



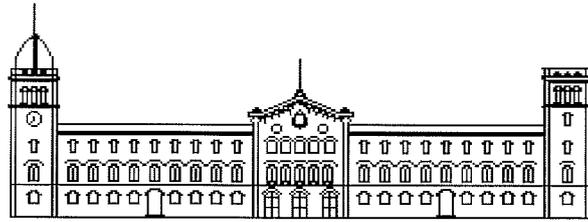
Procesos industriales de acondicionamiento de caolín para su utilización como materia prima en la síntesis de zeolita X

Fernando García Colina

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSIDAD DE BARCELONA

**DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA
Y METALURGIA**

**PROCESOS INDUSTRIALES DE
ACONDICIONAMIENTO DE CAOLIN PARA
SU UTILIZACION COMO MATERIA PRIMA
EN LA SINTESIS DE ZEOLITA X**

Fernando Garcia Colina

9. APENDICES

9.1.- NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

Nomenclatura

A	Factor de frecuencia de Arrhenius / Constante de la ecuación de Harkins y Jura
A_C, A_M	Areas de los picos característicos de caolinita y mica
[Al]	Concentración de aluminio
B	Constante de la ecuación de Harkins y Jura
c_s	Concentración inicial de sólidos en suspensión
C_A	Concentración de gas
C	Constante de la ecuación de BET
C_{Ag}	Concentración de gas en el exterior de la partícula
C_{Ai}	Concentración de gas en la superficie del núcleo sin reaccionar
C_{As}	Concentración de gas en la superficie de la partícula
C_B	Concentración de sólido
C_1	Capacidad de intercambio iónico
C_0	Fracción másica de aluminio soluble en HCl antes de iniciar el proceso de lixiviado (modelo de Olsen)
d	densidad
d_p	Diámetro de partícula
D_{eG}	Coefficiente de difusividad efectiva del reactante gaseoso en la capa de cenizas
E_a	Energía de activación
f_c	Fracción másica de aluminio fácilmente lixiviable (modelo de Gajam)
f_d	Fracción másica de aluminio difícilmente lixiviable (modelo de Gajam)
f	Fracción de partícula sin reaccionar
$[H^+_{tot}]$	Concentración de protones en el medio de reacción
[HCl]	Concentración de HCl
$[H_2SO_4]$	Concentración de H_2SO_4
I_{Q1}, I_{Q2}, I_{Q3}	Intensidad de los picos XRD característicos del cuarzo
J_0	Valor medio de las intensidades de los picos XRD característicos del cuarzo

APENDICES

J_F	Media ponderada de las intensidades de los picos XRD característicos del feldespato
J_Q	Media ponderada de las intensidades de los picos característicos del cuarzo
k	Coefficiente cinético
k_c	Velocidad de avance del frente de fractura
k_F	Coefficiente cinético (modelo de Ford)
k_g	Coefficiente de transporte de materia entre el gas y la partícula
k_s	Coefficiente cinético de primer orden para la reacción en la superficie
k_0	Coefficiente cinético de orden cero (modelo de Olsen)
k_1	Constante del equilibrio de intercambio iónico directo
k_2	Constante del equilibrio de intercambio iónico inverso
k_w	Constante de equilibrio del agua
K	Coefficiente cinético (modelo de Olsen / modelo de nucleación / cristalización de la zeolita)
K_d	Coefficiente cinético para partículas de difícil lixiviación (modelo de Gajam)
K_{des}	Coefficiente cinético para el proceso de deshidroxilación
K_e	Coefficiente cinético para partículas de fácil lixiviación (modelo de Gajam)
K_h	Constante de la ley de Henry
K_j	Constante característica del gas (ecuación de Harkins y Jura)
K_l	Constante de adsorción isoterma (ecuación de Langmuir)
L	Longitud de la lámina
LOI	Pérdida por calcinación
m	Parámetro de la ecuación de Avrami / Parámetro del modelo de nucleación
M_v	Volumen molar del gas en c.n.
n	Orden de reacción (modelo de Ford)
N	Orden de la reacción de deshidroxilación / Agitación / Número de Avogadro
N_{Al}	Número de átomos de aluminio
N_{Si}	Número de átomos de silicio
$[Na^+]$	Concentración de ión Na^+
P_e	Presión de equilibrio

NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

P_s	Presión de saturación
r_H	Razón molar protón - alúmina
r_0	Radio medio de los cristales
r_{Gi}	Radio del núcleo sin reaccionar
r_{G0}	Radio inicial de un grano
R	Radio de la partícula esférica/cilíndrica / Constante de la ecuación de los gases perfectos / Razón entre el número de átomos de silicio y el número de átomos de aluminio
R_{Ac}	Velocidad de difusión del gas a través de la capa de cenizas
R_{Ag}	Velocidad de difusión del gas a través de la película gaseosa
R_{Ar}	Velocidad de reacción en la interfase cenizas-núcleo sin reaccionar
R_{caolin}	Razón molar SiO_2/Al_2O_3 de un caolín tratado
$R_{caolin0}$	Razón molar SiO_2/Al_2O_3 de un caolín sin tratar
R_g	Constante de los gases
R_{gel}	Razón molar SiO_2/Al_2O_3 de un gel
R_{Ga}	Velocidad de difusión del gas a través de la película gaseosa
R_{F1}, R_{F2}, R_{F3}	Ponderación de los picos XRD característicos del feldespato
R_k	Radio de Kelvin
R_p	Radio del mesoporo
R_{Q1}, R_{Q2}, R_{Q3}	Ponderación de los picos XRD característicos del cuarzo
R_x	Razón molar SiO_2/Al_2O_3 de un material genérico x
$R_{zeolita}$	Razón molar SiO_2/Al_2O_3 de una zeolita
s_x^-	Desviación standard de la muestra
S	Coefficiente de selectividad / Superficie específica del sustrato
S_{BET}	Superficie específica BET
S_{cen}	Superficie de la capa de cenizas
S_{ext}	Superficie externa de una partícula
S_i	Superficie del sólido sin reaccionar
Sh	Módulo de Sherwood
t	Tiempo
$t_c(r)$	Tiempo que precisa el frente de fractura para alcanzar el radio r del pellet
t_{calc}	Tiempo de calcinación
t_{crist}	Tiempo de cristalización
t_e	Espesor de la película de adsorbato
$t_g(r)$	Edad de los granos en la posición r

APENDICES

T_{calc}	Temperatura de calcinación
T_{crist}	Temperatura de cristalización
T_r	Temperatura de reacción
u	Distribución normal
v_c	Velocidad de crecimiento del cristal
V_a	Volumen total de gas adsorbido
V_d	Volumen de gas adsorbido sobre la superficie del sustrato
V_l	Volumen molar medido en fase líquida
V_m	Volumen de la monocapa expresado en fase gas en c.n.
x	Fracción molar de zeolita cristalizada
X	Conversión / Variable aleatoria
\bar{X}	Media de la muestra
X_{Al}	Conversión de aluminio
X_{B}	Conversión de B
X_c	Conversión de zeolita X / Porcentaje de caolinita en el caolín
X_{F}	Porcentaje de feldespato en el caolín
X_{Fe}	Conversión de hierro
X_{M}	Porcentaje de mica en el caolín
X_{Q}	Porcentaje de cuarzo en el caolín
X_{Si}	Conversión de silicio
X_{Ti}	Conversión de titanio
$X_g(r)$	Conversión en los granos de edad $t_g(r)$
$Y_g(r)$	Conversión de los granos de edad $t_g(r)$ respecto del intermedio I
$[Z_{\text{M}^{+}}]$	Concentración de catión M^{+} a intercambiar
$[Z_{\text{Na}^{+}}]$	Concentración de catión Na^{+} a intercambiar
α	Nivel de confianza / Grado de significación
α_{des}	Grado de deshidroxilación
β_{pq}	Constante de formación de un polisilicato de sodio
γ_{lv}	Tensión superficial
δ	Angulo de contacto
ϕ	Módulo de Thiele
μ_x	Media de la muestra
v_A	Coefficiente estequiométrico del sólido
v_B	Coefficiente estequiométrico del gas
θ	Angulo de difracción
ρ_B	Densidad molar del sólido

NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS

ρ_s	Densidad molar del sólido reactante
σ_m	Area ocupada por una molécula de gas adsorbida
σ^2	Varianza
$\tau_{cenizas}$	Tiempo necesario para la conversión completa de la partícula en caso de controlar la capa de cenizas
$\tau_{película}$	Tiempo necesario para la conversión completa de la partícula en caso de controlar la película gaseosa
$\tau_{reacción}$	Tiempo necesario para la conversión completa de la partícula en caso de controlar la reacción química
τ_a	Tiempo para la conversión completa de la partícula por difusión
τ_c	Tiempo para que la grieta llegue al núcleo del pellet
τ_g	Tiempo para la conversión total de uno de los granos
χ^2	Variable aleatoria <i>chi</i> cuadrado
SiO_2/Al_2O_3	Razón molar sílice/alúmina (también se denomina R_x)
$(Na_2O + K_2O)/SiO_2$	Razón molar álcali total en solución / sílice
$K_2O/(Na_2O + K_2O)$	Razón molar óxido de potasio / álcali total en solución
$H_2O/(Na_2O + K_2O)$	Razón molar agua / álcali total en solución

Abreviaturas

ASTM	American Society for Testing Materials
BET	Superficie específica calculada por el modelo de Brunauer, Emmett y Teller
CEC	Capacidad de intercambio iónico
CIF	Cost, Insurance and Freight (coste, seguro y transporte)
c.n.	Condiciones normales de presión y temperatura
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
DTA	Análisis térmico diferencial
EDS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy
FOB	Free on Board (a bordo del medio de transporte)
FRX	Fluorescencia de rayos X
FTIR	Infrarrojo por transformada de Fourier
IR	Infrarrojo
JCPDS	Joint Committee for Powder Diffraction Standards
LSX	Low Silica X (zeolita X de bajo contenido en sílice)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SBU	Secondary Building Unit (Unidad Estructural Secundaria)
TG	Termogravimetría
XRD	Difracción de rayos X

9.2.- PLANIFICACION DE EXPERIMENTOS

9.2.1.- Calcinación de caolín

t_{calc} (min)	15	30	45	60	120	180	240	300	360
t_{calc} max. (min)	360 (1440 las marcadas con asterisco)								

Serie	T_{calc} (°C)	Serie	T_{calc} (°C)
CALC001	500	CALC009	400
CALC002	600	CALC010	925
CALC003	700	CALC011	950
CALC004*	800	CALC012	975
CALC005	900	CALC013 (REPRO)	800
CALC006*	1000	CALC014 (REPRO)	800
CALC007	200	CALC015 (REPRO)	800
CALC008	300		

APENDICES

9.2.2.- Reacción con HCl

t_r (min)	5	15	30	60	90	120	150	180	210
	240	270	300	330	360	1440			
t_r max. (min)	1440								

Serie	T_{calc} (°C)	t_{calc} (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	c_s (g/L)	T_r (°C)
HCl001	No	0	250	5	132	25
HCl002	500	3	250	5	132	25
HCl003	700	3	250	5	132	25
HCl004	900	3	250	5	132	25
HCl005	No	0	250	5	132	90
HCl006	500	3	250	5	132	90
HCl007	700	3	250	5	132	90
HCl008	900	3	250	5	132	90
HCl009	No	0	500	5	132	25
HCl010	500	3	500	5	132	25
HCl011	700	3	500	5	132	25
HCl012	900	3	500	5	132	25
HCl013	No	0	500	5	132	90
HCl014	500	3	500	5	132	90
HCl015	700	3	500	5	132	90
HCl016	900	3	500	5	132	90
HCl017	600	3	500	5	132	90
HCl018	800	3	500	5	132	90
HCl019	1000	3	500	5	132	90
HCl020	600	3	500	5	132	25

PLANIFICACION DE EXPERIMENTOS

Serie	T _{calc} (°C)	t _{calc} (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	c _s (g/L)	T _r (°C)
HCl021	800	3	500	5	132	25
HCl022	1000	3	500	5	132	25
HCl051	500	1	500	5	132	25
HCl052	600	1	500	5	132	25
HCl053	700	1	500	5	132	25
HCl054	800	1	500	5	132	25
HCl055	900	1	500	5	132	25
HCl056	1000	1	500	5	132	25
HCl057	500	1	500	5	132	90
HCl058	600	1	500	5	132	90
HCl059	700	1	500	5	132	90
HCl060	800	1	500	5	132	90
HCl061	900	1	500	5	132	90
HCl062	1000	1	500	5	132	90
HCl063	500	5	500	5	132	25
HCl064	600	5	500	5	132	25
HCl065	700	5	500	5	132	25
HCl066	800	5	500	5	132	25
HCl067	900	5	500	5	132	25
HCl068	1000	5	500	5	132	25
HCl069	500	5	500	5	132	90
HCl070	600	5	500	5	132	90
HCl071	700	5	500	5	132	90
HCl072	800	5	500	5	132	90
HCl073	900	5	500	5	132	90
HCl074	1000	5	500	5	132	90
HCl101	500	1	750	5	132	90

