

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Facultad de Química

EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA EN LA FABRICACION DE ACIDO FOSFORICO

T E S I S

Que para obtener el título de

INGENIERO QUIMICO

p r e s e n t a

MARTHA RUBIO FREIDBERG

316

México, D. F.,

1975



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis

ADQ. 1975

FECHA 1975

PROC. M-1-288



QUIMICA

J u r a d o A s i g n a d o :

Presidente	Prof. Francisco Javier Garfias A.
Vocal	Prof. Natalia E. De la Torre A.
Secretario	Prof. Juan Mateo Fritz Corona
1o. Suplente	Prof. Rosa Martha Gonzalez
2o. Suplente	Prof. Manuel Humberto Larios V.

Sitio donde se desarrolló la tesis: Facultad de Química
U.N.A.M., México, D.F.

SUSTENTANTE: Martha Rubio Freidberg

ASESOR: Prof. Natalia E. De la Torre A.

Con cariño a mis padres

A mis hermanos

A mis abuelitos

A mi tío Anatolio

A Moy

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Dr. Liberto De Pablo por la ayuda que me brindó en el desarrollo de esta tesis. Asimismo, agradezco a Natalia De la Torre su valiosa colaboración y dirección en este trabajo, y al Dr. Francisco Javier Garfias su asesoría en él.

INDICE

CAPITULO I .		
Introducción		1
CAPITULO II .		
Descripción del Proceso de Obtención de Fertilizantes		3
CAPITULO III .		
Tensoactivos y su Efecto en el Hábito Cristalino		9
CAPITULO IV .		
Descripción de las Técnicas Analíticas Empleadas		12
a) Espectro por Difracción de Rayos X		13
b) Fotografía en Microscopio de Alta Resolución		21
c) Espectro de Infrarojo		23
d) Resonancia Magnética Nuclear		26
CAPITULO V .		
Descripción del Método Experimental		28
CAPITULO VI .		
Resultados		32
CAPITULO VII .		
Análisis de Resultados		64
CAPITULO VIII.		
Conclusiones		69
CAPITULO IX .		
Apéndice		70
CAPITULO X .		
Bibliografía		74

CAPITULO I

INTRODUCCION

El proceso industrial que se utiliza para producir ácido fosfórico a partir del ácido sulfúrico y de la roca fosfórica, requiere de la filtración del sulfato de calcio que se precipita durante la reacción química. Con frecuencia, los cristales empaquetan el medio filtrante, lo que conduce a una filtración lenta y costosa. Las condiciones más favorables para la filtración se tienen cuando el cristal es de sulfato de calcio hemihidratado, por lo que debe evitarse la formación del dihidrato. Cuando se forma el hemihidrato, se puede obtener ácido de una mayor concentración.

En este trabajo se analiza el efecto del tamaño de las partículas de la roca fosfórica, y de la presencia de un agente tensoactivo en el hábito del cristal de sulfato de calcio. Se usa el mismo tensoactivo que se ha utilizado anteriormente en otros estudios sobre la modificación del hábito cristalino del bicarbonato de sodio y del sulfato de calcio.

La reacción química se efectuó a diferentes condiciones de reacción (temperatura, concentración de tensoactivo y concentración de P_2O_5) y de tamaño de partícula, y se relacionan con la forma, tamaño y hábito de los cristales de sulfato de calcio.

Se ha hecho hincapié en el estudio de las muestras en base a diversas técnicas analíticas. Para establecer la forma de los cristales de sulfato de calcio, se obtuvo el espectro de difracción de rayos X de cada una de las mues-

tras sólidas. Estos mismos cristales se fotografiaron con ayuda del microscopio para conocer su forma y tamaño, y se determinó el espectro en el infrarrojo, para complementar la información obtenida. Al producto líquido de la reacción se le determinó su espectro por resonancia, para estudiar el efecto de los diferentes minerales presentes en sus propiedades magnéticas, y la densidad.

Los resultados obtenidos muestran que el efecto de la temperatura y de la concentración de P_2O_5 en la formación de los cristales de sulfato de calcio depende del tamaño de la partícula de roca fosfórica. Esta información puede ser útil en el proceso industrial. La presencia de un tensoactivo (polímero con centros activos aniónicos) a diferentes concentraciones también afecta el hábito cristalino.

CAPITULO II

DESCRIPCION DEL PROCESO DE OBTENCION DE FERTILIZANTES

La mayoría de los fertilizantes fosfatados se obtienen a partir de roca fosfórica. Como el fósforo en la roca fosfórica se encuentra formando compuestos insolubles en agua o en citrato de amonio, no es metabolizado por las plantas, y es necesario solubilizarlo. Gran parte de los tratamientos usados dependen de la formación de fosfato monocálcico, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y parte de fosfato dicálcico, CaHPO_4 . Se hace referencia a la cantidad de ácido fosfórico disponible como el A.P.A. de un fertilizante, dado como el % P_2O_5 , para definir la cantidad de fósforo en él.

Aproximadamente el 90 % del ácido fosfórico usado en la agricultura se presenta como superfosfato, producto que se obtiene tratando roca fosfórica con ácido sulfúrico, lo que da una mezcla de fosfato monocálcico y sulfato de calcio, y con un A.P.A. de 18 a 21 % , que depende del tipo de roca usada.

Al tratar la roca fosfórica con ácido fosfórico en vez de ácido sulfúrico, pueden obtenerse productos con un A.P.A. de 43 a 50 % , o sea, superfosfato doble y triple.

El ácido fosfórico que se usa en la manufactura de superfosfato doble y triple puede obtenerse por varios procesos. No es necesario un ácido de gran fuerza, por lo cual se sigue el procedimiento de "Vía Húmeda" , en que la roca fosfórica se trata con suficiente ácido sulfúrico para convertirlo en ácido fosfórico y sulfato de calcio, que se separa por filtración (11). Hay otros procesos que permiten obtener también ácido fosfórico.

Roca fosfórica es el término usado para designar los fosfatos minerales usados en la industria de fertilizantes, y una de las más usadas es la de Florida, cuya composición reportada en la literatura (23) es (para ser comparada posteriormente con el análisis de la roca usada en este trabajo) :

Compuesto	% Composición
P_2O_5	30 - 36
Fe_2O_3	0.7 - 2.6
Al_2O_3	0.7 - 1.1
CaO	46 - 50
MgO	0.04 - 0.6
F	3.8 - 4.0
Cl	0.003 - 0.03
I	0.0008 - 0.002
SiO_2	2 - 10
MnO	0.002 - 0.05
Na_2O	0.05 - 0.5
K_2O	0.05 - 0.5
SO_3	0.2 - 1.5
TiO_2	0.03 - 0.08
BaO	trazas
CuO	0.0005 - 0.003
NiO	0.003
ZnO	0.0005
SnO_2	0.002
MoO_3	0.002
V_2O_5	trazas - 0.02
Cr_2O_3	trazas - 0.015
B_2O_3	0.002 - 0.01
As_2O_3	0.001 - 0.005
Se	trazas
CO_2	1.5 - 4.4

Compuesto	% Composición
C orgánico	0.25 - 0.4
N	0.005 - 0.02

El flúor se encuentra como fluorapatita, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 \text{F}_2$, muy poco soluble, y como fluoruro de calcio.

La distribución aproximada de los tamaños de partícula obtenidos en el molido de la roca fosfórica de Florida, antes de ser procesada, consiste de (23) :

A través de la malla	40	50	60	70	80	100	200
(malla de Tyler)							
% acumulación	99.9	99.5	98.7	97	94	90	70

PROCESO DE OBTENCION DE ACIDO FOSFORICO POR "VIA HUMEDA"

El proceso de obtención de ácido fosfórico surgió al tratar de obtener ácido fosfórico concentrado, sin tener que evaporar. Se mezcló con ácido sulfúrico para tratar de aumentar el grado de superfosfato hecho a partir de roca fosfórica no concentrada. Al estudiarse la masa filtrable de licor madre concentrado, se vió que las condiciones de filtrado de ésta dependían básicamente de la forma de los cristales de sulfato de calcio, que se dá en tres formas: anhidro, CaSO_4 , dihidrato, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y hemihidrato, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Nordengren y asociados (1926) encontraron que el tipo de cristales producidos dependía de la temperatura de la masa y de la concentración de ácido fosfórico al precipitar. Se encontraban cristales estables en todas las formas cristalinas, pero si las condiciones se encontraban en el límite entre una y otra forma de cristal, se formaban suficientes cristales inestables, que eventual-

mente recristalizaban en el filtro, haciendo impenetrable al líquido de lavado a través de éste. Van't Hoff había estudiado con anterioridad las condiciones bajo las cuales los cristales de sulfato de calcio se formaban en agua. El sulfato anhidro existe como el anhidro insoluble, y el anhidro "soluble". Nordengren (1928) encontró que el hemihidrato en ácido fosfórico puede obtenerse en dos formas: una, que absorbe agua formando el dihidrato, y la otra estable. El producto estable podía lavarse en el filtro, pero el inestable, al formar el dihidrato, hacía que la solución de lavado no pudiera penetrar el filtro. Además, el hemihidrato puede encontrarse en dos formas cristalinas. Los cristales de hemihidrato estable son pequeños, pero se aglomeran rápidamente, y la masa puede filtrarse fácilmente. Los cristales inestables forman el dihidrato, con una baja velocidad de filtrado.

Con el objeto de obtener una masa fácilmente filtrable, la reacción debe efectuarse de tal forma que el sulfato de calcio forme cristales estables y grandes (o aglomerados). La formación de cristales estables con diferentes cantidades de agua de cristalización depende básicamente de la concentración de ácido fosfórico en la masa, y de la temperatura de reacción. Los diagramas de equilibrio en que se muestran las condiciones en que se forman hemihidrato estable, inestable, y dihidrato, se anexan en el apéndice (23).

Hay tres procesos de obtención de ácido fosfórico por vía húmeda: a) anhidro, b) dihidrato, c) hemihidrato.

En Fisons Fertilizers, Ltd. se han hecho estudios extensos de los procesos de dihidrato y de hemihidrato. En base a los diagramas de equilibrio para el sistema $\text{CaSO}_4 - \text{P}_2\text{O}_5$ -

H₂O y de la información física y química accesible, se estudiaron los límites de estabilidad del sulfato de calcio bajo diferentes condiciones de reacción. Se concluyó que puede producirse hemihidrato en forma estable en un intervalo amplio de concentraciones de P₂O₅, y que no se obtienen ventajas al favorecerse la formación del sulfato de calcio anhidro.

Uno de los principales problemas que se presentan en este proceso es la producción de cristales de hemihidrato en un medio que promueva un crecimiento cristalino adecuado. Este es uno de los factores más importantes que han impedido el desarrollo de procesos de obtención de ácido concentrado. Otras dificultades presentes en el proceso son el número y la interacción de variables, y la necesidad de tiempos de residencia grandes dentro del sistema reaccionante, tanto para alcanzar el equilibrio químico como el cristalino.

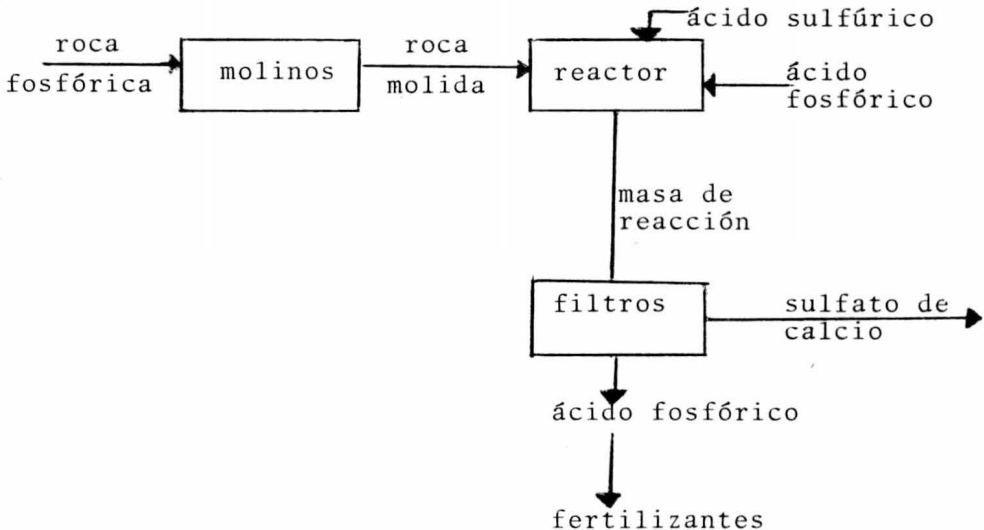
Desde el punto de vista de la cinética, la disolución de roca fosfórica en el proceso de obtención de hemihidrato no presenta problemas diferentes respecto al de obtención de dihidrato, sino al contrario. Al ser más severas las condiciones de reacción, la velocidad de disolución aumenta, y es permisible el uso de partículas de roca más toscas. Entre las variables con mayor efecto en el tamaño del cristal de hemihidrato, para una concentración fija de P₂O₅, las principales son mezclado y temperatura de reacción (20).

Industrialmente se ha encontrado que con un mayor número de etapas de reacción se obtienen mejores cristales. Además es necesaria una recirculación de una de las etapas hacia la primera. El intervalo de temperaturas en el que

se obtienen cristales de hemihidrato más adecuados, independientemente de la concentración de P_2O_5 , está entre 85 y $110^{\circ}C$. Al trabajar correctamente, el hemihidrato que se produce por este proceso filtra rápidamente, y puede ser lavado con facilidad. El número de etapas de lavado requeridas depende de la concentración de ácido producido, pero generalmente es de tres o cuatro. La estabilidad de los cristales es tal que no hay peligro de su transformación ni en el sistema reaccionante ni en el filtro, al ser lavados (20) .

Chelminsky y Somerville (1966) mejoraron la eficiencia de este proceso reduciendo el número de filtros necesarios, y por lo tanto, el número de etapas de lavado (5).

El diagrama a bloques correspondiente al proceso de obtención de ácido fosfórico por el método de "Vía Húmeda" es:



CAPITULO III

TENSOACTIVOS Y SU EFECTO EN EL HABITO CRISTALINO

Las sustancias, por lo general solutos, cuya característica es la de cambiar las propiedades superficiales o interfaciales de sus soluciones en alto grado, aún en concentraciones mínimas, se conocen como agentes de superficie activa, surfactantes o tensoactivos. Son sustancias que, por el hecho de formar una monocapa, modifican la tensión superficial del sustrato (la capa inferior). Generalmente se caracterizan por tener tanto un grupo liofílico (grupo afin al disolvente) como un grupo liofóbico (grupo no afin al disolvente).

Las propiedades que manifiestan más comúnmente son detergencia, emulsificación y mojado.

Los tensoactivos se clasifican en tres grupos:

- a) aniónicos, en cuyo caso el grupo al que se debe la actividad de superficie es el anión.
- b) catiónicos, cuando la actividad de superficie es debida al catión.
- c) no iónicos, cuando el grupo polar se encuentra dentro de la molécula.

Los agentes tensoactivos disminuyen la tensión superficial de un líquido, o reducen la tensión superficial entre dos líquidos inmiscibles (22).

En soluciones muy diluídas se comportan como un electrolito cualquiera, aumentando la conductividad en forma inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración,

umentando la presión osmótica proporcionalmente con la concentración, y disminuyendo la tensión superficial a altas concentraciones.

El efecto de los tensoactivos en el crecimiento de los cristales ha sido estudiado por varios investigadores. En algunos casos la presencia de un tensoactivo favorece la cristalización, mientras que en otros sistemas sucede lo contrario, lo cual puede deberse a un cambio en las propiedades termodinámicas del disolvente, o bien a un cambio en la solubilidad del soluto.

Sears propone que los tensoactivos se adsorben en los escalones de crecimiento de la cara del cristal, envenenando los centros activos, pero sin que estos sean incorporados al cristal. Cabrera dice que los surfactantes son adsorbidos en lugares planos, entre dos núcleos que crecen, reduciendo como consecuencia su crecimiento y quedando incorporados a la estructura cristalina. De ahí la existencia de cristales imperfectos.

Si se considera que el tensoactivo puede ser de cadena hidrocarbonada corta o larga, es posible que ocurran o no simultáneamente ambos fenómenos.

Por otro lado, Claes y Peerlaers proponen un cambio en la estructura del disolvente cerca de las caras del cristal. Al variar la estructura del primero, la energía específica de la superficie de cada cara es modificada, y por lo tanto, el crecimiento de éstas cambia (8).

La hipótesis más aceptada es la que dice que el tensoactivo se adsorbe preferentemente en una cara, bloqueando el acceso a las partículas de soluto. Esto impide que la ca-

ra afectada crezca, modificándose el hábito cristalino. En base a esta hipótesis es como se interpretan los resultados obtenidos en este trabajo (8).

Khamskii (16) clasifica a los tensoactivos en tres grupos, de acuerdo con la rapidez de formación de los cristales:

- a) Tensoactivos que tienen un ion común con el soluto, que actuando de acuerdo a la ley de acción de masas, aceleran el proceso de cristalización.
- b) Surfactantes que no tienen un ion común, y que afectan la cristalización en forma inversamente proporcional a su concentración.
- c) Compuestos orgánicos que se adsorben en cristales formando películas que retardan su crecimiento.

CAPITULO IV

DESCRIPCION DE LAS TECNICAS ANALITICAS EMPLEADAS

Las técnicas analíticas que se utilizaron en este trabajo están fundamentadas en métodos ópticos.

El principio fundamental en que se basan los métodos ópticos es la emisión de energía de una fuente, y su propagación a través de uno o varios medios hacia un receptor, donde es absorbido. En el trayecto entre la fuente y el receptor, el haz de radiación puede sufrir una absorción parcial por el medio a través del cual pasa, puede cambiar su dirección por reflexión, refracción o difracción, o puede polarizarse parcial o totalmente (10).

Los métodos utilizados fueron: Difracción de rayos X, Fotografía en microscopio de alta resolución, Espectroscopía de infrarojo, y Resonancia magnética nuclear.

a) ESPECTRO POR DIFRACCION DE RAYOS X

ESTRUCTURA CRISTALINA

Un cristal es un sólido formado por átomos acomodados en un patrón periódico en tres dimensiones (7). Este patrón es tal que habiéndolo observado en una pequeña región del cristal, es posible predecir acertadamente las posiciones de las partículas en cualquier región de éste (4).

