



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**“Remoción de Ca^{2+} y Mg^{2+} contenidas en aguas
congénitas utilizando un proceso de ablandamiento
químico”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

ÁNGELA MATIAS SILVA

Director de Tesis

Dr. José Fernando Barragán Aroche



CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. Mx

2018



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: José Fernando Barragán Aroche**

VOCAL: **Profesor: Martín Rivera Toledo**

SECRETARIO: **Profesor: Luz María Lazcano Arriola**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Sergio Adrian García González**

2° SUPLENTE: **Profesor: Ileana Rodríguez Castañeda**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 103 EDIFICIO F-2, FACULTAD DE QUÍMICA.

ASESOR DEL TEMA:

DR. JOSE FERNANDO BARRAGÁN AROCHE

SUPERVISOR TÉCNICO:

M en I MARÍA RAFAELA GUTIERREZ LARA

SUSTENTANTE:

ANGELA MATIAS SILVA

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto: PAPIIT IN 116717 “Evaluación de un tren de tratamiento a escala laboratorio, como una alternativa para el reúso o aprovechamiento de agua residual tipo congénita proveniente de pozos por recuperación mejorada de crudo”

A la profesora María Rafaela Gutiérrez Lara por darme la oportunidad de realizar la estancia y tesis con ella.

A Claudia Julieta Espinosa Pérez por estar al pendiente de mi trabajo e investigación, Gracias.

ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
ALCANCE	4
OBJETIVO	4
Objetivos Particulares	4

Capítulo 1 – ANTECEDENTES

1.1 Agua congénita	5
1.1.1 Manejo y Disposición de Agua Congénita.....	6
1.2 Dureza del Agua	7
1.2.1 Dureza de Carbonatos	7
1.2.2 Dureza de No Carbonatos	7
1.3 Principios de Ablandamiento	8
1.3.1 Ablandamiento con cal/carbonato	8
1.3.2 Ablandamiento por intercambio de iones	11
1.3.2.1 Resina de Intercambio catiónico de ácidos fuertes	13
1.3.2.1 Resina de Intercambio catiónico de ácidos débiles	13
1.4 Efecto de Ca^{2+} y Mg^{2+}	14
1.4.1 Magnesio	15
1.4.2 Calcio	16
1.5 Compuestos usados como ablandadores	16
1.5.1 Hidróxido de Sodio	16
1.5.2 Bicarbonato de Sodio.....	18
1.5.3 Carbonato de Sodio	20
1.5.4 Hidróxido de Calcio	22
1.6 Equilibrios Termodinámicos	22
1.6.1 Equilibrios de Solubilidad	23
1.6.2 Equilibrios de Precipitación	24

Capítulo 2 – METODOLOGÍA

2.1 Caracterización inicial de la muestra para diseño del tratamiento por lotes	26
2.2 Tratamiento por lotes a temperatura ambiente (Prueba de Jarras)	27
2.3 Caracterización de dos muestras diferentes después del tratamiento	30
2.4 Optimización del tratamiento por adición de compuestos (mezcla cal/carbonato)	30
2.5 Evaluación del efecto de la temperatura en el proceso de ablandamiento	32

Capítulo 3 – RESULTADOS

3.1 Selección del compuesto de acuerdo a su efectividad durante el tratamiento	33
3.1.1 Dureza Total	33
3.1.2 Dureza de Calcio.....	34
3.1.3 Dureza de Magnesio	35

3.1.4 Demanda química de Oxígeno.....	36
3.1.5 pH	37
3.1.6 Conductividad Eléctrica	38
3.1.7 Alcalinidad.....	39
3.1.8 Sólido Totales	41
3.1.9 Sólidos Suspendidos.....	42
3.1.10 Sólidos Disueltos.....	43
3.1.11 Justificación de la selección del mejor compuesto	44
3.2 Evaluación de la efectividad del proceso en diferentes muestras	45
3.3 Optimización de la proporción de compuestos en la mezcla cal/carbonato	46
3.3.1 Dureza Total	47
3.3.2 Dureza de Calcio.....	47
3.3.3 Dureza de Magnesio	48
3.3.4 Demanda química de Oxígeno.....	49
3.3.5 pH	49
3.3.6 Conductividad Eléctrica	50
3.3.7 Alcalinidad.....	50
3.3.8 Sólido Totales	52
3.3.9 Sólidos Suspendidos.....	52
3.3.10 Sólidos Disueltos.....	53
3.3.11 Mejor Porcentaje de Ca(OH) ₂	54
3.4 Evaluación del efecto de la temperatura en el proceso de ablandamiento con cal/carbonato	54
3.4.1 Durezas.....	55
3.4.2 Demanda química de Oxígeno.....	57
3.4.3 pH	57
3.4.4 Conductividad Eléctrica.....	58
3.4.5 Alcalinidad.....	59
3.4.6 Sólido Totales, Suspendidos y Disueltos	59
3.4.7 Demanda Bioquímica de Oxígeno	61
3.4.8 Grasas y aceites	61
3.5 Equilibrios de Precipitación	62
3.5.1 Para carbonato de calcio	62
3.5.2 Para hidróxido de magnesio	64
3.5.3 Precipitados generados	66
RESUMEN DE RESULTADOS	69
CONCLUSIÓN	72
ANEXO I- Técnicas para caracterización de las muestras	73
A.1 Caracterización	73
A.1.1 Dureza Total (NMX-AA-072-SCFI-2001).....	73
A.1.2 Dureza de Calcio.....	74
A.1.3 Dureza de Magnesio	75
A.1.4 Demanda química de Oxígeno/Método de Tubo sellado a pequeña escala (NMX-AA-030/2-SCFI-2011)	75
A.1.5 Sólidos Totales (NMX-AA-034-SCFI-2015).....	76
A.1.6 Sólidos Suspendidos (NMX-AA-034-SCFI-2015).....	77

A.1.7 Sólidos Disueltos (NMX-AA-034-SCFI-2015).....	78
A.1.8 Alcalinidad/Método de titulación Potenciométrica	79
A.1.9 Conductividad Eléctrica y pH	80
A.1.10 Demanda Bioquímica de Oxígeno / Método Yodo métrico (NMX-AA-028-SCFI-2001 y NMX-AA-012-SCFI-2001)	80
A.1.11 Grasas y Aceites (NMX-AA-005-SCFI-2000)	81
REFERENCIA BIBLIOGRAFÍA	83
REFERENCIA ELECTRÓNICA.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Distribución de especies carbonatadas en el agua respecto al pH ...	25
---	-----------

Figura 2.1 Tratamiento en prueba de jarras de M201	28
Figura 2.2 Muestras trasvasadas y etiquetadas después del tratamiento de ablandamiento	28
Figura 2.3 Diagrama de Procedimiento de Caracterización de la muestra cruda	29
Figura 2.4 Diagrama de Procedimiento de Caracterización de las muestras M201 y M238 tratadas	30

Figura 3.1 Disminución de la Dureza Total con respecto a cada producto químico	34
Figura 3.2. Disminución de la Dureza de Calcio con respecto a cada producto químico.....	35
Figura 3.3. Comportamiento de la Dureza de Magnesio utilizando diferentes productos químicos	36
Figura 3.4. Disminución de la Demanda Química de Oxígeno	37
Figura 3.5. Aumento de pH utilizando los diferentes productos químicos	38
Figura 3.6. Aumento de la conductividad eléctrica para cada producto químico usado.....	38
Figura 3.7. Aumento de la alcalinidad total para cada producto químico	39
Figura 3.8 Comportamiento de los carbonatos con respecto a cada compuesto químico.....	40
Figura 3.9 Aumento de los Bicarbonatos con respecto a cada compuesto químico.....	41
Figura 3.10 Aumento de los Sólidos Totales respecto a cada compuesto químico.....	41
Figura 3.11 Comportamiento de los sólidos suspendidos con respecto a los compuestos químicos	42
Figura 3.12. Aumento en los sólidos disueltos con respecto a cada compuesto químico	43
Figura 3.13. Porcentaje de adición de cal/carbonato	46

