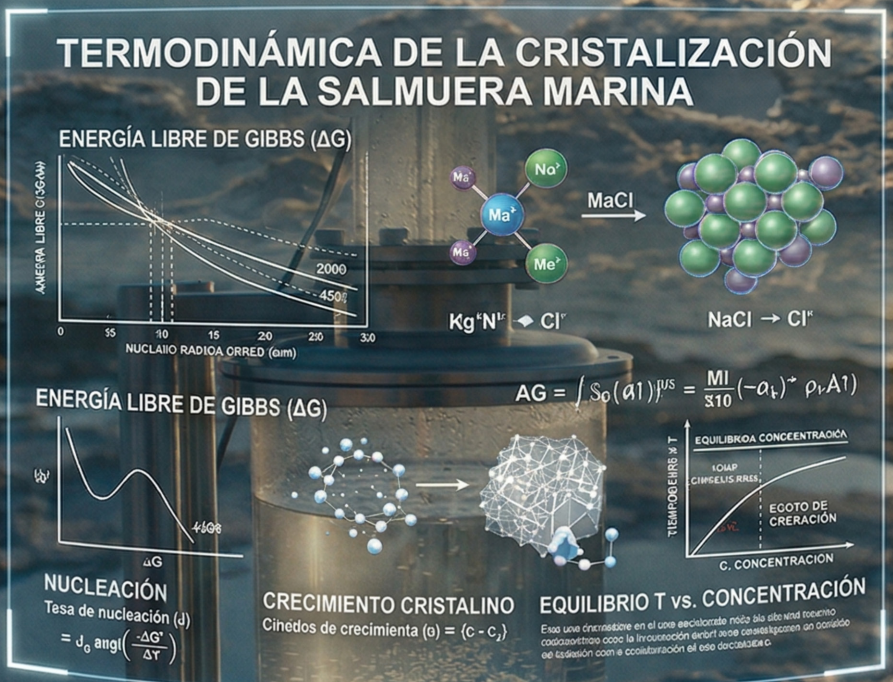
Rafael Segundo Gutiérrez Cera Ph. D



Centro de investigación
Entropía
Educativa

Termodinámica de la cristalización de la salmuera marina

Rafael Segundo Gutiérrez Cera Ph. D

Centro de investigación
Entropía
Educativa

Título: Termodinámica de la cristalización de la salmuera marina.

Autor: Rafael Segundo Gutiérrez Cera

Todos los capítulos que conforman esta obra fueron sometidos a un riguroso proceso de arbitraje académico bajo la modalidad de pares ciegos, garantizando así la calidad, imparcialidad y solidez de los contenidos. Esta evaluación anónima, realizada por especialistas en las respectivas áreas temáticas, asegura que cada contribución cumpla con los estándares científicos y editoriales exigidos por la publicación.

ISBN: 978-628-97483-2-1

Materia: Investigación

Tipo de contenido: Académico

Clasificación THEMA: Educación

Idioma: Castellano

Derechos de autor: Todos los derechos reservados al autor

País: Colombia

Declaración de Edición Digital: Este libro es una edición digital y ha sido optimizado para su lectura en dispositivos electrónicos.

© Entropía Educativa CI SAS

Todos los Derechos Reservados

Entropía Educativa - Centro de Investigación
Calle 24c n.° 84-85, Bogotá DC. Colombia
director@entropiaeducativa.com
3173007680

Contenido

Introducción	9
Descripción y planteamiento del problema	9
Descripción del problema	9
Planteamiento del problema	10
Objetivos	12
Objetivo general	12
Objetivos específicos	12
Escenario referencial	13
Estado actual del tema	13
Aspectos conceptuales	20
El agua de mar	20
Historia del agua de mar	20
Teoría de la cristalización	26
Balance en soluciones acuosas	36
Metodología	52
Cristalización de la salmuera marina	52
Materiales de partida	52
Agua marina	52
Agua destilada	52

Equipos y procedimientos experimentales 53

Equipos y aparatos utilizados en la experimentación 53

Procedimientos experimentales 53

Método de separación de sales marinas 53

Método de difracción de rayos X, (XRD) [69] 55

Método de fluorescencia de rayos X (XRF) [71, 72, 73] 58

Caracterización física 60

Difracción de rayos X, XRD a la sal separada entre (15 – 25) ºBé 61

Muestra 2 (Sal separada a 20 °Bé, 298 K y 1bar) 63

Muestra 3 (Sal separada 25 °Bé, 298 K y 1bar) 65

Caracterización química 67

Fluorescencia de rayos X, XRF a las soluciones saturadas 67

Solución marina saturada a 15 °Bé, 298 K y 1 bar 68

Solución marina saturada a 15 °Bé, 298 K y 1 bar 69

Solución marina saturada a 20 °Bé, 298 K y 1 bar 70

Solución marina saturada a 25 °Bé, 298 K y 1 bar 71

Fluorescencia de rayos X, XRF del agua residual 72

Análisis composicional de la muestra separada como $CaSO_4.2H_2O$ 73

Sal separada a 15 °Bé, 298 K y 1 bar 73

Sal separada a 20 °Bé, 298 K y 1bar 74

Sal separada a 25 °Bé, 298 K y 1bar 75

Resultados y discusión 76

Comportamiento de la densidad de la solución en la evaporación 76

Fases presente en la muestra de sal separada como $CaSO_4.2H_2O$ 77

Composición elemental de las soluciones saturadas, fluorescencia de rayos X 78

Análisis composicional del agua madre o licor 82

Análisis composicional de las muestras separada como CaSO4.2H2O 82

Cálculo del Q_{ps}, K_{ps} y otros valores termodinámicos correspondientes al Proceso de cristalización y separación del $CaSO_4$ 83

Para la solución marina saturada a 15 ºBé, 298 K y 1bar (aprox.) 85

Solución marina saturada a 25 °Bé, 298 K y 1bar (aprox.) 88

Materiales de partida 91

Sulfato de calcio dihidratado de origen marino 91

Otros reactivos 93

Equipos y procedimientos experimentales 95

Aparatos y equipos utilizados 95

Procedimientos experimentales 100

Deshidratación térmica del $CaSO_4.2H_2O$. 100

Análisis térmicos (AT) 101

Análisis Calorimétrico 105

Caracterización fisicoquímica 107

Caracterización física 107

Análisis térmico, DSC y TGA 107

Análisis de fases, XRD 108

Análisis de color, escala L*a*b **111**

Análisis físicos **111**

Análisis composicional **112**

Estudio comparativo de yesos comerciales para la elaboración de pasta de yeso/agua **113**

Análisis térmicos: deshidratación **115**

Fases presentes en la deshidratación **116**

Análisis de color, blancura **117**

Análisis físicos **117**

Análisis composicional **118**

Estudio comparativo de pastas de yeso con la fase hemihidratada obtenida **119**

Discusión general **122**

Cristalización **122**

Deshidratación **122**

Caracterización fisicoquímica **123**

Conclusiones **125**

Recomendaciones **128**

Bibliografía y referencias **129**

Introducción

Descripción y planteamiento del problema

Descripción del problema

El sulfato de calcio dihidratado, $CaSO_4.2H_2O$ es un material inorgánico que se formó hace más de 200 millones de años como depósitos marinos cuando parte de lo que ahora son nuestros continentes eran vastos océanos. En algunos países, en especial España y México, por el privilegio de tenerlo distribuido en su suelo lo extraen en forma de rocas en canteras o minas para procesarse y producir lo que ahora se conoce como yeso para construcción (estuco y cerámico), usado en el recubrimiento interior de muros y techos. Además, se utiliza en la industria del papel, pinturas, textiles y cemento. En la agricultura, para modificar el pH de los suelos. En la medicina, usos quirúrgicos y dentales.

El $CaSO_4.2H_2O$, se encuentra en la naturaleza, especialmente en España, donde la mitad de la península ibérica está constituida por esta sustancia, de modo que el suelo llega a ser de sulfato de calcio dihidratado natural en más de un 12% de su superficie. En Colombia su existencia es muy escasa y la obtención de este material es tema de investigación y desarrollo que atrae el interés en el campo de la ciencia química.

En la actualidad es tanta la demanda de esta sal, por sus múltiples usos en los diferentes campos industriales mencionados, que se requiere importarlo para suplir las necesidades existentes, encareciéndose así el producto final obtenido de su utilización. En el contexto nacional no existen o son pocas las empresas dedicadas a la producción de $CaSO_4.2H2O$ con alta calidad y pureza. Esta carencia

de la existencia natural del yeso y su importancia como materia prima en el ámbito industrial antes señalado, hace necesario que se estudien posibles fuentes de obtención de ese importante material para la industria.

Planteamiento del problema

A pesar de su presencia nativa en muchos países, en Colombia la existencia del $CaSO_4.2H_2O$, sulfato de calcio dihidratado, como constituyente del suelo y su explotación es muy escasa. En algunas fábricas, como la empresa Monómeros Colombo Venezolanos se obtiene en forma sintética como subproducto de un proceso químico en la elaboración de fertilizantes (separándose con muchas impurezas químicas), elevándose su costo de producción debido al proceso de purificación.

Es tanto, el crecimiento industrial donde se utiliza esta sustancia química, como lo es en la agricultura, en la producción de abonos y fertilizantes; en la fabricación de papel, pintura y textiles; en la medicina en los moldes dentales y usos quirúrgicos; y, sobre todo en la industria de la construcción; que la demanda de esta sal ha subido considerablemente.

Hoy día, la única manera de obtenerlo es importarlo. La importación de este material de los países productores como España, México, República Dominicana entre otros, se ha incrementado mucho. Sin embargo, las importaciones son muy costosas y han disparado su precio en el mercado internacional, convirtiéndose en un problema el abastecimiento nacional de esta sal. Esta situación ha conllevado, a que se le planteen a los investigadores en el campo de la ciencia química, que estudien otras posibilidades de obtención de esta sustancia química, cuya explotación sea económica y pueda

suplir la demanda de este material como materia prima de muchos procesos industriales.

Por otra parte, el modo de obtención de este material es de forma terrestre (como constituyente del suelo en minas y canteras), como subproducto de un proceso químico (muy costoso por su purificación) o por origen marino. La motivación científica es la obtención de esta sal hidratada por algún proceso que sea eficiente, a bajo costo y que evite el uso de sustancias tóxicas para no generar impacto ambiental.

El sulfato de calcio dihidratado, no solamente se encuentra en la naturaleza como constituyente del suelo en minas y canteras, sino que el mar es también una gran fuente natural de esta sal y de muchas otras, muy utilizadas en el campo aplicado. En nuestro país la producción de yeso, como yeso sintético o químico, se obtiene como subproducto de procesos industriales a elevados costos, bajos rendimientos y calidad. Para obtener $CaSO_4.2H_2O$ de alta calidad, se ha probado que mediante el proceso de cristalización y separación mecánica, a partir del agua de mar concentrada por radiación solar, es más eficiente, menos costoso y evita el uso de sustancias tóxicas cuyos desechos requieren de un tratamiento especial.

Dada la importancia que ha alcanzado la utilización del sulfato de calcio dihidratado se propone como trabajo de tesis, el estudio de la **SEPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO A PARTIR DEL AGUA MARINA**; el cual pretende, además de hacer un estudio del proceso de cristalización, obtención y separación del $CaSO_4.2H_2O$ de los demás electrolitos contenidos en el agua de mar, evaluar su calidad como materia prima en la industria de la construcción. Además, estudiar el agua madre o residual de ese proceso de cristalización, rica en otras sustancias.

Es por ello que, la realización de este trabajo se plantea como una respuesta a la necesidad de obtener $CaSO_4.2H_2O$ de excelente calidad y a bajo costo. Resultados que se obtendrían con un buen estudio fisicoquímico del proceso de extracción marina.

Objetivos

Objetivo general

Separar el sulfato de calcio dihidratado, $CaSO_4.2H_2O$, de buena calidad por cristalización a partir del agua marina concentrada y determinar la factibilidad de uso de una de sus fases sólidas cristalinas, la fase hemihidratada, obtenida por deshidratación térmica, como yeso de estuco o cerámico para aplicarlo en la industria de la construcción.

Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general se llevaran a cabo los objetivos específicos siguientes:

1. Caracterizar la cristalización de la salmuera marina
    - Estudiar el comportamiento termodinámico del proceso de cristalización y separación del sulfato de calcio dihidratado de los demás electrolitos contenidos en el agua de mar, mediante la realización de ciclos de cristalización simuladas en el laboratorio. En dicho estudio, se debe investigar la variación en la concentración de la salmuera marina en función del porcentaje del agua evaporada con el fin de caracterizar la cristalización de la misma.
    - Determinar a partir de los datos experimentales el Qps, Kps y otros valores termodinámicos involucrados en el proceso de cristalización y separación de la sal $CaSO_4.2H_2O$. Se

analizará las aguas madres o residuales de este proceso.

- Analizar el contenido composicional de calcio, magnesio, cloruro y sulfato de las muestras separadas durante la cristalización para evaluar la eficiencia y la calidad de la separación.

2. Caracterizar la deshidratación térmica del sulfato de calcio dihidratado y sus fases cristalinas obtenidas en el proceso.

   - Caracterizar fisicoquímica el $CaSO_4.2H_2O$ obtenido en la separación tanto convencional [análisis gravimétricos y volumétricos, normas ASTM] como instrumental [colorimetría en escala L*a*b, fluorescencia de rayos X(XRF), difracción de rayos X (XRD), análisis térmico gravimétrico (ATG) y análisis de barrido diferencial (DSC)]; y por otro lado, la deshidratación térmica para obtener las diferentes fases sólidas cristalinas, hasta alcanzar la fase hemihidratada, para analizar sus diversas propiedades como aglomerante, ya sea en estado fresco, como trabajabilidad, consistencia normal y tiempo de fraguado inicial; o en estado endurecido, como tiempo de fraguado final.
   - Constatar mediante ensayos con otros yesos tipo escayola y comerciales de manera comparativa la evaluación de la calidad de nuestro material de estudio, la fase hemihidratada, como un nuevo aglomerante hidráulico.

Escenario referencial

Estado actual del tema

Las sales obtenidas por vía marina, son un grupo de materiales de tipo inorgánico de muy diversa estructura cristalina, que son utilizados en diferentes aplicaciones de interés industrial y económico.

La mayor ventaja de estos materiales es la facilidad de obtención por cristalización a partir del agua de mar, separándose con la pureza requerida para su concreta aplicación a la que son destinadas; además de que el proceso es sencillo, de bajo costo y sin generar ningún impacto ambiental.

Son numerosos los trabajos realizados a nivel nacional e internacional sobre la obtención y separación de sales de distinta composición, anhidras, hidratadas y sales dobles. Todos ellos se centran en la caracterización de estos productos y estudio de su aplicabilidad en distintos procesos; además del empleo y optimización de la separación en la cristalización que permitan mejorar el rendimiento y la pureza en su obtención.

Desde fines del siglo XVIII, la presencia de los interesantes y enormes casquetes de sales formados en Stanfur por la evaporación del agua de mar, que constituyen la principal fuente mundial de sulfatos y cloruros, estimularon el interés de investigadores para lograr en el laboratorio a partir del agua marina sales cristalinas con sus características y alta pureza, u optimizar sus propiedades como producto natural. Las investigaciones, por lo tanto, no son solamente de interés geológico como tendencia para aclarar las condiciones bajo las cuales se habían formados estos casquetes de sal, sino también como posibilidad alternativa para obtener estos productos de gran importancia industrial. Desde entonces ha habido un crecimiento

Continúo en el número de trabajos para separar estas sales y en el estudio de sus aplicaciones.

Los trabajos previos que se tienen de procesos de precipitación salina aplicados al agua de mar, arrancan de las investigaciones que realizó J.H.Van't Hoff [1,2] desde el año 1896 hasta 1906, D' Ans, Kali, [3]

1915, E. Jânecke, [4,5,6] 1917 y Blasdale [7,8] 1927 sobre los sistemas salinos de origen oceánico, en donde se han realizado una gran cantidad de determinaciones de solubilidades e investigan las condiciones bajo las cuales las diversas sales existen en equilibrio con la salmuera. Estas investigaciones sobre disoluciones de electrolitos fueron continuadas más tarde por numerosos investigadores, entre los cuales se destaca Robert y Stokes (1970), [9], Pitzer (1991), [10] y Barthel (1998), [11]. Todos estos trabajos de investigación han tenido una importancia relevante en el desarrollo y perfeccionamiento de los procedimientos utilizados para la separación, obtención, representación gráfica y caracterización de sales a partir del agua del océano.

Un modelo de la representación gráfica de la cristalización a partir del agua de mar es la obtenida por .Van't Hoff en uno de sus trabajos para obtener una penetración de las condiciones bajo las cuales las diversas sales pueden ser depositadas. Van't Hoff y sus colaboradores [12] realizaron una gran cantidad de determinaciones de solubilidades e investigaron las condiciones bajo las cuales las diversas sales y mezclas de sales existen en equilibrio con la solución salina del agua de mar. El sistema oceánico salino estudiado por Van't Hoff en su investigación fue (Na, K, Mg)-(Cl, SO_4)-H_2O

El agua de marina, se considera como un sistema del cinco-componentes (quinario). La investigación de este sistema, sin embargo, y la representación gráfica del equilibrio es simplificada por el hecho de que, debido al predominio del cloruro de sodio, la deposición de las otras sales siempre ha tenido lugar en presencia de exceso de cloruro de sodio. Esta hipótesis permite, manteniendo constante la temperatura y la presión, la representación del sistema quinario en figuras isotérmicas espaciales. En estas figuras en el espacio, las superficies representan las proporciones en presencia de dos cuer-

pos precipitados, de los cuales uno es siempre la sal gema (NaCl). Las líneas límites entre dos superficies son las líneas de existencias de tres cuerpos, mientras que el punto invariante en que se cortan las tres superficies representan puntos de coexistencias de cuatro sales en las cuales la sal gema coexiste con otros tres componentes salinos precipitados.

La construcción gráfica usada por Van't Hoff [13] para describir el equilibrio se muestra para 25° en la Fig. I1. La composición de todas las soluciones en este sistema puede expresarse en términos de H_2O, NaCl y las sales del sal-par recíprocas (K, Mg) - (Cl, SO_4). Van't Hoff empleó, para la representación de las isotermas sobre el plano, coordenadas en ángulo recto, sobre las cuales llevaba las concentraciones $Mg2+$ hacia arriba; a la derecha las concentraciones de $K+$, y a la izquierda las concentraciones de $SO_4 2-$.(Vea figura 1)

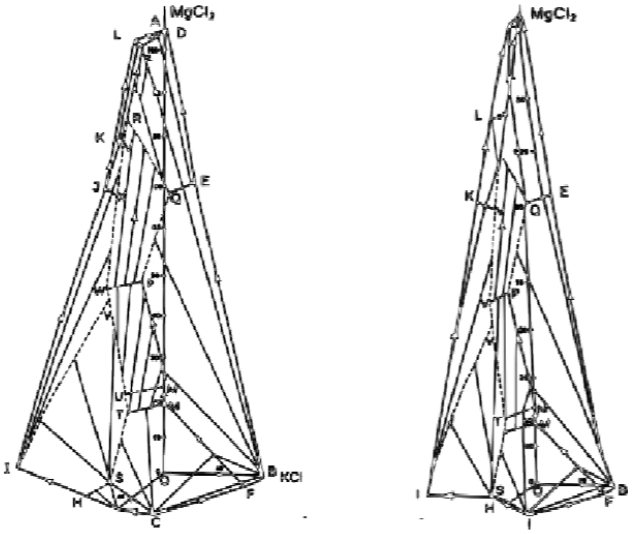


Figura L1. Isoterma del sistema quinario saturado en NaCl a 25 °C, según Van't Hoff al estudiar el agua de marina

Los datos experimentales en los que la representación gráfica es basada, son dados en la tabla siguiente [1]:

Punto	Soluciones saturadas en NaCl	NaCl	KCl	$MgCl_2$	$MgSO_4$	Na_2SO_4
O	----------	55.5	—	—	—	—
A	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1	—	106	—	—
B	KCl	44.5	19.5	—	—	—
C	Na_2SO_4	51	—	—	—	12.5
D	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$; carnallite	1	0.5	105	—	—
E	KCl ; carnallite	2	5.5	70.5	—	—
F	KCl ; glaserite	44	20	—	—	4.5
G	Na_2SO_4 ; glaserite	44	10.5	—	—	14.5
H	Na_2SO_4 ; astracanite	46	—	—	16.5	3
I	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$; astracanite	26	—	7	34	—
J	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$; $MgSO_4 \cdot 6H_2O$	4	—	67.5	12	—
K	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$; kieserite	2.5	—	79	9.5	—
L	Kieserite ; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1	—	101	5	—
M	KCl ; glaserite ; schoenite	23	14	21.5	14	—
N	KCl ; schoenite ; leonite	19.5	14.5	22.5	14.5	—
P	KCl ; leonite ; kainite	9.5	9.5	47	14.5	—
Q	KCl ; kainite; Carnallite	2.5	6	68	5	—
R	Carnallite ; kainite ; kieserite	1	1	85.5	8	—
S	Na_2SO_4; glaserite; astracanite	42	8	—	16	6
T	Glaserite; astracanite; schoenite	27.5	10.5	16.5	18.5	—
U	Leonite; astracanite ; schoenite	22	10.5	23	19	—

V	Leonite; astracanite; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	10.5	7.5	42	19	—
W	Leonite ; kainite ; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	9	7.5	45	19.5	—
X	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$; kainite ; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$	3.5	4	65.5	13	—
Y	$MgSO_4 \cdot 6H_2O$; kainite; kieserite	1.5	2	77	10	—
Z	Carnallite; $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; kieserite	1	0.5	100	5	—

Tabla 1. Composiciones de sales separadas según el estudio de Van´t Hoff sobre el agua de marina.

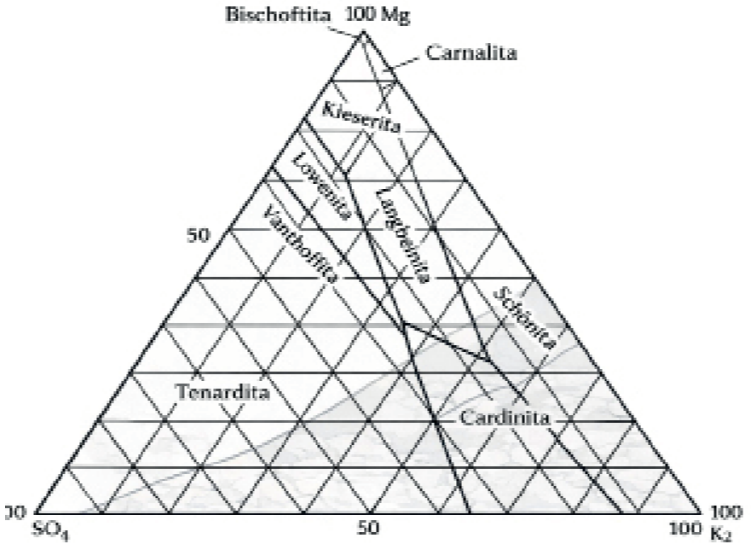
En el diagrama, de la Figura I1, se señalan también los caminos de la cristalización que se indican por las puntas de flecha y las líneas ligeramente desplazada desde diferentes puntos en el diagrama y cruzando los campos para las fases sólidas diferentes. Los campos representan las zonas de coexistencia de dos sales, en tanto los puntos, mientras no se hallen en los bordes, son los puntos de cuatro sales. Las orbitas de cristalización se deducen de la composición de las sales separadas.

La construcción de diagramas similares al mostrado en la Figura I1 también puede usarse para determinar las mejores condiciones para obtener las diferentes sales a través de la cristalización de la solución marina [1].

A lado de este sistema de representación por Van't Hoff, en la práctica se emplea otro sistema debido a Jânecke y Boeke, basado sobre todo en la representación sobre el triángulo. Estos investigadores usaron el triángulo de Gibbs [16], en el cual, para la representación de un sistema quinario, cada punto corresponde a la proporción de los componentes Mg^{2+}, $K+$ y SO_4^{2-}, de modo que la suma de estas

magnitudes sea siempre 100. También para este caso se da por supuesta la saturación en NaCl. El agua no es tenida en cuenta. (Vea figura 2.)

Figura 2. Isoterma del sistema quinario saturado en NaCl a 83 °C, según la Representación de Jânecke



Aspectos conceptuales

El agua de mar

Historia del agua de mar

Históricamente, la condición oceánica ha sido relativamente estable en el pasado, con una duración de aproximadamente 2.700 millones de años en nuestro planeta. El océano ha probado ser una solución efectiva desde el punto de vista químico y térmico: soportó alteraciones climáticas veloces al absorber y liberar calor. La gran capacidad del océano permite que cualquier aparición repentina de nuevas especies químicas, ya sea por el volcanismo submarino, las salidas de los ríos o cualquier otro fenómeno, se propague con rapidez. El agua de mar es un medio químico que se genera a partir de los diversos procesos químicos que tienen lugar en la naturaleza.

El océano que tenemos hoy es el resultado de la interacción de muchas especies químicas vivas e inertes, las cuales se han ido formando a lo largo de la historia geológica del planeta. La evolución química del océano es complicada de verificar. Para comprender cómo ha evolucionado el océano, hemos estado utilizando cualquier evidencia indirecta creada por (Brancazio y Cameron [17], 1964; Conway [18], 1942, 1943; Holanda, 1971; Rubey [19], 1951). .

La composición actual del océano es el resultado de interacciones complejas entre elementos químicos vivos e inertes a lo largo del tiempo. Comprender esta evolución requiere analizar indirectamente las evidencias científicas acumuladas. Conectando esto con Manaure, en Colombia, es interesante considerar cómo el océano ha influido en la región costera. La interacción entre el agua de mar y el entorno local ha impactado el ecosistema y las comunidades

que dependen de él, subrayando la importancia de la conservación y el estudio de estos procesos químicos y ecológicos en el contexto del desarrollo sostenible.

Composición química típica

En química, se tratan un sin número de fenómenos naturales. Uno de los más interesantes que ofrece la naturaleza se relaciona con las disoluciones. Tres cuartas partes de la superficie terrestre se hallan cubierta por una disolución: El océano. El océano es una disolución acuosa que contiene muchas especies químicas: iones de los metales y no metales, iones inorgánicos complejos y muchas sustancias orgánicas diferentes.

Fue en esta disolución donde se desarrollaron los primeros organismos vivos, obteniendo de ellas los iones y moléculas necesarios para su crecimiento y vida. El agua de mar es una disolución natural de electrolitos, cuya concentración varía dependiendo de las condiciones geográficas y climáticas del lugar. La composición típica del agua de mar contiene en disolución (K^+, Na^+, Ca^{2+}, Mg^{+2}, Cl^-, SO_4^{-2} y H_2O).

Componentes	Molalidad ($molkg^{-1}$)
Na^+	0,486
Mg^{+2}	0,055
Ca^{+2}	0,011
K^+	0,010
Cl^-	0,566
SO_4^{-2}	0,029

Tabla 2. Concentraciones de los principales iones presentes en el agua del mar [20].

En lo transcurrido del presente siglo, los químicos marinos y los geoquímicos han usado modelos químicos para clarificar muchas

observaciones (Dickson et al., 1988), [21]. El desarrollo de estos modelos ha proporcionado la identificación y la medición de parámetros que controlan los procesos químicos que ocurren en aguas naturales [22]. También existen, los nuevos modelos computarizados usados por (Helgeson, [23] 1969; Harvie and Weare, [24] 1980; Harvie, Weare, Hardie and Engster, [25] 1980; Dickson and Whitfield, [26] 1981)

Cabe anotar, que la composición química del agua de mar no está tan lejos de una solución de 0,5 M de NaCl y 0,05 M de $MgSO_4$. Esta contiene otras sustancias en menores cantidades. Las mayores especies químicas, basada en el modelo químico de agua de mar por Garrels and Thompson [27] (1962), es 55 M de H_2O seguida por el 0,55 M de Cl^-, y otras especies como se muestra en la Tabla 3, componentes secundarios y otros solutos Tabla 4 y microcomponentes en agua de mar Tabla 5.