APENDICES

Serie	T_{calc} (°C)	t_{calc} (h)	N (r.p.m.)	[HCl] (mol/L)	c_s (g/L)	T_r (°C)
HCl102	500	1	1000	5	132	90
HCl103	500	1	500	5	132	50
HCl104	500	1	500	5	132	70
HCl105	500	1	500	2,5	132	90
HCl106	500	1	500	7,5	132	90
HCl107	500	1	500	10	132	90
HCl108 (REPRO)	500	1	500	5	132	90
HCl109 (REPRO)	500	1	500	5	132	90
HCl110 (REPRO)	500	1	500	5	132	90
HCl111	500	1	500	5	132	90
HCl112	500	1	500	5	66	90
HCl113	500	1	500	5	264	90
HCl114	500	1	500	5	198	90
HCl115	500	1	250	5	132	90
HCl116	500	1	500	5	132	50
HCl117	500	1	500	5	132	70
HCl118	600	1	500	5	132	50
HCl119	600	1	500	5	132	70
HCl120	700	1	500	5	132	50
HCl121	700	1	500	5	132	70
HCl122	800	1	500	5	132	50
HCl123	800	1	500	5	132	70
HCl124	900	1	500	5	132	50
HCl125	900	1	500	5	132	70
HCl126	1000	1	500	5	132	50
HCl127	1000	1	500	5	132	70

PLANIFICACION DE EXPERIMENTOS

9.2.3.- Reacción con NaHSO₄

t_r (min)	1	2	3,5	5	7,5	10	15	30	45	60	120	180
t_r max. (min)	180 (360 las marcadas con asterisco)											

Serie	T _r (°C)	T _{calc} (°C)	t _{calc} (h)	r _{II}	Caolin (g)	NaHSO ₄ (g)	Tapa
BIS001	200	0	0	3	5	6,5	No
BIS002	300	0	0	3	5	6,5	No
BIS003*	400	0	0	3	5	6,5	No
BIS004	500	0	0	3	5	6,5	No
BIS005	200	0	0	6	5	13	No
BIS006	300	0	0	6	5	13	No
BIS007	400	0	0	6	5	13	No
BIS008	500	0	0	6	5	13	No
BIS009	200	0	0	3	5	6,5	Si
BIS010	300	0	0	3	5	6,5	Si
BIS011	400	0	0	3	5	6,5	Si
BIS012	500	0	0	3	5	6,5	Si
BIS013	200	0	0	6	5	13	Si
BIS014	300	0	0	6	5	13	Si
BIS015	400	0	0	6	5	13	Si
BIS016	500	0	0	6	5	13	Si
BIS017	600	0	0	6	5	6,5	No
BIS018	600	0	0	6	5	13	No
BIS019	600	0	0	3	5	6,5	Si
BIS020	600	0	0	6	5	13	Si
BIS021	200	0	0	1,5	5	3,25	No

APENDICES

Serie	T_r (°C)	T_{calc} (°C)	t_{calc} (h)	r_{II}	Caolín (g)	NaHSO ₄ (g)	Tapa
BIS022	300	0	0	1,5	5	3,25	No
BIS023	400	0	0	1,5	5	3,25	No
BIS024	500	0	0	1,5	5	3,25	No
BIS025	600	0	0	1,5	5	3,25	No
BIS026	200	0	0	12	1,25	6,5	No
BIS027	300	0	0	12	1,25	6,5	No
BIS028	400	0	0	12	1,25	6,5	No
BIS029	500	0	0	12	1,25	6,5	No
BIS030	600	0	0	12	1,25	6,5	No
BIS031	200	0	0	18	0,83	6,5	No
BIS032	300	0	0	18	0,83	6,5	No
BIS033	400	0	0	18	0,83	6,5	No
BIS034	500	0	0	18	0,83	6,5	No
BIS035	600	0	0	18	0,83	6,5	No
BIS036	200	0	0	18	0,83	6,5	Si
BIS037	300	0	0	18	0,83	6,5	Si
BIS038	400	0	0	18	0,83	6,5	Si
BIS039	500	0	0	18	0,83	6,5	Si
BIS040	600	0	0	18	0,83	6,5	Si
BIS041	200	0	0	0,75	5	1,625	No
BIS042	300	0	0	0,75	5	1,625	No
BIS043	400	0	0	0,75	5	1,625	No
BIS044	500	0	0	0,75	5	1,625	No
BIS045	600	0	0	0,75	5	1,625	No
BIS046	700	0	0	3	5	6,5	No
BIS047	800	0	0	3	5	6,5	No
BIS048	900	0	0	3	5	6,5	No

PLANIFICACION DE EXPERIMENTOS

Serie	T_r (°C)	T_{calc} (°C)	t_{calc} (h)	r_{II}	Caolín (g)	NaHSO ₄ (g)	Tapa
BIS049	1000	0	0	3	5	6,5	No
BIS050	400	500	1	3	5	6,5	No
BIS051	400	600	1	3	5	6,5	No
BIS052	400	700	1	3	5	6,5	No
BIS053	400	800	1	3	5	6,5	No
BIS054	400	900	1	3	5	6,5	No
BIS055	400	1000	1	3	5	6,5	No
BIS056	400	800	3	3	5	6,5	No
BIS057	400	800	3	3	5	6,5	No
BIS100 (REPRO)	400			3	5	6,5	No
BIS101 (REPRO)	400			3	5	6,5	No
BIS102 (REPRO)	400			3	5	6,5	No

APENDICES

9.2.4.- Reacción con H₂SO₄

t_r (min)	1	2	3,5	5	7,5	10	15	30	45	60	120	180
t_r max. (min)	180 (360 las marcadas con asterisco)											

Serie	T_r (°C)	T_{calc} (°C)	t_{calc} (h)	r_H	Caolin (g)	H₂SO₄ (g)	[H₂SO₄] (N)	Tapa
SUL001	200	0	0	6	5	2,76	36	No
SUL002	300	0	0	6	5	2,76	36	No
SUL003*	400	0	0	6	5	2,76	36	No
SUL004	500	0	0	6	5	2,76	36	No
SUL005	600	0	0	6	5	2,76	36	No
SUL006	700	0	0	6	5	2,76	36	No
SUL007	800	0	0	6	5	2,76	36	No
SUL008	900	0	0	6	5	2,76	36	No
SUL009	1000	0	0	6	5	2,76	36	No
SUL010	200	0	0	3	5	1,38	36	No
SUL011	300	0	0	3	5	1,38	36	No
SUL012	400	0	0	3	5	1,38	36	No
SUL013	500	0	0	3	5	1,38	36	No
SUL014	600	0	0	3	5	1,38	36	No
SUL015	200	0	0	1,5	5	0,69	36	No
SUL016	300	0	0	1,5	5	0,69	36	No
SUL017	400	0	0	1,5	5	0,69	36	No
SUL018	500	0	0	1,5	5	0,69	36	No
SUL019	600	0	0	1,5	5	0,69	36	No
SUL020	200	0	0	3	5	1,38	18	No
SUL021	300	0	0	3	5	1,38	36	No

PLANIFICACION DE EXPERIMENTOS

Serie	T _r (°C)	T _{calc} (°C)	t _{calc} (h)	r _H	Caolín (g)	H ₂ SO ₄ (g)	[H ₂ SO ₄] (N)	Tapa
SUL022	400	0	0	3	5	1,38	36	No
SUL023	500	0	0	3	5	1,38	36	No
SUL024	600	0	0	3	5	1,38	36	No
SUL025	200	0	0	1,5	5	0,69	9	No
SUL026	300	0	0	1,5	5	0,69	36	No
SUL027	400	0	0	1,5	5	0,69	36	No
SUL028	500	0	0	1,5	5	0,69	36	No
SUL029	600	0	0	1,5	5	0,69	36	No
SUL030	200	0	0	0,75	5	0,35	36	No
SUL031	300	0	0	0,75	5	0,35	36	No
SUL032	400	0	0	0,75	5	0,35	36	No
SUL033	500	0	0	0,75	5	0,35	36	No
SUL034	600	0	0	0,75	5	0,35	36	No
SUL035	200	0	0	0,375	5	0,17	36	No
SUL036	300	0	0	0,375	5	0,17	36	No
SUL037	400	0	0	0,375	5	0,17	36	No
SUL038	500	0	0	0,375	5	0,17	36	No
SUL039	600	0	0	0,375	5	0,17	36	No
SUL040	200	0	0	0,75	5	0,35	4,5	No
SUL041	300	0	0	0,75	5	0,35	36	No
SUL042	400	0	0	0,75	5	0,35	36	No
SUL043	500	0	0	0,75	5	0,35	36	No
SUL044	600	0	0	0,75	5	0,35	36	No
SUL045	200	0	0	0,375	5	0,17	2,3	No
SUL046	300	0	0	0,375	5	0,17	36	No
SUL047	400	0	0	0,375	5	0,17	36	No
SUL048	500	0	0	0,375	5	0,17	36	No

APENDICES

Serie	T _r (°C)	T _{calc} (°C)	t _{calc} (h)	r _{II}	Caolín (g)	H ₂ SO ₄ (g)	[H ₂ SO ₄] (N)	Tapa
SUL049	600	0	0	0,375	5	0,17	36	No
SUL050	200	0	0	3	5	1,38	36	Si
SUL051	300	0	0	3	5	1,38	36	Si
SUL052	400	0	0	3	5	1,38	36	Si
SUL053	500	0	0	3	5	1,38	36	Si
SUL054	600	0	0	3	5	1,38	36	Si
SUL055	150	0	0	6	5	2,76	36	No
SUL056	150	0	0	3	5	1,38	36	No
SUL057	150	0	0	1,5	5	0,69	36	No
SUL058	150	0	0	0,75	5	0,35	36	No
SUL059	150	0	0	0,375	5	0,17	36	No
SUL061	150	0	0	3	5	1,38	18	No
SUL062	150	0	0	1,5	5	0,69	9	No
SUL063	150	0	0	0,75	5	0,35	4,5	No
SUL064	150	0	0	0,375	5	0,17	2,3	No
SUL065	500	500	1	3	5	1,38	36	No
SUL066	500	600	1	3	5	1,38	36	No
SUL067	500	700	1	3	5	1,38	36	No
SUL068	500	800	1	3	5	1,38	36	No
SUL069	500	900	1	3	5	1,38	36	No
SUL070	500	1000	1	3	5	1,38	36	No
SUL071	500	800	3	3	5	1,38	36	No
SUL072	500	800	5	3	5	1,38	36	No
SUL100 REPRO	500	0	0	3	5	1,38	36	No
SUL101 REPRO	500	0	0	3	5	1,38	36	No
SUL102 REPRO	500	0	0	3	5	1,38	36	No

PLANIFICACION DE EXPERIMENTOS

9.2.5.- Reacción con NaOH

t_r (min)	2,5	5	15	30	60	120	180
t_r max. (min)	180 (360 las marcadas con asterisco)						

Serie	T _{calc} (°C)	t _{calc} (h)	Ajuste R _{caolín}			Reactivo ajuste R _{caolín}	Fuente adicional Silicio	R _{caolín}
			T _r (°C)	t _r (min.)	r _H			
NAOH001	0	0	0	0	-	No	No	2,2
NAOH002	500	1	0	0	-	No	No	2,2
NAOH003	600	1	0	0	-	No	No	2,2
NAOH004	700	1	0	0	-	No	No	2,2
NAOH005*	800	1	0	0	-	No	No	2,2
NAOH006	900	1	0	0	-	No	No	2,2
NAOH007	1000	1	0	0	-	No	No	2,2
NAOH008	800	3	0	0	-	No	No	2,2
NAOH009	800	1	0	0	-	No	Sil. sódico	2,9
NAOH010	800	1	0	0	-	No	Cuarzo	2,9
NAOH011	800	1	0	0	-	No	Cab-O-Sil	2,9
NAOH012	800	1	90	388	10,49	HCl	No	2,4
NAOH013	800	1	90	756	10,49	HCl	No	2,7
NAOH014	800	1	90	966	10,49	HCl	No	2,9
NAOH015	0	0	500	60	0,75	NaHSO ₄	No	2,4
NAOH016	0	0	700	15	3,00	NaHSO ₄	No	2,9
NAOH017 (cancelada)	-	-	-	-	-	NaHSO ₄	No	2,7
NAOH018	0	0	600	15	1,50	H ₂ SO ₄	No	2,4
NAOH019 (cancelada)	-	-	-	-	-	H ₂ SO ₄	No	2,7

APENDICES

Serie	T _{calc} (°C)	t _{calc} (h)	Ajuste R _{caolín}			Reactivo ajuste R _{caolín}	Fuente adicional Silicio	R _{caolín}
			T _r (°C)	t _r (min.)	r _H			
NAOH020	0	0	300	15	6,00	H ₂ SO ₄	No	2,9
NAOH021 Calcin. post. 1h 800 °C	800	1	300	15	6,00	H ₂ SO ₄	No	2,9
NAOH022	0	0	-	-	-	No	Cuarzo	-
NAOH023	0	0	-	-	-	No	Cab-O-Sil	-
NAOH024	800	5	-	-	-	No	No	2,2
NAOH025	950	1	-	-	-	No	No	2,2
NAOH100 REPRO	800	1	-	-	-	No	No	2,2
NAOH101 REPRO	800	1	-	-	-	No	No	2,2
NAOH102 REPRO	800	1	-	-	-	No	No	2,2

9.3.- REPRODUCIBILIDAD

9.3.1.- Calcinación de caolín

A fin de obtener datos acerca de la precisión de los resultados obtenidos, se tomó una serie como modelo y se replicó tres veces (CALC004, CALC013, CALC014 y CALC015). ($T_{\text{calc}} = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Los resultados obtenidos se encuentran reflejados en la tabla 9.3.1.