Figura 3.14 Aumento de la Dureza Total con respecto al Porcentaje de hidróxido de calcio.....	47
Figura 3.15. Aumento de la Dureza de Calcio con respecto al porcentaje de hidróxido de calcio.....	48
Figura 3.16. Comportamiento de la Dureza de Magnesio respecto al hidróxido de calcio.....	48
Figura 3.17. Aumento de la Demanda Química de Oxígeno respecto al hidróxido de calcio.....	49
Figura 3.18. Comportamiento de pH con respecto a la cantidad de hidróxido de calcio.....	50
Figura 3.19. Comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto al porcentaje de cal.....	50
Figura 3.20. Comportamiento de alcalinidad Total con respecto a Ca (OH) ₂	51
Figura 3.21. Concentración de Carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos.....	51
Figura 3.22 Aumento de los Sólidos totales con respecto a hidróxido de calcio.....	52
Figura 3.23. Aumento de los Sólidos suspendidos con respecto al hidróxido de calcio.....	53
Figura 3.24. Comportamiento de los Sólidos disueltos con respecto al hidróxido de calcio.....	53
Figura 3.25. Disminución de la Dureza Total a diferentes temperaturas.....	55
Figura 3.26. Disminución de la Dureza de Calcio a diferentes temperaturas.....	56
Figura 3.27 Disminución de la Dureza de magnesio con respecto a la temperatura.....	56
Figura 3.28 Comportamiento de la DQO con respecto a la temperatura.....	57
Figura 3.29 Comportamiento del pH con respecto a la temperatura.....	58
Figura 3.30 Comportamiento de la Conductividad Eléctrica a diferentes temperaturas.....	58
Figura 3.31 Comportamiento de la Alcalinidad total con respecto a la temperatura.....	59
Figura 3.32 Aumento de los Sólidos Totales a diferentes temperaturas.....	59
Figura 3.33 Aumento de los Sólidos Suspendidos con respecto a la temperatura.....	60
Figura 3.34 Comportamiento de los Sólidos disueltos a diferentes temperaturas.....	60
Figura 3.35 Disminución de la Demanda Bioquímica de Oxígeno respecto a la temperatura.....	61
Figura 3.36 Disminución de Grasas y Aceites con respecto a la Temperatura.....	61
Figura 3.37 Porcentaje de Remoción de Dureza Total de los tres productos químicos usados.....	69
Figura 3.38 Porcentaje de Aumento de los sólidos Totales de los tres compuestos químicos.....	70
Figura 3.39 Porcentaje de reducción de la Dureza Total con respecto al porcentaje de hidróxido de Calcio.....	70
Figura 3.39 Porcentaje de aumento de los sólidos totales con respecto al porcentaje de Ca (OH) ₂	71

Figura A.1 . Muestras para determinar dureza total del tratamiento con NaHCO_3 sin titular	73
Figura A.2 Dureza total después de ablandamiento con carbonato de sodio Na_2CO_3 ya titulados	74
Figura A.3. Muestra para determinar dureza de calcio de ablandamiento con NaOH sin titular	74
Figura A.4 Dureza de calcio después de ablandamiento con carbonato de sodio ya titulados	75
Figura A.5 Muestras digeridas para la determinación de DQO	76
Figura A.6. Sólidos Totales de las muestras ya ablandadas con carbonato de sodio en sus diferentes concentraciones	77
Figura A.7 Sólidos suspendidos de las muestras ya ablandadas con bicarbonato de sodio en sus diferentes concentraciones	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Manejo de Agua Congénita	6
Tabla 1.2 Tipos de Agua de acuerdo a la cantidad de Dureza.....	8
Tabla 1.3 Características de las resinas de intercambio iónico para tratar agua	12
Tabla 1.4 Solubilidad en agua a 10 °C y 30°C	19
Tabla 1.5 Constantes del producto de solubilidad típicas.....	25
Tabla 2.1 Normatividad	26
Tabla 2.2 Concentración de los productos químicos para el proceso de ablandamiento	27
Tabla 2.3 Pesos mezcla cal/carbonato	31
Tabla 2.4 Pesos de carbonato de sodio e hidróxido de calcio para diferentes temperaturas	32
Tabla 3.1 Caracterización inicial de la muestra “M201”	33
Tabla 3.2 Aumento de la alcalinidad después del tratamiento de ablandamiento	39
Tabla 3.3 Mejor y peor tratamiento mediante la evaluación de los tres compuestos químicos a diferentes concentraciones	44
Tabla 3.4 Comprobación del tratamiento en M201 y M238 con carbonato de sodio	45
Tabla 3.5 Resultado del mejor tratamiento con mezcla cal/carbonato sodio	54
Tabla 3.6 Constantes de equilibrio termodinámico	66
Tabla 3.7 Precipitados (mol/L) generados en tratamiento 20% cal/carbonato ...	68
Tabla 3.8 Efecto de la temperatura en el tratamiento de ablandamiento	71
Tabla A.1 Relaciones para determinar la concentración de los iones dependiendo del resultado de alcalinidad	80

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Dureza Total o de Calcio	75
Ecuación 2. Sólidos Totales	78
Ecuación 3. Alcalinidad	79
Ecuación 4. Oxígeno Disuelto	81
Ecuación 5. Grasas y Aceites.....	82

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó una propuesta, el análisis y la evaluación de diferentes compuestos químicos que resultan efectivos como ablandadores de agua, con el objetivo de obtener el mejor tratamiento que logre reducir los iones de magnesio y calcio presentes en el agua congénita, para que ésta pueda ser reutilizada en la industria petrolera, en particular para procesos de recuperación mejorada por inyección de químicos.

Para el desarrollo de este proyecto de investigación se utilizaron muestras de agua congénita cruda, procedente de la Central de Almacenamiento y Bombeo (CAB) del Activo de Producción Poza Rica-Altamira (APPRA). Estas muestras fueron analizadas obteniendo una caracterización inicial de los parámetros más relevantes para el estudio. Una vez caracterizadas las muestras se compararon los resultados obtenidos en el agua cruda, con respecto de los resultados determinados para los diferentes procesos de ablandamiento.

En la caracterización inicial del agua congénita cruda se realizó la determinación del parámetro Dureza Total (medición indirecta de los iones magnesio y calcio), con el cual se calculó la cantidad estequiométrica necesaria, de los compuestos químicos preseleccionados, para precipitar a los iones calcio y magnesio, el diseño de experimentos consistió en evaluar la cantidad estequiométrica calculada previamente, comparada con los resultados obtenidos cuando se aplica una concentración mayor y una menor a muestras similares realizando el proceso en reactores por lotes a condiciones ambientales. El análisis de las muestras tratadas permitió seleccionar al compuesto que logró la mayor reducción de iones magnesio y calcio.

Para mejorar los resultados se realizó la combinación con otro compuesto químico y la modificación de las condiciones de reacción (temperatura).

INTRODUCCIÓN

El producto de la explotación de los yacimientos petrolíferos consta de una mezcla, en diferentes proporciones de petróleo crudo, gas y agua. Esta mezcla es enviada en primer término a separar la fase acuosa-oleosa y la fase gaseosa. La fase acuosa-oleosa consta de petróleo crudo y agua, misma que se procesa para separar el agua del crudo mediante métodos gravimétricos, electrostáticos, térmicos y/o químicos.

Las aguas congénitas son aguas asociadas al hidrocarburo dentro del yacimiento y que surgen durante la extracción del mismo, contienen sales y pueden tener metales, se consideran un subproducto no aprovechable³⁶. También son conocidas como aguas saladas ya que una vez separadas del crudo contienen una alta concentración de sales, como: bicarbonatos, sulfatos, cloruros, calcio, magnesio y restos orgánicos e incluso algunos metales. La concentración de estos componentes puede ocasionar impactos negativos al medio ambiente, la tendencia mundial coincide en que la alternativa idónea para la disposición del “*agua congénita* asociada a la producción de hidrocarburos” es su inyección en formaciones geológicas receptoras subterráneas o su disposición en el mar, siempre deberá cumplir con la normatividad nacional para su descarga.²⁶

En México durante 2013 PEMEX produjo 48.9 millones de metros cúbicos de agua congénita, de los cuales se reinyectó aproximadamente $59,098 \text{ m}^3/d$, de los cuales se descargaron $374 \text{ m}^3/d$ y se separaron $87,432 \text{ m}^3/d$.⁴⁶ Los volúmenes de generación de agua congénita, es decir el agua que se extrae de los yacimientos junto con el petróleo y el gas, varían en función del yacimiento, sus características, edad, ubicación, estado, etcétera. En algunas instalaciones el agua congénita, después de recibir el tratamiento adecuado, es utilizada para la producción secundaria mediante la reinyección a pozos, o bien se inyectan en los mismos como método de disposición final (pozos letrina).

Se busca que el agua congénita tenga alguna aplicación útil dentro del proceso de extracción, sin embargo al tener concentraciones altas en: carbonatos, sulfuros, y cationes tales como Na^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} entre otros, se promueve que las tuberías por donde el agua fluye se dañen en poco tiempo, así como la colmatación de los pozos, lo que ocasiona un incremento circunstancial en los costos de producción y mantenimiento. Una de las propuestas al respecto es el reúso del agua para ser utilizada en procesos de recuperación mejorada (EOR) como la inyección de químicos, en el caso de los tensoactivos mejor conocidos como surfactantes en el ámbito petrolero, se tiene una limitante con respecto a la solubilidad de dichos productos químicos ya que estos se ven afectados por la presencia de dureza; es por esto que se busca reducir la concentración de los iones Mg^{2+} , Ca^{2+} , que generan principalmente precipitaciones debido a su equilibrio químico a ciertas condiciones de pH.