Es conveniente al analizar un cristal, pensar en un conjunto imaginario de puntos, que tiene una relación fija en el espacio con los átomos del cristal, y que puede considerarse como un marco sobre el cual el cristal está construido. Este conjunto de puntos puede formarse imaginando al espacio dividido por tres conjuntos de planos; los planos en cada conjunto siendo paralelos y estando igualmente espaciados. Esta división del espacio dá un conjunto de celdas idénticas entre sí en tamaño, forma y orientación respecto a las vecinas. Cada celda es un paralelepípedo, ya que sus caras opuestas son paralelas, y cada cara es un paralelogramo. Los planos divisores del espacio se intersectan entre sí en un conjunto de líneas, y éstas a su vez se intersectan en el conjunto de puntos mencionado. El conjunto de puntos resultante constituye una "red puntual", definida como un "conjunto de puntos en el espacio, acomodados de tal forma que cada punto tiene alrededores idénticos". Alrededores idénticos significa que la red de puntos, al ser observada en cierta dirección desde un punto de la red, se vé igual que si se observa en la misma dirección desde otro punto de la misma (7).

Como todas las celdas de la red son idénticas, puede tomarse una arbitrariamente como la celda unidad. El tamaño y

la forma de ésta están descritos por tres vectores, \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} , que parten del origen (una de las esquinas de la celda). Estos vectores definen la celda, y son los ejes cristalográficos de ésta. También pueden ser descritos en función de sus longitudes (a, b, c) y los ángulos entre ellos (α , β , γ). Estas longitudes y ángulos son las constantes o parámetros de la red.

Los vectores \vec{a} , \vec{b} y \vec{c} definen no únicamente la celda unidad, sino toda la red puntual, pues el arreglo de puntos en esa red es periódico en tres dimensiones, repitiéndose los puntos a intervalos regulares sobre cualquier línea (véase la fig. A) (14).

Al dividir el espacio con tres conjuntos de planos, pueden obtenerse celdas unitarias de varias formas, dependiendo del arreglo de los planos. Como los puntos de la red se encuentran en las esquinas de la celda, pueden obtenerse varias formas de redes puntuales. En total pueden formarse siete diferentes celdas, que originan siete sistemas cristalinos (cúbico, tetragonal, ortorrómbico, trigonal, hexagonal, monoclinico y triclinico).

Los cristales presentan varios tipos de simetría. Un cuerpo es simétrico cuando sus componentes están acomodados de tal forma que ciertas operaciones pueden realizarse sobre el cuerpo dejándolo en una posición que coincide con él mismo. Estas se llaman operaciones simétricas, y son reflexión, rotación, inversión y rotación - inversión. Cada sistema cristalino posee un conjunto de operaciones de simetría, y se distinguen los sistemas entre sí tanto por sus operaciones de simetría como por sus longitudes y ángulos axiales (7).

A cada cara del cristal se le asignan valores de intercepción, a, b, c, en los ejes. En vez de describir una cara del cristal por múltiplos de estos, se usan los recíprocos de los múltiplos, es decir, en términos de a, b y c, las intercepciones de cualquier cara están dadas por:

$$a_1 = \frac{a}{h} \qquad b_1 = \frac{b}{k} \qquad c_1 = \frac{c}{l}$$

h,k,l son números racionales o cero. Si cualquiera de estos es una fracción, todo el conjunto se multiplica por el mínimo común denominador, para obtener un conjunto de enteros h,k,l. Estos se conocen como índices de Miller, y describen la orientación de la cara respecto a la cara de referencia (4).

El cristal está formado por átomos, iones o moléculas. Cualquier cara del cristal consiste de una capa de átomos, o iones o moléculas. El mismo método que se usa para describir las caras de un cristal puede usarse para describir los planos de átomos.

Nicolaus Steno (1669) observó que los ángulos interfaciales siempre se mantienen constantes, independientemente de que el cristal sea distorsionado al crecer. Esto permite reconocer la simetría cristalina fundamental a partir de los ángulos interfaciales de cristales imperfectos (4).

ESPECTRO POR DIFRACCION DE RAYOS X

La región del espectro electromagnético correspondiente a los rayos X es la que se encuentra entre 0.1 y 100 \AA .

Después del descubrimiento de los rayos X por Röntgen en 1895, varios experimentos demostraron la naturaleza dual de los rayos X. Los experimentos de ionización y dispersión indicaron la naturaleza corpuscular de la radiación, mientras que la difracción indica la naturaleza ondular de la misma (26).

Cuando un elemento es bombardeado con electrones, el espectro obtenido en la región de rayos X es una amplia banda de radiación continua, sobre la cual se encuentran superpuestas longitudes de onda discretas de diferentes intensidades.

Un electrón que se encuentra en un campo electromagnético alterno oscila con la misma frecuencia que el campo. Como un haz de rayos X puede considerarse como una onda electromagnética que viaja a través del espacio, éste también hace que los electrones que están en su camino oscilen. Cada electrón puede considerarse como un pequeño oscilador que emite radiación electromagnética de la misma frecuencia que la radiación primaria. La amplitud de la onda resultante depende del número de ondas electrónicas y sus respectivas diferencias de fase, que a su vez dependen de las diferencias en longitud de onda.

Cuando el ángulo entre la radiación emitida y la dirección de observación es cero, no hay diferencia de fases entre las ondas, y la onda resultante tendrá una amplitud máxima. A medida que este ángulo aumenta, las ondas de los e-

lectrones externos opuestos van dejando de estar en fase gradualmente. Sus contribuciones se cancelan y la amplitud de la onda resultante disminuye. El poder de dispersión de un átomo depende entonces de su número atómico y la dirección de observación.

Cuando un haz de rayos X monocromático encuentra una red cristalina, éste es difractado en ciertas direcciones. Es necesario que las ondas emitidas por cada átomo estén en fase entre sí en la dirección de observación. Si se considera de nuevo la red cristalina como un conjunto de planos paralelos, separados por distancias "d", todos los átomos quedan situados en estos planos. Las condiciones para que exista difracción son:

- a) Las ondas emitidas por todos los átomos que se encuentran en el mismo plano deben estar en fase.
- b) La dispersión de ondas por planos sucesivos también debe estar en fase.

La primera condición se cumple si el rayo incidente, el rayo refractado y la normal a la superficie de reflexión se encuentran todos en un plano, y si el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. La segunda condición se vé en la figura B (4). Dos rayos paralelos tocan un conjunto de planos del cristal en ángulo " θ ", y son dispersados. Son reforzados cuando la diferencia en longitud de onda de los dos rayos es igual a un número entero de longitudes de onda. Esto significa que

$$n\lambda = 2x$$

para que se refuerzen, $n =$ entero. Como $x = d \sin \theta$, donde "d" es el espaciamiento entre planos,

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

Esta es la ley de Bragg (22).

El haz reflejado forma un ángulo 2θ con la dirección del haz incidente.

En el difractómetro de rayos X de Bragg, la radiación X del tubo llega al cristal, montado de tal manera que pueda ser rotado. Al rotar el cristal, se detecta el haz de dispersión de cada conjunto de planos. La respuesta del detector (una cámara de ionización o contador Geiger) se registra para varios ángulos de rotación, y se obtiene un patrón. Los picos corresponden a los índices de los planos, y midiendo " θ ", se obtiene el espaciamiento " d " entre planos de la ecuación de Bragg (2).

Como algunos planos tienen una mayor densidad de átomos que otros, hay una variación en intensidad del haz difractado para diferentes conjuntos de planos. Los de alta densidad atómica dispersan mejor los rayos X y producen un haz más intenso.

El método de Bragg de obtención de espaciamiento interplanar es muy lento, por lo cual actualmente se usa el de Debye - Scherrer, en el que una muestra del cristal se empaca en un tubo de vidrio, montado en un haz de rayos X. Como hay muchos cristales presentes en todas las orientaciones, algunos satisfacen la relación de Bragg para un conjunto dado de planos. Otros la satisfacen para otro conjunto, etc.. Se produce un cono de radiación reflejada, que se detecta como una línea curva. Las distancias entre las líneas se miden y puede obtenerse entonces el ángulo de

difracción " " para cada conjunto de planos, así como " ".

Con las posiciones de las líneas pueden establecerse los espaciamientos principales en la estructura, el tamaño y tipo de la celda unidad, y el tipo de cristal (4).



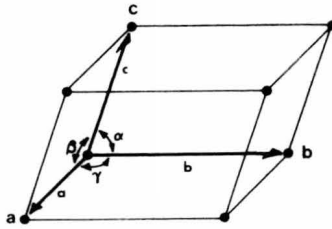


fig. A. Celda Unidad

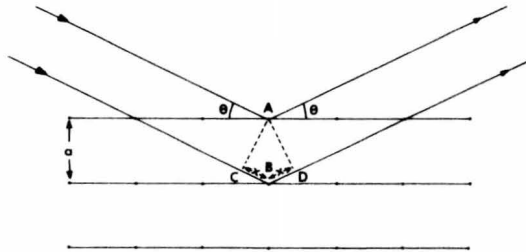


fig. B. Difracción de Rayos X

b) FOTOGRAFIA CON MICROSCOPIO DE ALTA RESOLUCION

La identificación de cristales transparentes bajo el microscopio es una de las técnicas más sencillas y completas en la identificación de sustancias cristalinas cuyas propiedades han sido estudiadas previamente. Es extremadamente valioso cuando se obtienen sustancias capaces de cristalizar en varias formas, y cuando se tiene una mezcla de varias fases sólidas.

El microscopio tiene una base circular giratoria graduada; un polarizador y un analizador, llamados polarizador superior y polarizador inferior. Estos últimos están hechos de prismas llamados de Nicol.

Cada polarizador transmite ondas luminosas que vibran en una sola dirección, y se orientan de modo que sus planos de vibración sean mutuamente perpendiculares, y paralelos a los hilos del retículo del ocular. Cuando los polarizadores se cruzan, no se transmite luz por el microscopio, salvo que ésta pase por una sustancia ópticamente anisotrópica. (Sustancias isotrópicas son aquellas que transmiten la luz a la misma velocidad en todas direcciones). Además de la base giratoria y los polarizadores, en los microscopios suele haber un lente condensador auxiliar bajo la base, y un lente de Amici - Bertrand removible entre el polarizador superior y el ocular (15, 25).

El paso de la luz se verifica de la siguiente forma: Dos conjuntos de rayos paralelos inclinados pasan a través del filtro polarizador inferior y se enfocan sobre un objeto en la base mediante los lentes condensadores. Si el filtro polarizador superior se quita del sistema óptico, o si el objeto es anisotrópico, se transmite luz al ojo, y se vé

la imagen del objeto.

El sistema de lentes del objetivo refracta luz del objeto en la base como si se tratara de una lupa. Sin embargo, antes que la luz pueda ser enfocada por encima del objetivo para formar una imagen real, es interceptada por el sistema de lentes ocular y enfocada en un plano que incluye los hilos del retículo. Al pasar a través del lente superior del ocular, la luz es refractada de nuevo, llega al ojo y es enfocada en la retina por la lente del ojo. Se observa una imagen virtual aumentada e invertida. El ocular en efecto aumenta la imagen producida por el objetivo, y el aumento del microscopio se obtiene multiplicando el aumento del ocular por el del objetivo, ya que los lentes están diseñados para un microscopio de longitud determinada (25).

Las observaciones al microscopio dan información sobre la orientación de las principales direcciones de vibración respecto a los ejes del cristal (3), además de su forma y sus ángulos axiales. Sin embargo, las sustancias sólidas no siempre pueden identificarse midiendo la forma de los cristales y sus propiedades ópticas. Esto sucede cuando los cristales son demasiado pequeños como para ser posible su estudio individual bajo el microscopio, o cuando aún siendo suficientemente grandes, la información obtenida no es la adecuada para su identificación. (Los índices de refracción medidos pueden corresponder a dos sustancias diferentes, o puede no haber una sustancia conocida con esos índices). Si los cristales son totalmente opacos, la técnica al microscopio se limita a observaciones por la luz reflejada (3).

c) ESPECTROSCOPIA DE INFRAROJO

La radiación en infrarrojo promueve transiciones en una molécula entre los niveles energéticos rotacionales y vibracionales del estado energético electrónico basal.

En una molécula diatómica A - B la única vibración que puede ocurrir es un estiramiento periódico en el enlace A - B. Las vibraciones de estiramiento son semejantes a las oscilaciones de dos cuerpos conectados por un resorte.

Las vibraciones de estiramiento de enlaces individuales dentro de moléculas más complejas pueden considerarse en forma similar, aunque es factible que existan otras vibraciones y las bandas de frecuencias de absorción son influenciadas por otros factores.

Por convención, las posiciones de las bandas se dan en unidades de frecuencia (ν), expresadas en cm^{-1} , y llamadas "frecuencias de banda".

Una molécula no lineal de n átomos posee $3n$ grados de libertad, distribuidos en tres de rotación, tres de translación y $3n - 6$ de vibración, cada uno con una frecuencia de banda característica fundamental. Sin embargo, como ocurre absorción solamente cuando hay un cambio en el carácter dipolar de la molécula, una simetría total para un enlace elimina ciertas bandas de absorción, aunque las bandas de absorción específicas para los enlaces ocurren en la frecuencia esperada.

Hay dos tipos de vibración de los enlaces, de estiramiento y de deformación, siendo las primeras los estiramientos periódicos del enlace A - B sobre el eje del enlace. Las

vibraciones de deformación son desplazamientos que ocurren en ángulo recto respecto al eje del enlace.

Aunque la elasticidad del enlace y las masas relativas de los átomos unidos constituyen los dos factores más importantes en la determinación de la frecuencia, existen muchos otros efectos, tanto internos como externos respecto a la molécula, que influyen sobre la frecuencia de absorción. Efectos eléctricos, efectos estéricos, la naturaleza, tamaño y electronegatividad de los átomos vecinos, cambios de fase y enlaces de hidrógeno pueden ser el origen de los cambios de frecuencia. Pequeños cambios del medio ambiente pueden a veces correlacionarse con cambios constantes de frecuencia. Mientras menos susceptible sea la frecuencia de absorción de un grupo a cambios internos y externos, más valioso es para propósitos de correlación.

El espectro de infrarojo de un compuesto es característico del compuesto, y puede usarse para identificar el mismo. Otra aplicación del espectro es la determinación de la estructura molecular de diferentes grupos. La determinación de pureza, análisis cualitativo y control de producción son importantes, pues la presencia de impurezas hace disminuir notablemente la definición de las bandas individuales, obteniéndose un espectro borroso. Para el control de producción, las impurezas consisten en reactivos y productos no deseados. Por último, pueden hacerse estudios de cinética de reacción con esta técnica. Para ello se trazan una serie de curvas a intervalos regulares de tiempo, en % absorción vs. tiempo (6).

La estructura de las moléculas en los cristales y el arreglo de los átomos en el espacio generalmente se determina mediante la difracción de rayos X. Los espectros de infra-

rojo, sobre todo aquellos con radiación polarizada, confirman y amplían los resultados obtenidos, particularmente en lo referente a la posición de átomos de hidrógeno. La dificultad que presentan estos espectros se encuentra en la preparación de las muestras. Capas muy delgadas de polvo, con o sin soporte, generalmente no dan resultados específicos, debido a la distribución estadística de los cristales en las posibles orientaciones en el espacio. Por esto es recomendable hacer mediciones para una orientación definida en el camino óptico. Usando radiación polarizada a varias longitudes de onda, las bandas de absorción correspondientes a diferentes modos de vibración pueden reconocerse, aunque en el espectro aparecen muy cercanas unas a otras. Generalmente pueden obtenerse conclusiones respecto a la posición de la vibración en la red cristalina. Si se conocen la naturaleza y el arreglo de las vibraciones, puede obtenerse información respecto a la posición de los enlaces y átomos en el cristal. Las vibraciones de la red cristalina son muy difíciles de obtenerse normalmente, porque aparecen en una región del espectro que no se ha desarrollado experimentalmente. Sin embargo, las vibraciones de la red pueden observarse a través de sus combinaciones con las vibraciones moleculares, y esto permite determinar las propiedades de simetría de la red cristalina (1).

d) RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

Es posible observar un tipo de interacción totalmente diferente entre la materia y fuerzas electromagnéticas sometiendo una muestra a dos campos magnéticos que actúan simultáneamente, uno estacionario, "H", y el otro variando a una frecuencia "f", 5 MHz o más. Para combinaciones específicas de "H" y "f", la energía es absorbida por la muestra, y la absorción puede observarse como un cambio en la señal desarrollada por un detector de radio frecuencia y un amplificador.

Los núcleos que tienen spin simulan pequeños magnetos, por lo cual interaccionan con el campo magnético externo "H" (10).

A menos que el eje del imán nuclear esté orientado exactamente en forma paralela o antiparalela al campo magnético aplicado, habrá una cierta fuerza del campo externo para orientarlo. Como el núcleo posee rotación, su eje forma un círculo perpendicular al campo aplicado. El movimiento del núcleo se denomina precesión (9).

Si un flujo de corriente alterna se aplica en ángulo recto respecto al campo de corriente directa, a una frecuencia "f", los núcleos en el menor estado energético absorben la energía resonante, y la absorción puede observarse a la salida del detector (10).

Las frecuencias precesionales de núcleos magnéticos en un campo magnético, dependen directamente de la fuerza del campo magnético, y habrá absorción de radiación electromagnética por el núcleo, cuando la frecuencia de un campo magnético en rotación perpendicular al campo principal, al-

cance la frecuencia de precesión del núcleo. Así, puede inducirse una transición nuclear de dos maneras:

- a) la fuerza del campo magnético aplicado puede mantenerse constante, y la frecuencia del campo magnético en rotación puede variarse lentamente, o
- b) la frecuencia del campo magnético en rotación puede mantenerse constante, mientras la fuerza del campo magnético aplicado puede sufrir una pequeña variación.

La característica más importante del espectrómetro de resonancia magnética nuclear es su imán. Este debe poseer las condiciones necesarias para la absorción de radiación de radio-frecuencia. Para obtener espectros de alta resolución, el campo producido por el imán debe ser homogéneo en una gran área entre las fases de los polos. Si el campo magnético no es homogéneo, los núcleos en diferentes partes de la muestra estarán sujetos a diferentes campos magnéticos. Estarán en precesión en un cierto intervalo de frecuencia, y las señales de absorción serán redondeadas.

Los demás componentes del espectrómetro son semejantes a los usados en otros métodos de espectroscopía de absorción (9).

La resonancia magnética nuclear es usada básicamente para determinar los núcleos presentes en las moléculas y sus relaciones con el resto de la molécula (22).