Tabla 9.3.1.- Error en α_{des}

N°	t_{calc} (min.)	α_{des}					
		CALC004	CALC013	CALC014	CALC015	Media	Std
1	15	0,916	0,864	0,860	0,880	0,880	0,02
2	30	0,959	0,975	0,952	0,973	0,965	0,01
3	45	0,967	0,980	0,967	0,983	0,974	0,01
4	60	0,942	0,985	0,928	0,986	0,960	0,03
5	120	0,942	1,000	0,938	0,979	0,965	0,03
6	180	0,949	0,979	0,967	0,983	0,969	0,01
7	240	0,958	0,980	0,972	0,999	0,977	0,01
8	300	0,950	0,981	0,966	0,994	0,973	0,02
9	360	0,975	0,983	0,888	0,991	0,959	0,04

9.3.2.- Reacción con HCl

A fin de obtener datos acerca de la precisión de los resultados obtenidos, se tomó una serie como modelo y se replicó tres veces (HCl057, HCl108, HCl109 y HCl110). ($T_{\text{calc}} = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{calc}} = 1 \text{ h}$; $t_r = 90 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $N = 500 \text{ r.p.m.}$; $c_s = 132 \text{ g/L}$). Los resultados obtenidos se expresan respecto del óxido correspondiente y se encuentran reflejados en las tablas 9.3.2., 9.3.3 y 9.3.4.

APENDICES

Tabla 9.3.2.- Error en X_{AI}

N°	t_r (min.)	X_{AI}					
		HCI057	HCI108	HCI109	HCI110	Media	Std
1	5	0,0686	0,0343	0,0307	0,0394	0,0348	0,0036
2	15	0,1028	0,0650	0,0525	0,0648	0,0608	0,0059
3	30	0,1138	0,0763	0,0578	0,0707	0,0683	0,0078
4	60	0,1165	0,0833	0,0579	0,0786	0,0733	0,0110
5	90	0,1233	0,0873	0,0684	0,0813	0,0790	0,0079
6	120	0,1275	0,0930	0,0741	0,0916	0,0862	0,0086
7	150	0,1301	0,0995	0,0750	0,0902	0,0882	0,0101
8	180	0,1292	0,1016	0,0769	0,0961	0,0915	0,0106
9	210	0,1327	0,1053	0,0830	0,0939	0,0941	0,0091
10	240	0,1299	0,1092	0,0862	0,0961	0,0972	0,0094
11	270	0,1393	0,1109	0,0900	0,1022	0,1011	0,0086
12	300	0,1431	0,1135	0,0931	0,1043	0,1036	0,0084
13	330	0,1443	0,1192	0,1028	0,0934	0,1051	0,0107
14	360	0,1539	0,1237	0,1019	0,1037	0,1098	0,0099

Tabla 9.3.3.- Error en X_{Ti}

N°	t_r (min.)	X_{Ti}					
		HCI057	HCI08	HCI109	HCI110	Media	Std
1	5	0,004	0,0071	0,0078	0,0076	0,0075	0,0003
2	15	0,0106	0,0080	0,0092	0,0089	0,0087	0,0005
3	30	0,0117	0,0091	0,0102	0,0097	0,0097	0,0005
4	60	0,0124	0,0109	0,0117	0,0110	0,0112	0,0003
5	90	0,0142	0,0120	0,0125	0,0120	0,0122	0,0002
6	120	0,0151	0,0136	0,0138	0,0133	0,0136	0,0002
7	150	0,0165	0,0141	0,0149	0,0139	0,0143	0,0004
8	180	0,0170	0,0155	0,0153	0,0152	0,0153	0,0001
9	210	0,0187	0,0162	0,0164	0,0153	0,0160	0,0005
10	240	0,0186	0,0170	0,0171	0,0162	0,0168	0,0004
11	270	0,0207	0,0174	0,0177	0,0170	0,0174	0,0003
12	300	0,0213	0,0184	0,0183	0,0174	0,0180	0,0004
13	330	0,0212	0,0183	0,0194	0,0166	0,0181	0,0012
14	360	0,0235	0,0195	0,0202	0,0176	0,0191	0,0011

REPRODUCIBILIDAD

Tabla 9.3.4.- Error en X_{Fe}

N°	t_r (min.)	X_{Fe}					
		HCI057	HCI108	HCI109	HCI110	Media	Std
1	5	0,0045	0,0031	0,0034	0,0033	0,0033	0,0001
2	15	0,0053	0,0038	0,0040	0,0040	0,0040	0,0001
3	30	0,0058	0,0045	0,0043	0,0044	0,0044	0,0001
4	60	0,0061	0,0050	0,0049	0,0049	0,0049	0,0001
5	90	0,0066	0,0053	0,0048	0,0052	0,0051	0,0002
6	120	0,0068	0,0057	0,0055	0,0058	0,0057	0,0001
7	150	0,0072	0,0060	0,0058	0,0057	0,0058	0,0001
8	180	0,0072	0,0061	0,0059	0,0061	0,0060	0,0001
9	210	0,0077	0,0064	0,0061	0,0059	0,0061	0,0002
10	240	0,0074	0,0065	0,0063	0,0061	0,0063	0,0002
11	270	0,0080	0,0063	0,0066	0,0061	0,0063	0,0002
12	300	0,0082	0,0067	0,0067	0,0063	0,0066	0,0002
13	330	0,0081	0,0070	0,0070	0,0060	0,0067	0,0005
14	360	0,0088	0,0071	0,0067	0,0063	0,0067	0,0003

9.3.3.- Reacción con $NaHSO_4$

A fin de obtener datos acerca de la precisión de los resultados obtenidos, se tomó una serie como modelo y se replicó dos veces (BIS003, BIS101 y BIS102). ($T_{calc} = 0\text{ }^\circ\text{C}$; $t_{calc} = 0\text{ h}$; $T_r = 400\text{ }^\circ\text{C}$; $r_H = 3$). Los resultados obtenidos se expresan respecto del óxido correspondiente y se encuentran reflejados en las tablas 9.3.5., 9.3.6 y 9.3.7.

Tabla 9.3.5.- Error en X_{Al}

N°	t_r (min.)	X_{Al}				
		BIS003	BIS101	BIS102	Media	Std
1	15	0,1806	0,1860	0,1749	0,180	0,0045
2	30	0,2046	0,1804	0,1980	0,194	0,0102
3	45	0,1921	0,1942	0,2015	0,196	0,0040
4	60	0,2058	0,1963	0,2029	0,202	0,0040
5	120	0,2341	0,2291	0,1991	0,221	0,0155
6	180	0,2048	0,2002	0,1948	0,200	0,0041

APENDICES

Tabla 9.3.6.- Error en X_{Ti}

Nº	t_r (min.)	X_{Ti}				
		BIS003	BIS101	BIS102	Media	Std
1	15	0,0437	0,0494	0,0559	0,0497	0,0050
2	30	0,0508	0,0530	0,0558	0,0531	0,0020
3	45	0,0478	0,0578	0,0563	0,0539	0,0044
4	60	0,0509	0,0486	0,0514	0,0503	0,0012
5	120	0,0487	0,0647	0,0790	0,0641	0,0123
6	180	0,0438	0,0589	0,0494	0,0507	0,0062

Tabla 9.3.7.- Error en X_{Fe}

Nº	t_r (min.)	X_{Fe}				
		BIS003	BIS101	BIS102	Media	Std
1	15	0,1315	0,1353	0,1275	0,131	0,0032
2	30	0,1448	0,1362	0,1397	0,140	0,0035
3	45	0,1371	0,1425	0,1438	0,141	0,0029
4	60	0,1477	0,1429	0,1428	0,145	0,0023
5	120	0,1751	0,1600	0,1510	0,162	0,0099
6	180	0,1453	0,1528	0,1389	0,146	0,0057

9.3.4.- Reacción con H_2SO_4

A fin de obtener datos acerca de la precisión de los resultados obtenidos, se tomó una serie como modelo y se replicó dos veces (SUL013, SUL100 y SUL101). ($T_{calc} = 0 \text{ }^\circ\text{C}$; $t_{calc} = 0 \text{ h}$; $T_r = 500 \text{ }^\circ\text{C}$; $r_H = 3$). Los resultados obtenidos se expresan respecto del óxido correspondiente y se encuentran reflejados en las tablas 9.3.8, 9.3.9 y 9.3.10.

Tabla 9.3.8.- Error en X_{Al}

Nº	t_r (min.)	X_{Al}				
		SUL013	SUL100	SUL101	Media	Std
1	15	0,1908	0,1859	0,2065	0,194	0,0088
2	30	0,2056	0,2130	0,2046	0,208	0,0038
3	45	0,2190	0,2366	0,2168	0,224	0,0088
4	60	0,2150	0,2169	0,2413	0,224	0,0102
5	120	0,2135	0,2208	0,2389	0,224	0,0107
6	180	0,2133	0,2327	0,2275	0,225	0,0082

REPRODUCIBILIDAD

Tabla 9.3.9.- Error en X_{Ti}

Nº	t_r (min.)	X_{Ti}				
		SUL013	SUL100	SUL101	Media	Std
1	15	0,0259	0,0267	0,0202	0,024	0,0029
2	30	0,0231	0,0187	0,0150	0,019	0,0033
3	45	0,0201	0,0197	0,0174	0,019	0,0012
4	60	0,0182	0,0154	0,0192	0,018	0,0016
5	120	0,0182	0,0140	0,0199	0,017	0,0025
6	180	0,0185	0,0161	0,0175	0,017	0,0010

Tabla 9.3.10.- Error en X_{Fe}

Nº	t_r (min.)	X_{Fe}				
		SUL013	SUL100	SUL101	Media	Std
1	15	0,1246	0,1374	0,1339	0,132	0,0054
2	30	0,1374	0,1347	0,1346	0,136	0,0013
3	45	0,1445	0,1468	0,1413	0,144	0,0023
4	60	0,1403	0,1390	0,1513	0,144	0,0055
5	120	0,1446	0,1435	0,1487	0,146	0,0022
6	180	0,1418	0,1473	0,1458	0,145	0,0023

9.3.5.- Comparación del error cometido en las reacciones de caolín con HCl, NaHSO₄ y H₂SO₄

En la tabla 9.3.11 se representan los valores medios de las desviaciones standard obtenidas en la reacción de caolín con HCl, NaHSO₄ y H₂SO₄ para cada una de las especies extraídas. Como puede apreciarse, los valores obtenidos para el aluminio son muy similares para los tres procedimientos. Los valores para titanio y hierro son un orden de magnitud inferiores en el caso del HCl y muy semejantes entre si para NaHSO₄ y H₂SO₄.

Tabla 9.3.11.- Desviación standard media de cada especie para los diferentes reactivos

Especie	HCl	NaHSO ₄	H ₂ SO ₄
Al	0,0087	0,0071	0,0084
Ti	0,00046	0,0052	0,0021
Fe	0,00018	0,0046	0,0032

APENDICES

9.3.6.- Reacción con NaOH

Se tomó la serie NaOH005 y se replicó tres veces (NaOH100, NaOH101 y NaOH102) a fin de obtener la reproducibilidad de los resultados. Los resultados obtenidos se expresan respecto del óxido correspondiente y se encuentran reflejados en las tablas 9.3.12, 9.3.13 y 9.3.14.