Un medio indirecto de la medición de los iones Mg^{2+} y Ca^{2+} es la determinación analítica de la dureza total y la dureza de calcio, la dureza también puede ser provocada por otros iones como hierro y aluminio de forma menos crítica.⁸ La dureza es la responsable de la formación de incrustaciones en recipientes y tuberías lo que genera fallas y pérdidas de eficiencia en diferentes procesos industriales. El término dureza se aplicó en principio por representar al agua en la que era difícil (duro) de lavar refiriéndose al consumo de jabón para lavado, en la mayoría de las aguas alcalinas esta necesidad de consumo de jabón está directamente relacionada con el contenido de calcio y magnesio.²⁵

La dureza se puede clasificar en: dureza temporal que es provocada por el Bicarbonato de calcio ($Ca(HCO_3)_2$), carbonato de calcio ($CaCO_3$) junto con hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) los cuales forman un precipitado conocido como sarro, este tipo de dureza es fácil de remover y aparece por lo general alrededor de sistemas de agua caliente. La dureza permanente es la combinación de iones de calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}) con iones cloruro (Cl^-), sulfato (SO_4^{2-}) y nitrato (NO_3^{2-}). El término de Dureza Total es usado para describir la combinación de dureza de magnesio y calcio. Los valores de dureza se reportan por lo general en términos de carbonato de Calcio ($CaCO_3$) por ser la principal causa de las incrustaciones.¹⁸

La reducción de la dureza se puede realizar mediante un tratamiento de ablandamiento químico, precipitando los iones de magnesio y calcio (Mg^{2+} , Ca^{2+}) al producirse por efecto del incremento de pH compuestos insolubles que pueden ser separados del agua por procedimientos físicos convencionales (decantación y filtración).

ALCANCE

Obtener el mejor proceso que proporcione las condiciones para la disminución de la concentración de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . Aplicando un tratamiento de ablandamiento químico.

OBJETIVO

Reducir la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} contenidas en aguas congénitas, mediante un tratamiento de ablandamiento químico, aplicando un proceso *batch*.

Objetivos particulares

- Caracterizar el agua que será utilizada antes y después del tratamiento, determinando los parámetros fisicoquímicos de interés para el proceso de ablandamiento.
- Seleccionar de compuesto químico para el ablandamiento con mayor efectividad para la disminución de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} .

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Agua Congénita

Durante la explotación de los recursos petrolíferos del país, los yacimientos del petróleo han sido descubiertos generalmente en rocas sedimentarias, y se encuentran formadas por hidrocarburos (aceite–gas) y agua salada. Este conjunto de elementos es conocido como agua congénita o salmuera de yacimientos petrolíferos. Además de acuerdo con su ubicación, se le denomina agua de fondo si se encuentra debajo del aceite y agua marginal si rodea al hidrocarburo. El agua congénita extraída de los yacimientos petrolíferos se conduce junto con el petróleo y gas a través de tuberías hasta una batería de separación, donde se separa el gas de los líquidos (hidrocarburos y agua salada); los líquidos pasan a una planta deshidratadora. En esta planta el crudo es sometido a un proceso que separa el hidrocarburo y el agua salada; el hidrocarburo se lleva a la refinería o al puerto de embarque para exportación, mientras que el agua salada alimenta a celdas de flotación en donde es sometida a tratamiento por agitación a fin de recuperar el crudo que aun pudiera contener, antes de enviarlo a la planta de inyección de agua para incorporarla a yacimientos agotados.¹

El agua congénita o de formación, es agua salada que se encuentra dentro de la roca, asociada a la presencia de hidrocarburos. Contiene sales disueltas, como cloruros de calcio y sodio, carbonatos de sodio, cloruros de potasio, sulfatos de calcio o de bario, entre otros; puede incluso contener algunos metales. La concentración de estos componentes puede ocasionar impactos negativos al medio ambiente cuando su manejo y disposición no son adecuados. Los riesgos ambientales que se presentan en el manejo y disposición del agua congénita son: la eventual contaminación de acuíferos en el proceso de inyección a formaciones receptoras, la contaminación de cuerpos receptores si no se cuenta con parámetros de limpieza, y la contaminación de suelo cuando se producen derrames accidentales en su transporte.²⁶

1.1.1 Manejo y Disposición del agua congénita

El Agua congénita asociada a los hidrocarburos debe ser dispuesta en cuerpos receptores (corrientes, depósitos naturales de agua, presas, cauces, zonas marinas o bienes nacionales) o en formaciones receptoras en el subsuelo siempre que cumplan con los parámetros establecidos en la NOM-143-SEMARNAT-2003. El almacenamiento temporal del agua congénita se puede realizar dentro de presas construidas sobre una capa de arcilla con un espesor, grado de compactación y humedad necesarias para obtener un coeficiente de permeabilidad de $1 \times 10^{-7} \frac{cm}{seg}$, o un material sintético equivalente en su permeabilidad. Además, la construcción de estas presas de almacenamiento debe contar con diques para la contención de derrames o fugas.

En caso de presentarse derrames o infiltraciones al suelo durante el manejo del agua congénita debe considerarse lo establecido en la normatividad vigente en materia de restauración de suelos (NOM-115-SEMARNAT-2003, NOM-138-SEMARNAT-2002) y saneamiento de acuíferos (NOM-004-CONAGUA-1996, NOM-001-SEMARNAT-1996).

La tendencia mundial coincide en que la mejor opción para la disposición del agua congénita asociada a la producción de hidrocarburos es su inyección en formaciones receptoras subterráneas o su disposición en el mar. En México durante 2002 en la explotación de petróleo crudo y gas natural, se produjeron 12.09 millones de metros cúbicos de agua congénita, de los cuales 86.4% se reinyectó y 14.6% se dispuso en cuerpos receptores, la tabla 1.1 muestra la producción y disposición de agua congénita realizada por PEMEX en el 2013 teniendo una producción de 48.9 millones de metros cúbicos durante ese año.

Tabla 1.1 Manejo de Agua Congénita 2013 (m^3 promedio día). (PEMEX, 2013) ⁴⁶

Región	Separada	Inyectada	Descargada
Total	87,432	59,098	374
Norte	13,003	13,003	
Sur	26,238	2,562	374
Marina Suroeste	33,350.95	33,351	
Marina Noreste	14,840.48	10,182	

Para la descarga de agua congénita se debe de tomar en cuenta los límites máximos permisibles establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996, además de contemplar los límites máximos permisibles de hidrocarburos (15 mg/L en agua dulce y 40 mg/L en aguas costeras) y sólidos disueltos totales (500 mg/L en agua dulce y 32,000 mg/L en aguas costeras a una distancia superior a los 2 km mar adentro). Los pozos petroleros agotados que se utilicen para la inyección de agua congénita no

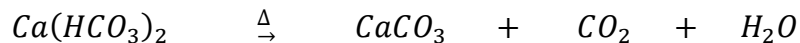
deben tener comunicación con los acuíferos, para ello la tubería de revestimiento debe ir cementada desde la superficie del suelo hasta la formación receptora. La inyección de agua congénita solo podrá realizarse si en su manejo no se incorporan sustancias diferentes a los desincrustantes, inhibidores de corrosión, secuestrantes de oxígeno, desemulsificantes, biocidas y sustancias necesarias para proteger el pozo. Los pozos de inyección de agua congénita que ya no se van a usar deben de taponarse según establece la NOM-004-CNA-1996. El abandono del sitio de los pozos debe realizarse según la NOM-115-SEMARNAT-2003.^{3, 26}

1.2 Dureza del agua

La dureza es la capacidad que tiene el agua para precipitar al jabón basado en la presencia de sales de los iones calcio y magnesio, se clasifica en dos tipos:

1.2.1 Dureza de carbonatos

Dureza de carbonatos nombrada así por la presencia de bicarbonatos y carbonatos, es un tipo de dureza “temporal”, debido a que sufre un ablandamiento parcial al momento de hervir las aguas, ya que los compuestos sufren precipitación por efecto de la temperatura. En la reacción 1 se muestra lo que ocurre al realizar un ablandamiento con calor.



Reacción 1. Ablandamiento con calor del bicarbonato de calcio.

1.2.2 Dureza de no carbonatos

Es la generada por la presencia de iones sulfatos y/o cloruros, los cuales permanecen en solución cuando el agua se calienta, sin embargo también pueden ser removidos por un compuesto químico como el carbonato de calcio (ver reacción 2).



