

00577
rej.
7.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

DESARROLLO TEORICO-EXPERIMENTAL DE UN
MODELO PARA EL ESTUDIO DE LA
SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO EN
PRESENCIA DE $MgCl_2$ Y/O $NaCl$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ANALITICA)

P R E S E N T A
ING. SUSANA SILVA MARTINEZ

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MEXICO, D. F.

1989



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

RESUMEN.- Experimentalmente se determinó la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado en presencia de los electrólitos $MgCl_2$ y/o $NaCl$ a $28^\circ C$ y $38^\circ C$ en soluciones acuosas. Con base en la teoría de Pitzer, se desarrolló un programa de cómputo que permite calcular los coeficientes de actividad medios e individuales de electrólitos, el coeficiente osmótico y la actividad del agua. También se propone un modelo de solubilidad que permite predecir la curva de solubilidad del sulfato de calcio dihidratado en soluciones acuosas concentradas de mezclas de electrólitos. El programa de cómputo y el modelo de solubilidad se validaron con resultados de la experimentación propia y con valores experimentales de otros autores (reportados en la literatura) y se encontraron errores que no rebasan de $\pm 7\%$ y aún menores entre lo calculado y lo determinado experimentalmente, esto demuestra que las ecuaciones de Pitzer permiten reproducir satisfactoriamente el comportamiento observado en soluciones acuosas no ideales de mezclas de electrólitos en condiciones variadas.

ABSTRAC.- The solubility of calcium sulfate dihydrate has been determined in the presence of $MgCl_2$ and/or $NaCl$ electrolytes in aqueous solutions at 28°C and 38°C.

A computer program, based on Pitzer's theory, has been developed to calculate individual and mean activity coefficients of electrolytes, osmotic coefficients and water activity. A solubility model is also proposed to predict the dihydrate calcium sulfate saturation line in concentrated aqueous solutions of the mixed electrolyte. The computer program and the solubility model have been validated by means of experimental results, both obtained in the present study and by other authors (reported in the literatura). The percent difference between calculated and experimental values, were smaller than $\pm 7\%$, which shows that the Pitzer's equations are good enough to reproduce the behavior of non-ideal concentrated aqueous solutions of mixed electrolytes under different conditions.

CONTENIDO

RESUMEN	5
INTRODUCCION	7
CAPITULO 1. TEORIA DE PITZER.	11
1.1 Ecuaciones de Pitzer.	12
1.1.1 Coeficiente osmótico.	13
1.1.2 Electrólitos Puros.	13
1.1.3 Mezcla de electrolitos.	15
CAPITULO 2. SOLUBILIDAD	21
2.1 Programa de Cómputo desarrollado "COAC"	21
2.2 Predicción de la solubilidad del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	24
2.2.1 Sulfato de calcio dihidratado	27
2.3 Predicción de la curva de solubilidad del yeso.	30
2.3.1 Programa para predecir la curva de solubilidad "Modelo de Solubilidad"	30
2.4 Confrontación del programa COAC y del modelo de solubilidad contra valores experimentales de otros autores.	32
CAPITULO 3. EXPERIMENTACION	59
3.1 Metodología.	59
3.2 Condiciones experimentales.	60
3.3 Resultados y Discusión.	63
3.3.2 Composición de las soluciones saturadas	65
3.3.3 Comparación de la solubilidad experimental del sulfato de calcio dihidratado con lo predicho con el programa SOLUB	65
CAPITULO 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	84
4.1 Conclusiones.	84
4.2 Recomendaciones.	85
APENDICE. EVALUACION DE LAS FUNCIONES $J_0(x)$ Y $J_1(x)$	86

LISTA DE FIGURAS.

N _o	NOMBRE DE LA FIGURA	PAGINA
1	SISTEMA DE ENFRIAMIENTO DE UNA CENTRAL TERMOELECTRICA.	9
2	SALES PROBLEMATICAS EN LOS SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO.	10
3	VARIACION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.	26
4	CALCULO DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DE LOS ELECTROLITOS HCl Y/O NaCl A 25°C. USANDO LA ECUACION DE DEBYE-HÜCKEL EXTENDIDA.	34
4.a	COMPARACION DE LOS COEFICIENTES MEDIOS DE ACTIVIDAD DE LOS ELECTROLITOS HCl Y NaCl (PUROS Y MEZCLADOS) EN EL SISTEMA: HCl NaCl - H ₂ O A 25°C.	35
5	COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DE ELECTROLITOS PUROS A 25°C.	36
6	COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DE ELECTROLITOS PUROS A 25°C.	37
7	VARIACION DEL COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DEL HCl A 25°C. EN EL SISTEMA: HCl MnCl ₂ - H ₂ O CON I=4.	38
7.a	VARIACION DEL COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DEL HCl A 25°C. EN EL SISTEMA: HCl MnCl ₂ - H ₂ O CON I=4.5	39
8	VARIACION DEL COEFICIENTE OSMOTICO A 25°C. EN EL SISTEMA: Cu(NO ₃) ₂ - Ca(NO ₃) ₂ - H ₂ O CON 24 ≤ I ≤ 32.	41
9	VARIACION DE LA ACTIVIDAD DEL AGUA A 25°C. EN EL SISTEMA: Cu(NO ₃) ₂ - Ca(NO ₃) ₂ - H ₂ O CON 24 ≤ I ≤ 32.	42
10	VARIACION DEL COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DEL CaSO ₄ EN PRESENCIA DE NaCl A 25°C.	43
11	EFECTO DE LOS TERMINOS ELECTROSTATICOS DE ALTO ORDEN (TEAO) EN LA SOLUBILIDAD DEL CaSO ₄ .2H ₂ O A 25°C. EN EL SISTEMA: CaSO ₄ - NaCl - H ₂ O	44
12	VARIACION DEL COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DEL CaSO ₄ EN EL SISTEMA: Ca - Mg - Na - K - Cl - SO ₄ - H ₂ O A 25°C.	45
13	PREDICCION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl A 25°C.	46
13.a	PREDICCION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.	47
14	PREDICCION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE Na ₂ SO ₄ A 25°C.	49

continua en la siguiente página

LISTA DE FIGURAS.

<i>N₀</i>	NOMBRE DE LA FIGURA	PAGINA
14.a	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (SO_4^{2-}), $m_{NaCl} = 0.5$ EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ A 25°C.	50
14.b	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (SO_4^{2-}), $m_{NaCl} = 1.0$ EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ A 25°C.	51
14.c	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (SO_4^{2-}), $m_{NaCl} = 2.0$ EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ A 25°C.	52
14.d	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (SO_4^{2-}), $m_{NaCl} = 3.5$ EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ A 25°C.	53
14.e	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (SO_4^{2-}), $m_{NaCl} = 4.0$ EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ A 25°C.	54
15	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (SO_4^{2-}), Y RELACIONES CONSTANTES DE $m_{Na_2SO_4}/m_{NaCl}$ EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ A 25°C.	55
16	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (SO_4^{2-}), Y RELACIONES CONSTANTES DE $m_{Na_2SO_4}/m_{MgCl_2}$ Y UNA RELACION FIJA DE $m_{Na_2SO_4}/m_{NaCl} = 0.0857$ Y $m_{Na_2SO_4}/m_{KCl} = 3.75$ EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Na_2SO_4 - MgCl_2 - NaCl - KCl - H_2O$ A 25°C.	56
17	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (Ca^{2+}). EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCl_2 - H_2O$ A 25°C.	57
18	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (Ca^{2+}), Y RELACIONES CONSTANTES DE m_{CaCl_2}/m_{NaCl} EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCl_2 - NaCl - H_2O$ A 25°C.	58

continua en la siguiente página

LISTA DE FIGURAS.

N _o	NOMBRE DE LA FIGURA	PAGINA
19	CURVA DE CALIBRACION PARA DETERMINAR CALCIO.	64
20	TITULACION POTENCIOMETRICA PARA DETERMINAR CLORUROS.	68
21	VARIACION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl 0.2 m A 28°C. CON LA TEMPERATURA.	69
22	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl A 28°C.	76
23	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl Y 0.05 m DE MgCl ₂ A 28°C.	77
24	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl Y 0.1 m DE MgCl ₂ A 28°C.	78
25	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl A 38°C.	79
26	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl Y 0.05 m DE MgCl ₂ A 38°C.	80
27	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl Y 0.1 m DE MgCl ₂ A 38°C.	81
27.a	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN FUNCION DE NaCl Y CONC. FIJAS DE MgCl ₂ A 28°C.	82
28	SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO	83
A.1	AREAS BAJO LA CURVA DEL INTEGRANDO $J_0(X)$.	87
A.2	AREAS BAJO LA CURVA DEL INTEGRANDO $J_0(X)$.	88
A.3	AREAS BAJO LA CURVA DEL INTEGRANDO $J_1(X)$.	89
A.4	AREAS BAJO LA CURVA DEL INTEGRANDO $J_1(X)$.	90

LISTA DE TABLAS.

N _o	NOMBRE DE LA TABLA	PAGINA
I	PARAMETROS PARA ELECTROLITOS PUROS A 25°	18
II	PARAMETROS PARA MEZCLA DE ELECTROLITOS A 25°	19
II.a	PARAMETROS PARA ELECTROLITOS PUROS A 25°	20
III.a	PARES DE IONES CONSIDERADOS.	22
III.b	PARES DE IONES CONSIDERADOS.	22
IV	COMPARACION DE LA CONCENTRACION DE CALCIO OBTENIDA POR DOS METODOS	62
V	COMPOSICION DE LAS SOLUCIONES SATURADAS DE SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO.	70
VI	SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO (g $CaSO_4/KgH_2O$)	71
VI.A	PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL YESO (en g $CaSO_4/KgH_2O$) CON LAS ECUACIONES DE PITZER Y DEBYE-HÜCKEL EXTENDIDA ^a	72
VII	COEFICIENTE DE ACTIVIDAD EXPERIMENTAL CORREGIDO DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO.	73
VIII	COMPARACION DEL COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO.	74
IX	CALCULO DE LA SOLUBILIDAD DEL $CASO_4.2H_2O$	75

INTRODUCCION.

De acuerdo con una encuesta realizada⁽¹⁾ por el Instituto de Investigaciones Eléctricas (IIE) en 28 unidades de las Centrales Termoelectricas (CTE) que utilizan sistemas abiertos de enfriamiento con recirculación, (ver figura 1), se observó que el 86% de las unidades operan a bajos ciclos de concentración ($FC \leq 4$), el resto opera a seis ciclos. Ciclos de concentración o factor de concentración (FC), se define como la relación entre la concentración de una especie química en el agua de circulación y la concentración de la misma especie en el agua de repuesto.

Uno de los principales problemas que impiden operar a altos ciclos de concentración ($FC \geq 20$)⁽²⁾ es la precipitación de minerales poco solubles. Las incrustaciones formadas por la precipitación, impiden la transferencia de calor y ocasionan corrosión, estos problemas se ven reflejados en el costo de producción de la energía eléctrica.

Para prevenir y minimizar los problemas que ocasiona la precipitación de los minerales, se necesita optimizar la operación de los sistemas de enfriamiento. Con el fin de disponer de los elementos que permitan predecir en particular en qué condiciones empezarán a formarse los precipitados de las sales precursoras de las incrustaciones, es preciso conocer las propiedades termodinámicas de las especies químicas presentes y la química que se establece en dichos sistemas.

La tendencia actual, en los sistemas de enfriamiento abiertos con recirculación, es volver a usar al máximo el agua, y establecer el compromiso de operar a altos ciclos de concentración y poder así, minimizar la precipitación de los minerales poco solubles.

En la figura 1, se representa un sistema de enfriamiento abierto, el cual consiste de un circuito principal, una torre de enfriamiento, un condensador y puntos de adición de inhibidores, ácido sulfúrico y la purga. Los inhibidores retardan la precipitación de los minerales poco solubles, el H_2SO_4 mantiene el pH a un valor deseado y con la purga se diluye el agua del sistema de enfriamiento y se eliminan sólidos totales.

En la figura anterior, el agua circula hacia la derecha e intercambia calor en el condensador (produciendo una caída de temperatura, ΔT) con el vapor que viene de la turbina (ciclo agua-vapor), a su vez el agua intercambia calor con el aire mediante las torres de enfriamiento. La evaporación es una de las principales operaciones en los sistemas abiertos, esto se traduce en un mecanismo de concentración del agua de recirculación, puesto que se evapora agua pura, siendo necesario usar agua de repuesto para compensar estas pérdidas.

La misma encuesta, reveló que las sales problemáticas son los carbonatos y silicatos de calcio y con frecuencia los sulfatos de calcio y magnesio (ver figura 2). Por otro lado, el control de la precipitación del sulfato de calcio en los sistemas de enfriamiento se dificulta debido a que el $CaSO_4$ no depende de factores controlables, tales como el pH o la alcalinidad (con éstos parámetros se controlan las incrustaciones de $CaCO_3$), las predicciones convencionales de la solubilidad de este mineral se hacen por medio de gráficas y reglas heurísticas que están limitadas, por el tipo de suposiciones y simplificaciones, a soluciones ideales.

Otros procesos industriales (desalación de agua de mar, ósmosis inversa, desulfurización de gases, fluidos geotérmicos, etc.) también se ven seriamente afectados por los fenómenos de precipitación, de ahí la importancia de poder predecir la solubilidad de los minerales en soluciones acuosas. Para ésto se requiere calcular las actividades de los iones a las concentraciones y composiciones (fuerzas iónicas) comúnmente encontradas en dichos procesos.

Se necesita pues, una formulación teórica que permita calcular los coeficientes de actividad de electrólitos puros en forma adecuada y que se pueda generalizar a diferentes tipos de electrólitos (1:1, 2:1, 2:3, etc.) y sus mezclas. Esta generalización debería agregar un número mínimo de parámetros a aquellos que describen a los electrólitos puros.

Mediante la ecuación de Debye-Hückel extendida es posible hacer predicciones de las actividades de los iones en soluciones diluidas, $I \leq 0.01$ M, y en algunos casos, se puede calcular con una precisión satisfactoria los coeficientes de actividad en sistemas de electrólitos puros hasta una concentración de 0.2 M. Sin embargo, para soluciones acuosas concentradas de electrólitos multicomponentes, la ecuación de Debye-Hückel extendida no permite predecir el comportamiento observado en dichas soluciones. Por otro lado, esta ecuación sólo considera las concentraciones de las especies cargadas eléctricamente, el tamaño del ion, la temperatura y las propiedades macroscópicas del disolvente (densidad y constante dieléctrica). Estos factores se engloban en las fuerzas electrostáticas de largo alcance. Hay términos de orden superior del mismo tipo que dependen sólo de las fuerzas eléctricas, pero en muchos casos estos términos no se distinguen de los que provienen de fuerzas de corto alcance entre las especies de los solutos. Estas fuerzas de corto alcance son complejas y hasta ahora no ha sido posible predecirlas, por lo que sus efectos se tratan empíricamente. Existe un término electrostático de orden superior (TEOS) que produce efectos diferentes de aquellos que provienen de las fuerzas de corto alcance. Esto se observa sólo cuando iones de diferente carga del mismo signo se mezclan (por ejemplo: Ca^{2+} y Na^+ o SO_4^{2-} y Cl^-), los TEOS pueden calcularse teóricamente y a partir de las propiedades del disolvente.

La Teoría de Pitzer considera todos los efectos descritos anteriormente y se ha mostrado que permite reproducir el comportamiento observado en soluciones acuosas concentradas de electrólitos puros y mezcla de electrólitos.

El objetivo del presente trabajo, es estudiar la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado en soluciones no ideales, con el fin de contribuir con el apoyo técnico a Comisión Federal de Electricidad en el sistema de enfriamiento de las Centrales Termoeléctricas, dicho mineral, entre otros, ocasiona problemas de incrustación y corrosión en estos sistemas.

Para lograr el objetivo propuesto, se emplea la formulación semiempírica de Pitzer (Cap. 1), para desarrollar un programa de cómputo que permita hacer predicciones de las actividades de las especies químicas presentes en soluciones acuosas de electrólitos multicomponentes. Con base en este programa (Cap. 2, Sec. 2.1), se propone un modelo de solubilidad (Cap. 2, Sec. 2.3.1) para predecir la curva de solubilidad del sulfato de calcio dihidratado en presencia de varios electrólitos (incluyendo a los que contienen un ion común).

Experimentalmente, se obtuvo la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado en presencia de $MgCl_2$ y/o $NaCl$ (constituyentes principales de aguas naturales) a $28^\circ C$ y $38^\circ C$.

Por otro lado, el programa de cómputo y el modelo de solubilidad, se validan con resultados de experimentación propia y de otros autores y se encuentran errores que no rebasan de $\pm 7\%$ y aún menores entre lo calculado y lo determinado experimentalmente, lo que demuestra que las ecuaciones de Pitzer permiten reproducir satisfactoriamente el comportamiento observado en

soluciones acuosas no ideales de mezclas de electrolitos en condiciones variadas.

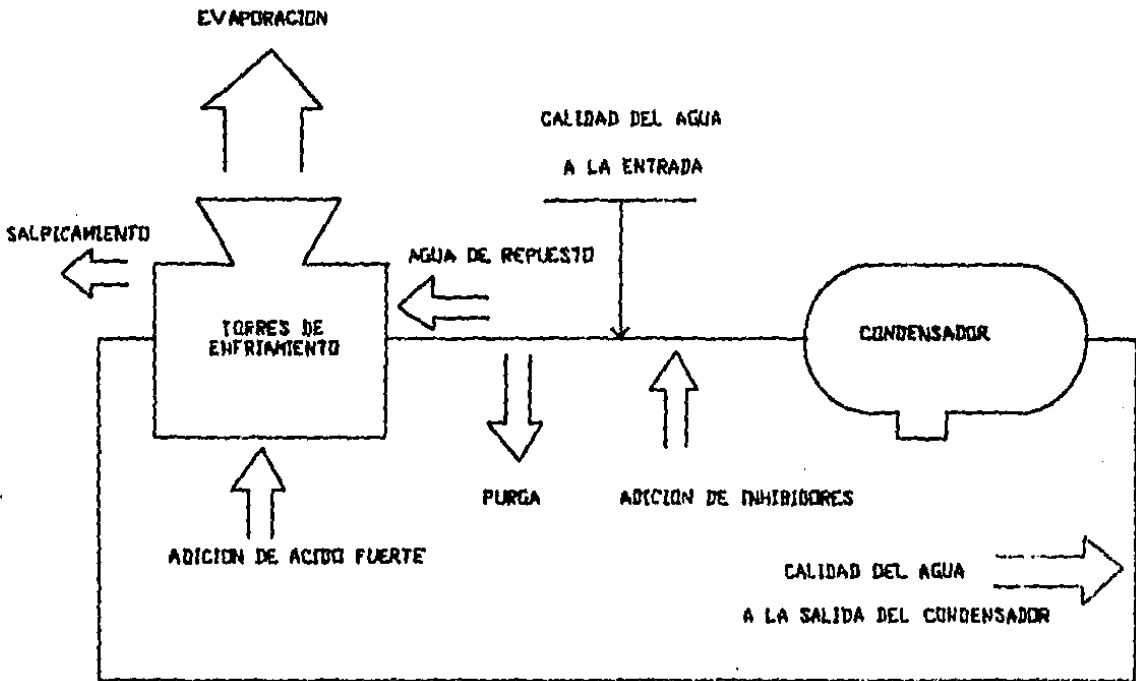


Fig. 1
SISTEMA DE ENFRIAMIENTO DE UNA CENTRAL TERMoeLECTRICA
DE COMISION FEDERAL DE ELECTRICIDAD.

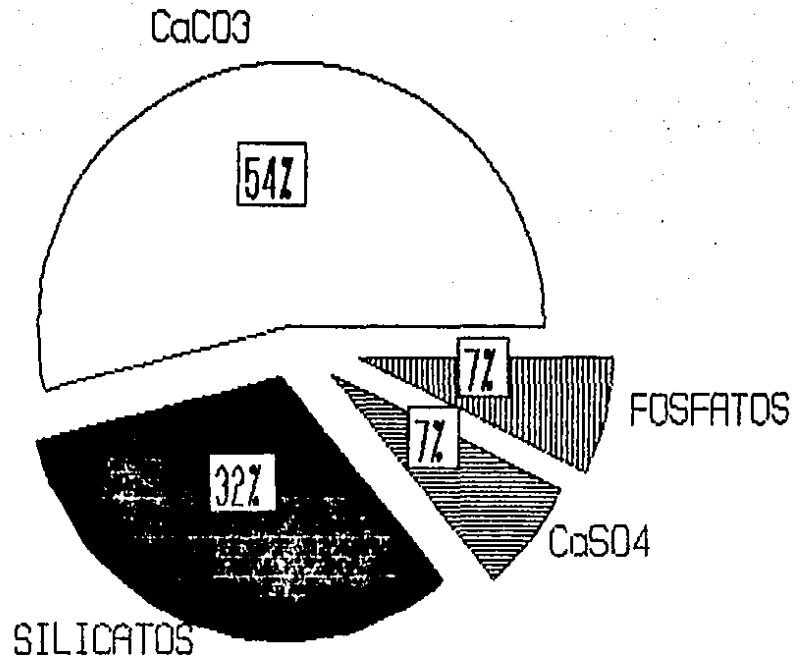


Fig. 2
SALES PROBLEMATICAS EN LOS SISTEMAS DE ENFRIAMIENTO.

Capítulo 1

TEORIA DE PITZER.

El principal problema al que todo químico se enfrenta al hacer predicciones del comportamiento de electrólitos en soluciones concentradas ha sido la falta de una teoría bien fundamentada que le permita calcular con exactitud las propiedades termodinámicas, tales como: los coeficientes de actividad de los electrólitos y el coeficiente osmótico. Estos parámetros permiten corregir la desviación de la idealidad de las soluciones concentradas multicomponentes. Las propiedades termodinámicas de electrólitos en soluciones acuosas se pueden predecir con buena exactitud mediante las ecuaciones desarrolladas recientemente por Pitzer y colaboradores⁽³⁻⁵⁾. Este desarrollo es de particular interés, ya que permite predecir la actividad de electrólitos puros o de un electrólito en particular cuando éste está presente en mezclas de electrólitos a fuerzas iónicas altas ($0 \leq I \leq 6$), empleando pocos parámetros y sin la necesidad de considerar explícitamente las asociaciones iónicas. La asociación iónica se ha caracterizado⁽⁶⁾ por la observación de la desviación negativa de la ley límite de concentraciones diluidas y, cuando la desviación no es grande, hay evidencia de que puede prescindirse de la asociación iónica y aún describir satisfactoriamente el comportamiento termodinámico observado. Pitzer y Mayorga⁽⁴⁾ han demostrado que para la mayor parte de las asociaciones iónicas incluyendo los sulfatos de metales divalentes, no se requiere considerarlas en forma explícita salvo en aquellos casos donde éstas exhiben fuertes atracciones.

Si bien es cierto que mediante la teoría de Pitzer se puede predecir el comportamiento observado de las soluciones acuosas de electrólitos multicomponentes en un amplio intervalo de fuerza iónica, en soluciones diluidas, no se pueden reemplazar a las relaciones que describen la química de los complejos en varios sistemas (tales como: el aluminio, el boro, el carbonato, etc.). Esto ha dado lugar a ciertas confusiones.

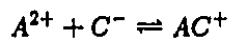
En primer lugar, se tiene que identificar el comportamiento químico del sistema bajo estudio, en bajas concentraciones, por ejemplo:

1. El sistema del aluminio. Aquí el pH juega un importante papel en el comportamiento del ion Al^{3+} , el cual forma varios complejos con el ion OH^- : $Al_m(OH)_n^{(3m-n)}$.
2. El sistema del boro. En soluciones acuosas también forma especies muy complejas: $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$, etc. Este comportamiento también lo presentan otras especies como el plomo.
3. En el sistema del carbonato. Las interacciones entre H^+ y CO_3^{2-} para formar el ion bicarbonato es otro ejemplo más.

Una vez que se han identificado las especies complejas en bajas concentraciones (las cuales se caracterizan por estar fuertemente unidas), se debe escoger un enfoque fenomenológico mediante el cual se pueda extrapolar el comportamiento observado en soluciones concentradas. En general existen dos enfoques: el que se basa en una extensión virial (la Teoría de Pitzer, por ejemplo) y el otro, basado en todas las asociaciones de las especies, incluyendo aquellas muy débiles (por ejemplo: NaSO_4^- , KCl , etc). Desgraciadamente, la situación parece que no está bien clara. Por ejemplo, las especies acuosas Ca^{2+} y SO_4^{2-} presentan definitivamente una cierta asociación (CaSO_4^0) y no estaría claro cual de los dos enfoques escoger. Para estos casos y otros similares, Pitzer ha sugerido la adición de otro parámetro ($\beta^{(2)}$)¹ para describir tales situaciones. Otra alternativa, sugerida también por Pitzer (empleada ampliamente en otros modelos), es la de tomar en cuenta explícitamente el par iónico. Evidentemente se trabaja con el enfoque que represente mejor el comportamiento observado.

De acuerdo con Pitzer, los criterios que se pueden emplear para seleccionar uno de los dos enfoques para considerar o no a las especies complejas son dos:

1. Para asociaciones del tipo



y cuya $K_f \geq 100$, se sugiere considerar al complejo y a su constante de reacción termodinámica de forma explícita, para $K_f \leq 100$, se reemplazan las asociaciones iónicas por el parámetro ($\beta^{(2)}$).

2. Para asociaciones con valores de ($\beta^{(2)}$) muy negativos (≤ -60) es posible obtener mayores desviaciones con respecto al comportamiento observado. En este caso se optará por incluir al par iónico.

La teoría de Pitzer no excluye pues a las especies complejas o los pares iónicos fuertemente unidos, se les puede incluir siempre y cuando se tomen las precauciones necesarias, probando que permiten predecir el comportamiento observado.

1.1 Ecuaciones de Pitzer.

Las ecuaciones básicas se deducen a partir de una extensión virial generalizada para el exceso de la energía de Gibbs, G^{ex} (la energía de Gibbs de una solución real menos la energía de Gibbs de una solución ideal de la misma composición), de la cual otras funciones pueden ser obtenidas.

$$\frac{G^{ex}}{n_w RT} = f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \quad (1)$$

Donde G^{ex}/n_w es la energía de Gibbs en exceso por kilogramo de disolvente y m_i , m_j y m_k son las molalidades de varios iones o solutos neutros presentes. Las fuerzas electrostáticas de largo alcance corresponden al término $f(I)$ de Debye-Hückel, donde I es la fuerza iónica y $f(I)$ depende de la temperatura y de las propiedades del disolvente. Los efectos de corto alcance del potencial

¹ver ecs.(14.a - 14.c)

interpartícula, se consideran en los coeficientes viriales λ_{ij} y μ_{ijk} para interacciones binarias y ternarias respectivamente. La ecuación (1) muestra que las interacciones iónicas, λ , dependen de la fuerza iónica debido a los efectos electrostáticos, mientras que μ no considera la fuerza iónica e incluso se omite si todos los iones son del mismo signo, es decir que los tripletes que se puedan formar entre iones del mismo signo (c-c-c- o a-a-a) en una solución multicomponente tienen un valor despreciable⁽⁷⁾.

Las expresiones que se establecen a partir de la ecuación (1) para el cálculo del coeficiente osmótico y el coeficiente individual de actividad para aniones y el coeficiente individual para cationes en soluciones de electrólitos puros y mezclados se presentan a continuación.

Detalles adicionales para establecer ecuaciones para predecir la entropía, la capacidad calorífica y otras funciones relacionadas se pueden encontrar en diversos trabajos^(3-5, 7, 8-15)

1.1.1 Coeficiente osmótico.

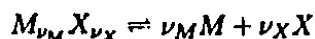
Para expresar mejor la desviación de la idealidad del comportamiento de los disolventes, Bjerrum⁽¹⁶⁾ introdujo otra función llamada coeficiente osmótico del disolvente.

Se han reportado varias ecuaciones empíricas y semi-empíricas⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ (por ejemplo, ecuaciones de: Bronsted, Debye-Hückel, Guggenheim, Scatchard, Pitzer, etc.) que relacionan el coeficiente osmótico de soluciones de electrólitos con la composición de la solución. Las ecuaciones semi-empíricas son las que mejor se ajustan al comportamiento observado en las soluciones de electrólitos. Probablemente, la ecuación de Pitzer es la que más ampliamente se ha usado para estimar el coeficiente osmótico⁽¹⁷⁾.

