,45	230,13	260,99

Tabla A.35: Determinación del rendimiento del proceso a escala piloto

Masa total del sólido obtenido a escala piloto ($\pm 0,5$ g)
29.384,0

Tabla A.36: Preparación de la disolución al $20\%^{m/m}$ del sólido purificado a escala piloto

Masa del sólido purificado ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)
20,0210	100,0110

Tabla A.37: Datos recolectados para la determinación de la acidez o alcalinidad del sólido purificado a escala piloto

Masa disolución sólido purificado ($\pm 0,0001$ g)	Volumen NaOH ($\pm 0,01$ mL)
20,1179	0,19

Condiciones: 100 mL de agua destilada, fenolftaleína como indicador y 750 rpm.
 $N_{\text{NaOH}} (0,1032 \pm 0,0001) \text{ eq/L}$



Tabla A.38: Determinación del contenido de fluoruro en el sólido purificado a escala piloto

Muestra concentrada		Muestra diluida con TISAB		Potencial de la muestra diluida ($\pm 0,1$ mV)
Masa del sólido purificado ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,01$ g)	Masa muestra concentrada ($\pm 0,0001$ g)	Masa disolución ($\pm 0,0001$ g)	
0,0310	1000,10	50,0152	100,0085	68,0

Tabla A.39: Datos recolectados para la determinación del contenido de potasio en el sólido purificado a escala piloto

Masa del sólido purificado ($\pm 0,0001$ g)	**Concentración de potasio ($\pm 0,001$ mg/L)
0,0221	145,901

*Para un volumen total de disolución de 100 mL.

**Reportado por el equipo para la disolución al 20%^m/_m.

Tabla A.40: Datos recolectados para la determinación de la densidad a 25°C de la disolución al 20%^m/_m del sólido purificado a escala piloto

N° de medición	Masa picnómetro con muestra ($\pm 0,0001$ g)
1	97,9466
2	97,9532

Masa picnómetro vacío:
(39,4169 \pm 0,0001) g

Tabla A.41: Determinación del contenido de hierro y hexafluorosilicato en el sólido purificado a escala piloto

**Concentración de hierro ($\pm 0,01$ mg/L)	**Concentración de sílice ($\pm 0,01$ mg/L)
0,10	7,50

**Reportado por el equipo para la disolución al 20%^m/_m.



**Tabla A.42: Determinación del contenido de cloruro en el sólido purificado
a escala piloto**

Alícuota de disolución del sólido purificado ($\pm 0,1$ mL)	Volumen de nitrato de plata ($\pm 0,1$ mL)
50,0	7,5

N_{AgNO_3} ($0,0142 \pm 0,0001$) ^{eq}/L.



APÉNDICE B. CÁLCULOS TÍPICOS

B.1 Caracterización del desecho sólido

B.1.1 Determinación de la acidez o alcalinidad según los datos de las tablas

A.2 y A.3:

- Acidez o número de acidez (NA) del desecho sólido A:

$$NA = \frac{(V_{NaOH} - V_{blanco}) \times N_{NaOH} \times PE_{KOH}}{m_{muestra}} \quad (\text{Ec. B.1})$$

Donde:

NA: acidez, (mgKOH/g).

V_{NaOH} : volumen de hidróxido de sodio, (mL).

V_{blanco} : volumen del blanco, (mL).

N_{NaOH} : normalidad del hidróxido de sodio, (meq/mL).

PE_{KOH} : peso equivalente del hidróxido de potasio, (mg/meq).

$m_{muestra}$: masa de la muestra, (g).

$$NA = \frac{(47,8 - 0,05) \times 1,0062 \times 56,11}{20,0945} = 134,16 \text{ mgKOH/g}$$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta NA = NA \times \left(\frac{\Delta V_{NaOH}}{V_{NaOH}} + \frac{\Delta V_{blanco}}{V_{blanco}} + \frac{\Delta N_{NaOH}}{N_{NaOH}} + \frac{\Delta m_{muestra}}{m_{muestra}} \right) \quad (\text{Ec. B.2})$$

Donde:

ΔNA : error asociado a la acidez, (mgKOH/g).

ΔV_{NaOH} : error asociado al volumen de hidróxido de sodio, (mL).

ΔV_{blanco} : error asociado al volumen del blanco, (mL).

ΔN_{NaOH} : error asociado a la normalidad del hidróxido de sodio, (meq/mL).

$\Delta m_{muestra}$: error asociado a la masa de la muestra, (g).

$$\Delta NA = 134,16 \times \left(\frac{0,1}{47,8} + \frac{0,01}{0,05} + \frac{0,0001}{1,0062} + \frac{0,0001}{20,0945} \right)$$

Quedando:

$$\Delta NA = 27,13 \text{ mgKOH/g} \cong 27 \text{ mgKOH/g}$$

$$NA_A = (134 \pm 27) \text{ mgKOH/g}$$



Expresando la acidez como %^m/_mHF en la muestra:

$$\% \text{ }^m/m \text{ HF} = NA \times \frac{1gKOH}{1000mgKOH} \times \frac{PM_{HF}}{PM_{KOH}} \times \frac{m_{solución}}{m_{muestra}} \times 100\% \quad (\text{Ec. B.3})$$

Donde:

%^m/_mHF: porcentaje en masa de ácido fluorhídrico en la muestra, (%^m/_m).

PM_{HF}: masa molecular del ácido fluorhídrico, (g/mol).

PM_{KOH}: masa molecular del hidróxido de potasio, (g/mol).

m_{disolución}: masa de la disolución, (g).

$$\% \text{ }^m/m \text{ HF} = 134 \times \frac{1gKOH}{1000mgKOH} \times \frac{19,99}{56,11} \times \frac{1201,90}{240,16} \times 100\% = 23,89\% \text{ }^m/m$$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta \% \text{ }^m/m \text{ HF} = \% \text{ }^m/m \text{ HF} \times \left(\frac{\Delta NA}{NA} + \frac{\Delta m_{solución}}{m_{solución}} + \frac{\Delta m_{muestra}}{m_{muestra}} \right) \quad (\text{Ec. B.4})$$

Donde:

Δ%^m/_mHF: error asociado al porcentaje en masa de ácido fluorhídrico, (%^m/_m).

Δm_{disolución}: error asociado a la masa de la disolución, (g).

$$\Delta \% \text{ }^m/m \text{ HF} = 23,89 \times \left(\frac{27}{134} + \frac{0,01}{1201,90} + \frac{0,01}{240,16} \right)$$

$$\Delta \% \text{ }^m/m \text{ HF} = 4,82\% \text{ }^m/m \cong 5\% \text{ }^m/m$$

Finalmente se expresa: $\% \text{ }^m/m \text{ HF}_A = (24 \pm 5)\% \text{ }^m/m$

- Alcalinidad o número de basicidad (NB) del desecho sólido B:

$$NB = \frac{(N_{HCl} \times V_{HCl} + N_{NaOH} \times V_{blanco}) \times PE_{KOH}}{m_{muestra}} \quad (\text{Ec. B.5})$$

Donde:

NB: alcalinidad, (mgKOH/g).

V_{HCl}: volumen de ácido clorhídrico, (mL).

N_{HCl}: normalidad de ácido clorhídrico, (meq/mL).

$$NB = \frac{(0,0996 \times 2,80 + 0,1032 \times 0,05) \times 56,11}{20,0554} = 0,7947 \text{ mgKOH/g}$$



Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta NB = NB \times \left(\frac{\Delta N_{HCl}}{N_{HCl}} + \frac{\Delta V_{HCl}}{V_{HCl}} + \frac{\Delta N_{NaOH}}{N_{NaOH}} + \frac{\Delta V_{blanco}}{V_{blanco}} + \frac{\Delta m_{muestra}}{m_{muestra}} \right) \quad (\text{Ec. B.6})$$

Donde:

ΔNB : error asociado a la alcalinidad, (mgKOH/g).

ΔN_{HCl} : error asociado a la normalidad del ácido clorhídrico, (meq/mL).

ΔV_{HCl} : error asociado al volumen de ácido clorhídrico, (mL).

Sustituyendo en la Ec. B.6, se obtiene: $\Delta NB = 0,1633 \text{ mgKOH/g} \cong 0,2 \text{ mgKOH/g}$

Quedando: $NB_B = (0,8 \pm 0,2) \text{ mgKOH/g}$

Expresando la alcalinidad como $\% \text{m/m KOH}$ en la muestra:

$$\% \text{m/m KOH} = NB \times \frac{1 \text{gKOH}}{1000 \text{mgKOH}} \times \frac{m_{\text{solución}}}{m_{\text{muestra}}} \times 100\% \quad (\text{Ec. B.7})$$

Donde:

$\% \text{m/m KOH}$: porcentaje en masa de hidróxido de potasio en la muestra, ($\% \text{m/m}$).

$$\% \text{m/m KOH} = 0,8 \times \frac{1 \text{gKOH}}{1000 \text{mgKOH}} \times \frac{1200,04}{240,02} \times 100\% = 0,39998\% \text{m/m}$$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta \% \text{m/m KOH} = \% \text{m/m KOH} \times \left(\frac{\Delta NB}{NB} + \frac{\Delta m_{\text{solución}}}{m_{\text{solución}}} + \frac{\Delta m_{\text{muestra}}}{m_{\text{muestra}}} \right) \quad (\text{Ec. B.8})$$

Donde:

$\Delta \% \text{m/m KOH}$: error asociado al porcentaje en masa de hidróxido de potasio, ($\% \text{m/m}$).