Reacción 2. Uso de carbonato de sodio para remoción de dureza.³⁴

El agua se puede clasificar según la cantidad de dureza que contenga ver la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Tipos de Agua de acuerdo a la cantidad de dureza.
(Muñoz Soria Faustino, 2009) ¹⁹

Clasificación	Dureza $\left(\frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}}\right)$
Muy blanda	≤ 50
Blanda	≤ 100
De baja Dureza	≤ 150
De mediana Dureza	≤ 300
Dura	≤ 450
Muy Dura	≤ 800
De muy elevada Dureza	≥ 800

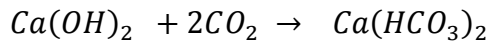
1.3 Principios del Ablandamiento

El ablandamiento del agua es un proceso que remueve la dureza, causada por la presencia de iones metálicos, principalmente Ca^{2+} y Mg^{2+} rara vez es necesario para aguas de superficie (donde la dureza mayor 200 mg/L es poco común), pero es deseable para las aguas subterráneas (donde hay dureza de 1,500 mg/L). El agua dura es aceptable para consumo humano, pero no es adecuada para uso industrial debido a los problemas de formación de incrustaciones. El ablandamiento cal-carbonato y el intercambio de iones son dos de los métodos disponibles para ablandar el agua dura. ¹⁵

1.3.1 Ablandamiento con cal-carbonato

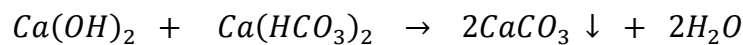
En el proceso de ablandamiento de agua mediante cal-carbonato, o proceso de Clark-Porter, el Ca^{2+} se precipita como CaCO_3 y el Mg^{2+} como $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pero los demás constituyentes carbónicos también son afectados, siendo por esto importante la solubilidad de CaCO_3 y el $\text{Mg}(\text{OH})_2$, la remoción de la dureza de los carbonatos se alcanza con el incremento del pH de tal forma que los compuestos disminuyen su solubilidad hasta precipitarse de manera espontánea, proceso al cual contribuye también el incremento de la temperatura.

El procedimiento consiste en la adición de cal (CaO) que al agregarse al agua se hidrata formando $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el hidróxido de calcio (reacción 3) es consumido por cualquier cantidad de dióxido de carbono presente en el agua para formar bicarbonato de calcio. ⁴⁴



Reacción 3. Reacción de dióxido de carbono con hidróxido de calcio.

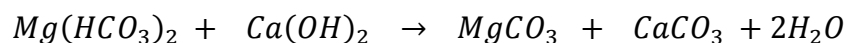
Con la reacción 3 el pH tiende a aumentar debido a que el CO₂ disuelto es promotor de acidez en el agua. El hidróxido de calcio continúa reaccionando con bicarbonato de calcio reduciéndolo a carbonato de calcio (reacción 4), el cual es poco soluble en el agua.



Reacción 4. Reacción de bicarbonato de calcio con hidróxido de calcio.

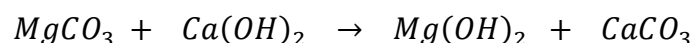
Al momento de agregar hidróxido de calcio en exceso conociendo el valor estequiométrico previamente, favorece la reacción 4 generando con esto una mayor precipitación de carbonato de calcio. La adición de hidróxido de calcio ablanda parcialmente el agua debido a que se están agregando más iones calcio los cuales forman más compuestos con los carbonatos y algunos de estos pueden permanecer en disolución.

En cuanto al magnesio, al agregar el hidróxido de calcio si éste se encuentra como bicarbonato se reduce a carbonato que a pesar de seguir siendo soluble promueve una reacción sucesiva con el hidróxido de calcio (reacción 5).



Reacción 5. Reducción de los bicarbonatos de magnesio a carbonatos.

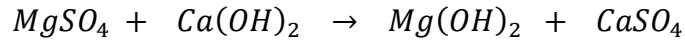
Al terminar la reacción 5, el carbonato de magnesio reacciona con el hidróxido de calcio para generar hidróxido de magnesio y carbonato de calcio, compuestos que son poco solubles en agua y que al precipitarse reducen la dureza.



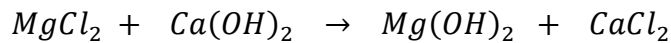
Reacción 6. Producción de hidróxido de magnesio y carbonato de calcio.

La adición de hidróxido de calcio promueve que compuestos con contenido de magnesio reaccionen formando el hidróxido que precipita, pero también se tienen

sulfatos o cloruros de calcio que no precipitan, aumentando la dureza no carbonatada que puede ser removida con la adición de carbonato de sodio.

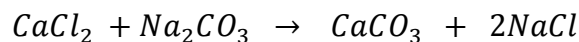
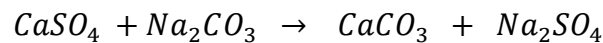


Reacción 7. Producción de sulfato de calcio, dureza no carbonatada.



Reacción 8. Producción de cloruro de calcio, dureza no carbonatada.

El carbonato de sodio es muy soluble en el agua siendo un promotor de la reducción de la dureza no carbonatada, como se muestra en las siguientes reacciones:



Reacción 9 y 10. Reacciones de reducción de la dureza no carbonatada.

Con objeto de acelerar la precipitación, se agregan el hidróxido de calcio y el carbonato de sodio en exceso para acortar los tiempos de sedimentación y remover los precipitados de forma más eficiente, el aumento de la temperatura decrece la solubilidad del $CaCO_3$ y del $Mg(OH)_2$ por lo que se usa el tratamiento en caliente.^{41, 45}

Este tratamiento genera gran cantidad de residuos sólidos, por lo que se han propuesto varias formas de recuperación de la cal contenida en los lodos producidos. De los lodos que contengan menor cantidad de magnesio, el $CaCO_3$ precipitado se puede convertir en CaO por calcinación desprendiendo CO_2 . Los procesos de Hoover y Lykken-Estabrook generan una recuperación efectiva. En el proceso de Hoover se realizan dos etapas, primero agregando cal suficiente para precipitar los iones Ca^{2+} recuperando este sólido para calcinarlo y en la segunda etapa se agrega una nueva cantidad de cal para precipitar los iones de Mg^{2+} pero este precipitado se desecha. En el proceso de Lykken-Estabrook todo el precipitado recuperado se añade al 12% del agua sujeta al ablandamiento este 12% de agua que fue tratada se mezcla con la corriente principal para ser ablandada y el precipitado generado en este segundo ciclo debe de ser desechado.³²

1.3.2 Ablandamiento por Intercambio de iones

El intercambio iónico consiste en el intercambio reversible de iones entre un medio sólido de intercambio y una solución. Existen dos tipos principales de resinas: las macro-reticulares y las resinas en gel. Las primeras son lechos sólidos y conservan su tamaño cuando se les seca debido a que tienen gran cantidad de enlaces cruzados. Las segundas contienen grandes cantidades de agua y cuando se secan semejan escamas de pescado. Para ser efectivos los intercambiadores de iones deben:

- a. Tener sus propios iones
- b. Ser insolubles en agua
- c. Proporcionar suficiente espacio en su estructura porosa para que los iones pasen libremente al interior y hacia el exterior del intercambiador.

Los cambiadores catiónicos tienen una estructura cargada negativamente, pero sus poros contienen cationes que mantienen su electronegatividad. Los cambiadores aniónicos poseen las cargas eléctricas exactamente opuestas.

La tecnología sobre el intercambio iónico comenzó en 1935 con el descubrimiento de las resinas sintéticas.. Los cambiadores sintéticos de iones son permeables, razonablemente estables y tienen altas capacidades. Estas resinas actúan esencialmente como un ion solo, grande, cargado múltiplemente en el cual se encuentran miles de átomos ligados en una red tridimensional. En la Tabla 1.3 se muestran las características de distintas resinas usadas para tratar agua.¹²

Tabla 1.3 Características de las resinas de intercambio iónico para tratar agua.
(Dr. Kerry J. Howe, 1976) ¹⁶

Tipo de Resina	Acrónimo	Grupo Funcional de carga fija ®	Ion presaturador (A)	Capacidad de intercambio meq/MI	Elementos Removidos
Catión de ácido fuerte	SAC	Sulfonato, SO_3^-	H^+ o Na^+	1.7 – 2.1	Forma H^+ : cualquier catión; forma Na^+ : cationes divalentes
Catión de ácido débil	WAC	Carboxilato, COO^-	H^+	4 – 4.5	Cationes divalentes primero, después cationes monovalentes hasta que se consume la alcalinidad.
Anión de base fuerte (tipo 1)	SBA-1	Amina cuaternaria $(\text{CH}_3)_3 \text{N}^+$	OH^- o Cl^-	1 – 1.4	Forma OH^- ; cualquier anión; forma Cl^- : sulfato, nitrato, perclorato, etc.
Anión de base fuerte (tipo 2)	SAB-2	Amina cuaternaria $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})\text{N}^+$	OH^- o Cl^-	2 – 2.5	Forma OH^- ; cualquier anión; forma Cl^- : sulfato, nitrato, perclorato, etc.
Anión de base débil	WBA	Amina terciaria $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$	OH^- o Cl^-	2 – 3	Forma OH^- ; cualquier anión; forma Cl^- : sulfato, nitrato, perclorato, etc. Aniones divalentes primero, después aniones monovalentes hasta que el ácido fuerte se consume.

