

Estudio experimental de la formación de precipitados en sistemas de filtración en condiciones de infrasaturación química

Autores: M.A. Celaya*, F. Mijangos.

Dpto. Ingeniería Química, Universidad del País Vasco, B. Sarriena, s/n, Leioa, Bizkaia.

* mirenarrate.celaya@ehu.eus

Resumen

La estruvita, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, es un mineral que puede generarse en las EDAR a partir de las aguas residuales por la acción, sobre la urea, de ciertas de bacterias que a través de diferentes mecanismos, provocan un aumento de la concentración de amonio en la disolución acuosa.

En la génesis de este tipo de precipitados se ha considerado de vital importancia la interacción química de la interfase existente entre la disolución general y las tuberías y aparataje. Basándose en la termodinámica y cinética heterogénea del crecimiento de los cristales, en este trabajo se ha diseñado un sistema experimental para simular la alteración físico-química del microambiente de la interfase sólido-líquido en un sistema de ultrafiltración.

Para ello, se ha utilizado una membrana hidrófila y microporosa (1000 Da) de acetato de celulosa, dopada con amonio (directamente, y a través de la inmovilización de ureasa en la membrana), y se ha filtrado a través de ella una disolución sintética con bajos grados de sobresaturación.

Se ha observado que en la interfase, la sobresaturación real es mayor que en la disolución general y que se produce la nucleación de los cristales y su crecimiento sobre la membrana, incluso con disoluciones filtrantes infrasaturadas.

Palabras Clave: Estruvita, filtración, interfase, membrana, sobresaturación.

1. Introducción

La formación de un cristal y su crecimiento en una disolución es un proceso complejo y dinámico.

La condición esencial para que ocurra la nucleación cristalina es la sobresaturación. Una vez que se ha producido la sobresaturación, la formación de cristales depende fundamentalmente, de si el tiempo de residencia de la disolución sobresaturada en el interior de la conducción es superior al tiempo de inducción de la cristalización, y de los procesos de agregación cristalina.

Por otro lado, la velocidad de cristalización de una especie puede verse afectada por el entorno químico donde tiene lugar el proceso de nucleación. El microambiente fisicoquímico puede alterar notablemente las concentraciones de los iones que participan en la red cristalina, y por tanto, dar lugar a velocidades anormalmente altas o bajas en relación con las observadas en los sistemas homogéneos análogos (Mijangos, 2016).

En este trabajo se ha estudiado la importancia de la interacción química de la interfase existente entre la disolución general y las tuberías y aparataje en el proceso de cristalización de la estruvita, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$.

Para ello, basándose en la termodinámica y cinética heterogénea del crecimiento de los cristales, en este trabajo se ha diseñado un sistema experimental para simular la alteración físico-química del microambiente de la interfase sólido-líquido en un sistema de ultrafiltración.

Por otro lado, se ha estudiado la influencia del grado de sobresaturación en la precipitación de estruvita a partir de sus iones en disolución, tanto en condiciones de cristalización homogénea como heterogénea. Se ha determinado la importancia de mineralización residual de estruvita en las conducciones industriales, tipo EDAR.

2. Materiales y métodos

Para la realización de este trabajo, se ha diseñado el sistema de filtración que se muestra en la Figura 1. Este sistema consta de los siguientes elementos: sistema de aire a presión (1), válvula CDS10 (2), tanque de alimentación hermético con soporte auxiliar de cierre (3), celda agitada (4), agitador magnético (5) y recipiente de almacenamiento (6). Este equipo se ha utilizado para recrear el microambiente físico-químico de una interfase sólido-líquido.

Para ello, se ha filtrado una disolución de $MgCl_2$ y $(NH_4)_2HPO_4$ a través de una membrana comercial, hidrófila y microporosa (1000 Da) de acetato de celulosa a 4 bares de presión. En los ensayos se ha dopado la membrana con amonio, simulando así el aumento del grado de sobresaturación de este ion en la interfase respecto a la fase general (Mijangos, 2018).