Sustancia	Molalidad	Coeficiente actividad	Actividad
H_2O	55	0,98	54
Cl^-	0,55	0,64	0,35
Na^+	0,47	0,76	0,36
Mg^{+2}	0,047	0,36	0,017
$SO_4^=$	0,015	0,12	0,0016
K^+	0,0099	0,64	0,0063
Ca^{+2}	0,0095	0,28	0,0027
$MgSO_4$	0,0060	1,13	0,0068
$NaSO_4^-$	0,0058	0,68	0,0039
HCO_3^-	0,0016	0,68	0,0011
$CaSO_4$	0,00084	1,13	0,00095
$MgHCO_3^+$	0,00050	0,68	0,00034

Sustancia	Molalidad	Coeficiente actividad	Actividad
$MgCO_3$	0,00017	1,13	0,00022
KSO_4^-	0,00012	0,68	0,00008
$NaHCO_3$	0,0001	1,13	0,00011
CO_3^{-2}	0,00002	0,20	0,000004

Tabla 3. Mayores especies químicas en agua de mar a 34,3 g/kg de salinidad, pH 8.1, a 25 °C y 1 atm (basada en Garrels y Thompson, 1962)

Solutos Secundarios	Concentración (mM)	Especies
Br	0,8	Br^-
N_2	0,5	N^2 (gas)
H_3BO_3	0,4	H_3BO_3, H_4BO^{4-}, organo complejos
O_2	0,0-0,3	O_2
CO_3^{-2}	0,2	$MgCO_3$, $NaCO_3^-$, CO_3^{-2} y $CaCO_3$
SiO_2	0,0-0,15	$Si(OH)_4$
Sr	0,1	Sr^{+2}, $SrSO_4$
F	0,07	F^-
Nitrato	0,0-0,04	NO_3^-, (NO^{2-}, NH^{4+})
Al	0,04	$Al(OH)_3$
Li	0,024	Li^+
Ar	0,01	Ar (gas)
CO_2	0,01	CO_2 (gas)
Fosfato	0,00-0,003	PO_4^{-3}, HPO_4^{-2}, H_2PO^{4-}
Rb	0,0014	Rb^+

Tabla 4. Componentes secundarios en el agua de mar (1 µM-1mM)

Elementos	Concentración (µM)	Especie Probable
I	0,5	IO^{3-}, I^-
Fe	0,2	Fe(OH)3
Ba	0,2	Ba^{2+}
In	< 0,2	No especificada
Zn	0,15	Zn^{2+}
Mo	0,1	$MoO4^{2-}$
Cu	0,05	Cu^{2+}, $Cu(OH)^+$
V	0,04	$VO^2(OH)_3^{2-}$
Mn	0,04	Mn(OH)+
As	0,04	$HAsO_4^{2-}$
Ni	0,03	Ni^{2+}
H^+	0,01	(H_3O)+
U	0,01	No especificada
Sn	0,007	No especificada
Ne	0,005	Ne (gas)
Se	0,005	SeO_4^{2-}
Kr	0,004	Kr (gas)
Sb	0,004	No especificada
Cs	0,004	Cs^+
Y	0,003	No especificada
Co	0,002	Co^{2+}
He	0,001	He (gas)
Sc	0,001	No especificada
Cr	0,001	No especificada
Cd	0,001	No especificada
Ge	0,0008	$Ge(OH)_4$
Xe	0,0008	Xe (gas)
W	0,0005	WO_4^{2-}
Ga	0,0004	No especificada

Elementos	Concentración (µM)	Especie Probable
Ag	0,0004	$AgCl_3^{2-}$
Th	0,0002	No especificada
Nb	0,0001	No especificada
Hg	0,0001	$HgCl_4^{2-}$
Pb	0,0001	Pb^2+, $PbOH^+$, $PbCl^+$
Bi	0,0001	No especificada
La	0,00009	La^{3+}
Be	0,00007	---
Nd	0,00006	---

Tabla 5. Microcomponentes en el agua de mar [28]

Es evidente entonces, que el océano es una solución muy bien mezclada. Los porcentajes de los constituyentes de primera importancia en el agua de mar con relación al contenido de cloro están dados en la siguiente Tabla 6.

Sustancia	Moles/litro	Soluto/Cloro (g/g)	Especies (Distribución %)
H_2O	54.9	---	$(H_2O)n$ donde n=1,2,4,8…
Cl^-	548	1.00	Cl^-
Na^+	470	0.5555 ± 0.007	Na^+ (99%); $NaSO^{4-}$ (1%)
Mg^{2+}	536	0.06692 ± 0.00004	Mg^{2+} (87%); $MgSO_40$ (11%); $MgHCO^{3+}$ (1%)
SO_4^{2-}	282	0.139 ± 0.001	SO_4^{2-} (54%); $MgSO_40$ (22%); $NaSO^{4-}$ (21%); $CaSO_40$ (3%); KSO^{4-} (0.5%)
Ca^{2+}	102	0.02126 ± 0.00004	Ca^{2+} (84%); $CaSO_40$, $CaHCO^{3+}$, $CaCO_30$
K^+	100	0.0206 ± 0.0002	K+ (99%); KSO_4^- (1%)

Tabla 6. Solutos primarios en el agua mar

En efecto, el comportamiento constante de la composición del agua de mar entre componentes importantes ayudó a los químicos y oceanógrafos a expresar el contenido total de sal del agua de mar por su contenido en cloro, este parámetro es una medida aproximada de la concentración de cloruro en agua de mar. El contenido de cloro es determinado por la titulación con nitrato de plata. La conversión de cloro en salinidad es realizada por la ecuación empírica siguiente:

$$\textbf{Salinidad} = 1{,}80655 \times \textbf{gramo de cloro/kg}$$

Resulta oportuno, decir que desde inicio de1965, los oceanógrafos adoptaron el uso de la medida de la conductancia electrolítica para estimar la salinidad del agua de mar [19,30].

Teoría de la cristalización

La cristalización

La cristalización es el procedimiento mediante el cual un cristal sólido se genera y se expande desde una disolución. Un ejemplo de la formación de una nueva fase en una mezcla homogénea es el proceso de cristalización a partir de una salmuera natural o disolución salina como el agua de mar. El proceso se lleva a cabo en dos fases. La nucleación es el primer paso del proceso, que consiste en la formación del cristal. La segunda fase, está relacionado con el crecimiento del cristal formado. La sobresaturación es el factor que impulsa ambas fases, por lo que no ocurrirá la nucleación ni el crecimiento cristalino en una solución saturada o insaturada.

Existen tres técnicas diferentes que se pueden usar para producir la sobresaturación. Si la solubilidad del soluto se intensifica con el calor, como es habitual con numerosas sales inorgánicas y compuestos orgánicos, se puede convertir la solución insaturada en saturada au-

mentando la concentración de la solución a través de la evaporación. Luego, para lograr que la solución saturada de vuelva sobresaturada, sólo hay que bajar la temperatura por enfriamiento. Para que la sobresaturación se produzca al evaporar una parte del disolvente, es necesario que la solubilidad no dependa mucho de la temperatura, como sucede con la sal gema (NaCl). Si el enfriamiento y la evaporación no son apropiados, como ocurre con una solubilidad alta, es posible que se produzca la sobresaturación si se agrega un tercer elemento. El tercer componente puede interactuar físicamente y generar una combinación con el disolvente original en la que la solubilidad del soluto se reduce drásticamente. Además, el tercer componente puede tener un efecto químico porque interactúa con el soluto original y produce una sustancia que no es soluble por precipitación química.

De acuerdo con el procedimiento que se aplicará en este estudio, implica la creación de partículas sólidas a partir de una disolución de electrolitos saturada por evaporación y sobresaturada por enfriamiento.

En química, el proceso de cristalización se utiliza a menudo para purificar o separar sustancias sólidas de una disolución liquida. Hay una amplia gama de materiales que se venden de manera cristalina, lo cual hace que este tratamiento sea especialmente relevante desde el punto de vista químico por dos motivos principales: 1) Un cristal que se forma a partir de una disolución impurificada es, en esencia, puro. 2) Ofrece un procedimiento práctico para conseguir, en condiciones apropiadas para su separación y almacenamiento, productos químicos puros sin causar daño al medio ambiente.

Para el procedimiento relacionado en esta investigación, se utiliza una muestra de agua marina, disolución de electrolitos, y se espera que el sulfato de calcio dihidraatado sea el producto principal. La cristalización tiene como objetivo alcanzar una alta pureza del

producto, un rendimiento óptimo y cristales de tamaño uniforme y apropiado; por lo tanto, la geometría del cristal que se genera se vuelve un aspecto relevante.

Debido a la condición de los cristales, que son estructura periódicas y organizadas, es posible diferenciar una serie de configuraciones tridimensionales de los cristales, denominadas redes cristalinas espaciales o redes de Bravais [31]. Pese a que las dimensiones relativas de las caras y de los espacios entre los vértices de diferentes cristales del mismo material pueden variar mucho, los ángulos que resultan de las caras correspondientes son siempre iguales y singulares. Así se distinguen siete sistemas cristalográficos, que se clasifican de acuerdo a los ángulos.

Fundamentos de la cristalización

La cristalización a partir de una disolución de electrolitos (agua marina concentrada) se puede analizar desde los puntos de vista,

- Limpieza del medio,
- Equilibrios y producción,
- Consideraciones sobre la energía del proceso,
- Cinética de la nucleación y desarrollo del cristal.

Limpieza del medio

Durante el proceso de cristalización, los cristales se van formando en la disolución líquida y se van sedimentando en función de su densidad, lo cual da como resultado u solido al final del procedimiento. Las aguas madres que inundan el sólido son las responsables de las impurezas del cristal. La pureza del producto cristalino está muy relacionada con la eficiencia del lavado y las sustancias que quedan ocluidas. Si los cristales se agrupan durante el crecimiento, la limpieza es muy complicada y el producto tiene menos

pureza. Por tanto, es necesario la limpieza del medio y prevenir que los cristales se aglomeren a través de la agitación.

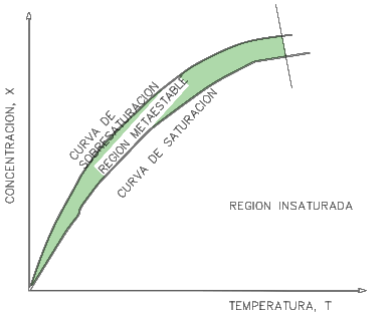


Figura 3. Diagrama típico de equilibrio de la cristalización

Equilibrio y producción

La curva de saturación o sobresaturación de un sistema podría describir el balance en la cristalización de cualquier sistema. La curva de sobresaturación, a diferencia de la de solubilidad, no solo es una propiedad del sistema, sino que también depende de otros elementos como el rango de enfriamiento, el nivel de agitación y la existencia de partículas ajenas. No obstante, la curva de sobresaturación de un sistema puede definirse y reproducirse bajo ciertas condiciones. Esta curva corresponde a la máxima sobresaturación que el sistema es capaz de aceptar, punto en el cual se produce espontáneamente la nucleación.

La curva de solubilidad ilustra el balance entre el soluto y el solvente, y muestra las circunstancias en que el licor madre coexiste en equilibrio termodinámico y el soluto se cristalizan. El plano de concentración-temperatura se divide en tres zonas según las curvas de saturación y sobresaturación:

- La región insaturada, situada a la derecha de la curva de saturación
- La zona metaestable, situada entre las dos curvas.

- La región de sobresaturación o lábil, que se encuentra a la izquierda de la curva de sobresaturación.

A continuación se presenta un diagrama típico de equilibrio de cristalización:

Según la teoría original de Mier's, los sólidos solubles se disolverán en la región insaturada; los cristales crecerán en el área metaestable y, por último, la nucleación sucederá de manera inmediata en la zona lábil. Por ello, Mier´s y sus colaboradores proponen que entre la concentración y la temperatura en la que se generan espontáneamente cristales en una solución, sin que haya nucleación inducida previamente, hay una relación establecida.

En este propósito, esta relación se presenta como una "supersolubilidad", que es más o menos paralela a la curva de solubilidad convencional, pero ubicada en el campo sobresaturado.

Asimismo, señalan que no ocurrirá una formación espontánea significativa de cristales en la zona entre la curva de solubilidad y la de supersolubilidad bajo condiciones normales. Sin embargo, siempre que se alcance el campo lábil, donde las concentraciones son superiores a las correspondientes a la curva de supersolubilidad, se producirá una nucleación repentina y abundante [32].

En esta línea, se logran los equilibrios en los procesos de cristalización cuando la disolución está saturada y la relación de equilibrio para los cristales coincide con lo que indica la curva de solubilidad; el diagrama que muestra cómo varía la concentración de la fase sólida en función de la temperatura se conoce como diagrama de fases [33].

Cabe anotar, que para numerosas sustancias inorgánicas, los diagramas de fases muestran distintas áreas en las que prevalecen va-

rias formas, como los hidratos e incluso las sales dobles y triples, tal como ocurre con la cristalización de los elementos presentes en el agua marina. El sulfato de calcio es una sal dihidratada que se produce a partir del agua marina, en la cual hay una gran cantidad de electrolitos disueltos. Este compuesto puede cristalizarse junto con otras sustancias, que son impurezas, y que normalmente son cloruro de sodio y carbonato de calcio.

Consideraciones sobre la energía del proceso

La cristalización es un proceso exotérmico en relación con las consideraciones energéticas. Por lo tanto, la entalpía de cristalización—definida como la energía transferida durante la formación del sólido a través de la disolución—resulta negativa dependiendo de la concentración y de la temperatura. Esta entalpía, en términos numéricos, es equivalente al calor que los cristales absorben cuando se disuelven en una solución saturada [34].

Al efecto de este, para la mayoría de los solutos sólidos, disolverse en agua requiere un gasto energético (proceso endotérmico). El producto iónico y el equilibrio de solubilidad se verán afectados si la temperatura varía, ya que el valor de una constante termodinámica del producto de solubilidad es invariable a una temperatura específica. Van't Hoff llegó a una expresión semejante a la que Arrhenius había planteado en 1889 para las constantes de velocidad de reacción (cinética química), dependiendo de la temperatura [35].

$$\log\left(\frac{K_{ps1}}{K_{ps2}}\right) = -\frac{\Delta H_s}{2.303R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Donde ΔH_s es el calor de solubilidad,

Luego, $\Delta H_c = \Delta H_s$ = es el calor de cristalización

Cinética de la nucleación y desarrollo del cristal

En esencia, la cristalización consiste en dos procesos diferentes: el primero es la creación de gérmenes o núcleos, ya sea en una disolución sin solidos suspendidos o bien con ellos; y el segundo es la precipitación de sustancias sobre los centros de cristalización que ya han sido creados. A este último proceso se le llama a menudo "crecimiento cristalino".

- **Nucleación**

La nucleación es un fenómeno que se genera debido a rápidas oscilaciones locales a nivel molecular en una fase homogénea que se encuentra en equilibrio metaestable. Los núcleos cristalinos pueden generarse a partir de iones, moléculas o átomos. Pueden ser hidratados en soluciones acuosas. Estas partículas se conocen como unidades cinéticas debido a su movimiento rápido.

En tal sentido, por las oscilaciones, una unidad cinética individual se introduce con regularidad en el campo de fuerza de otra y ambas partículas se fusionan temporalmente. Lo habitual es que se separen rápidamente; sin embargo, si permanecen unidas, pueden unirse otras partículas sucesivamente. Las agrupaciones de esta clase se denominan agregados. La combinación de partículas, una por una, en un conjunto es una reacción en cadena que se puede considerar como una serie de reacciones químicas reversibles según el siguiente esquema:

$$\mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_2 \rightleftharpoons \mathbf{X}_2$$

$$\mathbf{X}_2 + \mathbf{X}_3 \rightleftharpoons \mathbf{X}_3$$

$$\mathbf{X}_{n-1} + \mathbf{X}_n \rightleftharpoons \mathbf{X}_n$$

Donde $\mathbf{X}_1$ es la unidad cinética elemental y el subíndice indica cuán-

tas unidades componen el agregado.

Si el valor de n es pequeño, un agregado no se comporta como una partícula que constituye una nueva fase con límites e identidad determinados. Cuando n se incrementa, el agregado ya puede ser identificado y se le denomina **embrión**. La gran mayoría de los embriones tienen una vida breve; se rompen para volver a crear unidades individuales o agregados. No obstante, en función de la sobresaturación, algunos embriones se desarrollan hasta un tamaño adecuado para llegar al equilibrio termodinámico con la solución. En esta situación, el embrión es denominado **núcleo**. El valor de n para un núcleo se sitúa entre algunas decenas y centenares.

Los núcleos están en equilibrio inestable: se desintegran si pierden unidades y se convierten en un cristal si las ganan. Por lo tanto, la secuencia de etapas para formar un cristal es

Agregado → embrión → núcleo → cristalización

Se entiende que, para que un sólido disuelto se deposite en un cristal, debe haber un estado de desequilibrio. Esto implica una fuerza motriz o potencial químico, también conocida como "concentración", entre la disolución y la capa de tránsito que recubre el cristal. En otras palabras, para que ocurra el crecimiento cristalino, la disolución debe estar sobresaturada en comparación con los cristales. Además, dado que los cristales se disuelven en proporción inversa a su tamaño, es posible ajustar la concentración para que los cristales grandes continúen creciendo y los pequeños permanezcan sin cambios o incluso se disuelvan.

En este propósito, la teoría que explica la formación de gérmenes sostiene que se necesita cumplir con dos condiciones para que los núcleos cristalinos se formen y continúen existiendo: en primer

lugar, es necesario que haya una probabilidad de que el número exacto de átomos, iones o moléculas se encuentren entre sí y estén organizados según la estructura de la fase sólida, incluso si esta agregación no ha alcanzado aún a ser una fase sólida separada; en segundo lugar, es preciso que la disolución esté sobresaturada en comparación con los cristales del tamaño de dicha agregación. No se entiende el proceso preciso por el que las moléculas, distribuidas de manera aleatoria en una disolución, se organizan de acuerdo con una red cristalina regular. Es importante tener en cuenta que la formación del primer retículo cristalino es una cuestión de probabilidad al considerar el crecimiento de un cristal, desde la dirección inicial del número requerido de átomos, moléculas o iones hasta que alcanza un tamaño submicroscópico y puede ser denominado como tal.

☑ Rapidez de cristalización

Precisando de una vez, la rapidez con la que un cristal crece se denomina velocidad de cristalización. La cristalización solo puede suceder a partir de soluciones sobresaturadas. La formación del núcleo es el primer paso en el crecimiento, seguido por un desarrollo progresivo. Cuando las concentraciones superan la sobresaturación, la nucleación se considera espontánea y rápida. En la zona metaestable, un impacto mecánico o la fricción producen nucleación, mientras que la nucleación secundaria puede ser el resultado de la ruptura de cristales ya existentes. Se ha notado que la siguiente ecuación describe la velocidad de cristalización:

$$\frac{dC_N}{d\theta} = K\left(C - C_0\right)^m$$

Donde, $\frac{dC_N}{d\theta}$ = velocidad de nucleación

C_0 = Concentración inicial
C = Concentración final

El rango de los valores del exponente m varía entre 2 y 9, aunque no se ha correlacionado como un valor cuantitativo que pueda ser estimado. Esta velocidad es media, tomando en cuenta la cantidad de cristales formados en lapsos de tiempo específicos.

Dado que el crecimiento del cristal se produce capa por capa y solamente puede suceder en la cara del cristal, es indispensable mover material a dicha cara desde la solución. Por lo tanto, se debe tener en cuenta la resistencia a la difusión, tanto al movimiento de las moléculas (o iones) hacia el lado que va creciendo del cristal como a la incorporación de estas moléculas en dicho lado. Las caras diferentes pueden presentar velocidades de crecimiento diversas, las cuales pueden modificarse de manera selectiva a través de la incorporación o eliminación de impurezas.

La velocidad de crecimiento de una cara de cristal que sea perpendicular a L, si L es la dimensión característica del material y la forma elegidos, se define como:

$$\mathrm{G} = \lim_{\Delta \mathrm{L} \to 0} \frac{\Delta \mathrm{L}}{\Delta \mathrm{t}} = \frac{\mathrm{dl}}{\mathrm{dt}}$$

Donde G es la tasa de crecimiento en el tiempo interno t. Usualmente, G se mide en milímetros por hora.

Los siguientes elementos son determinantes en el crecimiento de estos cristales submicroscópicos: la sobresaturación de la disolución, que un cristal en proceso de crecimiento se rompa y que el soluto esté distribuido desigualmente en la disolución. Al mantener una sobresaturación elevada durante el proceso de cristalización,

se incrementa la posibilidad de que el cristal recién formado perdure, lo cual a su vez permite que un mayor número de núcleos elementales en formación tengan la oportunidad de crecer hasta alcanzar un tamaño visible.

Para controlar la cantidad de cristales que se depositan con una cantidad específica de soluto, es posible agregar a la disolución, justo antes del inicio de la cristalización, diminutos cristales denominados gérmenes. La sal se deposita sobre estos cristales más fácilmente porque son menos solubles que los cristales submicroscópicos.

Balance en soluciones acuosas

El análisis de sistemas de equilibrio heterogéneo brinda un marco sencillo para formular conclusiones sobre el comportamiento en circunstancias donde ocurren alteraciones químicas.

En una reacción química que ocurre en un medio acuoso, las especies participantes pueden estar en cualquiera de los estados de la materia posibles para el contexto en que tiene lugar la reacción. Se logrará un estado de equilibrio entre las especies presentes, lo cual se conoce como estado de equilibrio. La expresión de la situación a través de una ecuación química es:

$$\mathrm{nX_{(s)} + mY_{(ac)} \rightleftharpoons rA_{(g)} + qB_{(ac)}}$$

Se le aplica la ley del equilibrio a esto, que dice: "En una reacción reversible en equilibrio, el producto de las actividades (o concentraciones molares) de las especies formadas, dividido por el producto de las especies que reaccionan, permanece constante; siempre y cuando cada actividad (o concentración molar) esté elevada a un exponente igual al coeficiente con el que aparece la especie en la ecuación estequiométrica" [36].

Posteriormente, la condición de equilibrio pertinente será:

$$K = \frac{(a_A)^r (a_B)^q}{(a_X)^n (a_Y)^m}$$

$$Q = \frac{(P_A)^r [B]^q}{(X_x)^n [Y]^m}$$

En las expresiones matemáticas previas del equilibrio (heterogéneo), la primera es la relación termodinámica (ideal) y la segunda, la analítica (no ideal); por lo tanto, hay que establecer las unidades a emplear en cada caso. En el primero se emplean actividades (es decir, concentraciones efectivas), y en el segundo, dependiendo de la situación: cuando se trata de gases, se utiliza presión parcial; si son sólidos o líquidos en fase líquida que están en contacto con el sistema reaccionante, se aplica fracción molar; y cuando son solutos dispersos en el medio de reacción, se usa concentración molar.

Las soluciones que se toman en cuenta para que una constante de equilibrio K (ideal) sea válida deben tener concentraciones iónicas bajas (menores a 0.001 M). Para valores más altos, las desviaciones del comportamiento experimental respecto al teórico son considerables a causa de los efectos electrostáticos, la formación de especies complejas o ambos. Por lo tanto, los iones dejan de ser eficaces cuando se comportan como especies separadas y su concentración efectiva es diferente a la concentración práctica.

No obstante, para cada reacción reversible solo existe un valor de la constante de equilibrio K, dado que se define como el valor límite de Q cuando las concentraciones de todos los solutos tienden a cero en una solución infinitamente diluida. Siguiendo la referencia [37], es posible expresar la relación entre K (valor termodinámico de la constante de equilibrio) y Q (valor práctico bajo circunstancias específicas):

$$K = Q \times F$$

En donde F es un factor que determina la desviación del comportamiento ideal.

En 1923, Debye y Hückel descubrieron que la teoría electrostática se podía aplicar a los solutos iónicos en medios acuosos, lo que les permitió establecer una relación teórica entre el coeficiente de actividad y la fuerza iónica. La concentración efectiva de una especie se refiere a su actividad y está vinculada con la concentración real mediante la siguiente fórmula:

$$\mathrm{a_i} = \mathrm{f_i} \times \mathrm{C_i}$$

En la que,

a_i es la actividad o concentración en su máxima expresión;

C_i es la concentración real, expresada en moles por litro en una solución;

f_i es el coeficiente de actividad. Es el coeficiente por el que se debe multiplicar una concentración para obtener la actividad del ión o molécula en la solución estudiada.

La movilidad de los iones a disolución infinita es libre y la distancia entre ellos es amplia, por lo que funcionan como entidades independientes. En estos casos, el coeficiente de actividad fi tiende a ser uno, y la actividad (o concentración efectiva) se asemeja a la concentración real. La constante dieléctrica elevada del agua hace que cuando esta es el solvente, los iones no tiendan a generar pares iónicos que interfieran con su movilidad.

Conforme la concentración de las especies en la solución se incrementa, la separación entre los iones se reduce y se intensifican los efectos electrostáticos; además, su movilidad decrece. Por consiguiente, el va-

lor de fi disminuye y la concentración efectiva es inferior a la real.

En 1921, los investigadores Lewis y Randall [38] identificaron una relación significativa para entender la conducta no ideal de los electrolitos cuando están en presencia de otros electrolitos inertes (ajenos al sistema que se estudia). La cantidad de carga en los iones de los electrolitos también influye en las desviaciones de la idealidad, además de la concentración del electrolito. La fuerza iónica fue definida como una medida general de la no idealidad del medio en que se encuentra la solución. La fórmula que Lewis propuso es:

$$\mathrm{I} = \frac{1}{2} \sum_{\mathrm{i}} \left(\mathrm{C_i} \times \mathrm{Z_i^2} \right)$$

En donde se suma el producto de la molaridad ***Ci*** y la carga iónica Z_i de las especies iónicas que están en la solución. La ecuación anterior, en palabras, dice que la fuerza iónica es igual a la mitad de la suma de los productos individuales de las concentraciones molares (C_i) de cada especie iónica, multiplicada por el cuadrado de la carga (Z_i) sobre los iones, sin importar su signo. Se concluye de lo anterior que, a medida que la carga iónica de las especies aumenta, también se incrementa la fuerza iónica.

Por otra parte, en 1923, P. Debye y E. Hückel [39] comprobaron que se podían prever valores para el coeficiente de actividad muy próximos a los que se habían conseguido experimentalmente en soluciones muy diluidas de electrolitos fuertes. En la primera fase de su desarrollo, pensaron que los iones eran simplemente cargas puntuales con diámetros infinitesimales y distancias relativamente grandes entre ellos; así nació una ecuación simple conocida como la ley límite de Debye-Hückel. Esta solo se cumple para concentraciones muy bajas (hasta 0.01M) y en ella fi representa el coeficiente de actividad para un ión que lleva una carga igual a Z_i.

$$\log f_i = -AZ_i^2\sqrt{I}$$

El parámetro A es un conjunto de magnitudes físicas esenciales que incluyen la carga del electrón (e), el número de Avogadro (N), la constante dieléctrica del solvente (D), la temperatura absoluta (T) y la constante de distribución de Boltzmann (k).

$$A = \frac{1}{2{,}303} \times \frac{e^2}{2DkT}\sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{1000DkT}}$$

El valor para el agua, que tiene una constante dieléctrica de 78,5 unidades debye a 25 °C, es cerca de 0,512.

Con el fin de contemplar la utilidad restringida de la ley límite, Debye y Hückel sumaron el impacto que tiene la dimensión finita del ión en los coeficientes de actividad. La siguiente relación, también llamada la ecuación ampliada de Debye-Hückel, se puede derivar de la teoría que estos científicos desarrollaron:

$$\log f_i = -\frac{AZ_i^2\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}}$$

Esta expresión es similar a la ley límite en todos los sentidos, excepto por el denominador de la relación, que es la corrección a la primera ley. La constante dieléctrica de la solución y la temperatura absoluta son factores que determinan el parámetro B.

$$B = \frac{50{,}3}{\sqrt{DT}}$$

En el denominador, a es un número ajustable que se expresa en unidades de Ángstrom y que representa el radio efectivo de un ion solvatado (hidratado, si se refiere al agua).

Cabe agregar, que la ecuación de Debye-Hückel-Onsager es la más utilizada para la evaluación de los coeficientes de actividad; por ejemplo:

$$\log f_i = z_i^2 \left[-\frac{0{,}512\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}} + C \times I \right]$$

En donde C es un factor de conversión que está condicionado a la polarización de los iones, a las características dieléctricas, a la generación de pares iónicos, al tipo de carga y al coeficiente de interacción del electrolito [40]. El valor de C se ha determinado y es 0,15.

Si el radio de un ión común en un medio acuoso es de 3 Å, que resulta ser un valor bastante razonable, el producto a*B es prácticamente uno y se puede escribir la ecuación ampliada de Debye-Hückel de esta manera, según lo propuso C.W. Davies [41]:

$$\log f_i = -\frac{0{,}512 Z_i^2 \sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

Equilibrio de solubilidad

Las moléculas o los iones del sólido empiezan a pasar al disolvente cuando un sólido entra en contacto con un líquido en el que es soluble o ligeramente soluble, lo que genera una disolución ideal o no ideal. Se habla de saturación disolutiva cuando se emplea un exceso de sólido (con temperatura constante). En este caso, una vez que se haya alcanzado el equilibrio dinámico (la velocidad a la que se forma el sólido cristalino es igual a la velocidad a la que los iones pasan a la solución), no habrá más cambios netos en la cantidad de fase sólida en contacto con dicha disolución. Por lo tanto, esta contendrá el máximo posible de soluto correspondiente al equilibrio de solubilidad a una temperatura determinada.

Por otra parte, cuando se calienta una disolución insaturada y el disolvente se evapora a determinada temperatura, la disolución llega eventualmente a un estado de saturación. Esto significa que la solubilidad ha alcanzado un equilibrio en esa nueva temperatura. Si posteriormente la mezcla se enfría, se vuelve sobresaturada. Así se muestra el equilibrio de solubilidad entre un sólido y los iones en la solución:

$$\mathrm{M_rA_{n(s)} \rightleftharpoons rM^{n+}_{(ac)} + nA^{r-}_{(ac)}}$$

La solubilidad de un compuesto en un solvente específico, a una temperatura determinada, se refiere a la concentración del soluto que hay en la solución saturada. En otras palabras, la solubilidad de un soluto es lo concentrado que está en la disolución, lo cual es propio del estado de equilibrio entre el soluto y la solución. La noción de solubilidad es un concepto fundamental en química; es la base de incontables procedimientos tanto industriales como de laboratorio para depurar, separar y preparar productos químicos [42].