Las resinas que sirven para el caso de ablandamiento son la resina de catión de ácido fuerte y resina de catión de ácido débil ya que las dos son capaces de remover cationes divalentes.

1.3.2.1 Resina de intercambio catiónico de ácidos fuertes

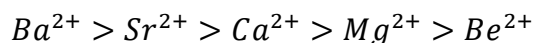
En las resinas SAC, un grupo sulfato cargado suele actuar como el sitio de intercambio. El término “fuerte” en SAC representa la fuerza iónica con la que la red polimérica atraerá los iones de los contaminantes, y que se originan en la facilidad con la que el grupo funcional pierde un protón. Las resinas SAC cederán fácilmente un protón sobre un amplio rango de pH (1 a 14), tienen poca afinidad con el ion hidrógeno y lo intercambian fácilmente por otro catión. Puesto que el radio hidratado del ion H^+ de una resina SAC es mucho mayor que el de otros cationes, la resina se contraerá ($\approx 7\%$ en el caso de una resina tipo gel, de 3 a 5% en una tipo macro-reticular).

1.3.2.2 Resina de intercambio catiónico de ácidos débiles

En las resinas WAC el grupo funcional de la resina suele ser un carboxilo. Las resinas de catión de ácido débil no cederán con facilidad un protón, a menos que el pH sea mayor que 6. Ante un pH menor que 6, las resinas WAC tienen una mayor afinidad por el hidrógeno y no lo intercambiarán por otro catión. Por lo tanto, la capacidad de intercambio catiónico de una resina WAC está en función del pH y el rango operativo efectivo es $pH > 7$. La capacidad de intercambio incrementa hasta una capacidad total máxima en valores de pH entre 10 y 11.

Las resinas de ácidos débiles suelen requerir especies alcalinas en el agua para reaccionar con los iones hidrógeno más estrechamente enlazados. Las resinas WAC no requieren concentraciones tan altas de agentes químicos como las que se necesitan para regenerar las resinas SAC a su forma hidrógeno. Las resinas de ácido débil se utilizan en el tratamiento de agua para remover los cationes en aguas con alta alcalinidad (es decir, concentraciones altas de CO_3^{2-} , OH^- y HCO_3^-) con bajas concentraciones de dióxido de carbono y sodio disueltos.

Las resinas de intercambio iónico tienen una mayor afinidad por ciertos iones, esta preferencia se denomina selectividad. La selectividad de las resinas depende de las características físicas y químicas de los iones intercambiables y las resinas. Entre las propiedades físicas de las resinas que influyen en la selectividad se encuentran la distribución del tamaño del poro y el tipo de grupos funcionales en las cadenas de polímeros. Las propiedades químicas de los iones que afectan la selectividad son la magnitud de la valencia y el número atómico del ion. Además, en el caso de los metales de tierra alcalinos, la preferencia del intercambio es¹⁶:



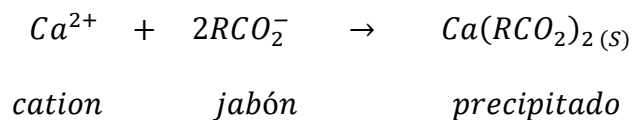
Los principales problemas en el uso del intercambio iónico son la regeneración de la resina en forma eficiente, la disponibilidad o recuperación de la solución de lavado y el tiempo de vida de las resinas. Los procesos de intercambio iónico tienen las siguientes limitaciones:

1. Producción de desechos químicos cuando el regenerante se requiere en exceso.
2. La eficiencia de operación tiene un límite máximo independiente de la concentración del influente.
3. Se requiere un tiempo fuera de operación para la regeneración
4. Hasta ahora, no es posible hacer resinas específicas para una sustancia en particular.

Las resinas son propensas a obstruirse por algunas sustancias orgánicas y sólidos en suspensión aunque pueden regenerarse.²⁷

1.4 Efectos de Ca⁺² y Mg⁺²

La dureza se refiere a la concentración total de iones alcalinotérreos que hay en el agua, siendo prácticamente igual a la concentración de los cationes de Mg⁺² y Ca⁺², se expresa por el número equivalente de mgCaCO₃/L. Un agua de dureza inferior a 60 mgCaCO₃/L se considera blanda, si la dureza es superior a 270 mgCaCO₃/L el agua se considera dura, el agua dura reacciona con el jabón formando grumos insolubles, reacción 11.

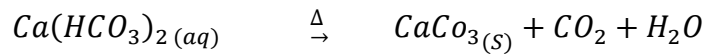


R es un hidrocarburo de cadena larga.

Reacción 11. Reacción de un catión divalente con un ion carboxilato.

El Mg⁺² y Ca⁺² pueden consumir una cantidad importante del jabón que se utiliza en limpieza, además el agua dura deja depósitos de sólidos y costras en las tuberías cuando se evapora. El agua dura no es perjudicial para la salud.

La reacción 12 muestra cómo se forman los depósitos sólidos que obstruyen las tuberías de una caldera, debido a que el calor convierte los bicarbonatos en carbonatos por pérdida de CO₂.^{7, 41}

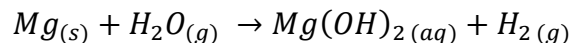


Reacción 12. Generación de carbonato de calcio como precipitado.

1.4.1 Magnesio

En soluciones acuosas el magnesio se presenta como Mg²⁺_(aq), MgOH¹⁺_(aq), Mg(OH)_{2(aq)} y MgSO₄, el sulfato de magnesio añade un sabor agrio al agua, presente principalmente en agua de mar con una solubilidad de 309 g/L a 10°C.

El agua de mar presenta concentraciones de 1300 ppm siendo el catión con mayor concentración después del sodio, los ríos contienen aproximadamente 4 ppm de magnesio. El magnesio es un elemento poco reactivo, este reacciona con el vapor de agua y aumenta su reactividad con niveles altos de oxígeno, reacción 13.



Reacción 13. Reacción de magnesio con vapor de agua.

El magnesio no solo se encuentra en el agua de mar sino también en ríos, agua de lluvia siendo estas las formas naturales de distribuirse dentro del medio ambiente, el contenido de magnesio en el agua potable es bastante relativo ya que no generan efectos negativos en los seres humanos y en animales. La presencia de magnesio afecta negativamente en la capacidad de limpieza de los detergentes formando precipitados insolubles en presencia de un jabón, por lo que la industria de limpieza añade aproximadamente un 40% de ablandador en los jabones que generan, hoy los agentes químicos usados en los jabones para ablandar son citrato de sodio, AEDT, ANT o intercambiadores iónicos como Zeolita A.

El magnesio se encuentra presente en el agua debido a que hay gran cantidad de minerales que contienen este elemento, por ejemplo la dolomita (CaMg(CO₃)₂) y la magnesita (MgCO₃). El magnesio tiene varias utilidades, por ejemplo el hidróxido de magnesio se aplica como floculante en plantas de tratamiento de aguas residuales, el sulfato de magnesio es usado en la industria cervecera y varias aleaciones del magnesio se aplican en las construcciones de coches y de aviones.¹⁸

1.4.2 Calcio

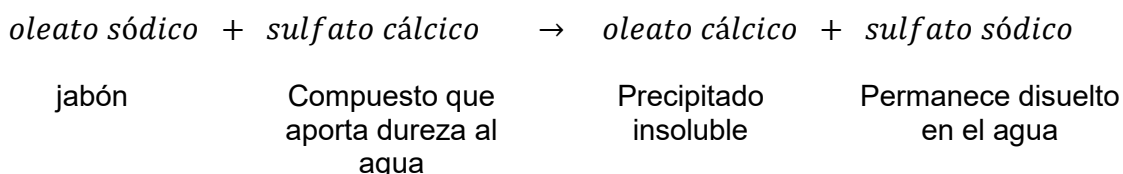
En el agua dulce el catión en mayor concentración es el calcio. Entre los minerales que contribuyen a las fuentes de este elemento está el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la anhidrita (CaSO_4), la dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), la calcita y la aragonita que son diferentes formas de minerales de CaCO_3 .