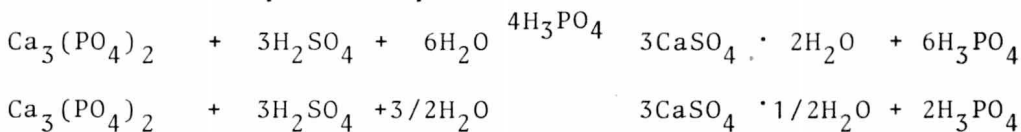
CAPITULO V

DESCRIPCION DEL METODO EXPERIMENTAL

El procedimiento experimental que se sigue en este trabajo consiste en mezclar en un recipiente roca fosfórica de Florida (*) con tres diferentes soluciones de ácido fosfórico, en las siguientes relaciones : 1:5.76, 1:6.27 y 1:6.43. Las concentraciones respectivas de estas soluciones fueron las siguientes:

Solución	Conc. P ₂ O ₅ , % peso	Densidad, gr/cm ³
B	19.8	1.153
C	22.95	1.254
D	31.5	1.297

Las reacciones químicas que se verifican son:



El sistema se mantiene a temperatura constante mediante

(*) Análisis Químico (Waggaman, 1952) (24), % peso:

CaO	48.32	MgO	0.14	MnO	0.015
Al ₂ O ₃	0.95	Na ₂ O	0.40	P ₂ O ₅	33.78
Fe ₂ O ₃	1.23	K ₂ O	0.16	SO ₃	1.17
Fluoruro	3.95				

Distribución de tamaños de partícula obtenido experimentalmente, % peso:

A través de la malla:	35	48	65	80	100	200
% acumulación	: 99.82	98.24	94.4	86.27	82.75	36.7

un agitador y un serpentín.

A la mezcla se añade el tensoactivo, y cuando el sistema se encuentra en equilibrio a la temperatura deseada, se añaden lentamente ciento cuarenta gramos de ácido sulfúrico concentrado industrial. Para mantener la temperatura lo más cercana a la deseada, se agregó ácido, gota a gota, que se encontraba diluído con la misma solución de ácido fosfórico, a diferencia de las pruebas reportadas (8). El ácido sulfúrico utilizado tiene una densidad promedio de 1.845 g/ml .

La mezcla se mantiene reaccionando durante dos horas, y se filtra (19). El sólido se lava y seca, y se obtiene el espectro de difracción de rayos X y de infrarojo, y se fotografía al microscopio. Una muestra de la mezcla se centrifuga, y el líquido obtenido se titula para encontrar el contenido de P_2O_5 y se le obtiene el espectro de resonancia y la densidad.

Es importante aclarar que se tuvo cuidado de no maltratar la muestra al empacarla en la celda de rayos X, pues de esta manera se admite que la intensidad de la reflexión en el espectro de rayos X es directamente proporcional a la extensión de la superficie de la cara correspondiente.

Cada uno de los experimentos se repitió con el objeto de verificar el resultado. Se hicieron pruebas en ausencia y presencia de tensoactivo, con cien y doscientas partes por millón de concentración. Se trabajó a setenta y ochenta grados centígrados. Además se manejaron tres tamaños de partícula, de 0.210, 0.149 y 0.074 mm., correspondientes a ñas mallas + 065, + 100 y + 200.

Las temperaturas y concentraciones de las soluciones de ácido fosfórico corresponden a las que se guardan en la operación industrial. Se consideró que la reacción química se lleva a cabo en su totalidad y que la concentración de P_2O_5 en solución aumenta hasta ser de 30 a 45 % de P_2O_5 . Uno de los objetivos fué el de corroborar los diagramas de fase para el sistema $CaSO_4 - P_2O_5 - H_2O$. Se anexan copias de estos diagramas en el apéndice.

Las variables con que se trabajó fueron:

- a) concentración de P_2O_5
- b) tamaño de partícula
- c) concentración de tensoactivo
- d) temperatura.

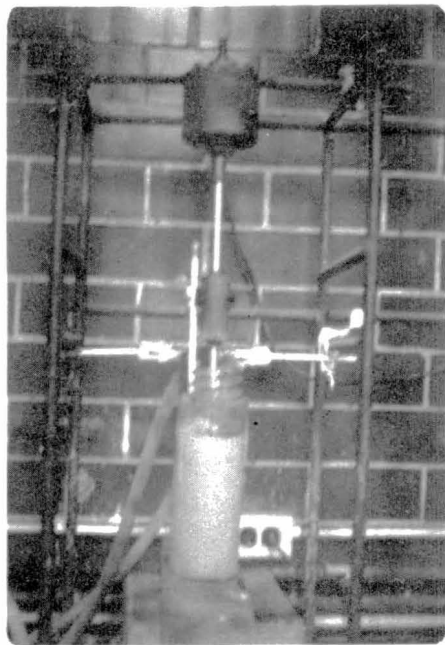
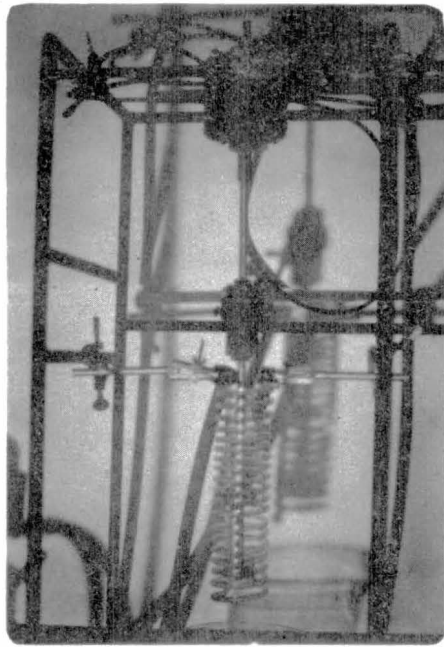
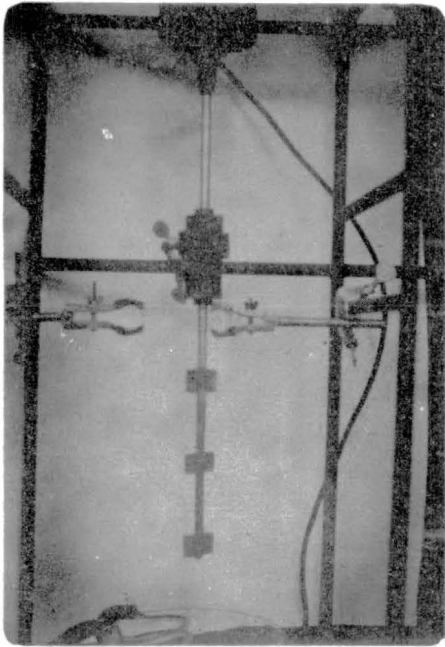
La nomenclatura usada en la identificación de las pruebas es la siguiente: primero se indica el tamaño de partícula, 065, 100 o 200; a continuación la concentración de P_2O_5 (B,C,D), la temperatura y por último, la concentración de tensoactivo.

<u>temperatura</u>	<u>tensoactivo</u>
7 para 70°C	S sin
8 para 80°C	T para 100 ppm
	A para 200 ppm

Ejemplo:

Prueba 100D7T, donde 100, partículas de malla + 100;D, concentración inicial de P_2O_5 ; 7, temperatura = 70°C, y T, concentración de tensoactivo = 100 partes por millón.

En las fotografiás siguientes se ilustra el equipo con el que se trabajó. Las pruebas efectuadas se presentan a continuación, así como los resultados obtenidos.



CAPITULO VI

RESULTADOS

La relación de las pruebas efectuadas y las cuatro intensidades más importantes obtenidas en los espectros de rayos X de los cristales correspondientes a cada muestra (en cms.) se presentan en los cuadros A y B que se encuentran a continuación. Se dan además las concentraciones inicial y final de P_2O_5 (% en peso), y el tamaño medio en micras del cristal del que se trate.

En el cuadro A se relacionan las variables en la siguiente forma:

Sulfato de Calcio Hemihidratado:

Concentración P_2O_5 , Temperatura ($^{\circ}C$)	
Tensoactivo (concentración en ppm)	
	I / I_1
tamaño de partícula	Cara 200
	Cara 100
	Cara 102
	Cara 110
Concentración inicial P_2O_5 Concentración final P_2O_5 Tamaño en micras del cristal	

y en el cuadro B, las correspondientes al sulfato de calcio dihidratado:

Sulfato de Calcio Dihidratado:

Concentración P_2O_5 , Temperatura ($^{\circ}C$)	
Tensoactivo (concentración en ppm)	
I	I/I_1
tamaño de partícula	
Cara 020	
Cara 141	
Cara 121	
Cara 002	
Concentración inicial P_2O_5 Concentración final P_2O_5 Tamaño en micras del cristal	

Por ejemplo, a la prueba efectuada con partículas de malla + 200, a una concentración inicial de $P_2O_5 = B$ (19.8 % peso), y $70^{\circ}C$, corresponden los datos siguientes para los cristales de hemihidrato: _

Concentración $P_2O_5 = B$, $70^{\circ}C$		
Tensoactivo : S (sin)		
	I	I/I_1
Cara 200	27.7	100
Cara 100	25.52	.92
Cara 102	12.09	.44
Cara 110	19.9	.72
Co = 19.8 Cf = 30.79		

donde la concentración inicial (Co) de $P_2O_5 = 19.8$, y la concentración final = 30.79 (Cf). I es la intensidad correspondiente a cada pico, en cms., e I/I_1 , la intensidad relativa de cada uno respecto al de referencia (en realidad es $I/I_1 \times 100$).

La cara 200 se toma como la cara de referencia para el hemihidrato, por lo cual:

$$\begin{aligned} I/I_1 &= 27.7 / 27.7 = 100 && \text{para la cara 200} \\ I/I_1 &= 25.52 / 27.7 = 92 && \text{para la cara 100} \\ I/I_1 &= 12.09 / 27.7 = 44 && \text{para la cara 102} \\ I/I_1 &= 19.9 / 27.7 = 72 && \text{para la cara 110} \end{aligned}$$

La relación I/I_1 se dá con el objeto de poder comparar las caras del cristal.

Las cuatro intensidades más importantes para cada tipo de cristal, como se dan en la literatura (13), son :

Sulfato de calcio hemihidratado:

Cara	d A°	I/I_1
200	3.00	100
100	6.01	95
102	2.802	50
110	3.46.	45

Sulfato de calcio dihidratado:

Cara	d A°	I/I_1
020	7.56	100
12 $\bar{1}$	4.27	50
14 $\bar{1}$	3.059	55
002	2.867	25

donde d = distancia interplanar (en Angstroms)

En el cuadro A, se encuentran los resultados obtenidos para el sulfato de calcio hemihidratado, y en el cuadro B se encuentran los correspondientes al sulfato de calcio dihidratado, en los casos en que se obtuvo éste únicamente.

CUADRO A

partículas
malla 065

Concentración $P_2O_5 = B$ (19.8 % peso), 70 °C		
Tensoactivo : S		
I	I/I ₁	
Cara 200	28.5	100
Cara 100	25.65	90
Cara 102	12.7	45
Cara 110	16.85	59
Co = 19.8 Cf = 29.86		
Cara 200	26.1	100
Cara 100	25.3	97
Cara 102	12.1	46
Cara 110	17.55	67
Co = 19.8 Cf = 28.38		
Cara 200	27.7	100
Cara 100	25.52	92
Cara 102	12.09	44
Cara 110	19.9	72
Co = 19.8 Cf = 30.79		

partículas
malla 100

Concentración $P_2O_5 = C$ (22.95% peso), 70°C					
Tensoactivo: S		T		A	
I	I/I ₁	I	I/I ₁	I	I/I ₁
28.5	100	30.2	100	32.5	100
24.5	86	29.6	98	27.5	85
11.2	59	10.5	35	10.5	32
15.05	53	19.5	65	18.3	56
Co = 22.95 Cf = 32.75 L = 28.29 μ		Co = 22.95 Cf = 29.91 L = 21.23 μ		Co = 22.95 Cf = 32.34 L = 17.68 μ	
22.4	100	22.7	100	29.1	100
22.55	101	19.8	87	28.4	98
7.07	32	8.7	38	14.6	50
9.95	44	13.7	60	17.35	60
Co = 22.95 Cf = 29.76 L = 37.13 μ		Co = 22.95 Cf = 34.98 L = 21.22 μ		Co = 22.95 Cf = 31.09 L = 30.06 μ	
27.8	100	24.85	100	9.4	100
26.05	94	22.35	90	9.2	98
9.8	35	10.6	43	5.8	62
15.8	57	16.25	65	4,45	47
Co = 22.95 Cf = 28.37 L = 26.52 μ		Co = 22.95 Cf = 25.62 L = 37.13 μ		Co = 22.95 Cf = 28.93 L = 24.75 μ	

partículas
malla 200

Concentración $P_2O_5 = D$ (31.5 % peso), 70°C					
Tensoactivo : S		T		A	
I	I/I ₁	I	I/I ₁	I	I/I ₁
35.7	100	32.1	100	29.95	100
29.6	83	33.3	104	28.8	96
16.15	45	15.7	49	11.65	39
18.13	51	19.8	62	17	57
Co = 31.5 Cf = 36.86		Co = 31.5 Cf = 38.11		Co = 31.5 Cf = 36.59	
28.55	100	30.3	100	31.5	100
27.95	98	31	102	29.1	92
18	63	9.7	32	15.55	49
16.15	57	19.25	64	18.9	60
Co = 31.5 Cf = 35.42		Co = 31.5 Cf = 38.95		Co = 31.5 Cf = 37.5	
34.3	100	35.8	100	27.6	100
29.85	87	33.3	93	24	87
12.85	37	9.2	26	13	47
21.05	61	24	67	15.75	57
Co = 31.5 Cf = 36.65		Co = 31.5 Cf = 37.61		Co = 31.5 Cf = 38.66	

S = sin tensoactivo
 A = con 200 ppm tensoactivo
 T = con 100 ppm tensoactivo
 Co = concentración inicial P_2O_5
 Cf = concentración final P_2O_5
 L = tamaño en micras del cristal
 70°C = temperatura a la cual se efectuó

CUADRO A (2a. parte)

Concentración $P_2O_5 = D$ (31.5 % peso) 80°C							
Tensoactivo:S				T		A	
		I	I/I ₁	I	I/I ₁	I	I/I ₁
partículas malla 065	Cara 200	26.8	100	31.25	100	32.2	100
	Cara 100	22.4	84	24	77	30.3	94
	Cara 102	16.1	60	17.75	57	21.9	68
	Cara 110	16	60	16.25	52	9.75	30
		Co = 31.5 Cf = 38.11 L = 10.61 μ		Co = 31.5 Cf = 38.47 L = 24.75 μ		Co = 31.5 Cf = 39.4 L = 22.98 μ	
partículas malla 100	Cara 200	23.9	100	26.9	100	29.75	100
	Cara 100	23.9	100	27.9	104	29.9	101
	Cara 102	19.2	80	18.4	68	20.7	70
	Cara 110	14	59	16.6	62	20.7	70
		Co = 31.5 Cf = 38.38 L = 8.84 μ		Co = 31.5 Cf = 44.02 L = 44.2 μ		Co = 31.5 Cf = 41.73 L = 17.68 μ	
partículas malla 200	Cara 200	31.5	100	31.9	100	29	100
	Cara 100	30.1	99	31.4	98	27.5	95
	Cara 102	12.3	39	36	113	11.1	38
	Cara 110	19	60	20.3	64	15.6	54
		Co = 31.5 Cf = 39.42		Co = 31.5 Cf = 39.48 L = 21.22 μ		Co = 31.5 Cf = 39.41 L = 21.22 μ	

S = sin tensoactivo

T = con 100 ppm tensoactivo

A = con 200 ppm tensoactivo

Co = concentración inicial P_2O_5

Cf = Concentración final P_2O_5

L = tamaño del cristal en micras

80°C = temperatura a la cual se efectuó

CUADRO B

Concentración $P_2O_5 = B$ (19.8 % peso), 70 °C		
Tensoactivo: S		
	I	I/I ₁
Cara 020	11.9	100
Cara 141	5.5	46
Cara 121	5.2	44
Cara 002	1.7	14
	Co = 19.8	Cf = 29.86
Cara 020	5	100
Cara 141	3.75	75
Cara 121	2.05	41
Cara 002	1.9	38
	Co = 19.8	Cf = 28.38
Cara 020	4.9	100
Cara 141	4.0	82
Cara 121	3.12	64
Cara 002	29.3	598
	Co = 19.8	Cf = 30.79

Concentración $P_2O_5 = C$ (22.95 % peso), 70 °C						
Tensoactivo: S		T		A		
	I	I/I ₁	I	I/I ₁	I	I/I ₁
	8.4	100			9.25	100
	4.95	59			5.1	55
	3.95	47			5.35	58
	1.45	17			2.4	26
	Co = 22.95	Cf = 32.75			Co = 22.95	Cf = 32.34
	L = 28.29 μ				L = 17.68 μ	
	32.8	100	25	100	5.9	100
	24.09	73	13.3	53	5	85
	23	70	12.1	48	3.1	53
	5.4	16	3	12	1.3	22
	Co = 22.95	Cf = 29.76	Co = 22.95	Cf = 34.98	Co = 22.95	Cf = 31.09
	L = 37.13 μ		L = 21.22 μ		L = 30.06 μ	
			11.2	100	24.3	100
			7.98	71	19.9	82
			8.75	78	24.7	102
			2.75	25	7.4	30
			Co = 22.95	Cf = 23.62	Co = 22.95	Cf = 28.93
			L = 37.13 μ		L = 24.75 μ	

Concentración $P_2O_5 = D$ (31.5 % peso), 70 °C						
Tensoactivo: S		T		A		
	I	I/I ₁	I	I/I ₁	I	I/I ₁
			4.6	100	26.7	100
			4.55	99	30	112
			2.8	61	3.4	13
			24.1	524	4.3	16
			Co = 31.5	Cf = 38.11	Co = 31.5	Cf = 36.59
			4.0	100	4.95	100
			4.4	104	4.85	98
			3.1	78	2.9	59
			Co = 31.5	Cf = 35.42	Co = 31.5	Cf = 37.5
			4.35	100		
			4.95	114		
			5.15	118		
			2.1	48		
			Co = 31.5	Cf = 36.65		

rtículas
lla 065

rtículas
a 100

rtículas
lla 200

S = sin tensoactivo
 T = con 100 ppm tensoactivo
 A = con 200 ppm tensoactivo
 Co = concentración inicial P_2O_5
 Cf = concentración final P_2O_5
 L = tamaño del cristal en μ m

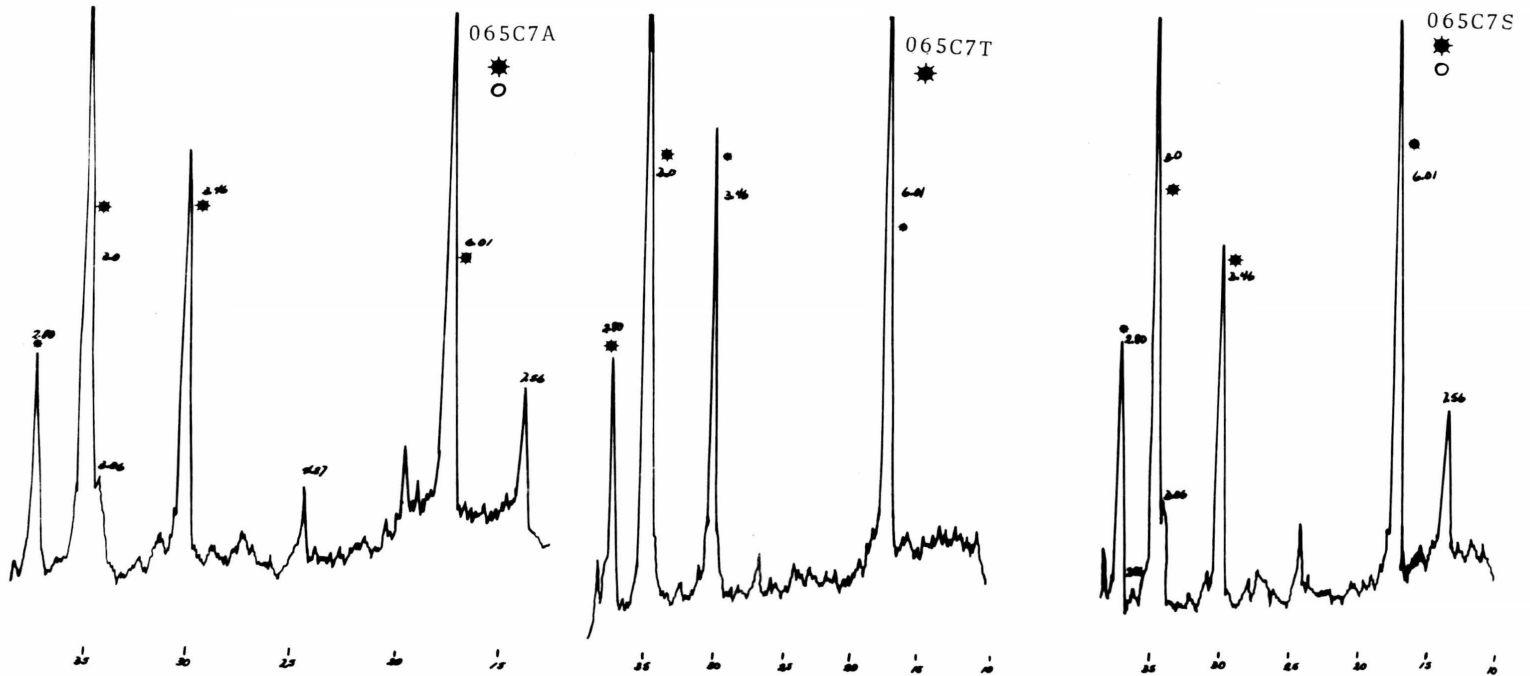
70°C = temperatura a la cual se efectuó.