Con respecto al coeficiente de actividad también se han reportado varias expresiones que lo definen⁽¹⁶⁻¹⁸⁾ (por ejemplo: ecuaciones de: Debye-Hückel extendida, Davies, Guggenheim, Bromley, Pitzer, etc.). Sin embargo, desde el punto de vista industrial, las soluciones acuosas de electrólitos usadas en procesos químicos son, con frecuencia, sistemas multicomponentes. Las ecuaciones de Pitzer han sido ampliamente aplicadas a soluciones concentradas de electrólitos multicomponentes (molalidad hasta de 6 mol/Kg).

1.1.2 Electrólitos Puros⁽³⁻⁵⁾.

El coeficiente osmótico, ϕ , y los coeficientes de actividad, γ_M y γ_X , de electrólitos puros del tipo $M_{\nu_M}X_{\nu_X}$,



toman la siguiente forma:

$$(\phi - 1) = |z_M z_X| f^\phi + m \left(\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) B_{MX}^\phi + m^2 \left(\frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} \right) C_{MX}^\phi \quad (2)$$

$$\ln \gamma = |z_M z_X| f^\gamma + m \left(\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) B_{MX}^\gamma + m^2 \left(\frac{2(\nu_M \nu_X)^{3/2}}{\nu} \right) C_{MX}^\gamma \quad (3)$$

con

$$\nu = (\nu_M + \nu_X)$$

donde ν_M y ν_X son los coeficientes estequiométricos en la fórmula de los electrólitos, z_M y z_X son las cargas de M y X respectivamente y m es la concentración molar del electrólito.

Los términos f^Φ , f^γ , B_{MX}^Φ , B_{MX}^γ , C_{MX}^Φ y C_{MX}^γ se representan por las siguientes expresiones:

$$f^\Phi = -A^\Phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} \right] \quad (4)$$

$$f^\gamma = -A^\Phi \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + (2/b) \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] \quad (5)$$

$$B_{MX}^\Phi = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha\sqrt{I}) \quad (6)$$

$$B_{MX}^\gamma = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[1 - (1 + \alpha\sqrt{I} - \alpha^2 I/2) \exp(-\alpha\sqrt{I}) \right] \quad (7)$$

$$C_{MX}^\gamma = \frac{3C_{MX}^\Phi}{2} \quad (8)$$

donde: I es la fuerza iónica y se define por

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (9)$$

A^Φ es el parámetro de Debye-Hückel y se define por

$$A^\Phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 d_w}{1000} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{e^2}{\epsilon kT} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (10)$$

donde N_0 es el número de Avogadro, d_w es la densidad del agua, e es la carga eléctrica, k es la constante de Boltzmann, y ϵ es la constante dieléctrica o la permeabilidad relativa del agua.² A^Φ tiene un valor de 0.392 a 25°C; $b = 1.2$ y $\alpha = 2$.

Para cada sustancia los dos parámetros $\beta_{MX}^{(0)}$ y $\beta_{MX}^{(1)}$ definen al segundo coeficiente virial y C_{MX}^Φ define al tercer coeficiente virial. (Nótese que las literales Φ y γ son "etiquetas").

²En las unidades de SI ϵ se multiplica por $4\pi\epsilon_0$ con permeabilidad ϵ_0 del vacío.

1.1.3 Mezcla de electrólitos⁽⁷⁾.

El coeficiente osmótico y los coeficientes de actividad de cada ion en mezclas de electrólitos son las expresiones (11) y (12) respectivamente.

$$\begin{aligned}
 (\phi - 1) = & \frac{2}{\sum m_i} \left[\frac{A_\phi I^{(3/2)}}{I + b\sqrt{I}} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) \right. \\
 & + \sum_c \sum_{c'} m_c m_{c'} \left(\phi_{cc'}^\phi + \sum_a m_a \Psi_{cc'a} \right) \\
 & \left. + \sum_a \sum_{a'} m_a m_{a'} \left(\phi_{aa'}^\phi + \sum_c m_c \Psi_{aa'c} \right) \right] \quad (11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) \\
 & + \sum_c m_c \left(2\phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca} \right) \\
 & + \sum_a \sum_{a' < a} m_a m_{a'} \Psi_{aa'M} \\
 & + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (12.a)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_X = & z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) \\
 & + \sum_a m_a \left(2\phi_{Xa} + \sum_c m_c \Psi_{Xac} \right) \\
 & + \sum_c \sum_{c' < c} m_c m_{c'} \Psi_{cc'X} \\
 & + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (12.b)
 \end{aligned}$$

Aquí m_c es la molalidad (mol/Kg disolvente) del catión c con carga z_c . De la misma forma que M , c y c' se refieren a los cationes, X , a y a' se refieren a los aniones. El índice c de las sumatorias indica que la suma se refiere a todos los cationes en el sistema acuoso. El índice $c < c'$ de las dobles sumatorias indica que la suma se refiere a todos los pares iónicos diferentes entre sí, en el sistema. Una definición análoga se aplica para los índices de las sumatorias que corresponden a los aniones del sistema. A^ϕ tiene el mismo significado que antes. La función F se refiere a la suma del término de Debye-Hückel y las derivadas del segundo coeficiente virial con respecto a la fuerza iónica, es decir:

$$\begin{aligned}
F = & -A^{\circ} \left[\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + (2/b) \ln(1+b\sqrt{I}) \right] \\
& + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_c \sum_{<c'} m_c m_{c'} \phi'_{cc'} \\
& + \sum_a \sum_{<a'} m_a m_{a'} \phi'_{aa'} \quad (13)
\end{aligned}$$

Los coeficientes B_{MX} son funciones de la fuerza iónica del sistema y son funciones de los parámetros fijos $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ y $\beta^{(2)}$ de electrolitos puros para los pares iónicos (MX) en el sistema acuoso.

$$B_{MX}^{\circ} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (14.a)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 \sqrt{I}) \quad (14.b)$$

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} g' \left(\frac{\alpha_1 \sqrt{I}}{I} \right) + \beta_{MX}^{(2)} g' \left(\frac{\alpha_2 \sqrt{I}}{I} \right) \quad (14.c)$$

Si hacemos $x = \alpha \sqrt{I}$ donde α puede tomar dos valores: para electrolitos 2-2, $\alpha_1 = 1.4$ y $\alpha_2 = 12.0$, mientras que para cualquier otro electrolito $\alpha_1 = 2$ y $\alpha_2 = 0$, entonces las funciones $g(x)$ y $g'(x)$ están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$g(x) = \frac{2[1 - (1+x)\exp(-x)]}{x^2} \quad (15.a)$$

$$g'(x) = \frac{-2[1 - (1+x + \frac{1}{2}x^2)\exp(-x)]}{x^2} \quad (15.b)$$

La función Z está definida por la ecuación:

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad (16)$$

Y la función C , por la ecuación:

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^{\circ}}{2\sqrt{|z_M z_X|}} \quad (17)$$

El parámetro Ψ_{ijk} representa a los tripletes en la solución y ϕ_{ij} representa los dobletes. El parámetro C° corresponde a los pares iónicos. Las funciones: ϕ° , ϕ y ϕ' , se expresan por las siguientes ecuaciones:

$$\phi^* = \theta_{ij} + E\theta_{ij}(I) + IE\theta'_{ij}(I) \quad (18.a)$$

$$\phi_{ij} = \theta_{ij} + E\theta_{ij}(I) \quad (18.b)$$

$$\phi'_{ij} = E\theta'_{ij}(I) \quad (18.c)$$

Donde las funciones $E\theta_{ij}$ y $E\theta'_{ij}$ corresponden a los términos electrostáticos de orden superior^(4, 19) y están definidas por las siguientes expresiones:

$$E\theta_{MN}(I) = \frac{z_M z_N}{4I} \left[J_0(X_{MN}) - \frac{1}{2} J_0(X_{MM}) - \frac{1}{2} J_0(X_{NN}) \right] \quad (19.a)$$

$$E\theta'_{MN}(I) = \frac{z_M z_N}{8I^2} \left[J_1(X_{MN}) - \frac{1}{2} J_1(X_{MM}) - \frac{1}{2} J_1(X_{NN}) \right] - \frac{E\theta_{MN}}{I} \quad (19.b)$$

Aquí la variable X_{ij} para los iones (cationes o aniones) se define por:

$$X_{MN} = 6z_M z_N A^\phi \sqrt{I} \quad (20)$$

Cuando $z_M = z_N$, entonces $E\theta_{MN} = E\theta'_{MN} = 0$.

Las funciones J_0 y J_1 se definen de acuerdo con:

$$J_0(X) = \frac{1}{4}X - 1 + \frac{1}{X} \int_0^\infty \{1 - \exp\{(-X/y) \exp(-y)\}\} y^2 dy \quad (21.a)$$

$$J_1(X) = \frac{1}{4}X - \frac{1}{X} \int_0^\infty \left\{1 - \left[1 + \frac{X}{y} \exp(-y)\right] \exp\{(-X/y) \exp(-y)\}\right\} y^2 dy \quad (21.b)$$

Las ecuaciones (19.a) y (19.b) que definen a los términos electrostáticos de orden superior se ven afectadas por funciones $\{J_0(X)$ y $J_1(X)\}$ que a su vez involucran integrales que no se pueden calcular en forma analítica y las soluciones numéricas son computacionalmente lentas (ver Apéndice I). Varios autores⁽¹⁹⁻²¹⁾ han evaluado estas funciones de diferentes maneras.

Los parámetros³ de los coeficientes viriales de los electrolitos, empleados en la realización del programa que permite calcular los coeficientes de actividad y osmótico, se presentan en las tablas I y II.

³ estos parámetros se obtuvieron por ajuste paramétrico a partir de valores experimentales.

TABLA I. PARAMETROS PARA ELECTROLITOS PUROS A 25°C.

M	X	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^*	Ref.
Ca ²⁺	Cl ⁻	0.3159	1.614	—	0.00023	6,20
Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻	0.1600	2.100	-69.0	—	22
Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	0.4000	2.977	—	—	6,20
Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.2000	3.1973	-54.24	—	6,20
Ca ²⁺	HSO ₄ ⁻	0.2145	2.530	—	—	6,20
Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	0.21083	1.4093	—	-0.020143	5,23
Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	0.1800	2.7000	-46	—	22
Mg ²⁺	Cl ⁻	0.35235	1.6815	—	0.00519	6,20
Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	0.329	0.6072	—	—	22
Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	0.221	3.233	-37.23	0.022	6,20
Mg ²⁺	HSO ₄ ⁻	0.4746	1.729	—	—	6,20
Mg ²⁺	NO ₃ ⁻	0.3679	1.5848	—	-0.0206	5
Na ⁺	Cl ⁻	0.0765	0.2664	—	0.00122	6,20
Na ⁺	CO ₃ ²⁻	0.0399	1.389	—	0.0044	6,20
Na ⁺	HCO ₃ ⁻	0.0227	0.0411	—	—	6,20
Na ⁺	SO ₄ ²⁻	0.01958	1.1130	—	0.00570	6,20
Na ⁺	HSO ₄ ⁻	0.0454	0.398	—	—	6,20
Na ⁺	PO ₄ ³⁻	0.1781	3.853	—	-0.0515	5
Na ⁺	HPO ₄ ²⁻	-0.0583	1.4655	—	0.0294	5
Na ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	-0.0533	0.0396	—	0.00795	5
Na ⁺	NO ₃ ⁻	0.0068	0.1783	—	-0.00072	5
Na ⁺	OH ⁻	0.0864	0.253	—	0.0044	6,20
K ⁺	Cl ⁻	0.04835	0.2122	—	-0.00084	6,20
K ⁺	CO ₃ ²⁻	0.1488	1.4300	—	-0.0015	6,20
K ⁺	HCO ₃ ⁻	0.0296	-0.0130	—	-0.0087	6,20
K ⁺	SO ₄ ²⁻	0.04995	0.7793	—	—	6,20
K ⁺	HSO ₄ ⁻	-0.0005	0.1735	—	—	6,20
K ⁺	PO ₄ ³⁻	0.37293	3.972	—	-0.08679	23
K ⁺	HPO ₄ ²⁻	0.02475	1.2243	—	0.01639	23
K ⁺	H ₂ PO ₄ ⁻	-0.0678	-0.1042	—	—	23
K ⁺	NO ₃ ⁻	-0.0816	0.0496	—	0.0066	23
K ⁺	OH ⁻	0.1298	0.32	—	0.0041	23
NH ₄ ⁺	Cl ⁻	0.0522	0.1918	—	-0.00301	23
NH ₄ ⁺	SO ₄ ²⁻	0.4088	0.06588	—	-0.00116	23
NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	-0.0154	0.112	—	-0.00003	23
H ⁺	Cl ⁻	0.1775	0.2947	—	0.0008	6,20
H ⁺	SO ₄ ²⁻	0.0298	—	—	—	6,20
H ⁺	HSO ₄ ⁻	0.2065	0.5556	—	—	6,20
H ⁺	NO ₃ ⁻	0.1119	0.3206	—	0.0010	23

TABLA II. PARAMETROS PARA MEZCLA DE ELECTROLITOS A 25°C.

i	j	k	θ_{ij}	ψ_{ijk}	Ref.
Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	0.010	—	6,20
Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	0.700	-0.0070	6,20
Ca^{2+}	K^+	Cl^-	0.032	-0.0250	6,20
Ca^{2+}	H^+	Cl^-	0.092	-0.0150	6,20
Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	0.070	-0.0100	6,20
Mg^{2+}	H^+	Cl^-	0.100	-0.0110	6,20
Na^+	K^+	Cl^-	-0.012	-0.0018	6,20
Na^+	H^+	Cl^-	0.036	-0.0040	6,20
K^+	H^+	Cl^-	0.005	-0.0110	6,20
NH_4^+	H^+	—	-0.019	—	23
Cl^-	CO_3^{2-}	Na^+	-0.020	0.0085	6,20
Cl^-	HCO_3^-	Na^+	0.030	-0.0150	6,20
Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	0.030	-0.0270	6,20
Cl^-	HSO_4^-	Na^+	-0.006	-0.0060	6,20
Cl^-	NO_3^-	Ca^{2+}	0.016	-0.0170	23
Cl^-	OH^-	Ca^{2+}	-0.050	-0.0250	6,20
CO_3^{2-}	HCO_3^-	Na^+	-0.040	0.00200	6,20
CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Na^+	0.020	-0.0050	6,20
HCO_3^-	SO_4^{2-}	Mg^{2+}	0.010	0.0500	6,20
HCO_3^-	OH^-	Na^+	0.100	-0.0170	6,20
SO_4^{2-}	OH^-	Na^+	-0.013	-0.0090	6,20
CO_3^{2-}	Na^+	K^+		0.0030	6,20
HCO_3^-	Na^+	K^+		-0.0030	6,20
SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}		0.0200	6,20
SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Na^+		-0.0670	6,20
SO_4^{2-}	Mg^{2+}	Na^+		-0.0230	6,20
SO_4^{2-}	Mg^{2+}	K^+		-0.0480	6,20
SO_4^{2-}	Na^+	K^+		-0.0100	6,20
SO_4^{2-}	K^+	H^+		0.1970	6,20
HSO_4^-	Mg^{2+}	H^+		-0.0178	6,20
HSO_4^-	Na^+	H^+		-0.0129	6,20
HSO_4^-	K^+	H^+		-0.0265	6,20
NO_3^-	Na^+	K^+		-0.0012	23
Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}		-0.0200	6,20
Mg^{2+}	SO_4^{2-}	HSO_4^-		-0.0425	6,20
Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}		0.0014	6,20
Na^+	Cl^-	NO_3^-		-0.0060	23
Na^+	Cl^-	OH^-		-0.0060	6,20
Na^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}		-0.0050	6,20
Na^+	SO_4^{2-}	HSO_4^-		-0.0094	6,20

continua en la siguiente página

TABLA II. PARAMETROS PARA MEZCLA DE ELECTROLITOS A 25°C. (cont.)

i	j	k	θ_{ij}	ψ_{ijk}	Ref.
K^+	Cl^-	CO_3^{2-}		0.0040	6,20
K^+	Cl^-	NO_3^-		-0.0060	23
K^+	CO_3^{2-}	HCO_3^-		0.0120	6,20
K^+	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}		-0.0090	6,20
K^+	HCO_3^-	OH^-		-0.0100	6,20
K^+	SO_4^{2-}	Cl^-		-0.0050	6,20
K^+	SO_4^{2-}	HSO_4^-		-0.0677	6,20
K^+	SO_4^{2-}	OH^-		-0.0500	6,20

TABLA II.a PARAMETROS PARA ELECTROLITOS PUROS^a A 25°C.

M	X	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	Ref.
Cd^{2+}	SO_4^{2-}	0.2053	2.617	-48.07	0.0114	4
Pb^{2+}	NO_3^-	-0.06427	0.5067		0.01895	5
UO_2^{2+}	Cl^-	0.7598	2.9223		-0.13107	5

^aParámetros no considerados en el banco de datos del programa COAC.

Capítulo 2

SOLUBILIDAD.

La solubilidad de los minerales depende de factores tales como: temperatura, pH (≤ 4), fuerza iónica, presencia y cantidad de algunos electrólitos (composición), tamaño y forma cristalográfica de las especies precipitadas, etc. En los procesos industriales es de especial interés conocer la solubilidad del sulfato de calcio, ya que, ésta varía considerablemente con la temperatura, pH y fuerza iónica y, aún se ve afectada al variar la composición de la solución acuosa a fuerza iónica constante. Por otro lado, la predicción de la solubilidad de los minerales depende de la exactitud con que se calculen las actividades de los iones presentes en cualquier sistema de electrólitos. El modelo de Pitzer ha sido ampliamente usado por varios investigadores^(6, 20, 22, 24-26) y han reportado que los resultados experimentales de algunas propiedades termodinámicas (ϕ , γ) concuerdan con los valores teóricos calculados con este modelo. Harvie y Weare^(6, 20) y Rogers⁽²⁴⁾ usaron el modelo de Pitzer para predecir la solubilidad de varios minerales y reportaron que los resultados experimentales concuerdan con los teóricos. Mientras que Culberson et al⁽²⁷⁾ midieron la solubilidad del yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) y de la celestita ($SrSO_4$) en agua de mar sintética y encontraron experimentalmente valores más bajos de solubilidad (25% para el yeso y 18% para la celestita) con respecto a lo predicho con las ecuaciones de Pitzer y Kim⁽⁷⁾. Sin embargo, estos errores, se deben a que no consideraron los términos electrostáticos de orden superior en sus cálculos.

2.1 Programa de Cómputo desarrollado "COAC".

Para desarrollar el programa de cómputo llamado COAC, se programaron en lenguaje Pascal las ecuaciones (2) a (21).

El programa de cómputo permite hacer el cálculo de los coeficientes de actividad (medios e individuales) de electrólitos en soluciones acuosas multicomponentes y consiste en módulos ("PROCEDURE") que ayudan a visualizar mejor la estructura del programa. Por otro lado, en este programa sólo se contempla la influencia de la temperatura en la constante del producto de solubilidad del sulfato de calcio dihidratado y en el parámetro de Debye-Hückel, A^ϕ , puesto que dicho parámetro es más sensible a los cambios de temperatura que los otros parámetros empleados (Los parámetros $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, etc., son función de la temperatura).

El programa tiene en cuenta seis cationes y diez aniones, los cuales se muestran en las tablas III.a y III.b.

TABLA III.a. PARES DE IONES CONSIDERADOS.

	Cl^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	HSO_4^-
Ca^{2+}	$CaCl_2$	$CaCO_3$	$Ca(HCO_3)_2$	$CaSO_4$	
Mg^{2+}	$MgCl_2$	$MgCO_3$	$Mg(HCO_3)_2$	$MgSO_4$	$Mg(HSO_4)_2$
Na^+	$NaCl$	Na_2CO_3	$NaHCO_3$	Na_2SO_4	$NaHSO_4$
K^+	KCl	K_2CO_3	$KHCO_3$	K_2SO_4	$KHSO_4$
NH_4^+	NH_4Cl			$(NH_4)_2SO_4$	
H^+	HCl			HSO_4^-	H_2SO_4

TABLA III.b. PARES DE IONES CONSIDERADOS.

	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$	NO_3^-	OH^-
Ca^{2+}				$Ca(NO_3)_2$	$Ca(OH)_2$
Mg^{2+}				$Mg(NO_3)_2$	
Na^+	Na_3PO_4	Na_2HPO_4	NaH_2PO_4	$NaNO_3$	$NaOH$
K^+	K_3PO_4	K_2HPO_4	KH_2PO_4	KNO_3	KOH
NH_4^+				NH_4NO_3	
H^+				HNO_3	

Si todos los cationes y aniones considerados en estas tablas estuvieran presentes, se podrían formar un máximo de sesenta pares iónicos. Sin embargo, en el banco de datos del programa (ver tablas I y II), sólo están documentados cuarenta pares iónicos. Para el resto, algunos son pares de iones complejos (por ejemplo: HCO_3^- , HPO_4^{2-}) y se describen mejor mediante sus constantes termodinámicas de equilibrio, para los otros no se encontraron sus parámetros correspondientes (β^0 , β^1 , etc.).

Los aniones y cationes que se consideran en el programa son los que se encuentran generalmente presentes en aguas naturales. Algunas otras especies tales como: Fe^{2+} , Ba^{2+} , etc., se pueden incluir también en el banco de datos.

El programa necesita como datos de entrada: la temperatura ($^{\circ}C$) y la composición de la solución (molalidad de los iones presentes).

A continuación se muestra el algoritmo que se siguió para desarrollar el programa de computación:

ALGORITMO I.

INICIA

CAPTURA DATOS:

TEMPERATURA Y MOLALIDADES DE LOS IONES PRESENTES EN LA SOLUCION.
(TABLAS III.a Y III.b)

CALCULA:

LA FUERZA IONICA. Ec. (9)

EL PARAMETRO DE DEBYE-HÜCKEL Ec. (10)

LOS TERMINOS ELECTROSTATICOS DE ORDEN SUPERIOR (TEOS) Ec. (19)

LOS PARAMETROS F , B_{MX} , ETC. Ecs. (13) Y (14)

CALCULA:

EL COEFICIENTE OSMOTICO Ec. (11)

LA ACTIVIDAD DEL AGUA Ec. (35)

LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Ec. (12)

ESCRIBE RESULTADOS

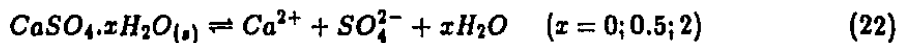
I , a_{H_2O} , γ_{MX} , γ_M , γ_X , ϕ

FIN

2.2 Predicción de la solubilidad del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

La precipitación del sulfato de calcio puede conducir a la formación de los tres compuestos⁽²⁸⁾ siguientes: anhidrita ($CaSO_4$), hemihidrita ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$) y yeso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$).

El equilibrio de solubilidad del sulfato de calcio en una solución acuosa es:



cuyo producto de solubilidad termodinámico se expresa según la ecuación (23)

$$K_s^\circ = (a_{Ca^{2+}}) (a_{SO_4^{2-}}) (a_{H_2O})^x \quad (23.a)$$

o bien

$$K_s^\circ = [Ca^{2+}] \gamma_{Ca} [SO_4^{2-}] \gamma_{SO_4} (a_{H_2O})^x \quad (23.b)$$

$$K_s^\circ = Q_s (\gamma_{CaSO_4}^\pm)^2 (a_{H_2O})^x \quad (23.c)$$

Donde Q_s es el producto de solubilidad observado en condiciones particulares de fuerza iónica, temperatura y presión constantes.

El valor de la constante del producto de solubilidad termodinámico generalmente está reportado a 25°C y fuerza iónica cero. Para poder hacer predicciones en cualquier condición, se necesita calcular una constante condicional (constante válida en condiciones experimentales definidas). La corrección por la temperatura se puede hacer de dos formas⁽²⁹⁻³²⁾: mediante la ecuación de van't Hoff y por corrección empírica.

1. Ecuación de van't Hoff.

La expresión de van't Hoff es

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (24.a)$$

Si ΔH no varía apreciablemente en el intervalo de temperatura estudiado, entonces al integrar la ecuación (24.a), ésta se convierte a

$$\log K = \log K_r - \frac{\Delta H}{2.3R} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T_r} \right) \quad (24.b)$$

donde ΔH es la entalpía de la reacción de la disolución de la sal, T_r es la temperatura de referencia (normalmente es 298.15°K), T es la temperatura de interés y R es la constante universal de los gases.

2. Corrección empírica.

Una expresión que permite realizar cálculos con mayor exactitud que con la ecuación de van't Hoff es:

$$\log K = A + BT + \frac{C}{T} + D \log T \quad (25)$$

donde A, B, C y D son parámetros empíricos (que pueden determinarse para cada caso en particular).

El uso de estas dos ecuaciones se encuentra limitado cuando no se tiene información a otras temperaturas, sin embargo, varias expresiones empíricas han sido establecidas para muchos minerales.

En el caso del sulfato de calcio la siguiente ecuación empírica expresa la dependencia de la constante con la temperatura^(29, 33.a, 34)

$$\log K = - \left[\frac{A_1}{T} + A_2 \log T + A_3 T \right] + A_4 \quad (26)$$

siendo T la temperatura en grados Kelvin. Las constantes de A_1 a A_4 toman valores diferentes para cada compuesto del sulfato de calcio. Los valores se presentan a continuación

COMPUESTO	CONSTANTES				Ref.
	A_1	A_2	A_3	A_4	
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	4944	37.745	0	105.36	33.a
$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	2399.5583	22.947907	0	61.39699	29
$CaSO_4$	701.81	1.729×10^{-6}	0.019557	3.715	33.a

La figura 3, muestra la variación de la solubilidad de los tres compuestos del sulfato de calcio en función de la temperatura⁽³⁵⁾. Furby et al⁽³⁶⁾ reportan que aproximadamente a 45°C, la forma más estable del sulfato de calcio es la anhidrita, mientras que abajo de esta temperatura el yeso es más estable y por encima de 93°C la hemihidrita es la forma que predomina (la temperatura de transición de las formas metaestables varía con la fuerza iónica).

2. Corrección empírica.

Una expresión que permite realizar cálculos con mayor exactitud que con la ecuación de van't Hoff es:

$$\log K = A + BT + \frac{C}{T} + D \log T \quad (25)$$

donde A, B, C y D son parámetros empíricos (que pueden determinarse para cada caso en particular).

El uso de estas dos ecuaciones se encuentra limitado cuando no se tiene información a otras temperaturas, sin embargo, varias expresiones empíricas han sido establecidas para muchos minerales.

En el caso del sulfato de calcio la siguiente ecuación empírica expresa la dependencia de la constante con la temperatura^(29, 33.a, 34)

$$\log K = - \left[\frac{A_1}{T} + A_2 \log T + A_3 T \right] + A_4 \quad (26)$$

siendo T la temperatura en grados Kelvin. Las constantes de A₁ a A₄ toman valores diferentes para cada compuesto del sulfato de calcio. Los valores se presentan a continuación

COMPUESTO	CONSTANTES				Ref.
	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	
CaSO ₄ .2H ₂ O	4944	37.745	0	105.36	33.a
CaSO ₄ .0.5H ₂ O	2399.5583	22.947907	0	61.39699	29
CaSO ₄	701.81	1.729 X 10 ⁻⁶	0.019557	3.715	33.a

La figura 3, muestra la variación de la solubilidad de los tres compuestos del sulfato de calcio en función de la temperatura⁽³⁵⁾. Furby et al⁽³⁶⁾ reportan que aproximadamente a 45°C, la forma más estable del sulfato de calcio es la anhidrita, mientras que abajo de esta temperatura el yeso es más estable y por encima de 93°C la hemihidrita es la forma que predomina (la temperatura de transición de las formas metaestables varía con la fuerza iónica).