El agua que contiene altos niveles de dióxido de carbono disuelve fácilmente el calcio de sus carbonatos minerales, cuando la reacción se invierte se pierde dióxido de carbono y se forman depósitos de carbonato de calcio (reacción 12). El dióxido de carbono que el agua puede disolver por equilibrio con el aire no es suficiente para explicar los niveles de calcio disueltos en aguas naturales, sobre todo en aguas subterráneas.¹⁸

1.5 Compuestos usados como ablandadores

Por lo general, los sulfatos y bicarbonatos de calcio y magnesio son los responsables de la dureza. Sin embargo, todas las sales metálicas solubles comunes, excepto las de sodio, potasio y amoníaco, aumentan la dureza. Esto explica por qué las pastillas de jabón son generalmente una sal de sodio o potasio de un ácido orgánico como el palmítico o el oleico. El jabón dentro de agua dura genera un intercambio iónico con sal de calcio.

La reacción 14 continúa hasta que se agotan todas las sales de calcio disueltas. Por lo tanto, un ablandador es aquel compuesto que logre eliminar los iones calcio y magnesio disueltos dentro del agua.⁹



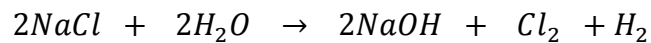
Reacción 14. Intercambio iónico entre el compuesto generador de dureza y el jabón.

1.5.1 Hidróxido de Sodio

El hidróxido de Sodio es una base fuerte, se disuelve con facilidad en agua disociándose por completo en sus iones a temperatura ambiente es un sólido cristalino, blanco, sin olor y que absorbe rápidamente Dióxido de carbono y humedad del aire generando Carbonato de Sodio. Es una sustancia muy corrosiva cuando se disuelve en agua o neutraliza libera gran cantidad de calor.

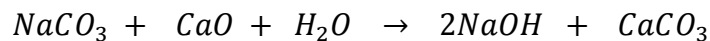
Las propiedades físicas del hidróxido de sodio son: un pH de 14, solubilidad en agua de 1.11 g/mL, peso molecular 40 g/mol, punto de ebullición a 1 atm 1.39°C y punto de fusión 318°C.

De forma general, el hidróxido de sodio se produce por electrólisis de soluciones acuosas de cloruro de sodio o por la reacción de carbonato de sodio con hidróxido de calcio. La forma más común de producción de hidróxido de sodio es como solución al 50% de cloruro de sodio, reacción 15.



Reacción 15. Producción de sosa caustica a partir de cloruro de sodio.

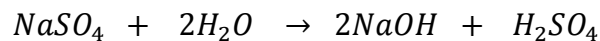
En el proceso de carbonato de sodio, se realiza una mezcla con una solución caliente de carbonato de sodio al 12% con una solución de óxido de calcio. En este proceso se precipita carbonato de calcio y queda en solución el hidróxido de sodio reacción 16.



Reacción 16. Producción de hidróxido de sodio por caustización de carbonato de sodio.

El carbonato se retira y la solución de hidróxido de sodio al 12% remanente se introduce en una serie de operaciones de evaporación y concentración.

También se puede producir por la combinación del proceso de electrólisis con celdas de diálisis, la materia prima consiste en sales inorgánicas de sodio que por acción del conjunto de operaciones se transforman el hidróxido de sodio y en el ácido correspondiente, reacción 17.



Reacción 17. Producción de hidróxido de sodio por medio de las celdas de electrólisis.

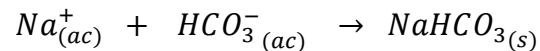
En el proceso se disponen series de celdas electrolíticas con membranas de intercambio iónico catiónicas, aniónicas y bipolares, genera generalmente una solución entre 15% y 30% con restos de las sales iniciales.

El hidróxido de sodio generalmente es usado en diluciones. Se usa en jabones, detergentes, papel, explosivos pigmentos y productos de la industria química en

general. En la jabonería se usa para la saponificación de grasas y sebos, en el tratamiento de aguas residuales y purificación de agua de proceso se emplea para regenerar resinas de intercambio iónico. Esta sustancia puede ingresar a vías de agua por acción de desagües industriales sin control provocando peligro en los organismos acuáticos por sus propiedades irritantes siendo una base fuerte y en agua se separa en iones Na^{+1} y OH^{-1} provocando la disminución en la acidez del agua.^{2, 39}

1.5.2 Bicarbonato de Sodio

El bicarbonato de sodio (NaHCO_3) es un polvo blanco con una densidad de 2.16 g/cm^3 , siendo un sólido cristalino muy soluble en agua. Se descompone si es calentado al aire a más de 55°C , desprendiendo dióxido de carbono, agua y carbonato de sodio.³⁵ Se encuentra en la naturaleza en muchos manantiales de agua mineral, se obtiene por cristalización en solución acuosa a partir de sus iones, reacción 18:



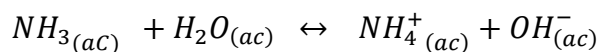
Reacción 18. Iones de bicarbonato de sodio.

El sodio $\text{Na}_{(ac)}^{+}$ se genera disolviendo cloruro de sodio (NaCl) en agua, medio en el cual se ioniza.



Reacción 19. Generación del ion sodio.

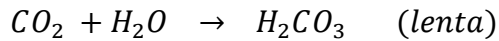
El ion $\text{HCO}_{3(ac)}^{-}$ se produce al pasar una corriente de CO_2 por una solución acuosa de hidróxido de amonio. Esta solución tiene amoníaco disuelto:



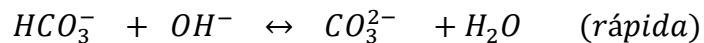
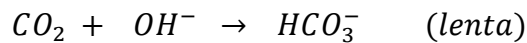
Reacción 20. Generación del ion bicarbonato antes de agregar CO_2 .

La reacción no es favorable para la formación de iones hidróxido debido a que el hidróxido de amonio es una base débil por lo que es necesario concentraciones de amoníaco altas para desplazar el equilibrio a medios fuertemente básicos.

Para la adición del CO₂, dependiendo del pH se llevan a cabo las siguientes reacciones:



Reacción 21. Reacciones en caso de tener un pH < 8



Reacciones 22. Reacciones en caso de tener un pH > 10

En el caso del pH, si se encuentra entre los valores de 8 y 10 no hay reacción predominante dándose ambas por igual, generando tanto HCO₃⁻ como CO₃²⁻.

En el proceso de añadir dióxido de carbono en una solución amoniacal saturada de cloruro de sodio están presentes mayoritariamente en solución los iones: Na⁺, NH₄⁺, Cl⁻, HCO₃⁻ y CO₃²⁻. En la tabla 1.4 se muestran las solubilidades de las sales que son más posibles de obtener como precipitado: NaCl, NH₄Cl, NaHCO₃, NH₄HCO₃, (NH₄)₂CO₃, Na₂CO₃.

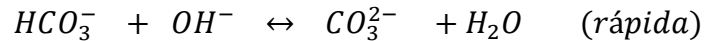
Tabla 1.4 Solubilidad en agua a 10 °C y 30°C .

Sal	$\frac{g_{sal}}{100 g_{H_2O}}$ a 10°C	$\frac{g_{sal}}{100 g_{H_2O}}$ a 30°C
NaCl	35.8	36.3
NH₄Cl	33.3	41.4
NH₄HCO₃	15.8	27.0
NaHCO₃	8.15	11.1
(NH₄)₂CO₃	84	----
Na₂CO₃	12.5	40.5

(http://dec.fq.edu.uy/catedra_inorganica/inorganica/practica4.pdf)⁴⁷

Los valores de solubilidad de la tabla 1.4 están determinados en agua pura y varían según las condiciones del medio pero la relación de solubilidad se mantiene siendo en este caso el NaHCO₃ el más insoluble de los productos.

El bicarbonato de sodio (NaHCO_3) es usado en la industria para la obtención de carbonato de sodio (Na_2CO_3).⁴⁷

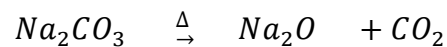


Reacciones 23. Descomposición del bicarbonato de sodio a $T > 270^\circ\text{C}$.

1.5.3 Carbonato de Sodio

El carbonato de sodio (Na_2CO_3) es un polvo granuloso blanco inodoro con punto de fusión de 851°C , de densidad relativa al agua de 2.54 g/cm^3 , presenta una solubilidad de 71 g/L a 0°C y 471 g/L a 32°C con un peso molecular de 105.99 g/mol . Es un compuesto higroscópico por lo que absorbe fácilmente la humedad del aire, sus soluciones son bases fuertes.