ESPECTRO DE RAYOS X

1×10^2 --8-0

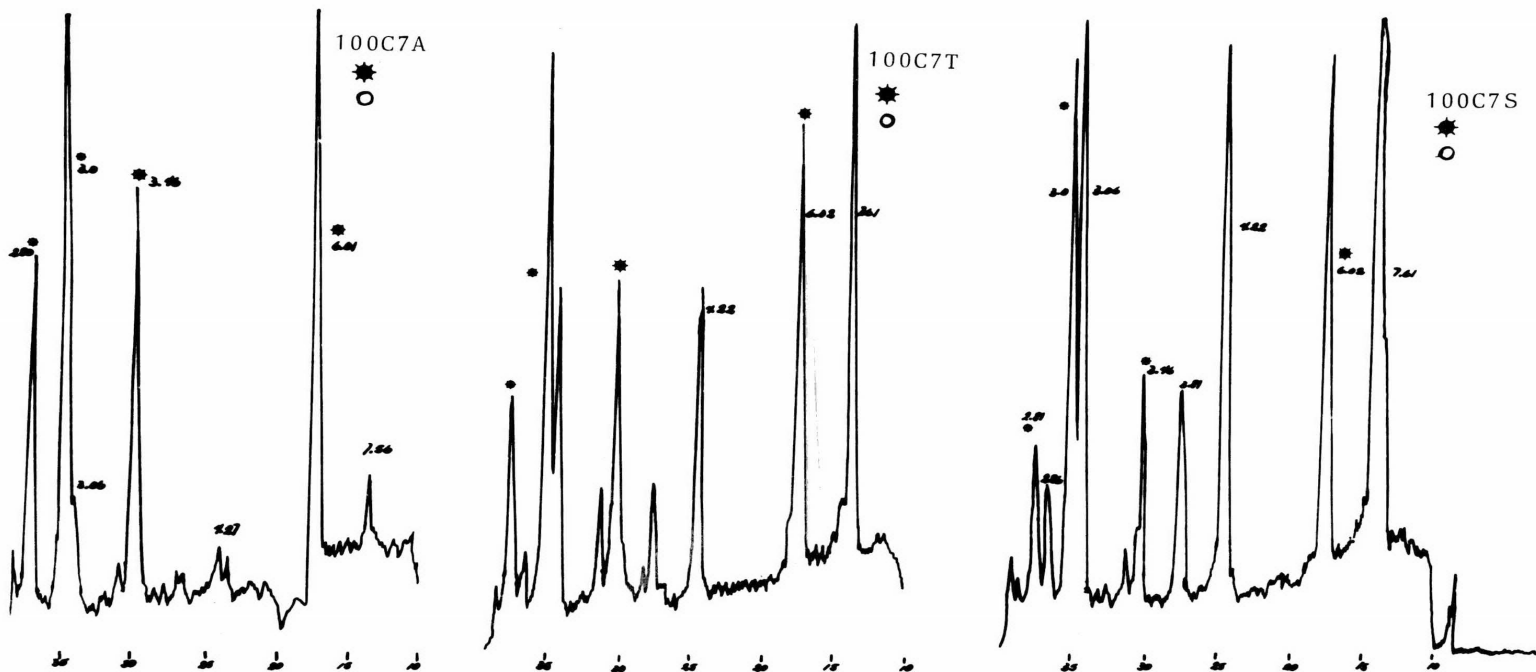
2 θ /min

30 KV 10MA



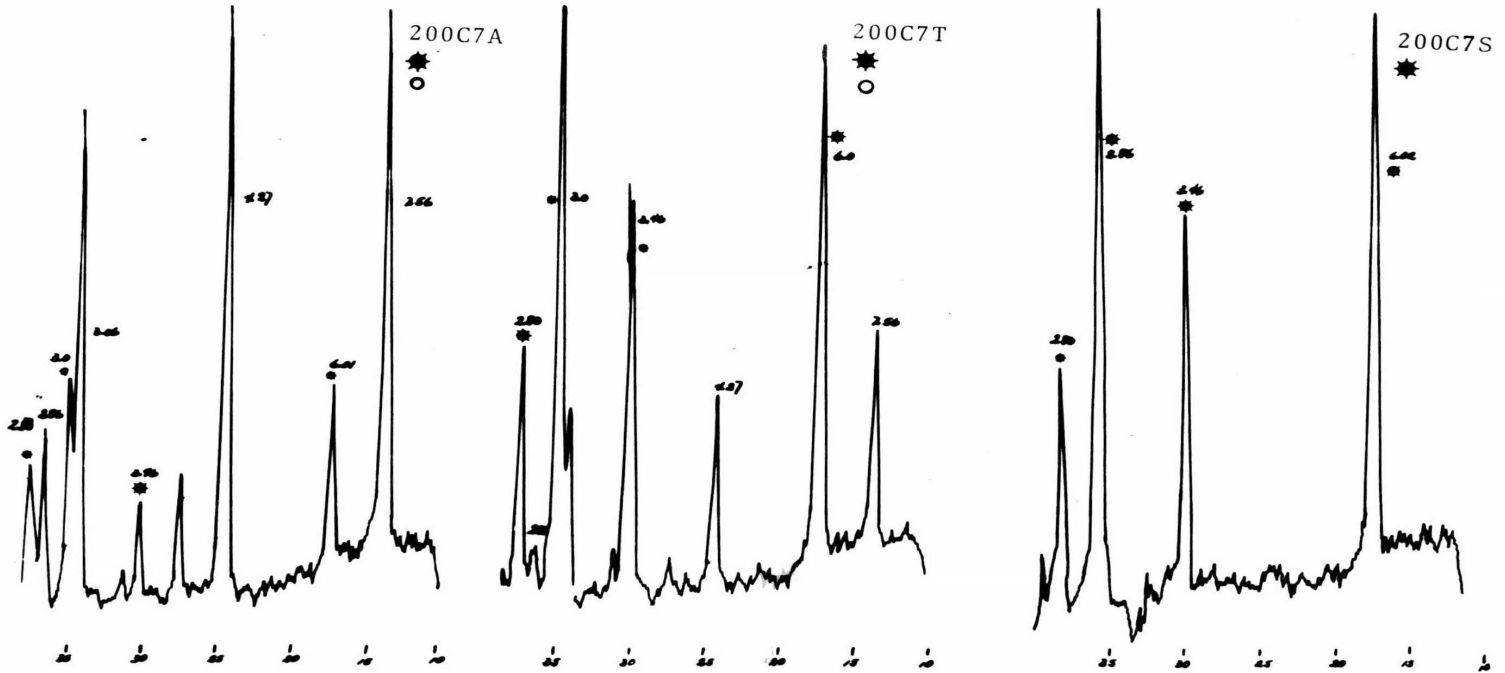
ESPECTRO DE RAYOS X

$1 \times 10^2 - 8 - 0$
2 θ / min
30 KV 10 MA



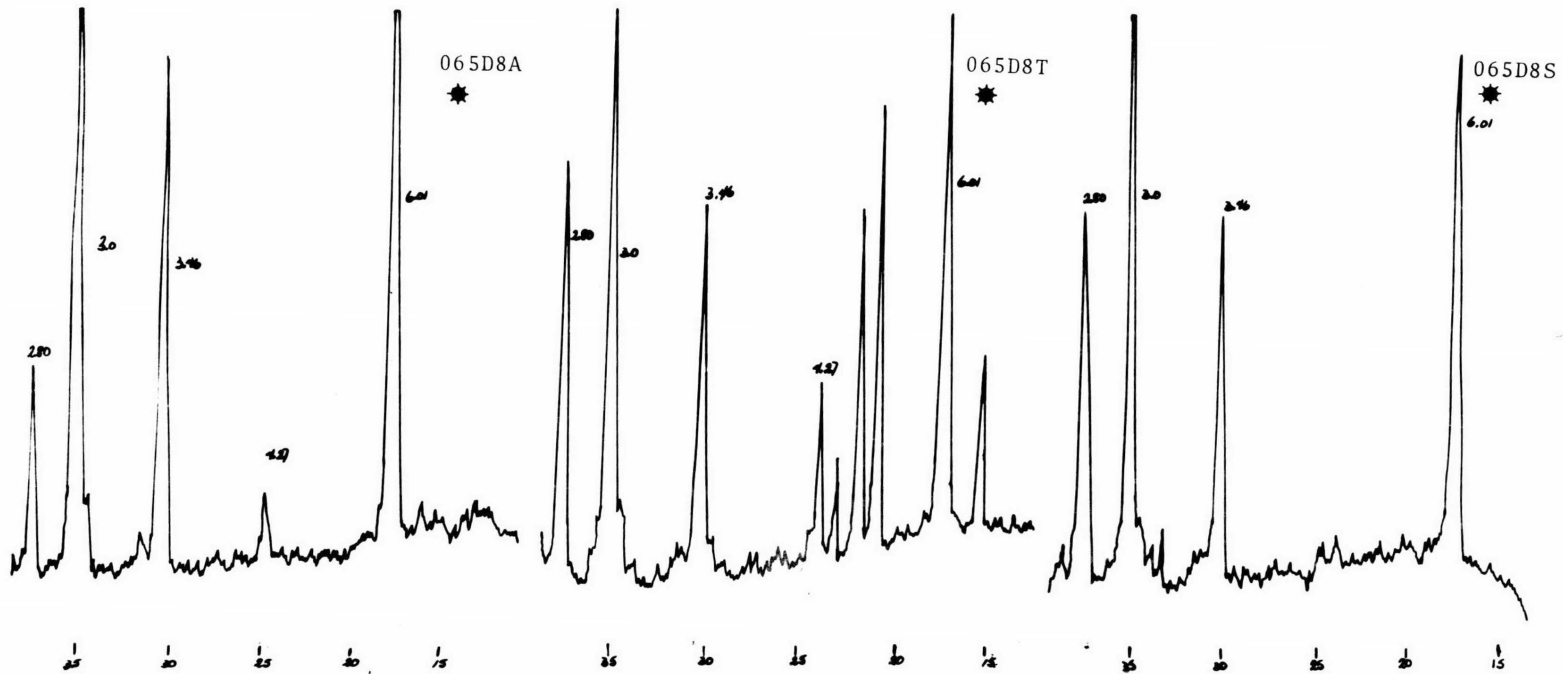
ESPECTRO DE RAYOS X

$\lambda 1 \times 10^2 - 8 - 0$
2 θ / min
30KV 10MA



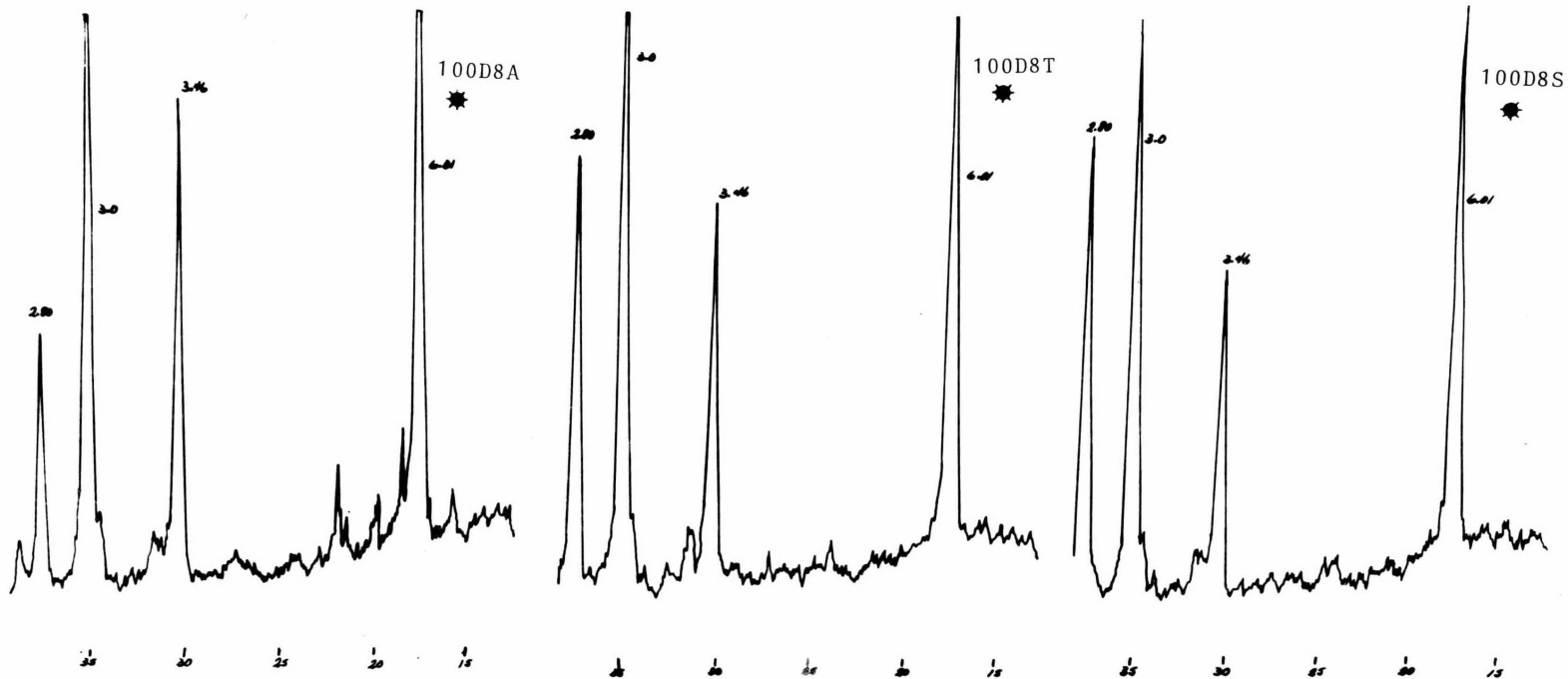
ESPECTRO DE RAYOS X

$1 \times 10^2 - 8-0$
2 θ / min
30 KV 10 MA



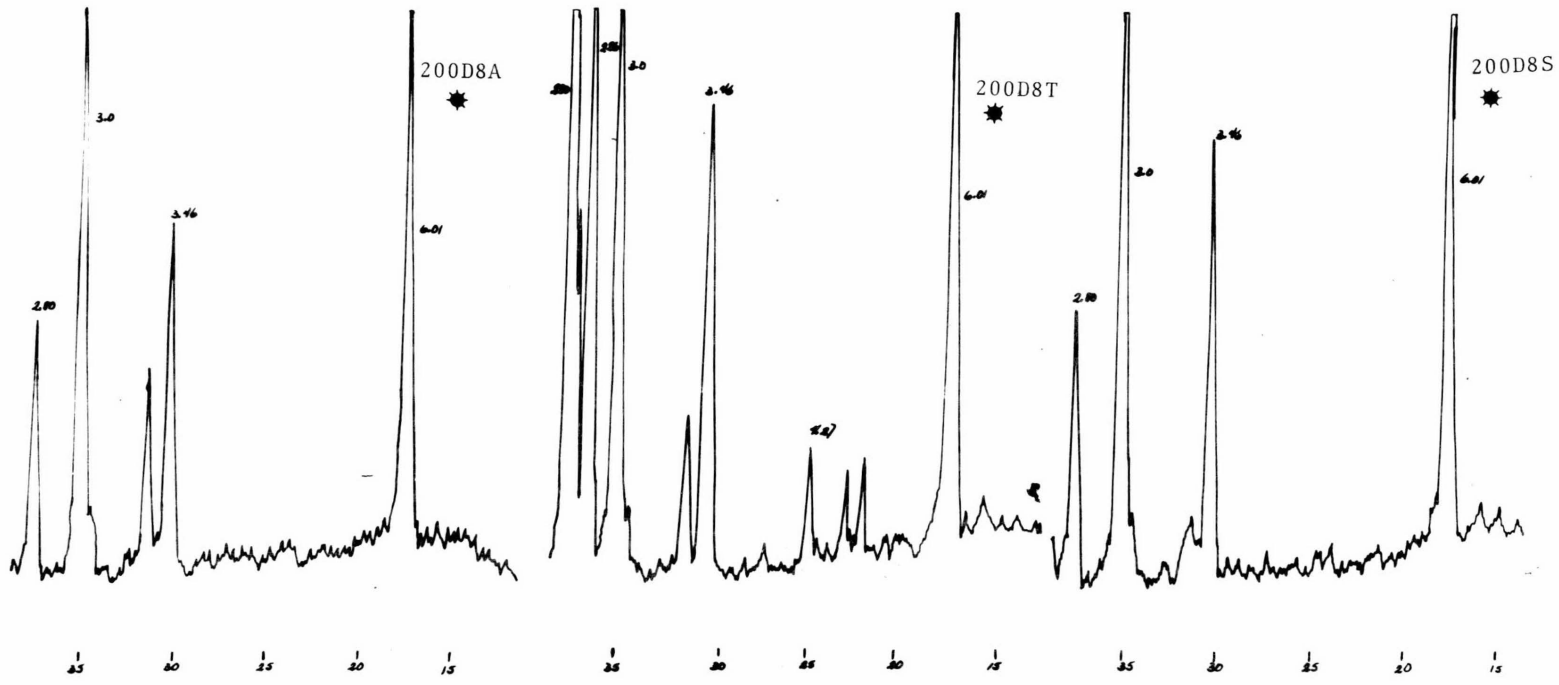
ESPECTRO DE RAYOS X

$1 \times 10^2 - 8 - 0$
20 / min
30 KV 10 MA



1x10² - 8 - 0
2θ / min
30 KV 10 MA

ESPECTRO DE RAYOS X



El efecto que tiene sobre el hábito y el tamaño de los cristales de sulfato de calcio la temperatura, la concentración de P_2O_5 , el tamaño de partícula y la concentración de tensoactivo, se puede inferir al comparar la información obtenida en las pruebas, misma que se dá en las tablas posteriores.