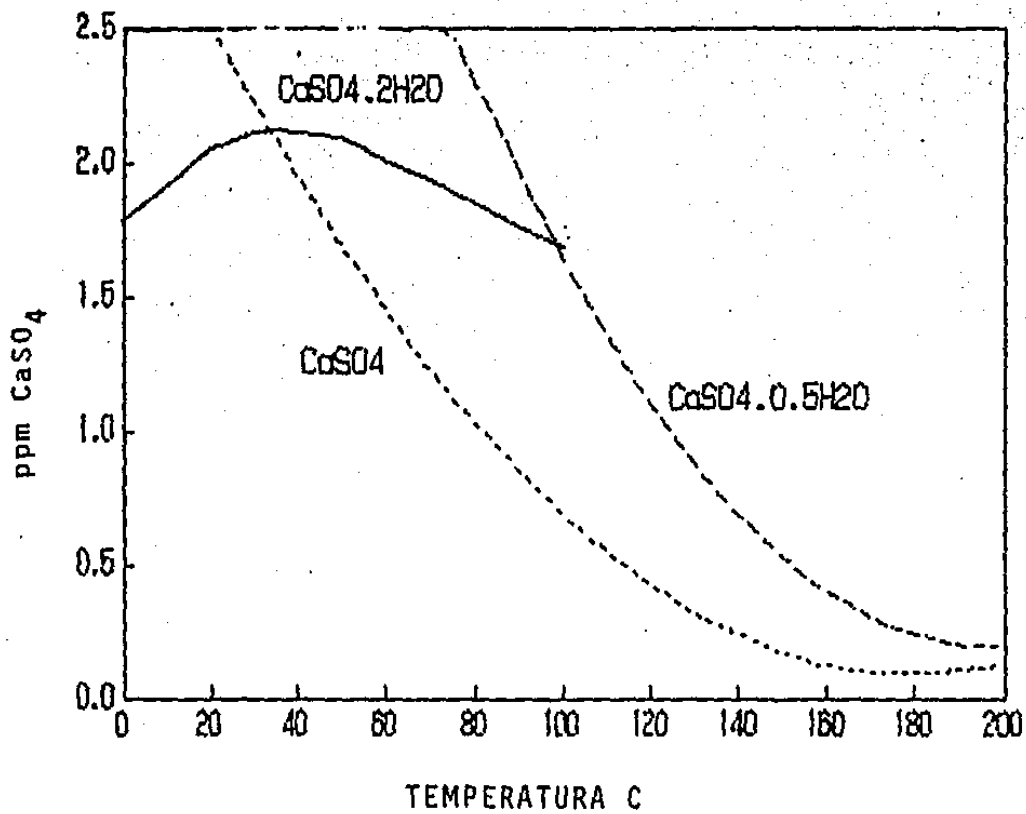


Fig. 3
**VARIACION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO EN
 FUNCION DE LA TEMPERATURA.**
 Figura tomada de la referencia 35

2.2.1 Sulfato de calcio dihidratado (yeso).

Consideremos en particular el sulfato de calcio dihidratado, ya que en este estudio, es de interés para contribuir con el apoyo técnico en el tratamiento del agua del sistema de enfriamiento de las Centrales Termoeléctricas. La temperatura del agua del sistema de enfriamiento oscila entre 15°C-50°C y se ha encontrado que a temperaturas⁽³⁶⁾ menores de 45°C, el compuesto más estable es el sulfato de calcio dihidratado, es por esto que se estudia la variación de la solubilidad del yeso y no la de los otros compuestos.

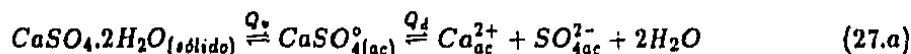
Predicción de la solubilidad del yeso

La solubilidad del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ en soluciones acuosas de electrólitos multicomponentes puede predecirse mediante dos caminos:

1) tomando en cuenta la formación del par iónico ($Ca_{(ac)}^{2+}$, $SO_{4(ac)}^{2-}$, representado como $CaSO_{4(ac)}^0$),
o 2) prescindiendo de éste.

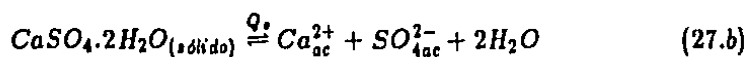
1. Predicción de la solubilidad del yeso considerando la formación de pares de iones explícitamente^(34, 37-39).

El equilibrio de solubilidad del yeso se puede escribir como sigue



Q_v es la solubilidad intrínseca del yeso, Q_d es la constante de disociación aparente del par iónico. Estas dos constantes son funciones de la fuerza iónica.

La ecuación (28), se puede expresar mediante el equilibrio global:



$$Q_s = Q_d Q_v \quad (28)$$

siendo Q_s el producto de solubilidad observado.

La solubilidad total, S_T , del sulfato de calcio en solución es la suma de las concentraciones del calcio o del sulfato en todas sus formas, es decir:

$$S_T = [CaSO_4^0] + [Ca^{2+}] = [CaSO_4^0] + [SO_4^{2-}] \quad (29)$$

En este caso la solubilidad del sulfato de calcio está dada por la concentración analítica de calcio o la de sulfato, ambas son iguales; pero, si estuviera presente el ion común (calcio o sulfato) el cual puede provenir de otros electrólitos, el planteamiento de las ecuaciones deberá tomar en cuenta la formación de otros pares iónicos.

Supóngase que se quiere determinar la solubilidad del yeso en presencia de un electrólito que proporciona el ion común, SO_4^{2-} , y que S representa la solubilidad del yeso, es decir

$$S = [CaSO_4] + [Ca^{2+}] \quad (30.a)$$

$$S = Q_v + \frac{Q_s}{[SO_4^{2-}]} \quad (30.b)$$

$$S = Q_v + \frac{Q_s Q_v}{[SO_4]_T - Q_v} \quad (30.c)$$

La ecuación (30.c) pone de manifiesto, que la solubilidad del yeso depende de la concentración total del sulfato en la solución. Es decir que:

$$[SO_4]_T = Q_v + \sum [SO_4^{2-} \text{ que provienen de otros electrólitos}] \quad (31)$$

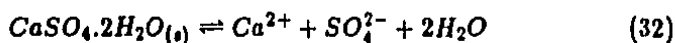
Para calcular la solubilidad del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ en soluciones que contengan Na_2SO_4 y/o $NaNO_3$ se necesita, resolver simultáneamente el conjunto de ecuaciones lineales y no lineales que se derivan del balance de masa, de la ecuación de electroneutralidad y de las expresiones de las constantes de equilibrio para poder conocer las concentraciones de los iones presentes en la solución, aunado a la necesidad de calcular los coeficientes de actividad, que por facilidad se calcularían utilizando la ecuación de Debye-Hückel extendida, la cual está limitada a soluciones diluídas.

Evidentemente que si al sistema bajo estudio se le adiciona alguna otra sal que pudiera formar otras asociaciones iónicas (por ejemplo $MgSO_4$), se tendrá que volver a plantear y resolver otro conjunto de ecuaciones que involucre a los iones (y a las asociaciones iónicas) que provienen de las sales adicionales. De acuerdo con lo arriba mencionado, este enfoque no se puede generalizar.

2. Predicción de la solubilidad del yeso sin tomar en cuenta la asociación iónica explícitamente⁽³⁻⁷⁾.

Bajo este enfoque teórico, que a continuación se presenta, no es necesario considerar en forma explícita la formación eventual de otros pares de iones en la solución (ejemplos: $CaSO_4$, $MgSO_4$, $CaCl^+$, etc.), los coeficientes de actividad tienen en cuenta todas las interacciones posibles entre ellos, además este razonamiento ofrece mayor éxito, ya que el cálculo de la solubilidad, se puede generalizar para cualquier sal poco soluble en presencia de mezclas no ideales de soluciones de electrólitos.

El equilibrio de solubilidad del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ sin considerar explícitamente la formación de asociaciones iónicas, se puede expresar de la siguiente manera:



con

$$K_s^\circ = (a_{Ca^{2+}}) (a_{SO_4^{2-}}) (a_{H_2O})^2 \quad (33.a)$$

$$K_s^\circ = [Ca^{2+}] \gamma_{(Ca^{2+})} [SO_4^{2-}] \gamma_{(SO_4^{2-})} (a_{H_2O})^2 \quad (33.b)$$

$$K_s^\circ = Q_s (\gamma_{(CaSO_4)}^\pm)^2 (a_{H_2O})^2 \quad (33.c)$$

donde K_s° es el producto de solubilidad termodinámico, Q_s es el producto de solubilidad observado y $\gamma_{(CaSO_4)}^\pm$ es el coeficiente medio de actividad del sulfato de calcio y a_{H_2O} es la actividad del agua. Puesto que

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = \text{Solubilidad del } CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

y

$$Q_s = [Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$$

por lo tanto la solubilidad del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ estará dada por

1. Cuando no está presente el ion común:

$$S = \sqrt{Q_s} \quad (33.d)$$

2. Cuando está presente el ion común:

$$S = \frac{Q_s}{\text{concentracion del ion común}} \quad (33.e)$$

es decir, que la ecuación (33.c) se puede reescribir de la siguiente forma:

$$Q_s = \frac{K_s^\circ}{(\gamma_{(CaSO_4)}^\pm)^2 (a_{H_2O})^2} \quad (34)$$

por consiguiente, conociendo el coeficiente de actividad (medio o individual) del sulfato de calcio y la actividad del agua, se concluye que se puede predecir la solubilidad del yeso en un sistema acuoso de electrolitos multicomponentes.

Esta es la ventaja de utilizar el modelo de Pitzer en su versión más actualizada ya que en los cálculos de los coeficientes de actividad se incorporan términos de interacciones específicas entre iones para formar agregados como pares de iones o aún tripletes.

La actividad del agua se relaciona con el coeficiente osmótico de acuerdo con:

$$\ln(a_{H_2O}) = \frac{-w}{1000} \sum_i m_i \phi \quad (35)$$

donde w es el peso molecular del agua.

2.3 Predicción de la curva de solubilidad del yeso

2.3.1 Programa para predecir la curva de solubilidad del yeso "Modelo de Solubilidad" llamado "SOLUB".

Tomando como base el PROGRAMA COAC y las ecuaciones (32) a (34), se propone un modelo de solubilidad llamado SOLUB para predecir la curva de solubilidad del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, el algoritmo que se emplea es el siguiente::

ALGORITMO II.

INICIA

1. CAPTURA LA COMPOSICION DE LA SOLUCION.
2. CONSIDERA LA POSIBILIDAD DE QUE ESTE PRESENTE UN ION COMUN EN LA SOLUCION.
 - a) SALES SIN ION COMUN:
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$, o MgCl_2 , o $\text{NaCl} + \text{MgCl}_2$, y/o Relaciones de estas sales.
 - b) SALES CON ION COMUN:
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2$, o Na_2SO_4 , y/o Relaciones de estas sales y combinación con a).
3. CALCULA EL PRODUCTO DE LAS ACTIVIDADES:
 $(a_{\text{Ca}})(a_{\text{SO}_4})(a_{\text{H}_2\text{O}})^2$ Y LO COMPARA CON K_s° .
4. EL CALCULO DEL PRODUCTO DE LAS ACTIVIDADES SE EJECUTA SEGUN a) O b).
 - a) AUSENCIA DE ION COMUN:

$$m_{\text{Ca}} = (\text{Limsup} + \text{Liminf})/2$$

$$m_{\text{SO}_4} = m_{\text{Ca}}$$

Si $(a_{\text{Ca}})(a_{\text{SO}_4})(a_{\text{H}_2\text{O}})^2 \geq K_s^\circ$ entonces: $\text{Limsup} = m_{\text{Ca}}$

Si $(a_{\text{Ca}})(a_{\text{SO}_4})(a_{\text{H}_2\text{O}})^2 \leq K_s^\circ$ entonces: $\text{Liminf} = m_{\text{Ca}}$

y la solubilidad, S, del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ es: $S = Q_s^{1/4}$

donde Q_s quedó definida por la ecuación (34)

b) PRESENCIA DE UN ION COMUN:

ION COMUN Ca^{2+} :

$$m_{SO_4} = (Limsup + Liminf)/2$$

$$m_{Ca} = m_{Ca} + m_{SO_4}$$

Si $(a_{Ca})(a_{SO_4})(a_{H_2O})^2 \geq K_s^\circ$ entonces: $Limsup = m_{SO_4}$

Si $(a_{Ca})(a_{SO_4})(a_{H_2O})^2 \leq K_s^\circ$ entonces: $Liminf = m_{SO_4}$

ION COMUN SO_4^{2-} :

$$m_{Ca} = (Limsup + Liminf)/2$$

$$m_{SO_4} = m_{SO_4} + m_{Ca}$$

Si $(a_{Ca})(a_{SO_4})(a_{H_2O})^2 \geq K_s^\circ$ entonces: $Limsup = m_{Ca}$

Si $(a_{Ca})(a_{SO_4})(a_{H_2O})^2 \leq K_s^\circ$ entonces: $Liminf = m_{Ca}$

y la solubilidad del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ es:

$$S = \frac{Q_s}{[Conc. \text{ ion común}]}$$

5. ESCRIBE LA COMPOSICION DE LA SOLUCION Y LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO (Un punto de la curva de solubilidad).
6. INCREMENTAR LA COMPOSICION DE LA SOLUCION (hasta $I \leq 6m$).
7. PARA CADA INCREMENTO DE LA FUERZA IONICA, SE TIENEN QUE EJECUTAR LOS PASOS 4 A 5.

FIN

Es decir, se establecen dos límites: superior e inferior, de tal forma que la línea de saturación se encuentre entre estos límites. Para encontrar un punto de la línea de saturación, primero se consideran valores iniciales de la composición de la solución y en segundo lugar, se supone que la concentración del calcio es igual a la mitad de la suma de los dos límites. Se calculan las actividades del agua, calcio y sulfato y se comparan con el producto de solubilidad termodinámico, si el error es muy grande se cambian los límites y se repite hasta convergir en el valor deseado. Para el siguiente punto se incrementa la composición de la solución y se repite la operación. En este algoritmo se considera la posibilidad de que esté presente un ion común (Ca^{2+} , SO_4^{2-}) aportado por otra sal. En la fase actual de desarrollo del programa no se consideran a las reacciones ácido-base. Sin embargo, siguiendo la misma lógica, se puede calcular también la solubilidad para cualquier otro mineral.

Un método alternativo para calcular la curva de solubilidad del yeso es mediante el modelo propuesto por Harvie y Weare⁽²⁰⁾ que consiste en un problema de minimización de la energía libre de Gibbs a temperatura y presión constantes. Es decir,

minimizar

$$G = \sum_{j=1}^N n_j \mu_j \quad (36)$$

sujeto a

$$\sum_{j=1}^N a_{ij} n_j = b_i \quad i = 1, M \quad (37)$$

$$n_j \geq 0 \quad (38)$$

donde G es la energía libre de Gibbs, M es el número de componentes, n_j es el número de moles de la especie j , b_i es el número de moles del componente i , a_{ij} son los coeficientes en las ecuaciones de balance de masa y carga, N es el número total de especies. Se ha demostrado⁽²⁰⁾ que este modelo es bastante general y eficaz para el cálculo del equilibrio químico. Sin embargo por falta de información acerca de la técnica de solución de las ecuaciones (36)-(38), se ha propuesto un modelo menos general y más sencillo para predecir únicamente la solubilidad del yeso en soluciones concentradas de electrólitos multicomponentes.

En futuros trabajos, se perseguirán dos objetivos: a) Generalizar el modelo propuesto para incluir a las reacciones ácido-base y b) Minimizar la energía libre de Gibbs tal como lo proponen Harvie y Weare⁽²⁰⁾.

2.4 Confrontación del programa COAC y del programa SOLUB contra valores experimentales de otros autores.

Con lo que a continuación se presenta, quedan validados tanto el programa COAC como el programa SOLUB, el cual permite calcular la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado cuando un ion común está presente (ver algoritmo II para el cálculo de la curva de solubilidad).

Mediante la teoría de Debye-Hückel, sólo se obtiene una curva (ver fig.4) al calcular los coeficientes de actividad en el sistema $HCl - NaCl - H_2O$ a $25^\circ C$, la cual representa la variación del coeficiente medio de actividad tanto para los electrólitos puros (HCl y $NaCl$) como para la mezcla de éstos, puesto que, como ya antes se había mencionado, esta teoría sirve para soluciones diluidas y para electrólitos puros.

Al hacer la predicción con el modelo de Pitzer, se encuentra una curva para cada electrólito, en el sistema en cuestión, esto se observa en la figura 4.a. Las dos curvas, superior e inferior, corresponden a soluciones de HCl y $NaCl$ puros respectivamente, mientras que las otras dos, corresponden a mezclas de $HCl/NaCl$. Con lo cual se demuestra que los coeficientes, γ_{HCl} y γ_{NaCl} , dependen

fuertemente de la composición de la solución. Los valores experimentales se tomaron de Robinson & Stokes⁽¹⁸⁾ y éstos coinciden con lo predicho con la teoría de Pitzer.

En la figura 5 se muestra el cálculo del coeficiente medio de actividad, de los electrólitos puros: HCl , UO_2Cl_2 y $MgCl_2$ a $25^\circ C$ y en la figura 6 para los electrólitos puros: HNO_3 , $Pb(NO_3)_2$ y $CdSO_4$ a $25^\circ C$. El cálculo se hizo con las ecuaciones de Pitzer y se observa que lo calculado coincide con los valores experimentales^(18, 40). Los parámetros empleados en estas figuras (Fig. 5 y 6) se presentan en la tabla II.a.

En el caso de que en la solución acuosa existan iones asimétricos (1:3, 2:3, etc.), es necesario tener en cuenta los términos electrostáticos de orden superior (ec. (19.a) y (19.b)). Estos términos pueden omitirse cuando las mezclas son simétricas o cuando son del tipo 1:2 (ver Fig. 7 y 7.a). En las figuras 7 y 7.a. se muestra la variación del coeficiente medio de actividad del HCl en el sistema $H - Mn - Cl - H_2O$ a $25^\circ C$, a dos fuerzas iónicas en función de la fracción de la fuerza iónica del componente B.

Donde $A = HCl$, $B = MnCl_2$ y la fracción molar de la fuerza iónica es:

$$Y_A = \frac{m_A}{m_A + 3m_B}$$

$$Y_B = \frac{3m_B}{m_A + m_B}$$

Utilizando el programa desarrollado con base en las ecuaciones de Pitzer, los resultados teóricos concuerdan con los experimentales⁽⁴¹⁾.

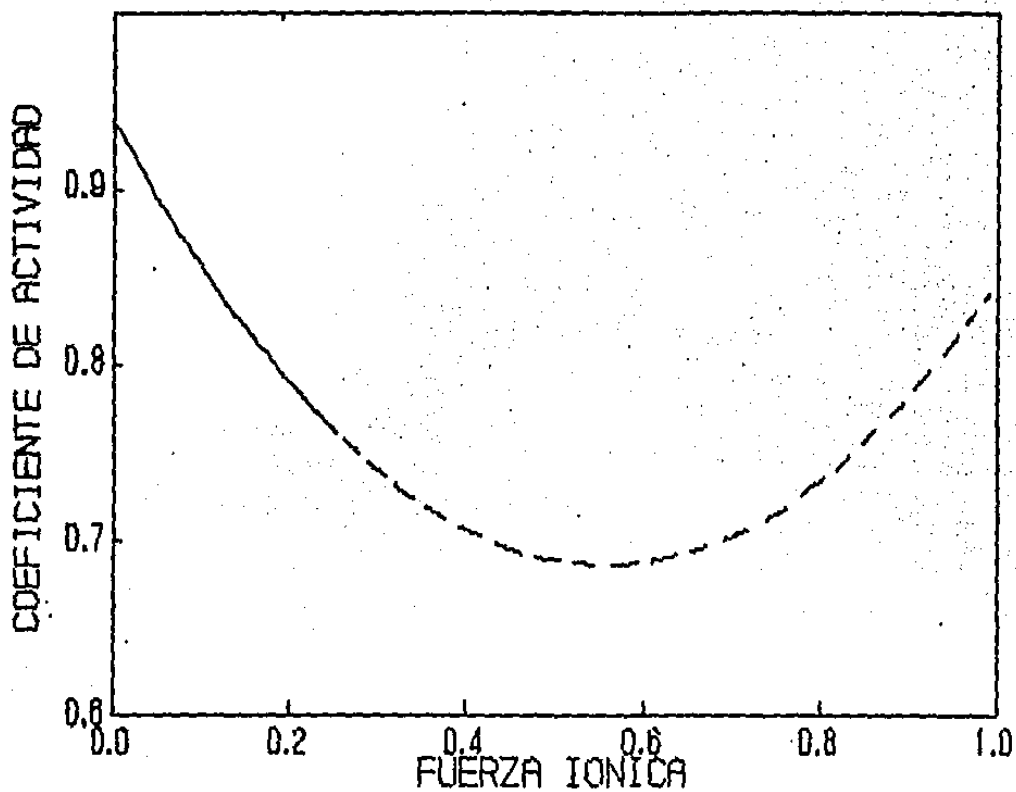


Fig. 4
CALCULO DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DE ELECTROLITOS
HCl Y/O NaCl A 25°C.
USANDO LA ECUACION DE DEBYE-HÜCKEL EXTENDIDA.

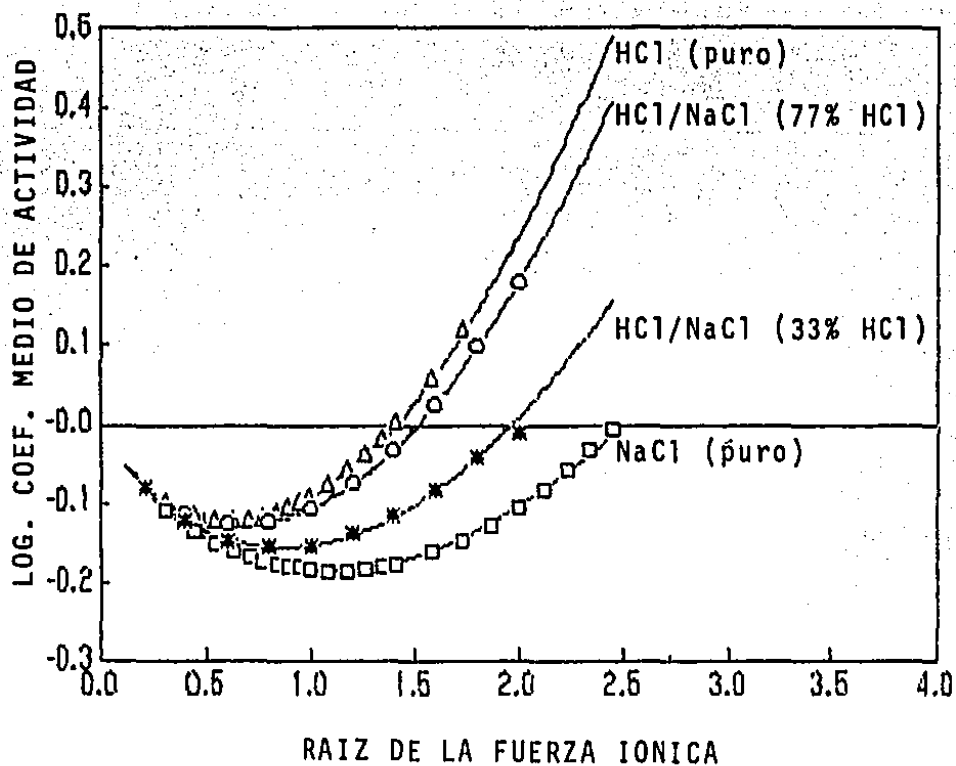


Fig. 4.a
 COMPARACION DE LOS COEFICIENTES MEDIOS DE ACTIVIDAD DE LOS ELECTROLITOS HCl Y NaCl (PUROS Y MEZCLADOS) EN EL SISTEMA: $HCl - NaCl - H_2O$ A $25^{\circ}C$.
 La línea continúa se calculó con el programa COAC y los símbolos representan a los valores experimentales de Robinson & Stokes⁽¹⁸⁾

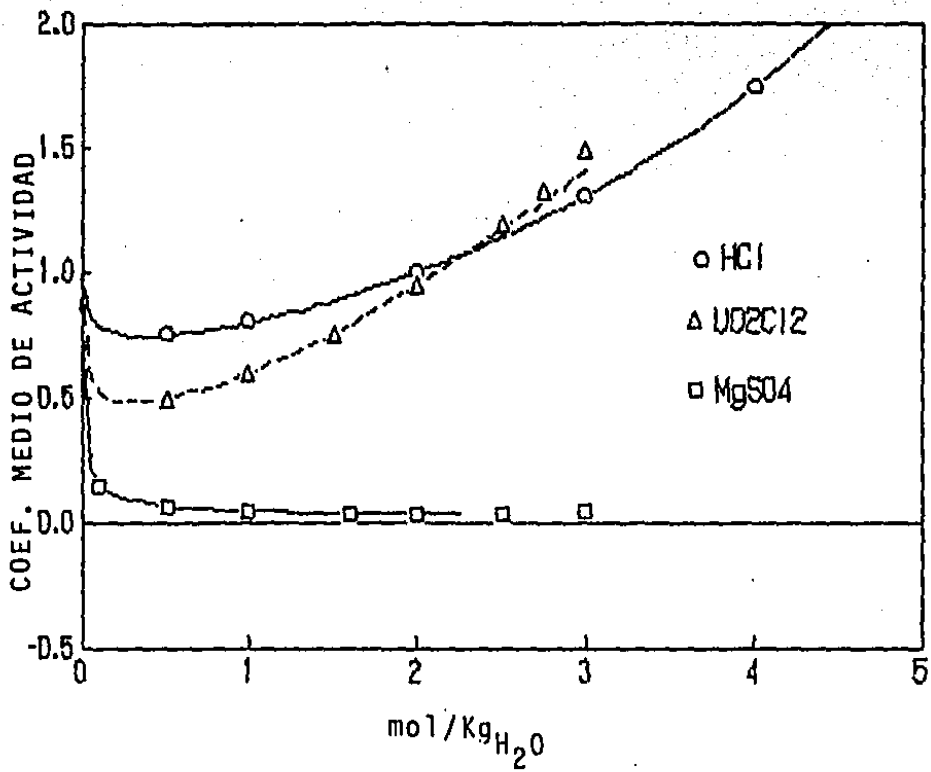


Fig. 5
COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DE ELECTROLITOS PUROS
A 25°C.

La línea continúa se calculó con el programa COAC y los símbolos representan a los valores experimentales de Robinson & Stokes⁽¹⁸⁾ Y Goldberg⁽⁴⁰⁾

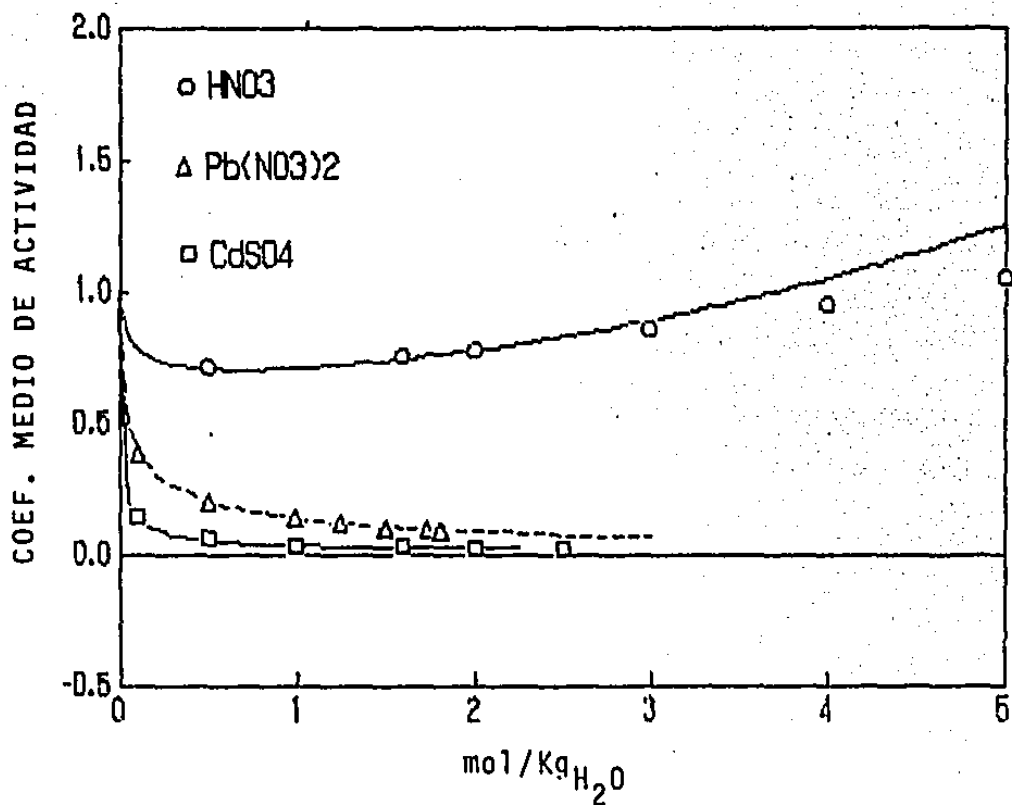


Fig. 6
COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DE ELECTROLITOS PUROS
A 25°C.