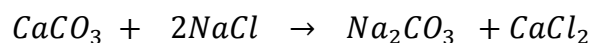
Es usado para la fabricación de vidrio, donde el carbonato de calcio se descompone para dar lugar a Na_2O que da mayor fluidez al vidrio y disminuye su temperatura de fusión.²⁹



Reacciones 24. Descomposición térmica del Carbonato de Sodio.

También es usado para la producción de fosfatos de sodio, fertilizantes, jabón, detergentes y tratamiento de aguas,

La industria cloro-álcali produce primariamente tres sustancias: cloro, hidróxido de sodio y carbonato de sodio usando como materia prima el cloruro de sodio. La obtención del carbonato de sodio (Na_2CO_3) se realiza mediante el proceso Solvay, este proceso implica seis reacciones.

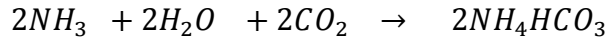


Reacción 25. Reacción global para la generación de Na_2CO_3 .

El proceso comienza con la producción de CO_2 que se obtienen calentando la piedra caliza a $1000 - 1100^\circ C$ Estas dos primeras reacciones tienen por objeto la preparación de la solución de NH_4HCO_3 .

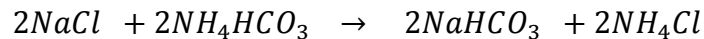


Reacción 25.1 Obtención de Dióxido de carbono.

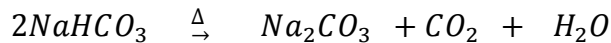


Reacción 25.2 Obtención de Bicarbonato de Amonio.

Las siguientes dos reacciones son las centrales para el proceso de Solvay, donde el bicarbonato de sodio precipitado es escurrido, secado y calcinado a $200^\circ C$ para ser transformado en carbonato de sodio.



Reacción 25.3 Obtención de Bicarbonato de Sodio.

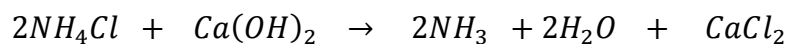


Reacción 25.4 Obtención de Carbonato de Sodio.

El CaO (Cal viva) producido en la descomposición de la piedra caliza se transforma en $Ca(OH)_2$ (cal apagada), por adición de agua, este hidróxido se hace reaccionar con NH_4Cl (Cloruro de Amonio) y así recuperar el amoniaco necesario para la reacción 25.2.

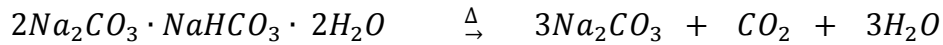


Reacción 25.5 Obtención de Hidroxido de Calcio.



Reacción 25.6 Recuperación de Amoniaco.

El proceso Solvay usa como materia prima la piedra caliza y cloruro de sodio, el proceso se realiza en continuo por lo que usa una cantidad constante de amoníaco, el cual es regenerado dentro del mismo proceso. Por otro lado, parte del consumo mundial de carbonato de sodio es abastecido mediante fuentes naturales como la descomposición térmica del mineral trona.⁴⁸



Reacciones 26. Descomposición térmica del mineral trona.

1.5.4 Hidróxido de Calcio

El Hidróxido de Calcio ($Ca(OH)_2$) es un sólido blanco inodoro con punto de fusión y ebullición en $-273.15^\circ C$, de densidad 2.211 g/cm^3 y peso molecular 74.093 g/mol . También es conocida como cal apagada o cal hidratada, se obtiene a partir de la piedra caliza mediante un proceso de calcinación que es llevado hasta $1000 - 1200^\circ C$ la temperatura de descomposición de la piedra caliza, donde se obtiene Oxido de calcio o cal viva (CaO) y se favorece la reacción mediante el retiro de CO_2 (Reacción 25.1). Posteriormente con la cal viva obtenida es apagada con agua para formar así el hidróxido de calcio, que finalmente se seca y se muele.^{13, 30}

1.6 Equilibrios de Precipitación y solubilidad

Los equilibrios de precipitación y solubilidad tienen múltiples aplicaciones como:

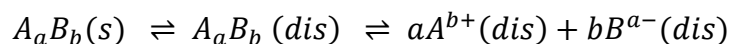
- Identificación de especies químicas que pueden formar sustancias sólidas insolubles con características específicas
- La separación selectiva de especies químicas, con base en sus diferencias de solubilidad
- La determinación cuantitativa de especies químicas, con base en sus diferencias de solubilidad.

Estos equilibrios en disoluciones acuosas implican la presencia de dos o más fases; una líquida (disolución acuosa) y la fase o fases sólidas constituidas por sustancias capaces de entrar a la disolución, ya sea como especies cargadas eléctricamente (iones) o como especies neutras (moléculas).

1.6.1 Equilibrios de solubilidad

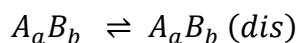
Un equilibrio de solubilidad es aquel en el cual la especie sólida al entrar en la disolución como moléculas o como iones estos conservan las relaciones estequiométricas que tienen en las especies del sólido.

El equilibrio de disolución de un electrolito poco soluble de fórmula A_aB_b se representa por la siguiente ecuación:



Las constantes relacionadas con el equilibrio anterior son:

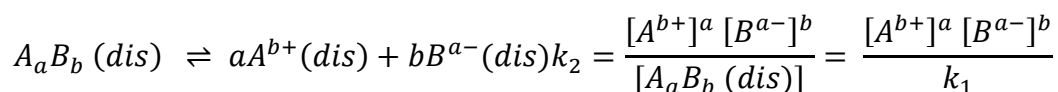
Primer Equilibrio



$$k_1 = \frac{[A_aB_b(dis)]}{[A_aB_b(s)]}$$

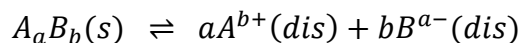
$$[A_aB_b(s)] = 1 \text{ si es un solido puro } \therefore k_1 = [A_aB_b(dis)] = \text{solubilidad intrinseca}$$

Segundo Equilibrio



$$k_1 k_2 = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b$$

Tercer equilibrio



$$k_3 = \frac{[A^{b+}]^a [B^{a-}]^b}{[A_aB_b(s)]} = \frac{[A^{b+}]^a [B^{a-}]^b}{1}$$

$$\therefore K_S = k_3 = k_1 k_2 = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b$$

Por lo tanto mediante las ecuaciones anteriores la constante de producto de solubilidad queda:

$$K_S = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b$$

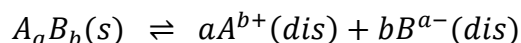
1.6.2 Equilibrios de precipitación

Estos equilibrios son aquellos que se establecen cuando se adiciona a una especie en disolución, otra que puede formar con ella un sólido poco soluble. Dentro de los equilibrios hay factores que afectan como:

- Principio de Le Chatelier. Efecto del calor: La constante de equilibrio para los procesos endotérmicos aumenta al incrementarse la temperatura de acuerdo a la expresión de van't Hoff:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

- Efecto del ion común: Si se agrega un ion común ya sea A^{b+} o B^{a-} para el equilibrio siguiente se puede lograr una precipitación más cuantitativa.



- Efecto de la fuerza iónica: La constante K_S solo esta considerando las concentraciones pero la constante termodinámica K_S^θ implica actividades

$$K_S^\theta = a_A^a a_B^b$$

$$K_S^\theta = (C_A)^a (f_A)^a (C_B)^b (f_B)^b$$

$$K_S = (C_A)^a (C_B)^b$$

$$F = (f_A)^a (f_B)^b$$

$$K_S^\theta = K_S F$$

El coeficiente de actividad f_i se puede calcular mediante la ecuación de Debye – Huckel o Davies considerando un intervalo de fuerza iónica entre $0.02 < I < 0.2$, en cuanto mayor sea la fuerza iónica, el compuesto insoluble podrá disolverse más.³¹

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

Dónde:

$A = 0.5091$ a $25^\circ C$ para agua

$A = 0.4917 + 6.709 \times 10^{-4} T + 3.5213 \times 10^{-6} T^2$ para agua a diferentes temperaturas

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i$$

C_i = Concentración de cada especie iónica i

Z_i = carga de cada especie i

La tabla 1.5 con los valores de las constantes de solubilidad de ciertos compuestos posibles de ser precipitados mediante el ablandamiento químico.