Sustituyendo en la Ec. B.8, se obtiene:

$$\Delta \% \text{m/m KOH} = 0,10001\% \text{m/m} \cong 0,1\% \text{m/m}$$

Finalmente se expresa: $\% \text{m/m KOH}_B = (0,4 \pm 0,1)\% \text{m/m}$



B.1.2 Determinación del contenido de fluoruro

- Preparación de la disolución madre de fluoruro (1000ppmF^-), según los datos de la tabla A.4:

$$\text{ppmF}^-_{\text{sol.madre}} = m_{\text{NaF}} \times \frac{\% \text{pureza}_{\text{NaF}}}{100 \text{g}_{\text{imp.}}} \times \frac{PA_{\text{F}^-}}{PM_{\text{NaF}}} \times \frac{1000 \text{mgF}^-}{1 \text{gF}^-} \times \frac{1}{m_{\text{solución}}} \times \frac{1000 \text{g}_{\text{solución}}}{1 \text{kg}_{\text{solución}}} \quad (\text{Ec. B.9})$$

Donde:

ppmF^- : concentración de fluoruro en partes por millón, (mg/kg).

m_{NaF} : masa de fluoruro de sodio, (g).

$\% \text{pureza}_{\text{NaF}}$: porcentaje de pureza del fluoruro de sodio, ($\% \text{m}/\text{m}$).

PA_{F^-} : masa atómico del fluoruro, (g/mol).

PM_{NaF} : masa molecular del fluoruro de sodio, (g/mol).

Sustituyendo en la Ec. B.9, se obtiene: $\text{ppmF}^-_{\text{sol.madre}} = 999,6797 \text{ mg}/\text{kg}$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta \text{ppmF}^-_{\text{sol.madre}} = \text{ppmF}^-_{\text{sol.madre}} \times \left(\frac{\Delta m_{\text{NaF}}}{m_{\text{NaF}}} + \frac{\Delta m_{\text{solución}}}{m_{\text{solución}}} \right) \quad (\text{Ec. B.10})$$

Donde:

$\Delta \text{ppmF}^-_{\text{sol.madre}}$: error asociado a la concentración de fluoruro en la disolución madre, (mg/kg).

Δm_{NaF} : error asociado a la masa del fluoruro de sodio, (g).

$\Delta m_{\text{disolución}}$: error asociado a la masa de la disolución, (g).

Sustituyendo en la Ec. B.10, se obtiene: $\Delta \text{ppmF}^-_{\text{sol.madre}} = 0,2243 \text{ mg}/\text{kg} \cong 0,2 \text{ mg}/\text{kg}$

Quedando: $\text{ppmF}^-_{\text{sol.madre}} = (999,7 \pm 0,2) \text{ mg}/\text{kg}$



- Preparación de los patrones de fluoruro para la obtención de la curva de calibración de potencial de la disolución en función de la concentración de fluoruro

$$m_{ali.sol.madre.F^-} = \frac{ppmF^-_{patrón} \times m_{solución}}{ppmF^-_{sol.madre}} \quad (\text{Ec. B.11})$$

Donde:

$m_{ali. sol. madre F^-}$: masa alícuota de la disolución madre de fluoruro, (g).

$ppmF^-_{patrón}$: concentración de fluoruro en el patrón, (mg/kg).

- Patrón 1 (2ppm de fluoruro)

Masa requerida de disolución madre de fluoruro para preparar el patrón de 4ppmF⁻:

$$m_{ali.sol.madre.F^-} = \frac{4 ppm \times 100 g}{999,7 ppm} = 0,4001 g$$

Concentración real y final del patrón de fluoruro (2ppm) en la didisolución con TISAB, según los datos de la tabla A.5:

$$ppmF^-_{reales.patron1} = \frac{m_{ali.real.sol.madre.F^-} \times ppmF^-_{sol.madre}}{m_{solución}} \times \frac{m_{ali.sol.patron}}{m_{sol.patron+TISAB}}$$

(Ec. B.12)

Donde:

$m_{ali. real sol. madre F^-}$: masa de la alícuota real de la disolución madre de fluoruro, (g).

$m_{sol. patrón + TISAB}$: masa disolución del patrón de fluoruro diluido en el reactivo TISAB, (g).

$$ppmF^-_{reales.patron1} = \frac{0,4033 \times 999,7}{100,1352} \times \frac{50,0984}{100,0228} = 2,0167 ppm$$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\begin{aligned} \Delta ppmF^-_{reales.patron1} &= ppmF^-_{reales.patron1} \times \left(\frac{\Delta m_{sol.madre.F^-}}{m_{sol.madre.F^-}} + \frac{\Delta ppmF^-_{sol.madre}}{ppmF^-_{sol.madre}} + \frac{\Delta m_{solución}}{m_{solución}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\Delta m_{ali.sol.patron}}{m_{ali.sol.patron}} + \frac{\Delta m_{ali.patron+TISAB}}{m_{sol.patron+TISAB}} \right) \quad (\text{Ec. B.13}) \end{aligned}$$



Donde:

$\Delta ppmF^-_{reales\ patrón1}$: error asociado a la concentración de fluoruro en el patrón 1, (mg/kg).

$\Delta m_{sol. madre F}$: error asociado a la masa de la disolución madre de fluoruro, (g).

$\Delta m_{ali. sol. patrón}$: error asociado a la alícuota de la disolución del patrón de fluoruro, (g).

$\Delta m_{sol. patrón + TISAB}$: error asociado a la alícuota de la disolución del patrón de fluoruro diluida en el reactivo TISAB, (g).

Sustituyendo en la Ec. B.13, se obtiene: $\Delta ppmF^-_{reales.patrón1} = 0,0018 \frac{mg}{kg} \cong 0,002 \frac{mg}{kg}$

Quedando: $ppmF^-_{reales.patrón1} = (2,017 \pm 0,002) \frac{mg}{kg}$

- Patrón 2 (3,5ppm de fluoruro)

Aplicando las Ec. B.12 y B.13 y según los datos de la tabla A.5, se obtiene:

$$ppmF^-_{reales.patrón2} = (3,496 \pm 0,002) \frac{mg}{kg}$$

- Patrón 3 (5ppm de fluoruro)

Aplicando las Ec. B.12 y B.13 y según los datos de la tabla A.5, se obtiene:

$$ppmF^-_{reales.patrón3} = (5,005 \pm 0,003) \frac{mg}{kg}$$

- Patrón 4 (6,5ppm de fluoruro)

Aplicando las Ec. B.12 y B.13 y según los datos de la tabla A.5, se obtiene:

$$ppmF^-_{reales.patrón4} = (6,506 \pm 0,004) \frac{mg}{kg}$$

- Patrón 5 (8ppm de fluoruro)

Aplicando las Ec. B.12 y B.13 y según los datos de la tabla A.5, se obtiene:

$$ppmF^-_{reales.patrón5} = (8,034 \pm 0,004) \frac{mg}{kg}$$



- Determinación del contenido de fluoruro en la muestra patrón de KF según los datos de la figura 4.3 y la tabla A.6:

Calculando la concentración de fluoruro del patrón de KF diluido en el reactivo TISAB:

$$Y = m.X + b \quad (\text{Ec. B.14})$$

$$U_{en.TISAB} = m \times \log(ppmF_{en.TISAB}^-) + b \quad (\text{Ec. B.15})$$

$$ppmF_{en.TISAB}^- = 10^{\frac{U_{en.TISAB} - b}{m}} \quad (\text{Ec. B.16})$$

Donde:

$ppmF_{en.TISAB}^-$: concentración de fluoruro diluido en el reactivo TISAB, (mg/kg).

$U_{en.TISAB}$: potencial de la disolución diluida en el reactivo TISAB, (mV).

b : punto de corte de la curva de calibración de fluoruro, (mV).

m : pendiente de la curva de calibración de fluoruro, ($mV \cdot kg/mg$).

$$ppmF_{en.TISAB}^- = 10^{\frac{67,0 - 107,78}{-57,47}} = 5,1237 \text{ } mg/kg$$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta ppmF_{en.TISAB}^- = ppmF_{en.TISAB}^- \times \left(\frac{\Delta U_{en.TISAB}}{U_{en.TISAB}} \right) \quad (\text{Ec. B.17})$$

Donde:

$\Delta U_{en.TISAB}$: error asociado al potencial de la disolución diluida en el reactivo TISAB, (mV).

$$\Delta ppmF_{en.TISAB}^- = 5,1237 \times \left(\frac{0,1}{67,0} \right) = 0,0076 \text{ } mg/kg \cong 0,008 \text{ } mg/kg$$

Quedando:
$$ppmF_{en.TISAB}^- = (5,124 \pm 0,008) \text{ } mg/kg$$

Calculando el porcentaje en masa real de fluoruro en el patrón de KF:

$$\% \text{ } m/m F^- = ppmF_{en.TISAB}^- \times \frac{1gF^-}{1000mgF^-} \times \frac{1kg \text{ solución}}{1000g \text{ solución}} \times \frac{m_{disolución.TISAB}}{m_{alícuota.conc.}} \times = \frac{m_{solución.conc.}}{m_{muestra}} \times 100\% \quad (\text{Ec. B.18})$$

Donde:

$\% \text{ } m/m F^-$: porcentaje en masa de fluoruro en la muestra, ($\% \text{ } m/m$)

$m_{disolución.TISAB}$: masa de disolución de la muestra diluida en TISAB, (g).