La línea continua se calculó con el programa COAC y los símbolos representan a los valores experimentales de Robinson & Stokes⁽¹⁸⁾ Y Goldberg⁽⁴⁰⁾

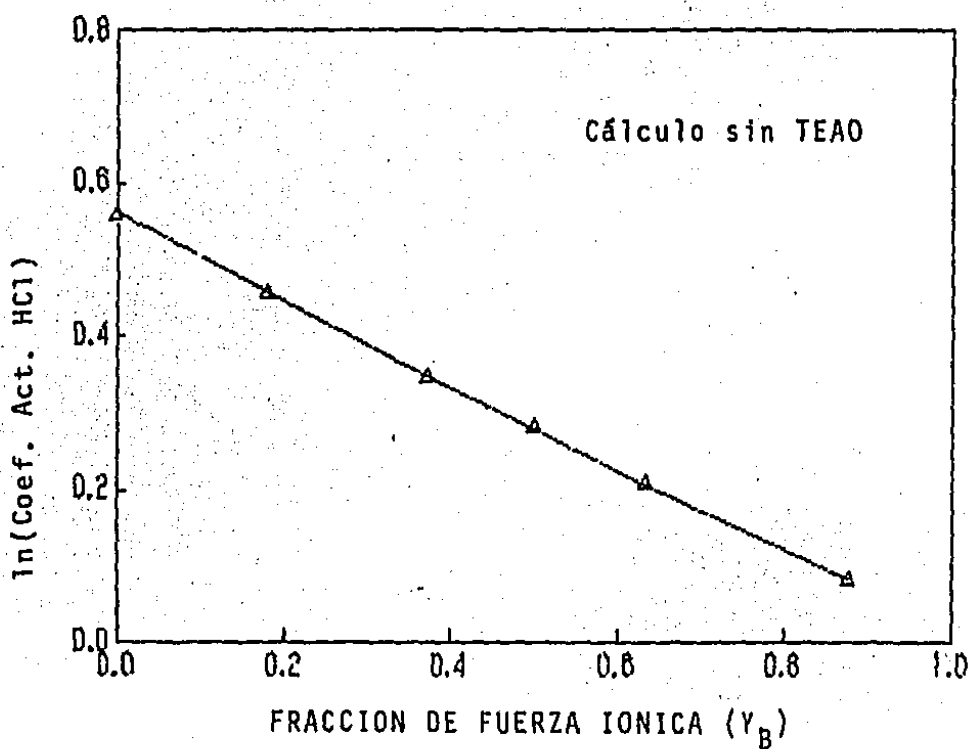


Fig. 7
VARIACION DEL COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DEL HCl A
25°C. EN EL SISTEMA: $HCl - MnCl_2 - H_2O$ CON $I=4$.
 La línea continua se calculó con el programa COAC y los símbolos representan a los valores experimentales de Roy et al.⁽⁴¹⁾

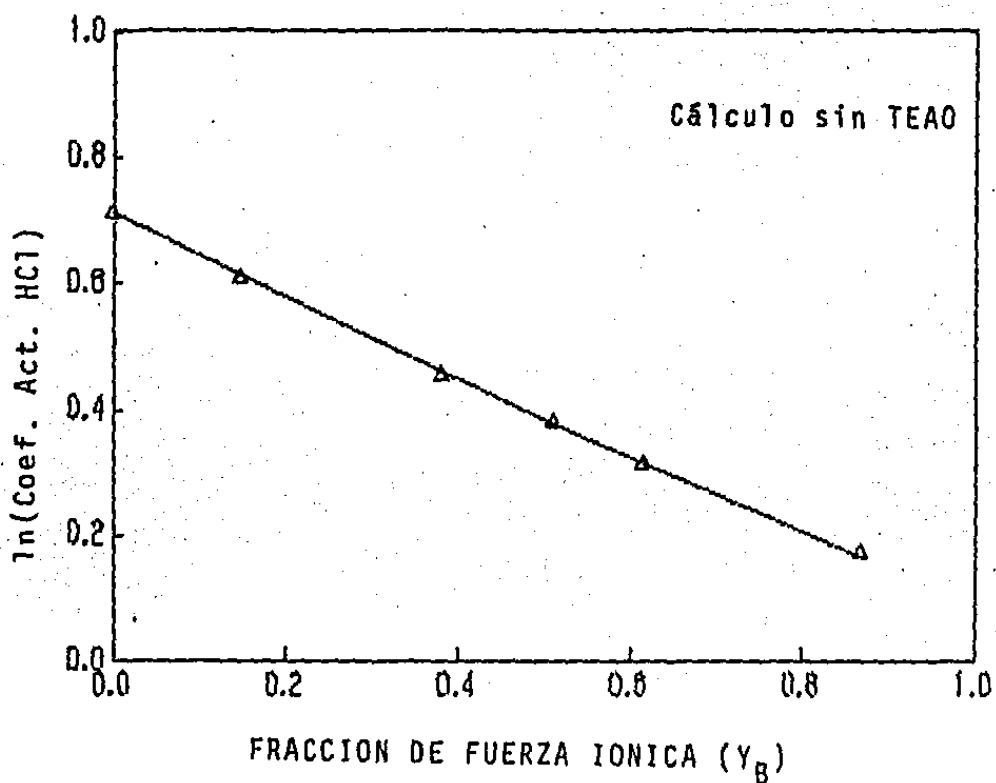


Fig. 7.a

VARIACION DEL COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DEL HCl A 25°C. EN EL SISTEMA: $HCl - MnCl_2 - H_2O$ CON $I=4.5$

La línea continúa se calculó con el programa COAC y los símbolos representan a los valores experimentales de Roy et al⁽⁴¹⁾

El cálculo del coeficiente osmótico y de la actividad del agua (ecs.(11) y (35) respectivamente) de electrolitos mezclados en el sistema $Cu(NO_3) - Ca(NO_3) - H_2O$ a $25^\circ C$ en el intervalo de fuerza iónica de $24 \leq I \leq 32$ se muestra en las figuras 8 y 9 respectivamente. Estas figuras se han representado en función de la fracción molal de la fuerza iónica Y_A ($A = Cu(NO_3)_2$). Aquí también, la gráfica muestra que los resultados teóricos coinciden con los valores experimentales publicados por Filipov y Barcov⁽⁴²⁾.

Se ha encontrado que en mezclas asimétricas de electrolitos, los términos electrostáticos de orden superior (TEOS), $E\theta_{ij}(I)$ y $E\theta'_{ij}(I)$, influyen significativamente en las propiedades termodinámicas^(19, 43) (ϕ, γ_M, γ_X).

En la figura 10 se muestra el efecto de los TEOS sobre el coeficiente medio de actividad del sulfato de calcio en soluciones de electrolitos multicomponentes, en el sistema $Ca - Na - SO_4 - Cl - H_2O$ a $25^\circ C$. Los datos experimentales se tomaron de Lilley y Briggs⁽⁴⁴⁾, en esta figura se observa que a fuerzas iónicas en el intervalo de $0 \leq I \leq 0.3$ los TEOS pueden omitirse en la predicción de los coeficientes de actividad puesto que no hay diferencia con respecto a lo experimental, sin embargo, a mayores fuerzas iónicas, es necesario considerarlos pues se observa gran desviación con respecto a los valores experimentales.

El mismo efecto de los TEOS se observa en la figura 11 en el cálculo de la solubilidad del sulfato de calcio y se encuentran errores del 20% al 30% en el intervalo de $1 \leq I \leq 4$ con respecto a los valores observados⁽⁴⁵⁾.

En la figura 12 se presenta la variación de los coeficientes de actividad individuales del calcio y del sulfato y el coeficiente medio de actividad del sulfato de calcio en el sistema $Ca - Mg - Na - K - Cl - SO_4 - H_2O$ a $25^\circ C$, los datos experimentales del γ_{CaSO_4} se tomaron de Bock⁽⁴⁵⁾.

En la figura 13 se comparan los resultados de la predicción de la solubilidad del yeso en el sistema $Ca - Na - Cl - SO_4 - H_2O$ a $25^\circ C$ con los valores experimentales de varios autores^(44, 45). La solubilidad del yeso prácticamente no varía de $25^\circ C$ a $28^\circ C$ (ver figura 13.a), por lo que también se han incluido los valores de la experimentación realizada en este trabajo. El error experimental oscila entre el ± 2 y $\pm 5\%$ con respecto a los cálculos teóricos.

La figura 13.a, presenta la comparación de la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado en función de la temperatura, y se observa que, en el intervalo de temperatura de $20^\circ C \leq T \leq 60^\circ C$ ésta casi no varía, lo cual indica que la aproximación de no considerar los coeficientes de actividad¹ como función de la temperatura está justificada. Los valores experimentales se tomaron de Partridge y White⁽⁴⁶⁾.

¹el programa COAC sólo contempla la variación de la temperatura en el parámetro A° (ec. 10) y el programa SOLUB sólo la considera en la constante termodinámica (ec. 25)

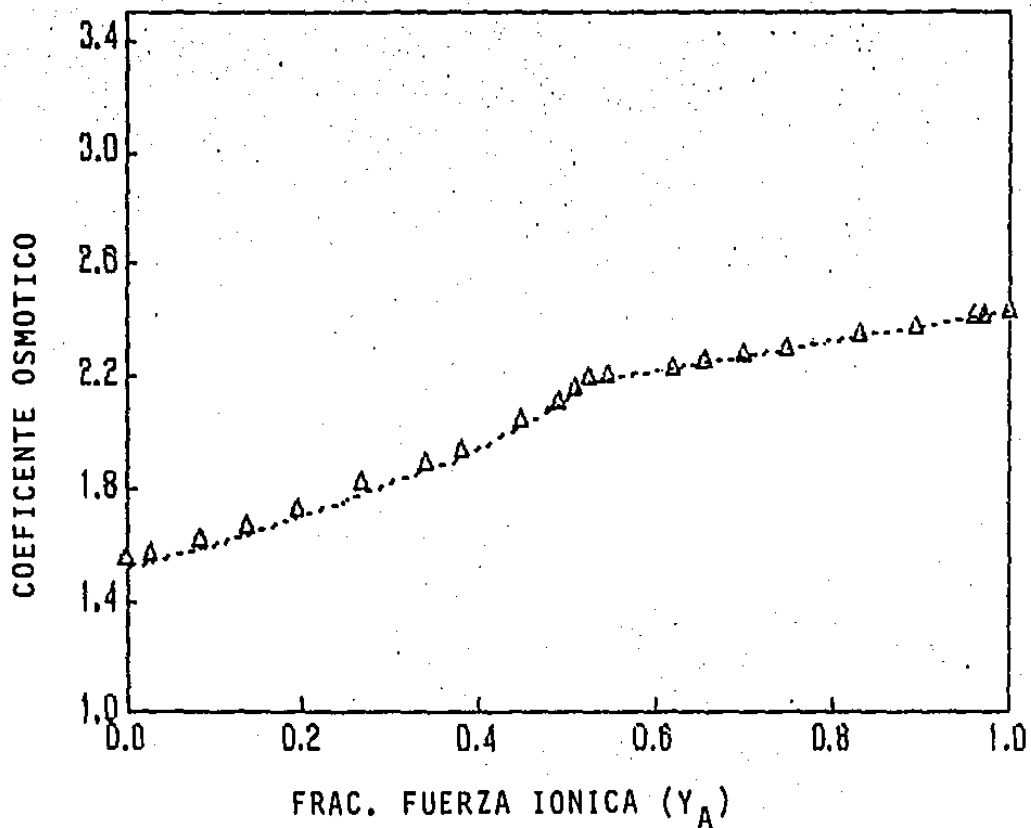


Fig. 8
 VARIACION DEL COEFICIENTE OSMOTICO A 25°C. EN EL SISTEMA: $Cu(NO_3)_2 - Ca(NO_3)_2 - H_2O$ CON $24 \leq I \leq 32$.
 La línea continúa se calculó con el programa COAC y los símbolos representan a los valores experimentales de Filipov et al⁽⁴²⁾

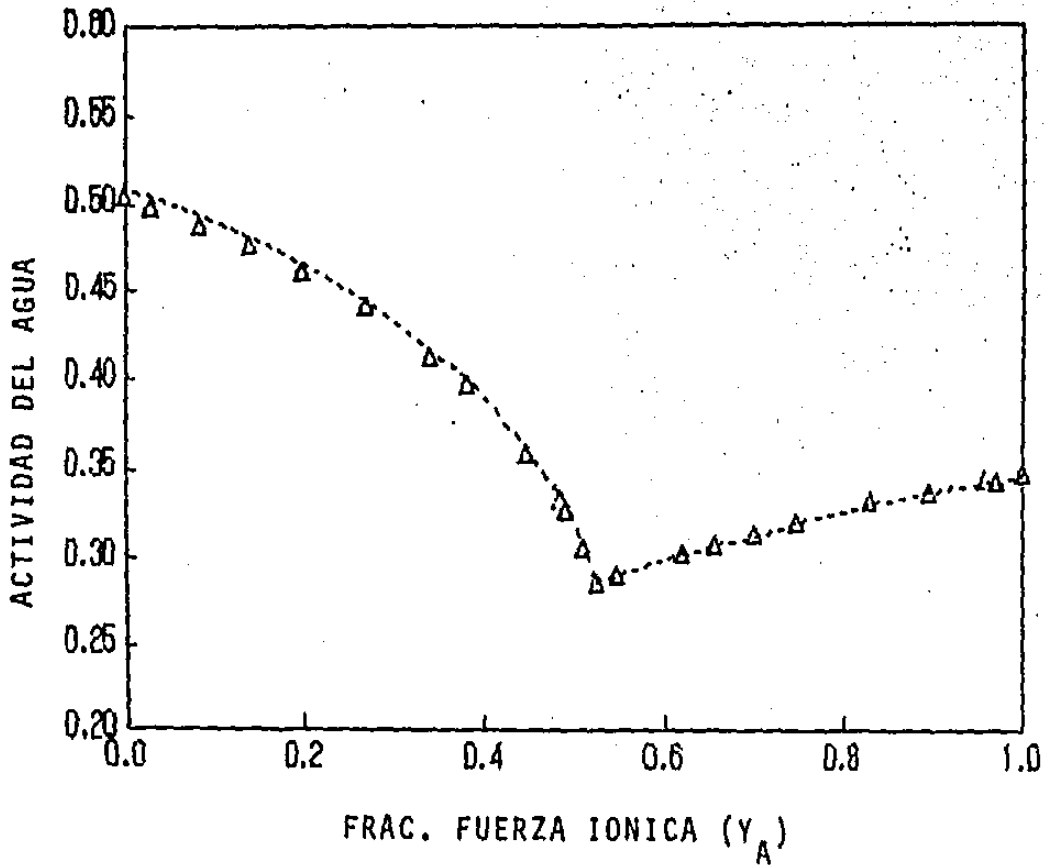


Fig. 9
 VARIACION DE LA ACTIVIDAD DEL AGUA A 25°C. EN EL SISTEMA: $Cu(NO_3)_2 - Ca(NO_3)_2 - H_2O$ CON $24 \leq I \leq 32$.
 La línea continua se calculó con el programa COAC y los símbolos representan a los valores experimentales de Filipov et al.⁽⁴²⁾

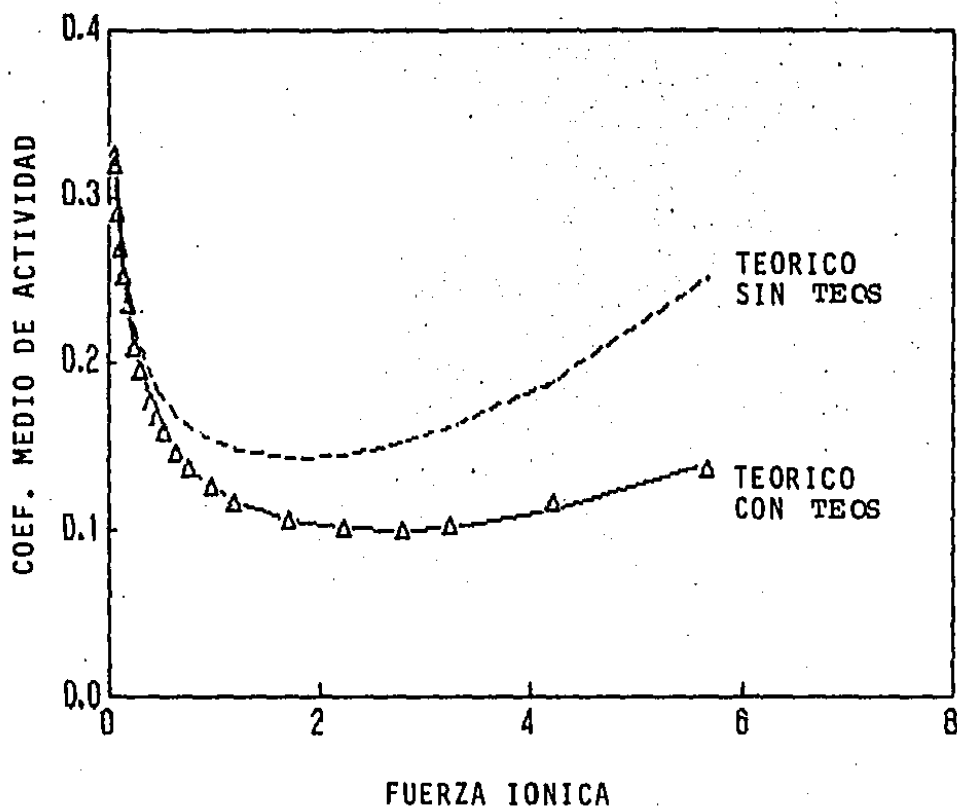


Fig. 10
 VARIACION DEL COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DEL
 SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl A
 25°C.

La línea continúa se calculó con el programa COAC y los símbolos representan a los valores experimentales de Lilley y Briggs⁽⁴⁴⁾

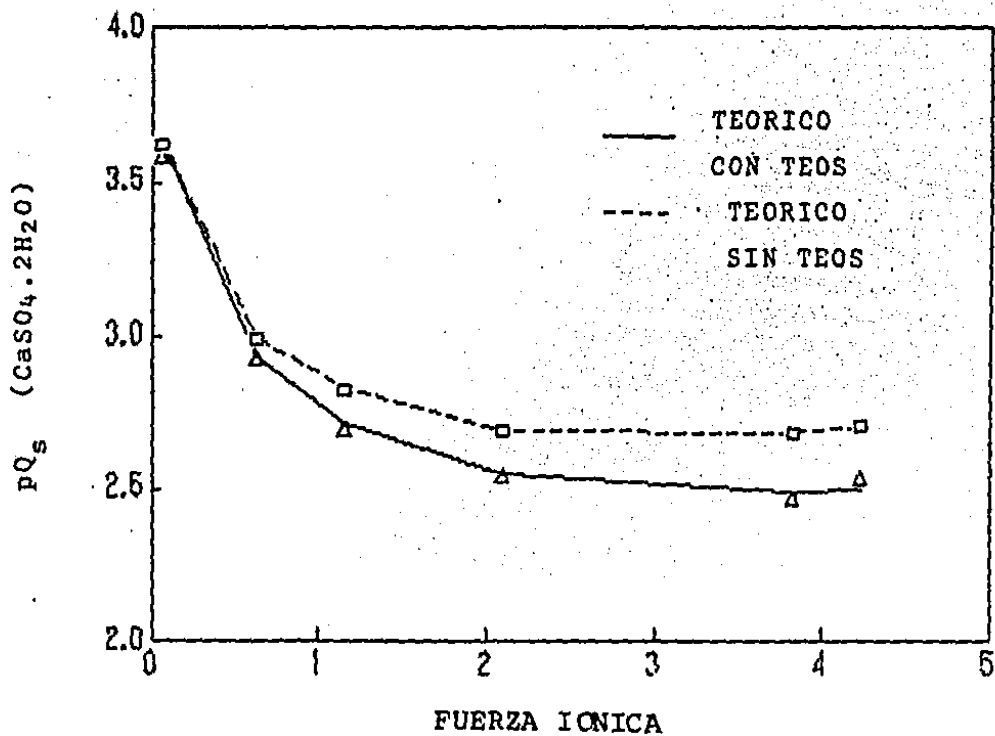


Fig. 11
EFFECTO DE LOS TERMINOS ELECTROSTATICOS DE ORDEN SUPERIOR (TEOS) EN LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO A 25°C. EN EL SISTEMA: $CaSO_4 - NaCl - H_2O$
 La línea continúa se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales de Bock⁽⁴⁶⁾

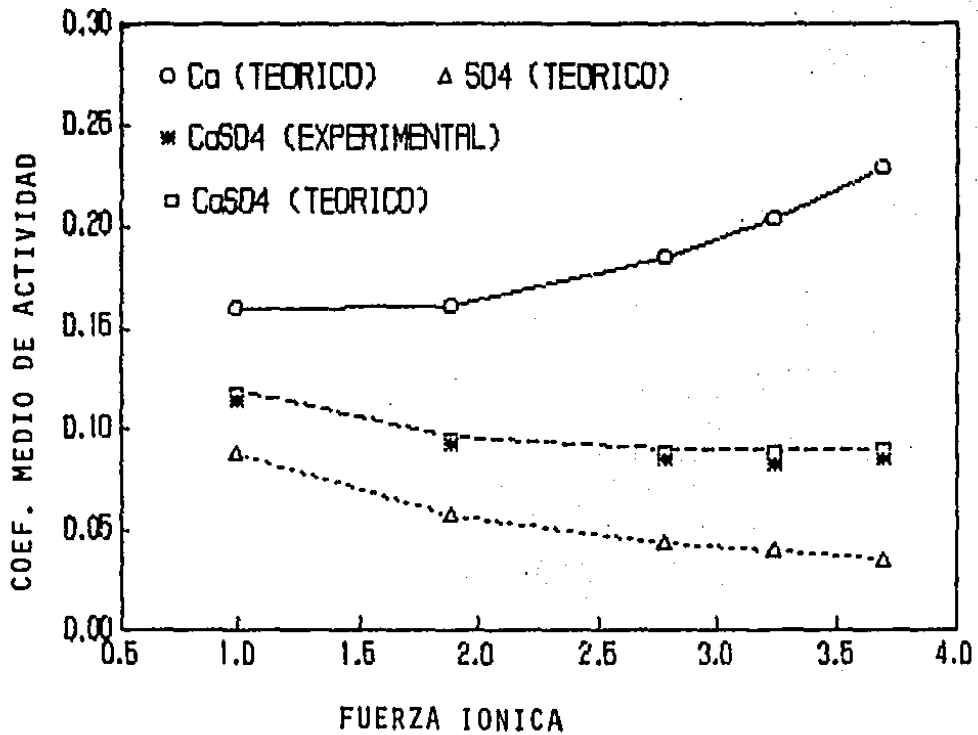


Fig. 12
 VARIACION DEL COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DEL CaSO_4
 EN EL SISTEMA: $\text{Ca} - \text{Mg} - \text{Na} - \text{K} - \text{Cl} - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ A 25°C .
 La línea continúa se calculó con el programa COAC y los símbolos representan a los valores experimentales de BocK⁽⁴⁵⁾

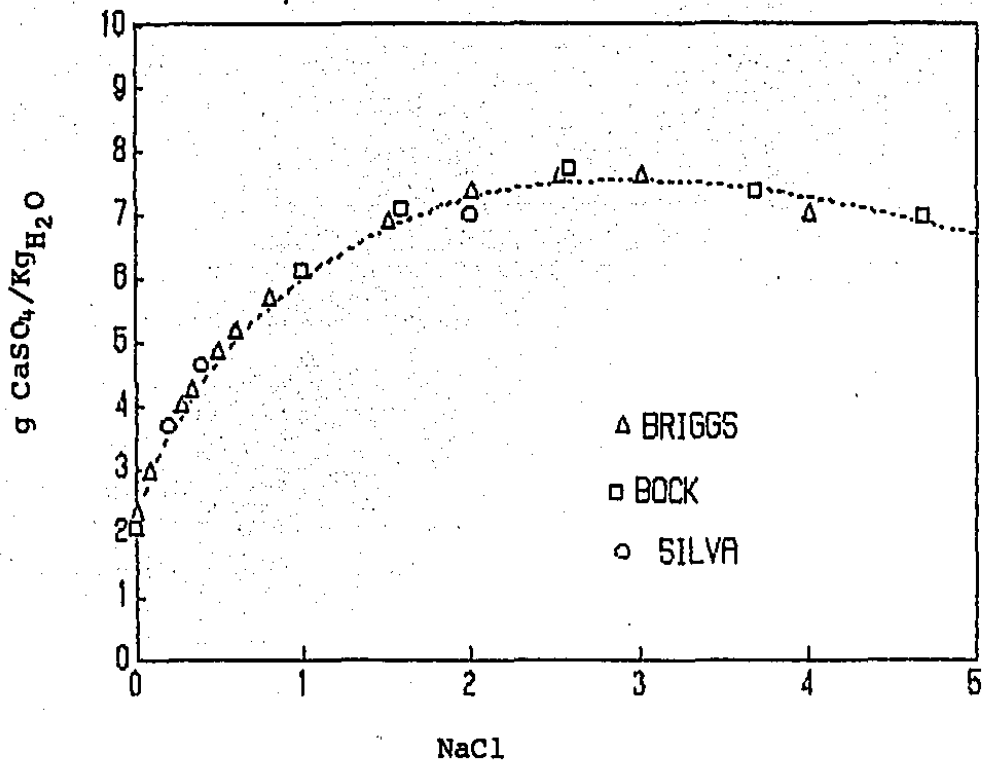


Fig. 13
PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl A 25°C.
 La línea continúa se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales de Lilley y Briggs⁽⁴⁴⁾ y Bock⁽⁴⁵⁾ y los obtenidos en este trabajo.

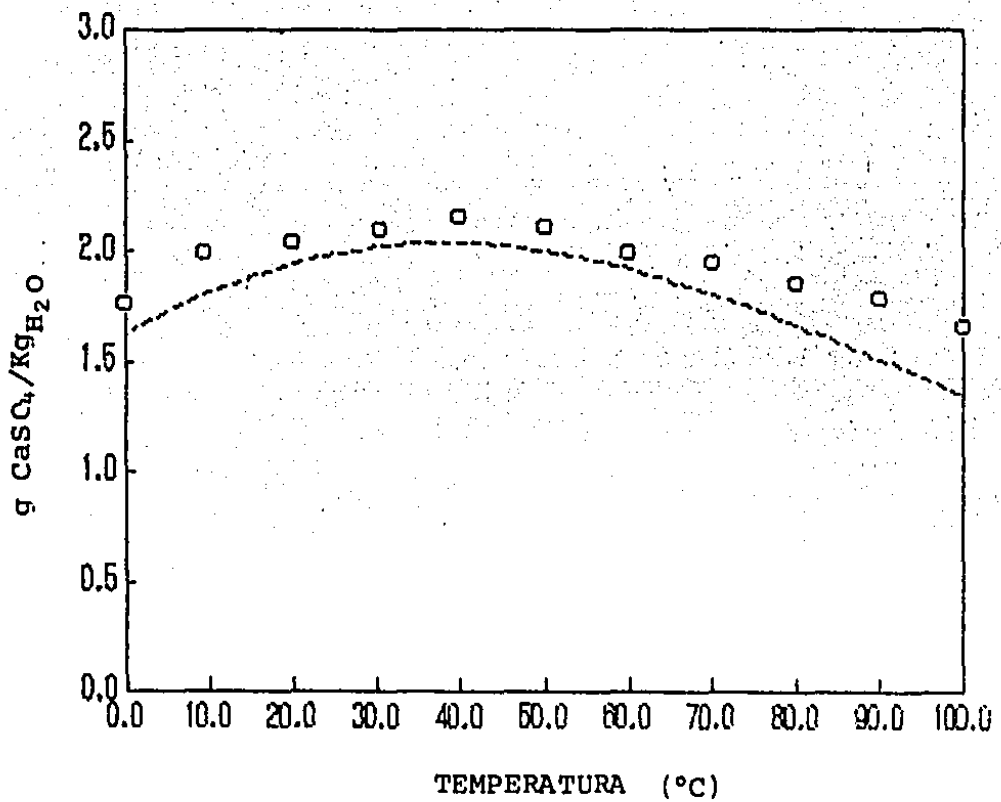


Fig. 13.a
PREDICION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN FUNCION DE LA TEMPERATURA.
 La línea continua se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales de Partridge y White⁽⁴⁶⁾.

En la figura 14, se muestra el efecto del ion común (SO_4^{2-}) sobre la solubilidad del sulfato de calcio en el sistema $CaSO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$ a $25^\circ C$. En este sistema la solubilidad del yeso disminuye cuando está presente el ion común en bajas concentraciones y después crece a medida que aumenta la concentración de Na_2SO_4 . Los valores experimentales^(24, 47) se comparan con los calculados, mostrando que son consistentes.