Una de las características más destacadas del agua es su capacidad para disolver elementos, lo que da lugar a soluciones acuosas. Las disoluciones son un tipo de materia relevante tanto para la industria como para la vida.

Los compuestos iónicos cristalinos (sales, ácidos y bases) se disuelven en el agua porque la tendencia del agua a unirse con estos iones supera las atracciones entre los iones de cargas opuestas que los constituyen. Cuando una sustancia iónica (por ejemplo, la sal común) se disuelve, los iones que la componen se hidratan (se combinan con el agua). La solubilidad de un compuesto puede incrementar o decrecer si la temperatura se eleva.

El hecho de que el agua sea polar tiene un rol importante cuando se la emplea como disolvente. La hidratación de los iones permite

que el agua disuelva con facilidad una gran cantidad de compuestos iónicos. Un ión hidratado es un conjunto que consiste en el ión y una o más moléculas de agua. El conglomerado se produce por la atracción que una molécula de agua ejerce o, alternativamente, por la atracción que un ión negativo tiene sobre el extremo positivo.

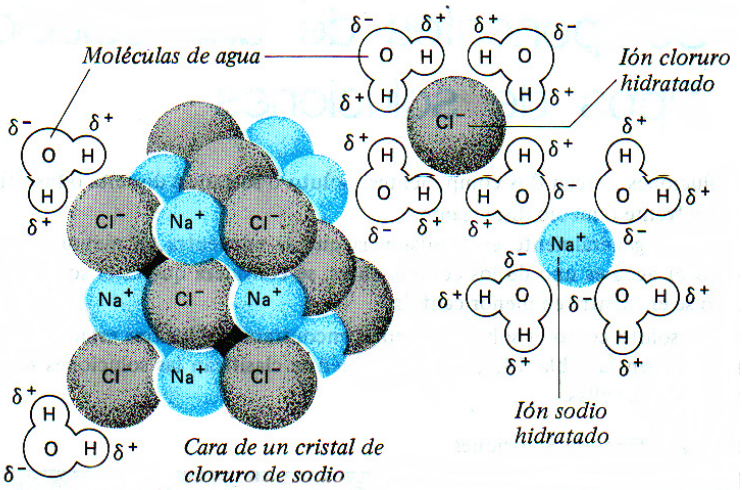


Figura 4. Representación de la hidratación de la sal común y sus iones en una disolución acuosa. [42a]

En la disolución, no se puede determinar el número exacto de moléculas de agua que se agrupan en torno a numerosos iones. No obstante, es frecuente que, cuando se evapora una disolución de sal en agua, la sustancia iónica que finalmente se separa lo haga de forma anhidra (sin agua) o combinada químicamente con un porcentaje determinado de agua. Se conocen como hidratos cristalinos a las sustancias que contienen una proporción de agua combinada. Estas se manifiestan en fórmulas químicas específicas; por ejemplo, el sulfato de calcio dihidratado ($CaSO_4.2H_2O$ o yeso natural). [43].

La fuerza de atracción que un ión ejerce sobre una molécula de agua

está condicionada por la carga y el tamaño del ión; a mayor tamaño y menor carga, mayor será la densidad de carga. Se espera que los iones positivos pequeños con varias cargas, como el Ca^{2+}, el Mg^{2+} o el Al^{3+}, atraigan fuertemente a las moléculas de agua, mientras que los iones negativos con una sola carga, como el Br-, lo hagan débilmente. En la mayor parte de los casos, el agua de cristalización de las sales se vincula con los iones positivos (cationes) [44].

La existencia de agua en muchos cristales sólidos que aparentan estar completamente secos no tiene nada de extraño. Las moléculas de agua se sitúan entre las demás moléculas o iones que componen el cristal, lo que aumenta su resistencia o estabilidad en comparación con la condición anhidra [45].

Constante práctica del producto de solubilidad

Se puede pronosticar el orden de separación de un soluto de otros en una mezcla líquida, utilizando teorías establecidas. Es factible aislar una sal de una disolución de electrolitos a causa de las discrepancias en la solubilidad de las sustancias. Para que las sales se separen en una solución concentrada de la salmuera marina, se requiere que el resultado de sus concentraciones molares supere el valor de la constante práctica del producto de solubilidad (Q_{ps}) a la temperatura en cuestión.

La disociación electrolítica se ilustra mediante:

$$\mathrm{M_rA_{n(s)} \rightleftharpoons rM^{n+}_{(ac)} + nA^{r-}_{(ac)}}\Big)$$

$$\mathrm{Q_{ps} = [M^{n+}]^{r+}[A^{r-}]^{n-}} \text{ (Ley de equilibrio)}$$

$$\text{Si } \mathrm{[M^{n+}]^{r+}[A^{r-}]^{n-} > Q_{ps}}\text{, entonces hay formación del sólido}$$

Al respecto, la constante práctica del producto de solubilidad, Qps, se establece al cuantificar la concentración de las especies que participan en el equilibrio utilizando un método analítico.

La evaporación provocada por el calentamiento del agua marina va acompañada de un incremento de la densidad, así que monitorear esta propiedad es el mejor indicador del proceso. Hay una correlación entre la densidad y la concentración de los distintos iones en la salmuera.

A pesar de que los fisicoquímicos han realizado numerosos intentos para hallar una teoría para las disoluciones concentradas de electrolitos, en la mayoría de los casos se requiere utilizar modelos semiempíricos (Rafal et al., 1994), [46]. Se han creado varios modelos, cada uno fundamentado en hipótesis distintas. Los métodos más frecuentes se fundamentan en la teoría de perturbaciones (Herderson et al., 1986), [47], en ecuaciones de estado (Jin y Donohue, 1988, 1988ª, 1994), [48], o se basan en el principio de solvatación, lo que produce teorías químicas (Schönert, 1986), [49].

Constante termodinámica del producto de solubilidad

Hay dos tipos de constantes de equilibrio que se pueden aplicar a la solubilidad:

☑ Solubilidad interna

Esta solubilidad inherente se refiere al tránsito intrínseco de pares iónicos o moléculas de la materia sólida a la fase acuosa, desde el retículo cristalino.

$$\mathrm{M_rA_n(s) + H_2O \rightleftharpoons M_rA_n(acuoso)}$$

Donde se conserva la identidad y la integridad de la sustancia y la constante de equilibrio se puede denominar como S^o o $K_{o,}$ si $f_o = 1$, y la fracción molar $X_{MrAn(s)} = 1$

$$\mathrm{K_0 = S^0 = \frac{[M_rA_{n(ac)}]f_0}{X_{M_rA_n(s)}} = \left[M_rA_{n(ac)}\right]}$$

☑ Constante de disociación para un soluto *MrA$_{n(ac)}$*

El segundo tipo de equilibrio a considerar corresponde a la disociación de la especie ***MrA$_{n\ (ac)}$*** en sus respectivas especies iónicas:

$$\mathrm{M_rA_{n(ac)} \rightleftharpoons rM^{n+} + nA^{r-}}$$

y la constante de equilibrio correspondiente es:

$$\mathrm{K_d = \frac{[M^{n+}]^r[A^{r-}]^n}{[M_rA_{n(ac)}]} \times \frac{f_M^r f_A^n}{f_0}}$$

Es posible escribir el equilibrio de solubilidad del sólido cuando la disociación es prácticamente completa y la solubilidad intrínseca es muy reducida:

$$\mathrm{M_rA_{n(s)} \rightleftharpoons rM^{n+}_{(ac)} + nA^{r-}_{(ac)}}$$

Para este cambio global, la constante de equilibrio se denomina producto de solubilidad y equivale a la suma de los dos equilibrios:

$$\mathrm{K_{ps} = S^0K_d = [M^{n+}]^r[A^{r-}]^n f M_r f_A^n}$$

En determinadas circunstancias, los sólidos se separan en la disolución; la solución estaba hasta ese momento sobresaturada, lo que significa que tenía una cantidad de soluto mayor a la del equilibrio. Existen elementos que podrían alterar este sistema de equilibrio.

1. El impacto de iones ajenos. Teoría de Debye-Hückel. (Otras especies que están presentes)
2. El impacto de la temperatura. Ley de Van't Hoff. (Enfriamiento y calentamiento)

Se desarrollará una ecuación general que posibilite el cálculo de la solubilidad según el producto de solubilidad o la constante de con-

centración, para una sal hipotética con poca o escasa solubilidad en agua (el disolvente), MrAnBx(s) [50].

$$\mathrm{M_rA_nB_{x(s)}} \rightleftharpoons \mathrm{M_rA_nB_{x(ac)}} \quad \mathrm{K^0 = S^0}$$

$$\mathrm{M_rA_nB_{x(ac)}} \rightleftharpoons \mathrm{rM^{m+}_{(ac)} + nA^{a-}_{(ac)} + xB^{b-}_{(ac)}} \quad \mathrm{K_s} = ?$$

Al sumar las dos reacciones anteriores se obtiene:

$$\mathrm{M_rA_nB_{x(s)}} \rightleftharpoons \mathrm{rM^{m+}_{(ac)} + nA^{a-}_{(ac)} + xB^{b-}_{(ac)}}; \qquad \mathrm{K_{ps} = S^0K_s}$$

El balance de electroneutralidad, sin considerar el equilibrio de autoprotólisis del agua, es:

$$\mathrm{m\left[M^{m+}\right] = a\left[A^{a-}\right] + b\left[B^{b-}\right]}$$

Los balances de especies, en función de la solubilidad, S, son:

$$\begin{aligned}
\mathrm{C_M} &= \mathrm{\left[M^{m+}\right] + r\left[M_rA_nB_{x(ac)}\right] = rS} \\
\mathrm{C_A} &= \mathrm{\left[A^{a-}\right] + n\left[M_rA_nB_{x(ac)}\right] = nS} \\
\mathrm{C_B} &= \mathrm{\left[B^{b-}\right] + x\left[M_rA_nB_{x(ac)}\right] = xS}
\end{aligned}$$

Como aproximación, se desprecia la solubilidad intrínseca en cada uno de los balances y se deja para realizar el cálculo de la solubilidad global:

$$\begin{aligned}
\mathrm{C_M} &= \mathrm{\left[M^{m+}\right] = rS} \\
\mathrm{C_A} &= \mathrm{\left[A^{a-}\right] = nS} \\
\mathrm{C_B} &= \mathrm{\left[B^{b-}\right] = xS}
\end{aligned}$$

Del equilibrio del producto de solubilidad:

$$\mathrm{Q_{ps} = \left[M^{m+}\right]^r\left[A^{a-}\right]^n\left[B^{b-}\right]^x = \frac{K_{ps}}{f_M^r f_A^n f_B^x}}$$

Al reemplazar los balances de especies en la expresión matemática del equilibrio, se obtiene:

$$Q_{ps} = (rS)^r(nS)^n(xS)^x = r^r n^n x^x S^{(r+n+x)}$$

y la expresión de la solubilidad molar en función de la constante de concentración del producto de solubilidad será:

$$S = \sqrt[(n+r+s)]{\frac{Q_{ps}}{n^n r^r x^x}}$$

Y la solubilidad global, S', es:

$$S = S^0 + S = S^0 + \sqrt[(n+r+s)]{\frac{Q_{ps}}{n^n r^r x^x}}$$

Termodinámica del equilibrio de solubilidad

Desde alrededor de 1973, ***el modelo de interacciones iónicas*** propuesto por Pitzer ha sido ampliamente aceptado; se ha utilizado exitosamente en distintos sistemas geoquímicos (por ejemplo, la solubilidad de los gases atmosféricos en el agua del mar y el equilibrio de salmueras multicomponentes con fases sólidas) y en sistemas que son relevantes para la industria química. El modelo de Pitzer, con su base de datos accesible y los programas de cálculo requeridos [51], es un método flexible que permite caracterizar las propiedades termodinámicas de las disoluciones electrolíticas.

En el agua marina es un sistema multicomponentes, la solubilidad de los sólidos en sistemas de electrolitos simples y compuestos se puede prever mediante el modelo de Pitzer. Para un electrolito sólido de la estructura M_v+X_v-nH_2O, el balance de solubilidad en agua es:

$$M_v X_v . nH_2O \rightleftharpoons v^+ M^{z+} + v^- X^{z-} + nH_2O$$

El producto de solubilidad se utiliza para calcular las concentraciones de los cationes M^{Z+} y los aniones X^{Z-} en la fase líquida. Si se considera la actividad del electrolito puro como unidad, el producto de

solubilidad se determina como $K_{ps} = (a_+)^{v+}(a_-)^{v-}(a_{H_2O})^n$

Donde a representa el coeficiente de actividad del ión en disolución.

La actividad de electrolitos puede ser estimada mediante otros modelos de interacción iónica, como los propuestos por Harvie et al. (1984), Millero y Schreiber (1982), Dickson y Whitfield (1981) y Whitfield (1974). El coeficiente osmótico, Ø, está relacionado con la actividad del agua, α_{H2O}. Si se conoce el K_{ps} de las sales, es posible utilizar el modelo de Pitzer para prever sus solubilidades.

Si se cuenta con las energías Gibbs en el estado estándar del sólido y de las especies en solución acuosa a la temperatura deseada, es posible determinar el producto de solubilidad (K_{ps}). La disolución molal ideal a temperatura y presión inalterables es el estado estándar de los electrolitos y los iones en solución acuosa. El estado estándar para el disolvente y el sólido es la fase pura a la presión y temperatura deseadas. Utilizando las energías Gibbs de formación de las diversas especies, se puede determinar la presión estándar, Kps, y la temperatura de referencia, ***T_r=298,15 K***, a partir de los valores tabulados de $\Delta_f G^o$ para dichos estados estándar [56]:

$$\ln K_{ps}\left(T_r\right) = -\frac{\Delta_f G^0(T_r)}{RT_r}$$

El cálculo de la variación de energía de Gibbs [57] se realiza utilizando las energías libres de formación estándar para cada compuesto.

Un proceso termodinámicamente viable se representa con un valor negativo de ΔG°_rmientras que un valor positivo indica problemas para que ocurra el mecanismo de reacción sugerido. Por lo tanto, se sintetiza la espontaneidad del proceso considerando la participación de los factores entálpico y entrópico [58,59] en la expresión general:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

i) Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S > 0$, el proceso es espontáneo a toda temperatura.

ii) Si $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, el proceso será espontáneo a temperaturas más baja que un valor T de tal forma que, $|\Delta H| > |T\Delta S|$

iii) Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S < 0$, el proceso no será espontáneo a ninguna temperatura.

iv) Si $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, el proceso será espontáneo a temperaturas altas, de tal forma que, $|T\Delta S| > |\Delta H|$

Para describir estos sistemas, existen otros modelos termodinámicos que se conocen, los cuales son:

- Adaptar las ecuaciones de estado actuales para que se ajusten a los sistemas con polaridad muy alta [60].
- Creación de nuevas ecuaciones de estado que toman en cuenta las fuerzas de interacción columbimétricas, pero sin alterar significativamente su desarrollo en comparación con las ecuaciones para sistemas no polares [61, 62, 63].
- Se han creado muchos modelos semiempíricos para caracterizar las propiedades de equilibrio de soluciones electrolíticas (como se puede observar en Grigera [64], 1992; Renon [65], 1986; Maurer [66], 1983). Estos modelos consideran la disociación incompleta a concentraciones elevadas y las interacciones entre iones. En estos modelos semiempíricos, la energía de Gibbs molar de exceso de las disoluciones electrolíticas se asume generalmente como la suma de dos aportaciones: una que proviene de las fuerzas coulombianas a largo alcance (LA) y otra procedente de las fuerzas a corto alcance (CA).

Las leyes de la termodinámica establecen una relación en términos cuantitativos entre el calor que se libera al disolverse una sustancia (su calor de disolución) y el coeficiente térmico de solubilidad, que

es la variación en la solubilidad de esta sustancia con respecto a la temperatura. Cuando la disolución de un sólido es positiva (es decir, si se libera calor en el proceso), la solubilidad del sólido disminuye a medida que la temperatura sube. Por otro lado, cuando el calor de disolución es negativo, la solubilidad aumenta. Esta regla se deriva del principio de Le-Châtelier.

Si un sistema que incluye tanto el soluto como la disolución está equilibrado a una temperatura determinada y esta se incrementa, el equilibrio se reubicará de manera que intente devolver al sistema a su temperatura inicial. Si el calor de disolución es negativo, este traslado significará que se transfiere más soluto a la disolución; si es positivo, será lo contrario. Suponga que un sólido está en equilibrio con su solución saturada a una temperatura determinada y que se aumenta ligeramente esta última. Si el calor de disolución es negativo (es decir, la disolución absorbe calor), al disolverse una parte del componente sólido, el sistema se enfriará y la temperatura bajará hasta que vuelva a su valor inicial. Por lo tanto, este proceso sucederá; en otras palabras, la solubilidad se incrementa cuando la temperatura es más alta. La mayoría de las sales que tienen coeficientes térmicos de solubilidad positivos, poseen valores negativos en cuanto a la disolución del agua [67].

Podríamos extrapolar y aplicar esta conclusión para predecir la dependencia de la solubilidad con respecto a la temperatura. Si la entalpía que acompaña a la disolución, ($\Delta H_{Sol}>0$), es positiva (es decir, si se absorbe calor cuando se produce la disolución:

solvente + soluto → Solución

Cuando la temperatura se eleva, lo hace también la solubilidad. En caso de que, por otra parte, ΔH_{Sol} sea negativa (es decir, si se libera calor), la solubilidad del soluto decrece conforme la temperatura aumenta [68].

Metodología

Cristalización de la salmuera marina

Materiales de partida

Agua marina

Para la separación del sulfato de calcio dihidratado se ha utilizado agua marina natural suministrada por la empresa productora y exportadora de sal común, IFI-Concesión de Salinas de Manaure. En la tabla C1 se detalla la composición química promedio del agua marina utilizada.

Muestra	(%) COMPOSICIÓN QUÍMICA PROMEDIO								
	Na	K	Mg	Ca	Cl	S	Al	Si	Fe
Agua marina natural	30,680	1,372	3,137	1,711	60,049	1,818	0,015	0,025	0,032

Tabla C1. Composición química del agua marina utilizadas en la experimentación (%)

Agua destilada

El agua destilada utilizada en la parte experimental para realizar los análisis químicos convencionales y en la elaboración de las pastas de yeso fue tomada de la fuente de suministro de agua destilada de la Universidad del Magdalena, en la cuidad de Santa Marta. La tabla C2 resume los resultados del análisis promedio:

Características fisicoquímicas del agua					
Sólidos en suspensión	Conductividad eléctrica (a 25 °C Us/cm)	Dureza total (ppm $CaCO_3$)	Cloruros (ppm Cl)	Sílice (ppm SiO_2	pH
0,0	0,5 -1,0	0,0	< 1,0	0,0	≈ 7,0

Tabla C2. Características del agua para elaboración de pastas y en reactivos

Equipos y procedimientos experimentales

Equipos y aparatos utilizados en la experimentación

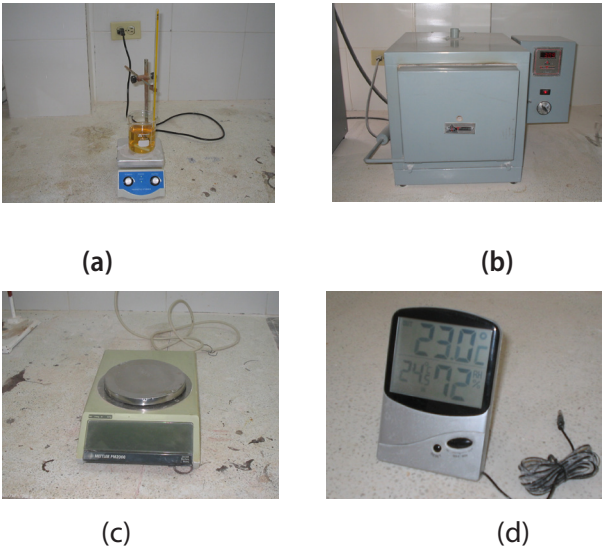


Figura C1. Equipos y aparatos utilizados en la cristalización.

C1a) Plancha de calentamiento con agitador magnético

C1b) Mufla**, C1c)** Balanza analítica**, C1d)** Higrómetro

Procedimientos experimentales

Método de separación de sales marinas: ciclo de cristalización por evaporación del agua de mar hasta temperatura de ebullición e enfriamiento a condiciones estándar termodinámicas

Se llevaron a cabo varios ciclos de cristalización, tomando una muestra de un litro de agua de mar natural de las playas de Manaure Guajira con una densidad aproximada de 3,5 ^{o}Bé, equivalente a 1,024 gmL^{-1}. Se sometió a calentamiento lento y progresivo, con agitación hasta alcanzar la temperatura de ebullición (aproximada-

mente 378 K) y a una presión de un bar. Al ir evaporándose el agua la solución salina se concentraba cada vez más, y luego para lograr las condiciones de supersaturación se dejaba enfriar la solución a temperatura ambiente (aproximadamente 298 K) donde se hacía la respectiva separación de la sal.

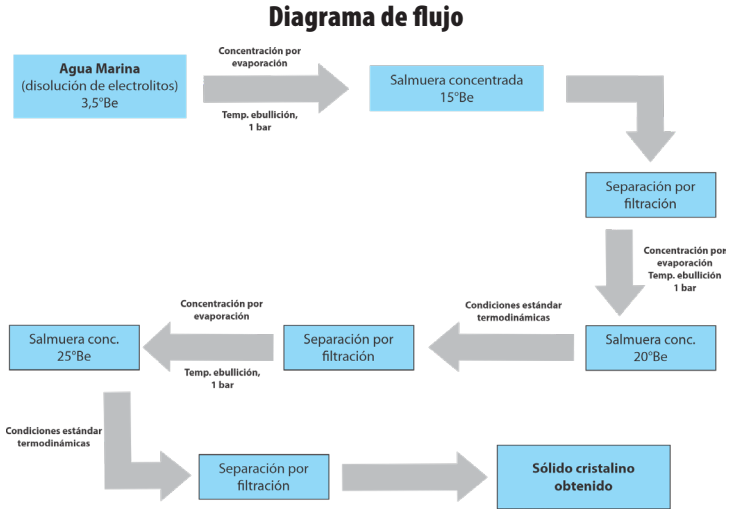


Figura C2. Diagrama de flujo del proceso de cristalización y separación del $CaSO_4.2H_2O$

Para la construcción de las curvas de densidad en función del porcentaje de agua evaporada en la solución salina, se sigue el siguiente protocolo experimental:

1. Tomar una muestra de un litro de agua de mar natural en un beacker.
2. Someter a calentamiento la solución salina en una plancha hasta ebullición, agitando constantemente con un agitador magnético.
3. Medir la temperatura de ebullición con un termómetro de vidrio con divisiones de grados centígrados. (Escala de 0º Ca 150 ºC)

4. Tapar el recipiente que contiene la salmuera en ebullición y pesarlo a esta temperatura.
5. En ese momento tomar una muestra de la solución en ebullición en una probeta de 10 ml, previamente calentada y pesada, hasta la línea de afore. Pesar la probeta.
6. Devolver la solución que contiene la probeta al beacker que contiene la salmuera marina, enjuagándola con la mínima cantidad de agua destilada y transfiriendo las aguas de lavado a la salmuera.
7. Llevar nuevamente la salmuera marina a ebullición y repetir el mismo procedimiento descrito, hasta llegar al 95% de agua evaporada.

Método de difracción de rayos X, (XRD) [69]

La difracción de rayos X (XRD) es un procedimiento analítico no destructivo fundamental para determinar la estructura atómica y molecular de materiales cristalinos. Se usa la determinación de la composición mineralógica de la sal separada, detectando las fases presentes en una separación de sales.

La técnica consiste en bombardear una muestra pulverizada de las sales separadas con rayos X, la interacción con los electrones de la materia por los que pasa da lugar a una dispersión en ángulos específicos, creando un patrón de difracción único que identifican las fases minerales, tamaños cristalinos y estructuras sólidas. El resultado es la difracción [70].

Principios y fundamentos

Ley de Bragg: Cuando un haz de RX alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo θ, una porción es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda

capa donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. Generando un efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal constituyendo la difracción del haz. Bragg, expresó las condiciones necesarias para la difracción entre planos de átomos, en una forma matemáticamente simple conocida como ley de Bragg, expresado matemáticamente:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Donde (n) es un número entero (denominado orden de reflexión), (λ) es la longitud de onda incidente, (d) es la distancia interplanar y (θ) es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra.

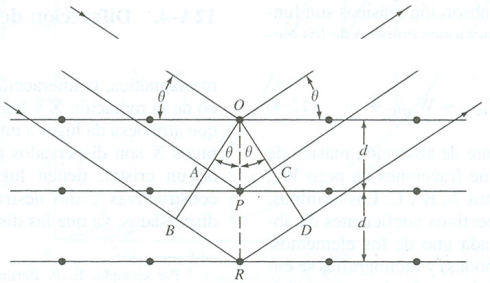


Figura C3. Condición de difracción de Bragg

Interferencia: Se produce interferencia constructiva cuando los rayos X dispersados están en fase, generando picos de intensidad en un difractograma.

Muestra: Generalmente se utiliza en muestra de polvo (policristalinas) para asegurar que todos los planos cristalográficos sean detectados.

En síntesis, dada las condiciones, cada sal separada produce un difractograma único que puede ser empleado para su identificación cualitativa. Las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma de la celda unidad.

Difractómetro de polvo (XRDP)

El difractómetro es un dispositivo práctico, su aplicación se fundamenta en el principio de difracción de rayos X. La muestra de sales separadas a examinar es reducida a un fino polvo y se ubica en un portamuestra sobre el que se hace incidir un haz de RX monocromático. Cada muestra pulverizada, es un conjunto de pequeños cristales orientados con respecto al haz incidente. Considerando una reflexión particular hkl, algunos cristales estarán orientados de manera que formen un correcto ángulo de Bragg θ para la reflexión, por lo que se produce la difracción y aparece un pico, cuya altura corresponde a la intensidad de la radiacción incidente.

Los componentes de difractómetro son: una fuente o tubo de rayos X comúnmente de Cu, Mo, Co; un goniómetro, que mide con precisión los ángulos de incidencia y difracción; un portamuestra plano con la muestra pulverulenta centrada en el campo óptico del goniómetro y un detector (contador de radiaciones) ubicado sobre el borde del sistema angular, que registra la intensidad de los rayos difractados.

Descripción de su funcionamiento: El portamuestra gira en torno a su eje θ con una velocidad α. El haz de rayos X proveniente del tubo es colimado por una rendija de divergencia D. El haz difractado converge sobre una rendija R e índice en la ventana del detector de radiaciones. Tanto la rendija de recepción como el contador forman una unidad móvil que se desplaza en torno al eje a una distancia r (radio del difractómetro). Su posición respecto al haz directo puede leerse en una escala adicional (ángulo 2θ).

Obviamente, para que la rendija y el contador estén en condiciones de recoger los haces "reflejados" por la muestra, deberán desplazarse a una velocidad angular constante de 2α. Este es una de las

características esenciales del difractómetro: asegurar el prefecto sincronismo del giro 1:2, muestra: rendija-contador.

Cabe agregar, que con el propósito de obtener resultados más precisos el barrido se puede efectuar de modo "discontinuo". Este consiste en mantener inmóvil el contador a un determinado ángulo 2θ, durante un tiempo fijo. Una vez registrado el número de cuentas en ese tiempo, se desplaza el contador a un nuevo ángulo 2θ y se vuelve hacer la medida. El número de cuentas o conteos por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de los rayos X (I) incidente sobre el detector. La intensidad I en función del ángulo 2θ, se representa gráficamente, lo que se denomina *difractógrama de RX*.

Equipo utilizado

El equipo utilizado para el análisis de rayos X, siguiendo el método de polvo, fue un difractómetro marca Philips, modelo PW 3064/60, que consta de un generador, con una tensión de 45 Kv e intensidad de 40 mA, y de un goniómetro con una amplitud de barrido de 5 a 70º (2θ); lleva acoplada una unidad de programa de control que permite seleccionar las condiciones óptimas para la obtención del difractograma, y un registrador XPERT-PRO.

El registro de las muestras montadas se efectuó para un intervalo de 2θ entre 5º y 70º, con un paso de ángulo de 2θ de 0,02 y un tiempo de acumulación de 3 segundos. Se utilizó la radiación Kα de Cu, con una longitud de onda de 1,54060 Å. La velocidad de barrido fue de 0,5º (2θ)/min. Y la colimación 0,5 grados.

La determinación e identificación de los diferentes componentes mineralógicos de las sales separadas se realizó usando el software XPert Highscore Plus.

Método de fluorescencia de rayos X (XRF) [71, 72, 73]

El método de emisión de RX o de fluorescencia de RX, es una técnica analítica no destructiva, muy usada para determinar la composición elemental tanto cualitativa como cuantitativa de materiales sólidos, líquidos y polvos. Funciona irradiando la muestra de sales pulverizada con rayos X primarios, lo que provoca la emisión de rayos X fluorescentes secundarios característicos de cada elemento.

En síntesis, los rayos X incidentes expulsan electrones de las capas internas de los átomos. Cuando los electrones de capas superiores ocupan esas vacantes, liberan energía en forma de fotones de rayos X característicos, cuya energía es la huella dactilar de cada elemento.