$m_{\text{alícuota conc.}}$: masa alícuota de la disolución concentrada de la muestra, (g).

$m_{\text{disolución conc.}}$: masa de la disolución concentrada de la muestra, (g).

Sustituyendo en la Ec. B.18, se obtiene: $\% \text{m/m } F^- = 32,533\% \text{m/m}$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta \% \text{m/m } F^- = \% \text{m/m } F^- \times \left(\frac{\Delta \text{ppm } F^-_{\text{en.TISAB}}}{\text{ppm } F^-_{\text{en.TISAB}}} + \frac{\Delta m_{\text{disolución.TISAB}}}{m_{\text{disolución.TISAB}}} + \frac{\Delta m_{\text{alícuota conc.}}}{m_{\text{alícuota conc.}}} + \frac{\Delta m_{\text{solución conc.}}}{m_{\text{solución conc.}}} + \right. \\ \left. = + \frac{\Delta m_{\text{muestra}}}{m_{\text{muestra}}} \right)$$

(Ec. B.19)

Donde:

$\Delta \% \text{m/m } F^-$: error asociado al porcentaje en masa de fluoruro en la muestra, ($\% \text{m/m}$).

$\Delta m_{\text{disolución TISAB}}$: error asociado a la masa de la disolución de la muestra diluida en TISAB, (g).

$\Delta m_{\text{alícuota conc.}}$: error asociado a la alícuota de la disolución concentrada de la muestra, (g).

$\Delta m_{\text{disolución conc.}}$: error asociado a la masa de la disolución concentrada de la muestra, (g).

Sustituyendo en la Ec. B.19, se obtiene: $\Delta \% \text{m/m } F^- = 0,1545\% \text{m/m} \cong 0,2\% \text{m/m}$

Quedando: $\Delta \% \text{m/m } F^-_{\text{patrón.KF}} = (32,5 \pm 0,2)\% \text{m/m}$

Por último, se obtiene el contenido experimental de fluoruro de potasio en el patrón de KF mediante la relación gravimétrica de masas moleculares:

$$\% \text{m/m } KF_{\text{exp.}} = \% \text{m/m } F^- \times \frac{PM_{KF}}{PA_{F^-}} \quad \text{(Ec. B.20)}$$

Donde:

$\% \text{m/m } KF_{\text{exp.}}$: porcentaje en masa de fluoruro de potasio obtenido experimentalmente, ($\% \text{m/m}$)



PM_{KF} : masa molecular del fluoruro de potasio, (g/mol).

$$\% m/m KF_{exp.} = 32,5 \times \frac{58,09}{18,99} = 99,4168\% m/m$$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta \% m/m KF_{exp.} = \% m/m KF_{exp.} \times \left(\frac{\Delta \% m/m F^-}{\% m/m F^-} \right) \quad (\text{Ec. B.21})$$

Donde:

$\Delta \% m/m KF_{exp.}$: error asociado al porcentaje en masa de fluoruro de potasio obtenido experimentalmente, ($\% m/m$).

$$\Delta \% m/m KF_{exp.} = 99,4168 \times \left(\frac{0,2}{32,5} \right) = 0,6118\% m/m \cong 0,6\% m/m$$

Finalmente se expresa: $\% m/m KF_{exp. patrón. KF} = (99,4 \pm 0,6)\% m/m$

- Determinación del contenido de fluoruro en los desechos sólidos, según los datos de las tablas A.2 y A.7

- Desecho sólido A

Aplicando las Ec. B.16 y B.17 y sustituyendo, se obtiene:

$$ppmF_{en.TISAB}^- = (4,436 \pm 0,006) mg/kg$$

Luego, calculando el porcentaje en masa de fluoruro en el desecho:

$$\begin{aligned} \% m/m F^- &= ppmF_{en.TISAB}^- \times \frac{1gF^-}{1000mgF^-} \times \frac{1kg_{sol.}}{1000g_{sol.}} \times \frac{m_{dis.TISAB}}{m_{ali.sol.neutral.}} \times \frac{m_{sol.neutral.}}{m_{ali.sol.20\%.muestra}} \times \\ &= \frac{m_{sol.20\%.muestra}}{m_{muestra}} \times 100\% \end{aligned}$$

(Ec. B.22)

Donde:

$m_{ali. sol. neutral.}$: masa alícuota de la disolución neutralizada del desecho sólido, (g).

$m_{sol. neutral.}$: masa de la disolución neutralizada del desecho sólido, (g).

$m_{ali. sol. 20\% muestra.}$: masa alícuota de la disolución al 20% m/m de la muestra, (g).

$m_{sol. 20\% muestra.}$: masa de la disolución al 20% m/m de la muestra, (g).



Sustituyendo en la Ec. B.22, se obtiene: $\% \frac{m}{m} F^- = 39,651 \% \frac{m}{m}$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\begin{aligned}
 \Delta \% \frac{m}{m} F^- &= \% \frac{m}{m} F^- \times \left(\frac{\Delta ppm F_{en.TISAB}^-}{ppm F_{en.TISAB}^-} + \frac{\Delta m_{dis.TISAB}}{m_{dis.TISAB}} + \frac{\Delta m_{ali.sol.neutral.}}{m_{ali.sol.neutral.}} + \frac{\Delta m_{sol.neutral.}}{m_{sol.neutral.}} + \right. \\
 &= \left. + \frac{\Delta m_{ali.sol.20\%.muestra}}{m_{ali.sol.20\%.muestra}} + \frac{\Delta m_{sol.20\%.muestra}}{m_{sol.20\%.muestra}} + \frac{\Delta m_{muestra}}{m_{muestra}} \right)
 \end{aligned}$$

(Ec. B.23)

Donde:

$\Delta m_{ali. sol. neutral.}$: error asociado a la masa de la alícuota de la disolución neutralizada del desecho sólido, (g).

$\Delta m_{sol. neutral.}$: error asociado a la masa de la disolución neutralizada del desecho sólido, (g).

$\Delta m_{sol. 20\% muestra.}$: error asociado a la masa de la disolución al 20%^m/_m de la muestra, (g).

Sustituyendo en la Ec. B.23, se obtiene: $\Delta \% \frac{m}{m} F^- = 0,2918 \% \frac{m}{m} \cong 0,3 \% \frac{m}{m}$

Finalmente se expresa: $\% \frac{m}{m} F^-_A = (39,7 \pm 0,3) \% \frac{m}{m}$

- Desecho sólido B

Aplicando las Ec. B.16, B.17, B.22 y B.23 y sustituyendo, se obtiene:

$$\% \frac{m}{m} F^-_B = (27,6 \pm 0,3) \% \frac{m}{m}$$

B.1.3 Determinación del contenido de potasio

- Preparación de la disolución madre de potasio (1000ppmK) según los datos de la tabla A.8:

$$ppmK_{sol.madre} = m_{KCl} \times \frac{\% pureza_{KCl}}{100 g_{imp.}} \times \frac{PA_K}{PM_{KCl}} \times \frac{1000 mgK}{1 gK} \times \frac{1}{V_{sol.}} \times \frac{1000 mL_{sol.}}{1 L_{sol.}}$$

(Ec. B.24)

Donde:

ppmK: concentración de potasio en partes por millón, (^{mg}/_L).



m_{KCl} : masa de cloruro de potasio, (g).

$\%pureza_{KCl}$: porcentaje de pureza del cloruro de potasio, ($\%^{m/m}$).

PA_K : masa atómico del potasio, (g/mol).

PM_{KCl} : masa molecular del cloruro de potasio, (g/mol).

$V_{sol.}$: volumen de disolución, (mL).

Sustituyendo en la Ec. B.24, se obtiene: $ppmK_{sol.madre} = 1000,3841 \text{ mg/L}$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta ppmK_{sol.madre} = ppmK_{sol.madre} \times \left(\frac{\Delta m_{KCl}}{m_{KCl}} + \frac{\Delta V_{sol.}}{V_{sol.}} \right) \quad (\text{Ec. B.25})$$

Donde:

$\Delta ppmK_{sol.madre}$: error asociado a la concentración de potasio en la disolución madre, (mg/L).

Δm_{KCl} : error asociado a la masa del cloruro de potasio, (g).

$\Delta V_{sol.}$: error asociado al volumen de la disolución, (mL).

$$\Delta ppmK_{sol.madre} = 1000,3841 \times \left(\frac{0,0001}{0,9586} + \frac{0,1}{500} \right) = 0,3044 \text{ mg/L} \cong 0,3 \text{ mg/L}$$

Finalmente se expresa: $ppmK_{sol.madre} = (1000,4 \pm 0,3) \text{ mg/L}$

- Preparación de patrones de potasio para la obtención de la curva de calibración de absorbancia de la disolución en función de la concentración de potasio

Volumen requerido de la disolución madre de potasio para la preparación de cada patrón:

$$V_{sol.madre.K} = \frac{ppmK_{patrón} \times V_{sol.}}{ppmK_{sol.madre}} \quad (\text{Ec. B.26})$$

Donde:

$V_{sol.madre.K}$: volumen de disolución madre de potasio, (mL).

$ppmK_{sol.madre}$: concentración de potasio en la disolución madre, (mg/L).



$ppmK_{patrón}$: concentración de potasio en el patrón, (mg/L).