El comportamiento observado en la figura 14 se modifica considerablemente en presencia del cloruro de sodio, esto se ilustra en las figuras 14.a - 14.e, donde para distintas concentraciones de $NaCl$, se presenta la variación de la solubilidad del yeso en el sistema $CaSO_4 - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ a $25^\circ C$. Estas gráficas, en general siguen la misma tendencia, es decir, que a medida que aumenta la concentración de $NaCl$, disminuye la solubilidad. La presencia del electrólito Na_2SO_4 no favorece la solubilidad del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Lo calculado concuerda con lo experimental. Los valores experimentales se tomaron de Block & Waters⁽⁴⁷⁾.

La figura 15, presenta la variación de la solubilidad del yeso, teórica y experimental⁽²⁴⁾, en el sistema $CaSO_4 - NaCl - Na_2SO_4$ a 25° , en donde se mantiene constante una relación de $m_{Na_2SO_4}/m_{NaCl}$ (0.66, 0.33, 0.17) y varía la molalidad del Na_2SO_4 .

Como antes se había observado, la presencia de $NaCl$ y Na_2SO_4 no favorecen la solubilidad del yeso, sin embargo, cuando se agregan los electrólitos $MgCl_2$ y KCl al sistema bajo estudio, se favorece considerablemente aún cuando no haya reacción química. Esto se ilustra en la figura 16 en donde se mantienen constantes las relaciones $m_{Na_2SO_4}/m_{NaCl}$ (0.0857) y $m_{Na_2SO_4}/m_{KCl}$ (3.75) y se varía la relación $m_{Na_2SO_4}/m_{MgCl_2}$ (0.69, 0.35 y 0.23) en el sistema $CaSO_4 - Na_2SO_4 - NaCl - KCl - MgCl_2 - H_2O$ a $25^\circ C$. En este sistema se solubilizan hasta 5 g de yeso/ KgH_2O . Los datos experimentales se tomaron de Alder et al⁽⁴⁸⁾ y se encuentran errores alrededor del $\pm 7\%$ y aún menores con respecto a lo calculado.

Por otro lado, la presencia del ion calcio, tiene un efecto similar que el ion sulfato en la solubilidad del yeso (ver figura 17). En el sistema $CaSO_4 - CaCl_2 - NaCl - H_2O$ a $25^\circ C$ (Fig. 18), guardando una relación de m_{CaCl_2}/m_{NaCl} constante (0.66, 0.33, 0.11), la solubilidad del yeso disminuye a medida que aumenta la molalidad del $CaCl_2$. Los datos experimentales⁽²⁴⁾ coinciden con los calculados.

De acuerdo con lo antes expuesto, pueden considerarse satisfactorios tanto el programa COAC como el programa SOLUB, desarrollados con base en las ecuaciones de Pitzer, ya que permiten calcular los parámetros que corrigen la desviación de la idealidad y la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado en presencia de diversas sales (incluyendo al ion común), respectivamente.

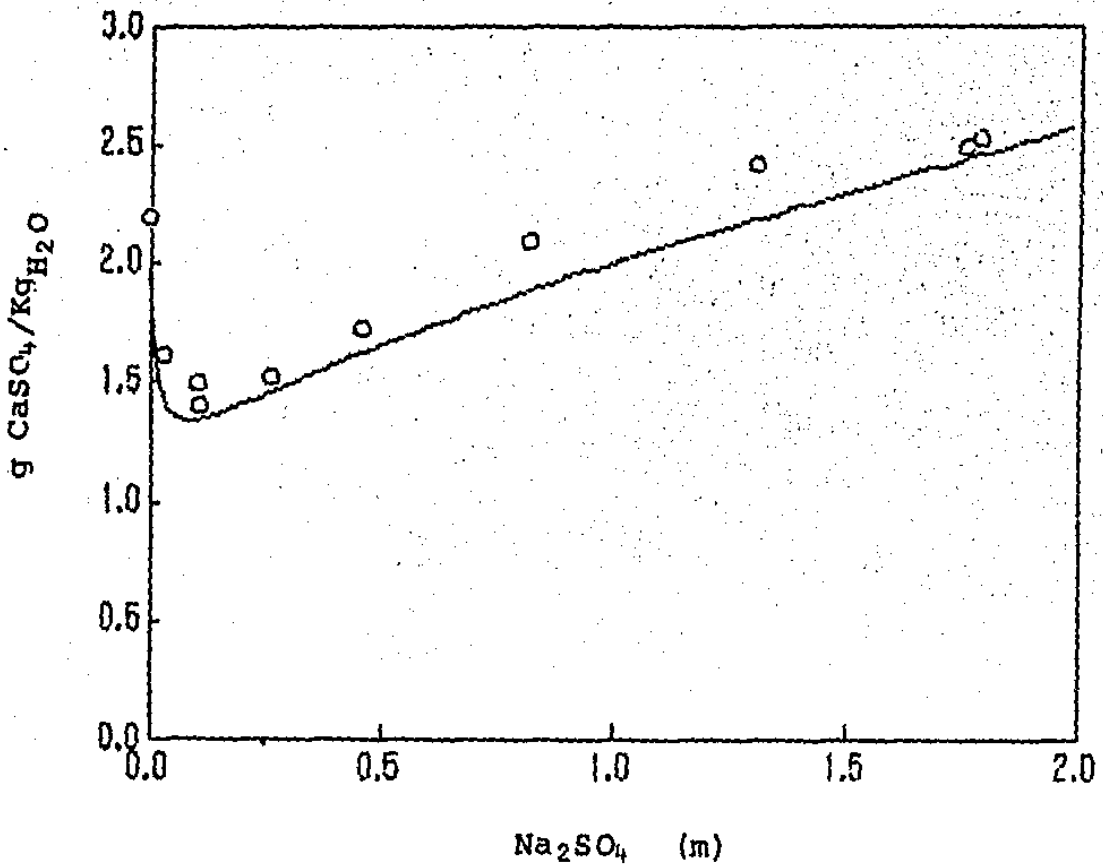


Fig. 14
 PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE Na_2SO_4 A 25°C.
 La línea continúa se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales de Rogers⁽²⁴⁾ y Block y Waters⁽⁴⁷⁾.

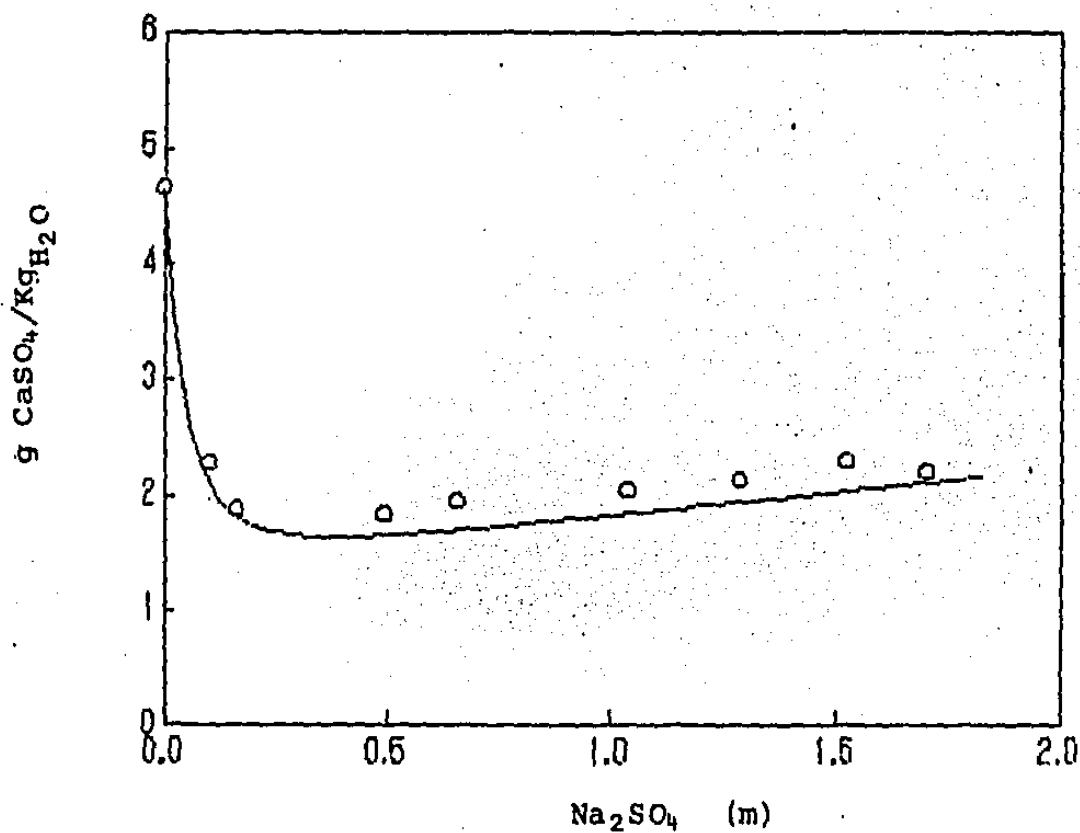


Fig. 14.a
 PREDICION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL ION COMUN (SO_4^{2-}), $m_{NaCl} = 0.5$
 EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ A 25°C.
 La línea continúa se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales de Block y Waters⁽⁴⁷⁾.

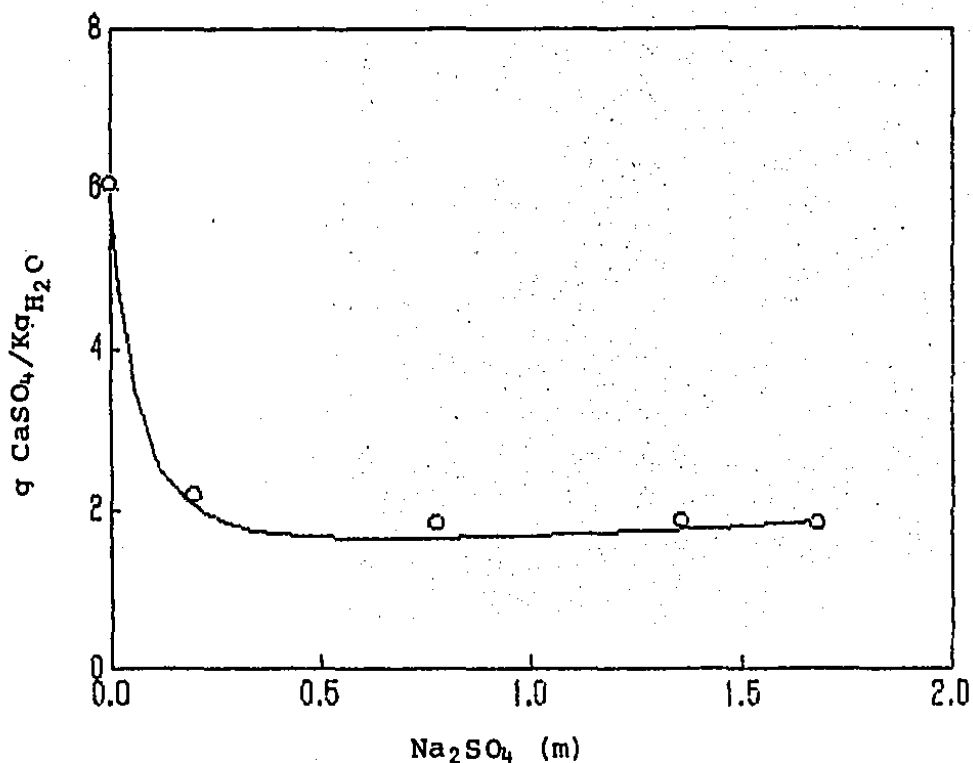


Fig. 14.b
 PREDICION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL ION COMUN (SO_4^{2-}), $m_{NaCl} = 1.0$
 EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ A $25^\circ C$.
 La línea continua se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales de Block y Waters⁽⁴⁷⁾.

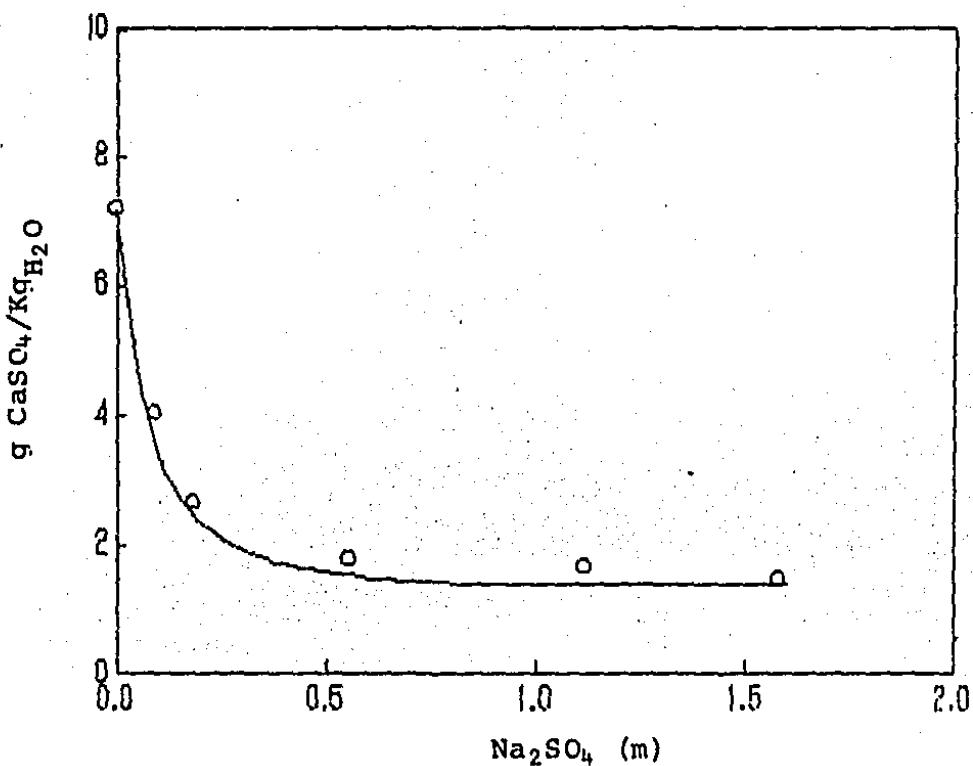


Fig. 14.c
**PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (SO_4^{2-}), $m_{NaCl} = 2.0$ EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ A $25^\circ C$.
 La línea continúa se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales de Block y Waters⁽⁴⁷⁾.**

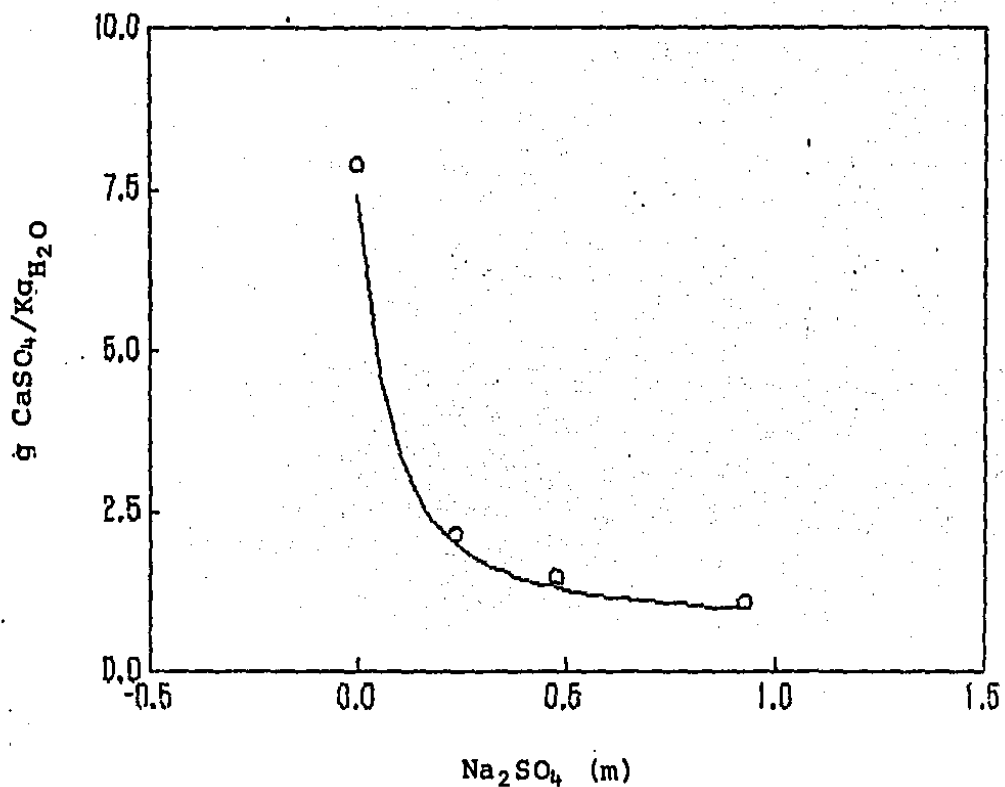


Fig. 14.d
 PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (SO_4^{2-}), $m_{NaCl} = 3.5$
 EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ A $25^\circ C$.
 La línea continúa se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales de Block y Waters⁽⁴⁷⁾.

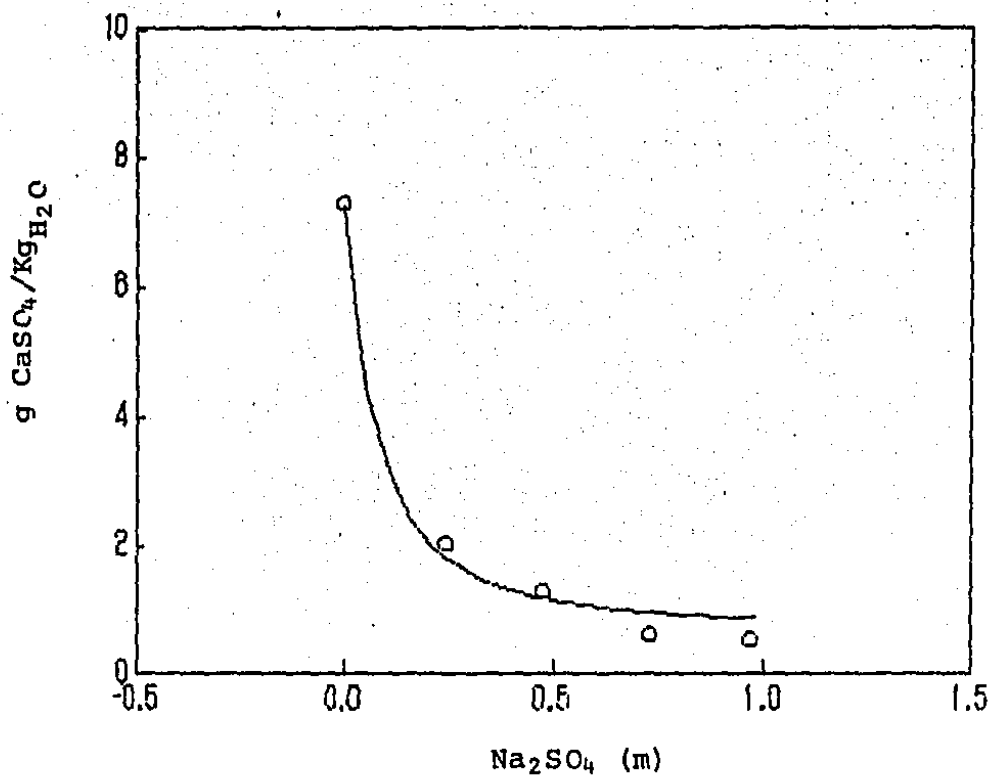


Fig. 14.e
PREDICION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL ION COMUN (SO_4^{2-}), $m_{\text{NaCl}} = 4.0$
EN EL SISTEMA: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ A 25°C .
 La línea continúa se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales de Block y Waters⁽⁴⁷⁾.

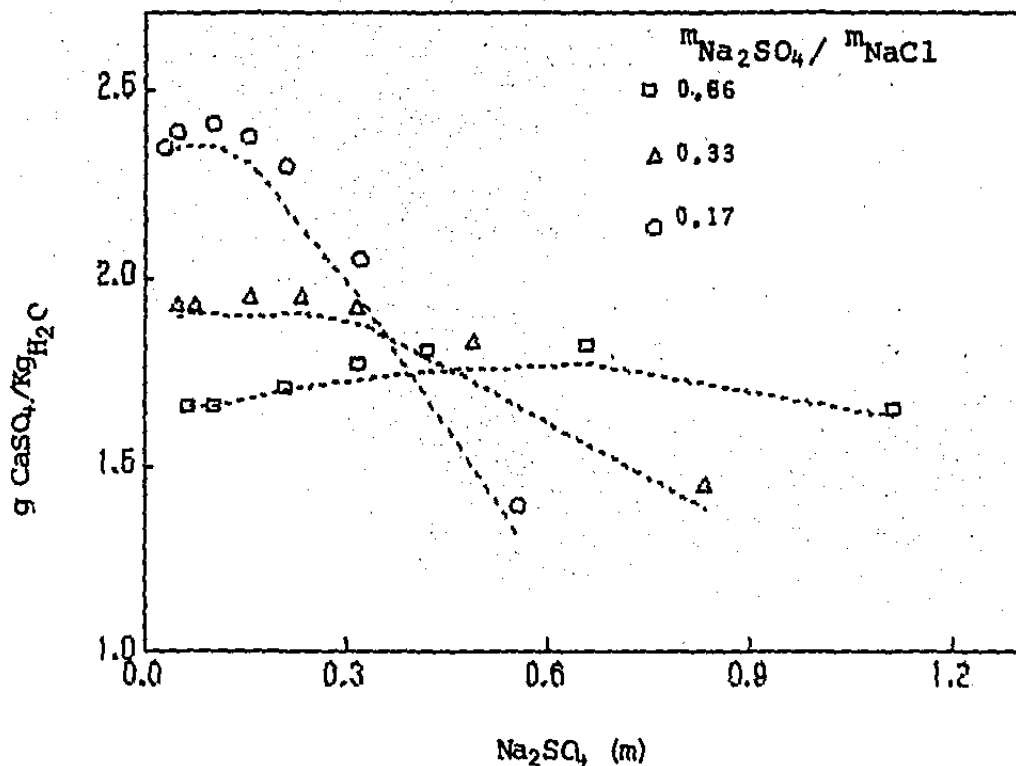


Fig. 15
 PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (SO_4^{2-}),
 Y RELACIONES CONSTANTES DE $m_{Na_2SO_4}/m_{NaCl}$
 EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Na_2SO_4 - NaCl - H_2O$ A 25°C.
 La línea continúa se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales de Rogers⁽²⁴⁾.

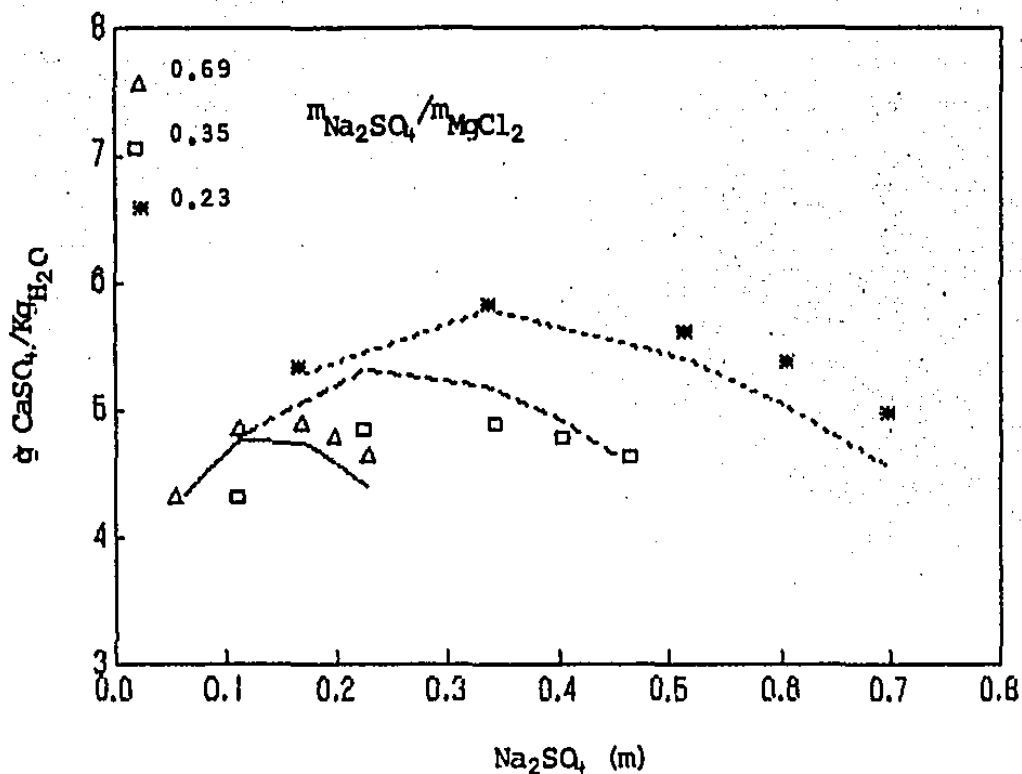


Fig. 16
 PREDICION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL ION COMUN (SO_4^{2-}),
 Y RELACIONES CONSTANTES DE $m_{Na_2SO_4}/m_{MgCl_2}$ Y RELACION FIJA
 DE $m_{Na_2SO_4}/m_{NaCl} = 0.0857$ Y $m_{Na_2SO_4}/m_{KCl} = 3.75$
 EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - Na_2SO_4 - MgCl_2 - NaCl - KCl - H_2O$
 A 25°C.

La línea continua se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales de Alder et al⁽⁴⁸⁾.

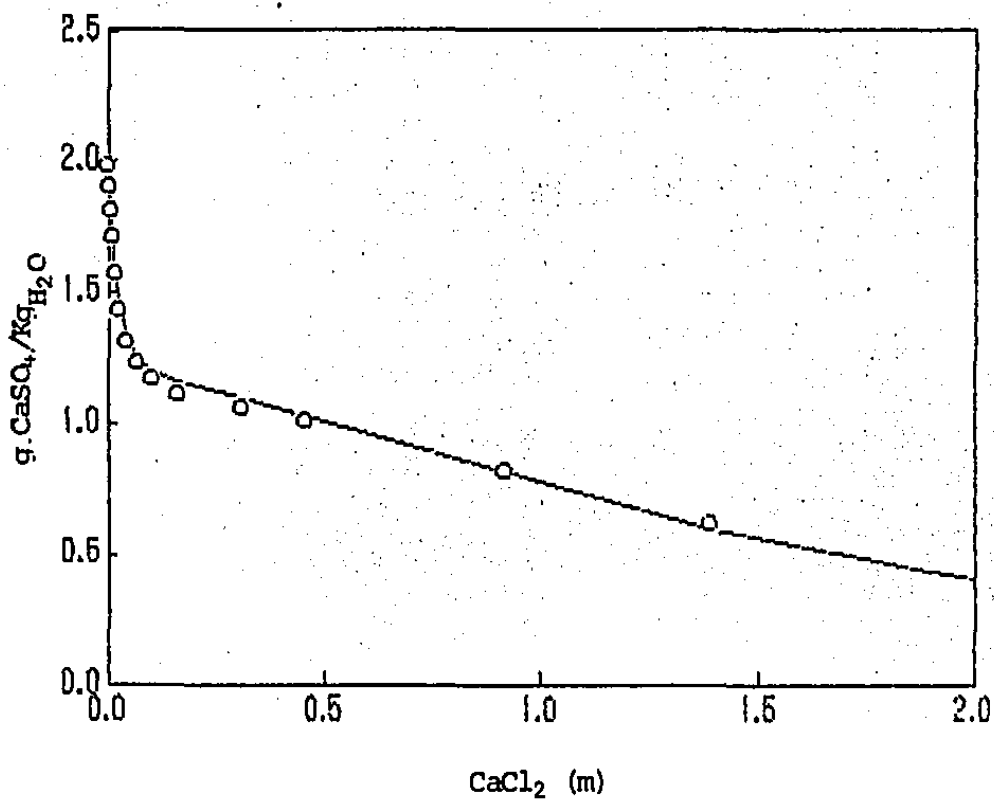


Fig. 17

PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (Ca^{2+})

EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCl_2 - H_2O$ A $25^\circ C$.

La línea continua se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales de Rogers⁽²⁴⁾.