Tabla 9.3.12.- Error en X_{Si}

N°	t_r (min.)	X_{Si}					
		NaOH005	NaOH100	NaOH101	NaOH102	Media	Std
1	2,5	0,0559	0,0694	0,0710	0,0628	0,0648	0,0060
2	5	0,0644	0,0591	0,0589	0,0629	0,0613	0,0024
3	15	0,0583	0,0545	0,0574	0,0593	0,0574	0,0018
4	30	0,0566	0,0554	0,0561	0,0562	0,0561	0,0004
5	60	0,0521	0,0452	0,0466	0,0519	0,0490	0,0031
6	120	0,0503	0,0413	0,0436	0,0467	0,0455	0,0034
7	180	0,0478	0,0389	0,0404	0,0414	0,0421	0,0034

Tabla 9.3.13.- Error en X_{Al}

N°	t_r (min.)	X_{Al}					
		NaOH005	NaOH100	NaOH101	NaOH102	Media	Std
1	2,5	0,0641	0,0736	0,0712	0,0734	0,0706	0,0039
2	5	0,0732	0,0692	0,0685	0,0739	0,0712	0,0024
3	15	0,0701	0,0672	0,0706	0,0739	0,0705	0,0024
4	30	0,0729	0,0731	0,0744	0,0740	0,0736	0,0006
5	60	0,0721	0,0649	0,0666	0,0752	0,0697	0,0042
6	120	0,0744	0,0641	0,0686	0,0739	0,0703	0,0042
7	180	0,0734	0,0628	0,0655	0,0683	0,0675	0,0039

Tabla 9.3.14.- Error en X_{Fe}

N°	t_r (min.)	X_{Fe}					
		NaOH005	NaOH100	NaOH101	NaOH102	Media	Std
1	2,5	0,0002	0,0002	0,0001	0,0001	0,0003	0,0000
2	5	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002	0,0004	0,0001
3	15	0,0004	0,0003	0,0004	0,0004	0,0007	0,0001
4	30	0,0006	0,0004	0,0005	0,0004	0,0010	0,0001
5	60	0,0005	0,0004	0,0005	0,0004	0,0009	0,0001
6	120	0,0006	0,0003	0,0005	0,0005	0,0010	0,0001
7	180	0,0006	0,0003	0,0005	0,0003	0,0008	0,0001

REPRODUCIBILIDAD

Tabla 9.3.15.- Desviación standard media de cada especie para la reacción con NaOH

Especie	Std media
Si	0,0029
Al	0,0031
Fe	0,0001

9.4.- EJEMPLOS DE CALCULO

9.4.1.- Determinación cuantitativa de los componentes minerales presentes en un caolín

Este método de determinación cuantitativa fue facilitado por English China Clay International Europe Ltd. y se basa en la comparación de las líneas representativas del espectro de difracción de rayos X del cuarzo de la muestra de caolín con las mismas líneas correspondientes al espectro de un cuarzo patrón procedente de la misma región geológica. Para poder emplear un cuarzo patrón cualquiera se corrigen los valores obtenidos mediante unos factores de corrección basados en la experiencia. Un proceso semejante se efectúa para el feldespato. Caolinita y mica se obtienen por resta del total que se reparte a porcentaje de áreas de los picos más intensos de cada una. El método es válido únicamente para caolines cuyo tamaño de partícula se halle por debajo de 10 μm . Para ajustar el tamaño se recomienda el empleo de un molino de cilindros cerámicos de tipo McCrone. El efecto de la molienda puede observarse en la tabla 9.4.3. Los pasos a efectuar son los siguientes:

1.- Realizar el espectro XRD de una muestra de cuarzo standard y medir las intensidades de los picos a 2θ igual a 20,8, 26,6 y 50,1. Efectuar la media de las tres intensidades (los valores esperados aproximadamente se hallan en la tabla 9.4.1):

$$J_0 = \frac{I_{Q1} + I_{Q2} + I_{Q3}}{3} \quad (9.4.1)$$

Tabla 9.4.1.- Valores de intensidad esperados para el patrón de cuarzo

PICO	2θ ($^\circ$)	INTENSIDAD (cuentas)
Q ₁	20,8	2000
Q ₂	26,6	10000
Q ₃	50,1	1000

2.- Realizar el espectro XRD para la muestra de caolín a analizar en el rango $8 < 2\theta < 51$

APENDICES

3.- Determinar el cuarzo presente en el caolín. Se miden las intensidades I_{Q1} , I_{Q2} e I_{Q3} para el cuarzo presente en la muestra de caolín y se calcula J_Q , que es la media ponderada según los valores R_{Qi} :

$$R_{Q1} = \frac{1}{280} \quad R_{Q2} = \frac{1}{1400} \quad R_{Q3} = \frac{1}{150} \quad (9.4.2)$$

$$J_Q = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 I_i / R_{Qi} \quad (9.4.3)$$

El porcentaje de cuarzo es la proporción entre J_Q y J_0 :

$$X_Q = 100 \frac{J_Q}{J_0} \quad (9.4.4)$$

Tabla 9.4.2.- Cifra a asignar al cuarzo en función del resultado numérico obtenido

X_Q (% en peso)	RESULTADO (% en peso)
< 0,1	0
< 0,5	Trazas
0,5 - 1,0	1
> 1,0	Valor obtenido por cálculo

4.- Determinación de feldespato. Se miden las intensidades I_{F1} , I_{F2} e I_{F3} para el feldespato presente en la muestra de caolín y se calcula A_F , que es la media ponderada según los valores R_{Fi} :

$$R_{F1} = \frac{1}{90} \quad R_{F2} = \frac{1}{100} \quad R_{F3} = \frac{1}{150} \quad (9.4.5)$$

$$J_F = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 I_i / R_{Fi} \quad (9.4.6)$$

El porcentaje de feldespato es la proporción entre J_F y J_0 :

EJEMPLOS DE CALCULO

$$X_F = 100 \frac{J_F}{J_0} \quad (9.4.7)$$

5.- Cuantificación de caolinita y mica. Se miden las áreas de los picos en $2\theta = 12,3$ (caolinita) y en $2\theta = 8,9$ (mica). Se corrige el área de la mica multiplicando 5/4. Se toman los valores obtenidos para cuarzo y feldespato y se restan del total ($X_{C+M} = 100 - X_Q - X_F$). La proporción de caolinita y mica se determina según el área de los picos de cada una:

$$X_C = X_{C+M} \frac{A_C}{A_C + A_M} \quad (9.4.8)$$

$$X_M = X_{C+M} \frac{A_M}{A_C + A_M} \quad (9.4.9)$$

Tabla 9.4.3.- Resultados del análisis mineralógico del caolín
Remblend molido y sin moler

MINERAL	Sin moler	Molido
	(% en peso)	(% en peso)
Caolinita	85	89
Mica	12	9
Cuarzo	1	1
Feldespato	2	1
TOTAL	100	100

9.4.2.- Cálculo de la conversión de Si, Al Ti y Fe en la extracción con HCl

- Conversión de silicio (expresado como SiO₂):

$$X_{Si} = ppmSi \frac{1g}{10^3 mg} \frac{0,025L}{0,020L} \frac{1L}{132gcaolin} \frac{1molSi}{28,086gSi} \frac{1molSiO_2}{1molSi} \frac{60,08gSiO_2}{1molSiO_2} \frac{1gcaolin}{0,4702gSiO_2} \left(1 - \frac{LOI \cdot \alpha_{des}}{100}\right)$$

- Conversión de aluminio (expresado como Al₂O₃):

$$X_{Al} = ppmAl \frac{1g}{10^3 mg} \frac{0,025L}{0,020L} \frac{1L}{132gcaolin} \frac{1molAl}{26,9815gAl} \frac{1molAl_2O_3}{2molesAl} \frac{101,96gAl_2O_3}{1molAl_2O_3} \frac{1gcaolin}{0,3681gAl_2O_3} \left(1 - \frac{LOI \cdot \alpha_{des}}{100}\right)$$

- Conversión de titanio (expresado como TiO₂):

$$X_{Ti} = ppmTi \frac{1g}{10^3 mg} \frac{0,025L}{0,020L} \frac{1L}{132gcaolin} \frac{1molTi}{47,90gTi} \frac{1molTiO_2}{1molTi} \frac{79,90gTiO_2}{1molTiO_2} \frac{1gcaolin}{0,0011gTiO_2} \left(1 - \frac{LOI \cdot \alpha_{des}}{100}\right)$$

- Conversión de hierro (expresado como Fe₂O₃):

$$X_{Fe} = ppmFe \frac{1g}{10^3 mg} \frac{0,025L}{0,020L} \frac{1L}{132gcaolin} \frac{1molFe}{55,847gFe} \frac{1molFe_2O_3}{2molesFe} \frac{159,69gFe_2O_3}{1molFe_2O_3} \frac{1gcaolin}{0,0105gFe_2O_3} \left(1 - \frac{LOI \cdot \alpha_{des}}{100}\right)$$

9.4.3.- Cálculo de la conversión de Si, Al Ti y Fe en la reacción con NaHSO₄ y H₂SO₄

- Conversión de silicio (expresado como SiO₂):

$$X_{Si} = ppm_{Si} \frac{10^{-6} g_{Si}}{1g_{caolin}} \frac{1mol_{Si}}{28,086g_{Si}} \frac{1mol_{SiO_2}}{1mol_{Si}} \frac{60,08g_{SiO_2}}{1mol_{SiO_2}} \frac{1g_{caolin}}{0,4702g_{SiO_2}} \left(1 - \frac{LOI \cdot \alpha_{des}}{100}\right)$$

- Conversión de aluminio (expresado como Al₂O₃):

$$X_{Al} = ppm_{Al} \frac{10^{-6} g_{Al}}{1g_{caolin}} \frac{1mol_{Al}}{26,9815g_{Al}} \frac{1mol_{Al_2O_3}}{2moles_{Al}} \frac{101,96g_{Al_2O_3}}{1mol_{Al_2O_3}} \frac{1g_{caolin}}{0,3681g_{Al_2O_3}} \left(1 - \frac{LOI \cdot \alpha_{des}}{100}\right)$$

- Conversión de titanio (expresado como TiO₂):

$$X_{Ti} = ppm_{Ti} \frac{10^{-6} g_{Ti}}{1g_{caolin}} \frac{1mol_{Ti}}{47,90g_{Ti}} \frac{1mol_{TiO_2}}{1mol_{Ti}} \frac{79,90g_{TiO_2}}{1mol_{TiO_2}} \frac{1g_{caolin}}{0,0011g_{TiO_2}} \left(1 - \frac{LOI \cdot \alpha_{des}}{100}\right)$$

- Conversión de hierro (expresado como Fe₂O₃):

$$X_{Fe} = ppm_{Fe} \frac{10^{-6} g_{Fe}}{1g_{caolin}} \frac{1mol_{Fe}}{55,847g_{Fe}} \frac{1mol_{Fe_2O_3}}{2moles_{Fe}} \frac{159,69g_{Fe_2O_3}}{1mol_{Fe_2O_3}} \frac{1g_{caolin}}{0,0105g_{Fe_2O_3}} \left(1 - \frac{LOI \cdot \alpha_{des}}{100}\right)$$

9.4.4.- Cálculo de una receta típica de ataque de caolín con NaOH/KOH

Se tomó como receta óptima para el ataque la hallada por Covián (1991) para mezclas de caolín y una fuente adicional de SiO₂ (tabla 2.24):

PARAMETRO	VALOR
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	2,9
(Na ₂ O+K ₂ O)/SiO ₂	1
H ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	32
K ₂ O/(Na ₂ O+K ₂ O)	0,1
Temperatura	70 °C
Agitación	500 r.p.m.

Cálculo de las cantidades necesarias de cada reactivo, suponiendo un volumen total de 0,5 L:

$$H_2O = 500 \text{ g}$$

$$Caolin = 500 \text{ g } H_2O \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} \frac{1 \text{ mol } (Na_2O + K_2O)}{32 \text{ moles } H_2O} \frac{1 \text{ mol } SiO_2}{1 \text{ mol } (Na_2O + K_2O)} \frac{1 \text{ mol } Al_2O_3}{2,9 \text{ moles } SiO_2} \frac{101,96 \text{ g } Al_2O_3}{1 \text{ mol } Al_2O_3} \frac{1 \text{ g caolin}}{0,3681 \text{ g } Al_2O_3 (1 - X_{Al})} \left(1 - \frac{LOI \cdot \alpha_{des}}{100} \right)$$

$$NaOH = 500 \text{ g } H_2O \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} \frac{1 \text{ mol } (Na_2O + K_2O)}{32 \text{ moles } H_2O} \frac{(1 - 0,05) \text{ moles } Na_2O}{1 \text{ mol } (Na_2O + K_2O)} \frac{2 \text{ moles } NaOH}{1 \text{ mol } Na_2O} \frac{40 \text{ g } NaOH}{1 \text{ mol } NaOH} \frac{1 \text{ g } NaOH}{0,99 \text{ g } NaOH}$$

$$KOH = 500 \text{ g } H_2O \frac{1 \text{ mol } H_2O}{18 \text{ g } H_2O} \frac{1 \text{ mol } (Na_2O + K_2O)}{32 \text{ moles } H_2O} \frac{0,05 \text{ moles } K_2O}{1 \text{ mol } (Na_2O + K_2O)} \frac{2 \text{ moles } KOH}{1 \text{ mol } K_2O} \frac{56,1 \text{ g } KOH}{1 \text{ mol } KOH} \frac{1 \text{ g } KOH}{0,99 \text{ g } KOH}$$

9.5.- METODOS DE AJUSTE DE ECUACIONES Y CALCULO DE ERRORES

El presente apéndice es un resumen de los capítulos correspondientes de la obra de Himmelblau (1970).

9.5.1.- Modelo de Regresión Lineal Simple

El objetivo de un modelo de regresión es el estudio de las relaciones entre las variables, una de ellas es la variable dependiente Y , explicada por k variables independientes: X_1, X_2, \dots, X_k .

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (9.5.1)$$

Una variable X es relevante cuando influye de manera sustancial en el comportamiento de la variable Y . Cuando el número de variables relevantes se reduce a una, se habla de un modelo de regresión simple. Si además la relación entre las variables es lineal, se tiene un modelo de regresión lineal simple, definido por la siguiente expresión:

$$Y = a + bX \quad (9.5.2)$$

El objetivo consiste en cuantificar el valor de los parámetros a y b para un marco de limitado. Para realizar esta estimación se fijan n valores de la variable X : X_1, \dots, X_n . Para estos valores se estudia la respuesta Y : Y_1, \dots, Y_n . La variable Y no toma un único valor, sino que se trata de una variable aleatoria; por este motivo se representa de la forma:

$$Y_i = a + bX_i + u_i \quad (9.5.3)$$

siendo u_i un término aleatorio, el término de perturbación. Individualmente todos estos factores son menos relevantes que la variable X para poder explicar la variable Y , pero globalmente influyen en el comportamiento de la misma. No se puede predecir el valor de u para una observación individual, pero se pueden hacer proposiciones sobre las características principales de su distribución de probabilidad.