- Patrón 1 (50ppm de potasio)

$$V_{sol.madre.K} = \frac{50 \times 100,0}{1000,4} = 4,998 mL$$

Concentración real del patrón:

$$ppmK_{patrón1} = \frac{V_{sol.madre.K} \times ppmK_{sol.madre}}{V_{sol.}} \quad (\text{Ec. B.27})$$

$$ppmK_{patrón1} = \frac{5,0 \times 1000,4}{100,0} = 50,02 \text{ mg/L}$$

- Patrón 2 (100ppm de potasio)

Aplicando las Ec. B.26 y B.27, se obtiene: $ppmK_{patrón2} = 100,04 \text{ mg/L}$

- Patrón 3 (150ppm de potasio)

Aplicando las Ec. B.26 y B.27, se obtiene: $ppmK_{patrón3} = 150,06 \text{ mg/L}$

- Patrón 4 (200ppm de potasio)

Aplicando las Ec. B.26 y B.27, se obtiene: $ppmK_{patrón4} = 200,08 \text{ mg/L}$

- Patrón 5 (250ppm de potasio)

Aplicando las Ec. B.26 y B.27, se obtiene: $ppmK_{patrón5} = 250,10 \text{ mg/L}$

- Determinación del contenido de potasio en la muestra patrón de KF según los datos de la tabla A.10:

$$\% \text{ m/m } K = ppmK_{repor.equipo} \times \frac{1gK}{1000mgK} \times \frac{1L_{sol.}}{1000mL_{sol.}} \times \frac{V_{sol.}}{m_{muestra}} \times 100\% \quad (\text{Ec. B.28})$$

Donde:

$\% \text{ m/m } K$: porcentaje en masa de potasio en la muestra, ($\% \text{ m/m}$)

$ppmK_{repor.equipo}$: concentración de potasio reportada por el equipo, (mg/L).

$$\% \text{ m/m } K = 147,521 \times \frac{1gK}{1000mgK} \times \frac{1L_{sol.}}{1000mL_{sol.}} \times \frac{100,0}{0,0221} \times 100\% = 66,752\% \text{ m/m}$$



Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta\% \text{ m/m } K = \% \text{ m/m } K \times \left(\frac{\Delta \text{ppm} K_{\text{repor. equipo}}}{\text{ppm} K_{\text{repor. equipo}}} + \frac{\Delta V_{\text{sol.}}}{V_{\text{sol.}}} + \frac{\Delta m_{\text{muestra.}}}{m_{\text{muestra.}}} \right) \quad (\text{Ec. B.29})$$

Donde:

$\Delta\% \text{ m/m } K$: error asociado al porcentaje en masa de potasio en la muestra, ($\% \text{ m/m}$).

$\Delta \text{ppm} K_{\text{repor. equipo}}$: error asociado al concentración de potasio reportada por el equipo, (mg/L).

Sustituyendo en la Ec. B.29, se obtiene: $\Delta\% \text{ P/p } K = 0,3692\% \text{ P/p } \cong 0,4\% \text{ P/p}$

Quedando: $\Delta\% \text{ m/m } K_{\text{patrón.KF}} = (66,8 \pm 0,4)\% \text{ m/m}$

Por último, se obtiene el contenido experimental de fluoruro de potasio en el patrón de KF mediante la relación gravimétrica de masas moleculares:

$$\% \text{ m/m } KF_{\text{exp.}} = \% \text{ m/m } K \times \frac{PM_{KF}}{PA_K} \quad (\text{Ec. B.30})$$

$$\% \text{ m/m } KF_{\text{exp.}} = 66,8 \times \frac{58,09}{39,09} = 99,2687\% \text{ m/m}$$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta\% \text{ m/m } KF_{\text{exp.}} = \% \text{ m/m } KF_{\text{exp.}} \times \left(\frac{\Delta\% \text{ m/m } K}{\% \text{ m/m } K} \right) \quad (\text{Ec. B.31})$$

$$\Delta\% \text{ m/m } KF_{\text{exp.}} = 99,2687 \times \left(\frac{0,4}{66,8} \right) = 0,5944\% \text{ m/m } \cong 0,6\% \text{ m/m}$$

Finalmente se expresa: $\% \text{ m/m } KF_{\text{exp. patrón.KF}} = (99,3 \pm 0,6)\% \text{ m/m}$

- Determinación del contenido de potasio en los desechos sólidos según los datos de la tabla A.11:

$$\% \text{ m/m } K = \text{ppm} K_{\text{repor. equipo}} \times \frac{1 \text{g} K}{1000 \text{mg} K} \times \frac{1 L_{\text{sol.}}}{1000 \text{mL}_{\text{sol.}}} \times \frac{V_{\text{sol. dil. muestra}}}{m_{\text{ali. sol. 20\% muestra}}} \times \frac{m_{\text{sol. 20\% muestra}}}{m_{\text{muestra}}} \times 100\%$$

(Ec. B.32)



Donde:

$V_{sol. dil. muestra}$: volumen de la disolución diluida de la muestra en agua, (mL).

- Desecho sólido A

Sustituyendo en la Ec. B.32, se obtiene: $\% m/m K = 48,8529\% m/m$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta\% m/m K = \% m/m K \times \left(\frac{\Delta ppm K_{repor. equipo}}{ppm K_{repor. equipo}} + \frac{\Delta V_{sol. dil. muestra}}{V_{sol. dil. muestra}} + \frac{\Delta m_{ali. sol. 20\% muestra}}{m_{ali. sol. 20\% muestra}} + \frac{\Delta m_{sol. 20\% muestra}}{m_{sol. 20\% muestra}} + \right. \\ \left. = + \frac{\Delta m_{muestra}}{m_{muestra}} \right)$$

(Ec. B.33)

Donde:

$\Delta V_{sol. dil. muestra}$: error asociado al volumen de la disolución diluida de la muestra en agua, (mL).

Sustituyendo en la Ec. B.33, se obtiene: $\Delta\% m/m K = 0,0797\% m/m \cong 0,08\% m/m$

Finalmente se expresa: $\% m/m K_A = (48,85 \pm 0,08)\% m/m$

- Desecho sólido B

Aplicando las Ec. B.32 y B.33, se obtiene: $\% P/P K_B = (64,3 \pm 0,1)\% P/P$

B.1.4 Determinación de la densidad a 25 °C de las disoluciones al 20%^m/_m de los desechos sólidos según los datos de la tabla A.12

$$\frac{\rho_{sol. 20\% muestra. 25^\circ C}}{\rho_{agua. 25^\circ C}} = \frac{\frac{m_{sol. 20\% muestra}}{V_{picnómetro}}}{\frac{m_{agua}}{V_{picnómetro}}} \quad \text{(Ec. B.34)}$$

$$\rho_{sol. 20\% muestra. 25^\circ C} = \frac{\rho_{agua. 25^\circ C} \times m_{sol. 20\% muestra}}{m_{agua}} \quad \text{(Ec. B.35)}$$



$$m_{sol.20\%.muestra} = m_{pic.+sol.20\%.muestra} - m_{picnómetro.vacío} \quad (\text{Ec. B.36})$$

$$m_{agua} = m_{picnómetro+agua} - m_{picnómetro.vacío} \quad (\text{Ec. B.37})$$

Donde:

$\rho_{sol. 20\% muestra 25^\circ\text{C}}$: densidad de la disolución al 20%^m/_m de la muestra a 25 °C, (g/mL)

$\rho_{agua 25^\circ\text{C}}$: densidad del agua a 25 °C, (g/mL)

$V_{picnómetro}$: volumen del picnómetro, (mL).

m_{agua} : masa del agua, (g).

$m_{pic + sol. 20\% muestra}$: masa del picnómetro lleno con la disolución al 20%^P/_P de la muestra, (g).

$m_{picnómetro vacío}$: masa del picnómetro vacío, (g).

$m_{picnómetro + agua}$: masa del picnómetro lleno con agua, (g).

- Desecho sólido A

Calculando la masa de la muestra del desecho (para la primera y segunda medición) y masa promedio del agua con las Ec. B.36 y B.37, respectivamente:

$$m_{1.sol.20\%.muestra} = 98,2120 - 39,4169 = 58,7951g$$

$$m_{2.sol.20\%.muestra} = 58,8179g$$

$$m_{1.agua} = 91,2164 - 39,4169 = 51,7995g$$

$$m_{2.agua} = 51,8326g$$

$$m_{agua} = \frac{51,7995 + 51,8326}{2} = 51,8161g$$

Para una densidad del agua a 25 °C de 0,99708 g/cm³ (ver apéndice C, figura C.1), se calcula la densidad de la muestra para la primera y segunda medición según la Ec. B.35:

$$\rho_{1.sol.20\%.muestra.25^\circ\text{C}} = \frac{0,99708 \times 58,7951}{51,8161} = 1,131375 \frac{g}{cm^3}$$

$$\rho_{2.sol.20\%.muestra.25^\circ\text{C}} = 1,131814 \frac{g}{cm^3}$$



Quedando el promedio como sigue:

$$\bar{\rho}_{sol.20\%.muestra.25^{\circ}C} = \frac{1,131375 + 1,131814}{2} = 1,131595 \text{ g/cm}^3$$

Calculando la desviación estándar de la densidad promedio de la muestra:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (\text{Ec. B.38})$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{(1,131375 - 1,131595)^2 + (1,131814 - 1,131595)^2}{2-1}} = 0,0003102 \text{ g/cm}^3$$

Finalmente se expresa: $\bar{\rho}_{sol.20\%.muestra.A.25^{\circ}C} = (1,1316 \pm 0,0003) \text{ g/cm}^3$

- Desecho sólido B

Aplicando las Ec. B.34 a la B.38 y sustituyendo, se obtiene:

$$\bar{\rho}_{sol.20\%.muestra.B.25^{\circ}C} = (1,1674 \pm 0,0002) \text{ g/cm}^3$$

B.1.5 Determinación del contenido de hierro en los desechos sólidos según los datos de la tabla A.13

$$ppmFe = ppmFe_{repor. equipo} \times \frac{1L_{sol.}}{1000mL_{sol.}} \times \frac{1}{\rho_{sol.20\%.muestra}} \times \frac{m_{sol.20\%.muestra}}{m_{muestra}} \times \frac{1000g}{1kg} \quad (\text{Ec. B.39})$$

Donde:

ppmFe: concentración de hierro en la muestra en partes por millón, (mg/kg).

ppmFe_{repor. equipo}: concentración de hierro reportada por el equipo (en la disolución al 20%^{m/m} de la muestra), (mg/L).