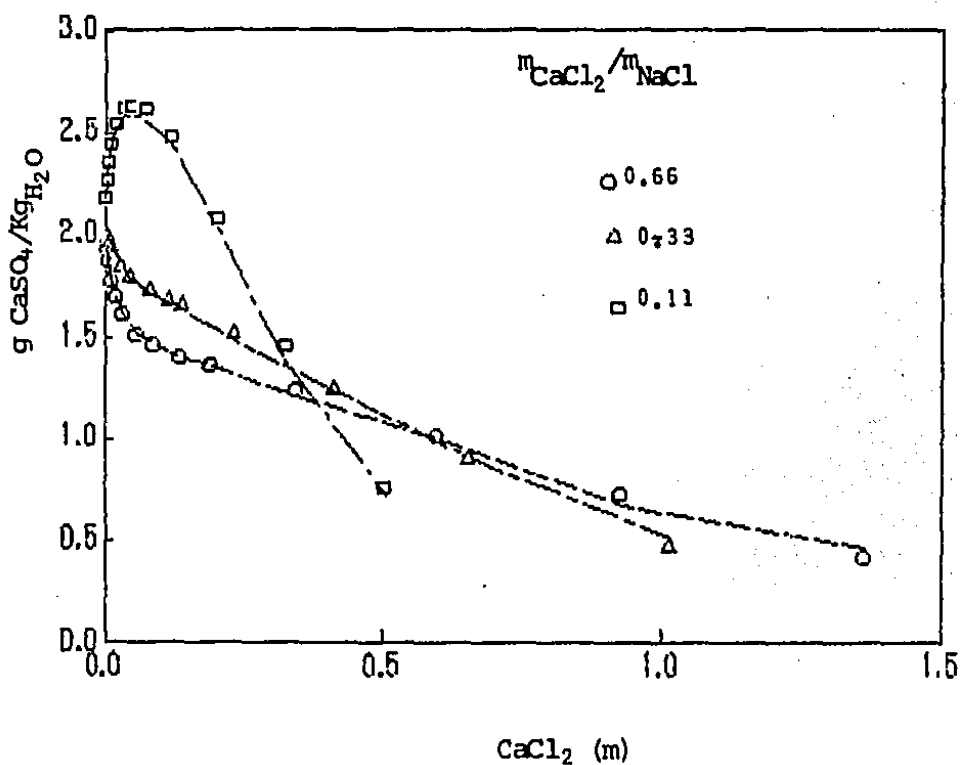


Fig. 18
 PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DEL IÓN COMUN (Ca^{2+}),
 Y RELACIONES CONSTANTES DE m_{CaCl_2} / m_{NaCl}
 EN EL SISTEMA: $CaSO_4 \cdot 2H_2O - CaCl_2 - NaCl - H_2O$ A $25^\circ C$.
 La línea continua se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales de Rogers⁽²⁴⁾.

Capítulo 3

EXPERIMENTACION.

En esta sección, se pretende establecer la técnica para determinar la solubilidad de una sal poco soluble en solución acuosa y confrontar, también, los resultados experimentales obtenidos, con los que se calculan con el programa COAC y el programa SOLUB desarrollados.

En forma general, el equilibrio de saturación del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se puede llevar a cabo mediante las dos técnicas^(27, 49) siguientes:

1. Columna (Saturador)⁽²⁷⁾.

La columna del saturador se llena con $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ grado reactivo, hasta tener una altura de 12 a 15 cm. Una solución acuosa de composición conocida se hace pasar a través de la columna a un flujo de 0.7 ml/min. Los primeros mililitros obtenidos^(27, 50) se descartan. La temperatura de la columna debe mantenerse constante.

Como ventajas al utilizar la columna se pueden mencionar: el equilibrio se alcanza bastante rápido; se puede modificar la composición de la solución entrante desechando los primeros mililitros iniciales, mientras que la solución nueva ayuda a drenar la anterior, y la columna hace las veces de su propio filtro, de esta forma la solución sale lista para ser analizada y se evitan problemas de variación de la temperatura durante el proceso de toma de muestra.

2. Celda a temperatura constante^(45, 49).

A una solución de composición conocida se le agrega sulfato de calcio dihidratado en exceso y se coloca en una celda a temperatura constante; la solución se agita con una barra de agitación magnética durante 48 Hrs. Luego se elimina el exceso de yeso por filtración y se analiza la solución saturada después de efectuar las diluciones apropiadas. Cabe mencionar que la solución de composición conocida debe tener la temperatura deseada antes de agregar el $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

La desventaja de usar este método, es que durante la filtración puede variar la temperatura (sobre todo si el equilibrio se hace a temperaturas bastante alejadas de la ambiente) y el equilibrio puede desplazarse.

3.1 Metodología.

Para determinar, en forma experimental, la variación de la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado, en presencia de MgCl_2 y NaCl (constituyentes mayoritarios de aguas naturales) a 28°C

y 38°C se utilizó la segunda técnica.

La experimentación se llevó a cabo en un matraz de vidrio Erlenmeyer de 250 ml de capacidad y se colocó en una celda de acrílico con recirculación de agua para mantenerlo a temperatura constante.

La velocidad de agitación al igual que la temperatura deseada se mantuvieron constantes durante el tiempo requerido para alcanzar el equilibrio de saturación⁽⁴⁵⁾.

La concentración de cloruro de magnesio se mantuvo constante en los valores de 0.0 m; 0.05 m y 0.1 m y se hizo variar la concentración del cloruro de sodio en el intervalo de $0.2 \leq m \leq 2$ para cada concentración fija de cloruro de magnesio.

3.1.1 Material y equipo.

A continuación se menciona el material y equipo empleado para realizar la parte experimental.

1. Un baño termostático Colora Messtechnik GMBH Lorch/Wurtt Tipo NBDS. OC53225 TW.
2. Un potenciómetro digital Orion Modelo 901.
3. Celdas de acrílico.
4. Electrodo selectivo a los iones calcio (Modelo 932000) y sodio (Modelo 971100) marca Orion.
5. Un electrodo de plata.
6. Electrodo de referencia, uno de calomel Modelo 15243 y otro de doble unión Modelo 900200 marca Orion.
7. Material de vidrio y reactivos químicos grado reactivo analítico.

La composición de la solución saturada se determinó mediante las siguientes técnicas analíticas:

ION	TECNICA ANALITICA.
Calcio	Electrodo selectivo a los iones calcio. Titulación con EDTA ⁽⁵¹⁾ .
Sulfato	Turbidimetría ⁽⁵²⁾ .
Sodio	Electrodo selectivo a los iones sodio.
Cloruros	Titulación potenciométrica con nitrato de plata en medio ácido usando un electrodo de plata ⁽⁵¹⁾ .
Magnesio	Titulación con EDTA ⁽⁵¹⁾ .

3.2 Condiciones experimentales.

Para preparar las soluciones saturadas de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en presencia de los electrólitos MgCl_2 y/o NaCl se hizo lo siguiente:

Se molieron finamente las sales de $MgCl_2$, $NaCl$ y $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, las sales de cloruro se secaron a $100^\circ C$ al igual que el material de vidrio utilizado. Posteriormente, en un matraz Erlenmeyer, se pesó la masa requerida de estas sales (excepto el yeso) para tener la molalidad deseada y se agregaron 200 gramos de agua. Una vez preparadas las soluciones, se les agregó $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ en exceso y se colocaron en una celda de acrílico mantenida a temperatura constante ($28^\circ C$ y $38^\circ C$) por recirculación de agua del baño termostático y se dejó agitando la solución con un agitador magnético por espacio de 48 Hrs.

Una vez transcurrido el tiempo, se filtró la solución con un filtro "millipore" de $0.45 \mu m$.

Las soluciones así preparadas se almacenaron en un recipiente de nalgeno y se procedió a realizar el análisis químico como sigue:

Determinación de Calcio

El calcio se determinó por titulación con EDTA y con un electrodo selectivo a los iones calcio.

1. Determinación de calcio por titulación con EDTA.

A las soluciones que contenían: $NaCl + CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(sólido)}$ y $NaCl + 0.05m$ de $MgCl_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(sólido)}$ a $28^\circ C$ y $38^\circ C$, se les determinó la concentración de calcio por titulación con EDTA⁽⁵¹⁾ usando murexido como indicador y a un pH de 12 a 13.

A las soluciones que contenían $NaCl + 0.1m$ de $MgCl_2 + CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(sólido)}$, no fué posible que se les determinara la concentración de calcio por este método, puesto que el precipitado de los hidróxidos de magnesio empiezan a interferir en la detección del punto final. Por tal motivo fué necesario emplear un método alternativo.

2. Determinación de calcio usando un electrodo selectivo a los iones calcio.

El nivel de concentración del ion calcio en solución, se describe por medio de la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 + S \log(a)$$

con

$$S = \frac{RT}{nF} (2,303)$$

donde:

E es el potencial indicado por el electrodo.

E_0 es el potencial de referencia.

a es la actividad del ion calcio en la solución.

S es la pendiente del electrodo.

R es la constante universal de los gases ($8.31439 \text{ J}^\circ K \text{ mol}$)

T es la temperatura en grados Kelvin.

n es la carga del ion calcio

F es la constante de Faraday ($96,491.2 \text{ J/mol}$)

La actividad del ion calcio en la solución es:

$$a = \gamma C_i$$

siendo γ el coeficiente de actividad y C_i la concentración de calcio libre.

La concentración del calcio libre está dada por

$$C_i = C_t - C$$

en donde C es la concentración del calcio involucrado en especies complejas (asociaciones iónicas) y C_t es la concentración total de calcio.

Como los coeficientes de actividad dependen de la fuerza iónica y de la composición de la solución, se recomienda agregar un electrólito de fondo en la solución con el fin de mantener constante la fuerza iónica y por consiguiente a los coeficientes de actividad.

Para determinar la concentración de calcio, se prepararon soluciones patrón de CaCO_3 y se les agregó MgCl_2 y/o NaCl para mantener la fuerza iónica constante ($I = 0.6$) y tener la misma composición tanto en las muestras (soluciones saturadas) como en las soluciones estándar. En la figura 19, se muestra la curva de calibración para determinar calcio. Los parámetros de la ecuación de Nernst obtenidos de la regresión lineal se pueden expresar de acuerdo con:

$$E = -0.041 + 0.028 \log [\text{Ca}^{2+}]$$

en esta ecuación, la pendiente observada es de 28 mV y la teórica es de 29.2 mV a 21°C.

En la tabla IV se presentan algunas comparaciones de la concentración de calcio encontrada con el electrodo selectivo a los iones calcio y mediante la titulación potenciométrica de calcio usando como reactivo titulante EGTA y como indicador un electrodo de cobre^(53, 54) (Con el EGTA se puede determinar calcio en presencia de grandes concentraciones de magnesio).

El EGTA se normalizó con una solución de cobre (se utilizó cobre metálico de alta pureza, 99.9%) empleando al electrodo de cobre como indicador.

TABLA IV. COMPARACION DE LA CONCENTRACION DE CALCIO OBTENIDA POR DOS METODOS.

		Electrodo selectivo	Titulación con EGTA patrón	% error relativo
NaCl (m)	MgCl ₂ (m)	Ca ²⁺ (m)	Ca ²⁺ (m)	
0.2004	0.1002	0.0395	0.0398	- 0.75
0.5005	0.1012	0.0445	0.0442	0.68
0.9991	0.1002	0.0499	0.0497	0.40
2.0012	0.1000	0.0570	0.0571	- 0.18

El resultado que se obtiene con el electrodo selectivo, concuerda con el obtenido por titulación potenciométrica usando como reactivo titulante EGTA. De acuerdo con esto, y por comodidad, se ha usado el electrodo selectivo a los iones calcio para determinar la concentración de calcio en las soluciones saturadas cuando está presente MgCl_2 en concentración 0.1 m.

Por otro lado, a una fuerza iónica de 0.6, la constante (aparente) de formación del $\text{CaSO}_4(\text{ac})$ no es cuantitativa (ver valores a continuación). Por lo que se puede concluir, que prácticamente el calcio se encuentra libre en solución y el error que se comete en considerar que la solubilidad del yeso es igual a la $[\text{Ca}^{2+}]$ es muy pequeño.

VALORES DE LA CTE. DE FORMACION
(K_fCaSO_4)

FUERZA IONICA	$(\gamma_{Ca^{2+}})(\gamma_{SO_4^{2-}})$	CTE. APARENTE
0.5368	0.145	$10^{0.632}$
0.6481	0.134	$10^{0.564}$
0.8133	0.123	$10^{0.489}$

Determinación de Sodio.

La concentración de sodio se determinó con un electrodo selectivo a los iones sodio, su respuesta también es lineal con la concentración de sodio. Las condiciones de trabajo de este electrodo fueron las mismas que se indican en el manual del electrodo.

A este electrodo también se le midió su pendiente y se calibró en soluciones que tenían la misma fuerza iónica que las soluciones saturadas. Para la determinación de sodio y calcio se utilizó un electrodo de referencia de doble unión.

Determinación de Sulfatos.

Por turbidimetría⁽⁵²⁾ se determinó la concentración de sulfatos en las soluciones saturadas de yeso.

Debido al procedimiento que se emplea en esta técnica, es crítico analizar tanto las muestras como los estándares para construir la curva de calibración, puesto que variables tales como: tiempo y velocidad de agitación, temperatura, cantidad de cloruro de bario agregado y la toma de las lecturas de absorbancia a intervalos de tiempo, influyen en la precisión y exactitud del método.

Determinación de Magnesio.

El magnesio se determinó por titulación con EDTA⁽⁵¹⁾ usando negro de eriocromo T como indicador y a un pH de 10.

Determinación de Cloruros.

Los cloruros se determinaron por titulación potenciométrica, con nitrato de plata en medio ácido, con un electrodo de plata, un electrodo de referencia de calomel y un puente de agar. La curva de titulación potenciométrica se muestra en la figura 20. El nitrato de Plata se estandarizó con NaCl usando esta técnica⁽⁵¹⁾.

3.3 Resultados y Discusión.

3.3.1 Estudio de la influencia del tiempo sobre el alcance del equilibrio.

Experimentalmente se encontró que durante períodos largos de agitación de la solución saturada, disminuye la solubilidad del yeso, al menos ésto se observó en las temperaturas experi-

mentadas, este mismo fenómeno fue observado por Bock⁽⁴⁵⁾.

En la figura 21 se muestra la variación de la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado ($\text{g CaSO}_4/\text{KgH}_2\text{O}$) en función del tiempo y, se observa, que la solubilidad del yeso prácticamente no varía entre 47 y 49 horas de agitación, por lo que se fijó un tiempo de 48 horas de agitación para todos los experimentos realizados.

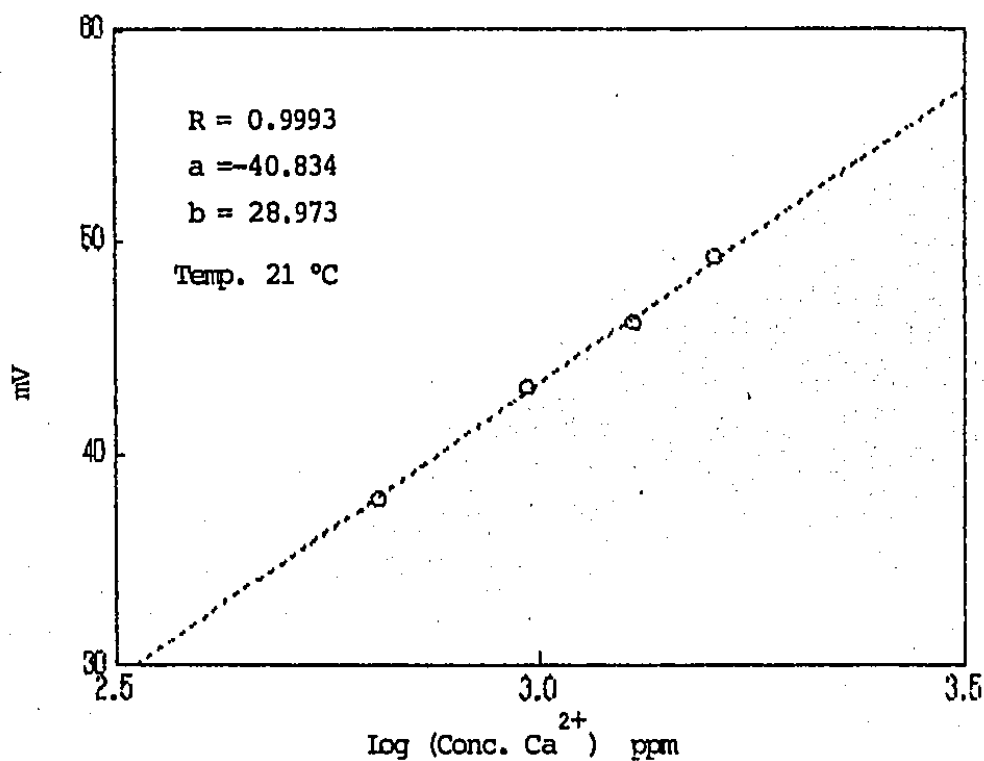


Fig. 19
CURVA DE CALIBRACION PARA DETERMINAR CALCIO.
Las soluciones patrón se prepararon con CaCO_3 .

3.3.2 Composición de las soluciones saturadas.

En la tabla V, se muestra el análisis de la composición de las soluciones saturadas de sulfato de calcio dihidratado (tal como se preparó la solución). En las dos primeras columnas se presenta la concentración molal de NaCl y $MgCl_2$ a 28°C y 38°C y en la última se muestra la fuerza iónica de la solución.

La concentración de calcio se consideró como referencia para realizar todas las predicciones teóricas, debido a que la técnica para determinar sulfatos es menos confiable⁽⁶²⁾ que aquella para determinar calcio.

3.3.3 Comparación de la solubilidad experimental del sulfato de calcio dihidratado con lo predicho con el programa SOLUB.

En la tabla VI, se compara la solubilidad del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ experimental con la que se predice con el programa SOLUB, y, se encuentran errores del $\pm 2\%$ al $\pm 5\%$.

En la tabla VI.A se confirma que la ecuación de Debye-Hückel extendida está limitada a soluciones diluidas y no "reconoce" la composición de la solución, puesto que a fuerza iónica prácticamente constante, esta ecuación predice la solubilidad del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ con errores bastante grandes con respecto a los resultados obtenidos con la ecuación de Pitzer.

Uno de los métodos para encontrar en forma experimental los coeficientes medios de actividad de electrólitos es precisamente mediante el equilibrio de saturación. En la tabla VII se muestra el coeficiente medio de actividad experimental del sulfato de calcio, corregido por la actividad del agua (ec. (35)), puesto que ésta última, se calculó teóricamente. También se encuentra la actividad del agua en dicha tabla.

Los coeficientes medios de actividad del sulfato de calcio predichos con el programa COAC desarrollado en este trabajo, se compararon con los coeficientes medios de actividad predichos con un programa desarrollado por Millero (que también emplea las ecuaciones de Pitzer)¹. Con ambos programas se encuentran prácticamente los mismos resultados, lo cual quiere decir, que los resultados que se obtienen con el programa COAC son confiables.

En la tabla VIII, se reporta el por ciento de error relativo del $[\gamma_{exp}^{\pm}]$ con respecto a estos coeficientes.

En las figuras 22 a 27, se compara el valor calculado teóricamente con los valores obtenidos experimentalmente de la variación de la solubilidad del yeso en función de cloruro de sodio a diferentes concentraciones de cloruro de magnesio a las temperaturas de prueba.

El cálculo de la solubilidad del yeso en agua pura de 2.19 $gCaSO_4/KgH_2O$ a 28°C (ver fig. 22), a medida que aumenta la concentración de NaCl, la solubilidad aumenta considerablemente.

La figura 23, muestra que la presencia de 0.05 m de $MgCl_2$ (en ausencia de NaCl), aumenta la solubilidad del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ hasta 3.5 $gCaSO_4/KgH_2O$ y, cuando NaCl aumenta, la solubilidad del yeso aumenta un poco más con respecto a los valores presentados en la figura 22. En la figura 24 se observa que la solubilidad del yeso (en ausencia de NaCl) aumenta apreciablemente (alrededor del 100%) con respecto al valor de solubilidad del yeso puro (ver fig. 22) en presencia de 0.1 m de $MgCl_2$.

La presencia de $MgCl_2$ favorece más la solubilidad del yeso que NaCl. Las figuras 25 a 27

¹El programa desarrollado por Millero fué proporcionado por el Dr. F. Vazquez del Instituto de Ciencias del mar de la UNAM.

muestran la variación de la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado (como CaSO_4) en presencia de MgCl_2 y/o NaCl a 38°C y presentan el mismo comportamiento observado en las figuras 22 a 24. Los valores experimentales son consistentes con lo predicho.

La figura 27.a muestra un conjunto de curvas teóricas que representan la solubilidad del sulfato de calcio a concentraciones fijas de MgCl_2 en el intervalo de concentraciones de 0 a 0.3 molal, en función de NaCl . Estas curvas se obtuvieron con el programa SOLUB que se propone para calcular la curva de solubilidad del sulfato de calcio dihidratado.

El programa SOLUB ha mostrado la forma en que se puede predecir la solubilidad del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sin la necesidad de recurrir a suposiciones y simplificaciones como lo hace el método que se emplea en las Centrales Termoeléctricas (CTE) para predecir si existen las condiciones adecuadas en el agua de enfriamiento para que el sulfato de calcio empiece a precipitar y por ende, se empiecen a formar incrustaciones y como consecuencia problemas por corrosión. La predicción de la solubilidad del CaSO_4 es difícil porque no depende de parámetros controlables, tales como el pH o la alcalinidad. Las predicciones convencionales (en las CTE) de la solubilidad de esta sal poco soluble, se hacen por medio de gráficas y reglas heurísticas que están limitadas a soluciones ideales.

La metodología de cálculo^(33.b) se basa en combinaciones hipotéticas de los iones presentes en el análisis del agua empleando sus pesos equivalentes para calcular los correspondientes equivalentes por millón (epm) de los posibles compuestos (hipotéticos) que se puedan formar. Para formar los compuestos hipotéticos, se sigue la siguiente prioridad:

- a) Cationes: Calcio, Magnesio, sodio, etc.
- b) Aniones: Sulfatos, Cloruros, Bicarbonatos, etc.

es decir, primero se establecen las combinaciones del calcio con sulfatos, calcio con cloruros, etc., hasta que se acaben los epm de calcio, posteriormente se establecen las combinaciones con el ion magnesio de forma análoga, etc. En forma similar se establecen las combinaciones de iones para los aniones (el sulfato con el calcio, etc.).

Una vez formados los compuestos hipotéticos, se emplea la gráfica de la figura 28. Para usar esta gráfica, se suman las concentraciones (en epm) de los compuestos $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ y este valor se localiza en el eje de las abscisas, con este valor se traza una línea vertical y en la intersección con la curva de los epm de NaCl (que corresponde al valor del compuesto hipotético formado como NaCl) se traza una línea horizontal de tal forma que la intersección con el eje de las ordenadas corresponderá a la solubilidad del CaSO_4 en epm.

El valor de la solubilidad del CaSO_4 , así encontrado (gráficamente), se compara con los epm del compuesto hipotético de CaSO_4 , si el valor gráfico es más grande que el valor hipotético, la precipitación del CaSO_4 no ocurrirá; pero si es menor, existen las condiciones adecuadas para que ocurra la precipitación.

La misma figura presenta una gráfica (en la parte superior derecha) que permite hacer la corrección por la temperatura (curva C) y por la presencia del ion común (curva B).

El criterio del método gráfico para "decidir" si existen las condiciones para que empiece a precipitar el sulfato de calcio dihidratado, se compara con la "decisión" tomada por el programa SOLUB y la experimentación, esto se ilustra en la tabla IX. En esta tabla, se puede observar que el método gráfico (vigente en planta) "toma decisiones" equivocadas o bien, no tiene solución gráfica porque la concentración de la solución (en epm) se sale de las coordenadas de la gráfica. "La decisión" del programa SOLUB concuerda con los valores experimentales.

De acuerdo con los valores experimentales de otros autores que fue posible recopilar en la literatura y con la experimentación propia, el programa COAC y el programa SOLUB desarrollados (que emplean el modelo de Pitzer), permiten calcular las propiedades termodinámicas (ϕ , γ) y la solubilidad del $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en diversas soluciones acuosas de electrólitos multi-componentes con errores de $\pm 7\%$ y aún menores con respecto a lo observado.

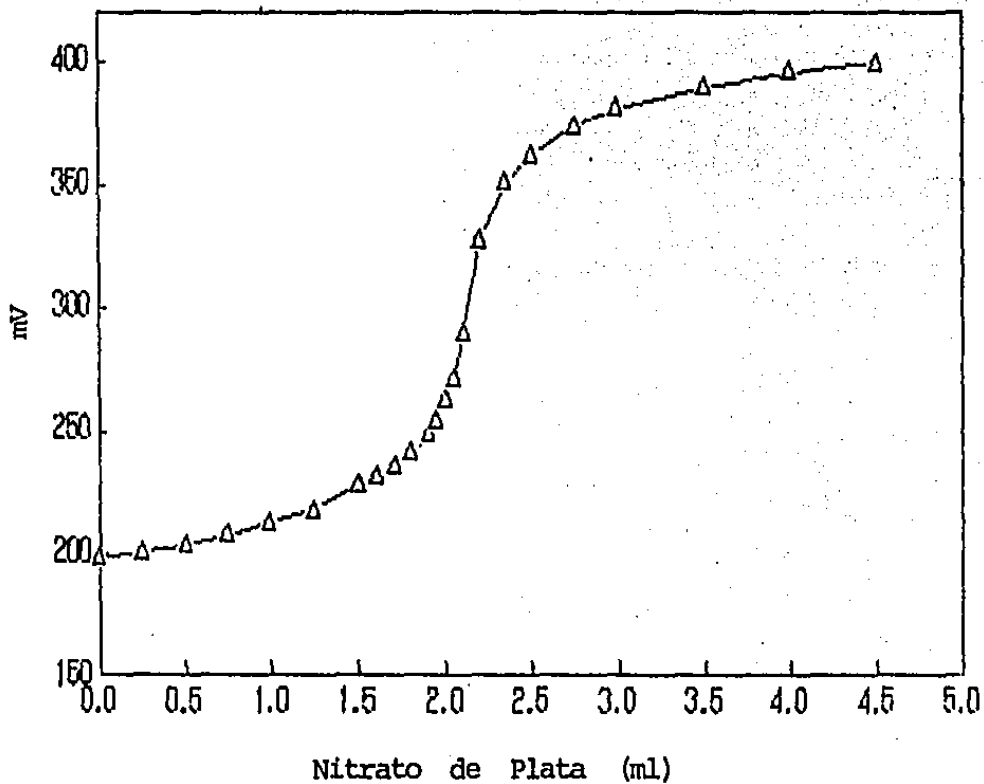


Fig. 20
TITULACION POTENCIOMETRICA PARA DETERMINAR CLORUROS.

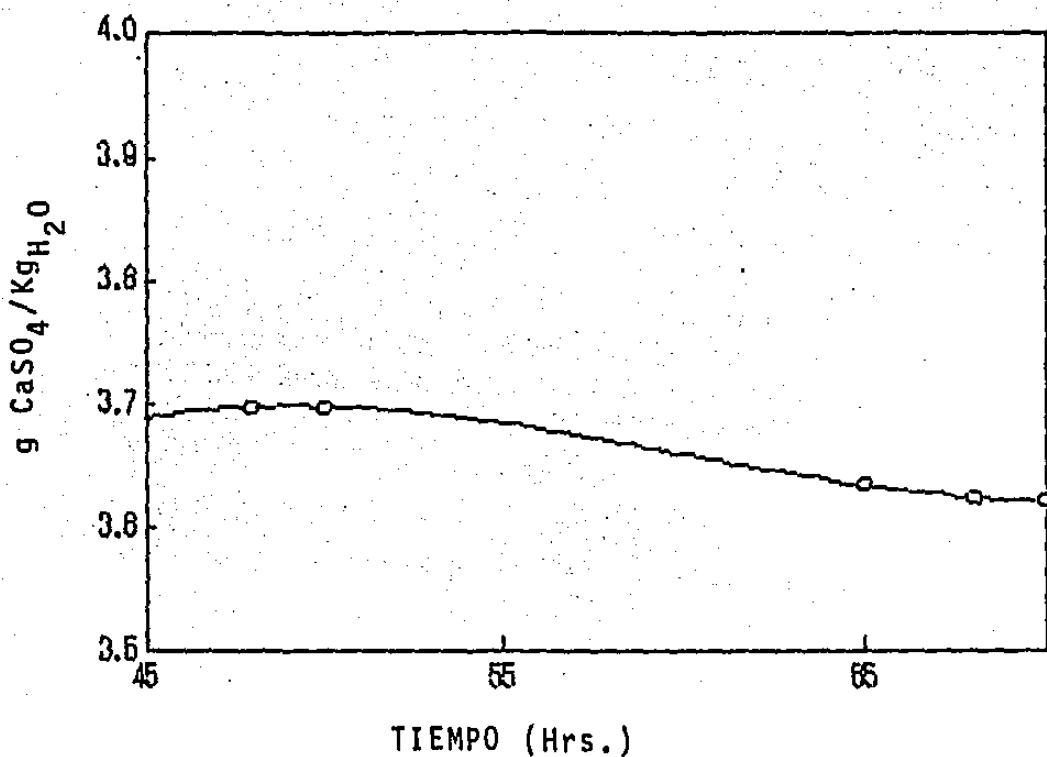


Fig. 21
VARIACION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO CON EL TIEMPO (EN PRESENCIA DE NaCl 0.2 m A 28°C).
 La curva se ajustó a un polinomio de 3^{er} grado.
 Los símbolos representan a los valores experimentales.

