

Estudio de la cinética de la disolución de los barros residuales de las industrias borateras con soluciones de glicerina

Study of the kinetics of the dissolution of the wastes residual of the borateras industries with solutions of glycerin

Ebelia Noemi Tolaba¹, Hugo Alberto Destéfani²

¹Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI), CONICET, Universidad Nacional de Salta - Facultad de Ingeniería. Avenida Bolivia 5150, Salta, Salta, Argentina.

e-mail: noemitolaba@gmail.com

²Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI), CONICET, Universidad Nacional de Salta - Facultad de Ingeniería, CIUNSa. Avenida Bolivia 5150, Salta, Salta, Argentina.

e-mail: hdestefa@unsa.edu.ar

RESUMEN

En este trabajo se estudia la cinética de la disolución de los barros residuales de las industrias borateras con soluciones de glicerina ($C_3H_8O_3$), efluente de la industria del biodiesel, con el objetivo de valorizar ambos remanentes. Se fundamenta en el acomplejamiento del boro con el poliol.

La disolución se lleva a cabo en un reactor de tipo tanque agitado discontinuo a presión atmosférica. Se investiga el efecto de los siguientes parámetros: temperatura de reacción, concentración de glicerina, y relación sólido/líquido sobre la velocidad de disolución de los barros residuales.

Se demuestra que la velocidad de disolución de los barros residuales en soluciones de glicerina aumenta con el incremento de la concentración de la glicerina y de la temperatura, y disminuye con el aumento de la relación sólido/líquido.

Las mejores condiciones de trabajo son las siguientes: temperatura 80 °C, concentración de glicerina 0,4 M y relación sólido/líquido 0,1 g/ml. Bajo estas condiciones la transformación de los barros residuales es superior al 17%.

Se determinó la energía de activación aparente, 7,72 kJ/mol, consecuentemente la disolución de los barros es controlada por mecanismos difusivos.

Palabras clave: desechos industriales de boro, ácido bórico, cinética

ABSTRACT

In this paper the dissolution kinetics of industrial boron wastes residual with glycerin solutions ($C_3H_8O_3$), effluent from the biodiesel industry, with the aim of enhancing the utilization both wastes, were investigated. It is based on the complexation of boron with the polyol.

The dissolution is carried out in a batch reactor at atmospheric pressure. The effect of the following parameters is investigated: reaction temperature, concentration of glycerin, and solid/liquid ratio on the dissolution rate of the industrial wastes.

It is shown that the dissolution rate of industrial boron wastes in glycerin solutions increases with increasing the concentration of glycerin and the reaction temperature and decreases with increasing the solid/ liquid relation.

The best working conditions are as follows: temperature 80 °C, glycerin concentration 0,4 M and solid/liquid ratio of 0,1 g / ml. Under these conditions the transformation of industrial boron waste is higher to 17%.

The apparent activation energy was determined, 7,72 kJ / mol, consequently the dissolution of the wastes is

controlled by diffusive mechanisms.

Keywords: industrial boron wastes, boric acid, kinetics.

1. INTRODUCCIÓN

Los barros residuales con alto contenido de boro se obtienen durante la transformación de las menas, provenientes de diversos yacimientos, las cuales pueden ser de distintas naturalezas (tínical, ulexita, colemanita, etc.), en boratos refinados (bórax, ácido bórico, boratos especiales). Las principales regiones de producción de boratos de interés comercial son Turquía y Estados Unidos, la Puna Sudamericana, Inder (Rusia) y Asia Central [1]. El noroeste de la República Argentina, en la provincia de Salta, presenta una ventaja comparativa debido a la variedad de yacimientos que posee. Actualmente se explotan yacimientos de tínical (borato de sodio), ulexita (borato de calcio y sodio), colemanita (borato de calcio) e hidroboracita (borato de calcio y magnesio).

En Salta, la extracción del ácido bórico se obtiene por lixiviación ácida de un borato y se fabrica en distintos niveles de calidad: ácido bórico grado técnico, ácido bórico de alta pureza y ácido bórico anhidro (o anhídrido bórico) [2].