- Desecho sólido A

$$ppmFe = 0,12 \times \frac{1L_{sol.}}{1000mL_{sol.}} \times \frac{1}{1,1316} \times \frac{1201,90}{240,16} \times \frac{1000g}{1kg} = 0,53071 \text{ mg/kg}$$



Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta ppmFe = ppmFe \times \left(\frac{\Delta ppmFe_{repor. equipo}}{ppmFe_{repor. equipo}} + \frac{\sigma_{\rho. sol. 20\% muestra}}{\rho_{sol. 20\% muestra}} + \frac{\Delta m_{sol. 20\% muestra}}{m_{sol. 20\% muestra}} + \frac{\Delta m_{muestra}}{m_{muestra}} \right) \quad (\text{Ec. B.40})$$

Donde:

$\Delta ppmFe$: error asociado a la concentración de hierro en la muestra en partes por millón, ($^{mg}/kg$).

$\sigma_{\rho \text{ sol. } 20\% \text{ muestra}}$: error asociado a la densidad de la disolución al 20% $^m/m$ de la muestra a 25°C, ($^g/cm^3$).

Sustituyendo en la Ec. B.40, se obtiene: $\Delta ppmFe = 0,04439 \text{ }^{mg}/kg \cong 0,04 \text{ }^{mg}/kg$

Finalmente se expresa: $ppmFe_A = (0,53 \pm 0,04) \text{ }^{mg}/kg$

- Desecho sólido B

Aplicando las Ec. B.39 y B.40, se obtiene: $ppmFe_B = (1,11 \pm 0,04) \text{ }^{mg}/kg$

B.1.6 Determinación del contenido de hexafluorosilicato en los desechos sólidos según los datos de la tabla A.13

$$ppmSiF_6^{2-} = ppmSiO_{2 \text{ equipo}} \times \frac{PM_{SiF_6^{2-}}}{PM_{SiO_2}} \times \frac{1L_{sol.}}{1000mL_{sol.}} \times \frac{1}{\rho_{sol. 20\% muestra}} \times \frac{m_{sol. 20\% muestra}}{m_{muestra}}$$

$$= \times \frac{1000g}{1kg}$$

(Ec. B.41)

Donde:

$ppmSiF_6^{2-}$: concentración de hexafluorosilicato en la muestra en partes por millón, ($^{mg}/kg$).

$ppmSiO_{2 \text{ equipo}}$: concentración de sílice reportada por el equipo (en la disolución al 20% $^m/m$ de la muestra), ($^{mg}/L$).

$PM_{SiF_6^{2-}}$: masa molecular del hexafluorosilicato, ($^g/mol$).

PM_{SiO_2} : masa molecular del sílice, ($^g/mol$).



- Desecho sólido A

Sustituyendo en la Ec. B.41, se obtiene: $ppmSiF_6^{2-} = 141,1662 \text{ mg/kg}$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta ppmSiF_6^{2-} = ppmSiF_6^{2-} \times \left(\frac{\Delta ppmSiO_{2 \text{ equipo}}}{ppmSiO_{2 \text{ equipo}}} + \frac{\sigma_{\rho_{sol.20\% \text{ muestra}}}}{\rho_{sol.20\% \text{ muestra}}} + \frac{\Delta m_{sol.20\% \text{ muestra}}}{m_{sol.20\% \text{ muestra}}} + \frac{\Delta m_{muestra}}{m_{muestra}} \right)$$

(Ec. B.42)

Donde:

$\Delta ppmSiF_6^{2-}$: error asociado a la concentración de hexafluorosilicato en la muestra en partes por millón, (mg/kg).

Sustituyendo en la Ec. B.42, se obtiene: $\Delta ppmSiF_6^{2-} = 0,1490 \text{ mg/kg}$

Finalmente se expresa: $ppmSiF_6^{2-} .A = (141,2 \pm 0,1) \text{ mg/kg}$

- Desecho sólido B

Aplicando las Ec. B.41 y B.42 y sustituyendo, se obtiene:

$$ppmSiF_6^{2-} .B = (98,2 \pm 0,1) \text{ mg/kg}$$

B.1.7 Determinación del contenido de cloruro en los desechos sólidos según los datos de la tabla A.14

$$ppmCl^- = \frac{V_{AgNO_3} \times N_{AgNO_3}}{V_{ali.sol.20\% \text{ muestra}}} \times \frac{1 \text{ mmol} Cl^-}{1 \text{ meq} Cl^-} \times PA_{Cl^-} \times \frac{1}{\rho_{sol.20\% \text{ muestra}}} \times \frac{m_{sol.20\% \text{ muestra}}}{m_{muestra}} \times \frac{1000 \text{ g}_{sol.}}{1 \text{ kg}_{sol.}}$$

(Ec. B.43)

Donde:

ppmCl⁻: concentración de cloruro en la muestra en partes por millón, (mg/kg).

V_{AgNO_3} : volumen de nitrato de plata gastado en la titulación de la muestra, (mL).

N_{AgNO_3} : normalidad del nitrato de plata, (meq/mL).

$V_{ali. sol. 20\% \text{ muestra}}$: alícuota de la disolución al 20% m/m de la muestra, (mL).

PA_{Cl^-} : masa atómico del cloruro, (mg/mmol).



- Desecho sólido A

Sustituyendo en la Ec. B.43, se obtiene: $ppmCl^-_A = 258,27 \text{ mg/kg}$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\begin{aligned}
 \Delta ppmCl^- &= ppmCl^- \times \left(\frac{\Delta V_{AgNO_3}}{V_{AgNO_3}} + \frac{\Delta N_{AgNO_3}}{N_{AgNO_3}} + \frac{\Delta V_{ali.sol.20\%.muestra}}{V_{ali.sol.20\%.muestra}} + \frac{\sigma_{\rho.sol.20\%.muestra}}{\rho_{sol.20\%.muestra}} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{\Delta m_{sol.20\%.muestra}}{m_{sol.20\%.muestra}} + \frac{\Delta m_{muestra}}{m_{muestra}} \right) \quad \text{(Ec. B.44)}
 \end{aligned}$$

Donde:

$\Delta ppmCl^-$: error asociado a la concentración de cloruro en la muestra en partes por millón, (mg/kg).

ΔV_{AgNO_3} : error asociado al volumen de nitrato de plata gastado en la titulación de la muestra, (mL).

ΔN_{AgNO_3} : error asociado a la normalidad del nitrato de plata, (meq/mL).

$\Delta V_{ali. sol. 20\% muestra}$: error asociado a la alícuota de la disolución al 20% $^m/m$ de la muestra, (mL).

Sustituyendo en la Ec. B.44, se obtiene: $\Delta ppmCl^- = 6,87 \text{ mg/kg}$

Finalmente se expresa: $ppmCl^-_A = (258 \pm 7) \text{ mg/kg}$

- Desecho sólido B

Aplicando las Ec. B.43 y B.44, se obtiene: $ppmCl^-_B = (441 \pm 9) \text{ mg/kg}$

- ✓ Determinación del contenido de sólidos suspendidos de los desechos sólidos según los datos de la tabla A.15

$$\% \text{ m/m}_{\text{sólido.susp.}} = \left(\frac{m_{\text{crisol+papel+sólidos}} - m_{\text{crisol+papel}}}{m_{\text{muestra}}} \right) \times 100\% \quad \text{(Ec. B.45)}$$



Donde:

$\% m/m$ sólido susp.: porcentaje en masa de los sólidos suspendidos de la muestra, ($\% m/m$)

$m_{\text{crisol + papel + sólidos}}$: masa del crisol, papel de filtro y sólidos suspendidos de la muestra, (g).

$m_{\text{crisol + papel}}$: masa del crisol y papel de filtro, (g).