El procedimiento consiste en la excitación de la muestra mediante la irradiación con un haz de rayos X procedente de un tubo de RX o de una fuente radiactiva. En estas condiciones, los elementos de la muestra se excitan como consecuencia de la absorción del haz primario y emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos. La identificación de los picos se consigue mediante la consulta de tablas de líneas de emisión de los elementos. (Actualmente se disponen de programas de búsqueda por ordenador que evitan ese trabajo tedioso)

En el análisis, la información cualitativa se puede transformar en datos semicuantitativos midiendo cuidadosamente las alturas de los picos. Para obtener una estimación aproximada de la concentración, se debe utilizar la siguiente relación:

$$P_x = P_s W_x$$

Donde P_x es la intensidad relativa de la línea de medida en términos de número de cuentas en un período fijado y W_x es la fracción en peso del elemento deseado en la muestra. El término P_s es la intensidad relativa de la línea que se observaría bajo idénticas con-

diciones de recuento si W_x fuese la unidad. El valor P_s se determina con una muestra del elemento puro o con una muestra patrón de composición conocida.

Experimentalmente, para la determinación de la composición elemental del agua marina utilizadas en el laboratorio para las cristalizaciones y de las sales separadas se ha empleado un espectrómetro de fluorescencia de rayos X modelo MagixPro PW-2440 Philips; este equipo tiene una sensibilidad de 200 ppm (partes por millón) en la detección de metales. La muestra en polvo fue mezclada con cera expectrométrica de la casa Merck en la relación muestra: cera de 10:1 y posteriormente homogenizada por agitación.

Las muestras montadas y su registro se realizaron en un intervalo (θ y 2θ), el análisis de los resultados se efectuó usando el Software IQ de la Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá haciendo 11 barridos.**Caracterización fisicoquímica de la cristalización de la salmuera marina**

Caracterización física

Representación gráfica de la densidad vs Porcentaje de agua evaporada

Muestra	Temperatura	Agua evaporada	Densidad de la solución marina			Fases sólidas separada					
			En ebullición		Enfriada a 298 K	Composición porcentual					
N°	°C	%	°Bé	g. ml-1	g..mL-1	Na+	K+	Mg2+	Ca2+	Cl-	S-
1	25	0	3,50	1,024							
2	100	18,0	3,67	1,026							
3	101	22,0	3,94	1,028							
4	102	29,0	5,17	1,037							
5	102	36,0	5,97	1,043							
6	102	43,0	6,38	1,046							

Muestra	Temperatura	Agua evaporada	Densidad de la solución marina			Fases sólidas separada					
			En ebullición		Enfriada a 298 K	Composición porcentual					
7	103	50,0	8,07	1,059							
8	103	60,0	10,37	1,077							
9	104	70,0	12,50	1,095							
10	105	77,5	15,00	1,115	1,108	0,030	0,051	0,040	64,206	Trazas	34,529
11	106	79,5	20,00	1,160	1,150	0,059	0,035	0,063	63,084	0,052	35,438
12	108	88,0	25,00	1,208	1,196	0,074	0,038	0,099	62,789	0,105	35,621
13	109	96,8	35,00	1,310	1,308	33,555	1,249	6,748	0,196	57,039	1,066

Tabla C3. Resultados del comportamiento de la densidad/ porcentajes de agua Evaporada

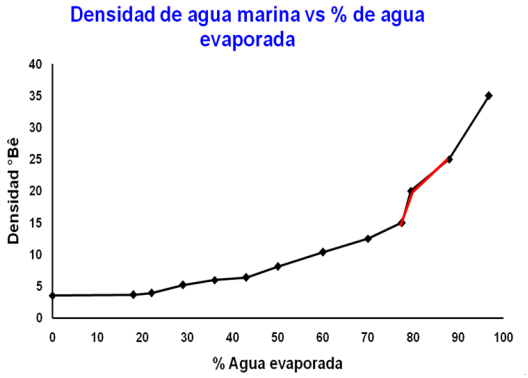
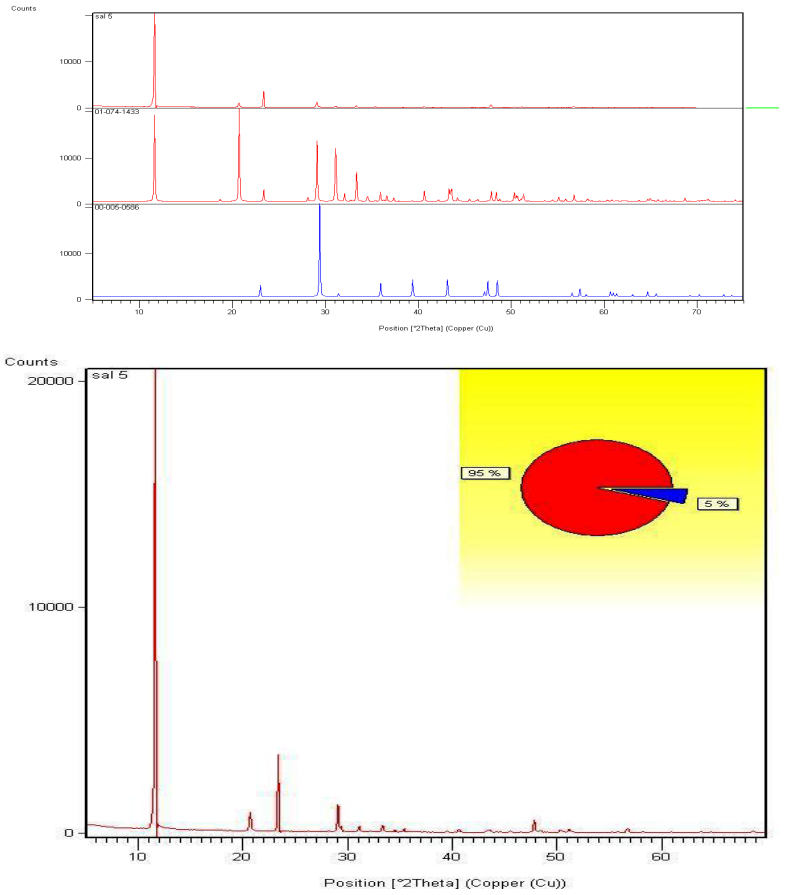


Figura C4. Gráfica del comportamiento de la densidad versus porcentaje de agua evaporada

Difracción de rayos X, XRD a la sal separada entre (15 – 25) °Bé

A las muestras de sales separadas a una concentración entre (1,115-1,208) g.mL-1, equivalentes a un rango de (15–25) °Bé respectivamente, se les realizó el análisis de fases presentes mediante difracción de rayos X. Los difractrogramas se muestran en la figura a continuación.

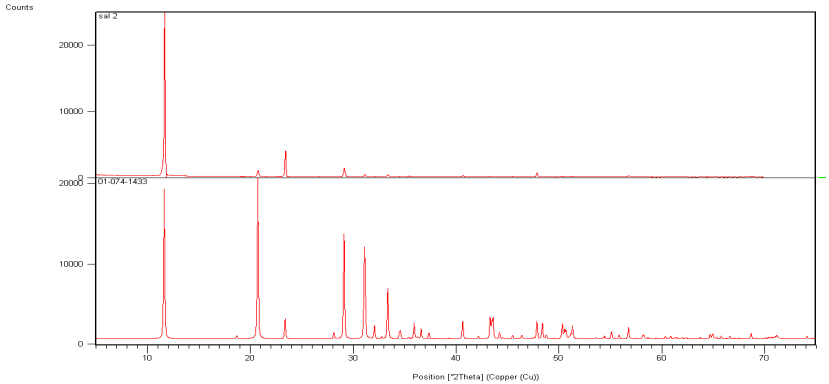
Muestra 1 (Sal separada a 15 °Bé, 298 K y 1bar)

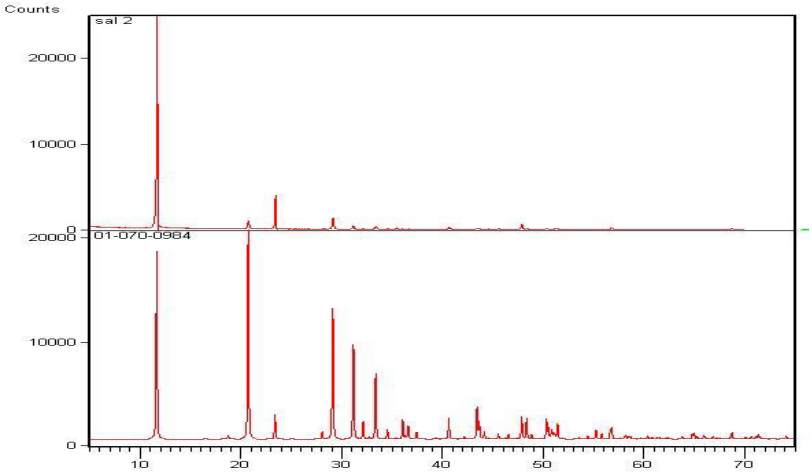


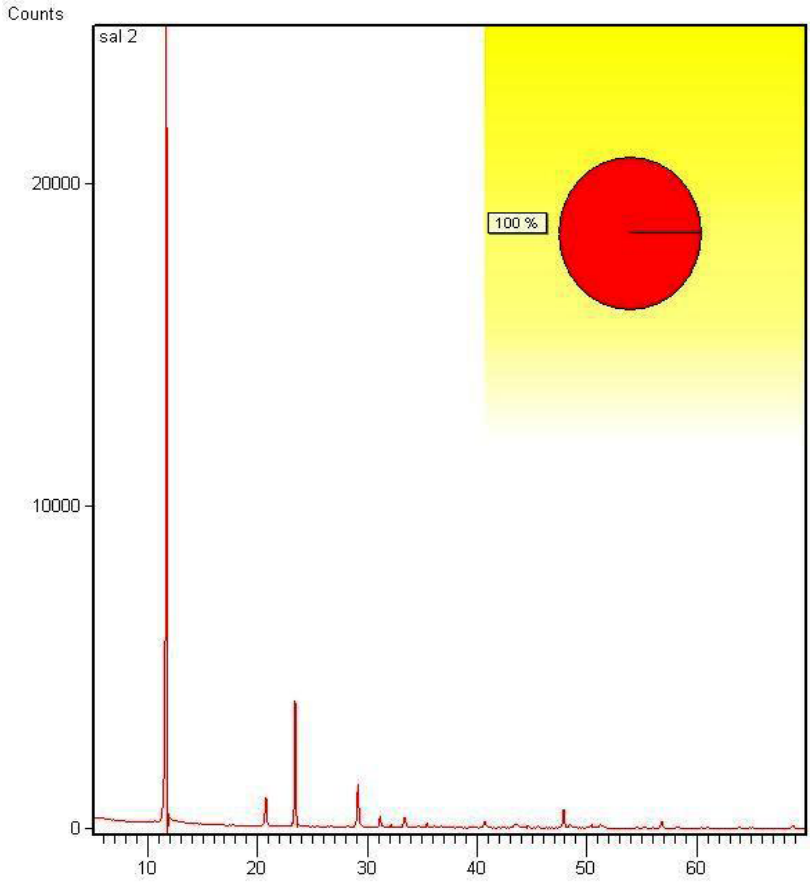
No.	Visible	Ref. Code	Compound N...	Chemical Formula	Score	Scale...	SemiQuant [%]
1	☑	00-021-0816	Gypsum	Ca S O4 ·2 H2 O	47	0,212	95
2	☑	00-005-0586	Calcite, syn	Ca C O3	48	0,013	5

Figura C5. Difractograma y composición porcentual de fases presentes en la muestra de sal separada a 15 ºBé en condiciones estándar termodinámicas

Muestra 2 (Sal separada a 20 °Bé, 298 K y 1bar)







No.	Visible	Ref. Code	Compound N...	Chemical Formula	Score	Scale...	SemiQuant [%]
1	☑	01-070-0984	Gypsum	Ca (S O4) (H2 ...	50	0,207	100

Figura C6. Difractograma de la muestra de sal separada a 20 ºBé en condiciones Estándar termodinámicas

Muestra 3 (Sal separada 25 °Bé, 298 K y 1bar)

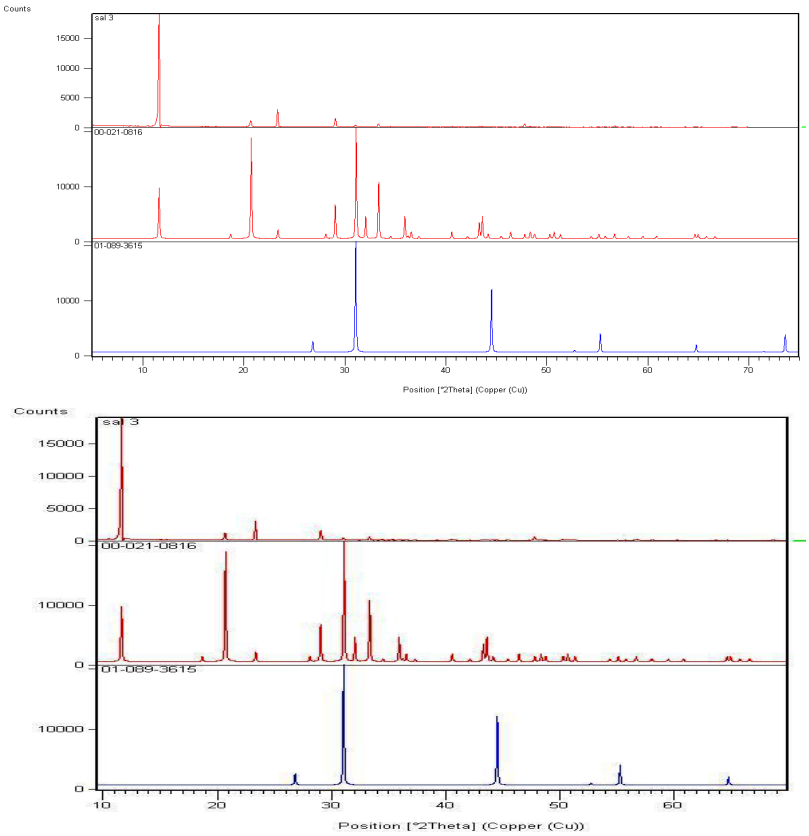
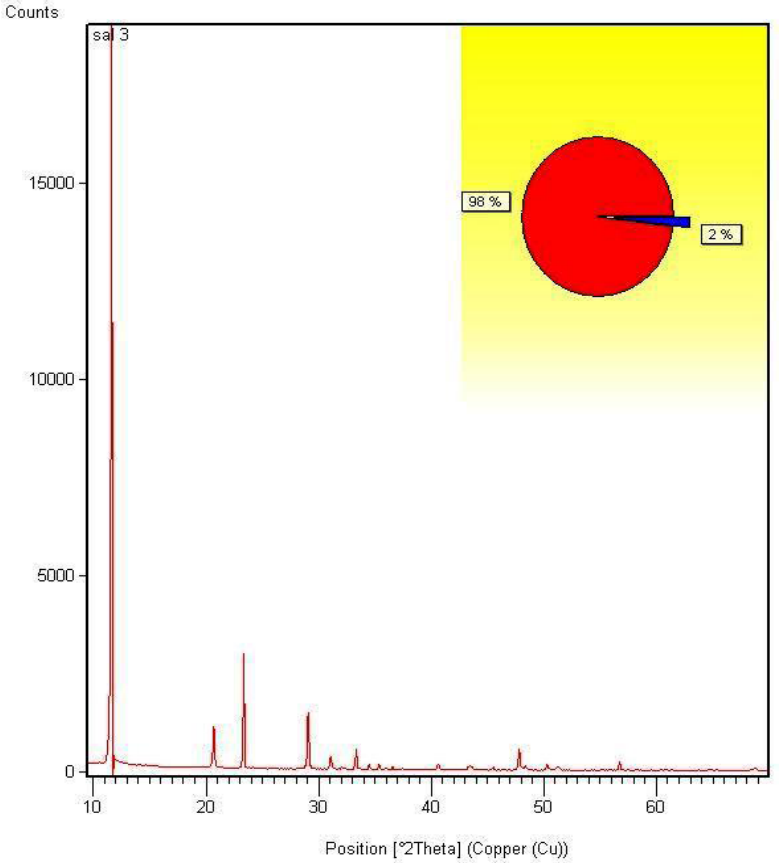


Figura C7. Difractograma y composición porcentual de las fases presentes en la muestra de la sal separada a 20 ºBé en condiciones estándar termodinámicas



No.	Visible	Ref. Code	Compound N...	Chemical Formula	Score	Scale...	SemiQuant [%]
1	☑	00-021-0816	Gypsum	Ca S O4 ·2 H2 O	41	0,217	98
	☑	01-089-3615	Halite, syn	Na Cl	21	0,014	2

Figura C8. Difractograma y composición porcentual de las fases presentes en la muestra de la sal separada a 25 ºBé a condiciones estándar termodinámicas

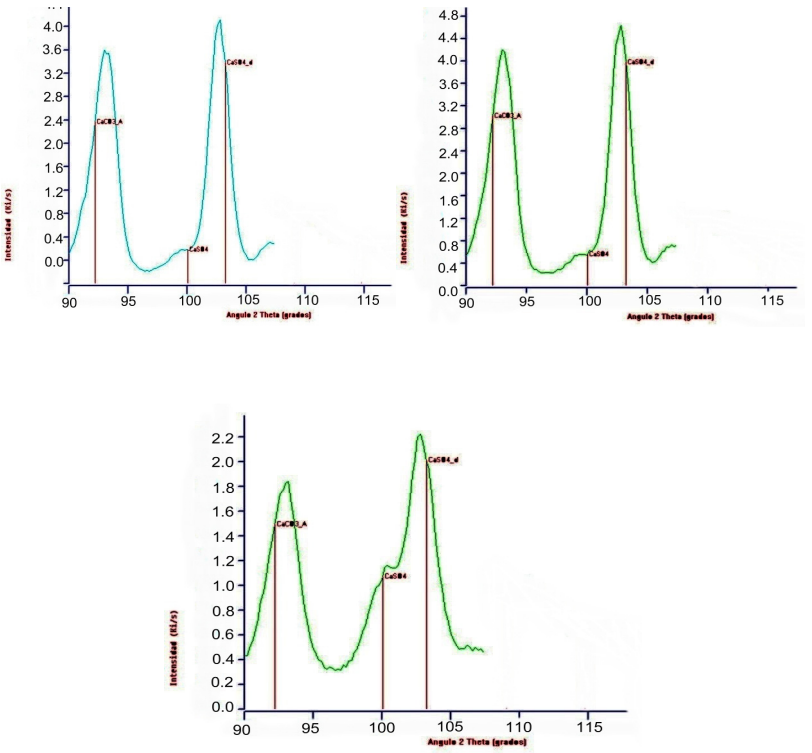


Figura C10. Difractogramas de las fases presentes en las tres muestras de sales separadas como $CaSO_4.2H_2O$ entre (15-25) ºBé en condiciones estándar termodinámicas.

Caracterización química

Fluorescencia de rayos X, XRF a las soluciones saturadas

Se realizó el análisis composicional elemental del agua de marina utilizada mediante el método de fluorescencia de rayos X. Los espectrogramas se muestran en la figura.

Solución marina saturada a 15 °Bé, 298 K y 1 bar

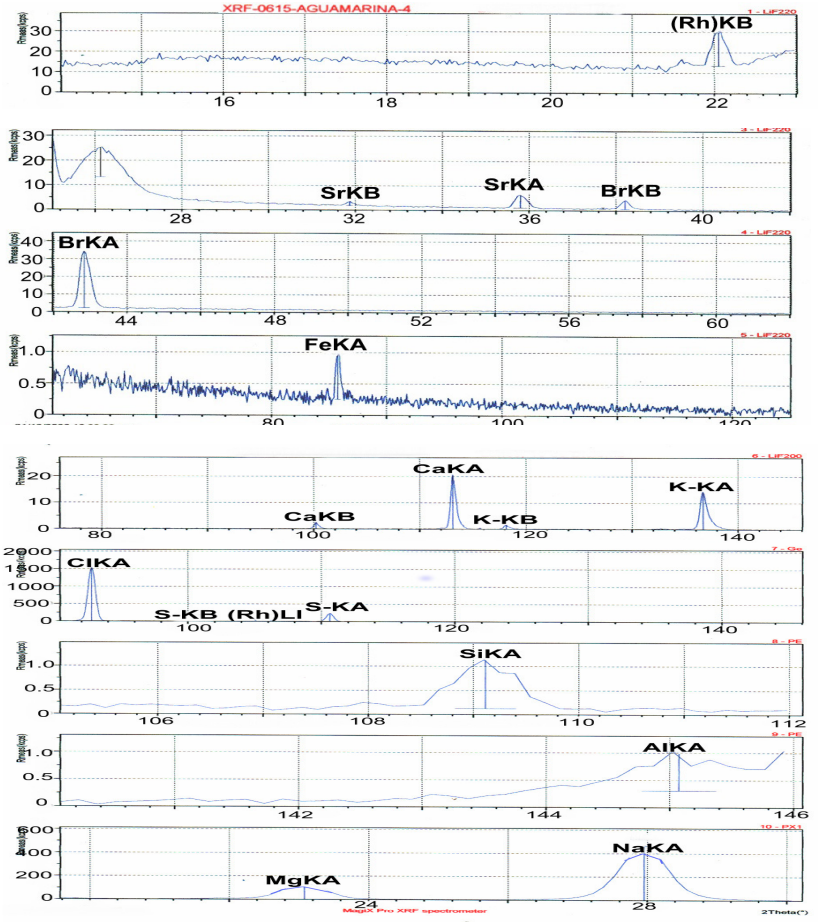


Figura C11. Espectros de fluorescencia de rayos X de la solución marina saturada a 15 ºBé y en condiciones estándar termodinámicas.

Solución marina saturada a 15 °Bé, 298 K y 1 bar

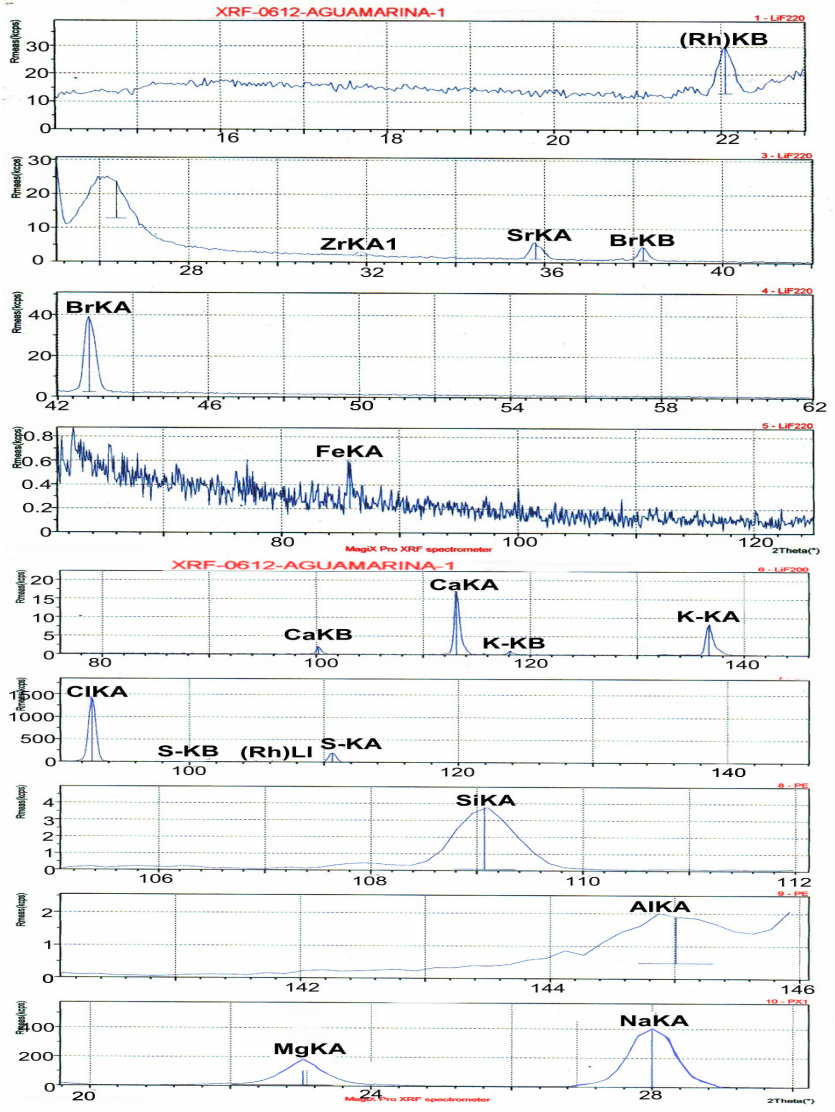


Figura C12. Espectros de fluorescencia de rayos X de la solución marina saturada a 15 °Bé y en condiciones estándar termodinámicas.

Solución marina saturada a 20 °Bé, 298 K y 1 bar

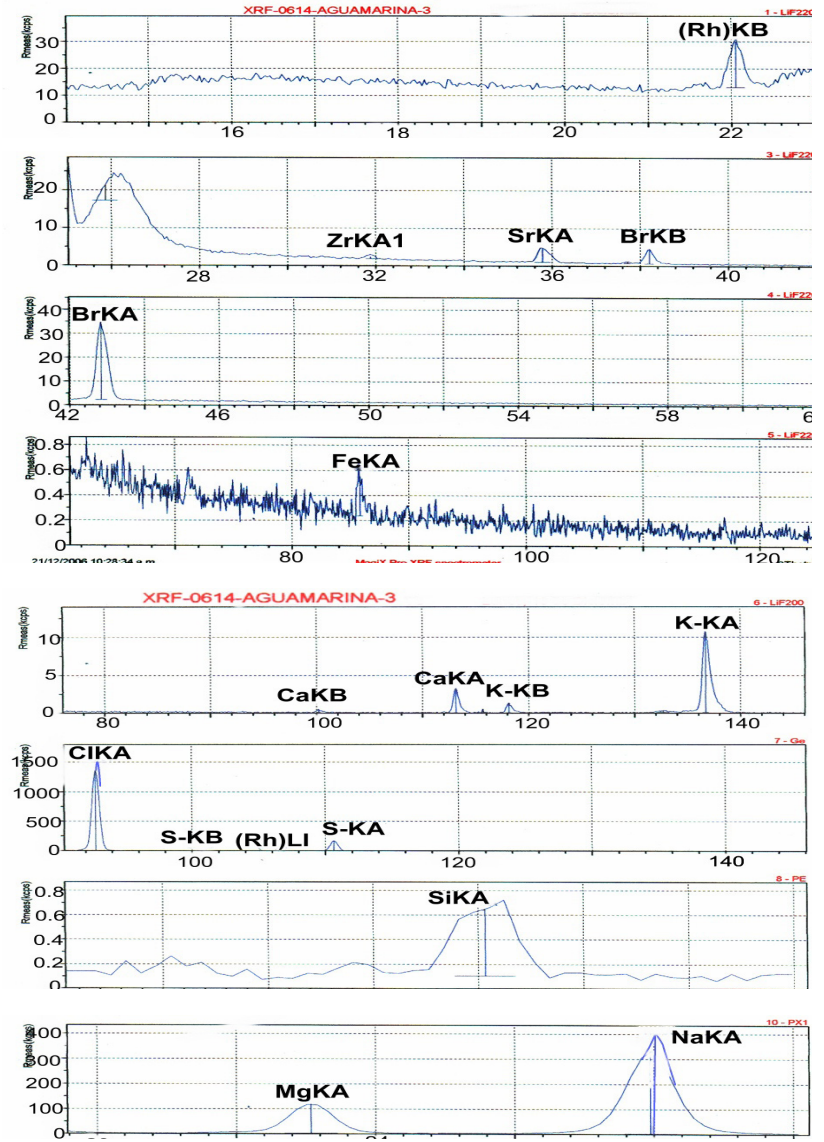


Figura C13. Espectros de fluorescencia de rayos X de la solución marina saturada a 20 ºBé y en condiciones estándar termodinámicas

Solución marina saturada a 25 °Bé, 298 K y 1 bar

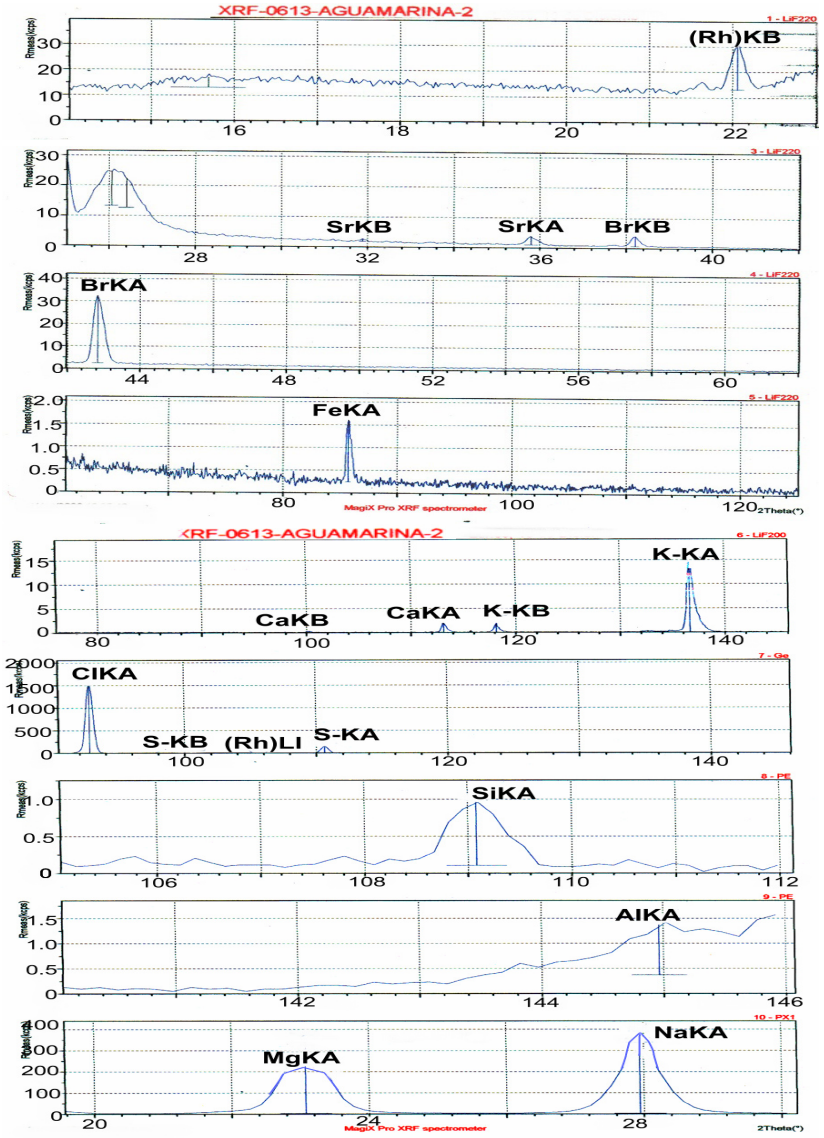


Figura C14. Espectros de fluorescencia de rayos X de la solución marina saturada a 25 °Bé y en condiciones estándar termodinámicas.