A pesar de ser una actividad de creciente importancia en la provincia, los efluentes residuales que se generan del proceso de producción de ácido bórico de la industria boratera no pueden ser vertidos en aguas ni suelos debido que producen efectos contaminantes. Los efluentes residuales tienen un contenido significativo de B_2O_3 y el boro en medio acuoso forma aniones boratos que es una sustancia altamente contaminante por su elevada solubilidad en agua.

Existe una gran variedad de posibles métodos de eliminación de iones borato de los vertidos industriales. La extracción o eliminación de boro de una solución acuosa se puede lograr mediante varias técnicas, precipitación química, adsorción, extracción con disolvente, o electro-diálisis, y filtración de membrana. La adsorción es un método muy popular y prometedor en el proceso de eliminación de boro, sobre todo porque requiere condiciones de trabajo sencillo y puede ser utilizado para tratar agua que contiene bajos niveles de boro según WOLSKA y BRYJAK [3].

OZDEMIR y KIPCAK [4] estudiaron sobre la recuperación del boro de los barros de bórax mediante dos etapas, primero lixiviación con soluciones de ácido sulfúrico seguido de una precipitación para la eliminación de las especies alcalinas de los lixiviados.

En este trabajo, con el objetivo de minimizar el impacto ambiental como consecuencia de la descarga de efluentes contaminantes recuperando el ácido bórico, se aplica un tratamiento que se basa en su extracción con solventes orgánico, glicerina, logrando así eliminar el riesgo contaminante del residuo.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los experimentos de disolución de los barros residuales se llevaron a cabo a escala laboratorio en un reactor de tipo tanque agitado discontinuo, compuesto de un balón de vidrio de tres bocas de 250 cm^3 . La tapa del reactor posee un orificio central por donde se introduce el eje de un agitador mecánico, una boca que se utiliza para cargar la muestra de mineral y extraer las muestras de la fase líquida, otra que va conectado a un tubo de refrigerante para evitar pérdidas por evaporación cuando se trabaja a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Durante la experimentación el reactor se introdujo en un baño termostático de silicona con temperatura controlada y se mantuvo el medio agitado mecánicamente.

Se han seleccionado como factores (variables independientes) del proceso a los siguientes parámetros: T (temperatura), C_G (concentración de la glicerina) y R: s/l (relación masa de sólido a volumen de líquido) con los valores que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Valor de los factores usados en los experimentos.

TEMPERATURA (°C) T	CONCENTRACIÓN DE GLICERINA (M) C _g	SÓLIDO/LÍQUIDO (g/ml) R=s/l
30	0,35	0,2
50		
70		
80		
80	0,3	0,2
	0,35	
	0,4	
80	0,4	0,1
		0,2
		0,3

Se mantuvo la velocidad de agitación constante para todos los experimentos. La concentración en B₂O₃ en los barros residuales utilizado en las experiencias fue 5,1875 %.

El material seco utilizado tiene una granulometría comprendida entre tamiz ASTM 30 (0,6 mm) y 200 (0,075 mm).

El grado de transformación que experimenta el reactivo sólido, X, con respecto de la masa de B₂O₃ del material sin tratar, y se la definió como:

$$X = \frac{\text{masa de B}_2\text{O}_3 \text{ a un dado tiempo}}{\text{masa inicial de B}_2\text{O}_3} \quad (1)$$

Para ello, a tiempos de reacción previamente programados, se tomaron muestras de la mezcla reaccionante, las cuales fueron inmediatamente separada por centrifugación. Del líquido remanente se tomó una alícuota y se la diluyó con agua destilada. La solución diluida se analizó mediante métodos volumétricos.