- Desecho sólido A

Aplicando la Ec. B.45 para la primera y segunda medición:

$$\% m/m_{\text{sólido.susp.1}} = \left(\frac{53,3381 - 52,9726}{20,0801} \right) \times 100\% = 1,819961 \% m/m$$

$$\% m/m_{\text{sólido.susp.2}} = 1,821225 \% m/m$$

Quedando el promedio como sigue:

$$\overline{\% m/m_{\text{sólido.susp.}}} = \frac{1,819961 + 1,821225}{2} = 1,820593 \% m/m$$

Calculando la desviación estándar del contenido de sólidos suspendidos de los desechos sólidos, según la Ec. B.38: $\sigma = 0,000894 \frac{g}{cm^3}$

Finalmente se expresa: $\overline{\% m/m_{\text{sólido.susp.A}}} = (1,8206 \pm 0,0009) \% m/m$

- Desecho sólido B

Aplicando la Ec. B.45 y calculando el promedio con su respectiva desviación (Ec. B.38), se obtiene:

$$\overline{\% m/m_{\text{sólido.susp.B}}} = (1,02 \pm 0,02) \% m/m$$



B.2 Procesos de recuperación y/o tratamiento del desecho sólido

B.2.1 Regeneración de hidróxido de potasio a partir del tratamiento del fluoruro de potasio con óxido de calcio

B.2.1.1 Determinación de la acidez o alcalinidad de las disoluciones al 30%^{m/m} de los desechos sólidos para el tratamiento con óxido de calcio, según los datos de la tabla A.17

- Disolución 1

Aplicando las Ec. B.1 a la B.4, se obtiene:

$$\% \text{ m/m } HF_{sol.1} = (3,5 \pm 0,7)\% \text{ m/m}$$

- Disolución 2

Aplicando las Ec. B.5 a la B.8, se obtiene:

$$\% \text{ m/m } KOH_{sol.2} = (0,004 \pm 0,001)\% \text{ m/m}$$

- Disolución 3

Aplicando las Ec. B.5 a la B.8, se obtiene:

$$\% \text{ m/m } KOH_{sol.3} = (0,12 \pm 0,02)\% \text{ m/m}$$

B.2.1.2 Determinación de la cantidad de hidróxido de potasio obtenida en el tratamiento de las disoluciones de los desechos sólidos con óxido de calcio, según los datos de la tabla A.18

$$\% \text{ m/m } KOH_{obt.en.sol.} = \frac{V_{HCl} \times N_{HCl} \times PE_{KOH}}{m_{muestra}} \times \frac{1gKOH}{1000mgKOH} \times 100\% \quad (\text{Ec. B.46})$$

Donde:

%^{m/m}KOH_{obt. en sol.}: porcentaje en masa de hidróxido de potasio obtenido en las disoluciones al ser tratadas con óxido de calcio, (%^{m/m}).

- Disolución 1

Sustituyendo en la Ec. B.46, se obtiene: $\% \text{ m/m } KOH_{obt.en.sol.} = 16,942\% \text{ m/m}$



Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta \% m/m \text{ KOH}_{\text{obt.en.sol.}} = \% m/m \text{ KOH}_{\text{obt.en.sol.}} \times \left(\frac{\Delta V_{\text{HCl}}}{V_{\text{HCl}}} + \frac{\Delta N_{\text{HCl}}}{N_{\text{HCl}}} + \frac{\Delta m_{\text{muestra}}}{m_{\text{muestra}}} \right)$$

(Ec. B.47)

Donde:

$\Delta \% m/m \text{ KOH}_{\text{obt. en sol.}}$: error asociado al porcentaje en masa de hidróxido de potasio obtenido en las disoluciones al ser tratadas con óxido de calcio, ($\% m/m$).

Sustituyendo en la Ec. B.47, se obtiene: $\Delta \% m/m \text{ KOH}_{\text{obt.en.sol.}} = 0,0596 \% m/m$

Finalmente se expresa: $\% m/m \text{ KOH}_{\text{obt.en.sol.1}} = (16,94 \pm 0,06) \% m/m$

- Disolución 2

Aplicando las Ec. B.46 a la B.47 y sustituyendo, se obtiene:

$$\% m/m \text{ KOH}_{\text{obt.en.sol.2}} = (19,46 \pm 0,06) \% m/m$$

- Disolución 3

Aplicando las Ec. B.46 a la B.47 y sustituyendo, se obtiene:

$$\% m/m \text{ KOH}_{\text{obt.en.sol.3}} = (20,60 \pm 0,06) \% m/m$$

B.2.1.3 Determinación de la cantidad de dióxido de carbono alimentado en la neutralización de los lodos según la tabla A.19

Calculando el volumen de dióxido de carbono alimentado:

$$V_{\text{CO}_2 \text{ alimentado}} = F_{\text{CO}_2 \text{ alimentado}} \times t \quad (\text{Ec. B.48})$$

Donde:

$V_{\text{CO}_2 \text{ alimentado}}$: volumen de dióxido de carbono alimentado en la neutralización de los lodos, (L)

$F_{\text{CO}_2 \text{ alimentado}}$: flujo de dióxido de carbono alimentado en la neutralización de los lodos, (L/min)

t: tiempo transcurrido en el burbujeo con dióxido de carbono, (min)



$$V_{CO_2 \text{ alimentado}} = 1,5 \times 20 = 30 L_{CO_2}$$

Calculando la masa de dióxido de carbono alimentada:

$$m_{CO_2 \text{ alimentado}} = V_{CO_2 \text{ alimentado}} \times \frac{1m^3}{1000L} \times \rho_{CO_2} \times \frac{1000g}{1kg} \quad (\text{Ec. B.49})$$

Donde:

$m_{CO_2 \text{ alimentado}}$: masa de dióxido de carbono alimentado en la neutralización de los lodos, (g)

ρ_{CO_2} : densidad del dióxido de carbono a 25°C, (kg/m^3)

$$m_{CO_2 \text{ alimentado}} = 30 \times \frac{1m^3}{1000L} \times 1,842 \times \frac{1000g}{1kg} = 55,26g_{CO_2}$$

B.2.2 Recuperación del desecho sólido de fluoruro de potasio mediante un proceso de purificación por filtración y secado

B.2.2.1 Determinación de la acidez o alcalinidad de la disolución al 30% m/m de los desechos sólidos para el estudio de purificación por filtración y secado, según los datos de la tabla A.23

- Antes de neutralizar

Aplicando las Ec. B.1 a la B.4 y sustituyendo, se obtiene:

$$\% \text{ } m/m \text{ } HF_{\text{antes}} = (3,5 \pm 0,7)\% \text{ } m/m$$

- Después de neutralizar

Aplicando las Ec. B.1 a la B.4 y sustituyendo, se obtiene:

$$\% \text{ } m/m \text{ } HF_{\text{neutral.}} = (0,0015 \pm 0,0004)\% \text{ } m/m$$

B.2.2.2 Determinación del contenido de sólidos suspendidos a través de los diferentes tipos de membranas filtrantes, según los datos de la tabla A.24

$$\% \text{ } m/m \text{ } \text{sólido. susp. en. filtro} = \left(\frac{m_{\text{crisol + papel + sólidos}} - m_{\text{crisol + papel}}}{m_{\text{desecho. sólido. A}} + m_{\text{desecho. sólido. B}}} \right) \times 100\% \quad (\text{Ec. B.50})$$



Donde:

$\% m/m$ sólido susp. en filtro: porcentaje en masa de los sólidos suspendidos (de los desechos sólidos) obtenidos en la membrana filtrante, ($\% m/m$)

$m_{\text{desecho sólido A}}$: masa del desecho sólido A, (g).

$m_{\text{desecho sólido B}}$: masa del desecho sólido B, (g).

- Filtro de 1 micra

Aplicando la Ec. B.50 para la primera y segunda medición:

$$\% m/m_{\text{sólido.susp.1}} = 1,3687\% m/m \quad \% m/m_{\text{sólido.susp.2}} = 1,3638\% m/m$$

Quedando el promedio con su respectiva desviación estándar como

$$\text{sigue: } \overline{\% m/m_{\text{sólido.susp.}}} = 1,3662\% m/m \quad \sigma = 0,00348\% m/m$$

$$\text{Finalmente se expresa: } \overline{\% m/m_{\text{sólido.susp.filtro.1.micra}}} = (1,366 \pm 0,003)\% m/m$$

- Filtro de 5 micras

Aplicando la Ec. B.50 y calculando el promedio con su respectiva desviación (Ec. B.38), se obtiene:

$$\overline{\% m/m_{\text{sólido.susp.filtro.5.micras}}} = (0,624 \pm 0,003)\% m/m$$

- Filtro de 10 micras

Aplicando la Ec. B.50 y calculando el promedio con su respectiva desviación (Ec. B.38), se obtiene:

$$\overline{\% m/m_{\text{sólido.susp.filtro.10.micras}}} = (0,102 \pm 0,002)\% m/m$$

B.2.2.3 Determinación de la acidez o alcalinidad del sólido purificado por filtración y secado según los datos de la tabla A.26

Aplicando las Ec. B.1 a la B.4, se obtiene:

$$\% m/m_{HF_{\text{sólido.purificado.lab}}} = (0,009 \pm 0,004)\% m/m$$



B.2.2.4 Determinación del contenido de fluoruro en el sólido purificado por filtración y secado según los datos de la tabla A.27

Aplicando las Ec. B.16 a la B.21, se obtiene:

$$\% \text{ m/m } F^{-} \text{ sólido.purificado.lab} = (31,9 \pm 0,2) \% \text{ m/m}$$

$$\% \text{ m/m } KF \text{ sólido.purificado.lab} = (97,6 \pm 0,6) \% \text{ m/m}$$

B.2.2.5 Determinación del contenido de potasio en el sólido purificado por filtración y secado según los datos de la tabla A.28

Aplicando las Ec. B.28 y B.29, se obtiene:

$$\% \text{ m/m } K \text{ sólido.purificado.lab} = (67,1 \pm 0,4) \% \text{ m/m}$$

B.2.2.6 Determinación de la densidad de la disolución al 20%^m/m del sólido purificado por filtración y secado, según los datos de la tabla A.29

Aplicando las Ec. B.34 a la B.38, se obtiene:

$$\bar{\rho}_{25^{\circ}C.sol.20\%.sólido.purificado.lab} = (1,1085 \pm 0,0002) \text{ g/cm}^3$$