Fluorescencia de rayos X, XRF del agua residual

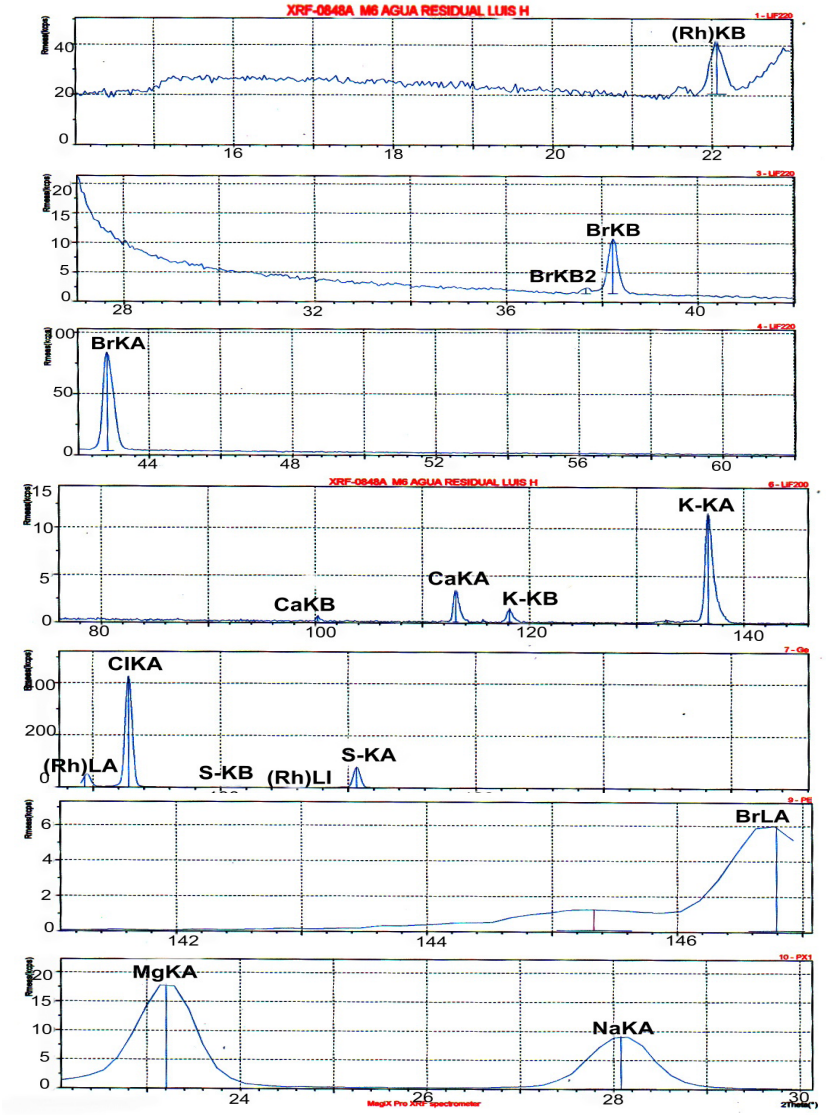


Figura C15. Espectros de fluorescencia de rayos X del agua residual a 35 ºBé y en condiciones estándar termodinámicas.

Análisis composicional de la muestra separada como $CaSO_4.2H_2O$

Sal separada a 15 °Bé, 298 K y 1 bar

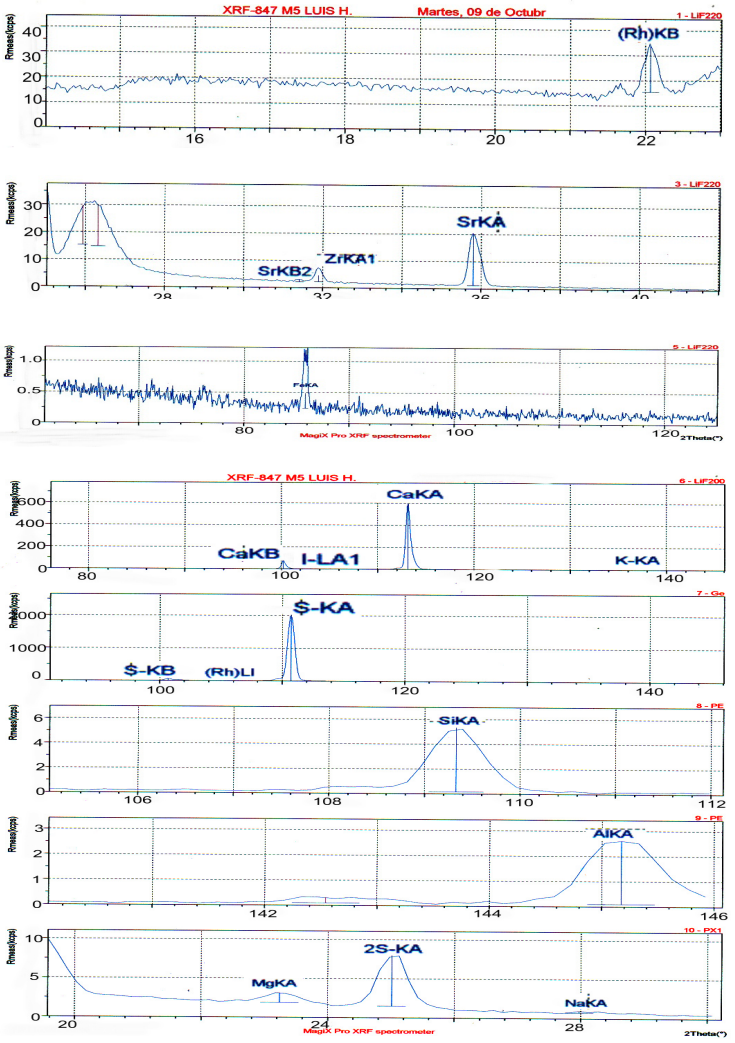


Figura C16. Espectros de fluorescencia de rayos X de la sal separada como $CaSO_4.2H_2O$ a 15 °Bé y en condiciones estándar termodinámicas.

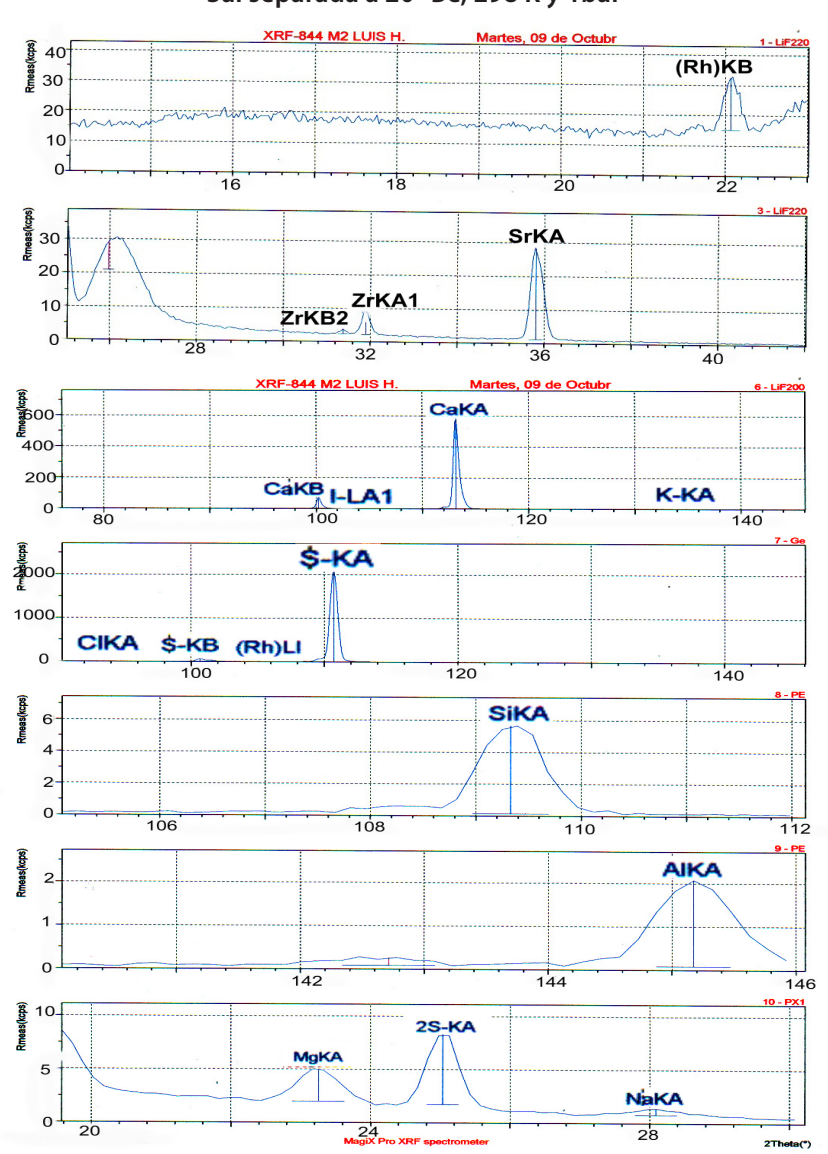


Figura C17. Espectros de fluorescencia de rayos X de la sal separada como $CaSO_4.2H_2O$ a 20 °Bé y en condiciones estándar termodinámicas.

Sal separada a 25 °Bé, 298 K y 1bar

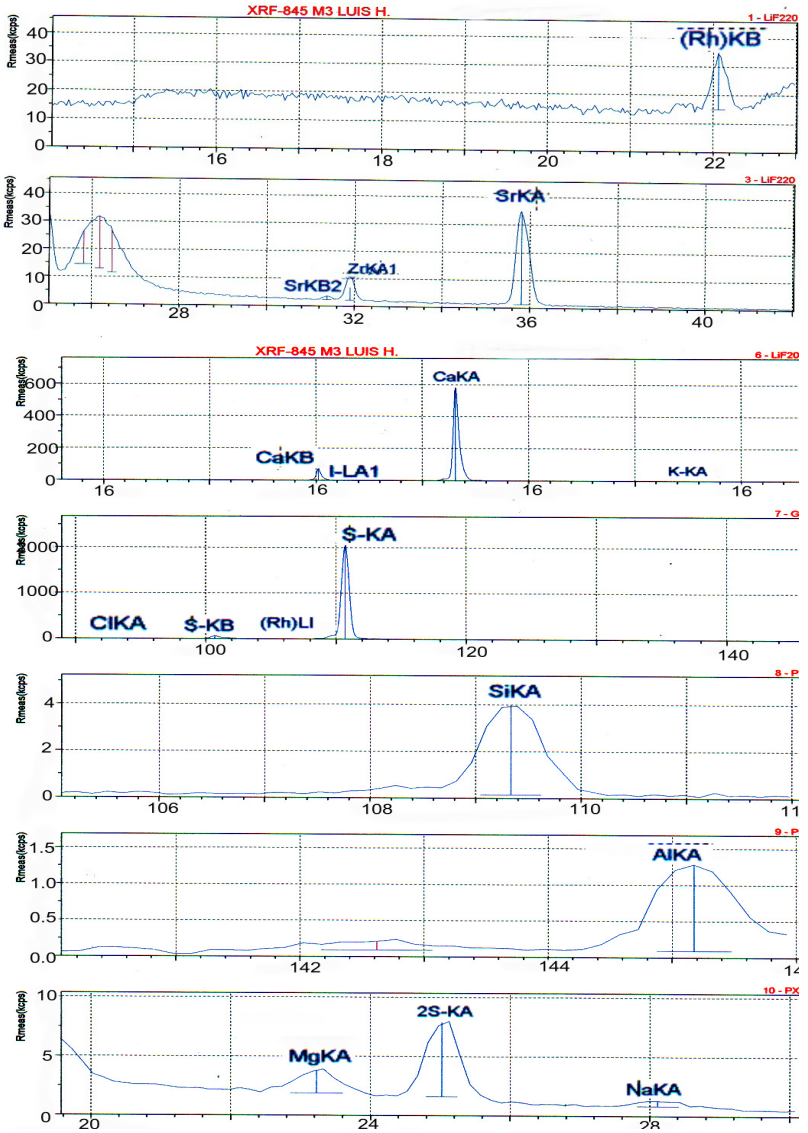


Figura C18. Espectros de fluorescencia de rayos X de la sal separada como $CaSO_4.2H_2O$ a 25 °Bé y en condiciones estándar termodinámicas

Resultados y discusión

Comportamiento de la densidad de la solución en la evaporación

La gráfica representada en la figura C4, nos muestra que la densidad de cada estado de la solución aumenta en la medida en que se va evaporando el agua dentro de un rango de oscilación de 1,024 $g.mL^{-1}$ a 1,310 $g.mL^{-1}$. Cuando el 97% del agua se ha evaporado el 90% de las sales han cristalizado y separado de la solución remanente o agua madre.

El procedimiento de evaporación se repitió varias veces, y se pudo observar la reproducibilidad en los datos obtenidos y la misma tendencia de la curva obtenida en la figura C4.

En la curva apreciamos que la densidad tiene un incremento lento y progresivo hasta el 77,5% de agua evaporada punto en el cual desciende desde 1,115 $g.mL^{-1}$ hasta 1,108 $g.mL^{-1}$, (vea tabla C3); este pequeño decrecimiento en la densidad de la solución coincide con la primera aparición de un precipitado.

Del 77,5% al 80% de agua evaporada la densidad de la solución marina incrementa bruscamente hasta 1,160 $g.mL^{-1}$ para descender nuevamente a 1,150 $g.mL^{-1}$ que coincide con la aparición de un segundo precipitado. Y así sucesivamente, se connota la variación de la densidad de la salmuera versus porcentaje de agua evaporada para la aparición del tercer precipitado, aproximadamente alrededor del 88 % de agua evaporada.

El primer precipitado se retiró cuando se había evaporado el 77,5% del agua contenida en la salmuera. Observando en la tabla C3, en la que se reporta el análisis de los precipitados retirados, puede verse

que el contenido de calcio y azufre (sulfato) es muy alto en comparación con el sodio, potasio, magnesio y el cloro (prácticamente trazas); esto indica que para este porcentaje de agua evaporada a 378 K y enfriada a 298 K la solución se encuentra en la zona de predominio del sulfato de calcio dihidratado y la presencia en forma de trazas de sodio, magnesio y cloro en tan bajas concentraciones se debe a la contaminación del precipitado retirado de la solución madre en el momento del enfriamiento y la filtración.

Si se continúa observando la tabla C3, puede verse que a partir del 88 % de agua evaporada, se va incrementando el contenido de iones magnesio y cloruro lo que indica que se ha tocado algunas de las líneas de equilibrio y por tanto se está precipitando una mezcla de sales. Es de anotar que la filtración debe hacerse muy rápidamente y en condiciones controladas, pues el sobreenfriamiento de la solución es una causa importante de error por contaminarse el precipitado con otras cristales eventualmente formados a medida que se enfría el agua madre.

Fases presente en la muestra de sal separada como $CaSO_4.2H_2O$

En los difractogramas de la figura C10 se aprecian las bandas de los picos característicos del carbonato de calcio, del sulfato de calcio anhidro y del sulfato de calcio dihidratado. (Identificación mediante el programa ARL 9800-342 XP incorporado al difractómetro) de tres muestras separadas en un rango de 1,115 $g.mL^{-1}$ a 1,208 $g.mL^{-1}$. El análisis presenta la ocurrencia de tres fases para todas las muestras en la mezcla de sales separada.

La localización de la banda del pico correspondiente a la presencia de la fase de carbonato de calcio, $CaCO_3$, (impurezas) se encuentra aproximadamente entre 92º y 93º de 2θ. A pesar de que en el análisis elemental de

la solución marina inicial no se muestra la presencia del ión carbonato, CO_3^{2-}=, la fase correspondiente al carbonato de calcio sería una impureza para los fines que se persigue en este estudio. (Vea fig. C5)

La localización del pico correspondiente a la presencia de la fase de sulfato de calcio o anhidrita natural, $CaSO_4$, se encuentra aproximadamente a 100º de 2θ.

La localización del pico correspondiente a la presencia de la fase de sulfato de calcio dihidratado, $CaSO_4.2H_2O$, que es la señal de mayor intensidad se encuentra aproximadamente entre 103 y 104º de 2θ.

La presencia de NaCl en la muestra separada a 25 ºBé, figura C9, se debe a que se ha tocado la línea que separa la zona de predominio del cloruro de sodio. La presencia de este compuesto en el sólido separado es otra impureza ocurrida posiblemente debido a que en el proceso de enfriamiento y filtración se tocó la línea de equilibrio de la sal gema

Además, como puede observarse, la nitidez y el trazo continuo de las curvas de los difractogramas de la figura C10, de las tres muestras separadas como sulfato de calcio dihidratado, $CaSO_4.2H_2O$, nos muestran que los sólidos separados presentan un carácter completamente cristalino.

Composición elemental de las soluciones saturadas, fluorescencia de rayos X

En los espectrogramas de la figura C11 a la figura C14, se observan las bandas de los picos característicos de cada uno de los elementos que conforma la composición química de las soluciones saturadas de agua marina en sus diferentes concentraciones después de separar las sales formadas. El software ajustado al instrumento registra el ángulo barrido y con la constante de red del cristal del monocromador lo convierte en longitud de onda mediante la ecuación $n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$, llamada ecuación de Bragg.

La identificación de los picos la consigue tomando la lectura de la intensidad relativa de la línea medida y la compara con una base de datos de líneas de emisión de elementos incluidas en el programa. A continuación, se muestran las tablas donde se dan las composiciones elementales de cada solución saturada después de las separaciones de las sales obtenidas.

ANALITO	(%)	PESO (g)	No.MOLES	MOLARIDAD (Mol.L-1)
Na^+	30,680	11,7949	0,5131	0,5131
K^+	1,372	0,5274	0,0135	0,0135
Mg^{2+}	3,137	1,2059	0,0496	0,0496
Ca^{2+}	1,711	0,6577	0,0164	0,0164
Cl^-	60,049	23,0828	0,6511	0,6511
S^{2-}	1,818	0,6988	0,0218	0,0218
SO_4^{2-}	5,4594	2,0985	0,0655	0,0655

Tabla C4. Solución marina insaturada a 3,5 °Bé, 298 K y 1bar

ANALITO	(%)	PESO (g)	No.MOLES	MOLARIDAD (Mol.L-1)
Na^+	30,680	11,7949	0,5131	2,2804
K^+	1,372	0,5274	0,0135	0,060
Mg^{2+}	3,137	1,2059	0,0496	0,2204
Ca^{2+}	1,711	0,6577	0,0164	0,0728
Cl^-	60,049	23,0828	0,6511	2,8938
S^{2-}	1,818	0,6988	0,0218	0,0969
SO_4^{2-}	5,4594	2,0985	0,0655	0,2911

Tabla C5. Solución marina saturada a 15 °Bé, 378 K y 1 bar

ANALITO	(%)	PESO (g)	No.MOLES	MOLARIDAD (Mol.L-1)
Na^+	30,882	11,8340	0,5147	2,2876

ANALITO	(%)	PESO (g)	No.MOLES	MOLARIDAD (Mol.L-1)
K^+	1,365	0,5230	0,0134	0,0596
Mg^{2+}	4,125	1,5807	0,0650	0,2889
Ca^{2+}	1,546	0,5924	0,0147	0,0653
Cl^-	60,126	23,0403	0,6498	2,8880
S^{2-}	1,466	0,5744	0,0179	0,0796
SO_4^{2-}	4,5015	1,7250	0,0531	0,2360

Tabla C6. Solución marina saturada a 15 °Bé, 298 K y 1bar

ANALITO	(%)	PESO (g)	No.MOLES	MOLARIDAD (Mol.L-1)
Na^+	30,690	11,5701	0,5033	2,4551
K^+	1,484	0,5594	0,0143	0,0698
Mg^{2+}	4,361	1,6440	0,0676	0,3298
Ca^{2+}	0,284	0,1070	0,0027	0,0132
Cl^-	60,895	22,9574	0,6475	3,1585
S^{2-}	1,316	0,4961	0,0154	0,0751
$SO42^-$	3,9519	1,4897	0,0462	0,2254

Tabla C7. Solución marina saturada a 20 °Bé, 298 K y 1bar

ANALITO	(%)	PESO (g)	No.MOLES	MOLARIDAD (Mol.L-1)
Na^+	30,904	11,3254	0,4926	4,1050
K^+	1,501	0,5507	0,0140	0,1167
Mg^{2+}	6,960	2,5506	0,1049	0,8742
Ca^{2+}	0,165	0,0604	0,0015	0,0125
Cl^-	59,089	21,6543	0,6107	5,0892
S^{2-}	1,133	0,4152	0,0129	0,1075
SO_4^{2-}	3,4024	1,2468	0,0387	0,3225

Tabla C8. Solución marina saturada a 25 °Bé, 298 K y 1bar

ANALITO	(%)	PESO (g)	No.MOLES	MOLARIDAD (Mol.L-1)
Na^{+}	8,657	0,7432	0,0323	1,0094
K^{+}	4,290	0,3683	0,0094	0,2938
Mg^{2+}	2,665	0,2288	0,0094	0,2938
Ca^{2+}	1,049	0,0900	0,0022	0,0069
Cl^{-}	80,094	6,8767	0,1939	6,0593
S^{2-}	2,225	0,1910	0,0059	0,1843
SO_4^{2-}	6,681	0,5736	0,0059	0,1844

Tabla C9. Solución marina saturada (residual) a 35 °Be, 25 °C y 1bar

De las tablas C4, C5, C6, C7 y C8 se aprecia la constancia de la concentración del cloruro de sodio en cada una de las soluciones, desde la solución insaturada 3,5 ºBé hasta la solución saturada a 25 ºBé; salmuera resultante después de separar el tercer precipitado.

El análisis composicional, fluorescencia de rayos X (XRF), del tercer precipitado separado de esta salmuera nos muestra sulfato de calcio dihidratado con presencia de trazas de NaCl. Esto nos dice que, ese punto o nivel de concentración en la salmuera marina es el límite superior para la separación con alta pureza y buena calidad del $CaSO_4.2H_2O$.

Por otro lado, a partir de ese punto, dada la contaminación encontrada en el tercer precipitado separado con trazas cloruro de sodio, se diría que se ha llegado a la zona de predominio de la sal gema para su respectiva separación, como lo demuestra la tabla C9 donde la concentración de sodio en la solución residual después de separar las sales en un rango de concentración de (25-35) ºBé presenta una disminución sustancial de cloro y sodio, debido a que en ese intervalo de concentración es en donde se observa una alta separación de sal gema.

Análisis composicional del agua madre o licor

La siguiente tabla C10 señala la composición elemental del agua madre final después de separar sales hasta cuando la salmuera marina ha alcanzado los 35 ºBé

ANALITO	Concentración (%)
	> 35 °Bé, 298 K y 1bar
Na	8,657
Mg	2,665
S	2,225
K	**4,290**
Ca	1,049
Cl	80,094
Br	1,020

Tabla C10. Agua madre o residual después de separar las sales marinas

De la Tabla C10, se observa que la solución remanente todavía contiene disuelta parte de sal gema y es muy rica en potasio o sales de potasio (vea figura C15).

Análisis composicional de las muestras separada como $CaSO_4.2H_2O$

La siguiente tabla muestra la composición de las muestras separadas entre (15-25) ºBé como sulfato de calcio dihidratado.

ANALITO	Concentración (%)		
	Muestra separada a 15 °Bé, 298 K y 1bar	Muestra separada a 20 °Bé, 298 K y 1bar	Muestra separada a 25 °Bé, 298 K y 1bar
Na	0,030	0,059	0,074
Mg	0,040	0,063	0,099
Al	0,120	0,057	0,095
Si	0,304	0,228	0,324
S	**34,529**	**35,438**	**35,621**

ANALITO	Concentración (%)		
	Muestra separada a 15 °Bé, 298 K y 1bar	Muestra separada a 20 °Bé, 298 K y 1bar	Muestra separada a 25 °Bé, 298 K y 1bar
K	0,051	0,035	0,038
Ca	**64,206**	**63,084**	**62,789**
Cl	0,000	0,052	0,105
Fe	0,033	0,00	0,00
Sr	0,301	0,527	0,412
Zr	0,026	0,022	0,018
I	0,361	0,435	0,417

Tabla C11. Composición elemental de las sales separadas entre (15-25) ºBé

Los resultados que se observan en la Tabla C11, nos muestran una alta concentración de calcio y azufre marcada en el análisis de fluorescencia de rayos X (vea figura C16 a la figura C18). Esto nos permite afirmar que las tres sales separadas obtenidas en el proceso de cristalización y separación de la salmuera marina en el intervalo de concentración (15–25) ºBé son sólidos cristalinos correspondiente al sulfato de calcio de alta pureza y buena calidad.

Se logró separar aproximadamente, por cada litro de agua de mar 1,793 g de $CaSO_4$ con una pureza mayor del 95%. Los sólidos totales disueltos en un litro es 38,44 g de mezcla de sales marinas. La sal separada como sulfato de calcio dihidratado, $CaSO_4.2H_2O$, corresponde al 4,66% del total de sales marinas contenidas de un litro de salmuera.

Cálculo del Q_{ps}, K_{ps} y otros valores termodinámicos correspondientes al Proceso de cristalización y separación del $CaSO_4$

Sólido cristalino — Salmuera concentrada

$$\underset{\text{(Sulfato de calcio dihidratado)}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(s)}} \rightleftharpoons \underset{\text{298 K y bar Conc. (12-25)°Be}}{} \underset{\text{(iones en solución acuasa)}}{Ca^{2+} + SO_4^{-2} + 2H_2O}$$

Solución marina saturada a 15 °Bé, 378 K y 1 bar (aprox.)

(Para los cálculos se toman los datos de la Tabla C5)

Fuerza iónica de la solución = $\mathrm{I} = \frac{1}{2}\sum\left(\mathrm{c_i z_i}^2\right)$

$\mathrm{I} = \frac{1}{2}\left(2.2804 \times 1^2 + 0.0600 \times 1^2 + 0.2204\mathrm{x}2^2 + 0.0728 \times 2^2 + 2.8938 \times 1^2 + 0.2911 \times 2^2\right)$

$\mathrm{I} = \frac{7{,}5714}{2} \quad = \quad 3{,}7587 \quad \Rightarrow \mathrm{I} = 3{,}7857$

Coeficiente de actividad de un ión = $\log \mathrm{f_i} = -\frac{0.512 z_i^2 \sqrt{\mathrm{I}}}{1+\mathrm{aB}\sqrt{\mathrm{I}}}$

$$\log \mathrm{fCa}^{2+} = -\frac{0.512 \times 2^2 \sqrt{3{,}7857}}{1+6 \times 0.328 \sqrt{3{,}7857}} = -\frac{3{,}9848}{4{,}8291} = -0{,}8252$$

$$\mathrm{fCa}^{2+} = 10^{-0.8252}$$

$$\mathrm{fCa}^{2+} = 0.1496$$

$$\log \mathrm{fso}_4^{2-} = -\frac{0.512 \times 2^2 \sqrt{3.7857}}{1+4 \times 0.328 \sqrt{3.7857}} = -\frac{3.9848}{3.5527} = -1.1216$$

$$\mathrm{fso}_4^{2-} = 10^{-1{,}1216}$$

$$\mathrm{fso}_4^{2-} = 0{,}0756$$

Luego:

$$\mathrm{Q_{ps}} = \left[\mathrm{Ca}^{2+}\right]\left[\mathrm{SO}_4^{2-}\right]$$

$$\mathrm{Q_{ps}} = (0{,}0728)(0{,}2911)$$

$$\mathrm{Q_{ps}} = 2{,}12 \times 10^{-2}$$

Por consiguiente:

$$\mathrm{K_{ps}} = \mathrm{Q_{ps}} \mathrm{f}_{\mathrm{Ca}^{2+}} \mathrm{f}_{\mathrm{SO}_4^{2-}}$$

$$\mathrm{K_{ps}} = 2{,}12 \times 10^{-2}\left(0{,}1496\right)\left(0{,}0756\right)$$

$$\mathrm{K_{ps}} = 2{,}39 \times 10^{-4}$$

Para la solución marina saturada a 15 ºBé, 298 K y 1bar (aprox.)