**TABLA V. COMPOSICION DE LAS SOLUCIONES SATURADAS
DE SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO.**

NaCl (m)	MgCl ₂ (m)	Ca ²⁺ (m)	SO ₄ ²⁻ (m)	I
Temperatura 28°C.				
0.0000		0.0161	N.D.	0.0644
0.2025		0.0272	0.0262	0.3113
0.4000		0.0342	0.0317	0.5368
1.0001		0.0451	0.0444	1.1805
2.0001		0.0515	0.0499	2.2061
Temperatura 38°C.				
0.0000		0.0158	0.0218	0.0632
0.2000		0.0279	0.0282	0.3116
0.5001		0.0370	0.0319	0.6481
0.9999		0.0450	0.0448	1.1799
1.9771		0.0553	0.0513	2.1983
2.9864		0.0566	N.D.	3.2128
Temperatura 28°C.				
0.1743	0.0503	0.0325	0.0304	0.4552
0.5002	0.0501	0.0407	0.0383	0.8133
0.9999	0.0503	0.0475	0.0455	1.3408
1.9997	0.0501	0.0539	0.0504	2.3656
Temperatura 38°C.				
0.0000	0.0500	0.0283	0.0279	0.2632
0.2000	0.0500	0.0338	0.0319	0.4852
0.4997	0.0502	0.0421	0.0389	0.8187
0.9985	0.0501	0.0489	0.0468	1.3471
1.9890	0.0498	0.0563	0.0528	2.3636
Temperatura 28°C.				
0.0000	0.1007	0.0332	0.0346	0.4349
0.2017	0.1007	0.0393	0.0371	0.6610
0.5000	0.1003	0.0444	0.0420	0.9785
1.0003	0.1001	0.0511	0.0475	1.5050
1.9998	0.1002	0.0564	0.0530	2.5260
Temperatura 38°C.				
0.0000	0.1001	0.0336	N.D.	0.4347
0.2004	0.1002	0.0395	0.0382	0.6590
0.5005	0.1002	0.0445	0.0431	0.9821
0.9991	0.1002	0.0499	0.0483	1.4993
2.0012	0.1000	0.0570	0.0529	2.5292

N.D.: No determinado.

TABLA VI. SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO ($\text{g CaSO}_4/\text{KgH}_2\text{O}$)

NaCl (m)	MgCl ₂ (m)	FUERZA IONICA (I)	TEORICA	EXPERIMENTAL	ERROR RELATIVO (%)
Temperatura 28°C.					
0.0000		0.0644	2.08	2.19	-5.2
0.2025		0.3113	3.57	3.70	-3.6
0.4000		0.5368	4.43	4.65	-4.8
1.0001		1.1805	6.02	6.13	-1.8
2.0001		2.2061	7.26	7.00	3.7
Temperatura 38°C.					
0.0000		0.0632	2.08	2.15	-3.2
0.2000		0.3116	3.67	3.79	-3.2
0.5001		0.6481	4.96	5.03	-1.4
0.9999		1.1799	6.32	6.12	3.3
1.9771		2.1983	7.76	7.52	3.2
2.9864		3.2128	8.14	7.70	5.7
Temperatura 28°C.					
0.1743	0.0503	0.4552	4.30	4.42	-2.7
0.5002	0.0501	0.8133	5.35	5.54	-3.3
0.9999	0.0503	1.3408	6.41	6.46	-0.8
1.9997	0.0501	2.3656	7.46	7.33	1.7
Temperatura 38°C.					
0.0000	0.0500	0.2632	3.65	3.85	-5.2
0.2000	0.0500	0.4852	4.55	4.60	-0.9
0.4997	0.0502	0.8187	5.61	5.73	-2.1
0.9985	0.0501	1.3471	6.77	6.65	1.8
1.9890	0.0498	2.3636	7.97	7.66	4.0
Temperatura 28°C.					
0.0000	0.1007	0.4349	4.43	4.52	-2.0
0.2017	0.1007	0.6610	5.11	5.35	-4.4
0.5000	0.1003	0.9785	5.86	6.04	-3.0
1.0003	0.1001	1.5050	6.77	6.95	-2.6
1.9998	0.1002	2.5260	7.63	7.67	-0.5
Temperatura 38°C.					
0.0000	0.1001	0.4347	4.56	4.57	-0.1
0.2004	0.1002	0.6590	5.30	5.37	-1.4
0.5005	0.1012	0.9821	6.14	6.05	1.4
0.9991	0.1002	1.4993	7.12	6.79	4.9
2.0012	0.1000	2.5292	8.14	7.75	5.1

**TABLA VI.A PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL YESO (en g $CaSO_4/KgH_2O$)
 CON LAS ECUACIONES DE PITZER Y
 DEBYE-HÜCKEL EXTENDIDA^a.**

TEMPERATURA: 28°C.

NaCl (m)	MgCl ₂ (m)	FUERZA IONICA	(g $CaSO_4/KgH_2O$) PITZER	(g $CaSO_4/KgH_2O$) DEBYE-HÜCKEL EXTENDIDA	% ERROR RELATIVO
0.2025	0.0000	0.3113	3.57	2.69	32.71
0.1743	0.0503	0.4552	4.30	3.10	38.71
0.0000	0.1007	0.4349	4.43	3.04	45.72

^aLos parámetros empleados en la ecuación de Debye-Hückel extendida

$$|\log \gamma_z = \frac{-Az^2\sqrt{I}}{1+aB\sqrt{I}}| \text{ son:}$$

Para el Ca^{2+} : $a = 6 \text{ \AA}$.

Para el SO_4^{2-} : $a = 4 \text{ \AA}$.

Donde A (0.5133) y B (0.3291) son constantes a 28°C y a es el tamaño del ion en angstrom.

TABLA VII. COEFICIENTE DE ACTIVIDAD EXPERIMENTAL CORREGIDO DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO.

NaCl (m)	MgCl ₂ (m)	FUERZA IONICA	$a_{H_2O}^a$	$[\gamma_{exp(c)}^\pm]^b$
Temperatura 28°C.				
0.0000		0.0644	1.000	0.305
0.2025		0.3113	0.993	0.182
0.4000		0.5368	0.986	0.145
1.0001		1.1805	0.966	0.113
2.0001		2.2061	0.930	0.102
Temperatura 38°C.				
0.0000		0.0632	1.000	0.308
0.2000		0.3116	0.993	0.175
0.5001		0.6481	0.983	0.134
0.9999		1.1799	0.966	0.112
1.9771		2.1983	0.931	0.094
2.9864		3.2128	0.892	0.096
Temperatura 28°C.				
0.1743	0.0503	0.4552	0.991	0.152
0.5002	0.0501	0.8133	0.980	0.123
0.9999	0.0503	1.3408	0.963	0.107
1.9997	0.0501	2.3656	0.927	0.098
Temperatura 38°C.				
0.0000	0.0500	0.2632	0.997	0.173
0.2000	0.0500	0.4852	0.990	0.145
0.4997	0.0502	0.8187	0.980	0.118
0.9985	0.0501	1.3471	0.963	0.103
1.9890	0.0498	2.3636	0.927	0.093
Temperatura 28°C.				
0.0000	0.1007	0.4349	0.995	0.149
0.2017	0.1007	0.6610	0.988	0.126
0.5000	0.1003	0.9785	0.978	0.113
1.0003	0.1001	1.5050	0.960	0.100
1.9998	0.1002	2.5260	0.923	0.094
Temperatura 38°C.				
0.0000	0.1001	0.4347	0.995	0.145
0.2004	0.1002	0.6590	0.988	0.125
0.5005	0.1012	0.9821	0.978	0.112
0.9991	0.1002	1.4993	0.960	0.101
2.0012	0.1000	2.5292	0.924	0.092

^aActividad del agua.

^bCoef. Medio de Actividad experimental corregido.

TABLA VIII. COMPARACION DEL COEFICIENTE MEDIO DE ACTIVIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO.

NaCl	MgCl ₂	FUERZA IONICA	$[\gamma_{exp(c)}^{\pm}]^a$	$[\gamma^{\pm}]_p^b$	$[\gamma^{\pm}]_m^c$	(%)ERROR ^d
(m)	(I)					
Temperatura 28°C.						
0.0000		0.0644	0.305	0.328	0.328	7.54
0.2025		0.3113	0.182	0.192	0.192	5.50
0.4000		0.5368	0.145	0.156	0.156	7.59
1.0001		1.1805	0.113	0.117	0.116	3.54
2.0001		2.2061	0.102	0.101	0.100	-0.98
Temperatura 38°C.						
0.0000		0.0632	0.308	0.324	0.324	5.19
0.2000		0.3116	0.175	0.185	0.185	5.71
0.5001		0.6481	0.134	0.138	0.138	2.99
0.9999		1.1799	0.112	0.110	0.109	-1.79
1.9771		2.1983	0.094	0.093	0.091	-1.06
2.9864		3.2128	0.096	0.093	0.090	-3.13
Temperatura 28°C.						
0.1743	0.0503	0.4552	0.152	0.160	0.160	5.26
0.5002	0.0501	0.8133	0.123	0.130	0.129	5.69
0.9999	0.0503	1.3408	0.107	0.110	0.110	2.80
1.9997	0.0501	2.3656	0.098	0.098	0.097	0.00
Temperatura 38°C.						
0.0000	.0500	0.2632	0.173	0.185	0.185	6.94
0.2000	.0500	0.4852	0.145	0.149	0.149	2.76
0.4997	.0502	0.8187	0.118	0.123	0.122	4.24
0.9985	.0501	1.3471	0.103	0.103	0.102	0.00
1.9890	.0498	2.3636	0.093	0.091	0.089	-2.15
Temperatura 28°C.						
0.0000	.1007	0.4349	0.149	0.154	0.154	3.36
0.2017	.1007	0.6610	0.126	0.135	0.135	7.14
0.5000	.1003	0.9785	0.113	0.119	0.118	5.39
1.0003	.1001	1.5050	0.100	0.105	0.104	5.00
1.9998	.1002	2.5260	0.094	0.096	0.095	2.13
Temperatura 38°C.						
0.0000	.1001	0.4347	0.145	0.148	0.148	2.07
0.2004	.1002	0.6590	0.125	0.129	0.129	3.20
0.5005	.1012	0.9821	0.112	0.112	0.112	0.00
0.9991	.1002	1.4993	0.101	0.099	0.098	-1.98
2.0012	.1000	2.5292	0.092	0.090	0.088	-2.17

^aCoef. Medio de actividad experimental corregido.

^bCoef. Medio de actividad calculado con la Ec. de Pitzer.

^cCoef. Medio de actividad calculado con el Programa desarrollado por Millero (que usa las Ec. de Pitzer.)

^dPorcentaje de error relativo (Este error es entre a y b).

**TABLA IX. CALCULO DE LA SOLUBILIDAD DEL $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
PRECIPITA O NO PRECIPITA ?**

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	FUERZA	A	B	C
0.0161				0.0161			0.0644	SI	SI	SI
0.0272		0.2025		0.0272	0.2025		0.3113	N.H.S.G.	SI	SI
0.0185		0.0064		0.0143	0.01487		0.07617	NO	SI	SI
0.012	0.0082	0.060	0.0002	0.040	0.0187	0.0013	0.1617	N.H.S.G.	SI	SI
0.0127	0.0165	0.0639	0.0002	0.0410	0.0270	0.0013	0.1883	N.H.S.G.	SI	SI
0.0262		0.0197		0.0131	0.0489		0.11146	NO	SI	SI

N.H.S.G. Significa: No Hay Solución Gráfica.

A. Método vigente en planta (gráfico).

B. Programa SOLUB (basado en las ecuaciones de Pitzer).

C. Experimental.

Los dos primeros renglones corresponden a valores experimentales obtenidos en este trabajo, los demás se tomaron de Rogers⁽²⁴⁾.

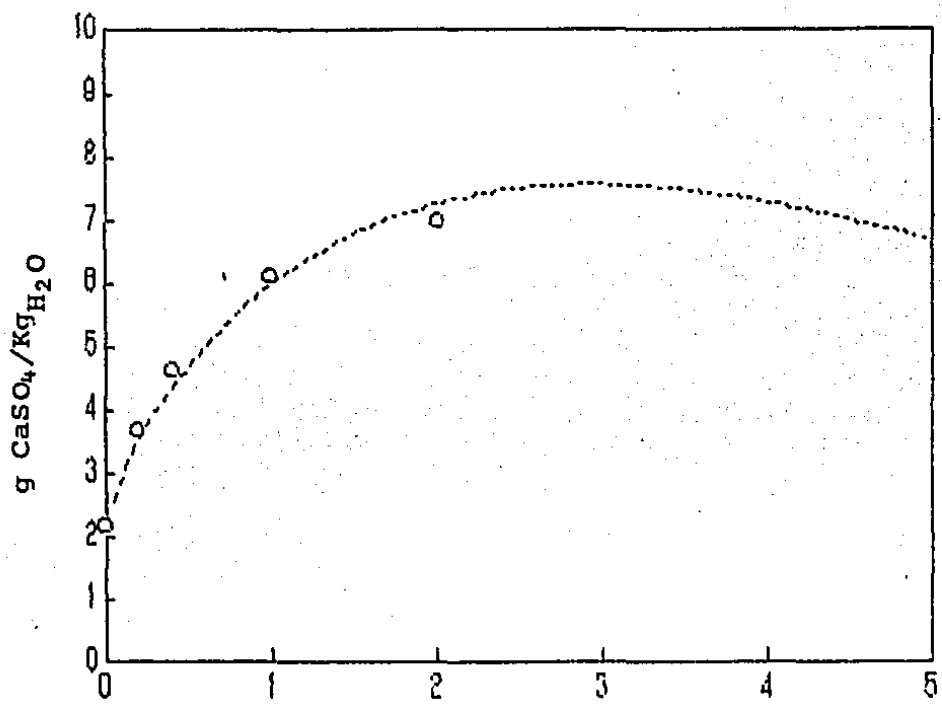


Fig. 22 NaCl (m)
PREDICION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl A 28°C.
 La línea continua se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales obtenidos en este trabajo.

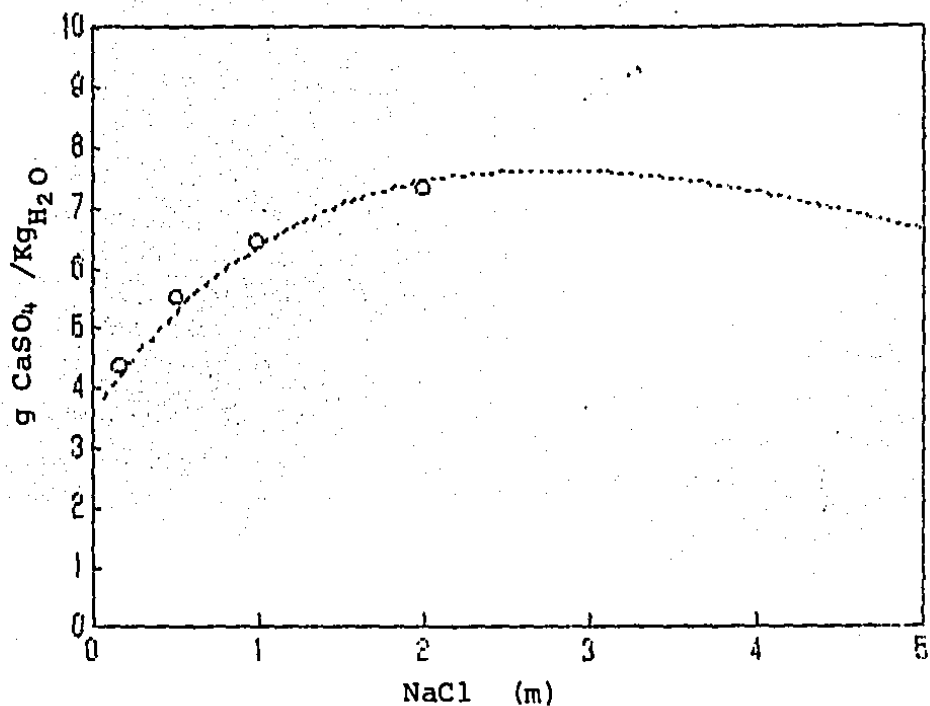


Fig. 23
PREDICION DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl Y $MgCl_2$ 0.05 m A 28°C.
 La línea continúa se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales obtenidos en este trabajo.

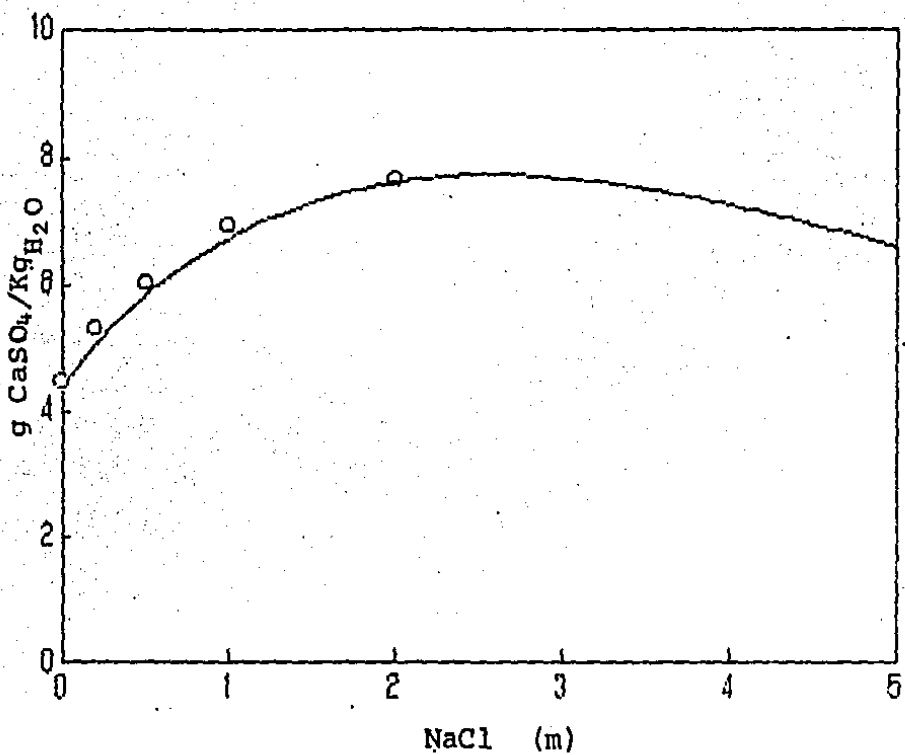


Fig. 24
PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl Y 0.1 m DE $MgCl_2$ A 28°C.
 La línea continua se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales obtenidos en este trabajo.

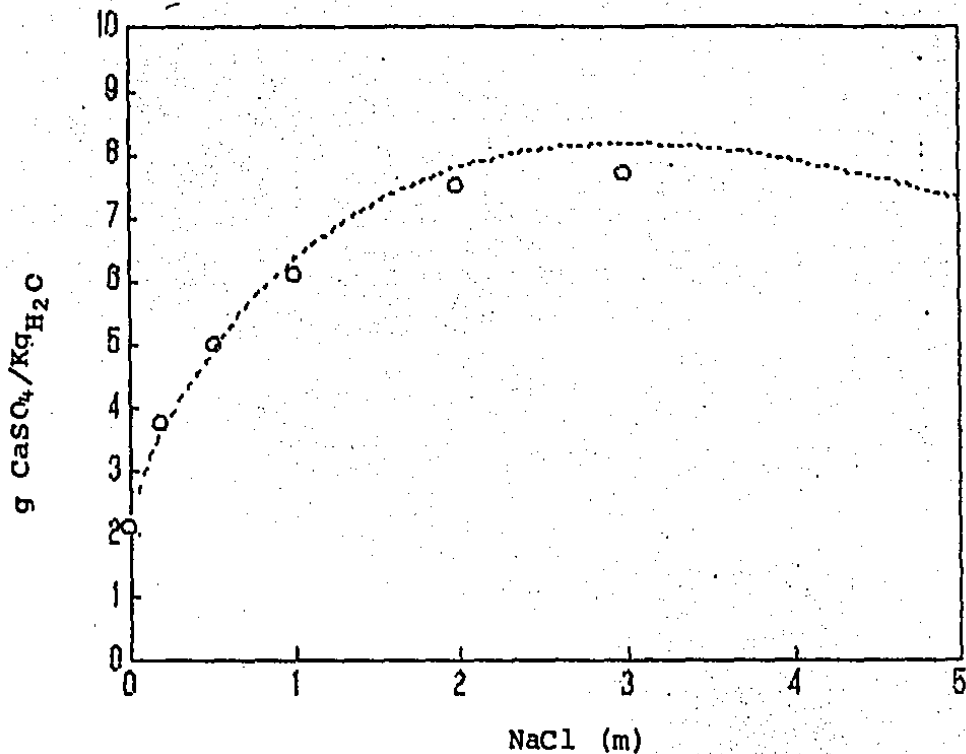


Fig. 25

PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl A 38°C.

La línea continua se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales obtenidos en este trabajo.

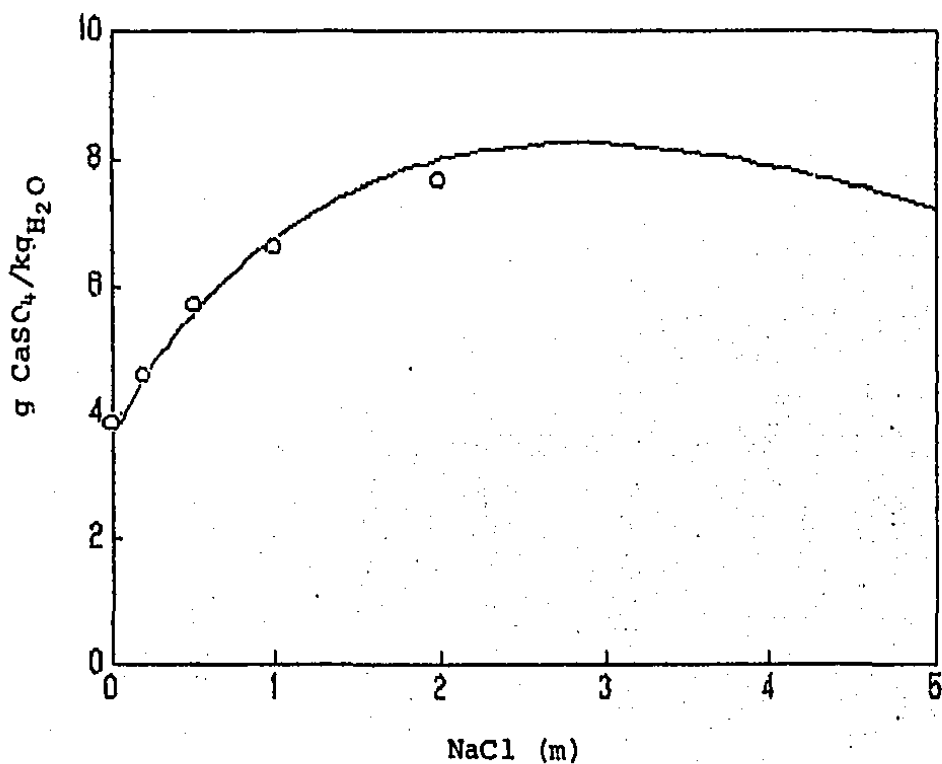


Fig. 26
 PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl Y 0.05 m DE $MgCl_2$ A 38°C.
 La línea continua se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales obtenidos en este trabajo.

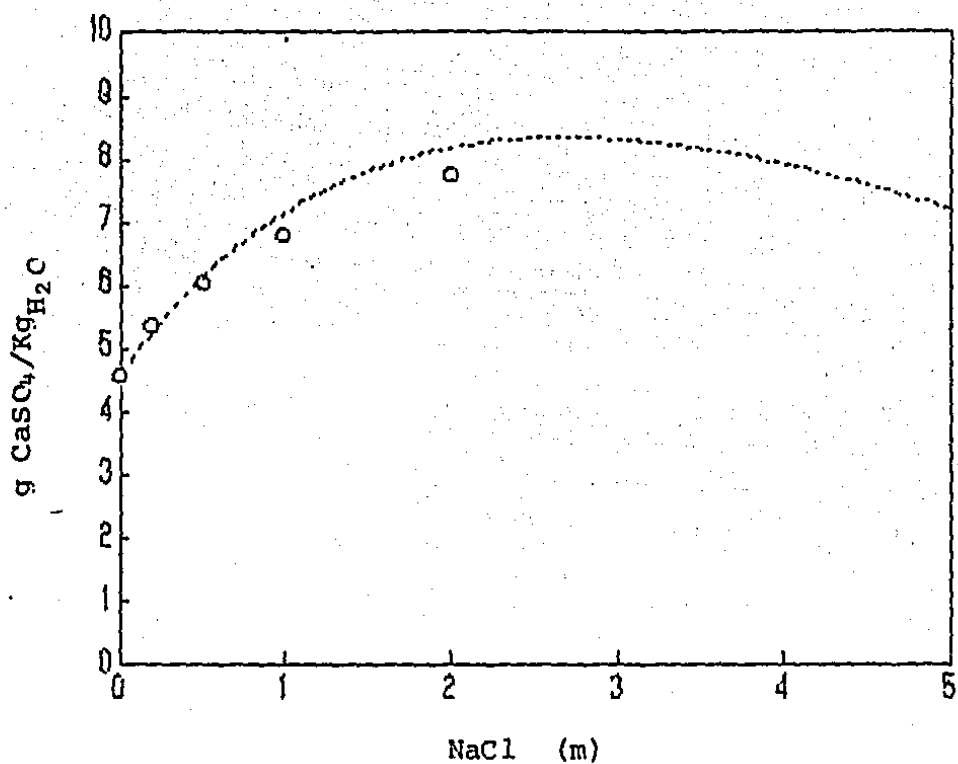


Fig. 27
 PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN PRESENCIA DE NaCl Y 0.1 m DE $MgCl_2$ A 38°C.
 La línea continúa se calculó con el programa SOLUB y los símbolos representan a los valores experimentales obtenidos en este trabajo.

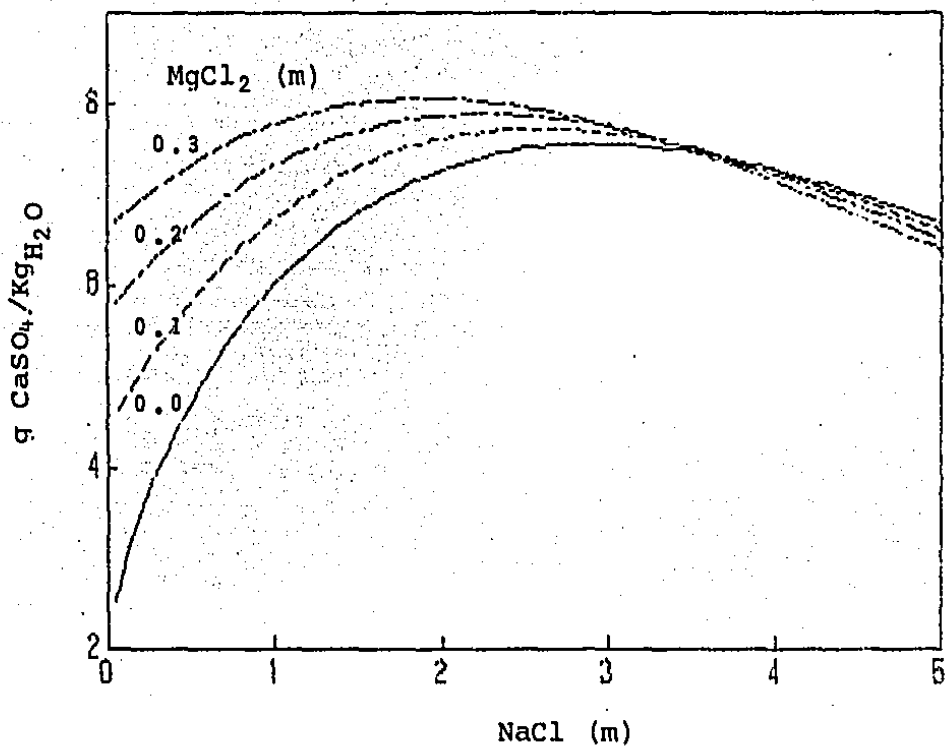


Fig. 27.a
 PREDICCIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO DIHIDRATADO EN FUNCIÓN DE NaCl Y CONCENTRACIONES FIJAS MgCl_2 (DE 0m a 0.3m) A 28°C.
 Las líneas continuas se calcularon con el programa SOLUB.