B.2.2.7 Determinación del contenido de hierro en el sólido purificado por filtración y secado según los datos de la tabla A.30

Aplicando las Ec. B.39 y B.40, se obtiene:

$$ppmFe \text{ sólido.purificado.lab} = (0,36 \pm 0,05) \text{ mg/kg}$$

B.2.2.8 Determinación del contenido de hexafluorosilicato en el sólido purificado por filtración y secado según los datos de la tabla A.30

Aplicando las Ec. B.41 y B.42, se obtiene:

$$ppmSiF_6^{2-} \text{ sólido.purificado.lab} = (86,3 \pm 0,1) \text{ mg/kg}$$

$$ppmCl^{-} \text{ sólido.purificado.lab} = (379 \pm 8) \text{ mg/kg}$$

B.2.2.9 Determinación del contenido de cloruro en el sólido purificado por filtración y secado según los datos de la tabla A.31

Aplicando las Ec. B.43 y B.44, se obtiene:



B.3 Recuperación del desecho sólido de fluoruro de potasio a escala piloto

B.3.1 Determinación de la acidez o alcalinidad de la disolución al 30%^{m/m} de los desechos sólidos utilizada en el proceso a escala piloto, según los datos de la tabla A.33

- Antes de neutralizar

Aplicando las Ec. B.1 a la B.4 y sustituyendo, se obtiene:

$$\% \text{ }^m/m \text{ HF}_{antes} = (3,6 \pm 0,7)\% \text{ }^m/m$$

- Después de neutralizar

Aplicando las Ec. B.1 a la B.4 y sustituyendo, se obtiene:

$$\% \text{ }^m/m \text{ HF}_{neutral.} = (0,0021 \pm 0,0005)\% \text{ }^m/m$$

B.3.2 Determinación del contenido de sólidos totales removidos en el proceso a escala piloto según los datos de las tablas A.32 y A.34

$$m_{sólidos.1er.cart.} = m_{memb.1.sat.} - m_{memb.1} \quad (\text{Ec. B.50})$$

$$m_{sólidos.2do.cart.} = m_{memb.2.sat.} - m_{memb.2} \quad (\text{Ec. B.51})$$

$$\% \text{ }^m/m \text{ sólidos.totales.remov.} = \left(\frac{m_{sólidos.1er.cart.} + m_{sólidos.2do.cart.}}{m_{de\ sec\ ho.\ sólido.A} + m_{de\ sec\ ho.\ sólido.B}} \right) \times 100\% \quad (\text{Ec. B.52})$$

Donde:

%^{m/m} sólidos totales remov.: porcentaje en masa de los sólidos totales removidos en el proceso a escala piloto, (%^{m/m})

m_{sólidos 1er cart.}: masa de los sólidos obtenidos en el primer cartucho, (g).

m_{memb. 1 saturada}: masa de la membrana filtrante 1 saturada en el primer cartucho, (g).

m_{memb. 1}: masa de la membrana filtrante 1 (virgen) del primer cartucho, (g).

m_{sólidos 2do cart.}: masa de los sólidos obtenidos en el segundo cartucho, (g).

m_{memb. 2 saturada}: masa de la membrana filtrante 2 saturada en el segundo cartucho, (g).

m_{memb. 2}: masa de la membrana filtrante 2 (virgen) del segundo cartucho, (g).



Calculando la cantidad de sólidos retenidos en el 1er y 2do cartucho filtrante:

$$m_{\text{sólidos .1er .cartucho}} = 647,45 - 225,85 = 421,60 \text{ g}$$

$$m_{\text{sólidos .2do .cartucho}} = 30,86 \text{ g}$$

El porcentaje total de sólidos removidos queda como:

$$\% \text{ m/m sólidos .totales .remov.} = \left(\frac{421,60 + 30,86}{15.001,0 + 15.001,5} \right) \times 100\% = 1,50807\% \text{ m/m}$$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\begin{aligned} \Delta \% \text{ m/m sólidos .totales .remov.} &= \% \text{ m/m sólidos .totales .remov.} \times \left(\frac{\Delta m_{\text{memb.1.sat.}}}{m_{\text{memb.1.sat.}}} + \frac{\Delta m_{\text{memb.1}}}{m_{\text{memb.1}}} + \frac{\Delta m_{\text{memb.2.sat.}}}{m_{\text{memb.2.sat.}}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\Delta m_{\text{memb.2}}}{m_{\text{memb.2}}} + \frac{\Delta m_{\text{des.sólido .A}}}{m_{\text{des.sólido .A}}} + \frac{\Delta m_{\text{des.sólido .B}}}{m_{\text{des.sólido .B}}} \right) \quad \text{(Ec. B.53)} \end{aligned}$$

Donde:

$\Delta \% \text{ m/m sólidos totales remov.}$: error asociado al porcentaje en masa de los sólidos totales removidos en el proceso a escala piloto, ($\% \text{ m/m}$).

$\Delta m_{\text{memb. 1 saturada}}$: error asociado a la masa de la membrana filtrante 1 saturada en el primer cartucho, (g).

$\Delta m_{\text{memb. 1}}$: error asociado a la masa de la membrana filtrante 1 (virgen) del primer cartucho, (g).

$\Delta m_{\text{memb. 2 saturada}}$: error asociado a la masa de la membrana filtrante 2 saturada en el segundo cartucho, (g).

$\Delta m_{\text{memb. 2}}$: error asociado a la masa de la membrana filtrante 2 (virgen) del segundo cartucho, (g).

$\Delta m_{\text{des. sólido A}}$: error asociado a la masa del desecho sólido A, (g).

$\Delta m_{\text{des. sólido B}}$: error asociado a la masa del desecho sólido B, (g).

Sustituyendo en la Ec. B.53 se obtiene: $\Delta \% \text{ m/m sólidos .totales .remov.} = 0,000314\% \text{ m/m}$

Finalmente se expresa: $\% \text{ m/m sólidos .totales .remov.} = (1,5081 \pm 0,0003)\% \text{ m/m}$



B.3.3 Determinación del rendimiento del proceso a escala piloto según los datos de las tablas A.32 y A.35

Aplicando la Ec. 3.1 y sustituyendo, se obtiene:

$$\% \text{ m/m Rend.} = \left(\frac{29.384,0}{15.001,0 + 15.001,5} \right) \times 100\% = 97,9385\% \text{ m/m}$$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta \% \text{ m/m Rend.} = \% \text{ m/m Rend.} \times \left(\frac{\Delta m_{\text{sólido.obtenido}}}{m_{\text{sólido.obtenido}}} + \frac{\Delta m_{\text{des.sólido.A}}}{m_{\text{des.sólido.A}}} + \frac{\Delta m_{\text{des.sólido.B}}}{m_{\text{des.sólido.B}}} \right)$$

(Ec. B.53)

Donde:

$\Delta \% \text{ m/m Rend.}$: error asociado al porcentaje en masa del rendimiento del proceso a escala piloto, ($\% \text{ P/P}$)

$\Delta m_{\text{sólido.obtenido}}$: error asociado a la masa del sólido obtenido en el proceso a escala piloto, (g).

Quedando: $\Delta \% \text{ m/m Rend.} = 0,008195\% \text{ m/m}$

Finalmente se expresa: $\% \text{ m/m Rend.} = (97,940 \pm 0,008)\% \text{ m/m}$

B.3.4 Determinación del porcentaje de pérdida del proceso a escala piloto

$$\% \text{ m/m pérdida} = 100\% \text{ m/m} - \% \text{ m/m Rend.} - \% \text{ m/m sólidos.totales.remov.} \quad \text{(Ec. B.54)}$$

$$\% \text{ m/m pérdida} = 100 - 97,940 - 1,5081 = 0,5519\% \text{ m/m}$$

Determinando el error por propagación de errores:

$$\Delta \% \text{ m/m pérdida} = \% \text{ m/m pérdida} \times \left(\frac{\Delta \% \text{ m/m Rend.}}{\% \text{ m/m Rend.}} + \frac{\Delta \% \text{ m/m sólidos.totales.remov.}}{\% \text{ m/m sólidos.totales.remov.}} \right)$$

(Ec. B.55)



Donde:

$\Delta\% m/m$ pérdida: error asociado al porcentaje en masa de la pérdida en el proceso a escala piloto, ($\% m/m$)

Aplicando la Ec. B.55 y sustituyendo, se obtiene: $\Delta\% m/m$ pérdida = 0,000155 $\% m/m$

Finalmente se expresa: $\% m/m$ pérdida = $(0,5519 \pm 0,0002)\% m/m$

B.4 Caracterización del fluoruro de potasio obtenido a escala piloto

B.4.1 Determinación de la acidez o alcalinidad del sólido purificado a escala piloto según los datos de la tabla A.37

Aplicando las Ec. B.1 a la B.4 y sustituyendo, se obtiene:

$$\% m/m HF_{\text{sólido.purificado.piloto}} = (0,008 \pm 0,003)\% m/m$$

B.4.2 Determinación del contenido de fluoruro en el sólido purificado a escala piloto según los datos de la tabla A.38

Aplicando las Ec. B.16 a la B.21 y sustituyendo, se obtiene:

$$\% m/m F^-_{\text{sólido.purificado.piloto}} = (31,8 \pm 0,3)\% m/m$$

$$\% m/m KF_{\text{sólido.purificado.piloto}} = (97,3 \pm 0,3)\% m/m$$

B.4.3 Determinación del contenido de potasio en el sólido purificado a escala piloto según los datos de la tabla A.39