(Para los cálculos retoman Datos de la Tabla C6)

Fuerza iónica = $\mathrm{I} = \frac{1}{2}\sum\left(\mathrm{C_i} \times \mathrm{Z_i^2}\right)$

$$\mathrm{I} = \frac{1}{2}\Big(2{,}2876 \times 1^2 + 0{,}0596 \times 1^2 + 0{,}2889 \times 2^2 + 0{,}0653 \times 2^2 + 2{,}8880 \times 1^2 + 0{,}2360 \times 2^2\Big)$$

$$\mathrm{I} = \frac{7{,}596}{2} = 3{,}798 \Rightarrow \quad \mathrm{I} = 3{,}7980$$

Coeficiente de actividad de un ión $\log \mathrm{f_i} = \dfrac{0{,}512 \times \mathrm{Z_i^2}\sqrt{\mathrm{I}}}{1 + \mathrm{aB}\sqrt{\mathrm{I}}}$

$$\log \mathrm{f_{Ca^{2+}}} = -\frac{0{,}512 \times 2^2\sqrt{3{,}7980}}{1 + 6 \times 0{,}328\sqrt{3{,}7980}} = -\frac{3{,}9912}{4{,}8353} = -0{,}8284$$

$$\mathrm{f_{Ca^{2+}}} = \quad 10^{-0{,}8254}$$

$$\mathrm{f_{Ca^{2+}}} = 0{,}1495$$

$$\log \mathrm{f_{SO_4}^{2-}} = -\frac{0{,}512 \times 2^2\sqrt{3{,}7980}}{1 + 4 \times 0{,}0328\sqrt{3{,}7980}} = -\frac{3{,}9912}{3{,}5569} = -1{,}1221$$

$$\mathrm{f_{SO^4}^{2-}} = 10^{-1{,}1221}$$

$$\mathrm{f_{SO^4}^{2-}} = 0{,}0755$$

Luego:

$$\mathrm{Q_{ps}} = \left[\mathrm{Ca^{2+}}\right]\left[\mathrm{SO_4^{2-}}\right]$$

$$\mathrm{Q_{ps}} = (0{,}0653)(0{,}2360)$$

$$\mathrm{Q_{ps}} = 1{,}54 \times 10^{-2}$$

Por consiguiente:

$$K_{ps} = Q_{ps} f_{Ca^2} f_{SO_4}^{2-}$$

$$K_{ps} = 1{,}54 \times 10^{-2} (0{,}1495)(0{,}0755)$$

$$K_{ps} = 1{,}73 \times 10^{-4}$$

El cambio de energía estándar de formación del $CaSO_4$ y su K_{ps} están relacionado por la siguiente expresión:

$$\ln K_{ps}\left(T_r\right) = -\frac{\Delta_f G^0(T_r)}{RT_r}$$

$$\Delta_f G^0(T_r) = -RT_r \ln K_{ps}(T_r)$$

$$\Delta_f G^0 = -8{,}31 \frac{J}{MolK} \times 298K \ln 1{,}73 \times 10^{-4} = 21450{,}94 \frac{J}{Mol}$$

En el proceso de separación de 0,12 g de $CaSO_4$ (sulfato de calcio anhidro o anhidrita natural), el cambio total de energía es:

$$\Delta G^0 = n\, \Delta_f\, G^0;\ n = \frac{m}{M} = \frac{0{,}12g}{136g/Mol} = 0{,}82 \times 10^{-4} Mol$$

$$\Delta G^0 = 8{,}82 \times 10^{-4} Mol \times 21450{,}94 \frac{J}{Mol} = 18{,}92J$$

$$\Delta G^0 = 18{,}92J$$

El calor de solubilidad del $CaSO_4$ según van´t Hoff viene dado por,

$$\log\left[\frac{K_{ps1}}{K_{ps2}}\right] = -\frac{\Delta H_2}{2{,}303R}\left[\frac{1}{T_1}\right] - \frac{1}{T_2}$$

Donde ΔH_s es calor de la solubilidad

Luego $\Delta H_c = -\Delta H_s =$ es el calor de la cristalización

$$\log\left[\frac{1{,}73 \times 10^{-4}}{2{,}39 \times 10^{-4}}\right] = -\frac{\Delta H_s}{2{,}303 \times 8{,}31 \frac{J}{MolK}}\left[\frac{1}{298} - \frac{1}{378}\right] K^{-1}$$

$$-0{,}14035 = -\frac{\Delta H_s}{19{,}13793\frac{J}{Mol}}\left[3{,}35\times10^{-3}-2{,}64\times10^{-3}\right]$$

$$\Delta H_s = 3773{,}49^{J}\Big/_{Mol}$$

$$\Delta H_c = -\Delta H_s = -3773{,}49^{J}\Big/_{Mol}$$

Para la solución marina saturada a 20°Bé, 298 K y 1bar (aprox.)

(Para los cálculos retoman Datos de la Tabla C7)

Fuerza iónica $= I = \frac{1}{2}\sum\left(C_i \times Z_i^2\right)$

$$I = \frac{1}{2}\Big(2{,}4551\times1^2+0{,}0698\times1^2+0{,}3298\times2^2+0{,}0132$$

$$\times2^2+3{,}1585\times1^2+0{,}2254\times2^2\Big)$$

$$I = \frac{7{,}957}{2} = 3{,}9785 \Rightarrow I = 3{,}9785$$

Coeficiente de actividad de un ión $= \log f_i = -\frac{0{,}512Z_i^2\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}}$

$$\log f_{Ca^{2+}} = -\frac{0{,}512\times2^2\times\sqrt{3{,}7980}}{1+6\times0{,}328\times\sqrt{3{,}7980}} = -\frac{3{,}9912}{4{,}8353} = -0{,}8294$$

$$f_{Ca^{2+}} = 10^{-0{,}8294}$$

$$f_{Ca_4^{2+}} = 0{,}1481$$

$$\log f_{SO_4^{2-}} = -\frac{0{,}512\times2^2\times\sqrt{3{,}7980}}{1+4\times0{,}328\times\sqrt{3{,}7980}} = -\frac{3{,}9912}{3{,}5569} = -0{,}8294$$

$$fso_4^{2-} = 10^{-1{,}1294}$$

$$fso_4^{2-} = 0{,}0742$$

Luego:

$$Q_{ps} = \left[Ca^{2+}\right]\left[SO_4^{2-}\right]$$
$$Q_{ps} = (0{,}0132)(0{,}2254)$$
$$Q_{ps} = 2{,}97 \times 10^{-3}$$

Por consiguiente:

$$K_{ps} = Q_{ps} f_{Ca^{2+}} f_{SO_4^{2-}}$$
$$K_{ps} = 2{,}97 \times 10^{-3}\left(0{,}1481\right)\left(0{,}0742\right)$$
$$K_{ps} = 3{,}26 \times 10^{-5}$$

Solución marina saturada a 25 °Bé, 298 K y 1bar (aprox.)

(Para los cálculos se toman datos de la Tabla C8)

Fuerza iónica = $I = \frac{1}{2}\sum\left(C_i \times Z_i^2\right)$

$$I = \frac{1}{2}\Big(4{,}1050 \times 1^2 + 0{,}1167 \times 1^2 + 0{,}8742 \times 2^2 + 0{,}0125 \times 2^2 + 5{,}0892 \times 1^2 + 03225 \times 2^2\Big)$$

$$I = \frac{14{,}1477}{2} = 7{,}07385 \quad \Rightarrow \quad I = 7{,}07385$$

Coeficiente de actividad de un ión $\log f_i = -\frac{0{,}512 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}}$

$$\log f_{Ca^{2+}} = -\frac{0{,}512 \times 2^2\sqrt{7{,}07385}}{1 + 6 \times 0{,}328\sqrt{7{,}07385}} = -\frac{5{,}4470}{6{,}2342} = -0{,}8737$$

$$f_{Ca^{2+}} = 10^{-0{,}8737}$$
$$f_{Ca^{2+}} = 0{,}1338$$

$$\log f_{SO_4^{2-}} = -\frac{0{,}512 \times 2^2\sqrt{7{,}07385}}{1 + 4 \times 0{,}328\sqrt{7{,}07385}} = -\frac{5{,}4470}{4{,}4895} = -1{,}2133$$

$$f_{SO_4^{2-}} = 10^{-1{,}2133}$$
$$f_{SO_4^{2-}} = 0{,}0611$$

Luego:

$$Q_{ps} = \left[Ca^{2+}\right]\left[SO_4^{2-}\right]$$
$$Q_{ps} = (0{,}0125)(0{,}3225)$$
$$Q_{ps} = \ 4{,}03 \times 10^{-3}$$

Por consiguiente:

$$K_{ps} = Q_{ps} f_{Ca^{2+}} f_{SO_4^{2-}}$$
$$K_{ps} = 4{,}03 \times 10^{-3}\left(0{,}1338\right)\left(0{,}0611\right)$$
$$K_{ps} = 3{,}29 \times 10^{-5}$$

Por otro lado, el cambio de energía estándar de formación del $CaSO_4.2H_2O$ (sulfato de calcio dihidratado) y su K_{ps} (promedio) están relacionados por la siguiente expresión:

$$\ln K_{ps}\left(T_r\right) = \frac{\Delta_f G^0\left(T_r\right)}{RT_r}$$

$$\Delta_f G^0\left(T_r\right) = -RT_r \ln K_{ps}(T_r)$$

$$\Delta_f G^0 = -8{,}31\frac{J}{MolK} \times 298K \ln 3{,}275 \times 10^{-5}$$

$$\Delta_f G^0 = 25572{,}6\frac{J}{Mol}$$

En el proceso de separación de 1,673 g de CaSO4.2H2O, el cambio total de energía de Gibbs es:

$$\Delta \mathrm{G}^{0} = \mathrm{n}\,\Delta_{\mathrm{f}}\,\mathrm{G}^{0};\ \ \mathrm{n} = \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{M}} = \frac{1{,}673\mathrm{g}}{172^{\mathrm{g}/\mathrm{Mol}}} = 9{,}72 \times 10^{-3}\mathrm{Mol}$$

$$\Delta \mathrm{G}^{0} = 9{,}72 \times 10^{-3}\mathrm{Mol} \times 25572{,}6\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{Mol}} = 248{,}56\mathrm{J}$$

$$\Delta \mathrm{G}^{0} = 248{,}56\mathrm{J}$$

Deshidratación térmica

Materiales de partida

Sulfato de calcio dihidratado de origen marino

En los ensayos y estudio del tratamiento térmico se utilizó el sulfato de calcio dihidratado separado en el laboratorio por cristalización a partir del agua de mar. Se tomaron tres muestras representativas de las cristalizaciones. La composición química se tabula en la tabla D1.

Análisis químico	Composición porcentual		
	Método ASTM C – 471 M - 01		
H2O combinada	18,08	18,56	18,85
CaO	29,34	30,22	31,01
SO3	44,74	45,28	45,62
SiO2 + RI	5,28	4,77	3,71
Fe2O3	0,95	0,35	0,25
Al2O3	0,66	0,42	0,31
MgO	0,55	0,21	0,14
NaCl	0,40	0,19	0,11
Total	**100**	**100**	**100**

Tabla D1. Composición química del sulfato de calcio dihidratado obtenido por cristalización a partir del agua de mar

☑ Sulfato de calcio dihidratado de origen terrestre

Para efecto comparativo se tomó sulfato de calcio dihidratado de origen terrestre suministrado por la empresa Yesera Monterrey, S.A. (Hidalgo, México). Su composición química se tabula en la tabla D2.

Análisis químico	Composición porcentual
	Método ASTM C – 471 M-01
H_2O combinada	18,95
CaO	32,90
SO_3	45,44
SiO_2 + RI	1,684
Fe_2O_3	0,66
Al_2O3	0,174
MgO	0,182
NaCl	0,010
Total	100

Tabla D2. Composición química del sulfato de calcio dihidratado de origen terrestre usado en la fabricación de yeso de estuco

La estructura del sulfato de calcio dihidratado, se esquematiza en la siguiente figura [75].

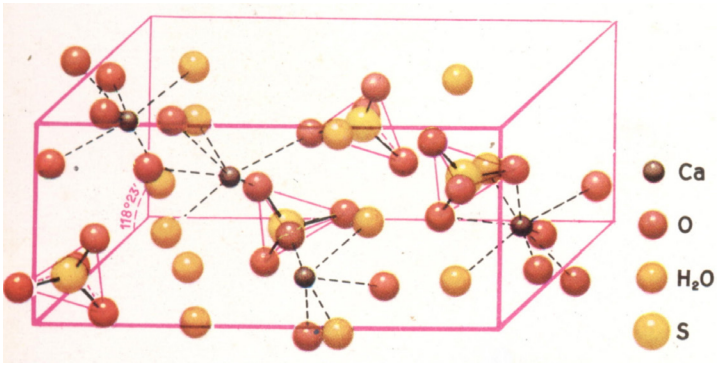


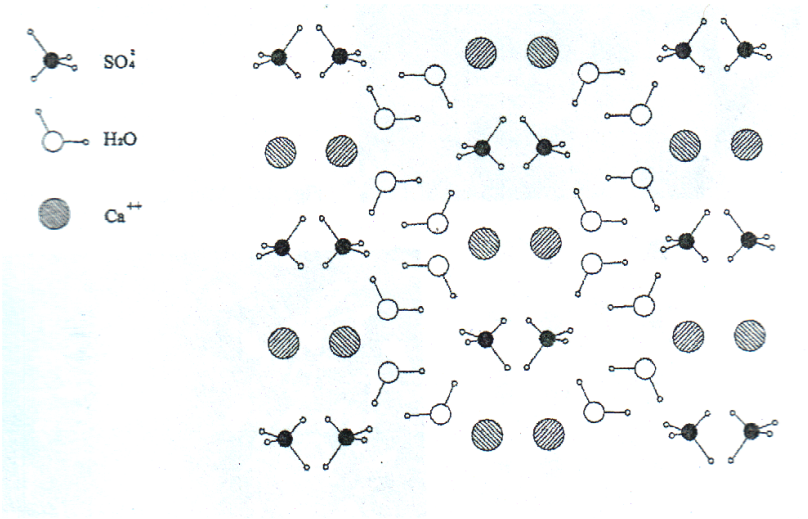
Figura D1. Esquema de la estructura cristalina del sulfato de calcio dihidratado

El sulfato cálcico cristalizado con dos moléculas de agua o dihidrato, abreviadamente, DH, cuya formula química es $CaSO_4.2H_2O$, tiene una microestructura cristalina monoclínica laminar en la que se alternan capas de sulfato cálcico y capas de agua [76].

El sulfato cálcico esta formado por una alternancia de iones sulfato ($SO_4^{=}$), configurados en pirámides tetraédricas, alternada con iones calcio (Ca^{+2}), formando un cristal iónico. (Apreciar figura anterior).

El agua se combina en una proporción de aproximadamente el 20% y alterna con las láminas de sulfato cálcico, uniéndose a través de puentes de hidrógeno–Figura D2- de modo que enlaza un oxígeno de un ión sulfato de una capa contigua con un oxígeno de un ión sulfato de la capa adyacente, estando además el oxígeno de la molécula de agua coordinado con un ión calcio. (Vea esquema en la parte de a bajo).

Figura D2. Mecanismo para representar la estructura cristalina del sulfato de calcio dihidratado.



Otros reactivos

En la tabla D3 se listan los diferentes reactivos que se utilizaron en los análisis químicos convencionales (normas ASTM) y en la parte experimental del trabajo, así como el grado de pureza y la casa comercial que lo distribuye.

Nombre del Reactivo	Fórmula	Grado	Pureza (%)	Casa comercial
Cloruro de amonio	NH_4Cl	ACS	99,0	Mallinckro-dt Baker
Hidróxido de amonio (Gravedad específica 0,90)	NH_4OH	PA	75,0	Fluka
Nitrato de amonio	NH_4NO_3	PA	98,0	Exports PVT Ltda
Oxalato de amonio	$(NH_4)\ C_2O_4$	ACS	99,0	Chemsavers
Cloruro de bario	$BaCl_2$	RPE	99,0	Carlo Erba
Cloruro de calcio	$CaCl_2$	RPE	99,0	Carlo Erba
Acido clorhídrico (Gravedad específica 1,19)	HCl	ACS	38,0	J.T. Baker
Acido nítrico (Gravedad específica 1,42)	HNO_3	PA	—	J.T. Baker
Cromato de potasio	$K2CrO_4$	ACS	99,8	Chemsaver
Permanganato de potasio	$KMnO_4$	RPE	99,5	Carlo Erba
Nitrato de plata	$AgNO_3$	ACS	99,9	Chemsavers
Fosfato de sodio amoniacal	$NaNH_4HPO_4$	PA	99,8	Chemsavers
Acido sulfúrico (Gravedad específica 1,84)	H_2SO_4	PA	—	J.T. Baker
Fenolftaleína	$C_{20}H_{14}O_4$	AR	99,5	Mallinckro-dt
Hidróxido de sodio	$NaOH$	ACS	98,8	Mallinckro-dt
Alcohol isopropilo	$CH_3CHO-HCH_3$	ACS	99,5	EMD (USA)

Tabla D3. Características de los reactivos utilizados

Equipos y procedimientos experimentales

Aparatos y equipos utilizados



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura D3. Aparato y equipo utilizados D3a) Molino D3b) Tamices standard D3c) Vibrador D3d) Baño con recirculado



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura D4. Aparato y equipo utilizados: D4a) Olla calcinación piloto, D4b) Colorímetro CR-310, D4c) Mezcladora profesional, D4d) Aparatos de Vicat



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura D5.Aparato y equipo utilizados: D5a) Prensa pastillas, D5b) Balanza analítica D5c) Difractómetro de RX, D5d) Instrumento térmico, DSC y TGA

☑ **Molino y granulometría**

La molienda del sulfato de calcio dihidratado se realizó por medio de un molino de Marca HERZOG, modelo 2004, modelo SIMATIC C7-625, que consiste en una caja metálica rectangular en cuyo interior hay tres anillos concéntricos de acero inoxidable de 10, 20 y 30 cms de diámetro interno respectivamente, con la misma altura de 3 cms y 50 gramos de muestra, y se prolonga la molienda durante un tiempo establecido previamente por un temporizador. Finalizado el tiempo vibración-rotatoria, 120 segundos, se precede a la recogida de la muestra y posterior limpieza de los anillos. (El molino puede apreciarse en la figura D3a.)

La granulometría se determina usando unos tamices US Standard No 100 (150 micras tamaño de poro de la malla) y No 200 (75 micras tamaño de poro de la malla). (Vea Figura D3b.). Se fijan a una vibradora marca Sepor, INC, modelo CA. 90748, serial 578; dispositivo usado para lograr un buen retenido. (Véase la figura D3c.)

☑ **Frasco Le-Chatellier y densidad**

La densidad real del sulfato de calcio dihidratado y de sus fases obtenidas se ha realizado de acuerdo con la norma ASTM C 188-95. (Vea anexo C)

El procedimiento consiste en la colocación de una muestra de material seco, de peso conocido, en el interior de la botella de Le-Chatellier, previamente llena con kerosén hasta un volumen de aproximadamente 0 en la escala de la botella. Se coloca en un baño con recirculador, marca Poly Science, modelo 73, serial 412495, para mantener la temperatura del baño constante. (Vea la figura D3d)

La densidad se obtiene dividiendo la masa de muestra usada en el ensayo por el volumen desplazado de líquido (kerosén).

La densidad de la muestra se calcula de acuerdo:

$\rho = m/V$

Donde:

ρ = densidad de la muestra (g.cm-3);

m= masa de la muestra (g) y

V= volumen desplazado de líquido kerosén

☑ Olla de calcinación piloto

Es un aparato para tratamientos térmicos marca Alfering, modelo 3912-10104, serial 80705, con una capacidad de 5 litros, diseñado para calcinar y lograr descomposiciones de muestras sólidas, controlando la temperatura de calentamiento. El equipo consiste de un cilindro con tapa y agitador mecánico fabricado en acero inoxidable, provisto de una termocupla y un display de cristal líquido para el registro digital de la temperatura en un rango de 0 a 400 oC. Mediante un toma muestra se puede ir tomando especímenes a las diferentes temperaturas alcanzada durante el calentamiento (el dispositivo se muestra en la figura D4a).

☑ Colorímetro y blancura

El color de las muestras estudiadas se realizó a través de un colorímetro marca Minolta CHROMA METER, Modelo CR-310, serial 77621041. Es un sistema óptico de medición. Un pulsador constituido por una lámpara de xenón incide sobre la probeta que contiene la muestra (cuyo diámetro es de 50 mm). El procedimiento consiste en hacer pasar un haz de luz desde la lámpara de xenón sobre la muestra del espécimen. Solamente la luz reflejada perpendicularmente desde la superficie del espécimen es recogida por un cable de fibra óptica para la determinación del color. (Vea la fotografía del equipo en la figura D4b).

☑ **Mezclador profesional y pastas**

La mezcladora HOBART, es un mezclador de pasta de cemento, pasta de yeso y derivados utilizado para obtener las consistencias plásticas. El HOBART N-50A, Modelo mH-3841 serial WR-1646750; opera en principio bajo una rotación planetaria, tiene un motor colocado en la parte superior para mover mecánicamente un agitador dándole tres (3) velocidades de 139, 285 y 591 rpm. Está provisto de una vasija inoxidable de una capacidad de 5 litros aproximadamente.(véase figura D4c.)

Características: 115V. 60Hz. 1/6 Hp. 124W

☑ **Aparato de vicat y aparato de vicat modificado**

El aparato de vicat marca Humboldt MFG.CO, modelo 63-L28 y 63-L28/A, es un dispositivo que sirve para determinar la consistencia normal y los tiempos de fraguado de yeso y mezcla de yesos. Véase la figura D4d). Se compone de los siguientes elementos:

- Sonda de metal no corrosivo, con forma de cilindro recto de longitud efectiva de 50 ± 1 mm y un diámetro de 10 ± 0,05 mm.
- Aguja de metal no corrosivo, de longitud efectiva de 50 ± 1mm y un diámetro de 1,13 ± 0,05 mm.
- Molde de caucho, de rigidez adecuada y de forma de tronco cónico, de 40 ± 0,02 mm de altura con diámetros internos de 70 ± 5 mm y 80 ± 5 mm superior e inferior respectivamente.
- Placa base de vidrio plano de mayor dimensión que el molde y con espesor mínimo de 2,5 mm.

☑ **Prensa para pastillas**

Es un instrumento marca HERZOG, modelo 2004 que sirve para compactar la muestra aplicando una presión aproximadamente de 150 KN durante 40 segundos. Esta pastilla compactada se utiliza para los análisis de difracción de rayos (Véase figura D5a.)

☑ **Balanza analítica**

Es una balanza electrónica marca METLER, modelo AE-200, serial 38685/07010, que tiene una capacidad de 0 a 200 g. y una precisión de 0.1 mg. (Véase la figura D5b.)

Procedimientos experimentales

Deshidratación térmica del $CaSO_4.2H_2O$.

Para comprender las propiedades del sulfato de calcio dihidratado es preciso examinar atentamente la acción del calor sobre $CaSO_4.2H_2O$. La acción del calor sobre los sólidos cristalinos, ocasionan una distorsión en su estructura, afectándose los parámetros de celdas, generándose nuevas fases cristalinas. Este efecto se estudió en un calcinador piloto de acero inoxidable que puede alcanzar temperaturas hasta 400 ºC. La operación de deshidratación térmica se realizó de la siguiente manera:

Primera etapa, calentamiento de la muestra a 45ºC $\pm$ 3 ºC por aproximadamente dos horas. Para eliminar el agua libre (que no es agua de cristalización).

Segunda etapa, calentamiento regular de la muestra seca para determinar la curva de calcinación y establecer la temperatura donde la muestra queda con media molécula de agua. La temperatura obtenida fue aproximadamente 168 ºC. Logrando la deshidratación térmica parcial.

Tercera etapa, calentamiento hasta y 225 ºC por un tiempo de dos horas. Logrando una deshidratación térmica total. (Pérdida completa de las dos moléculas de agua)

El siguiente diagrama representado en la figura D6, esquematiza la situación de cada fase formada en función del contenido de agua combinada y la temperatura en todo el proceso de deshidratación.

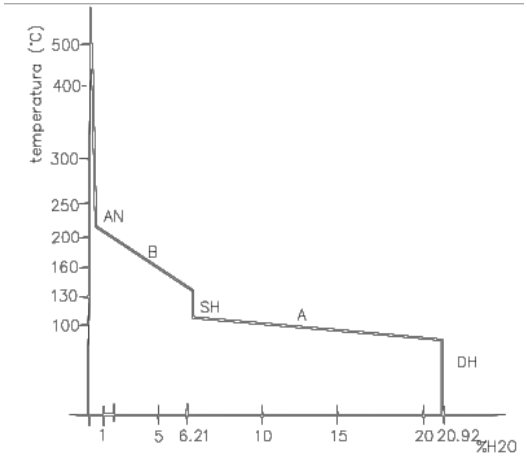


Figura D6. Esquema del diagrama de fases en el proceso de deshidratación

Análisis térmicos (AT)

El análisis térmico son un grupo de técnicas científicas que estudian como las propiedades físicas y químicas de un material (masa, dimensiones, flujo de calor) cambian al someterlo a un programa de temperatura controlado (calentamiento, enfriamiento o isotermia). Es decir, se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado [77]. Estas técnicas difieren una de otra en las propiedades medidas y en los programas de temperatura [78, 79, 80, 81]. El material que se desea ensayar es

sometido a alguna secuencia térmica que puede consistir en un simple proceso de calentamiento o enfriamiento desde una temperatura a otra, o mantener una temperatura constante (isoterma).

En la mayoría de los casos, la muestra es calentada a una cierta velocidad hasta una temperatura elevada. La base principal de los principales análisis térmicos AT, es medir los cambios de parámetros en un determinado material en función de un programa térmico dado. Le Chatelier fue uno de los pioneros de esta técnica aplicada a materiales inorgánicos, encontrando la temperatura de deshidratación de muchos de ellos.

☑ Análisis térmico, DSC

La técnica calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una técnica que mide el flujo de calor para identificar fusiones, cristalizaciones, y transiciones vítreas (Tg). Es decir, se mide las diferencias en la cantidad de calor aportada a una sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlada. Con este método se mide diferencias de energía.

En el presente estudio, se utiliza el método DSC para medir la diferencia en cantidad de calor que fluye hacia la muestra de sales separadas de la salmuera marina y la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente.

En un horno de un DSC, el calor fluye tanto hacia la muestra como al material de referencia a través de un disco termoeléctrico de constantan (aleación que contiene 60% de Cu y 40% de Ni) calentando eléctricamente. La muestra y la referencia se coloca en platillos pequeños de aluminio encima de una plataforma. El calor se transfiere a través de los discos hacia la muestra y la referencia a través de los platillos. La diferencia entre el flujo de calor hacia la muestra y la referencia se controla mediante unos termopares. Se puede de-

mostrar que la diferencia entre la cantidad de calor que fluye hacia los dos platillos es directamente proporcional a la diferencia en la salida en las dos uniones del termopar [82]. (Véase figura D5d)

Los picos de la curva DSC pueden tener máximos o mínimos, dependiendo si el proceso sea exotérmico o endotérmico. Estos picos pueden ser el resultado de cambios físicos como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra. Entre las reacciones endotérmicas se encuentran la deshidratación, la reducción en una atmósfera gaseosa y la descomposición. Las reacciones exotérmicas incluyen la oxidación en aire u oxígeno, la polimerización y las reacciones catalíticas.

☑ Análisis térmogravimétrico, ATG

La técnica de análisis termogravimétrico (ATG), es una técnica que mide cambios de masa (pérdida o ganancia) en función de la temperatura para estudiar descomposición o estabilidad. Es decir, se basa en la variación porcentual de la masa de un material al variar la temperatura. Es una de las técnicas más antigua en el campo de la mineralogía, donde una de las primeras aplicaciones fue reportada por Nerst y Riesenfeld en 1903. Wendlant [83] resume el desarrollo del ATG y muestra sus aplicaciones.

En la investigación, el procedimiento consistió en colocar la muestra de sales separadas de la salmuera marina en una microbalanza, donde el platillo con la muestra está introducido en un horno de alta precisión, y en una atmósfera dinámica o estática de un gas determinado. El aumento o disminución de peso se registró en función de la temperatura o del tiempo teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento del horno. La curva obtenida se llama termograma y la presencia de picos es evidencia de algún cambio. La medida de los saltos observados en el termograma nos permite determinar la variación en la masa de la muestra. Dichas variaciones son características de

un fenómeno físico o químico que se produzca en la experiencia, obteniendo la huella digital del comportamiento térmico del material.