Cuando hay una columna, corresponde al hemihidrato, y cuando hay dos, la izquierda se refiere al hemihidrato y la derecha al dihidrato. Los valores corresponden a las intensidades relativas de las caras del cristal, en el mismo orden que en las tablas anteriores.

A. EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTICULA SIN TENSOACTIVO

A1. Concentración inicial $P_2O_5 = 19.8 \%$ peso, $70^\circ C$

065B7S		100B7S		200B7S	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100	100	100	100	100	100
90	46	97	75	92	82
45	44	46	41	44	64
59	14	67	38	72	598
Cf = 29.86		Cf = 28.38		Cf = 30.79	

A2. Concentración inicial de $P_2O_5 = 22.95 \%$ peso, $70^\circ C$

065C7S		100C7S		200C7S	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100	100	100	100	100	
86	59	101	73	94	
39	47	32	70	35	
53	17	44	16	57	
Cf = 32.75		Cf = 29.76		Cf = 28.37	

A3. Concentración inicial $P_2O_5 = 31.5 \%$ peso, $70^\circ C$

065D7S		100D7S		200D7S	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100		100	100	100	100
83		98	110	87	114
45		63	78	37	118
51		57		61	48
Cf = 36.86		Cf = 35.42		Cf = 36.65	

A4. Concentración inicial $P_2O_5 = 31.5 \%$ peso, $80 \text{ }^\circ\text{C}$

065D8S		100D8S		200D8S	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100		100		100	
84		100		99	
60		80		39	
60		59		60	
Cf = 38.11		Cf = 38.38		Cf = 39.42	

B. EFECTO DE LA TEMPERATURA PARA UN TAMAÑO DE PARTICULA

Concentración inicial $P_2O_5 = 31.5 \%$ peso.

B1. Partículas de malla + 100, sin tensoactivo.

100D7S (70°C)		100D8S (80°C)	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100	100	100	
98	110	100	
63	78	80	
57		59	

B2. Partículas de malla + 200, sin tensoactivo

200D7S (70°C)		200D8S (80°C)	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100	100	100	
87	114	99	
37	118	39	
61	48	60	

B3. Partículas de malla + 065, sin tensoactivo

065D7S (70°C)		065D8S (80°C)	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100		100	
83		84	
45		60	
51		60	

C. EFECTO DEL TENSOACTIVO A 70°C

C1. Partículas de malla + 100, concentración inicial P_2O_5
= 22.95 % peso.

100C7S		100C7T		100C7A	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100	100	100	100	100	100
101	73	87	53	98	85
32	70	38	48	50	53
44	16	60	12	60	22

C2. Partículas de malla + 200, concentración inicial P_2O_5
= 22.95 % peso.

200C7S		200C7T		200C7A	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100		100	100	100	100
94		90	71	98	82
35		43	78	62	102
57		65	25	47	30

C3. Partículas de malla + 065, concentración inicial P_2O_5
= 22.95 % peso.

065C7S		065C7T		065C7A	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100	100	100		100	100
86	59	98		85	55
39	47	35		32	58
53	17	65		56	26

S = sin tensoactivo
T = con 100 ppm tensoactivo
A = con 200 ppm tensoactivo

C4. Partículas de malla + 100, concentración inicial P_2O_5
 = 31.5 % peso.

100D7S		100D7T		100D7A	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100	100	100		100	100
98	110	102		92	98
63	78	32		49	59
57		64		60	

C5. Partículas de malla + 200, concentración inicial P_2O_5
 = 31.5 % peso.

200D7S		200D7T		200D7A	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100	100	100		100	
87	114	93		87	
37	118	26		47	
61	48	67		57	

C6. Partículas de malla + 065, concentración inicial P_2O_5
 = 31.5 % peso.

065D7S		065D7T		065D7A	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100		100	100	100	100
83		104	99	96	112
45		49	61	39	13
51		62	524	57	16

S = sin tensoactivo
 T = con 100 ppm tensoactivo
 A = con 200 ppm tensoactivo

D. EFECTO DEL TENSOACTIVO A 80°C

D1. Partículas de malla + 100, concentración inicial P_2O_5
= 31.5 % peso.

100D8S		100D8T		100D8A	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100		100		100	
100		104		101	
80		68		38	
59		62		70	

D2. Partículas de malla + 200, concentración inicial P_2O_5
= 31.5 % peso.

200D8S		200D8T		200D8A	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100		100		100	
99		98		95	
39		113		38	
60		64		54	

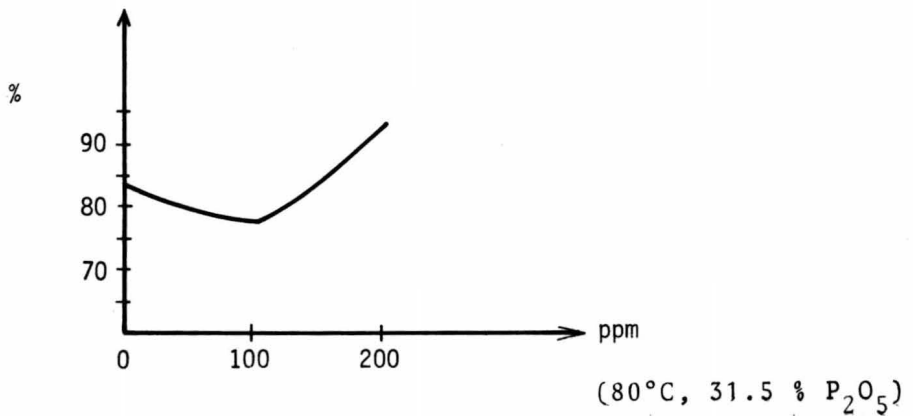
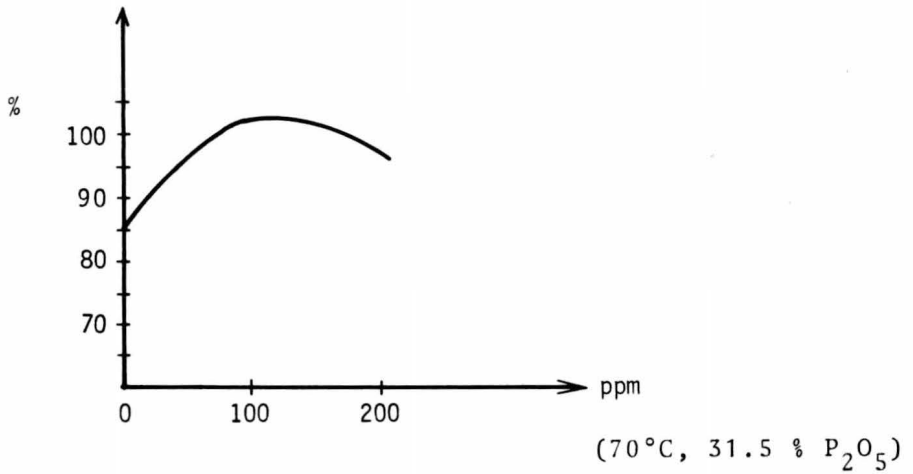
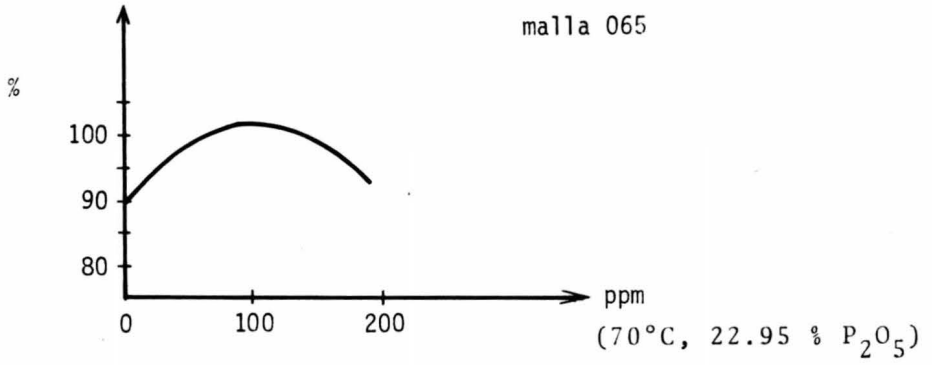
D3. Partículas de malla + 065, concentración inicial P_2O_5
= 31.5 % peso.

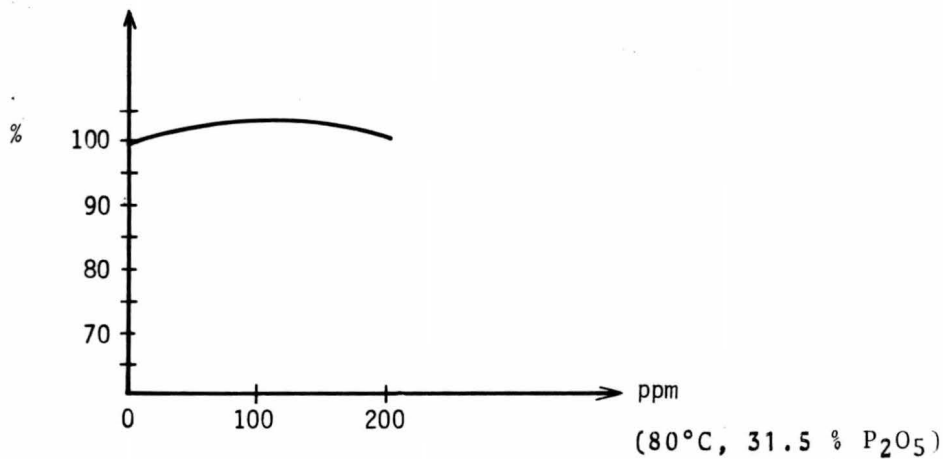
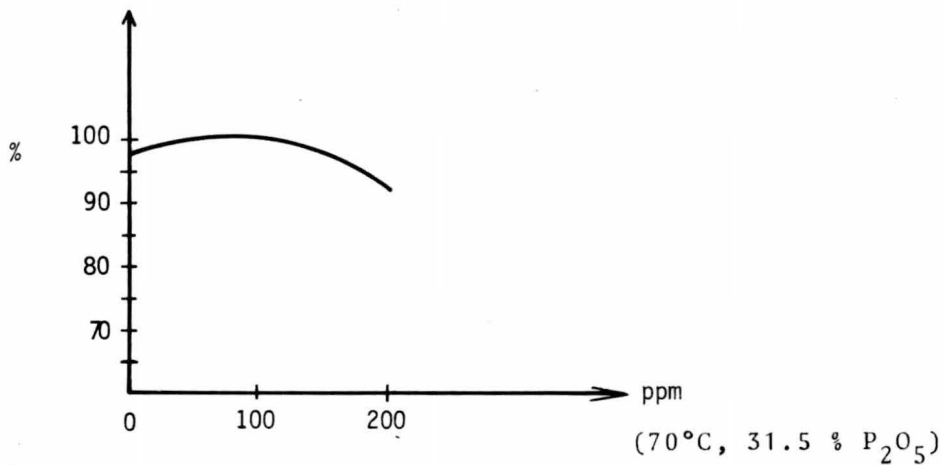
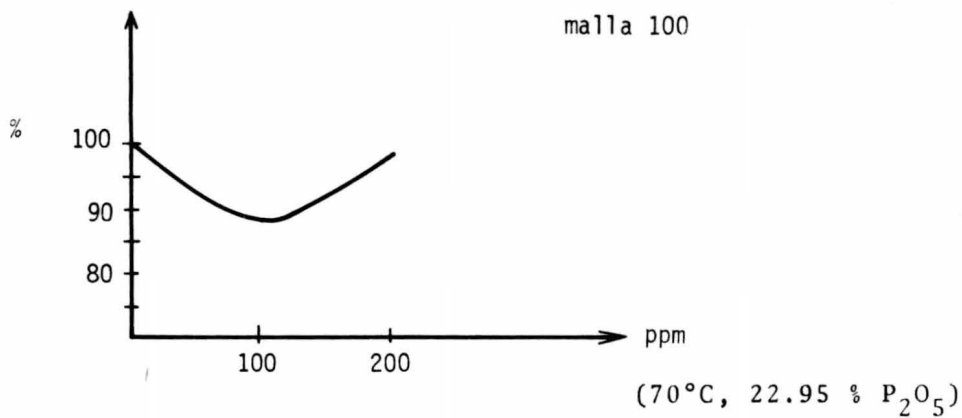
065D8S		065D8T		065D8A	
hemi.	dihi.	hemi.	dihi.	hemi.	dihi.
100		100		100	
84		77		94	
60		57		68	
60		52		30	

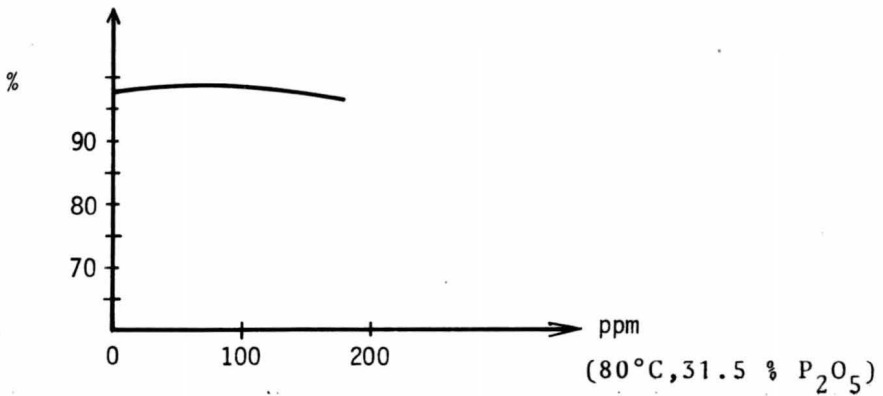
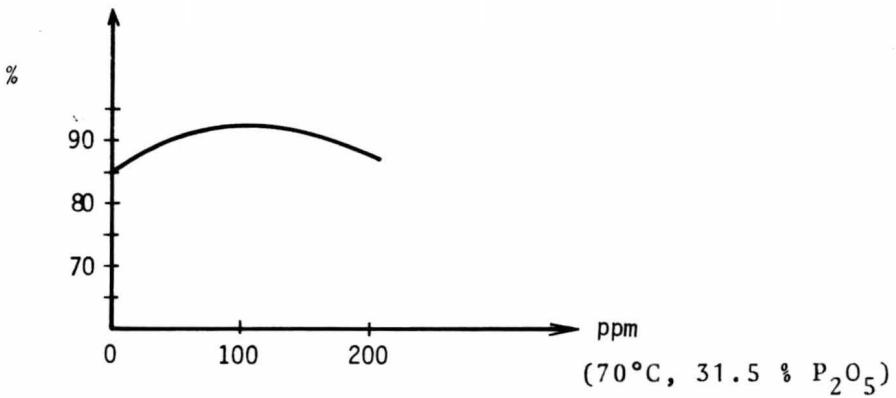
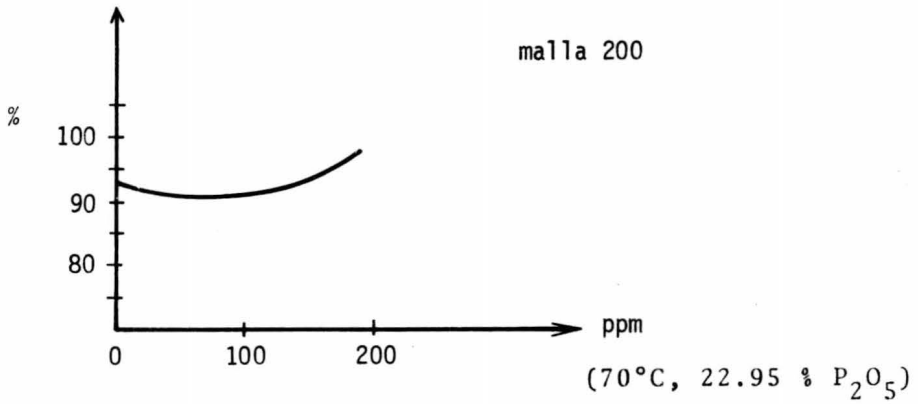
S = sin tensoactivo
T = con 100 ppm tensoactivo
A = con 200 ppm tensoactivo

Con los datos contenidos en las tablas se trazaron gráficas. Cada gráfica corresponde a las variaciones obtenidas en diferentes caras del cristal al cambiar la concentración de P_2O_5 . Como ordenadas se tiene la extensión relativa de la cara del cristal, dada como porcentaje, y como abcisas, la concentración de tensoactivo, en partes por millón (ppm).