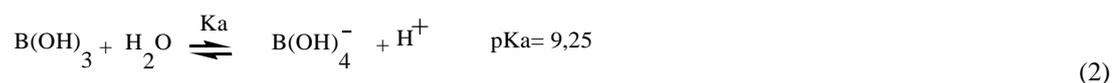
3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Reacción química

Cuando los barros que contienen boratos solubles se ponen en contacto con agua se establece un equilibrio entre los aniones borato y ácido bórico, formado en la reacción de hidrólisis correspondiente a la reacción una base fuerte con agua. La presencia de glicerina desplaza el equilibrio por formación de un complejo con el ácido bórico incrementando la disociación del mismo, el cual se transforma en el ácido glicerobórico que se comporta como un ácido monobásico fuerte. Simultáneamente se incrementa la extracción de los boratos de los barros que lo contienen [5].

Las siguientes reacciones muestran el proceso descrito:

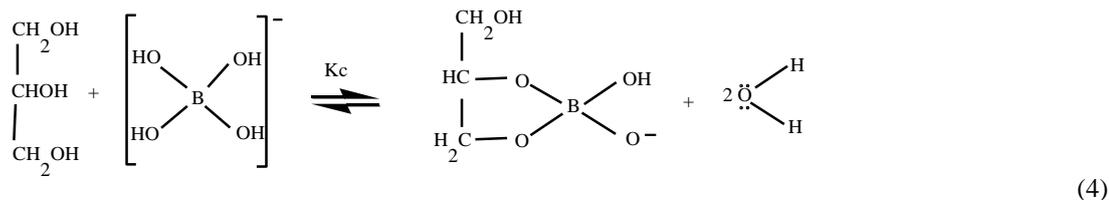
1- Disociación del ácido bórico:



Donde K_a es la constante de disociación del ácido:

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{B(OH)}_4^-]}{[\text{B(OH)}_3]} \quad (3)$$

2- Complejación del boro:



Donde Kc es la constante de equilibrio de la formación de complejo boro-glicerina, dicho valor fue determinado en [6] a 20°C:

$$K_c = \frac{[\text{GB}^-]}{[\text{B(OH)}_4^-][\text{G}]} \cong 6,84 \quad (5)$$

3.2 Efecto de los parámetros

En la Figura 1 se presentan los resultados experimentales de la disolución de los barros residuales en solución de glicerina (0,35 M), a diferentes temperaturas a 30°C 50 °C 70°C y 80 °C, manteniendo constante la concentración de la solución y la relación sólido líquido 0,2 g/ml.

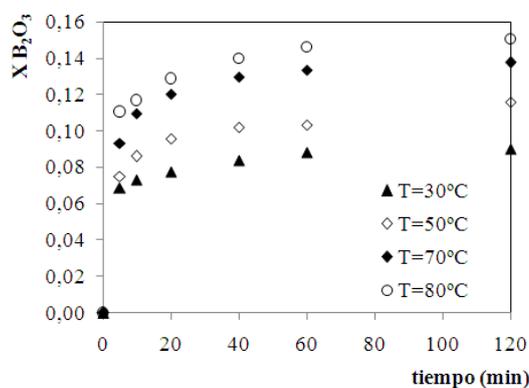


Figura 1: Influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución a concentración 0,35 M, R:s/l 0,2 g/ml.

Se observa que a medida que aumenta la temperatura aumenta la velocidad de disolución de las partículas de los barros residuales.

En la Figura 2 se presenta la influencia de la concentración de la glicerina sobre la disolución de los barros residuales a 80 °C y con la relación sólido/líquido 0,2 g/ml.

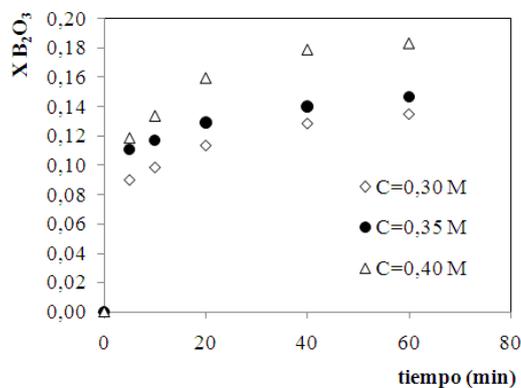


Figura 2: Influencia de la concentración de la glicerina sobre la velocidad de disolución a 80 °C y R:s/l 0,2g/ml.