Hipótesis del modelo. La ecuación de regresión (9.5.3) representa el modelo de regresión lineal simple. El comportamiento de la variable Y_i depende conjuntamente

APENDICES

de la variable X_i y del componente aleatorio u_i . El valor esperado de u_i , $E(u_i)$, es cero. La varianza de u_1, \dots, u_n es la misma y tiene la misma distribución de probabilidad (ya que todos los términos de perturbación recogen los mismos factores). La covarianza entre los términos de perturbación es cero, osea su comportamiento es independiente entre sí. Por el teorema central del límite, podemos suponer que la variable aleatoria u_i tiene una distribución normal de media cero y varianza σ^2 .

$$u_i \approx N(0, \sigma^2) \quad (9.5.4)$$

Si el término de perturbación es una variable aleatoria normalmente distribuída, la variable aleatoria Y_i también seguirá una distribución normal de media:

$$E(Y_i) = a + bX_i \quad (9.5.5)$$

recordemos que $E(u_i) = 0$. Su varianza será igual a:

$$V(Y_i) = V(u_i) = \sigma^2 \quad (9.5.6)$$

Y_1, Y_2, \dots, Y_n son n poblaciones normales e independientes $N(a + bX, \sigma^2)$. La recta que une todos los valores $E(Y_i)$ es la línea de regresión poblacional.

Estimación del modelo. Se empieza por n observaciones muestrales (X_i, Y_i) , y se representan en un diagrama de dispersión. Cualquier recta $Y^* = a^* + b^* X$ que se dibuje entre la nube de puntos es una estimación de la recta de regresión poblacional. Entre las infinitas rectas se ha de escoger aquella que de un error mínimo. Se define el error de la estimación como:

$$e_i = Y_i - Y_i^* = Y_i - a^* - b^* X_i \quad (9.5.7)$$

Para minimizar el error se utiliza el criterio de mínimos cuadrados, que consiste en seleccionar los valores de a^* y b^* de manera que $\sum e_i^2$ sea mínimo.

$$\sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (Y_i - a^* - b^* X_i)^2 \quad (9.5.8)$$

Las condiciones necesarias son que las derivadas parciales de $\sum e_i^2$ respecto a las variables a^* y b^* sean cero.

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n e_i^2}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^n (Y_i - a^* - b^* X_i) = -2 \sum_{i=1}^n e_i \quad (9.5.9)$$

$$\frac{\partial \sum_{i=1}^n e_i^2}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^n X_i (Y_i - a^* - b^* X_i) = -2 \sum_{i=1}^n X_i e_i \quad (9.5.10)$$

Para que se cumpla la igualdad, los errores han de ser igual a cero, quedando:

$$\sum_{i=1}^n Y_i = n a^* + b^* \sum_{i=1}^n X_i \quad (9.5.11)$$

$$\sum_{i=1}^n X_i Y_i = a^* \sum_{i=1}^n X_i + b^* \sum_{i=1}^n X_i^2 \quad (9.5.12)$$

Estas dos ecuaciones se conocen como ecuaciones normales. Resolviendo el sistema de dos variables con dos incógnitas:

$$b^* = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (9.5.13)$$

$$a^* = \bar{Y} - b^* \bar{X} \quad (9.5.14)$$

La ecuación $Y^* = a^* + b^* X$ es la recta de regresión muestral, y es la estimación por mínimos cuadrados de la recta de regresión poblacional. Los estimadores a^* y b^* siguen una distribución normal del tipo:

$$b^* \approx N\left(b, \sigma^2 \frac{1}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}\right) \quad (9.5.15)$$

$$a^* \approx N\left(a, \sigma^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}\right)\right) \quad (9.5.16)$$

El valor del parámetro σ^2 se puede estimar a partir de la ecuación:

APENDICES

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n e_i^2}{n-2} \quad (9.5.17)$$

Con estas distribuciones se puede calcular el intervalo de confianza de los estimadores para un nivel de probabilidad α . El intervalo de confianza de probabilidad α para el parámetro b viene dado por:

$$b^* \pm t_{(1-\alpha)/2} \frac{S}{\sqrt{\sum (X_i - \bar{X})^2}} \quad (9.5.18)$$

El valor estadístico t se obtiene de las tablas para la probabilidad de $(1-\alpha)/2$ ó $(1-\alpha)$, si se escogen una ó dos colas, y $n-2$ grados de libertad. La bondad del ajuste se mide mediante la relación:

$$r^2 = \frac{\text{Variación explicada}}{\text{Variación total}} = \frac{b^{*2} \sum X_i^2}{\sum Y_i^2} = 1 - \frac{\sum e_i^2}{\sum Y_i^2} \quad (9.5.19)$$

El valor estadístico r^2 se conoce también como coeficiente de determinación o de correlación.

Una vez realizada la regresión se pueden hacer predicciones de valores de Y_0 . Hay dos tipos de predicciones: la predicción puntual, que consiste en sustituir el valor de X_0 en la recta de regresión muestral, y la predicción por intervalo. El intervalo de predicción para $E(Y_0)$ es:

$$\left(a^* + b^* X_0 \right) \pm t_{\alpha/2} S \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(X_0 - \bar{X})^2}{\sum (X_i - \bar{X})^2}} \quad (9.5.20)$$

Como se puede ver, el intervalo de confianza aumenta a medida que X_0 se aleja de la media muestral, es decir, que la estimación es menos precisa.

9.5.2.- Cálculo del intervalo de confianza. La distribución t de Student

La distribución t se emplea, entre otras cosas, para establecer límites de confianza para la media. La variable aleatoria t representa la razón de dos variables aleatorias independientes, u , la variable aleatoria normal, y $\sqrt{\chi^2/\nu}$:

$$t = \frac{u}{\sqrt{\chi^2/\nu}} = \frac{u}{s_x/\sigma_x} = \left(\frac{\chi - \mu_x}{\sigma_x/\sqrt{n}} \right) \frac{1}{s_x/\sigma_x} = \frac{\bar{X} - \mu_x}{s_x} \quad (9.5.21)$$

donde \bar{X} es la media de la muestra y μ_x y s_x son la media y la desviación standard de la muestra, respectivamente. La función densidad de probabilidad para t es:

$$p(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi\mu}} \frac{\Gamma\left(\frac{\nu+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{\nu}{2}\right)} \left(1 + \frac{t^2}{\nu}\right)^{-\left(\frac{\nu+1}{2}\right)} \quad (-\infty < t < +\infty) \quad (9.5.22)$$

donde ν es el número de grados de libertad asociado a s_x^2 . La ecuación (9.5.21) indica que la desviación standard de \bar{X} se usa en el cálculo de t mientras que para calcular u debe conocerse el valor de σ_x . En el límite, cuando ν tiende a infinito, la densidad de probabilidad de t es igual que la distribución de probabilidad normal. La distribución t da la probabilidad de t menor o igual que un valor seleccionado:

$$P(t) = P(t \leq t_*) = \int_{-\infty}^{t_*} p(t) dt \quad (9.5.23)$$

Los valores de probabilidad de obtener un valor absoluto de t mayor o igual al calculado se hallan tabulados en función del número de grados de libertad.

El intervalo de confianza se puede calcular utilizando la distribución t . Después de que la muestra ha sido tomada se conocen los valores de \bar{X} y s_x . Si la toma de muestra se repitiera muchas veces y se calcularan los valores de \bar{X} y s_x para cada muestra podría esperarse que $(\bar{X} - \mu_x)/s_x$ se hallara dentro de un intervalo de probabilidad:

APENDICES

$$P\left\{t_{\alpha/2} < \frac{\bar{X} - \mu_x}{s_x^-} \leq t_{1-\alpha/2}\right\} = 1 - \alpha \quad (9.5.24)$$

donde α es el nivel de significación y $(1 - \alpha)$ es el coeficiente de confianza para el intervalo dado. El intervalo de confianza se puede obtener a partir de estos valores mediante la expresión:

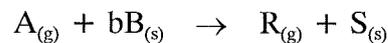
$$\bar{X} - t_{1-\alpha/2} s_x^- \leq \mu_x < \bar{X} + t_{1-\alpha/2} s_x^- \quad (9.5.25)$$

9.6.- MODELOS CINETICOS GENERALES PARA REACCIONES SOLIDO-FLUIDO

El presente apéndice es un resumen de los capítulos correspondientes de las obras de Levenspiel (1981 y 1986) salvo cuando se menciona una fuente diferente.

9.6.1.- Modelo de núcleo sin reaccionar o núcleo decreciente (MND)

Es el modelo más sencillo y se emplea para describir la mayoría de las reacciones en sólidos no porosos o muy poco porosos. Se basa en la suposición de que la reacción tiene lugar en la interfase formada por la zona reaccionada (capa de cenizas) y el núcleo de la partícula no reaccionada. La zona de reacción avanza progresivamente hacia el interior hasta que la partícula ha reaccionado completamente. Para una reacción entre sólido y gas del tipo:



El modelo considera la reacción según cinco etapas sucesivas:

- Etapa 1. Difusión del reactante gaseoso A hasta la superficie del sólido a través de la película gaseosa que le rodea.
- Etapa 2. Difusión de A a través de la capa de cenizas hasta la superficie del núcleo que no ha reaccionado.
- Etapa 3. Reacción del reactante gaseoso A con el sólido en la superficie de reacción.
- Etapa 4. Difusión de los productos gaseosos formados a través de la capa de cenizas.
- Etapa 5. Difusión de los productos gaseosos formados a través de la película gaseosa hasta el fluido.

Las etapas cuatro y cinco no contribuyen directamente a la resistencia de la reacción si no se forman productos gaseosos o bien si la reacción es irreversible. El modelo se basa, por tanto, en las tres primeras etapas. Las resistencias de dichas etapas acostumbran a ser muy diferentes, por lo que la etapa que presente una mayor resistencia será la etapa controlante.

APENDICES

Las velocidades de reacción, en moles/s, para las diferentes etapas se pueden expresar mediante las siguientes ecuaciones:

Difusión a través de la película gaseosa

$$R_{Ag} = S_{ext} k_g (C_{Ag} - C_{As}) \quad (9.6.1)$$

Difusión a través de la capa de cenizas

$$R_{Ac} = S_{cen} D_e (C_{As} - C_{Ai}) \quad (9.6.2)$$

Reacción en la interfase cenizas-núcleo sin reaccionar

$$R_{Ar} = S_i k_s C_{Ai} \quad (9.6.3)$$

donde

R_{Ag} es la velocidad de difusión del gas a través de la película gaseosa

S_{ext} es la superficie externa de la partícula

k_g es el coeficiente de transporte de materia entre el gas y la partícula

C_{Ag} es la concentración exterior de gas

C_{As} es la concentración de gas en la superficie de la partícula

R_{Ac} es la velocidad de difusión del gas a través de la capa de cenizas

S_{cen} es la superficie de la capa de cenizas

D_e es el coeficiente de difusividad efectiva del reactante gaseoso en la capa de cenizas

C_{Ai} es la concentración de gas en la superficie del núcleo sin reaccionar

R_{Ar} es la velocidad de reacción en la interfase cenizas-núcleo sin reaccionar

S_i es la superficie del sólido sin reaccionar

k_s es el coeficiente cinético de primer orden para la reacción en la superficie

El tiempo necesario para la reacción de una partícula viene dado por:

$$\begin{aligned} t &= t_{película} + t_{cenizas} + t_{reacción} = \\ &= f_0(x) \tau_{película} + f_1(x) \tau_{cenizas} + f_2(x) \tau_{reacción} \end{aligned} \quad (9.6.4)$$

donde τ_i representa el tiempo necesario para la conversión completa en el caso de que las etapas respectivas fueran las controlantes y f_i las expresiones integradas para cada etapa en función de la geometría de las partículas. Las expresiones de velocidad integradas para diferentes formas de partícula dan las expresiones de conversión / tiempo mostradas en la tabla 9.6.1.

MODELOS CINETICOS GENERALES PARA REACCIONES SOLIDO-FLUIDO

Tabla 9.6.1.- Ecuaciones conversión- tiempo para distintas etapas controlantes y geometrías (Levenspiel, 1981)

Geometría	Difusión película	Capa de cenizas	Reacción
Lámina	$t/\tau = X_B,$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_g C_{Ag}}$	$t/\tau = X_B^2,$ $\tau = \frac{\rho_B L^2}{2bD_e C_{Ag}}$	$t/\tau = X_B,$ $\tau = \frac{\rho_B L}{bk_s C_{Ag}}$
Cilindro	$t/\tau = X_B,$ $\tau = \frac{\rho_B R}{2bk_g C_{Ag}}$	$t/\tau = X_B + (1-X_B)\ln(1-X_B),$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{4bD_e C_{Ag}}$	$t/\tau = X_B,$ $\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}}$
Esfera	$t/\tau = X_B,$ $\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_g C_{Ag}}$	$t/\tau = 1-3(1-X_B)^{2/3} + 2(1-X_B),$ $\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Ag}}$	$t/\tau = 1 - (1-X_B)^{1/3}$ $, \tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Ag}}$

donde

R es el radio de la esfera / cilindro

L es la longitud de la lámina

ρ_B es la densidad molal del sólido

Para determinar cuál es la etapa controlante se representa $f_i(x)$ frente al tiempo. La ecuación que se ajuste mejor a los datos experimentales será la que determine la etapa controlante. Del ajuste se obtiene el valor de τ .