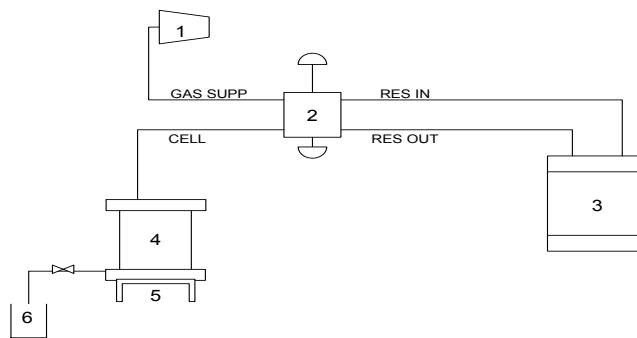


Figura 1. Esquema del equipo utilizado en los ensayos de ultrafiltración

Por otro lado, se han realizado ensayos de precipitación de estruvita a partir de una disolución sintética urinaria en condiciones homogéneas y heterogéneas de cristalización. Se han preparado 100 mL de disolución $NaCl$ 0,134 mol/L y se han añadido Na_2HPO_4 y NH_4Cl , se ajusta el pH a 8,5 (pH óptimo de precipitación de estruvita) con $NaOH$ concentrado y finalmente se adiciona $MgCl_2$. El orden de los reactivos es importante, ya que así se evita la formación de otras especies magnésicas.

En condiciones heterogéneas, el procedimiento experimental ha sido el mismo, con la diferencia de que inicialmente hay depositada una determinada masa de cristales de estruvita en el fondo del tanque. En todos los casos, se ha medido el pH de la disolución resultante al comienzo del ensayo y tras 48 horas como medida indirecta de la cantidad de estruvita precipitada durante el ensayo.

3. Resultados y discusión

Se han definido los conceptos de caudal de permeado y permeabilidad relativa tal como se muestra en la Ecuaciones 1 y 2, respectivamente.

$$J_p = \frac{k_s \cdot A \cdot \Delta P}{\mu \cdot L} \quad (1)$$

$$r = \frac{k_s}{k_w} \quad (2)$$

siendo k_s la permeabilidad de la membrana y k_w la permeabilidad hidráulica.

Durante los ensayos de filtración se ha observado que el flujo de permeado disminuye a lo largo del tiempo, incluso utilizando disoluciones ligeramente infrasaturadas (Figura 2).

Esto es debido a la formación y acumulación de cristales de estruvita en la membrana, lo cual determina que el grado de sobresaturación en la interfase puede ser mayor que en la fase general.

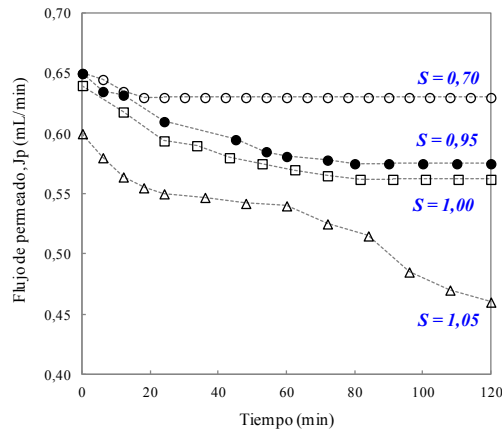


Figura 2. Caudal de permeado a través de la membrana para diferentes grados de sobresaturación. $C_{Mg^{2+}} = C_{NH_4^+} = C_{HPO_4^{2-}}$, $V_{dson} \approx 100 \text{ mL}$, T_{amb} , $P_{(filtración)} = 4 \text{ bar}$

Por otro lado, cuando la membrana se dopa con amonio, este efecto es mucho más significativo. En la Figura 3 se observa que, para un mismo grado de sobresaturación, la permeabilidad relativa de la membrana disminuye drásticamente cuando ésta se dopa con amonio.