Con respecto a la influencia de la concentración de la glicerina sobre la velocidad de disolución, como es de esperar para este tipo de sistemas, el grado de transformación de los barros residuales aumenta con el aumento de la concentración la glicerina.

Se realizaron, también, experimentos para investigar el efecto de la relación sólido/líquido en la disolución de los barros residuales en glicerina. En la Figura 3 se presentan datos para una concentración de glicerina 0,4 M y a 80 °C.

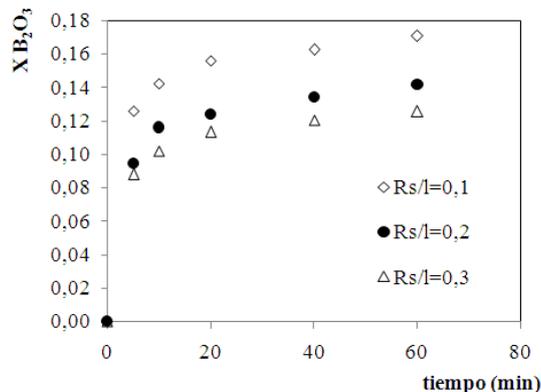


Figura 3: Influencia de la relación sólido/líquido sobre la velocidad de disolución a 80°C y 0,4 M.

Se observa que un aumento en la relación sólido/líquido hace disminuir el grado de transformación de los barros residuales.

3.3 Estudio cinético

La velocidad de reacción entre un sólido y un fluido puede ser expresada por modelos de reacción heterogéneos y homogéneos. Para evaluar la etapa que controla la velocidad, los datos experimentales fueron analizados basándose en el modelo del núcleo que se encoge sin reaccionar “shrinking core model” [7].

En este modelo se considera que la reacción se produce primero en la superficie exterior de la partícula. La zona de reacción se desplaza entonces hacia el interior del sólido, dejando tras de sí material completamente convertido y sólido inerte. A este sólido inerte se le llama “ceniza”. Así, en cualquier instante existe un núcleo de material sin reaccionar que se encoge durante la reacción.

Para una reacción de esta clase, se considera que ocurren las siguientes etapas en serie, de acuerdo a LEVENSPIEL [7]:

1. Difusión del reactante en la película de fluido que rodea al sólido, hasta la superficie del mismo.
2. Reacción química sobre la superficie, entre el fluido reactante y el sólido.
3. Difusión de los productos de reacción, desde la superficie del sólido, a través de la película líquida que rodea al mismo.

$$X = k_1 t \quad (6)$$

Donde k_1 es la constante de velocidad de la reacción (min^{-1}), t el tiempo (min).

Si el proceso es controlado por la resistencia de la reacción química superficial, el grado de transformación del reactivo sólido puede ser escrito como:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_2 t \quad (7)$$

Donde k_2 es la constante de velocidad de la reacción (min^{-1}), t el tiempo (min).

Analizados los datos experimentales con los modelos descriptos no se obtiene una correlación satisfactoria.

Se realizó un análisis utilizando el modelo de nucleación y crecimiento de Avrami [8]:

$$X = 1 - e^{-kt^n} \quad (8)$$

Donde k (min^{-n}) y n son parámetros de la ecuación (8), X la conversión y t el tiempo (min).

El Modelo de Avrami, fue deducido originalmente para el tratamiento cinético de transformaciones sólido-sólido, sobre la base de la teoría de la nucleación y el crecimiento de núcleos, y su aplicación al tratamiento cinético de reacciones fluido-sólido reactivo fue avalada por numerosas publicaciones relativas, tanto a reacciones sólido-líquido, como a reacciones sólido-gas.

FUSCO *et al* [8]: utilizaron la ecuación (8) como representativa del modelo de nucleación y crecimiento, para describir distintas reacciones solido-líquido.