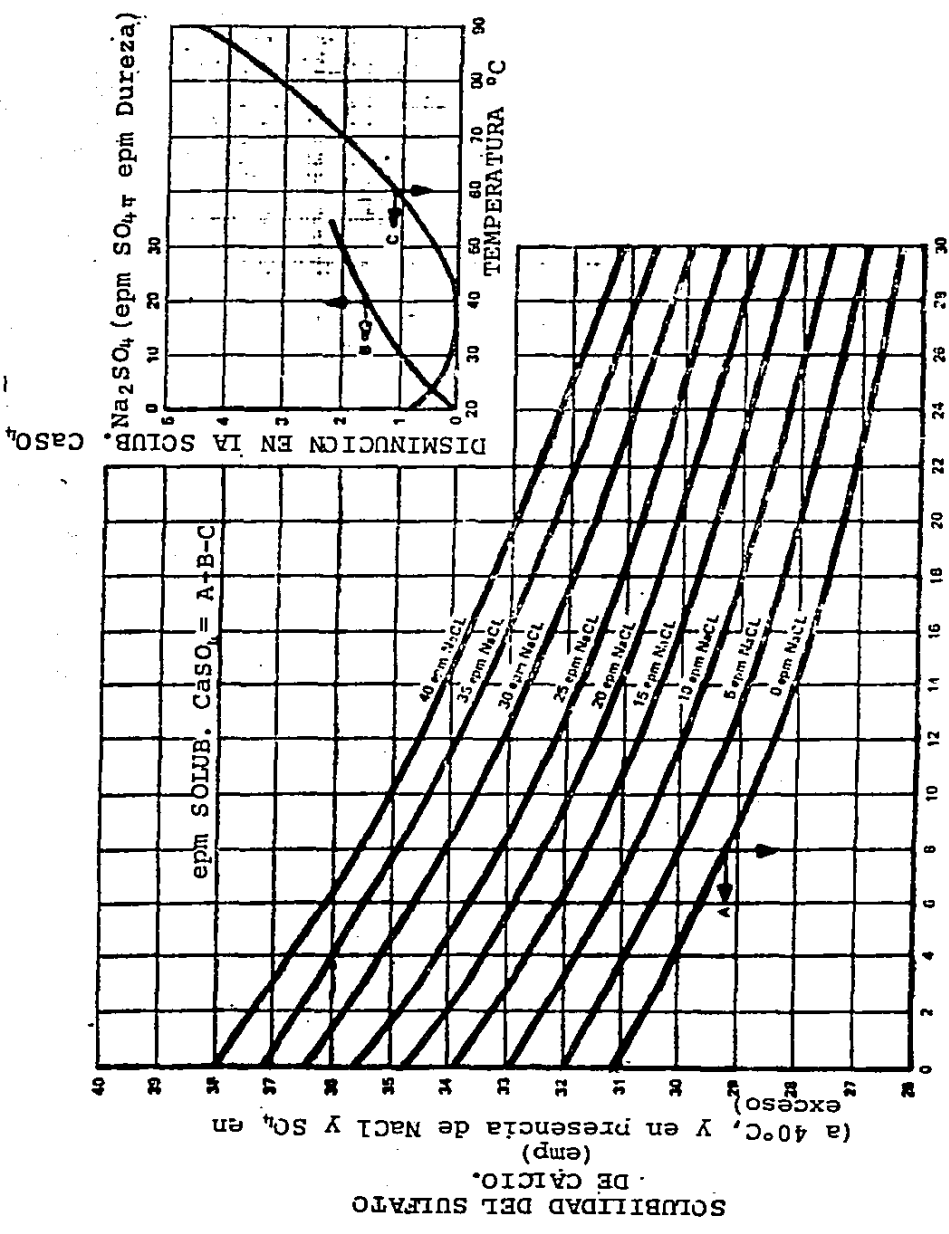


Fig. 28
 SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO.
 Esta figura se tomó de la referencia 33.b

Capítulo 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

4.1 Conclusiones

El propósito de este trabajo, fué determinar la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado a dos temperaturas (28°C y 38°C) en función de la fuerza iónica y composición de la solución, en soluciones no ideales.

Para lograr este objetivo, se utilizó la teoría de Pitzer. Con base en esta teoría, se desarrollaron dos programas de cómputo en lenguaje Pascal:

1) El programa "COAC", que permite predecir los coeficientes de actividad de electrólitos puros y mezclados, así como el cálculo del coeficiente osmótico y el cálculo de la actividad del agua, y 2) El programa "SOLUB" que permite predecir la curva de solubilidad del sulfato de calcio dihidratado en soluciones de composición variada, que contempla la posibilidad de que exista un ion común en la solución bajo estudio.

Las conclusiones que se derivan del presente trabajo, son:

1. El programa COAC se usó para calcular los coeficientes de actividad de electrólitos puros y mezclados, el coeficiente osmótico y la actividad del agua en soluciones de composición variada. Los resultados presentados en los Capítulos 2 y 3, muestran que lo predicho con este programa es consistente con los valores experimentales, lo cual indica que la teoría de Pitzer es satisfactoria para predecir los valores de los coeficientes que corrigen la desviación de la idealidad de las soluciones de electrólitos multicomponentes hasta valores de fuerza iónica de $6 \text{ mol/KgH}_2\text{O}$ y aún a mayores fuerzas iónicas.
2. Con el programa SOLUB, se calculó la curva de solubilidad del sulfato de calcio dihidratado en soluciones de composición variada y en presencia del ion común. Los resultados se presentaron en los capítulos 2 y 3, donde se comparan los valores experimentales de otros autores y los obtenidos en este trabajo, con lo calculado teóricamente. La predicción es consistente con los valores experimentales.
3. Los errores encontrados en la predicción de la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado con respecto a los valores experimentales son del orden de $\pm 7\%$ y aún menores. Estos errores son aceptables para el control de los sistemas de enfriamiento de las Centrales Termoeléctricas.
4. Los errores encontrados en la experimentación propia, se encuentran en el intervalo de $\pm 2\%$ al $\pm 5\%$, dichos errores compiten con los reportados por otros autores. De acuerdo con

esto, se puede decir que con la metodología empleada, queda establecida la técnica de estudio experimental de saturación del yeso.

5. Los programas de cómputo desarrollados han sido incorporados en un sistema experto^(55, 56), y las simulaciones teóricas son buenas.

6. Teniendo en cuenta que la teoría de Pitzer es general, se supone que no habrán problemas para predecir las solubilidades relativas de otras sales poco solubles en medios acuosos diferentes.

4.2 Recomendaciones.

Con respecto a los trabajos que se podrían realizar con base en los programas desarrollados (los cuales podrían ser modificados de acuerdo a lo que se quiera realizar) se sugiere lo siguiente:

1. Hacer simulaciones (para saber en qué momento empieza a precipitar el sulfato de calcio) en el laboratorio y en un sistema prototipo (planta piloto) de los sistemas de enfriamiento de las Centrales Termoelectricas y compararlas con las predicciones del sistema experto.

2. Generalizar el programa SOLUB desarrollado, para poder predecir la solubilidad de otros minerales (carbonatos, silicatos, fosfatos, de metales divalentes) que también producen incrustaciones y corrosión.

3. Generalizar el modelo de solubilidad (programa SOLUB) propuesto, para incluir reacciones ácido-base y estudiar la forma de minimizar la energía libre de Gibbs tal como lo proponen Harvie y Weare⁽²⁰⁾ en su modelo y comparar los resultados con ambos modelos y dependiendo del resultado, se usaría el más simple.

4. Como ya se ha mencionado anteriormente, en los programas desarrollados sólo se contempla la dependencia con la temperatura del parámetro de Debye-Hückel (A^ϕ) y la constante termodinámica del producto de solubilidad, por lo que se recomienda considerar la dependencia de los coeficientes de actividad de los electrólitos con la temperatura ($\geq 60^\circ C$) y presión ($\geq 1 atm.$) de acuerdo con el proceso industrial que sea de interés (por ejemplo, para que los programas se puedan aplicar a fluidos geotérmicos, desalación de agua de mar, etc.).

5. Ampliar el banco de datos del programa COAC, para poder hacer predicciones de los coeficientes de actividad de otros electrólitos que en el presente trabajo no se consideraron.

6. En caso de que no se encuentren los parámetros (de los otros electrólitos) de la teoría de Pitzer reportados en la literatura, sería conveniente realizar la parametrización de dichos electrólitos.

APENDICE I.

EVALUACION DE LAS FUNCIONES $J_0(X)$ Y $J_1(X)$

En este apéndice se discute brevemente la forma en que se calcularon las funciones: $J_0(X)$ y $J_1(X)$ [ecs. (21.a) y (21.b)].

Los principales problemas para evaluar estas funciones son:

- (a) la integración de cero a infinito y
- (b) la variación del parámetro X que depende de la fuerza iónica [ver ec. (20)].

Esto implica que su evaluación sea computacionalmente lenta. Para acelerar el cálculo, se han propuestos varios algoritmos^(6, 19) eficientes. El algoritmo que aquí se emplea, es el de la regla de los trapecios⁽⁵⁷⁾, donde se varía el paso de integración y el límite máximo de integración de acuerdo con el valor de la variable X .

Por ejemplo: cuando $X = 0.01$, el paso de integración es 0.01 y el límite máximo es 20; cuando $X = 6000$ el paso de integración es de 0.4 y el límite máximo 18 (ver Fig. A.1 - A.4).

Algunos resultados se muestran en la tabla A.I, los cuales coinciden con los reportados por Pitzer . El tiempo de cómputo empleado es relativo, es decir, las funciones $J_0(X)$ y $J_1(X)$ evaluadas en una computadora VAX/VMS versión V4.4 tarda aproximadamente dos segundos, en una PC OLIVETTI M380/12 MHz, con co-procesador integrado es del mismo orden, mientras que en una PC PRINTAFORM, tarda 20 segundos. Con el desarrollo de nuevas computadoras personales, la forma de evaluar dichas funciones, dejará de ser importante.

TABLA A.I. VALORES DE $J_0(X)$ Y $J_1(X)$.

X	$J_0(X)$	$J_1(X)$
0.01	0.0000657	0.0125152
0.10	0.0035978	0.0585951
1.00	0.1164323	0.1605270
10.00	2.0632793	0.2342068
100.00	24.2386103	0.2489060
1000.00	249.0710022	0.2499584
6000.00	499.0232767	0.2499975
10000.00	2499.065843	0.2499989

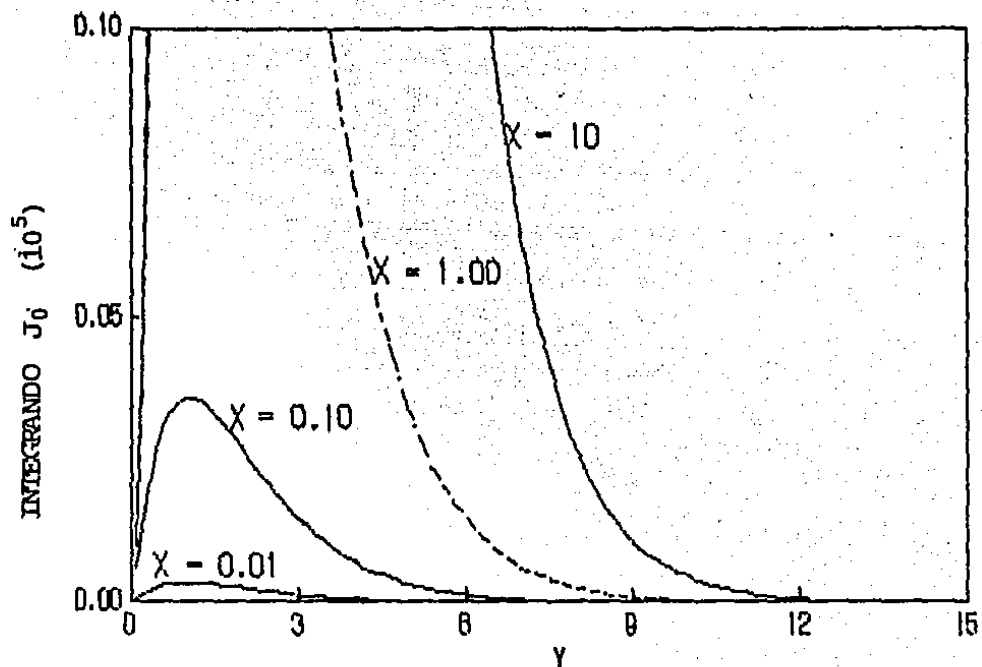


Fig. A.1
 AREAS BAJO LA CURVA DEL INTEGRANDO $J_0(x)$.
 La línea continua se calculó con el programa COAC.

$$J_0(0,01) = 6,57 E -5$$

$$J_0(0,1) = 359,78 E -5$$

$$J_0(1,0) = 11643 E -5$$

$$J_0(10) = 206327,9 E -5$$

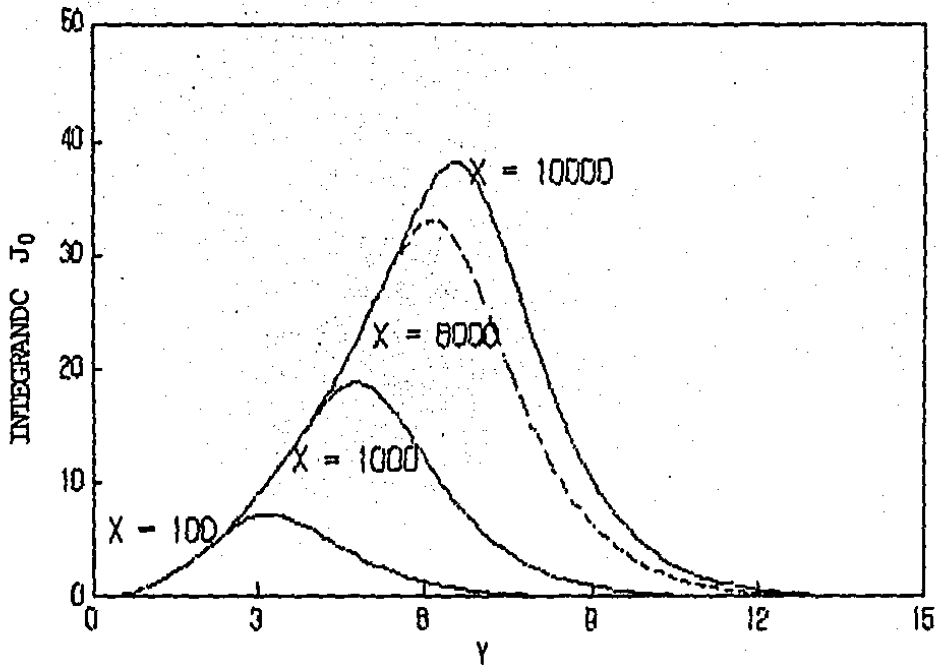


Fig. A.2
AREAS BAJO LA CURVA DEL INTEGRANDO $J_0(X)$.
 La línea continúa se calculó con el programa COAC.

$$J_0(100) = 24.2386$$

$$J_0(1000) = 249.0710$$

$$J_0(6000) = 1499.0233$$

$$J_0(10000) = 2499.0165$$

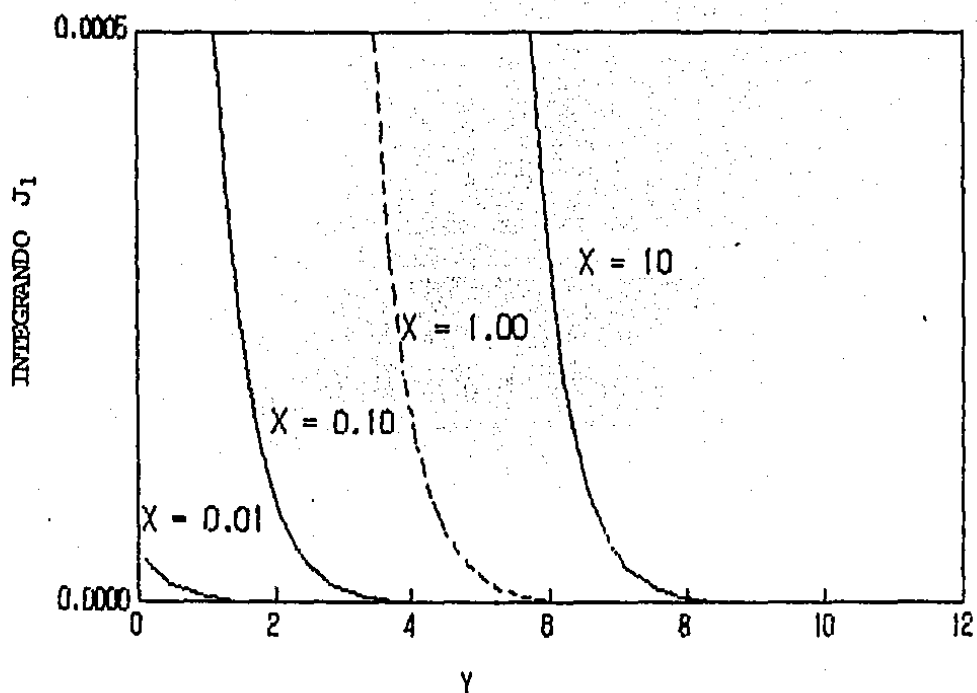


Fig. A.3
 AREAS BAJO LA CURVA DEL INTEGRANDO $J_1(X)$.
 La línea continúa se calculó con el programa COAC.

$$J_1(0.01) = 0.012515$$

$$J_1(1.0) = 0.160527$$

$$J_1(0.10) = 0.0585959$$

$$J_1(10) = 0.2342069$$

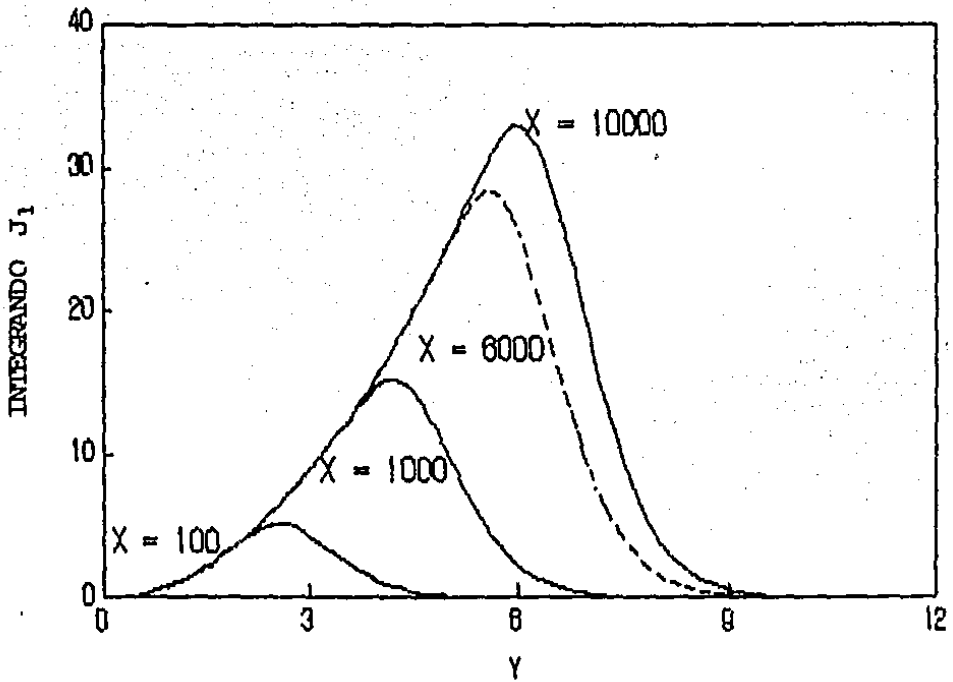


Fig. A.4
 AREAS BAJO LA CURVA DEL INTEGRANDO $J_1(X)$.
 La línea continúa se calculó con el programa COAC.

$$J_1(100) = 0.248906$$

$$J_1(1000) = 0.2499584$$

$$J_1(6000) = 0.24999755$$

$$J_1(10000) = 0.2499989$$

REFERENCIAS.

1. Alvarez G. A , Reporte en preparación. (1989). IIE. Cuernavaca, Mor.
2. Charles J. Schell. The use of Computer Modelling in Calguard to Mathematically simulate Cooling Water Systems and Retrieve Data. Calgon Corporation. Pittsbu'rh, Pennsylvania. Proceeding st. International Water Conference Oc. 20, 222 (1980).
3. Pitzer, K. S., J.Phys. Chem. (1973) 77, 268.
4. Pitzer, K. S. and Mayorga, G., J. Solution Chem. (1974) 3, 539.
5. Pitzer, K. S. and Mayorga, G., J. Phys. Chem. (1973) 77, 2300.
6. Harvie, Ch. E. (1981)
Theoretical investigations in geochemistry and atom surface scattering, Ph. D. tesis. University of California, San Diego. (U.Microfilms International) Da8203026.
7. Pitzer, K. S. and Kim, J. J., J.Am. Chem. Soc. (1974) 96, 5701.
8. Pitzer, K. S. and Silvester, L. F., J. Solution Chem. (1976) 5, 269.
9. Pitzer, K. S., Roy, R. N., and Silvester, L. F., J. Am. Chem. Soc. (1977) 99, 4930.
10. Pitzer, K. S., Peterson, J. R., and Silvester, L. F., J. Solution Chem. (1978) 7, 45.
11. Pitzer, K. S., and Silvester, L. F., J. Phys. Chem. (1978) 82, 1239.
12. Downes, C. J. and Pitzer, K. S., J. Solution.Chem. (1976) 5, 389.
13. Silvester, L. F. and Pitzer, K. S., J. Solution. Chem. (1978) 7, 327.
14. Silvester, L. F. and Pitzer, K. S., J. Phys. Chem. (1977) 81, 1822.
15. Bradley, D. J., and Pitzer, K. S., J. Phys. Chem. (1979) 83, 1599.
16. Bjerrum citado por Pitzer, en:
Pitzer, K. S., and Brewer, L., revised edition of "Thermodynamics", Lewis, G. N., and Randall, M. (Cap. 22. Pág. 321) Ed., McGraw-Hill, New York. N. Y., (1961).
17. A. L. Horvath, Handbook of Aqueous electrolyte solutions.
(Cap. 2.7 pp. 183-205 y 2.8 pp. 206-232.) Ellis. Horwood 1985
18. Robinson, R. A. and Stokes, R. H.,
Electrolyte Solutions. Butterworths, (1968). London.
19. Pitzer, K. S., J. Solution Chem. (1975) 4, 249.
20. Harvie, Ch. E. and Weare, J. H. Geochim. Cosmochim. Acta. (1980) 44, 981.
21. H.E.E.-Taik Kim and Frederick, W. J., J. Chem. Eng. Data. (1988) 33.
22. Rosenblatt, G. M. University of California, Los Alamos National Laboratory. Los Alamos, NM 87545 (1982).

23. Musil, R. R., and Nielsen, H. J., Computer Modeling of Cooling Water Chemistry. Presented at the 45th Annual Meeting International Water Conference Pittsburgh, Pennsylvania. October 22-24, 1984. Sargent & Lundy Engineers. (IWC-84-104).
24. Rogers, P.S.Z. (1981)
Thermodynamics of geothermal Fluids, Ph. D. Thesis, U.C. Berkeley, (U.M.I.) 8200253.
25. Millero, F. J., *Thalassia Jugoslavica* 18(1-4)253-291 (1982).
26. Gueddari, M., Monnin, C., Perret, D., Fritz, B., and Tardy, Y., *Chemical Geology*, (1983) 39, 165.
27. Culberson, C. H., Latham, G., and Bates R. H. J. *Phys. Chem.* (1978) 82, 2693.
28. Meijer, J. A. M., and Van Rosmalen, G. M., *Desalination* (1984) 51, 255.
29. M. Broul, J. Nyvlt and O. Söhnel, *Physical Science data G. Solubility in Inorganic two-component systems.* Elsevier, 1981.
30. Donal A. Johnson, Research Scientist and Kenneth E. Fulks, Product Specialist *Nalco Chemical Company*, Oak, Illinois. Computerized water modeling in the design and operation of Industrial cooling System. *Proceeding 415th International water conference.* Oct. 20, 21, 22, 1980.
31. George M. Bodner, *J. Chem. Educ.* (1980) 57, 117.
32. R. W. Ramette. *J. Chem. Educ.* (1977) 54, 280.
33. a. EPRI. Cooling-Tower water system equilibrium model Research Project 1261-1 (seccion 4), 1980.

b. EPRI. Cooling-Tower water system equilibrium model Research Project 1261-1 (apéndice 5c pag. 5c-1), 1980.
34. Marshall, W. L., and Slusher, R. J. *Phys. Chem.*, (1966) 70, 4015.
35. *Drew Chemical Corporation. Principles of Industrial Water Treatment.* (Cap. 4, pag. 73), 1987.
36. Furby, E., Glueckauf, E., and McDonald, L. A., *Desalination* (1968) 4, 264.
37. Barba, D., Brandani, V. and Giacomo, G. *Chem. Eng. J.* (1982) 24, 191.
38. Yeatts L. B., and Marshall, W. L. *J. Phys. Chem.* (1969) 73, 81.
39. Barba, D., Brandani, E., and Giacomo, G. *Proceedings of the 7th International. Symposium on fresh water from the sea.* (1980) 1, 361.
40. Goldberg, R. N., *J. Phys.Chem. Ref. Data.* (1979) 8.
41. Roy, R. N., Gibbons, J. J., Trower, J. K., and A. Lee, G. J. *Soln. Chem.* (1980) 9 535.
42. Filipov, V. K., Barckov, D. S., and Fedorov, Yu. A., *J. Soln. Chem.* (1986) 15.

43. Pitzer, K. S.,
Thermodynamics of electrolyte solutions over the entire miscibility range chemical engineering thermodynamics. Ann Arbor Science. ED. Stephen a Newman. Foster Wheeler Synfuels Corporation. 1983.
44. T. H. Lilley and C. C. Briggs, Proc. Roy. Soc. Lond., A 349, 355 (1976).
45. Bock, E., Can J. Chem. (1961) 39, 1746.
46. Partridge E. P. and White A. H. J. Am. Chem. Soc. (1929) 51, 360.
47. Block, J., and Waters O. B., J. Chem. Eng. Data. (1968) 13 336.
48. Alder, M. S., Glater, J., and McCutchan, J. W., J. Chem. Eng. Data. (1979) 24, 187.
49. Howard K. Zimmerman.
The experimental determination of solubilities. Department of chemistry, Agricultural and Mechanical College of Texas, College Station, Texas (1951).
50. Dyrsen, D., Lvanova, E., and Aren, K., J. Chem. Educ. (1969) 46, 252.
51. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 1985, 16 Th.Edition.
52. EPRI. FGD Chemistry and Analytical Methods Handbook.
Vol. 2: Chemical and physcal Test Methods. CS-3612. Analysis of sulfate/Total sulfur in scrubber liquor and slurry solids by the gravimetric method, 1985.
53. James W. Ross Jr., and Martin S. Frant., Anal. Chem., (1969) 41, 1900.
54. S. Tsunogai, M. Nishimura and S. Nakaya., Talanta, (1968) 15, 385.
55. González Sustaeta J., Mier Muth M. y Alvarez Gallegos A.
Sistemas expertos para supervisión y control de procesos industriales: ejemplo de aplicación en una planta Termoelectrica. Boletín IIE. Publicación bimestral. Julio/Agosto 1989, Vol. 12 Num.4 (pag. 147).
56. González sustaeta J., Alvarez Gallegos A., y Mier Muth M.
LAVOISIER: An Expert System Prototype for Real time Control of Water Treatment of the Cooling System in Thermoelectric Power Plants. Presented at the 2nd Worshop on Expert System International Electric Research Exchange. Milan, Italy, April 4-5, 1989.
57. John R. Rice. Numerical Methods, Software, and Analysis. (Cap.7 pag. 181 -215) Purdue University. International Student Edition. McGraw-Hill Book Company