Algunas consideraciones sobre este modelo:

- Es válido para reacciones gas-sólido catalíticas y no catalíticas.
- Es aplicable a sólidos no porosos o poco porosos. La reacción siempre tiene lugar en la interfase entre las cenizas y la zona no reaccionada.
- Puede tener lugar un cambio en la etapa controlante a lo largo de la reacción.
- Cambios en la estructura del sólido, como por ejemplo sinterización, provocan grandes variaciones de la resistencia de la difusión.
- Por lo general, excepto cuando la reacción es muy rápida, la resistencia en la película gaseosa no es la etapa controlante. Para tiempos de reacción cortos la etapa controlante es la reacción química. A medida

que se va formando la capa de cenizas, ésta pasa a ser la etapa controlante.

- El modelo MND supone conversión total en un tiempo finito.
- El modelo MND no explica conversiones menores a 1 o formas sigmoides de X /t.

9.6.2.- Modelo de reacción en volumen ó de conversión uniforme (MCU)

En sólidos porosos, el gas puede difundirse a través de los mismos y la reacción puede suponerse que tiene lugar en todo el volumen de la partícula. En general, la velocidad de reacción en el interior es menor que en la superficie debido al gradiente de concentración. En el caso particular en que no hay resistencia a la difusión, la reacción es uniforme en toda la partícula. Este caso corresponde al *modelo homogéneo*.

La velocidad de reacción por unidad de volumen de la partícula para el modelo MCU viene dada por la expresión:

$$R_A = kC_A^m C_B^n \quad (9.6.5)$$

donde m y n son los órdenes de reacción respecto al gas y el sólido respectivamente. La velocidad de reacción depende de la actividad y concentración del sólido reactante. Unicamente para ciertos valores de n (n<1), el sólido se convertirá totalmente para cualquier punto de la partícula.

Las ecuaciones generales de conservación para el gas y el sólido vienen dadas por las expresiones:

$$\nabla^2 \hat{C}_A = \phi^2 \hat{C}_A^m \hat{C}_B^n \quad (9.6.6)$$

$$-\frac{d\hat{C}_B}{d\hat{t}} = \hat{C}_A^m \hat{C}_B^n \quad (9.6.7)$$

donde ϕ es el módulo de Thiele, definido por la expresión:

$$\phi = \left[\frac{kC_{Ab}^{m-1} C_{B0}^n R^2}{D_e} \right]^{1/2} \quad (9.6.8)$$

y

$$\hat{t} = \frac{v_B k}{v_A} C_{Ab}^m C_{B0}^{n-1} \quad (9.6.9)$$

Las condiciones límite requeridas para la solución del modelo són:

$$\text{Para } t = 0 \quad \hat{R} = 1 \quad ; \quad \hat{C}_B = 1$$

$$\text{Para } t > 0 \quad \hat{R} = 1 \quad ; \quad \frac{d\hat{C}_A}{d\hat{R}} = Sh(1 - \hat{C}_A) \quad \text{ó} \quad \hat{C}_A = 1$$

$$\text{Para } t < 0 \quad \hat{R} = 0 \quad ; \quad \frac{d\hat{C}_A}{d\hat{R}} = 0$$

En general no hay solución analítica para este modelo. Únicamente existen soluciones propuestas para casos particulares. Por ejemplo, para $\phi < 0,2$ se tiene:

$$\text{Para } n = 1 \quad X_B = 1 - \exp(-\hat{t})$$

$$\text{Para } n = 0 \quad X_B = \hat{t}$$

Ishida i Wen (1968) propusieron otra solución dividiendo el tiempo de reacción en dos periodos, uno de velocidad constante y otro de velocidad decreciente, obteniendo las siguientes expresiones conversión / tiempo:

Zona de velocidad constante

$$X_B = \frac{3(\phi \coth \phi - 1)\hat{t}}{\phi^2 [1 + (1/Sh)(\phi \coth \phi - 1)]} \quad (9.6.10)$$

Zona de velocidad decreciente

$$X_B = 1 - \hat{R}_i^3 + \frac{3\hat{R}_i}{\phi^2} [\phi \hat{R}_i \coth(\phi \hat{R}_i)] \quad (9.6.11)$$

La conversión al final del periodo de velocidad constante se obtiene sustituyendo el valor de \hat{t} por \hat{t}_{cr} .

$$\hat{t}_{cr} = 1 + \frac{\phi^2}{6} \left(1 + \frac{2}{Sh}\right) - \left(1 - \frac{D_{eB}}{D_{eS}}\right) \ln \frac{\sinh \phi}{\phi} \quad (9.6.12)$$

9.6.3.- Modelo de partícula granulada (MPG)

Este modelo supone que cada partícula o pellet está formado por muchas partículas esféricas de igual tamaño. Cada partícula o grano reacciona independientemente de las otras según un modelo de núcleo decreciente (MND), sin ver modificado su tamaño.

El modelo matemático debe tener en cuenta, por un lado, la velocidad de reacción para una partícula y, por otro, el balance de materia del gas en el pellet y su relación con la fracción de sólido consumido. Las expresiones de velocidad de difusión en la zona reaccionada y de la reacción en la interfase de cada grano llevan a las expresiones siguientes:

$$R_{G_A} = \frac{4\pi D_{eG} r_{G_i} r_{G_0}}{r_{G_i} - r_{G_0}} (C_{A_s} - C_{A_i}) \quad (9.6.13)$$

$$R_{G_A} = 4\pi r_{G_i}^2 k_s C_{A_i} \quad (9.6.14)$$

donde

D_{eG} es el coeficiente de difusividad efectiva del reactante gaseoso en la película

k_s es el coeficiente cinético de primer orden para la reacción en la superficie

Eliminando la concentración desconocida en la interfase C_{A_i} , se obtiene la velocidad total para cada grano:

$$R_{G_A} = \frac{4\pi r_{G_i}^2 k_s C_A}{\left(1 + r_{G_i} k_s / D_{eG}\right) \left(1 - r_{G_i} / r_{G_0}\right)} \quad (9.6.15)$$

Aplicando la velocidad de reacción en cada grano en la ecuación de conservación global del pellet, siendo f la fracción de partícula sin reaccionar:

$$\nabla^2 C_A = R_{G_A} \frac{3(1-f)}{4\pi r_{G_0}^3} \quad (9.6.16)$$

Numerosos autores han hallado soluciones numéricas para casos particulares de este modelo. En cualquier caso, para poder describir el modelo de grano se precisan siempre dos parámetros: (i) τ_g , el tiempo para la conversión total de uno de los granos y (ii) τ_a , el tiempo para la conversión completa de la partícula por difusión si $\tau_g = 0$. Según estos parámetros, el modelo permite predecir los casos siguientes:

MODELOS CINETICOS GENERALES PARA REACCIONES SOLIDO-FLUIDO

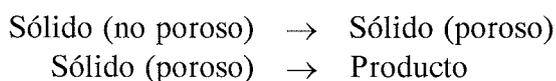
- $\tau_g \gg \tau_a$. La difusión es despreciable, todos los granos reaccionan independientemente al mismo tiempo y de la misma manera. Se puede aplicar el modelo MND con control de la reacción o de la difusión en la capa de cenizas.
- $\tau_g \ll \tau_a$. Se observa un modelo MND con control de la difusión en las cenizas.
- $\tau_g \cong \tau_a$. Se puede esperar un comportamiento intermedio entre la difusión en la capa de cenizas y la reacción química.

Algunas consideraciones sobre este modelo:

- Es aplicable a pellets formados por compactación de partículas finas.
- No es aplicable a minerales naturales, donde los granos serían ficticios.
- No es aplicable para curvas de conversión / tiempo de forma sigmoideal, ni para curvas que no alcanzan la conversión total.

9.6.4.- Modelo de la partícula resquebrajada (MPR)

Fue desarrollado por Park i Levenspiel (1974), y explica la reacción en el sólido en dos etapas consecutivas:



En la primera etapa se puede producir un cambio físico sin reacción química o bien una reacción química obteniendo una conversión intermedia. La segunda etapa consiste en la reacción química por la acción del gas para obtener el producto final. El mecanismo de una reacción gas-sólido según este modelo se explica mediante las siguientes etapas:

- El gas A ataca primero la superficie del pellet provocando fisuras que empiezan a avanzar hacia el núcleo. El tiempo τ_c define el tiempo que tarda el frente en llegar al centro del pellet.
- El sólido que queda después del ataque consiste en una estructura porosa de granos que permite el paso del gas, que alcanza una concentración uniforme a lo largo de las rendijas.

APENDICES

- Cada uno de los granos formados de radi r_g , $r_g \ll R$, reaccionan siguiendo el modelo de núcleo decreciente con control de la reacción y/o de la capa de cenizas, con un tiempo para la conversión total definido por τ_g .
- La expresión de la velocidad de ataque es de primer orden respecto al gas, tanto para la conversión de los granos formados como para la fisura del pellet.

El MPR es, por tanto, un modelo de dos parámetros: (i) τ_g , el tiempo para la conversión completa de uno de los granos formados y (ii) τ_c , el tiempo para que el pellet llegue a ser totalmente poroso, es decir, para que la rendija llegue al núcleo del pellet. El tiempo total para la conversión completa del pellet vendrá dado por la suma de estos dos tiempos. Park i Levenspiel desarrollaron el modelo matemático en cuatro etapas:

1.- La velocidad de avance de la fractura a lo largo del pellet viene dada por:

$$\frac{dr_c}{dt} = -\frac{k_c C}{\rho_s} \quad (9.6.17)$$

donde ρ_s es la densidad molar del sólido reactante, mol/l³, k_c es la constante de primer orden que representa la velocidad de avance del frente, C es la concentración del gas y r_c es el radio de la partícula sin reaccionar. Integrando la expresión se obtiene:

$$\frac{r_c}{R} = 1 - \frac{t}{\tau_c} \quad (9.6.18)$$

donde el tiempo para la fractura total del pellet viene definido por:

$$\tau_c = \frac{\rho_s R}{k_c C} \quad (9.6.19)$$

2.- Determinación de la edad de los granos en diferentes posiciones y para diferentes tiempos, se definen:

$t_c(r)$, tiempo que tarda el frente de la fractura en llegar a la posición r del pellet

$t_g(r)$, edad de los granos en la posición r

$X_g(r)$, conversión en los granos de edad $t_g(r)$ respecto al sólido inicial

$Y_g(r)$, conversión de los granos de edad $t_g(r)$ respecto al intermedio I

Para un tiempo cualquiera t , se cumple:

$$t_g(r) = t - t_c(r) \quad (9.6.20)$$

Combinando esta expresión con la ecuación (A.66), se obtiene la edad fraccional de los granos en la posición r :

$$\frac{t_g(r)}{\tau_g} = \frac{t - \tau_c(1 - r/R)}{\tau_g} \quad (9.6.21)$$

3.- La conversión en cada grano, de acuerdo con el modelo MND, da en caso de control de la reacción:

$$\frac{t_g(r)}{\tau_g} = 1 - [1 - Y_g(r)]^{1/3} = 1 - \left[\frac{1 - X_g(r)}{1 - X_i} \right]^{1/3} \quad (9.6.22)$$

y en caso de control en la capa de cenizas:

$$\begin{aligned} \frac{t_g(r)}{\tau_g} &= 1 - 3[1 - Y_g(r)]^{2/3} + 2[1 - Y_g(r)] = \\ &= 1 - 3 \left[\frac{1 - X_g(r)}{1 - X_i} \right]^{2/3} + 2 \left[\frac{1 - X_g(r)}{1 - X_i} \right] \end{aligned} \quad (9.6.23)$$

4.- La conversión para todo el pellet vendrá dada por:

$$1 - X = \frac{\int_0^R [1 - X_g(r)] r^2 dr}{\int_0^R r^2 dr} = \frac{3}{R^3} \int_0^R [1 - X_g(r)] r^2 dr \quad (9.6.24)$$

La resolución de la integral requiere la combinación de (9.6.24) con las ecuaciones (9.6.18), (9.6.20) y (9.6.21) o (9.6.22). Sin embargo, el desarrollo matemático de los diferentes casos es muy extenso. A continuación se muestran las predicciones del modelo para alguno de los casos extremos:

APENDICES

- $\tau_g \ll \tau_c$. El proceso se halla controlado por la fractura, mucho más lenta que la conversión de los granos. El desarrollo matemático da lugar a un modelo MND con control de la reacción química. Este caso corresponde a partículas grandes.
- $\tau_g \gg \tau_c$. Se da un resquebrajamiento rápido del pellet y una lenta conversión de los granos. El desarrollo matemático da lugar a un modelo MND con control de la reacción i bien de la capa de cenizas.
- $\tau_g \rightarrow \infty$. La partícula se resquebraja muy rápidamente, con reacciones muy lentas en los granos. Este caso explica aquellas reacciones donde se forma una capa de cenizas prácticamente impermeable alrededor de la partícula que impide el paso del gas. La reacción tiene lugar en dos etapas consecutivas: la primera en la que se resquebraja la partícula (control de la reacción) y la segunda donde el control lo realiza la difusión a través de la capa de cenizas. Permite explicar conversiones inferiores a la unidad.