Linealizando la ecuación (8), los datos experimentales se representa en la Figura 4.

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-X} \right) \right] = \ln k - n \ln t \tag{9}$$

El valor de “n” es siempre inferior a la unidad para este tipo de reacciones. Este parámetro no varía con la temperatura, tampoco con la concentración del reactivo líquido, ni con la superficie específica inicial del sólido. El parámetro k depende de las condiciones de reacción variando con la temperatura según Arrhenius.

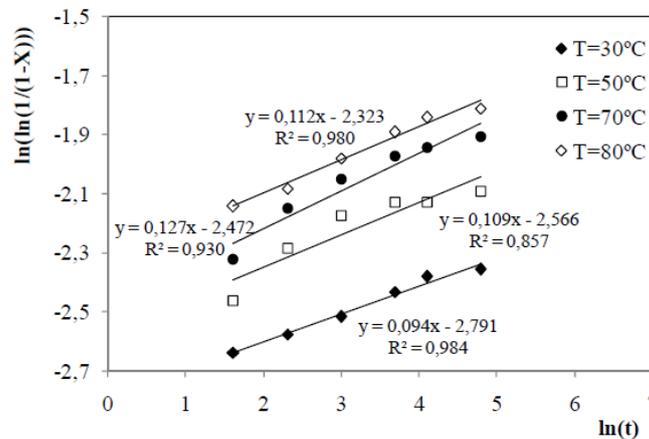


Figura 4: Modelo de nucleación y crecimiento $\ln(\ln(1/(1-X)))$ vs. $\ln(t)$.

Analizando la Figura 4, se concluye que la cinética del proceso se describe adecuadamente con este modelo. El valor de n para este proceso es de 0,11. El valor promedio de la constante cinética es $7,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

3.4 Energía de activación

A partir de la ecuación de Arrhenius (que muestra la dependencia con la temperatura de las reacciones químicas), se determina la energía de activación del proceso de disolución.

Linealizando la ecuación de Arrhenius.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \tag{10}$$

Donde A es el factor pre-exponencial, E_a la energía de activación, R la constante universal de los gases.

Se construye un gráfico $\ln k$ vs $1/T$ correspondiente a la Figura 5. La pendiente de la recta da el valor E_a/R .

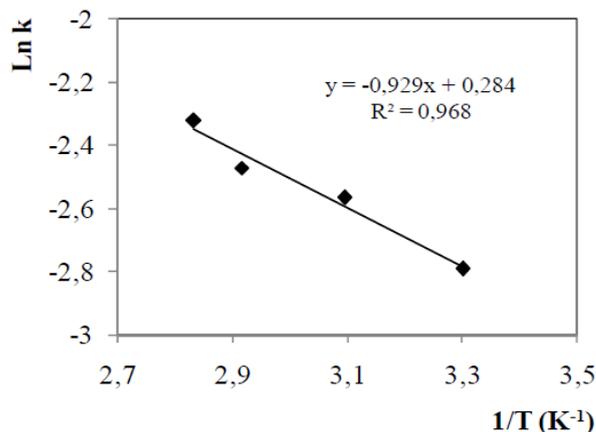


Figura 5: lnk vs. 1/T.

El valor de la energía de activación encontrado para este proceso de disolución es igual a 7,72 kJ/mol y el valor de pre-exponencial es 1,32 min⁻¹.

Los procesos heterogéneos controlados por difusión son moderadamente dependientes de la temperatura, mientras que los procesos controlados químicamente son fuertemente dependientes de la temperatura. Por lo tanto, el valor de la energía de activación en una reacción de disolución puede ser usado para predecir la etapa controlante de velocidad. La energía de activación de un proceso controlado por difusión tiene un valor típico comprendido entre 4 y 12 kJ/mol, mientras que en los procesos controlados por reacción química, el valor de la energía de activación es usualmente mayor de 40 kJ/mol [9].

El valor de la energía de activación obtenida en el proceso de disolución confirma que este proceso es controlado por mecanismos difusivos.