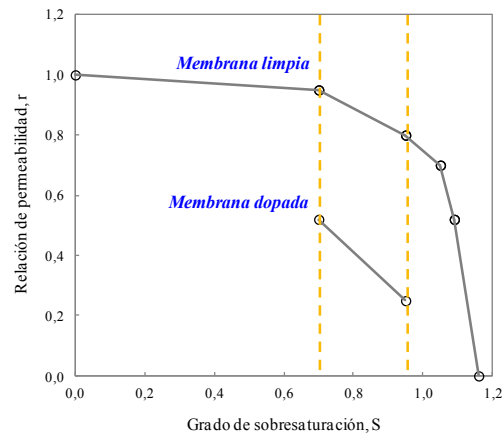


Figura 3. Permeabilidad relativa de la membrana en diferentes condiciones de sobresaturación y dopaje con NH_4^+ . $C_{Mg^{2+}} = C_{NH_4^+} = C_{HPO_4^{2-}}$, $V_{dson} \approx 100 \text{ mL}$, T_{amb} , $P_{(filtración)} = 4 \text{ bar}$

Finalmente, en la Figura 4 se muestran los resultados de la cantidad de estruvita formada en condiciones de cristalización homogénea y heterogénea (utilizando semillas de estruvita).

Se observa, que mientras la disolución está infrasaturada, la masa de estruvita formada es prácticamente igual en ambas condiciones. Sin embargo, se observa que la estruvita se produce de forma masiva en condiciones de cristalización heterogénea a partir de disoluciones ligeramente sobresaturadas.

Este hecho pone de manifiesto la importancia de la mineralización residual en los conductos industriales, en cuanto a que una pequeña cantidad de estruvita puede provocar una gran cristalización de este mineral, incluso a muy bajos grados de sobresaturación.

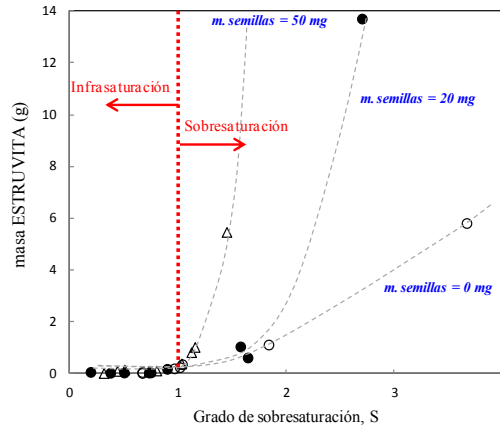


Figura 4. Masa de estruvita formada en sistemas homo y heterogéneos. $C_{Mg^{2+}} = C_{NH_4^+} = C_{HPO_4^{2-}}$, $V_{dson.} \approx 100$ mL, T_{amb} , $t_{reacción} = 24$ horas

4. Conclusiones

Los ensayos de ultrafiltración han demostrado la importancia del microambiente físico-químico de la interfase sólido-líquido en el proceso de cristalización de estruvita. De esta forma, se ha observado la formación de estruvita en la membrana de filtración utilizando incluso disoluciones ligeramente infrasaturadas.

Por otro lado, la velocidad de cristalización de estruvita en sistemas heterogéneos es más elevada que en sistemas análogos homogéneos. También se ha observado que la cantidad de estruvita formada depende de la masa de semillas utilizada, por lo que se ha estimado que una mineralización residual de estruvita del 5% en una conducción puede provocar un aumento en el porcentaje de cristalización de una disolución sobresaturada ($S = 2$) del 4000%.

5. Bibliografía

- F. Mijangos, A. Celaya, E. García y M. Elizalde, "Formación de cristales y precipitados en interfases acuosas. Estimación de constantes condicionales", XII Reunión de la Mesa Española de Tratamiento de Aguas, META 2016.
- F. Mijangos, M.A. Celaya, A. Arruza, E. Arana y A. Imaz, "Litiasis de estruvita sobre interfases y membranas biológicas", XXVIII Reunión Nacional de los Grupos de Litiasis, Endourología, Laparoscopia y Robótica, 2018.