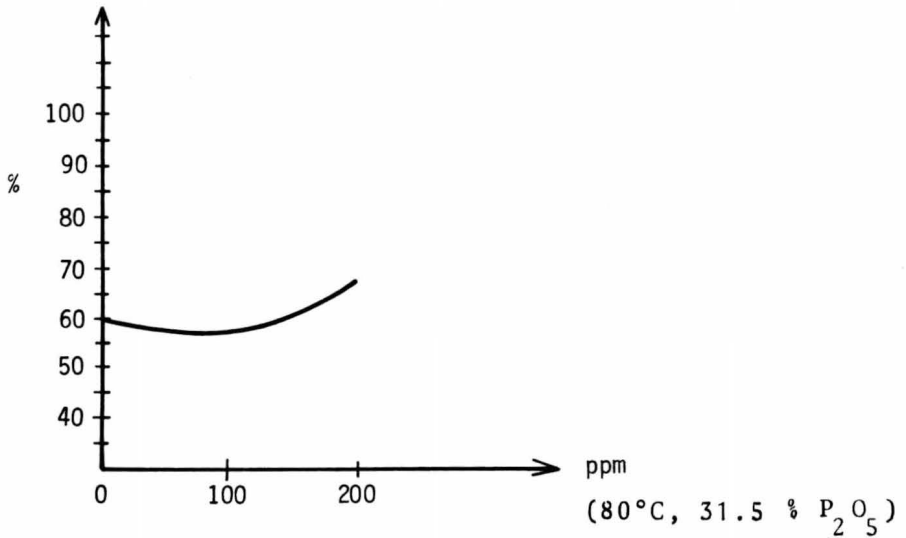
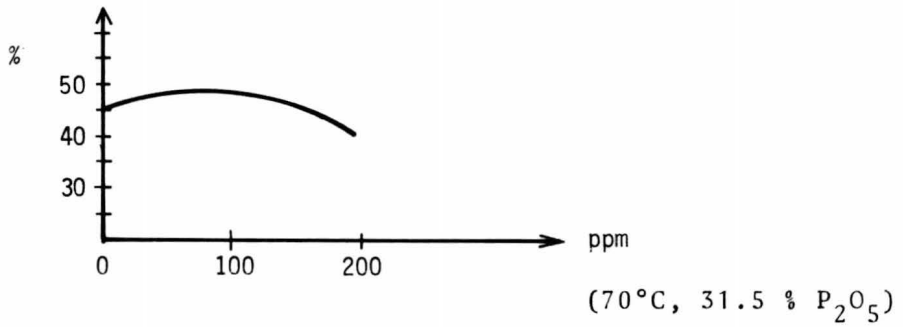
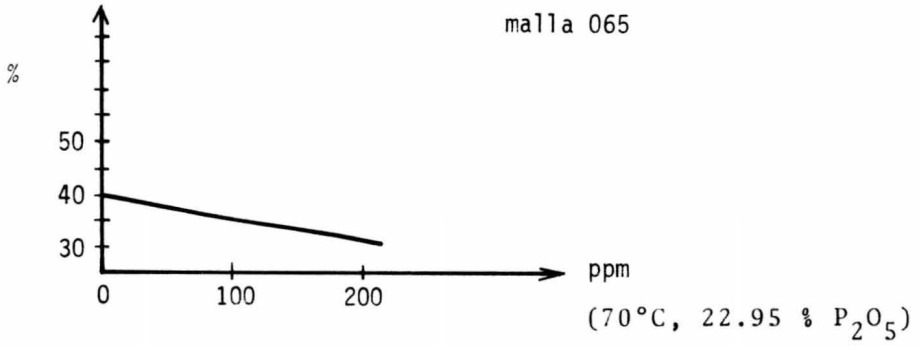
Variación cara 100, hemihidrato



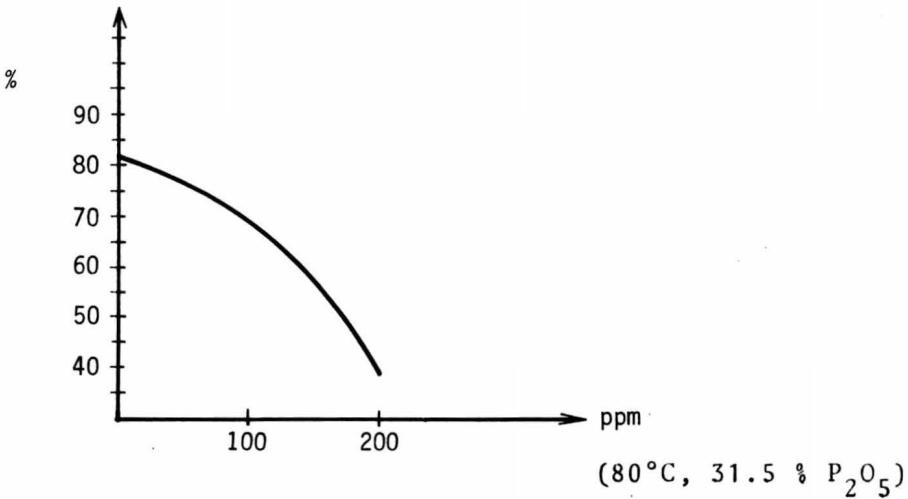
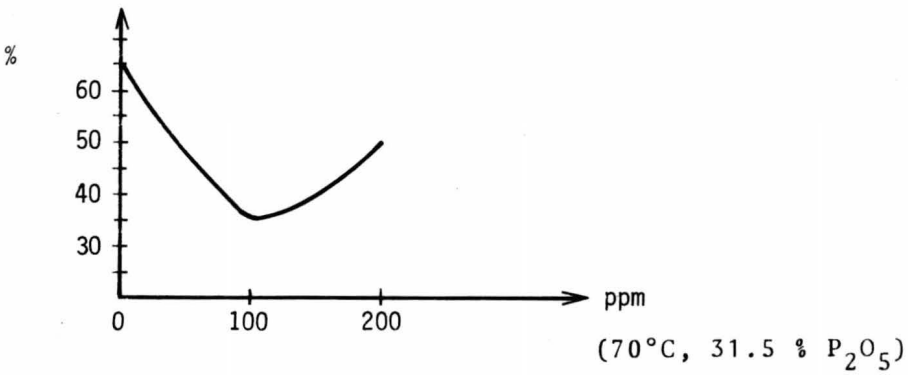
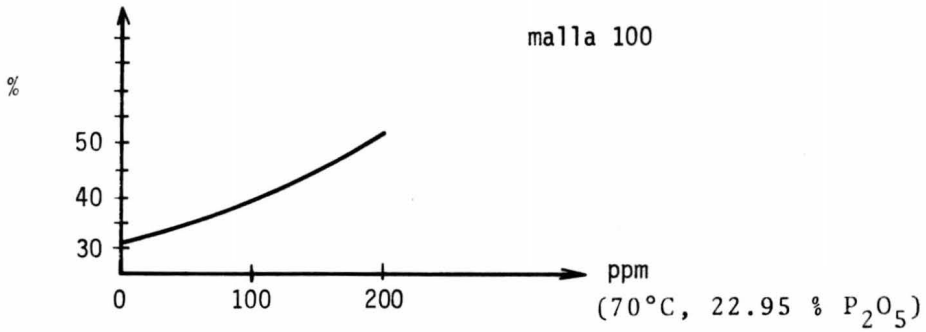




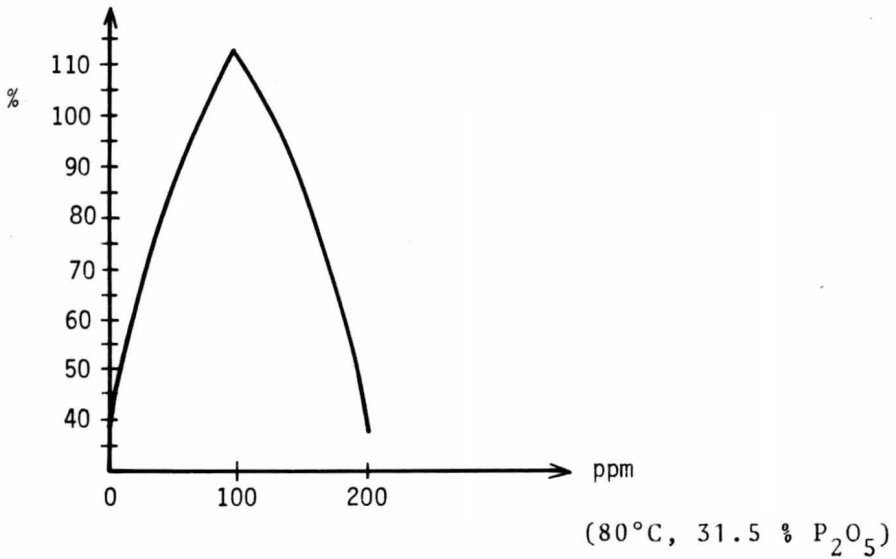
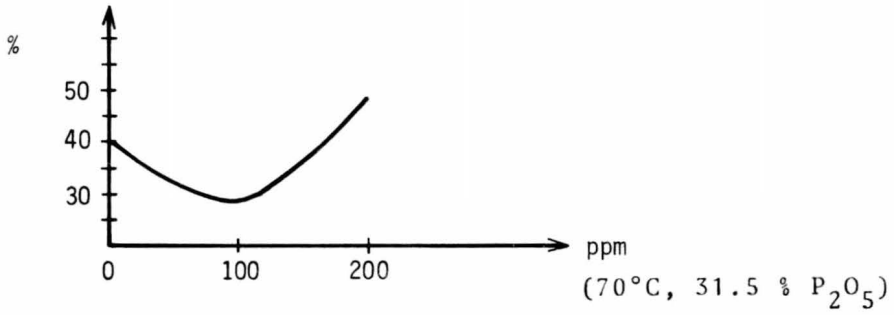
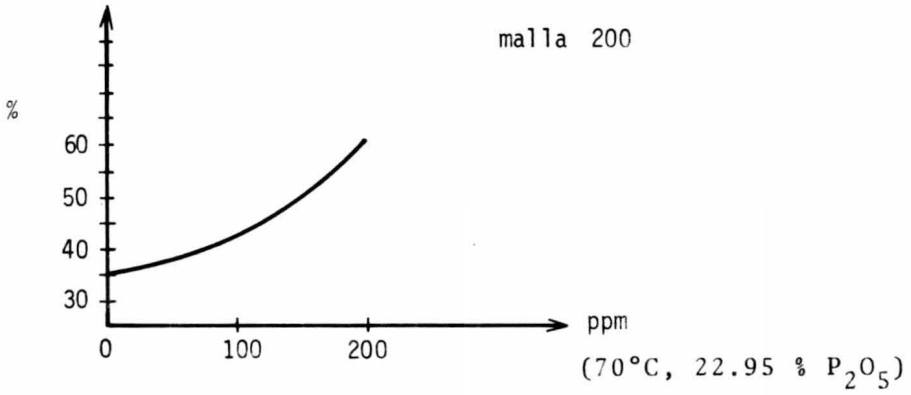
Variación cara 102, hemihidrato



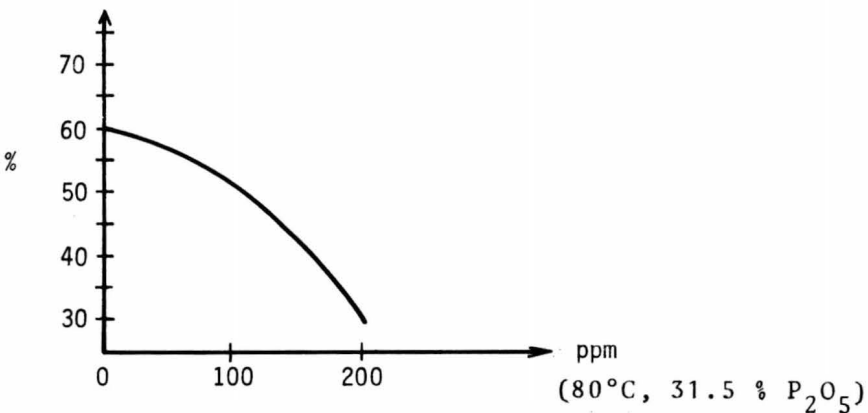
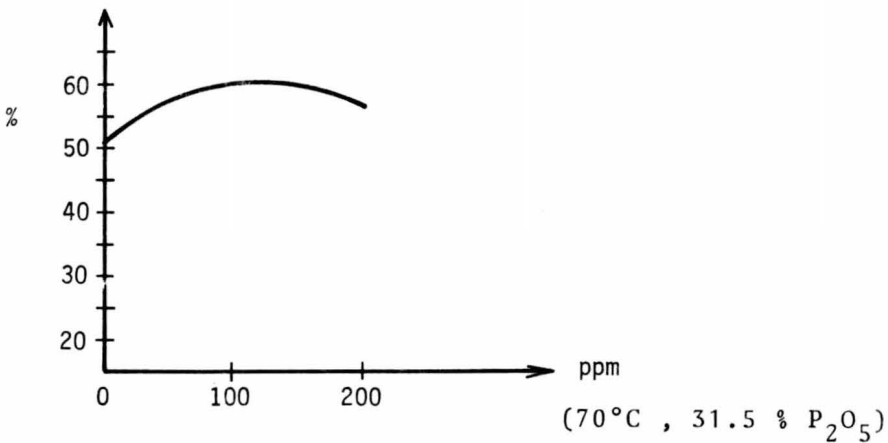
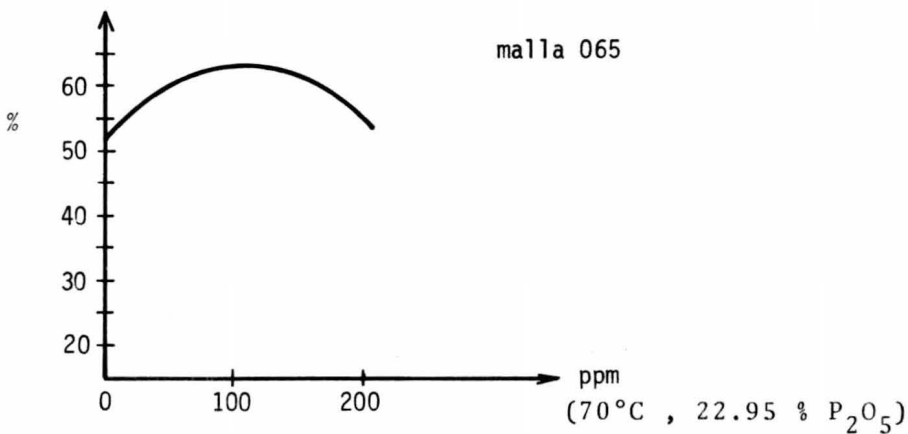
Variación cara 102, hemihidrato

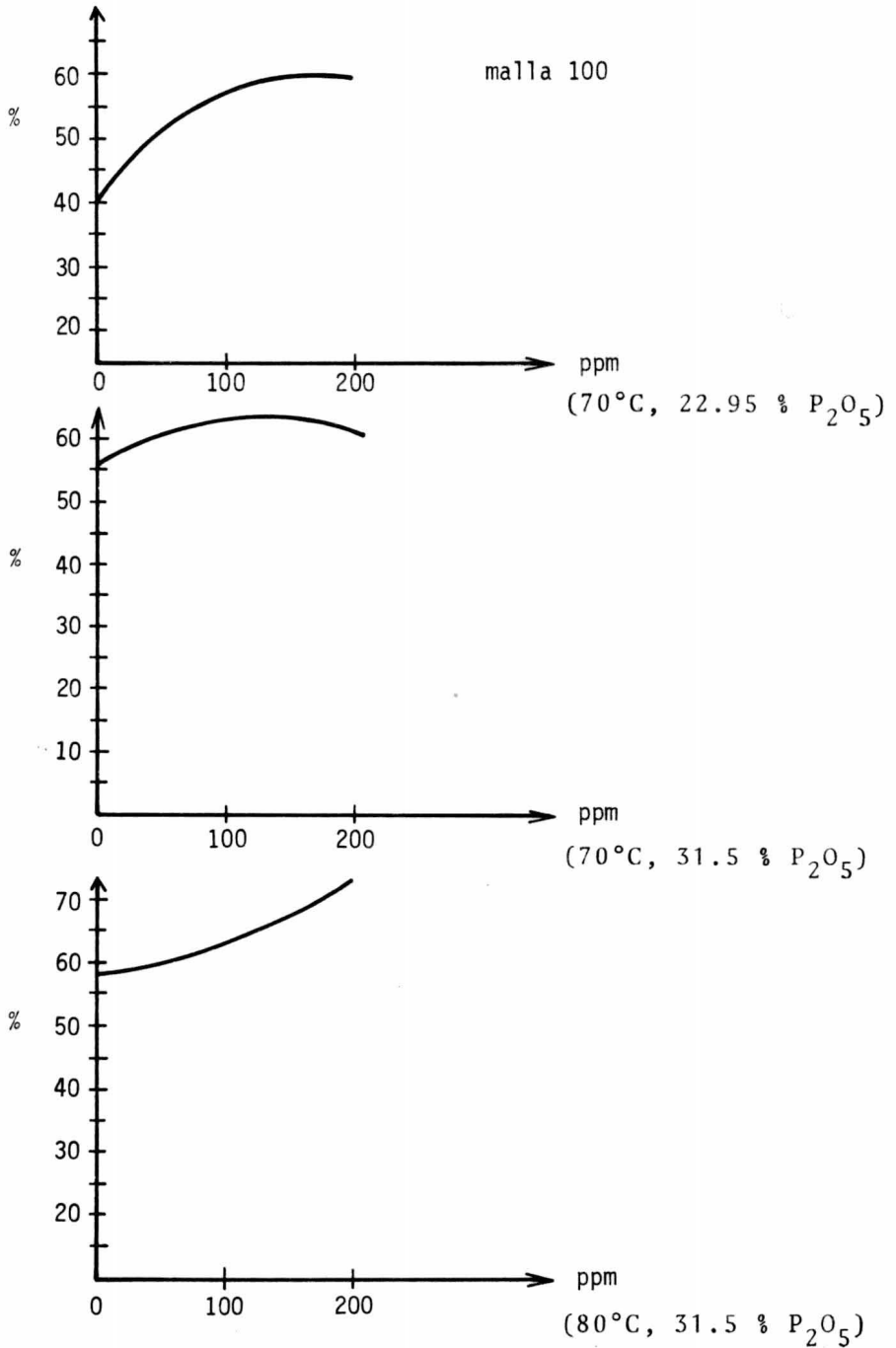


Variación cara 102, hemihidrato

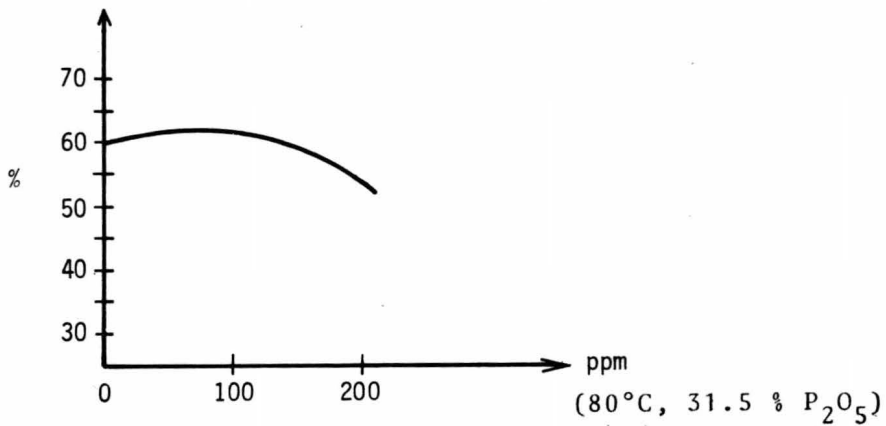
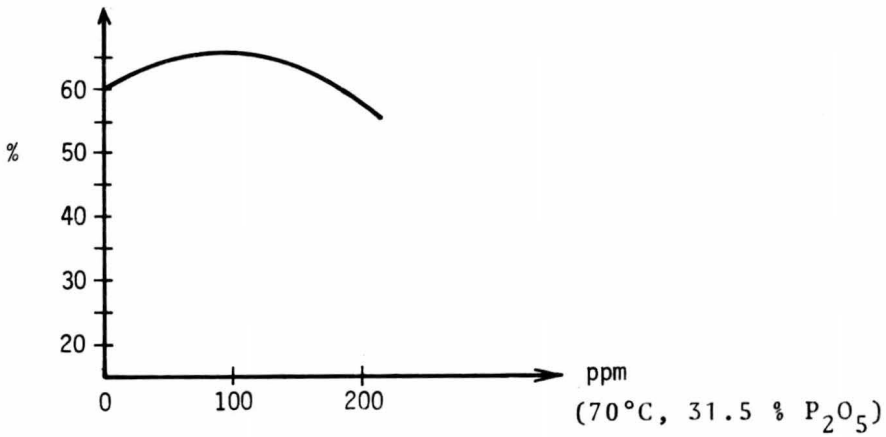
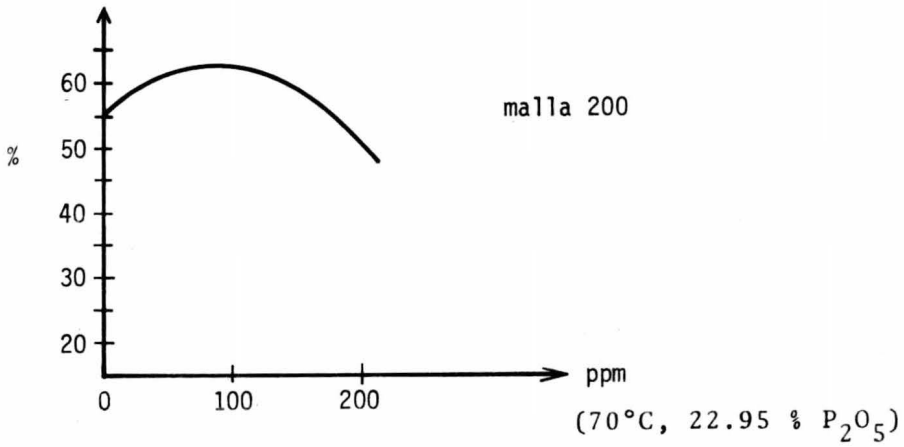