Aplicando las Ec. B.28 y B.29 y sustituyendo, se obtiene:

$$\% m/m K_{\text{sólido.purificado.piloto}} = (66,0 \pm 0,4)\% m/m$$

B.4.4 Determinación de la densidad de la disolución al 20 $\% m/m$ del sólido purificado a escala piloto, según los datos de la tabla A.40

Aplicando las Ec. B.34 a la B.38 y sustituyendo, se obtiene:

$$\bar{\rho}_{25^{\circ}C.sol.20\%sólido.purificado.piloto} = (1,1090 \pm 0,0009) \frac{g}{cm^3}$$



B.4.5 Determinación del contenido de hierro en el sólido purificado a escala piloto según los datos de la tabla A.41

Aplicando las Ec. B.39 y B.40 y sustituyendo, se obtiene:

$$ppmFe_{\text{sólido.purificado.piloto}} = (0,45 \pm 0,05) \text{ mg/kg}$$

B.4.6 Determinación del contenido de hexafluorosilicato en el sólido purificado a escala piloto según los datos de la tabla A.41

Aplicando las Ec. B.41 y B.42 y sustituyendo, se obtiene:

$$ppmSiF_6^{2-}{}_{\text{sólido.purificado.piloto}} = (79,9 \pm 0,1) \text{ mg/kg}$$

B.4.7 Determinación del contenido de cloruro en el sólido purificado a escala piloto según los datos de la tabla A.42

Aplicando las Ec. B.43 y B.44 y sustituyendo, se obtiene:

$$ppmCl^{-}{}_{\text{sólido.purificado.piloto}} = (341 \pm 8) \text{ mg/kg}$$

B.5 Evaluación de los costos asociados a la recuperación a escala piloto, del desecho sólido de fluoruro de potasio de una Planta de Alquilación

B.5.1 Determinación de los beneficios obtenidos por la recuperación del desecho sólido de fluoruro de potasio a escala piloto

Calculando el precio por venta del fluoruro de potasio comercial de alta pureza obtenido en la recuperación a escala piloto, a partir del precio aportado por la empresa Nexgen Chemical (ver apéndice D, cotización D.3):

$$Pr\ ecio(Bs) = \frac{precio_{en..USD}}{cap.\text{empaquet}} \times \frac{1kg}{1000g} \times masa_{KF.piloto} \times tasa.oficial$$

(Ec. B.56)

Donde:

Precio(Bs): precio en bolívares del fluoruro de potasio de alta pureza obtenido a escala piloto, (Bs).

precio_{en USD}: precio en dólares americanos del fluoruro de potasio de alta pureza según la cotización D.3, (\$).

cap. empaque: capacidad del empaque del fluoruro de potasio de alta pureza según la cotización D.3, (kg).



masa KF_{piloto} : masa del fluoruro de potasio de alta pureza obtenido en la recuperación a escala piloto, (g).

tasa oficial: tasa oficial (para la fecha) en el cambio de dólares americanos a bolívares, ($Bs/\$$).

Quedando:

$$\text{Precio}(Bs) = \frac{280}{25} \times \frac{1kg}{1000g} \times 29.384,0 \times 78.529,77 = 25.844.210,13 Bs$$

B.5.2 Determinación de la relación beneficio-costos de la recuperación del desecho sólido de fluoruro de potasio a escala piloto

Aplicando la Ec. 3.2 se obtiene:

$$R_{B-C} = \frac{\text{Beneficios}}{\text{Costos}}$$

Donde:

Beneficios: beneficios (Precio(Bs)) obtenidos por la venta del fluoruro de potasio de alta pureza obtenido de la recuperación a escala piloto, (Bs).

Costos: costos directos e indirectos asociados a la recuperación del desecho sólido de fluoruro de potasio a escala piloto, (Bs).

$$R_{B-C} = \frac{25.844.210,13}{16.069.836,88 + 1.408.000} = 1,4787$$



APÉNDICE C. PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS UTILIZADOS

Tabla C.1: Solubilidades de compuestos inorgánicos en agua a diferentes temperaturas

Sustancia	Formula	*0°C	*10°C	*20°C	*30°C	*40°C	*60°C	*80°C	*90°C	*100°C
Fluoruro de calcio	CaF ₂	--	--	0,0016	0,0017	--	--	--	--	--
Fluoruro de hidrógeno de potasio	KHF ₂	24,5	30,1	39,2	46,8	56,5	78,8	114	--	--
Fluoruro de sodio	NaF	3,66	--	4,06	4,22	4,40	4,68	4,89	--	5,08
Fluorosilicato de potasio	K ₂ SiF ₆	0,077	0,102	0,151	0,202	0,253	--	--	--	--
Hidróxido de potasio	KOH	95,7	103	112	126	134	154	--	--	178

*Solubilidad expresada en g/100g H₂O

Fuente: (Lange, 1961)

Temperatura		Densidad		Temperatura		Densidad	
K°	C	g/cm ³	kg/m ³	K	°C	g/cm ³	kg/m ³
273.15	0	0.99987	999.87	323.15	50	0.98807	988.07
277.15	4	1.00000	1000.00	333.15	60	0.98324	983.24
283.15	10	0.99973	999.73	343.15	70	0.97781	977.81
293.15	20	0.99823	998.23	353.15	80	0.97183	971.83
298.15	25	0.99708	997.08	363.15	90	0.96534	965.34
303.15	30	0.99568	995.68	373.15	100	0.95838	958.38
313.15	40	0.99225	992.25				

Fuente: (Perry y Chilton, 1973)

Figura C.1: Densidad del agua líquida a diferentes temperaturas.



APÉNDICE D. COTIZACIONES PARA LA COMPRA DE FLUORURO DE POTASIO DE ALTA PUREZA

D.1 Cotización 1

de: **Huzefa/Agrosyn** <info@agrosyn.co.in>
para: Franyerson Lopez <lopezfranyerson@gmail.com>
Cc: Shamik Patel <shamik@agrosyn.co.in>, agrosynimpex <agrosynimpex@gmail.com>, Payal <sales1@agrosyn.co.in>
fecha: 14 de mayo de 2018, 1:10
asunto: RE: Regarding Potassium Fluoride
seguridad: Cifrado estándar (TLS) [Más información](#)
 : Importante según el criterio de Google.

Dear Sir,

Good day !! thank you for your email.

Please find the below quotation for your reference. This price is till Mumbai Airport, India.

Product name	Rate/kg (USD)	Packing	Quantity
Potassium fluoride 99.5%	USD 6.9 per kg	50 kg drum	50 kg

Shipment: 50 kg LCL

Delivery term: FOB Mumbai airport, India

Payment term (for the first deal): 100% advance.

Quotation validity: 10 days

Delivery time: 2-3 weeks after receiving PO and Advance Payment.

Once you provide us your desired airport we will quote till your destination airport also. But without knowing it we cannot calculate the freight so we have quoted it till Indian airport only.

Kindly go through it and let us have your feedback..

Awaiting for your reply..

Thanks & Regards,

Huzefa Kagzi

Agrosyn Impex



D.2 Cotización 2

de: **Harshil Industries** <info@harshilfluoride.com>
para: Franyerson Lopez <lopezfranyerson@gmail.com>
fecha: 8 de mayo de 2018, 6:01
asunto: RE: Quotation of Potassium Fluoride
enviado por: harshilfluoride.com
seguridad: Cifrado estándar (TLS) [Más información](#)
 Importante según el criterio de Google.

Good Day..!

This is in reference to the mail regarding the products and request yourself to permit us the privilege to addressing this mail to you, towards establishing a business relationship with your esteemed organization.

We are pleased to quote here under our most competitive offer with following terms and conditions:

PRODUCT - Potassium fluoride 99%
PRICE - USD 350 for 50 kg F.O.B Nhavasheva
Packing - 25 kg drum

We understand that you have been using above product on regular basis and we would like to cater your entire requirement with up most satisfaction of Quality and Quantity. So inform us your requirement for us to offer you most competitive price .

If you need any further assistance in this regards, please feel free to contact us.

We look forward to hear from you soon.

Thanking you

With regards,

Sunil Maurya

M: +91-9033929235

Tel: +91-260-2780035

Fax No: +91-260-2780036

Web-Site: www.harshilfluoride.com



D.3 Cotización 3



Date: 8th May

To
B.Sc. Frányerson López
Chemical researcher

Dear Respected.

As requested we are here to offer you best cost of Potassium Fluoride 98.5 to 99% at \$280 per 25kg.

We look forward to see your valued order.

Nexgen Chemical

Proprietor : Shaikh Azimuddin.



D.4 Cotización 4

de: **Fluorides And Chemicals** <sales@fluoridesandchemicals.com>
para: Franeyerson Lopez <lopezfraneyerson@gmail.com>
fecha: 8 de mayo de 2018, 1:08
asunto: Re: Potassium fluoride
seguridad: Cifrado estándar (TLS) [Más información](#)
 Importante según el criterio de Google.

Dear Sir,

Our current production of KF, the typical COA is as below:

S.No	Parameters	Test methods	Units	Results
1	Free moisture	ISO 2832	%	0.48
2	Purity as KF	ISO 3139	%	98.80
3	Chlorides as Cl	ISO 3566	%	0.0070
4	Bulk density	BIS 5842	Gm/cc	0.44
6	PH of 5% solution			8.83

For 25 kg sample it will cost 600 USD including freight.

Tks & Rgds

Siddharth

Sent from my iPad