9.7.- METODOS DE CALCULO DE SUPERFICIE ESPECIFICA Y POROSIDAD

El presente apéndice es un resumen del capítulo 3.2 del trabajo de Escudero (1987)

9.7.1.- Fundamentos sobre medición de superficies específicas

La técnica de adsorción física de gas permite establecer el área superficial y la porosidad de un sólido. El proceso de adsorción se lleva a cabo a temperatura constante midiendo los incrementos y decrementos de presión y/o volumen del gas o el aumento o descenso de peso del sólido. Después de un tiempo, la presión alcanza un valor constante: la cantidad de gas adsorbido depende entonces de la presión y temperatura del sistema, de la superficie específica, de la porosidad del adsorbente y de la naturaleza del par gas-sólido. Cuando las mediciones se llevan a cabo a temperatura constante, la cantidad de gas adsorbido es únicamente una función de la presión para un par gas-sólido dado. La representación gráfica de la cantidad de gas adsorbido frente a la presión del gas, o mejor del cociente (P_e/P_s), se denomina isoterma de adsorción-desorción. En cada isoterma pueden distinguirse tres regiones bien diferenciadas (Deitz, 1965) (figura 9.7.1). El parámetro característico (P_e/P_s) es el cociente entre la presión de equilibrio del gas en el instante considerado (P_e) y la presión de saturación (P_s). La primera zona se halla localizada en valores de (P_e/P_s) inferiores o iguales a 0,01 y se denomina región de la ley de Henry, en la cual se cumple esta ley, que viene expresada por la ecuación:

$$V_d = 10^{-4} K_h P_e S$$

donde V_d es el volumen de gas adsorbido sobre la superficie del sustrato expresado en fase líquida (mL/g); K_h es la constante de la ley de Henry expresada en Å/atm y depende de la temperatura y de la naturaleza del sustrato y del adsorbato; P_e es la presión de equilibrio (atm) y S es la superficie específica del sustrato (m²/g). La segunda parte de la curva corresponde a la región monocapa y se encuentra localizada en torno a valores de (P_e/P_s) iguales a 0,2. En este intervalo el volumen adsorbido es una función lineal de la presión. Por último, para valores de (P_e/P_s) en el rango 0,3 - 1 se encuentra localizada la región posterior a la monocapa y que se conoce como región multicapa, en la que el volumen de gas adsorbido V_a aumenta apreciablemente por formación de multicapas y por condensación del adsorbato en los poros del sustrato cuando éste es poroso.

APENDICES

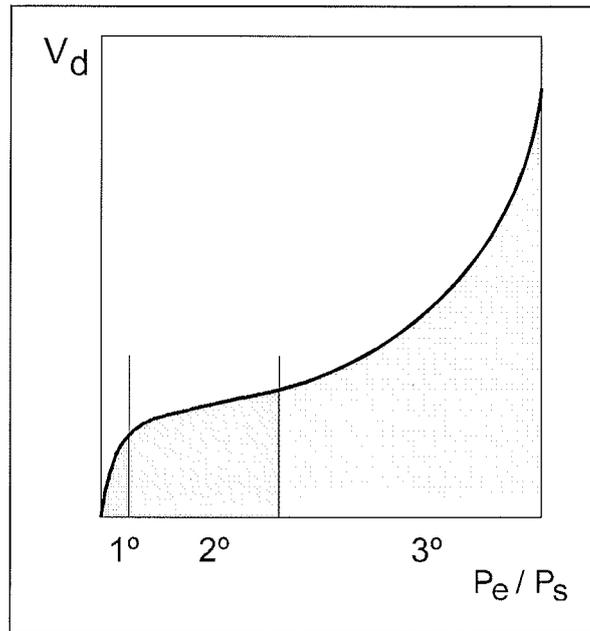


Figura 9.7.1.- Regiones de una isoterma de adsorción

Tabla 9.7.1.- Relación entre la forma de la isoterma de adsorción-desorción y la textura del sustrato (Gregg y Sing, 1982)

TIPO DE ISOTERMA	TEXTURA DEL SUSTRATO
I	Microporoso
II	No poroso
III	No poroso o macroporoso
IV	Mesoporoso
V	Mesoporoso o microporoso
VI	Microporoso

Tabla 9.7.2.- Relación entre el ciclo de histéresis y la forma del poro

TIPO DE CICLO DE HISTERESIS	FORMA DEL MESOPORO
H1	Intersticios de aglomerados o compactación de partículas
H2	No está bien definido
H3	Poros en forma de hendidura o estructura laminada del sólido
H4	Existencia de microporos

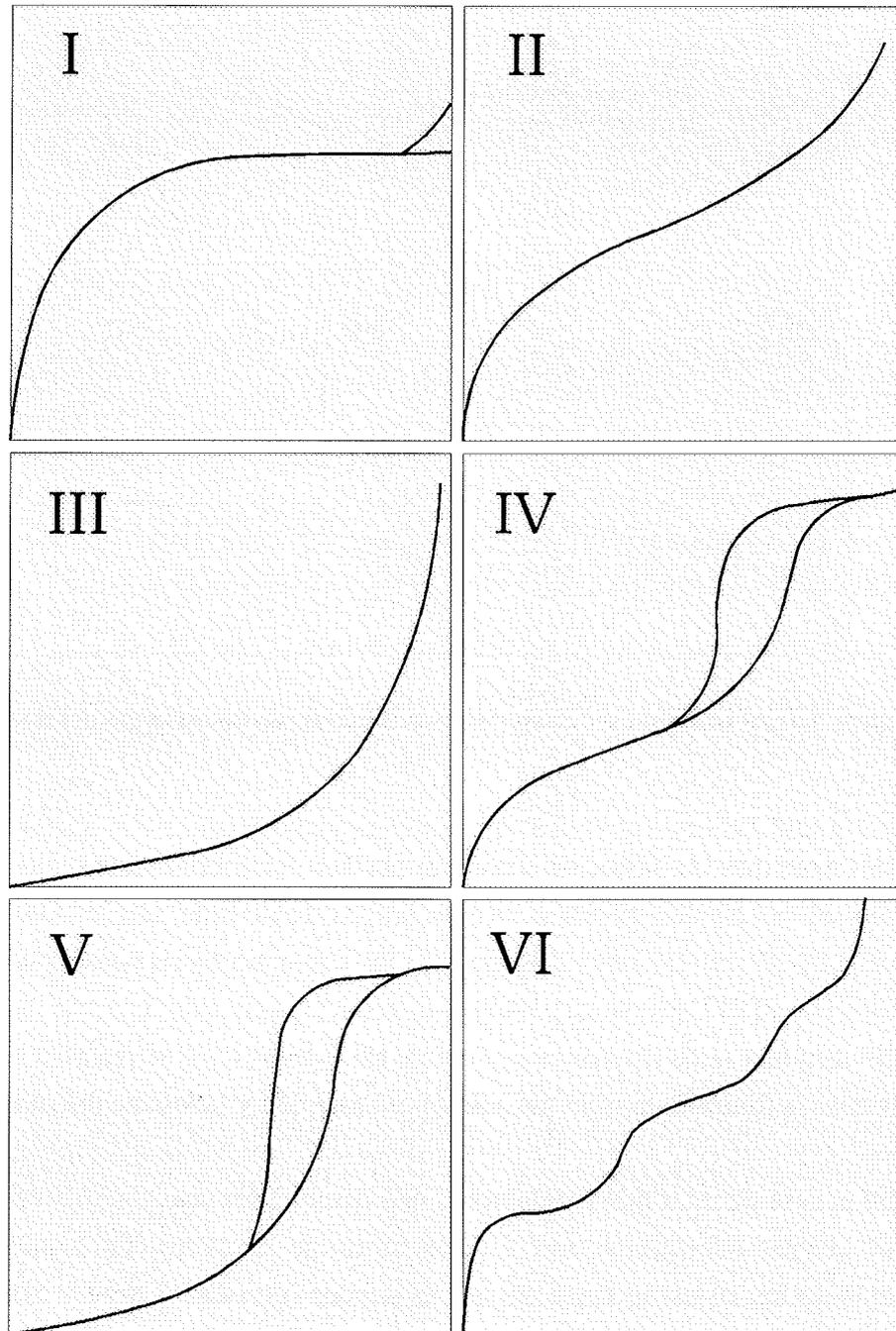


Figura 9.7.2.- Clasificación de los distintos tipos de isoterma

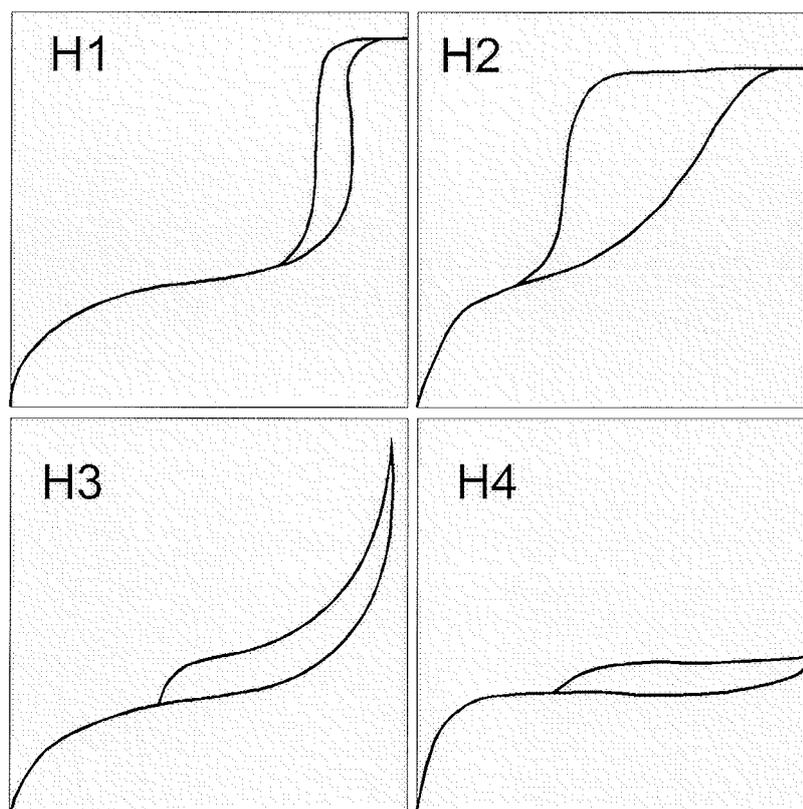


Figura 9.7.3.- Clasificación de los ciclos de histéresis de las isothermas del tipo IV

Las isothermas de adsorción-desorción pueden presentar distintas formas pero, por lo general, se pueden clasificar en seis grupos de acuerdo con la porosidad del soporte (figura 9.7.2). De estos seis grupos, los cinco primeros corresponden a los establecidos por BDDT (Brunauer, 1940) y el sexto, denominado isoterma escalonada, fue identificado más tarde (Joyner et al., 1945). En la tabla 9.7.1 se presenta la relación existente entre la forma de la isoterma adsorción-desorción y la textura del sustrato.

En el caso de un sólido mesoporoso, que proporcione una isoterma del tipo IV, es posible obtener información acerca de la forma de los poros, de acuerdo con la clasificación de los ciclos de histéresis que se pueden presentar (Gregg y Sing, 1982) (De Boer, 1958). Esta clasificación se presenta en la figura 9.7.3 y contempla cuatro tipos diferentes de ciclos de histéresis. En la tabla 9.7.2 se relaciona el tipo de ciclo de histéresis con la forma de los mesoporos.

9.7.2.- Cálculo del área superficial

Los métodos empleados para calcular el área superficial de un adsorbato del cual se posee la isoterma de adsorción son muchos. Estos se pueden agrupar atendiendo a la zona de la isoterma que emplean para realizar los cálculos. Si se pudiera obtener el valor del coeficiente K_h para el par adsorbato/adsorbente utilizado se podría calcular el área superficial representando V_d frente a P_e . Pero este método no es el habitualmente empleado, ya que el rango de valores de (P_e/P_s) en que es de aplicación es muy estrecho. El segundo tramo de la isoterma de adsorción es el más empleado para determinar el valor del área superficial y del que existen más métodos. Todos ellos se basan en la expresión:

$$S = \frac{\sigma_m V_m N}{M_v} \quad (9.7.1)$$

donde σ_m es el área que ocupa cada molécula de gas adsorbida (m^2), V_m es el volumen de monocapa expresado en fase gas en condiciones normales (mL/g), N es el número de Avogadro y M_v es el volumen molar de un gas en condiciones normales (mL/mol), aunque difieren en la forma de calcular el volumen de monocapa, que se puede determinar mediante los siguientes métodos:

(i) **A partir de la ecuación de Langmuir** (Langmuir, 1916) en el intervalo (P_e/P_s) entre 0 y 0,20 (atm^{-1}) (donde K_l es la constante de adsorción isoterma para la ecuación de Langmuir):

$$\frac{P_e}{V_a} = \frac{1}{K_l V_m} + \frac{P_e}{V_m} \quad (9.7.2)$$

(ii) **A partir del volumen adsorbido** cuando $(P_e/P_s) = 0,20$ (Innes, 1968):

$$V_m = 0,84 V_{0,2} \quad (9.7.3)$$

(iii) **Por el método del punto B** (Innes, 1968) que consiste en trazar una línea recta a través de varios puntos para los que (P_e/P_s) varía entre 0,1 y 0,4. El punto inferior en que la isoterma se separa de esta recta es el denominado punto B, cuyo correspondiente volumen adsorbido sería V_m .