Variación cara 110, hemihidrato -58-





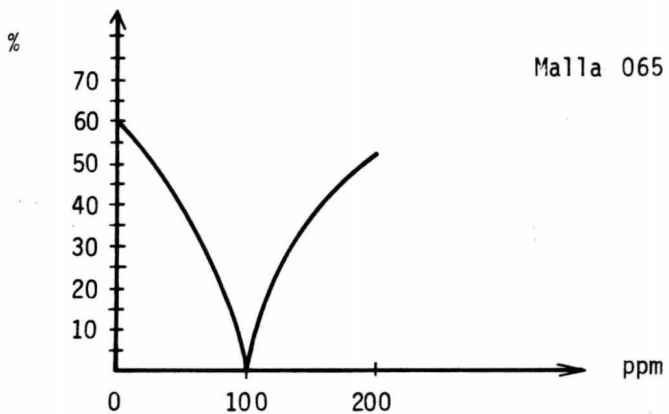
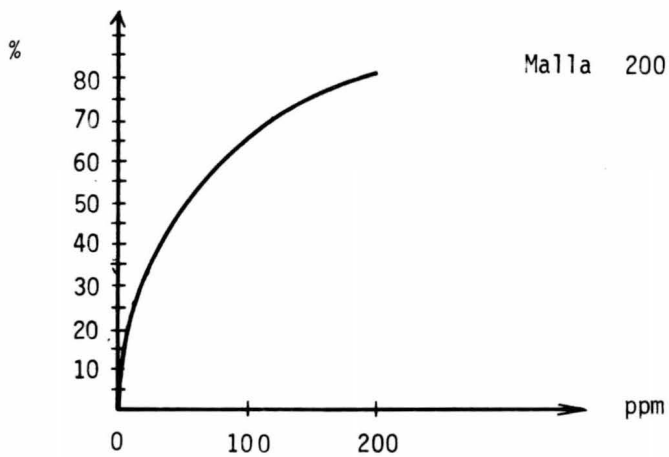
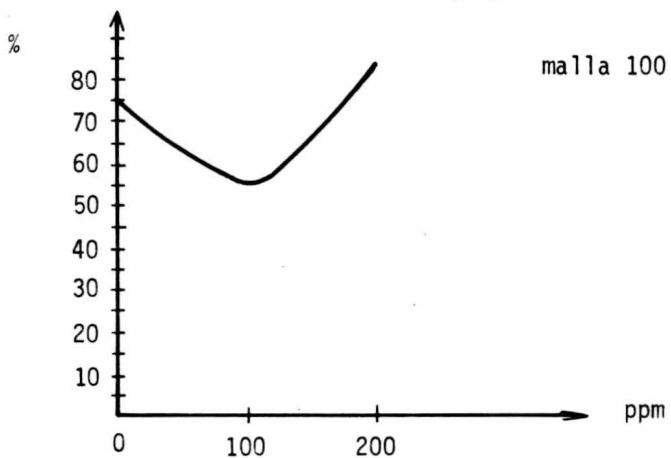
Variación cara 110, hemihidrato -60-



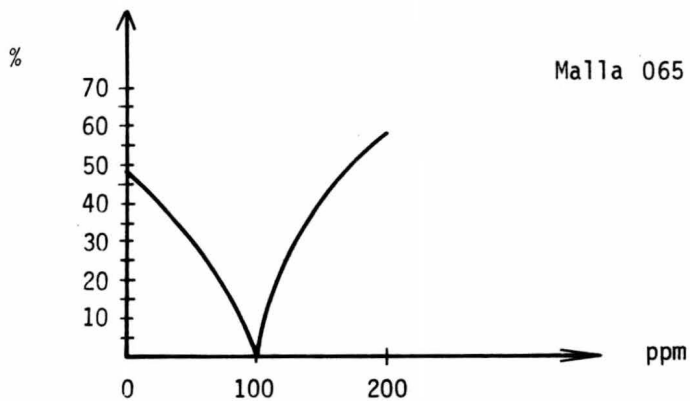
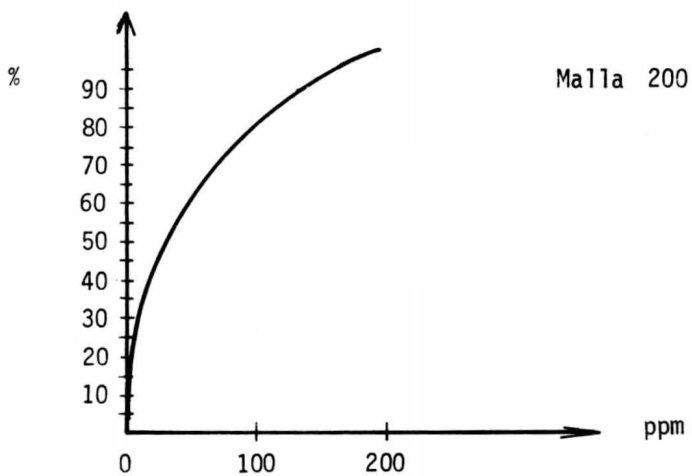
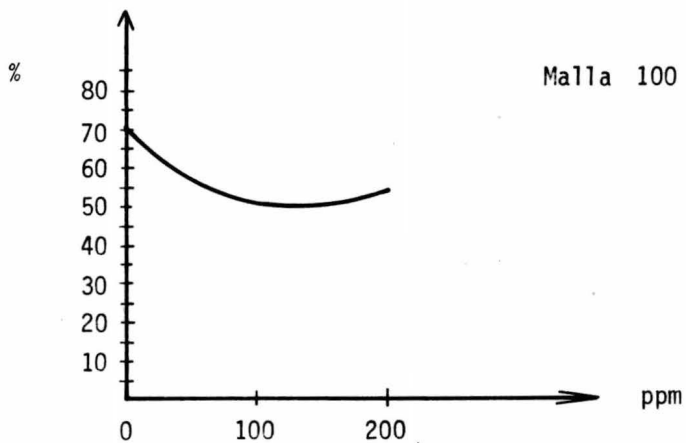
Variación Cara 14 T, dihidrato

- 61 -

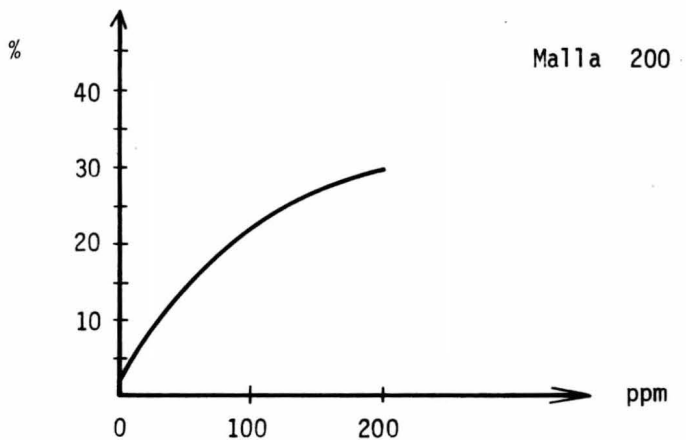
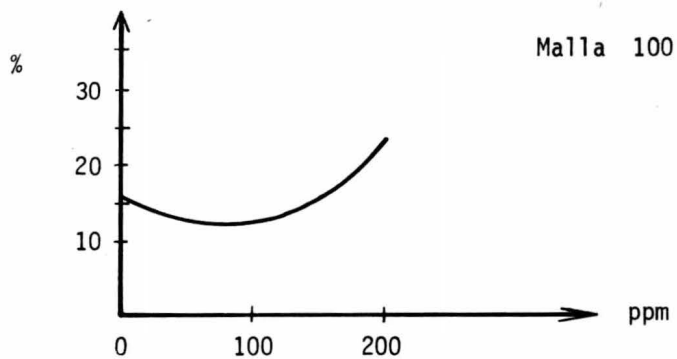
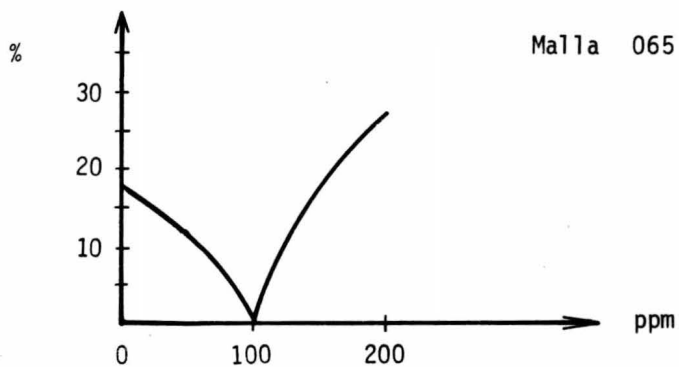
(70°C, 22.95 % P_2O_5)



Variación Cara 12 T, dihidrato -62-
(70°C, 22.95 % P_2O_5)



Variación Cara 002 dihidrato
(70°C, 22.95 % P₂O₅)



CAPITULO VII

ANALISIS DE RESULTADOS

A partir de los resultados obtenidos, y las gráficas y correlaciones anteriores, puede apreciarse lo siguiente:

a) Los efectos que se observan al variar el tamaño de partícula de roca fosfórica alimentada son marcados, como puede verse en las gráficas anteriores, en las que se reporta la modificación efectuada en cada una de las caras principales de los cristales considerando las variables termodinámicas que las afectan.

A 70°C, para la concentración más baja de P_2O_5 , se obtienen cristales de sulfato de calcio tanto hemihidratado como dihidratado para los tres tamaños de partícula de roca fosfórica, lo que concuerda con el diagrama de equilibrio. Al aumentar la concentración, el equilibrio se desplaza a la zona de hemihidrato, lo cual es recomendado por la literatura.

b) Los cristales obtenidos muestran tanto en las fotografías como en sus espectros de rayos X, diferentes efectos debidos a la adición del aditivo, sin dejar de considerar los efectos de concentración y temperatura.

c) La cara 110 del hemihidrato presenta un efecto muy similar en todos los casos, y es la que menos se modifica.

Por la naturaleza de la cara 102 (ofrece puntos de atracción eléctrica (8)) ésta contribuye a la adsorción selectiva del tensoactivo, siendo este efecto más notable al modificar el tamaño de partícula de acuerdo a los resultados reportados.

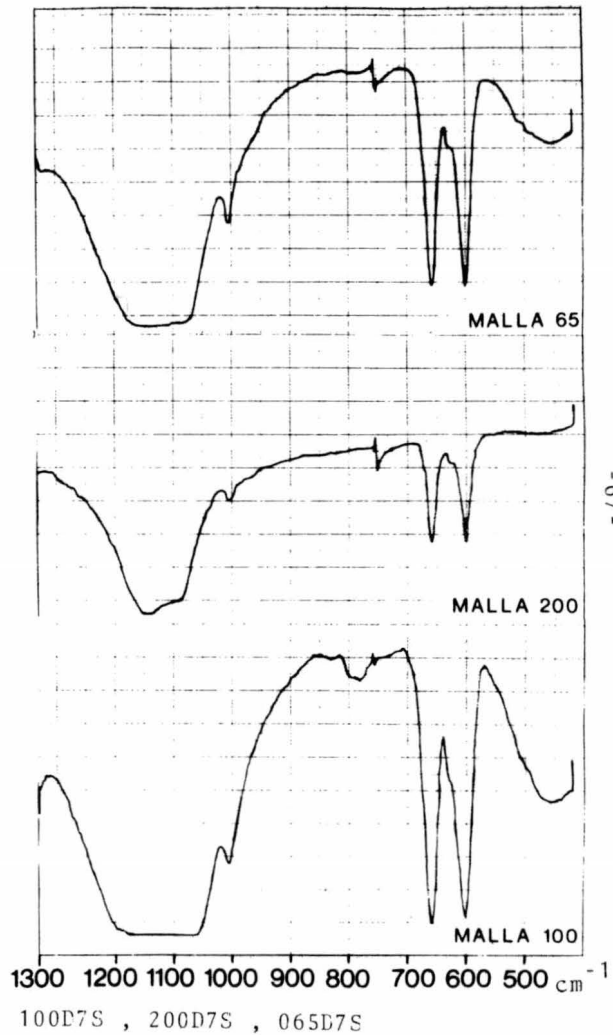
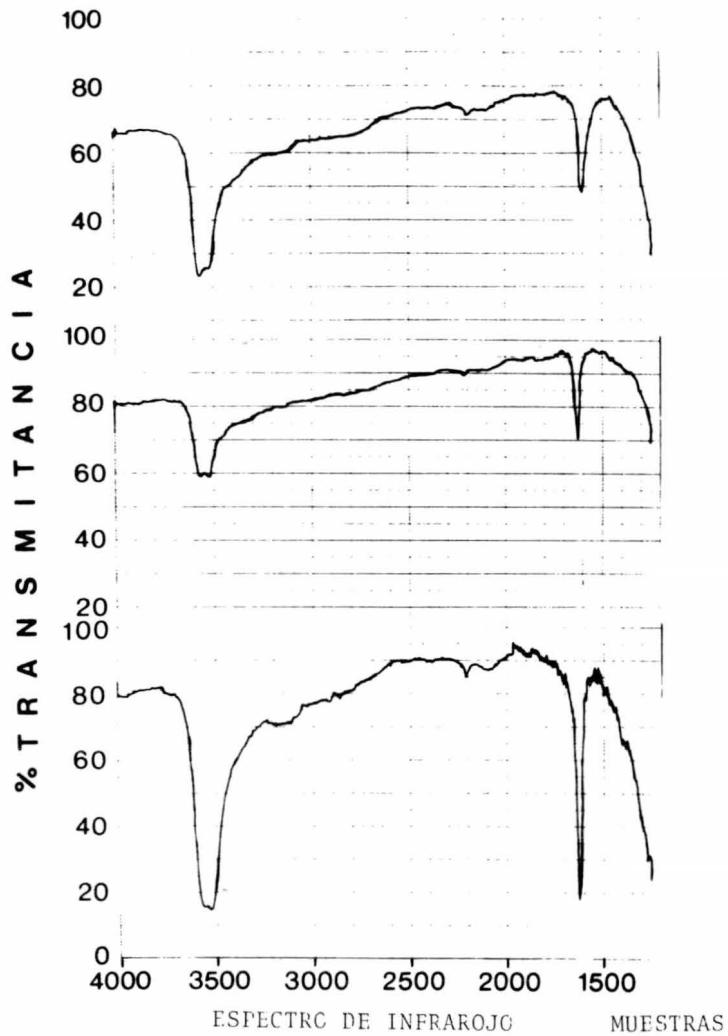
- d) En el caso del sulfato de calcio dihidratado, el tamaño de partícula es aún más significativo. Solamente se obtuvieron estos cristales a bajas concentraciones de P_2O_5 , donde se puede observar la variación en cada cara al agregar tensoactivo. Las caras $12\bar{1}$, 002 y $14\bar{1}$ presentan efectos muy similares para cada tamaño de partícula de roca fosfórica, y totalmente diferentes entre estos.
- e) Las diferentes caras del cristal crecen con diferente rapidez (18). Al aumentar la temperatura, algunas caras ven favorecido su crecimiento notablemente (por tener diferentes energías de activación), modificándose el hábito cristalino. Esto puede observarse directamente en los espectros por difracción de rayos X, comparando los obtenidos a $70^\circ C$ y $80^\circ C$.
- f) En cualquier caso, el efecto de la temperatura está fuertemente condicionado por la concentración de P_2O_5 .
- g) El tensoactivo modifica el hábito cristalino, haciéndolo menos alargado al incrementar el área superficial correspondiente a la cara 102 para el hemihidrato y la cara $12\bar{1}$ para el dihidrato.
- h) Los cristales son más pequeños en presencia del tensoactivo (12), como se observa en las fotografías tomadas.