Equipo utilizado

Las técnicas térmicas se realizaron en un equipo NETZCHSTA 409 PC/PG Luxx

Condiciones de análisis

- Rampa de calentamiento dinámico: desde temp. Ambiente hasta 800 ^{o}C
- Velocidad de calentamiento: desde 0 a 10 ^{o}C/min.
- Crisol de platino: DSC/TGA pan Pt-Rh
- Atmósfera: N_2
- Rango de DSC/ 5000 µV
- Rango TG/ 30000 mg.

Difracción de rayos X e identificación de fases [84, 85]

Se empleo un difractómetro de rayos X marca Termo ARL 9800-XP, modelo 2004. Se utilizó como detector Kr. La intensidad y voltaje del tubo generador de rayos X se ha ajustado en todas las medidas a 60 Ma y 40 kV, respectivamente.

El registro de la lectura de las muestras montadas se efectuó en intervalo de 2θ entre 90° y 130°, con un paso de ángulo de 2θ de 0.2 s y un tiempo de acumulación de 2 segundos.

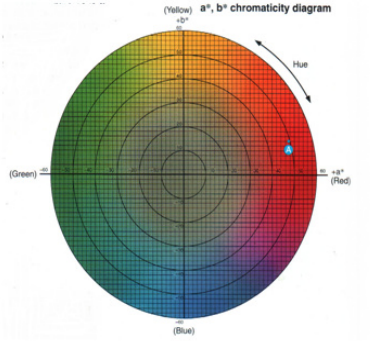
El análisis de los resultados de las lecturas medidas se realizó utilizando un programa con el software ARL 9800-342XP.

La medida de la difracción de rayos X tiene como finalidad detectar las fases presente en una muestra de material. (Véase fotografía en la figura D5c)

Análisis Calorimétrico

La determinación del color del sulfato de calcio dihidratado y de las diferentes fases obtenidas en el proceso de deshidratación térmica, se realizó utilizando un colorímetro Minolta CR-310 en escala L*a*b*.

La escala de color L*a*b*, es un espacio para medición de color con coordenadas cromatográficas *a y *b, que indican la tendencia a los colores primarios: rojo, verde y azul. L es el coeficiente de reflectancia o blancura del espécimen analizado [86]:

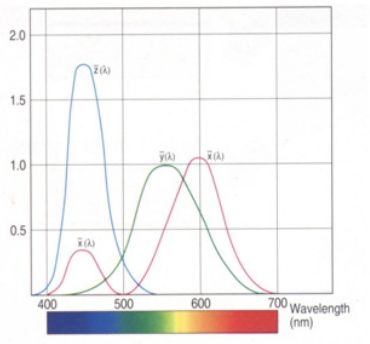


ESPACIO DE COLOR L*a*b

En el espacio de color L*a*b:

L* = indica el brillo o la reflectancia (blancura).
a* y *b son las coordenadas cromatográficas.
+a*= dirección roja
-a* = dirección verde
+b = dirección amarilla
-b = dirección azul
El centro es acromático

Figura D7. Diagrama cromatografico del espacio de color en escala L*a*b

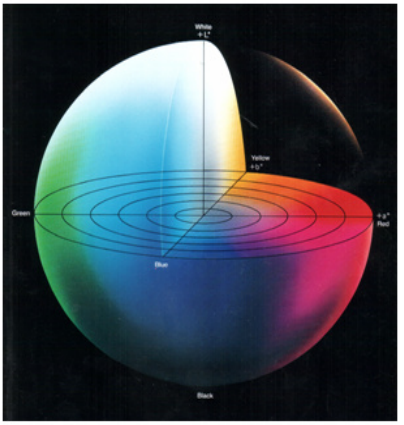


CURVAS DE SENSIBILIDAD ESPECTRAL CORRESPONDIENTE AL OJO HUMANO

Las curvas son definidas por las funciones de medición de color.

- $\bar{x}(\lambda)$= alta sensibilidad al color rojo.
- $\bar{y}(\lambda)$= alta sensibilidad al color verde.
- $\bar{z}(\lambda)$= alta sensibilidad al color azul.

Figura D8. Diagrama de las curvas de sensibilidad espectral del ojo humano



REPRESENTACIÓN DEL COLOR DE UN SÓLIDO EN EL ESPACIO L*a*b

El color que se mide en un sólido cristalino es el resultado de la combinación de los tres colores primarios: rojo, verde y azul

Figura D9. Sólido tridimensional para representar el color de un objeto.

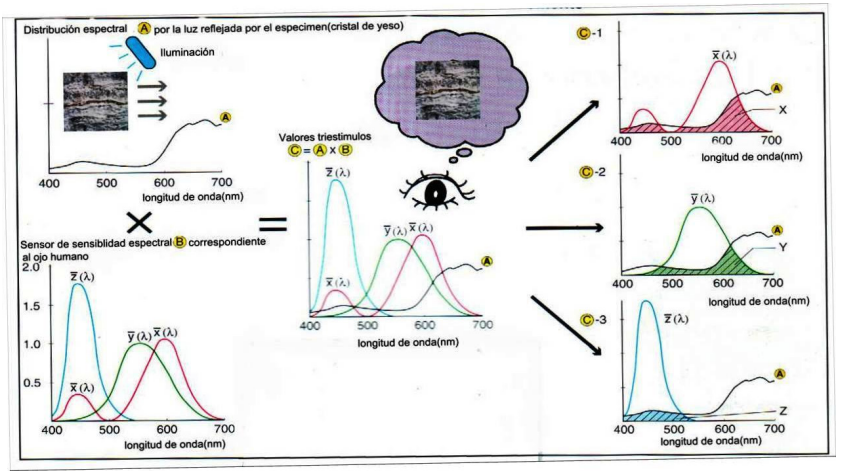


Figura D10. Esquema donde se muestra la forma de medir el color de un sólido

Determinación de los valores triestímulos en un color medido en un sólido.

Valores XYZ (triestímulos)

$$X = K\int_{380}^{780} S(\lambda)\,\bar{x}(\lambda)R(\lambda)d\lambda$$

$$Y = K\int_{380}^{780} S(\lambda)\,\bar{y}(\lambda)R(\lambda)d\lambda$$

$$Z = K\int_{380}^{780} S(\lambda)\,\bar{z}(\lambda)R(\lambda)d\lambda$$

$$K = \frac{100}{\int_{380}^{780} S(\lambda)\,\bar{y}(\lambda)\,d\lambda}$$

$S(\lambda)$: Distribucion relativa espectral de la distribucion de la iluminacion

$\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$: Funciones de medida de color definida por la CIE con un angulo visual 2º (observacion patron estandar, 1931)

$R(\lambda)$: Reflectancia espectral del especimen

Espacio de color L*a*b*

El espacio de color L*a*b* fue definido en 1976. Los valores de L*, a* y b* son calculados de acuerdo con las siguientes ecuaciones:

L* = Variable de brillantez ó Blancura

$$L^* = 116\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} - 16$$

a* y b* =Coordenadas Cromatograficas

$$a^* = 500\left[\left(\frac{X}{X_n}\right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3}\right]$$

$$b^* = 200\left[\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{1/3}\right]$$

Donde:

X, Y, Z: Valores triestimulo XYZ definido por la CIE (para 2º observacion estandar) para el especimen.

X_n, Y_n, Z_n: Valores triestimulo XYZ(para 2º observacion estandar definido por la CIE) de una perfecta refleción difusa.

Caracterización fisicoquímica

Caracterización física

Análisis térmico, DSC y TGA

El comportamiento de la muestra bajo la acción de calor se siguió por medio de un análisis DSC. Mediante el estudio de la curva DSC se determinó la deshidratación del sulfato de calcio dihidratado, los picos obtenidos señalan los puntos de transición en la formación de las diferentes fases cristalinas. Los resultados fueron establecidos utilizando un programa con el software Proteus sobre plataforma MS Windows.

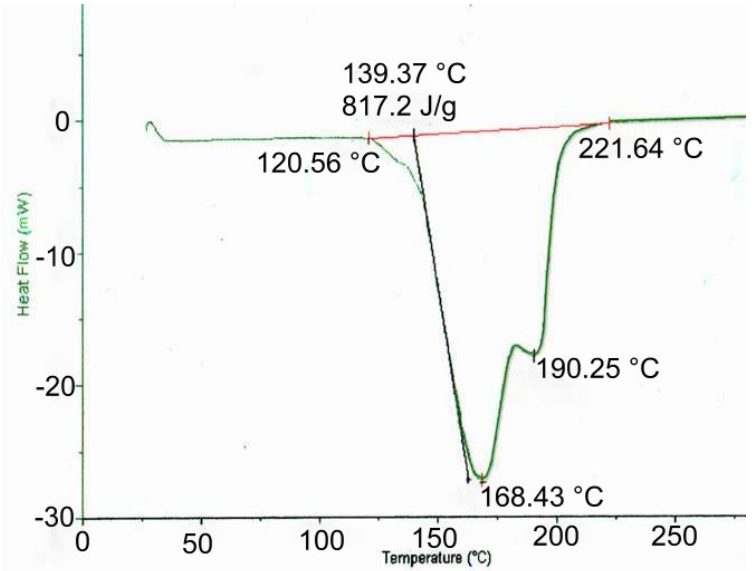


Figura D11. Termograma de un DSC del $CaSO_4.2H_2O$ obtenido en el proceso de cristalización.

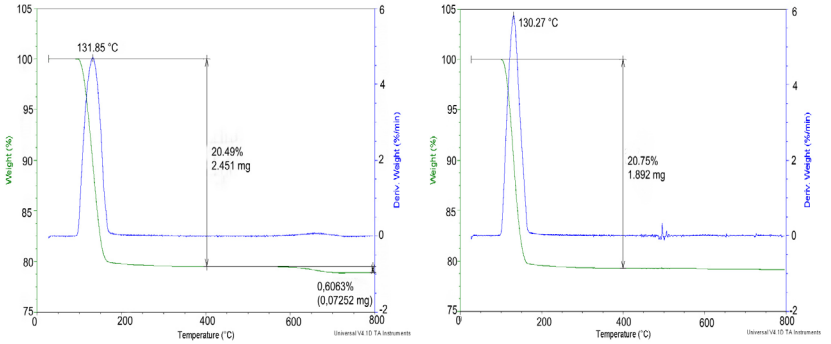


Figura D12. Termogramas de un TGA y DTGA del $CaSO_4.2H_2O$ obtenido en el Proceso de cristalización.

Análisis de fases, XRD

Se hizo un análisis XRD, para determinar e identificar cualitativamente las fases formadas en la muestra de sal separada en la cristalización entre (15-25) ºBé.

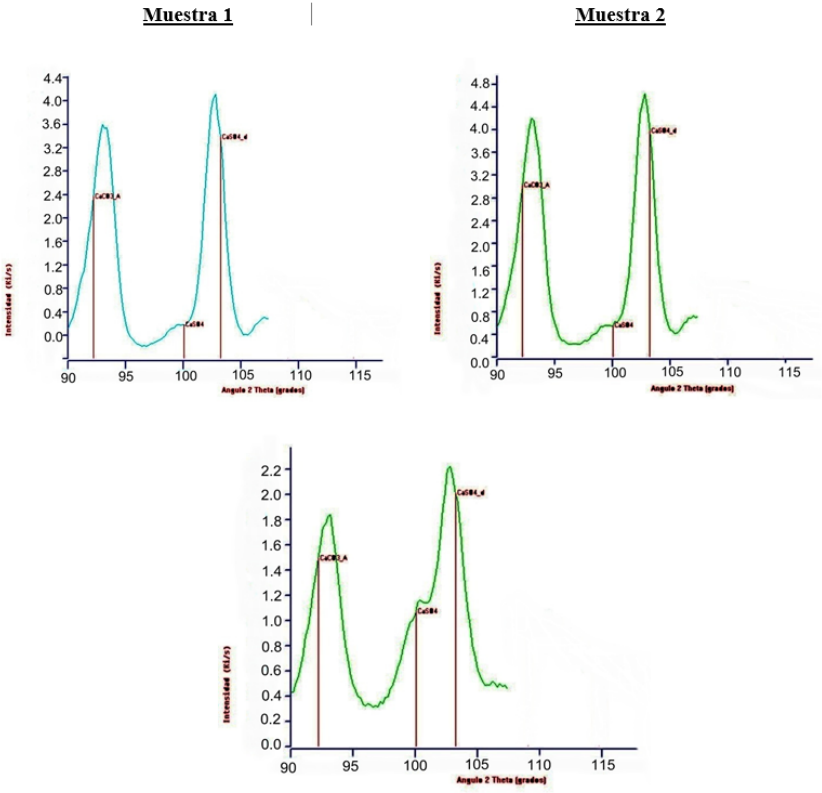
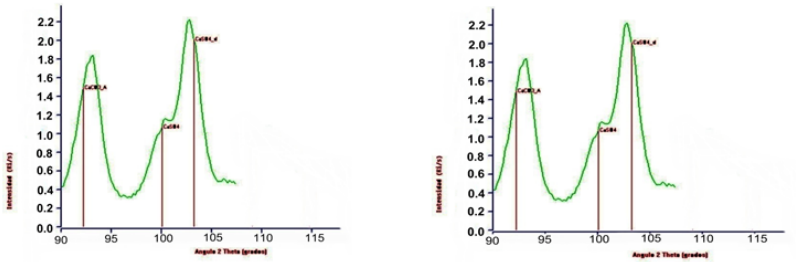


Figura D13. Difractogramas del $CaSO_4.2H_2O$ antes de someterse a la deshidratación térmica

Procedimientos experimentales



45°C 60°C

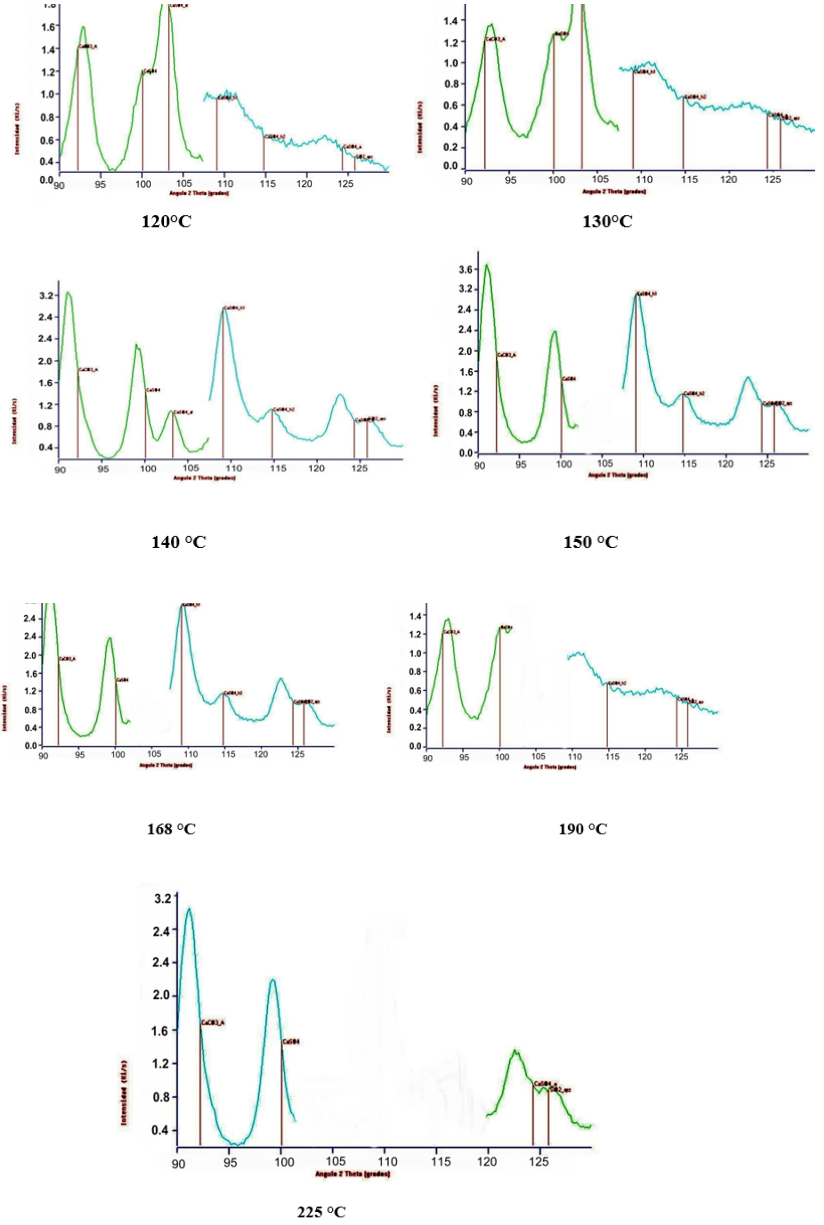


Figura D14. Difractogramas de muestras obtenidas del proceso deshidratación térmica o calcinación del sulfato de calcio dihidratado

Análisis de color, escala L*a*b

Muestra calcinada	Escala de color		
	L	a	b
45 °C	77,08	-1,32	+9,10
120 °C	80,25	-1,20	+7,90
130 °C	88,05	-1,02	+5,52
150 °C	90,12	-0,89	+4,05
168 °C	90,08	-0,88	+4,01

Tabla D4. Resultados de color de muestras calcinadas a diferentes temperaturas.

Análisis físicos

La caracterización física de realizó usando las normas ASTM C 472-99, se obtuvieron otras características como humedad libre, consistencia normal y tiempo de fraguado.

De acuerdo con el diagrama de operación:

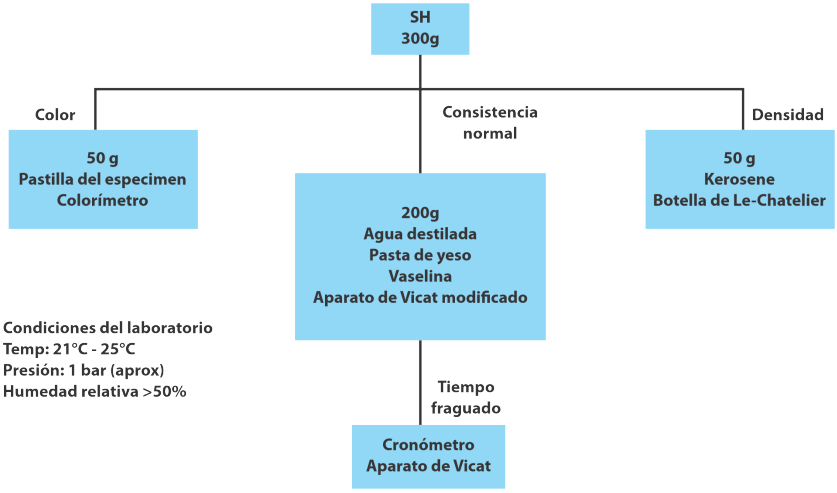


Figura D15. Diagrama de flujo de los análisis físicos, Normas ASTM C 472-99

Análisis composicional

La caracterización química se determinó utilizando técnicas de análisis químicos, vía húmeda, gravimétricos y volumétricos, basadas en las normas ASTM C 471M-01; evaluando la calidad del sulfato de calcio dihidratado como yeso natural y su composición química de la siguiente manera:

Análisis químicos primarios:

% Agua de cristalización o agua combinada en peso

% CaO en peso

% SO_3 en peso

Análisis químicos secundarios:

% SiO_2 + RI en peso

% Al_2O_3 en peso

% Fe_2O_3 en peso

% MgO en peso

% NaCl en peso

Composición mineralógica:

% $CaSO_4$. $2H_2O$ en peso

% $CaSO_4$. ½ H_2O en peso

% $CaSO_4$ en peso

La caracterización química se realizó de acuerdo con el diagrama de flujo operativo señalado a continuación:

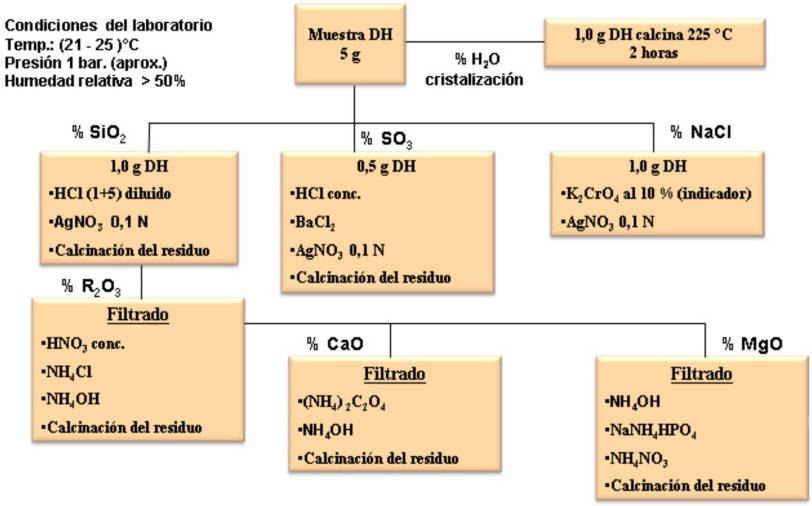


Figura D16. Diagrama de flujo de los análisis químicos, fundamentados en las Normas ASTM C 471M-01

Estudio comparativo de yesos comerciales para la elaboración de pasta de yeso/agua

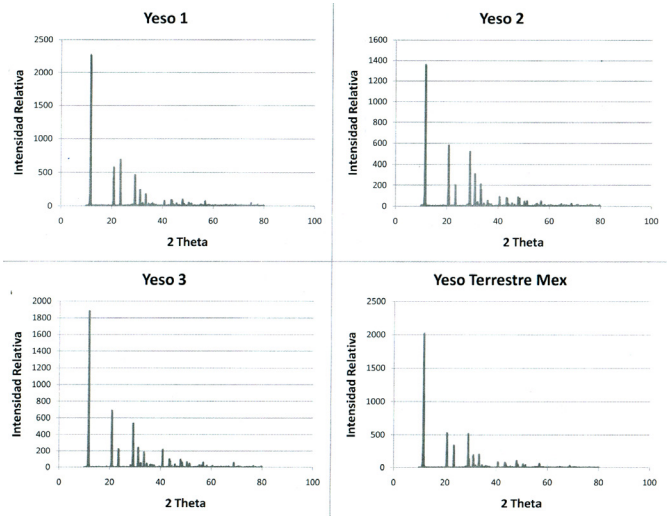


Figura D17. Esquema comparativo de difractogramas de fases hemihidratada obtenida de la calcinación y un yeso comercial mexicano

Los difractogramas de la fase hemihidratada obtenida de tres muestras de $CaSO_4.2H_2O$ marino después de calcinado se compara con el difractograma de un yeso de estuco comercial mexicano. Se observa que las bandas de los picos de los difractogramas de estos materiales calcinados se superponen en los mismos ángulos, o lo que es lo mismo, sus líneas de reflexión son muy semejantes y definidas, lo que puede ser indicativo de que poseen la misma red cristalina y por lo tanto las mismas propiedades de fraguado.

Resultados

Análisis térmicos: deshidratación

En la primera etapa de calentamiento a 45 $^{o}C \pm 3^{o}$ C durante las dos horas, se elimina el agua libre, secándose la muestra. Esto se evidencia en el primer pico del análisis DSC (Vea figura D11).

En la segunda etapa de calentamiento, alrededor de los (120-168) ^{o}C se produce una deshidratación térmica parcial del $CaSO_4.2H_2O$, formándose el respectivo hemihidrato, $CaSO_4.½H_2O$. Esto se aprecia en el segundo pico del termograma del análisis DSC. La transicón de deshidratación bajo el efecto de un calentamiento progresivo regular hasta la temperatura de los 168 ^{o}C corresponde a la conversión de dihidrato en hemihidrato, según la reacción:

$$\mathbf{CaSO_4.2H_2O \rightarrow \ CaSO_4.½H_2O \ + \ 3/2H_2O}$$

$$\mathbf{\Delta}$$

168° y 1bar

Es este **hemihidrato el integrante activo,** que mezclado con agua a temperatura ordinaria, vuelve a dar sulfato cálcico dihidratado porque:

- el sistema es inestable por debajo 168 ^{o}C,
- el hemihidrato reacciona más fácilmente con en el agua que el doble hidrato (forma estable)

En la tercera etapa de calentamiento cuando se lleva el calentamiento a la temperatura de 222^{o} C se observa en el termograma el tercer pico que corresponde a la última deshidratación del material, produciéndose una deshidratación térmica total. En esta etapa pierde la media molécula de agua restante en el cual el hemihidrato

se transforma en sulfato cálcico anhidro o más comúnmente anhidrita, $CaSO_4$, según la siguiente reacción:

$$CaSO_4.\,½H_2O \rightarrow CaSO_4 + 1/2\ H_2O$$

$$\Delta$$

>222 ºC y 1bar

El termograma del análisis DSC, figura D11 también nos señala que la muestra de sulfato de calcio dihidratado es estable frente al calentamiento de (50–120) ºC, inestable frente al calentamiento en el intervalo de temperatura de (120-222) ºC, ya que aparecen pérdidas de masas significativas, que nos evidencias la ocurrencia de las reacciones químicas de deshidratación que se suceden en la experiencia, produciéndose otras fases. La fase resultante por encima de 222 ºC es estable a lo largo de la calcinación hasta los 800 ºC.

El termograma obtenido TGA, figura D12, nos muestra que la deshidratación térmica total del $CaSO_4.2H_2O$ ocurre cuando la muestra ha perdido más del 20 % de su masa.

Fases presentes en la deshidratación

De los difractogramas obtenidos a lo largo de la rampa de calentamiento de la muestra separada como sulfato de calcio dihidratado mostrado en la figura D14, se observa que en el rango de temperatura (45-100) ºC, no hay presencia de otras fases diferentes a las de la muestra original, señalando mucha estabilidad y por ende no se evidencia ningún fenómeno que pudiera suponer la ocurrencia de alguna reacción química.

Al ir avanzando en la línea de calentamiento, el difractograma obtenido de la muestra de sales tomada a 120 ºC señala la presencia de otras fases, las fases hemihidratadas, HM1, HM2 y la anhidrita, AN. Los difractogramas correspondientes a la muestra entre (130-168) ºC nos

señala que la banda del pico correspondiente a la fase HM1 tiene mayor intensidad, por ende, hay más concentración de HM1 en la mezcla calcinada hasta esa temperatura.

A partir de ahí, los otros difractogramas a 190 ºC muestra la ausencia del HMI y la presencia de HM2 y anhidrita.

Finalmente, el difractógrama correspondiente a la temperatura de 225 ºC nos señala claramente que se ha llevado a cabo totalmente la transición del sulfato de calcio dihidratado, $CaSO_4.2H_2O$ o DH a sulfato de calcio anhidro o anhidrita, AN

Análisis de color, blancura

En la tabla D4, que reúne los resultados del color en escala L*a*b, apreciamos que a medida que la muestra de sulfato de calcio dihidratado avanza en el proceso de calcinación el coeficiente de reflectancia o brillo (**L**) que se mide en el material va aumentando.

Esto significa que, al ir eliminándose el agua de cristalización del dihidrato y la calcinación de cualquier tipo de impureza orgánica aprisionada en el momento de la cristalización y separación del material de estudio se va mejorando su blancura o brillantez.

Por otro lado, en la medición del color también apreciamos que las coordenadas cromatográficas –a que mide la tendencia al color verde y +b que mide la tendencia al color amarillo disminuyen sustancialmente, mejorando completamente el color resultante de la fase hemihidratada o HM.

Análisis físicos

La Tabla D5, resume los resultados de la caracterización física de las fases cristalinas.

Denominación	Fases cristalinas		
	Dihidrato	Hemihidrato	Anhidrita
Formas o estados	Sólido	Sólido	Sólido
Símbolos	DH	HM	AN
Fórmula	$CaSO_4$. $2H_2O$	$CaSO_4$. ½ H_2O	$CaSO_4$
Color (Escala L*a*b) L a b	 77,08 -1,32 +9,10	 90,03 -1,02 +4,05	 90,12 -0,89 +4,02
Masa molecular	172,17	145,15	136,14
Densidad aparente, $g.cm^{-3}$	0,83	0,90	0,86
Densidad real, $g.cm^{-3}$	2,30	2,70	2,55
Estabilidad termodinámica	Estable<45 °C	Metaestable	Metaestable
Solubilidad en agua a 25 °C, $g.L^{-1}$	2,1	6,7	6,7
Condiciones de coperación en el laboratorio	(25-120) °C y 1 bar	(120-168)°C y 1 bar	(168-225) °C y 1bar
Consistencia normal, ml de agua/100 gramo de yeso		65	
Tiempo de fraguado, min.		(15-30) min.	

Tabla D5. Resumen de propiedades físicas de las fases cristalinas

Análisis composicional

La tabla D6, resume los resultados de la caracterización química de tres muestras obtenidas en la cristalización.