(iv) **Mediante la relación de Hansen** (Hansen, 1963), válida para valores de (P_e/P_s) entre 0,2 y 0,4:

APENDICES

$$V_m = V_a(1,03 - (P_e/P_s)) \quad (9.7.4)$$

(v) *Por el método de BET* (Brunauer et al., 1938), que es el más empleado y a través del que se obtiene una ecuación válida para valores de (P_e/P_s) entre 0,05 y 0,35:

$$\frac{P_e}{V_a(P_s - P_e)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{P_e(C - 1)}{V_m P_s C} \quad (9.7.5)$$

donde C es la constante de la ecuación de BET, que depende del par substrato-adsorbente.

(vi) *A partir de la expresión de Harkins y Jura* (Harkins y Jura, 1944), empleando el tramo final de la isoterma, aunque este método también es aplicable en el tramo final de la isoterma:

$$\log \frac{P_e}{P_s} = B - \frac{A}{V_a^2} \quad (9.7.6)$$

$$S = K_j \sqrt{A} \quad (9.7.7)$$

donde K_j es una constante para cada gas a una temperatura fijada y es independiente del substrato, y A y B son las constantes del ajuste.

9.7.3.- Cálculo de la porosidad

Los poros de un sólido se pueden dividir en tres grupos, atendiendo a su tamaño: macroporos, mesoporos y microporos. En la tabla 9.7.3 se da el rango de diámetros para cada grupo. En un mismo substrato pueden presentarse distintos tipos de poros, determinándose de forma distinta la distribución de cada uno de ellos.

La distribución de macroporos no se puede obtener mediante la técnica de adsorción física de nitrógeno y es necesario recurrir al empleo de otras técnicas, como por ejemplo la porosimetría de mercurio (Lowell y Shields, 1984).

Tabla 9.7.3.- Clasificación de los tipos de poro por tamaños

TIPO DE PORO	RANGO (Å)
Macroporo	> 500
Mesoporo	20 - 500
Microporo	< 20

La distribución de tamaño de mesoporo se determina a partir de los resultados obtenidos en el tramo final de la isoterma de adsorción-desorción del gas, donde aparece el ciclo de histéresis. El punto de presión más bajo del ciclo de histéresis corresponde al tamaño más pequeño de poro, en el que empieza a producirse la condensación. La relación entre esa presión y el tamaño de poro viene determinada por la ecuación de Kelvin, que es aplicable únicamente para valores de R_k en torno a 250 Å (Gregg y Sing, 1982):

$$R_k = \frac{-2 \cdot 10^4 \gamma_{lv} V_l \cos\delta}{R_g T \ln(P_e/P_s)} \quad (9.7.8)$$

donde R_k es el radio de Kelvin (Å), γ_{lv} es la tensión superficial (N/m²), V_l es el volumen molar medido en fase líquida (mL/mol), δ es el ángulo de contacto y R_g (constante de los gases atm.L/mol K). En el caso del nitrógeno a la temperatura de nitrógeno líquido tenemos que la ecuación anterior se expresa como:

$$R_k = \frac{-4,10}{\log(P_e/P_s)} \quad (9.7.9)$$

Para determinar el tamaño de mesoporos se precisa conocer también el espesor de la película de adsorbato, para el que existen múltiples expresiones. En el caso del N₂ se puede emplear una expresión empírica del tipo Harkins y Jura (Allen, 1981):

$$\log(P_e/P_s) = 0,034 - (13,99/t_e^2) \quad (9.7.10)$$

donde t_e es el espesor de película del adsorbato (Å).

Establecido el valor de R_k y t_e existen varios métodos distintos de calcular su distribución, dependiendo de la forma del mesoporo (Allen, 1981). El radio del mesoporo será:

APENDICES

$$R_p = R_k + t_e \quad (9.7.11)$$

La distribución de microporos se realiza por el método MP (Micropore Analysis) (Mikhail et al., 1968a y 1968b). Se debe representar V_d frente a t_e y de acuerdo con la variación de la derivada de esa curva en cada punto se determina la distribución. Para calcular V_d en función del valor de V_a , en el caso del nitrógeno a temperatura del nitrógeno líquido se emplea la ecuación:

$$V_d = 1,547 \cdot 10^{-3} V_a \quad (9.7.12)$$

Esta representación gráfica de V_d frente a t_e es útil también para establecer si un substrato posee más de un tipo de poro. Así, por ejemplo, las desviaciones de la idealidad de una isoterma correspondiente a un adsorbente no poroso podrían deberse a la existencia de microporos en la muestra (Gregg y Sing, 1982). Para comprobarlo se representan las gráficas de V_d frente a t_e y la ordenada en el origen proporciona el valor del volumen de microporo en la muestra (figura 9.7.4). La misma gráfica permite también detectar la presencia de mesoporos, ya que puede observarse una curvatura como la representada en la figura 9.7.5. El radio de mesoporo más pequeño presente en la muestra también se puede determinar a partir del tamaño de película correspondiente al punto donde se separan recta y curva. Mediante la ecuación (9.7.10) se calcula el correspondiente valor de (P_e/P_s) . Con este dato, y a través de la ecuación (9.7.9) se puede determinar el radio de Kelvin del citado mesoporo y por último, con la ecuación (9.7.11) se calcula el radio del mesoporo.

Si la muestra resultara ser no porosa se podría determinar también su área específica directamente a partir de la curva V_d-t_e ya que podría establecerse la siguiente relación:

$$V_d = 10^{-4} S t_e \quad (9.7.13)$$

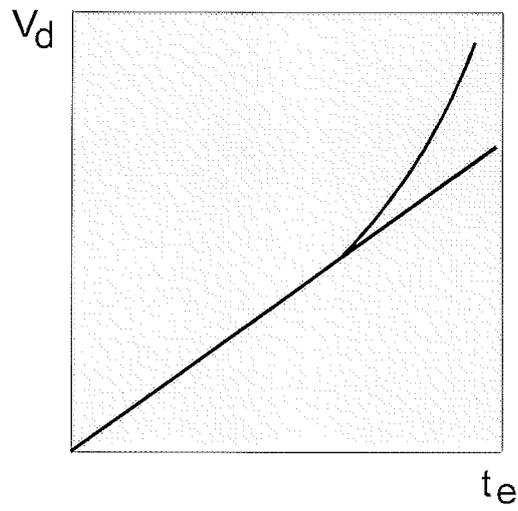


Figura 9.7.4.- Curvatura de la recta $V_d - t_e$ debida a la presencia de mesoporos

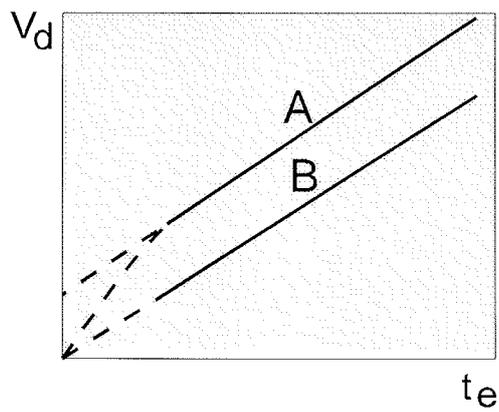


Figura 9.7.5.- Representación de las curvas $V_d - t_e$ para isotermas de tipo no ideal (A) (B muestra el equivalente para una isoterma ideal)

9.8.- RESUMEN DE LAS FICHAS JCPDS

Se presenta a continuación una tabla en la que se indican los picos de difracción más intensos para las sustancias patrón empleadas en XRD. Los valores se hallan expresados en distancia, acompañados del orden de prelación: X corresponde al pico 100% y los valores numéricos entre 1 y 9 expresan su valor relativo en % dividido por 10. Para las zeolitas, G corresponde al pico más intenso.

NOMBRE	Nº JCPDS	PICOS MAS INTENSOS							
		d (Å)							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Caolinita	14-0164	7,17/X	1,49/9	3,58/8	1,62/7	4,37/6	1,59/6	4,19/5	2,50/5
Mica (Illita)	26-0911	3,34/X	10,0/9	5,02/5	2,01/5	2,99/2	4,48/2	3,20/2	4,44/1
Cuarzo	33-1161	3,34/X	4,26/2	1,82/1	1,54/1	2,46/1	2,28/1	1,37/1	1,38/1
Microclina	19-0932	3,24/X	3,29/5	4,22/5	2,16/3	1,80/3	3,80/2	3,48/2	3,74/1
Dravita férrica	33-1261	2,63/X	6,63/9	4,05/9	3,05/9	3,61/8	5,13/7	4,71/7	4,32/7
NaHSO ₄ ·2H ₂ O	25-0834	3,56/X	3,42/X	3,46/X	3,63/6	5,11/5	2,76/5	5,18/4	2,63/3
NaHSO ₄	25-0833	3,39/X	4,48/5	3,43/5	3,01/5	4,09/4	2,98/4	2,78/4	3,18/3
Na ₂ S ₂ O ₇	01-0834	3,04/X	3,38/8	3,13/6	2,89/6	4,65/5	4,37/4	2,34/3	1,79/2
Na ₃ H(SO ₄) ₂	32-1090	3,95/X	2,89/X	2,73/X	4,01/X	3,77/X	2,90/X	3,61/8	3,20/8
NaAl(SO ₄) ₂	27-0631	2,33/X	3,68/7	2,50/6	3,59/5	3,38/5	3,52/4	2,11/3	3,94/2
NaAl(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	19-1186	4,22/X	4,21/8	3,65/6	3,96/3	2,90/3	3,15/2	1,25/2	4,16/1
NaAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	01-0397	4,23/X	3,65/5	3,98/4	2,72/1	3,15/1	2,47/1	3,05/1	2,90/1
Na ₃ Al(SO ₄) ₃	03-0546	3,11/X	3,01/X	3,92/7	6,70/4	4,18/3	2,35/3	2,02/3	2,54/2
NaAlSiO ₄	11-0221	4,23/X	2,59/6	1,50/2	2,11/1	1,68/1	1,83/1	1,41/1	2,21/1
Na ₂ SO ₄	01-0990	2,82/X	2,66/X	3,87/6	3,56/4	1,93/4	4,60/1	1,57/1	1,48/1
Al(HSO ₄) ₃	28-0023	3,32/X	7,76/7	3,83/4	2,34/4	2,56/2	2,24/2	1,48/2	1,35/2
Al(HSO ₄) ₃ ·6H ₂ O	28-0104	4,28/X	3,05/9	9,06/8	4,04/8	3,67/7	2,54/7	4,67/5	3,27/5
Al ₂ H ₂ (SO ₄) ₄ ·8H ₂ O	22-0005	9,23/X	3,07/8	4,03/7	4,76/6	4,66/6	3,48/6	3,29/6	3,26/6
Al ₂ (SO ₄) ₃	30-0043	3,50/X	2,03/4	5,82/4	2,33/2	2,92/2	2,65/2	4,22/1	2,62/1
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·17H ₂ O	22-0022	13,4/X	4,48/9	3,36/2	6,72/1	4,39/1	3,46/1	3,02/1	4,33/1
α-Al ₂ O ₃	26-0031	2,12/X	1,44/8	1,39/7	1,88/6	0,81/4	2,55/4	2,36/3	1,64/3
δ-Al ₂ O ₃	04-0877	1,39/X	2,73/8	1,99/8	2,43/6	1,40/6	2,87/4	2,28/4	1,54/4
γ-Al ₂ O ₃	10-0425	1,98/X	1,40/X	2,39/8	2,28/5	4,56/4	1,52/3	2,80/2	1,14/2
η-Al ₂ O ₃	04-0875	1,40/X	1,97/8	2,40/6	4,60/4	2,27/3	2,80/2	1,52/2	1,14/2
θ-Al ₂ O ₃	11-0517	1,39/X	2,85/8	2,72/8	2,43/8	2,01/8	4,50/6	2,31/6	2,24/6
Mullita	15-0776	3,39/X	3,43/X	2,21/6	5,39/5	2,54/5	2,69/4	1,52/4	2,12/3
Nefelina	35-0424	3,83/X	3,00/X	4,17/8	3,27/7	2,57/5	4,32/4	2,88/4	2,34/4
Zeolita Na-A	39-0222	12,3/G	8,70/G	2,98/G	3,71/G	3,29/G	2,62/G	4,10/G	7,10/
Zeolita P	12-0214	3,18/X	7,10/6	4,10/6	2,68/6	5,00/4	2,36/2	3,45/1	2,90/1
Zeolita P	12-0221	7,10/X	4,09/X	3,18/X	3,11/X	2,68/8	5,00/6	4,94/6	2,65/6
Zeolita Na-X	39-0218	14,5/G	8,85/X	2,89/7	3,82/6	5,74/6	3,35/6	2,80/4	2,67/4
Sodalita	37-0476	3,62/X	6,28/4	2,09/2	2,56/2	2,37/2	2,81/1	4,44/1	1,57/1
Cancrinita	25-0776	3,21/X	4,64/9	3,64/7	2,10/7	1,49/5	1,45/5	10,9/4	2,73/4