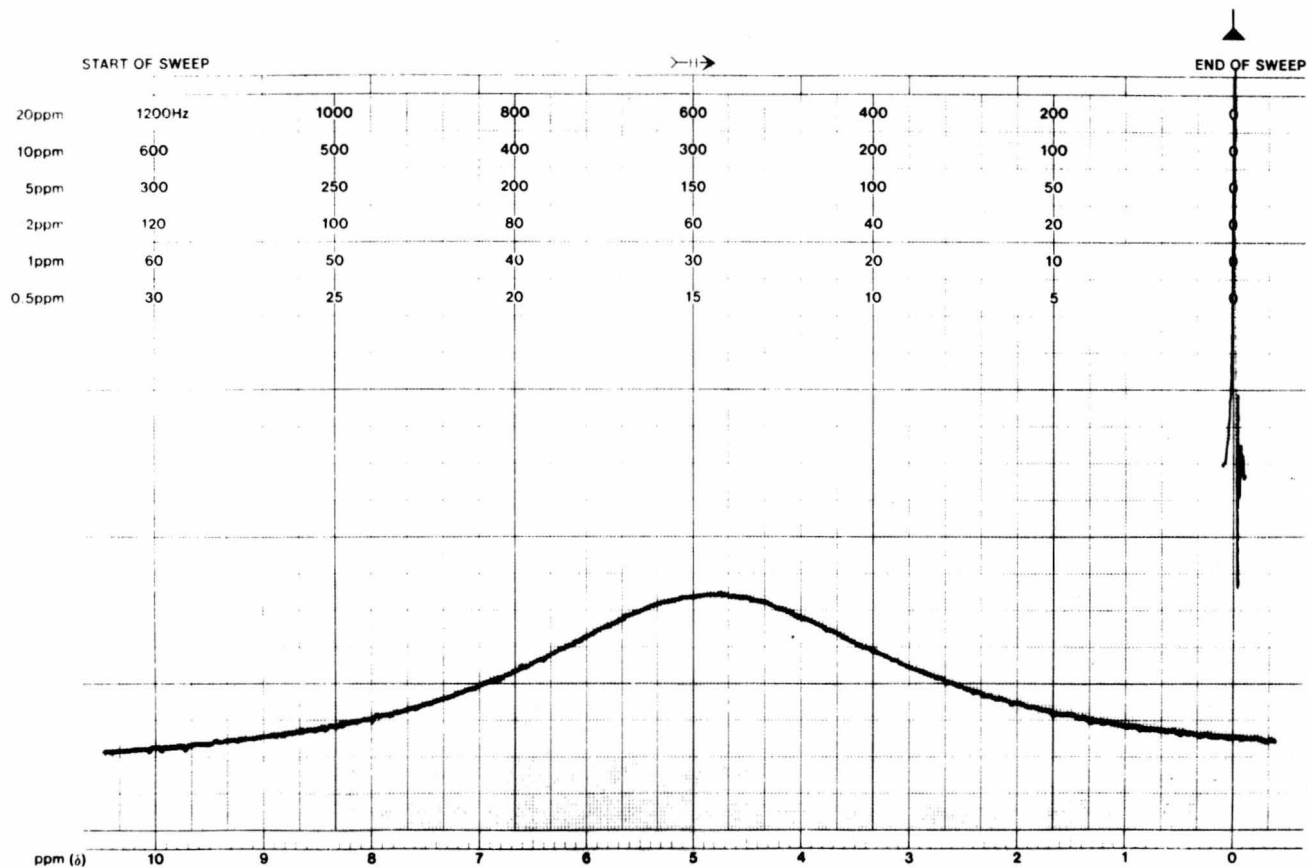
El infrarojo no dió una respuesta adecuada que pudiera indicar la cantidad de tensoactivo adsorbido en los cristales y determinar la cantidad de agua debida a las moléculas de hidratación para el caso del hemihidrato y dihidrato, por lo cual se anexan los espectros correspondien-

tes a las muestras 100D7S, 200D7S y 065D7S.

Se pensó que el espectro por resonancia magnética nuclear podría dar información sobre el efecto de las impurezas de la roca fosfórica en la formación de los cristales de sulfato de calcio. Sin embargo, no se obtuvo una diferencia apreciable entre el espectro correspondiente al ácido fosfórico puro, y el obtenido con el ácido fosfórico de la reacción (17). A continuación se incluye uno de los espectros obtenidos, correspondiente a la muestra 100C7S.

(Robinson, (20))





ESPECTRO DE RESONANCIA DEL ACIDO FOSFORICO (100C7S)

EM-360 60 MHz NMR SPECTROMETER

CAPITULO VIII

CONCLUSIONES

- 1) Al considerar la partícula de roca fosfórica de un tamaño pequeño, uniforme (149μ) el cristal de sulfato de calcio obtenido en la reacción es mayor, y de forma más regular que en el caso de una partícula grande (210μ), en que el cristal obtenido es pequeño.
- 2) Al disminuir el tamaño de partícula de roca fosfórica alimentada, se acentúa más el efecto selectivo del tensoactivo, y éste es más notable en la partícula más pequeña usada.
- 3) La rapidez de filtración, la forma específica de los cristales y la uniformidad de estos no pueden discutirse cuantitativamente, ya que no fué posible hacer las medidas pertinentes.

CAPITULO IX

APENDICE

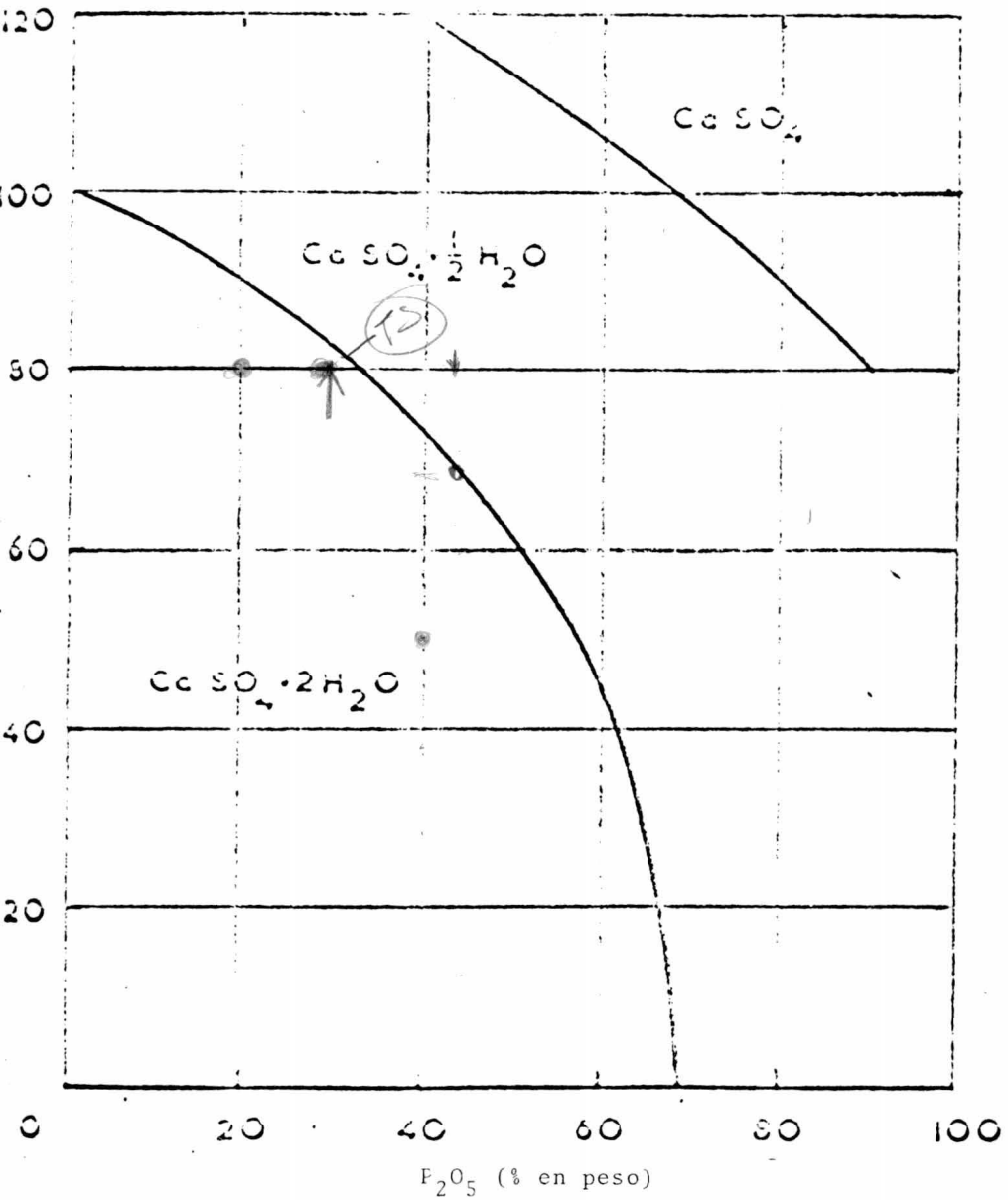


DIAGRAMA DE FASE PARA EL SISTEMA
 $P_2O_5 - CaSO_4 - H_2O$

(Robinson, (20))

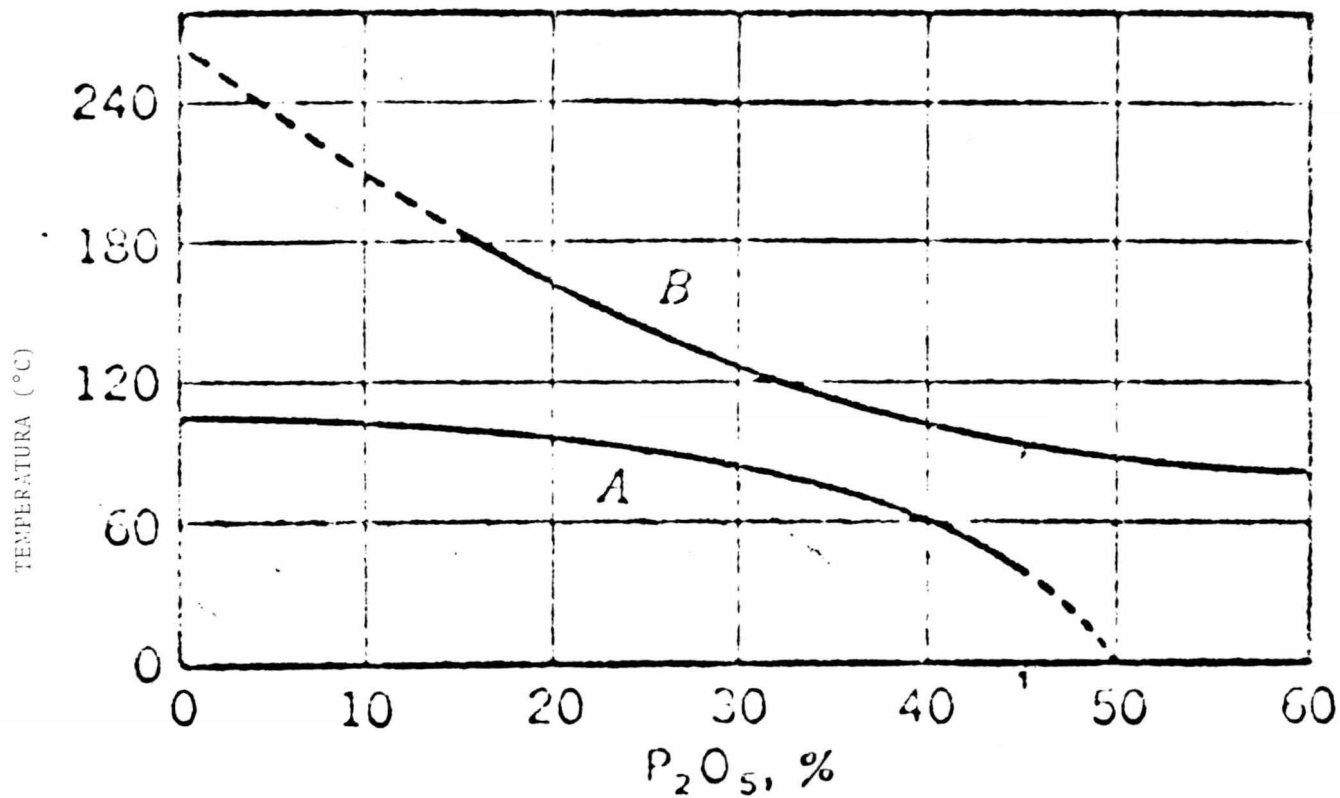
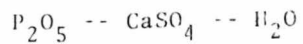
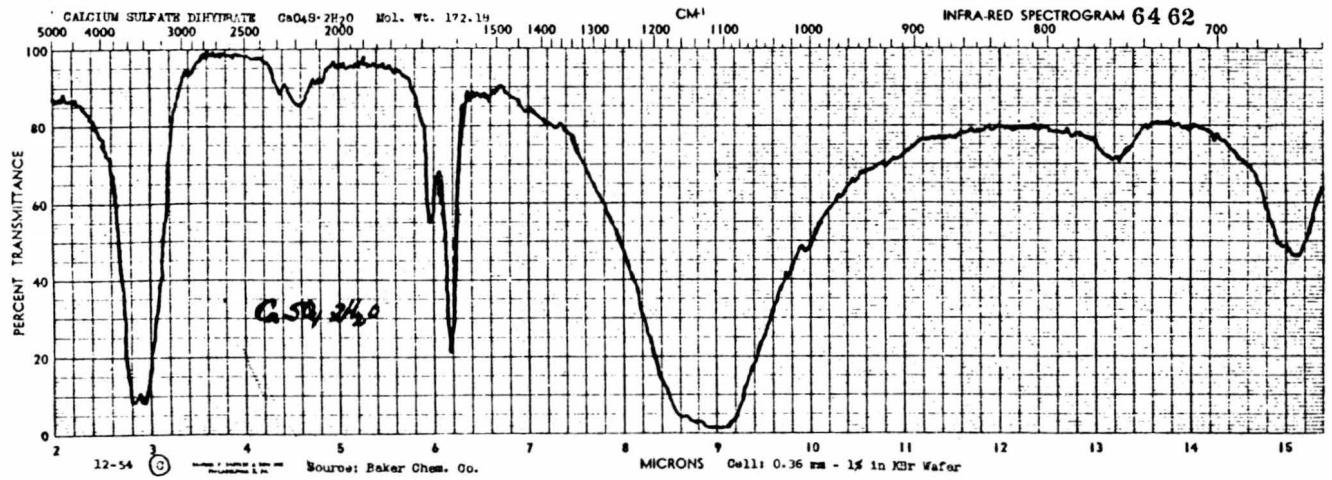


DIAGRAMA DE FASE PARA EL SISTEMA



(Waggaman (24))

MIDGET EDITION © 1956



ESPECTRO STANDARD DE INFRAROJO : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(Sadtler ,R.L. (21))

CAPITULO X

BIBLIOGRAFIA

- (1) Brügel, W., An Introduction to Infrared Spectroscopy, Methuen & Company, Ltd., Inglaterra, 1962.
- (2) Bujor, M & Maquet, A., Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica, D.E.S., Facultad de Química, U.N.A.M., México, 1970.
- (3) Bunn, C.W., Chemical Crystallography, Oxford University Press, Second Edition, Inglaterra, 1961.
- (4) Castellan, G.W., Physical Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Segunda Edición, U.S.A., 1971.
- (5) Chelminski, R. & Somerville, R.L., New Process for Phosphoric Acid, Chemical Engineering Progress, Vol. 62, No. 5, May 1966, pp.108 - 111.
- (6) Cross, A.D., An Introduction to Practical Infrared Spectroscopy, Butterworths, Segunda Edición, Londres, 1964.
- (7) Cullity, B.D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison - Wesley Publishing Company, Inc., U.S.A., 1967.
- (8) De la Torre A.N. & Noriega, J., Modificación del Hábito Cristalino del Sulfato de Calcio, D.E.S., Facultad de Química, U.N.A.M., México, 1974.

- (9) Dyer, J., Aplicaciones de Espectroscopía de Absorción en Compuestos Orgánicos, Editorial Prentice/Hall Internacional, España, 1973.
- (10) Ewing, G.W., Intrumental Methods of Chemical Analysis, Mc Graw Hill, U.S.A., 1960.
- (11) Gilbert, R.L., Crystallization of Gypsum in Wet Process Phosphoric Acid, Ind. & Eng. Chem. Process Design and Development, Vol. 5, No. 4, Oct. 1966 ,pp. 388 - 391.
- (12) Hambersin, J., Action des Produits Tensio-actifs sur la Modification du faciès et la croissance des cristaux, Industrie Chimique Belge, T. 34, No. 1, 1969, pp. 7 - 14.
- (13) Inorganic Index to the Powder Diffraction File 1969, American Society for Testing and Materials, ASTM Publication PD1S-19i, U.S.A., 1969.
- (14) Jenkins, R. & De Vries, J.L., Practical X-Ray Spectrometry , Philips Technical Library, MacMillan, Segunda Edición, Inglaterra, 1972.
- (15) Kehl, G., Fundamentos de la Práctica Metalográfica , Aguilar, S.A. de Ediciones, Segunda Edición, Madrid, 1963.
- (16) Khamskii, E.V., Crystallization from Solutions, Consultants Bureau, N.Y., 1969, pp. 22,23, 31,35,37.
- (17) Kopylev, B.A., Lyubchenko, T.V. & Pozin, M.E., Influence of Iron Compounds on Crystallization of Calcium Sulfate from Phosphoric Acid Solutions , Journal of Applied Chemistry, U.S.S.R., Vol. 42, No. 10, 1969, pp.2290 - 2304.

- (18) McCartney, E.R. & Alexander, A.E., The Effect of Additives upon the Process of Crystallization, (I. Crystallization of Calcium Sulfate), Journal of Colloid Science, Vol. 13, 1958, pp. 383 - 396.
- (19) Melia, T.P. & Moffitt, W.P., Crystallization from Aqueous Solution, Journal of Colloid Science, Vol. 19, 1964, pp. 433 - 447.
- (20) Robinson, N., A New Phosphoric Acid Process, Chemical Engineering Progress, Vol 63, No. 10, Oct. 1967, pp.47 - 51.
- (21) Sadtler Standard Spectra, Sadtler Research Laboratories, Midget Edition, 1956.
- (22) Van Nostrand's Scientific Encyclopedia, D. Van Nostrand Company, Inc., 4a. Edición, U.S.A., 1968, p. 1779.
- (23) Van Wazer, J., Fertilizers (Phosphoric Acid and Phosphates), American Chemical Society, 1953, pp. 393 - 441.
- (24) Waggaman, Phosphoric Acid, Phosphates and Phosphoric Fertilizers, Reinhold, Segunda Edición, N.Y., U.S.A., 1952 .
- (25) Wahlstrom, E., Optical Crystallography, John Wiley and Sons, Inc., U.S.A., 1969.
- (26) Welcher, F., Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. IIIA, Instrumental Analysis, D. Van Nostrand Co., Inc., 6a. Edición, U.S.A., 1966.