Análisis químico	Composición porcentual		
	Análisis primarios		
H_2O Combinada	18,08	18,56	20,06
CaO	29,34	30,22	31,01
SO_3	44,74	45,28	45,62
SUBTOTAL	92,16	94,06	96,69
Análisis secundarios			

$SiO2$ + RI	5,28	4,77	2,50
Fe_2O_3	0,95	0,35	0,25
Al_2O_3	0,66	0,42	0,31
MgO	0,55	0,21	0,14
NaCl	0,40	0,19	0,11
TOTAL	100	100	100
Composición mineralógica			
$CaSO_4.\ 2H_2O$	86,38	88,68	95,84
$CaSO_4.1/2H_2O$	72,81	74,75	80,79
$CaSO_4$	7,77	6,83	1,78

Tabla D6. Resumen de la composición química de las muestras usadas para la deshidratación

Estudio comparativo de pastas de yeso con la fase hemihidratada obtenida

Los difractogramas de la fase hemihidratada obtenida de tres muestras de $CaSO_4.2H_2O$ marino calcinado se compara con el difractógrama de un yeso de estuco comercial mexicano (Vea figura D16). Se observa que las bandas de los picos de los difractogramas de estos materiales calcinados, se superponen en los mismos ángulos, o lo que es lo mismo, sus líneas de reflexión son muy semejantes y definidas, lo que puede ser indicativo de que poseen la misma red cristalina y por lo tanto las mismas propiedades químicas o de fraguado.

Se realizó a manera comparativa ensayos con otros yesos de estucos comerciales con la fase hemihidratada obtenida del $CaSO_4.2H_2O$ para valorar sus propiedades fisicoquímicas y comparar su comportamiento como aglomerante hidráulico. La tabla D7 y D8 resume los resultados.

ANÁLISIS FÍSICOS	PIRÁMIDE B/quilla (Nacional)	YESI E-35 F. rápido (España)	IBERYOLA (España)	SAMPER (Venezuela)	MAXIYESO Super Escayola	MARAVILLA SUMICOL (Medellín)	YESO MARINO TESIS
Color en escala L*a*b							
L(Reflectancia), Blancura	92,03	89,46	89,88	89,43	93,88	92,07	**89,56**
a(Tend. a verde)	-1,27	-1,06	-1,06	-1,05	-0,94	-1,13	**-0,83**
b(Tend. a amarillo)	2,96	1,21	1,80	6,19	2,29	1,29	**4,61**
Densidad real, g/c.c	2,64	2,71	2,61	2,66	1,65	2,63	**2,72**
D. Aparente, g/c.c.	0,72	0,78	0,73	0,76	0,58	0,61	**0,82**
Agua de cristalización, 230 °c	3,53	5,38	5,03	5,78	5,6	4,18	**4,85**
% RM-60 , Parcial	1,14	0,56	0,34	0,72	0,56	0,04	**0,32**
% RM-100, Parcial	1,76	2,64	6,37	6,91	1,14	0,26	**0,32**
% RM-200, Parcial	5,48	2,92	19,66	8,17	4,41	2,04	**0,5**
% RM-325, Parcial	21,01	23,93	11,79	17,89	ND	ND	**33,1**
C. Normal, ml/100 de yeso	80	56	55	57,5	69	60	**67,5**
Fraguado Vicat inicial, min	9.5	14.0	11.0	17.0	11.00	18.45	**10.5**
Fraguado Vica final, min	150.0	26.0	20.0	32.0	27.00	34.20	**21.0**

Tabla D7. Cuadro comparativo de características físicas de yesos comerciales con el marino.

ANÁLISIS QUÍMICOS	Composición teórica del yeso natural	IBERYOLA	SAMPER	IBERYOLA F. rápido	IBERYOLA F. lento	YESO MARINO TESIS
H2O libre	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	**0,40**
H2O combinada	20,93	19,77	19,08	19,65	19,06	**19,05**
CaO	32,56	30,87	30,78	30,89	30,83	**30,95**

ANÁLISIS QUÍMICOS	Composición teórica del yeso natural	IBERYOLA	SAMPER	IBERYOLA F. rápido	IBERYOLA F. lento	YESO MARINO TESIS
SO3	46,51	44,87	44,45	44,81	44,91	**44,98**
subtotal(2+3+4)	100,00	95,51	94,31	95,35	94,80	**94,98**
R2O3		0,66	1,12	0,75	0,72	**0,65**
RI +SiO2		2,90	3,23	2,92	3,21	**3,52**
MgO		0,91	1,29	0,95	1,23	**0,63**
NaCl		0,020	0,045	0,03	0,04	**0,22**
total(5+6+7+8+9)		100,00	100,00	100,00	100,00	**100,00**
Composición mineralógica						
CaSO4.2H2O	100,00	94,46	91,16	93,89	91,07	**90,94**
CaSO4	0,01	1,60	3,49	1,95	4,35	**4,51**
total(11+12)		96,06	94,66	95,84	95,42	**95,45**
$CaSO_4.1/2H_2O$	84,30	79,63	76,85	79,15	76,77	**76,66**

Tabla D8. Cuadro comparativo de las características químicas de yesos comerciales con el marino.

Del análisis de las tablas D7 Y D8 se pueden observar la alta similitud entre las características fisicoquímicas de los yesos utilizados a nivel comercial como aglomerantes hidráulicos en la elaboración de rosetas, muros y acabados de fachadas o material de estuco con el obtenido por vía marina.

Estos resultados, nos permiten comprobar que la fase hemihidratada obtenida por la deshidratación térmica controlada del sulfato de calcio dihidratado separado por vía marina, es un material sólido cristalino que se puede utilizar como otro aglomerante hidráulico o como yeso de estuco empleado en la industria de la construcción para los acabados y las fachadas.

Discusión general

Cristalización

El sulfato cálcico dihidratado es un sólido cristalino que se obtiene separándolo de un sistema multicomponente de sales formadas por cristalización, a partir de la salmuera marina. El agua de mar, recogida a 3,5 °Bé es evaporada y concentrada hasta niveles de supersaturación, induciendo a la formación del $CaSO_4.2H_2O$. En parte experimental las propiedades físicas y químicas de la salmuera marina va cambiando continuamente al ir aumentado la concentración. El proceso de cristalización se lleva a cabo en un intervalo de concentración de la salmuera marina entre (15–25) °Bé.

En vista de estos cambios es importante controlar muchas variables de proceso, tanto físicas como químicas, para obtener una buena producción y una excelente calidad del $CaSO_4.2H_2O$. Dentro de estas variables se encuentran: la densidad, temperatura y viscosidad de la salmuera.

La sal obtenida, es el sulfato cálcico cristalizado en sus dos formas anhidra e hidratada. Anhidra, sin agua en su composición química, abreviadamente, AN, cuya fórmula química es: $CaSO_4$ e hidratada, con dos moléculas de agua o dihidrato, abreviadamente, DH, cuya fórmula química es: $CaSO_4.2H_2O$, tiene una estructura cristalina laminar en la que se alternan capas de sulfato cálcico y capas de agua.

Deshidratación

En el proceso de calentamiento, el $CaSO_4.2H_2O$ sufre reacciones químicas de deshidratación.

En la primera etapa de calentamiento, aproximadamente $45^oC \pm 3^oC$, se elimina el agua libre.

En la segunda etapa de calentamiento entre 120 °C y 168 °C, se da una deshidratación parcial del sulfato de calcio doble hidrato, DH, produciéndose el hemihidrato, abreviadamente, HM, con la formula química $CaSO_4.½H_2O$.

En la tercera etapa, aproximadamente entre 168 °C y 225°C, se da una deshidratación total, produciéndose el sulfato cálcico anhidro, también denominado anhidrita soluble, abreviadamente, AN, con la formula química $CaSO_4$.

Estas dos últimas deducciones se determinan claramente de los picos observados en el termograma del análisis térmico DSC. La formación de la fase hemihidratada es la relacionada con el primer pico endotérmico que se muestra en la figura D11, que representa la curva DSC. El segundo pico de la curva es también endodérmico e implica la formación de la fase anhidra o anhidrita.

La identificación cualitativa de las fases presentes se evidencia en los difractogramas obtenido por el análisis XRD, representados en la figura D14.

Caracterización fisicoquímica

Físicamente el sulfato de calcio dihidratado separado por cristalización y luego procesado en polvo se caracteriza por su color, su tamaño de partícula, por su consistencia, el tiempo de fraguado. Vea diagrama representado en la figura D15, para definir su aplicación como yeso de estuco o cerámico.

Químicamente, el $CaSO_4.2H_2O$ se caracteriza por su composición química existente en las diferentes fases del sistema sulfato cálcico – agua. Mediante análisis químico sencillo puede determinarse el contenido en agua de cristalización o agua combinada y el contenido de trióxido de azufre, SO3 (por gravimetría). A partir de los datos

anteriores se puede con cierta aproximación conocer el contenido total del sistema cálcico-agua o índice de pureza. (Vea diagrama representado en la figura D16.)

Conclusiones

La conclusión global para establecer basada en resultados experimentales, correlaciones de los mismos y confrontación con referencias bibliograficas previas al presente trabajo es:

- La posibilidad de obtener la sal sulfato de calcio dihidratado de forma refinada, alta pureza y buena calidad a partir del agua marina, y que el método se puede implementar a gran escala a través de un procedimiento industrial tecnológicamente factible, constituyéndose en una excelente alternativa de producción para satisfacer las necesidades de este mineral en el ámbito nacional.

Y otras específicas, clasificadas en tres tópicos, referidas a los tres grandes apartados de la parte de la discusión general de resultados, a saber:

1) Cristalización de la salmuera marina
2) Deshidratación térmica del sulfato de calcio dihidratado, $CaSO_4.2H_2O$
3) Caracterización fisicoquímica

Las conclusiones más relevantes, se pueden resumir de la siguiente forma:

1. Con respecto a la cristalización

En la cristalización de la salmuera marina en un intervalo de concentración definido (15–25) ºBé y en condiciones estándar termodinámica se separa el sistema

Sulfato de calcio en sus dos formas: anhidra e hidratada. La separación de la forma anhidra, $CaSO_4$, se establece concentrando la salmuera a 15 ºBé. La separación en forma hidratada como $CaSO_4.2H_2O$, se establece concentrando la salmuera en un intervalo (20–25) ºBé.

- El índice de pureza del sistema sulfato cálcico hidratado se determina sobre la base del agua combinada en el proceso de cristalización. El índice de pureza da una idea de la calidad $CaSO_4.2H_2O$ y del producto final, condición que incide en sus propiedades finales y características. El sulfato de calcio dihidratado separado por cristalización dio con una pureza mayor del 95 %.

2. Con respecto a la deshidratación térmica del $CaSO_4.2H_2O$

- En la deshidratación térmica, el sulfato cálcico dihidratado, DH, se transforma en sulfato cálcico hemihidratado, HM a una temperatura entre 120 y 168 ^oC. Esta fase cristalina alcanzada en el proceso de calcinación es el componente activo del yeso de estuco o cerámico.
- La fase cristalina $CaSO_4.½H_2O$ o hemihidrato obtenida de la deshidración del $CaSO_4.2H_2O$ es muy ávido de agua y muy inestable transformándose rápidamente en dihidrato con la humedad del ambiente mediante el proceso denominado fraguado. Esta característica o comportamiento químico de la fase hemihidratada es la que fundamenta su importancia y su aplicación como aglomerante hidráulico en la medicina y en la industria de la construcción.
- En la transición, llevada a cabo en la calcinación, es lógico deducir que se generan mínimo, cuatro formas cristalinas: DH, HM1, HM2 y AN. En el análisis XRD de las fases formadas, se ve claramente dos formas de hemihidratos: HM1 y HM2.
- Se pudo determinar que la mezcla calcinada obtenida de la deshidratación alrededor de los 130 ^oC tenía mayor proporción del HM1 y presentaba un fraguado más rápido, 11 minutos; mientras que la fase hemihidratada obtenida por encima de los 150 ^oC mostraba un fraguado lento, de 20 a 25 minutos.

3. Con respecto a la caracterización fisicoquímica

- La densidad de la salmuera marina en el momento de la separación del sulfato de calcio dihidratado, $CaSO_4.2H_2O$, debe estar en el rango de 15 a 25 ºBé. También se debe tener cuidado en la filtración para no contaminar los cristales con la presencia de otras sales marinas que serían impurezas para el objeto de estudio.
- El sulfato de calcio dihidratado, $CaSO_4.2H_2O$, separado por cristalización y luego procesado en polvo se caracteriza por su pureza, definida por el agua de cristalización o agua combinada químicamente y el contenido de trióxido de azufre, ($SO_3=$).
- La fase hemihidratada, $CaSO4.½H2O$, obtenido por calcinación, es la fase químicamente activa, se caracteriza por su tamaño de partícula, por su color o blancura, por su consistencia normal o cantidad de agua óptima para adicionar, por el tiempo de fraguado inicial y final para definir su aplicación como yeso de estuco.

Recomendaciones

Dado el resultado obtenido en el presente trabajo, como es el haber obtenido el sulfato de calcio dihidratado por cristalización a partir del agua de mar con una pureza mayor del 95 %, se recomienda:

1. Implementar el mismo método planteado en la tesis en un proceso a gran escala donde se parta con un agua de mar de composición semejante a la utilizada en el trabajo. Un lugar apropiado sería la misma salina de Manaure (Guajira). Se ha demostrado en la tesis que el sistema sulfato de calcio cristaliza primero que la sal gema (NaCl), esto permitiría articular la separación del CaSO4 en el proceso industrial de obtención de la sal común como proceso primario. Esta producción del sulfato de calcio dihidratado a gran escala, se convertiría en una alternativa de producción de esta sal para el país, permitiéndole suplir su necesidad en el mercado nacional, en especial la industria de la construcción.

2. Seguir trabajando en el estudio de las separaciones más a fondo, a partir de la salmuera marina concentrada o residual del proceso para la recuperación de otras sales presentes, tales como sales de magnesio y potasio que sumarían un mayor valor agregado, y así aprovechar al máximo en la explotación como materia prima el recurso del agua mar.

3. Buscar algún mecanismo para recuperar el agua en el proceso de evaporación, lo cual solucionaría en gran medida un gran problema que siempre ha afectado toda esta región Guajira, como es la escasez de agua potable, muy fundamental para el consumo humano, de animales y para el riego de esta zona árida.

Bibliografía y referencias

La bibliografía y referencias consultadas en este trabajo, en virtud de que este tipo de investigaciones se enmarcan en la parte química de la ciencia geológica, se adopta de decisión para relacionar tales referencias de utilizar la presentación exigida en la revista Marine Chemistry (Elsevier Science Publishers B.V., Ámsterdam).

1. Vant'tHoff., J.H. Vieweg, 1905 and 1909. Zur Bildung der ozeanischen salzablagerungen, Part I and II.
2. Vant't Hoff. J.H. and Reicher, Z. 1889. Z, physikal. Chem., 3:482.
3. D' Ans, Kali, 1915. Investigations of system seawater yield a somewhat different diagram from the one shown here, particularly in the shape astracanite and MgSO4.7H2O fiels. 9: 148, 161, 177, 193, 217, 229, 249,261.
4. Jänecke, E., 1917. Has re-calculated the data obtained by Van't Hoff and his co-workers, and has represented them graphically. Z. Anorgan. Chem., 100: 161, 176.
5. Jänecke, E., 1918. . Z. Anorgan. Chem., 1918, 102: 41; 103:1
6. Phillips, F.C., 1947. Oceanic salt deposits, Quarterly Rev., 1: 91.
7. Blasdale, 1927. Equilibria in saturated salt solutions, Chemical Catalogue Co, New. York.
8. Purdon and Slater. 1946. Aqueous Solution and the Phase Diagram, Edward Arnold & Co, London.
9. Robinson, R.A. and Stokes R.H., 1970. Electrolyte Solutions, Butterworths, London, 2ª ed

10. Pitzer, K.S., 1991. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, CRC Press, Boca Raton, 2ª Ed, Cap. 3.

11. Barthel, J.M.G., Krienke, H. and Kunz, w., 1998. Physical Chemistry of Electrolyte Solutions, Springer, Berlin.

12. Armstrong, E.F., 1901. A summary of the investigations of vant't Hoff. Reports of the British Association for. pp 662

13. Findlay, A., 1950. The Phase Rule and its Applications, Ed. Dover Publications, New York, Chapter XX, pp. 450-451

14. Findlay, A., 1950. The Phase Rule and its Applications, Ed. Dover Publications, New York, Chapter XX, pp. 451.

15. Hildebrand, J., 1918. Discussion of the conditions for obtaining potash and other constituents from seawater bittern. Ind. Eng. Chem., 10: 96.

16. Barrow, G.M., 1968. Química Física. Editorial Reverté S.A, Barcelona-España, Capítulo 18, pp. 627-630.

17. Brancasio, P.J. and Cameron, A.G.W., 1964. The Origin and Evolution of Atmospheres and Oceans, Wiley, New York.

18. Conway, E. J., 1942. Mean Geochemical Data in Relation to Oceanic Evolution. Proc. Roy. Irish Acad., 8:119-159.

19. Rubey, W. W., 1951. Geologic History of Sea Water. Bull. Geol. Soc. Amer., 62: 1111- 1147.

20. Clegg, S.L. and Whitfield, M., 1991. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, CRC Press, Boca Raton, 2ª ed., Cap. 9, pp. 425.

21. Dickson, A.G., Frierdman, H.L.and Millero, F.J., 1988. Panel 3: Chemical models of seawater systems. Appl. Geochim., 3: 25-35.

22. Millero, F.J., 1990. Marine solution chemistry and interactions. Mar. Chem., 30: 205-229.

23. Helgeson, H.C., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems al elevated temperatures and pressures. Am. J. Sci., 267: 729-804.

24. Harvie, C.E. and Weare, J.H., 1980. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na- K-Mg-Ca-Cl-SO4-H2O system de Zero to high concentration at 25ºC. Geochim. Cosmochim. Acta, 44: 981-997.

25. Harvie, C.E., Weare, J.H., Hardie, L.W. and Engster, H.P., 1980. Evaporation of seawater. Calculated mineral sequences. Science, 208: 498-500.

26. Dickson, A.G., Whitfield, M. and Turner, D.L., 1981. Concentration products: their definition, use and validity as stability constants. Mar. Chem., 10: 559-565.

27. Garrels, R. M., and Thompson, M.E., 1962. A chemical model for sea water at 25º C and one atmosphere total pressure. Amer. J. Sci., 260: 57-66.

28. Horne, R.A., 1972. Water and Aqueous Solutions. Wiley- Interscience, United Status of America, Chapter 6, pp. 245-252.

29. Park, K., and W. V. Burt,. 1965. Electrolytic conductance of seawater and the salino meter. J. Oceanog. Soc. Japan, 21: 69-80, 124-132.

30. Effer, S.W., Schimel, K. and Millero, F.J., 1986. Salinity, ionic strength, and chloride relation-ships in ion polluted O nondaga Lake, NY. Water, Air, Soil Pollut., 27.169-180.

31. Castellan, G.W. 1976. Fisicoquímica, Fondo Educativo Interamericano, Bogotá, 1ª ed., Cap. 26, pp. 626-636.

32. Tovar, J. y Castillo, H., 1997.. Estudio de factibilidad técnico-económica para la producción de sales magnésicas a partir

de las aguas madres residuales del proceso de cristalización de NaCl en Manaure. Tesis de grado, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

33. Findlay, B.P., 1951. The Phase Rule and its Applications, Dover Publication, New York, 9ª eds., pp. 213-356.

34. Boyacá, P. y Ramírez, F., 1996. Estudio técnico-económico para el montaje de una planta de refinación de cloruro de sodio a partir del recurso salino de Manaure. Tesis de grado, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia Bogotá.

35. Clavijo, A., 2002. Fundamentos de química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico, eds, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Cáp. 6, pp. 300.

36. Guldberg, C.M. y Waage, P., 1879. Chem., (2) 19:69. (Citado por Clavijo, pp. 159, 2002)

37. Clavijo, A., 2002. Fundamentos de química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico, Eds, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Cáp. 4, pp.159-163, 170-172.

38. Lewis, G.N. y Randall, M., 1921. Am. Chem. Soc., 43: 1140. (Citado por Clavijo, pp. 161). 2002.

39. Debye, P. y Hückell, E., 1923. Physik, Z., 24:185. (Citado por Clavijo, pp. 162, 2002)

40. Guggenheim,E.A. y Turgeon, J.C., 1955. Trans Faraday Soc, 51:747. (Citado por Clavijo, pp.163, 2002)

41. Davies, C.W., 1962. Ion Association, Butterworths, London, pp. 41. (Citado por Clavijo, pp. 163, 2002)

42. Mahan, B, 1977. Química. Curso Universitario., Fondo Educativo Interamericano, S.A.,E.U.A, Capítulo 4, pp. 157

42a. García, A., Abad, A, & Zapata, R., 1985. Hacia la química 1. Temiws S.A. Colombia, capítulo 14, pp. 297-300

43. Pauling, L., 1961. Química General, Aguilar S.A, Madrid-España, Cáp. XVI, pp. 324-329.

44. Word, J., Keenan, Ch.Y Bull, W., 1974. Química General, Harla S.A., México D.F, Capítulo 12, pp 191.

45. Deming, H.G., 1957. Química General, UTEHA, México, Capítulo XII, pp. 189-192.

46. Rafal, M., Berthold, J.W., Scrivener, N.C. and Grise, S.L., 1994. Models for Electrolyte Solutions, en Models for Thermodynamic and Phase-Equilibria Calculations, Marcel Dekker, New York.

47. Henderson, D., Blum L. and Tani, A., 1986. ACS ad.v. Chem. Ser., 13: 281.

48. Jin, G. and Donohue, M.D., 1988. Ind. Eng. Chem. Res., 27:1073.

49. Jin, G. and Donohue, M.D., 1988a. Ind. Eng. Chem. Res., 27:1737.

50. Jin, G. and Donohue, M.D., 1991. Ind. Eng. Chem. Res., 30:240.

51. Shönert, H., 1986, Z. Phys. Chem., 150:163.

52. Clavijo, A., 2002. Fundamentos de química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico, eds, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Cáp. 6, pp. 285-287.

53. Melchior D.C. and Bassett R. L., 1990. Chemical Modeling of Aqueous Systems,eds., A.C.S. Symp. Ser. 416, Washington, Avol. II Caps. 8,9 y 10

54. Whitfield, M., 1974. Seawater as an electrolyte solution. In: J.P. Riley and G. Skirrow (Editors), Chemical Oceanography, Vol. I. Academic Press, New York, 2nd,pp. 44-171.

55. Dickson, A.G. and Whitfield, M., 1981. An ion association model for estimating acidity constants (at 25ºC and atm total pressure) in electrolyte mixture related to seawater (ionic strength < 1 mol Kg-1 H2O). Mar. Chem., 10:559-565

56. Millero, F.J. and Schereiber, D.R., 1982. Use of the ion-pairing model to estimate activity coeficientes of the ionic components of natural water. Am. J. Sci., 282: 1508-1540.

57. Harvie, C.E., Møller, N. and Weare, J.H., 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO4-OH—HCO3—CO3-CO2-H2O system to high ionic strengths at 25ºC. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 723-751.

58. Prausnitz, J.M., Lichtenthaler R.N and.Gómez E., 2000. Termodinámica Molecular de los Equilibrios de Fases, Prentice Hall Iberia, Madrid-España, 3ª ed., Cáp. 9

59. Ureta Barrón E., 1975. Fisicoquímica: El Equilibrio Químico, Limusa S.A, México. Cáp. 4, pp. 89-90.

60. Farrington, D. y Alberty, R., 1972. Fisicoquímica, Compañía Editorial Continental S.A., C.E.C.S.A, México, Nueva edición, Cáp.3., pp. 104-105.

61. Briceño, C.O.y Rodríguez L., 1986. Química General, Pime Editores Ltda., Colombia, Unidad 9, pp. 298-299.

62. Melhem, S. R. and Goodwin, B., 1989. A modified Peng Robinson equation of state.fluid phase equilibria. 47: 189- 237

63. Huanquan P. and Shijun H., 1993. New forms of Mckay – Perring equations for mixed electrolyte solutions. Fluid phase equilibria. 90: 289-306.

64. Miyano, Y., 1991. Equation of state for Lennard - ones fluid mixtures. Fluid phase Equilibria. 66: 125-141.

65. Gering, K., Lloyd, L. and Landis, L., 1989. A molecular aproach to electrolyte solutions. Fluid phase equilibria, 48: 111-139.

66. Grigera, J. R., 1992. Life sciences, 50: 1567.

67. Renon, H., 1986. Fluid phase equilibria, 30: 181.

68. Maurer, G., 1983. Fluid phase equilibria. 13: 269.

69. Pauling, L., 1961. Química General, Aguilar S.A, Madrid-España, Cáp. XVI, pp. 324-329.

70. Mahan, B, 1977. Química. Curso Universitario., Fondo Educativo Interamericano, S.A.,E.U.A, Capítulo 4, pp 159

71. Jenkins, R., Gould, R.W. and Gedcke, D., 1995. Quantitative X-Ray Spectrometry, Marcel Dekker, New york, 2ª Ed.

72. Skoog, D.A., and Leary J.J, 1994. Analysis Instrumental, Mc. Graw-Hill. 4ª Ed.

73. Jenkins, R., 1988. X-Ray Fluorescence Spectrometry, Wiley, New York.

74. Dziunikowski, B., 1989. Energy-Dispersive X-Ray, Fluorescent Analysis, Elsevier, New York.

75. Jenkins, R., 1984. Para un tratamiento de los instrumentos de fluorescencia de rayos X modernos. Anal. Chem., 56:1099.

76. Altaba, M.F., 1963. Atlas de Mineralogía, Dalmau y Jover, S.A., Barcelona-España, Clase VI, Serie D, Num. 5, 2ª ed.

77. DominguEz, L. and García, S.A., 2001. Manual del Yeso, Inversiones Editoriales-Dossat Madrid, Capítulo 2, pp.35-42.

78. Mackenzie, R.C., 1979. Thermochim. Acta, 28:1

79. Wendlandt, W.W., 1985. Thermal Analysis, Wiley, New York, 3ª Ed.

80. Brown, M.E., 1988. Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications, Chapman y Hall, New York.

81. Wunderlich, B., 1990. Thermal Analysis, Academic Press, Boston.

82. Haines, P.J., 1995. Thermal Methods of Analysis, Blackie, London.

83. R.A Baxter, R.A., 1969. Thermal Analysis, Academic Press, New York, Vol. I, pp. 68-70.

84. W.W. Wendlant, 1984. Thermal Analysis, Wiley, New York.

85. Skoog, D. A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., 2001. Principios de Análisis Instrumental, McGraw-Hill, Interamericana de España, 5ª ed, Capítulo 12, pp. 291-316.

86. Liebhafsky, A., Pfeiffer, H.G. and Meyer, E.A., 1986. Treatise on Analytical Chemestry, Wiley, New York, Parte I, Vol.8, Capitol 13, 2ª Ed.

87. Bertin, E.P., 1975. Principles and Practice of X- Ray Spectrometric Analysis, Plenum Press, New York, 2ª Ed.

88. Drive, Williams. 1993. Precisión en la comunicación del color. Minolta. New Jersey, pp. 16-46.

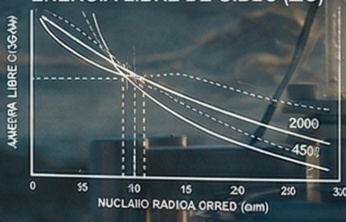
Semblanza

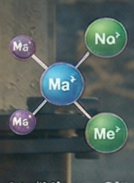
Rafael Segundo Gutiérrez Cera, es un destacado docente e ingeniero industrial nacido en Ciénaga, Magdalena, Colombia en 1965. Desde joven, mostró un gran interés por la matemática y las ciencias naturales. Es Postdoctor en Educación, (UPEL, Venezuela); Postdoctor en Epistemología de la Ciencia, (UNEY, Venezuela); Doctor en Ciencias Mención Gerencia, (URBE, Venezuela); Magíster en Ciencias Química, (UNAL, Colombia); Magíster en Didáctica de las Matemáticas, (UNIATLÁNTICO, Colombia); Especialista en Administración de la Informática Educativa, (UDES, Colombia); Ingeniero Industrial, (UNAD, Colombia); Licenciado en Ciencias Naturales y Educación Ambiental (IUC, Colombia); Licenciado en Educación Matemática, (IUC, Colombia). Con una amplia experiencia en el campo industrial y en docencia universitaria por más de 20 años. Actualmente, es profesor de las Universidad del Magdalena (Santa Marta Colombia) y de la Institución Universitaria del Caribe (Ciénaga, Magdalena). Ha publicado 2 libros, varios capítulos de libros y algunos artículos en revistas especializadas.

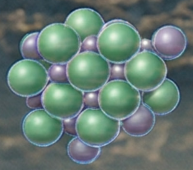
La ingeniería no solo se trata de tener conocimientos matemáticos, de las ciencias naturales y técnicos, sino de crear un impacto positivo en la sociedad

TERMODINÁMICA DE LA CRISTALIZACIÓN DE LA SALMUERA MARINA

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (ΔG)





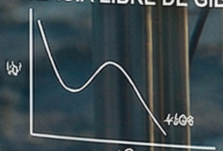


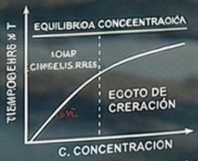
$Kg^{\epsilon}N^{l_r} \blacklozenge Cl^{\prime\prime}$

$NaCl \rightarrow Cl^{\kappa}$

ENERGÍA LIBRE DE GIBBS (ΔG)

$$AG = \int S_0(a1)j^{\mu s} = \frac{MI}{\overline{s}10}(-a_t)^{\rightarrow} \rho_t A1)$$





NUCLEACIÓN

Tesa de nucleación (d)

$$= J_0 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{\Delta T}\right)$$

UILIBRIO T vs. CONCENTRACIÓN

9 786289 748321