4. CONCLUSIONES

La cinética de disolución de los barros residuales de las industrias borateras con soluciones de glicerina proveniente de la industria del biodiesel demuestra que la velocidad de disolución aumenta con el incremento de la concentración de la glicerina y de la temperatura, y disminuye con el aumento de la relación sólido/líquido. Con lo cual se determinan las mejores condiciones de proceso para la extracción del boro: temperatura 80 °C, concentración de glicerina 0,4 M y relación sólido/líquido 0,1 g/ml. Bajo estas condiciones la transformación de los barros residuales es superior al 17% en una primera etapa de extracción. Realizando sucesivas etapas de extracción se logra recuperar hasta un 60 % del B₂O₃ total. Este valor hace que el proceso de recuperación con glicerina resulte económicamente viable y competitivo con otros métodos [3, 10, 11].

Del estudio del equilibrio del complejo glicerbórico se determinaron las concentraciones a utilizar en los experimentos.

Los datos experimentales demuestran que la cinética del proceso se describe adecuadamente con el modelo de nucleación y crecimiento de Avrami.

El valor de la energía de activación aparente obtenida en el proceso de disolución, 7,72 kJ/mol, confirma que la disolución de los barros es controlada por mecanismos difusivos.

Este proceso cobra gran importancia debido al aprovechamiento de dos efluentes, tanto los barros residuales como la glicerina, sub producto del biodiesel, para la valorización de los mismos.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET).

Al Instituto de Investigaciones para la Industria Química (INIQUI).

Laboratorio Química Orgánica (Facultad de Ingeniería) – Responsable: Ing. Hugo A. Destéfánis

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] GARRET, D.E., *Borates. Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use*, USA, Academic Press, 1988.

[2] FLORES, H.R., *El beneficio de los borates*, ISBN 987-1209-03-7, Salta, Crisol Ediciones, 2004.

- [3] WOLSKA J., BRYJAK, M., “Methods for boron removal from aqueous solutions — A review”, *Desalinations*, v. 310, pp. 18 - 24, 2013.
- [4] OZDEMIR, M., KIPCAK, I., “Recovery of boron from borax sludge of boron industry”, *Minerals Engineering*, v. 23, pp.685-690, 2010.
- [5] KHA L., CHIVAS, A.R., NGHIEM, L.D., “Enhanced boron rejection by NF/RO membranes by complexation with polyols: Measurement and mechanisms”, *Desalination*, v. 310, pp.115 - 121, 2013.
- [6] TOLABA, E. N., DESTÉFANIS, H.A., “Valorización de barros residuales de las industrias borateras con glicerina. Constante de equilibrio de la formación del complejo boro-glicerina”, In: *Proceedings of II Congreso Multidisciplinario de Ciencias Aplicadas en Latinoamérica COMCAPLA 2014*, pp. 398 - 402, Guatemala, Octubre 2014.
- [7] LEVENSPIEL, O., *Chemical Reaction Engineering*, New York, John Wiley & Sons, 1972.
- [8] FUSCO, A.J.V., DESTÉFANIS, H.A., AVANZA, J.R., “Evaluación del modelo de nucleación y crecimiento para reacciones sólido y líquido”, *Lat.am. J.Chem. Eng. Appl. Chem*, v. 10, pp. 61 - 75, 1980.
- [9] DEMIRKIRAN, N., “Dissolution kinetics of ulexite in ammonium nitrate solutions”, *Hydrometallurgy*, v. 95, pp. 198 - 202, 2009.
- [10] Instituto Nacional Chung Shan de Ciencia Y Tecnología, “Method for removing boron from boron-containing waste water”, In: HUANG, YAO-HUI, et al. U.S. Pat. No 20160340216 A1, 19 oct. 2015.
- [11] TOSHIBA CORPORATION, Japan “Method for treating boron-containing water and apparatus for treating boron-containing water”, In: HUANG, YAO-HUI, et al. U.S. Pat. 20120234764 A1, 20 set. 2012.