Tabla 1.5 Constantes de producto de solubilidad típicas .
(Davis Mackenzie L., et al (2004))¹¹

Ecuación de Equilibrio	K_s a 25° C
$CaCO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	4.95×10^{-9}
$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2OH^-$	7.88×10^{-6}
$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$	5.66×10^{-12}
$MgCO_3 \rightleftharpoons Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	1.15×10^{-5}
$CaSO_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_4^{2-}$	3.73×10^{-5}

- Efecto del pH como se muestra en la figura 1.1 hay cierto predominio de CO_2 , HCO_3^- y CO_3^{2-} en función del pH dentro del agua.

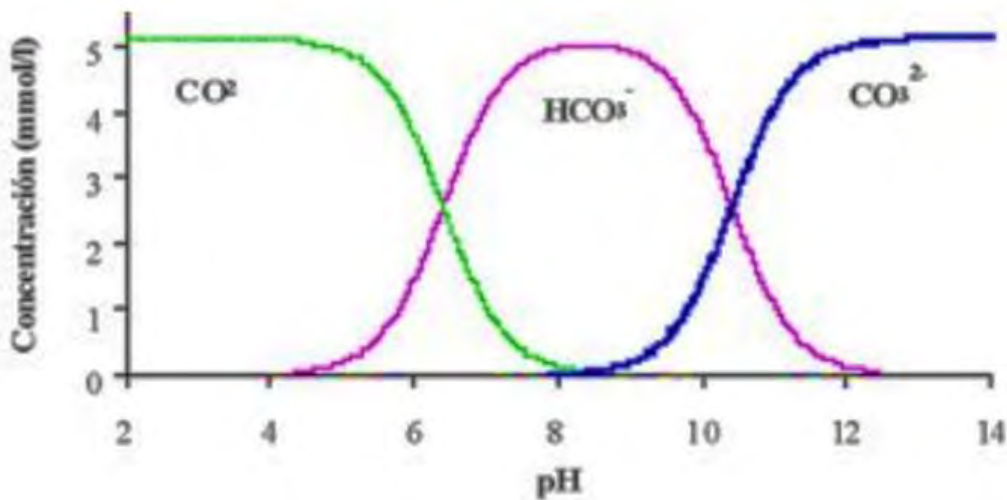


Figura 1.1. Distribución de especies carbonatadas en el agua con respecto al pH .

(Barceló Icela D., et al (2002))⁶

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA

2.1 Caracterización inicial de la muestra para diseño del tratamiento batch

La primera actividad realizada fue la caracterización de la muestra de agua congénita “M201” cruda, procedente de la Central de Almacenamiento y Bombeo (CAB) del Activo de Producción Poza Rica-Altamira (APPRA), los parámetros analizados fueron: Dureza Total, Dureza de Calcio, DQO, pH, Conductividad eléctrica, Grasas y Aceites, Alcalinidad, DBO₅, Sólidos Totales, Sólidos Suspendidos y Sólidos Disueltos (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Parámetros fisicoquímicos establecidos bajo la Normatividad.

Parámetro	Norma	Método
Dureza Total	NMX-AA-072-SCFI-2001	Titulación
Dureza de Calcio	ASTM D 511	Titulación
Dureza de Magnesio	ASTM D 511	Titulación
Grasas y Aceites	NMX-AA-005-SCFI-2000	Soxhlet
Alcalinidad	ASTM D3875	Titulación Potenciométrica
Demanda Química de Oxígeno (DQO)	NMX-AA-030/2-SCFI-2011	Tubo Sellado a Pequeña Escala
Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO ₅)	NMX-AA-028-SCFI-2001 y NMX-AA-012-SCFI-2001	Yodo métrico
Sólidos Totales, Suspendidos y Disueltos Totales (ST, SS, SDT)	NMX-AA-034-SCFI-2015	Gravimetría

El objetivo es reducir la concentración de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} presente en el agua congénita, un medio indirecto de la medición de estos iones es la determinación analítica de la Dureza Total y la Dureza de Calcio, por lo tanto con el valor obtenido de la Dureza Total de la muestra M201 cruda se realizó el cálculo estequiométrico de la cantidad de cada producto químico ($NaOH$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$) necesario para realizar el ablandamiento considerando un volumen de 600 mL de muestra, como se indica posteriormente:

$$600 \text{ ml M201} \left(\frac{4.67 \text{ ml EDTA}}{1 \text{ ml M201}} \right) \left(\frac{0.01 \text{ mol EDTA}}{1000 \text{ ml EDTA}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } Ca^{2+}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol } OH^-}{1 \text{ mol } Ca^{2+}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol } OH^-} \right) \left(\frac{1000 \text{ ml NaOH}}{10 \text{ mol NaOH}} \right) = 5.60 \text{ ml NaOH}$$

$$600 \text{ ml M201} \left(\frac{4.67 \text{ ml EDTA}}{1 \text{ ml M201}} \right) \left(\frac{0.01 \text{ mol EDTA}}{1000 \text{ ml EDTA}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ca}^{2+}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol CO}_3^{2-}}{1 \text{ mol Ca}^{2+}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_3^{2-}} \right) \left(\frac{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \right) \left(\frac{99.5\%}{100\%} \right) = \mathbf{2.96 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}$$

$$600 \text{ ml M201} \left(\frac{4.67 \text{ ml EDTA}}{1 \text{ ml M201}} \right) \left(\frac{0.01 \text{ mol EDTA}}{1000 \text{ ml EDTA}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ca}^{2+}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol HCO}_3^-}{1 \text{ mol Ca}^{2+}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol NaHCO}_3}{1 \text{ mol HCO}_3^-} \right) \left(\frac{84 \text{ g NaHCO}_3}{1 \text{ mol NaHCO}_3} \right) \left(\frac{99.7\%}{100\%} \right) = \mathbf{4.69 \text{ g NaHCO}_3}$$

Conociendo las concentraciones estequiométricas se consideró realizar el procedimiento experimental con una concentración igual, una superior y una inferior a la calculada, posteriormente se realizó el proceso de tratamiento a condiciones ambiente en un reactor batch. Para lo cual se utilizaron los productos químicos a las cantidades citadas en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Concentraciones de los Producto Químicos para el proceso de ablandamiento.

Producto Químico	Peso (g)
NaOH	1.55
	2.33
	3.88
NaHCO ₃	2.62
	4.56
	6.98
Na ₂ CO ₃	1.49
	2.92
	4.50

2.2 Tratamiento batch a temperatura ambiente (Prueba de jarras)

La prueba en jarras consistió en añadir las cantidades de productos citados en la *Tabla 2.2* Se programó una primera agitación rápida a 150 rpm durante 3 minutos, cuyo fin es formar coágulos y una etapa posterior a 25 rpm por aproximadamente 1 día para favorecer el equilibrio de la reacción. En la *Figura 1* se muestra el resultado de la prueba después de realizar el tratamiento, se observa de izquierda a derecha de menor a mayor concentración Na₂CO₃ y NaHCO₃.



Figura 2.1. Tratamiento en prueba de jarras de M201.

Una vez terminado el tratamiento las muestras se trasvasaron a frascos de vidrio previamente etiquetados para su identificación donde se mantuvieron durante la caracterización (Figura 2.2).

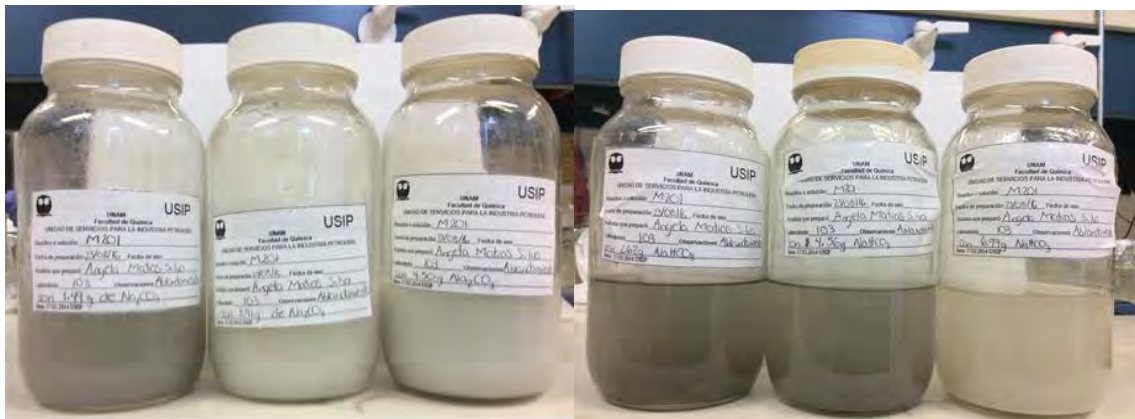


Figura 2.2. Muestras trasvasadas y etiquetadas después del tratamiento de ablandamiento

En la Figura 2.3 se muestra el diagrama sobre el procedimiento que se realizó para la caracterización de los parámetros establecidos anteriormente.

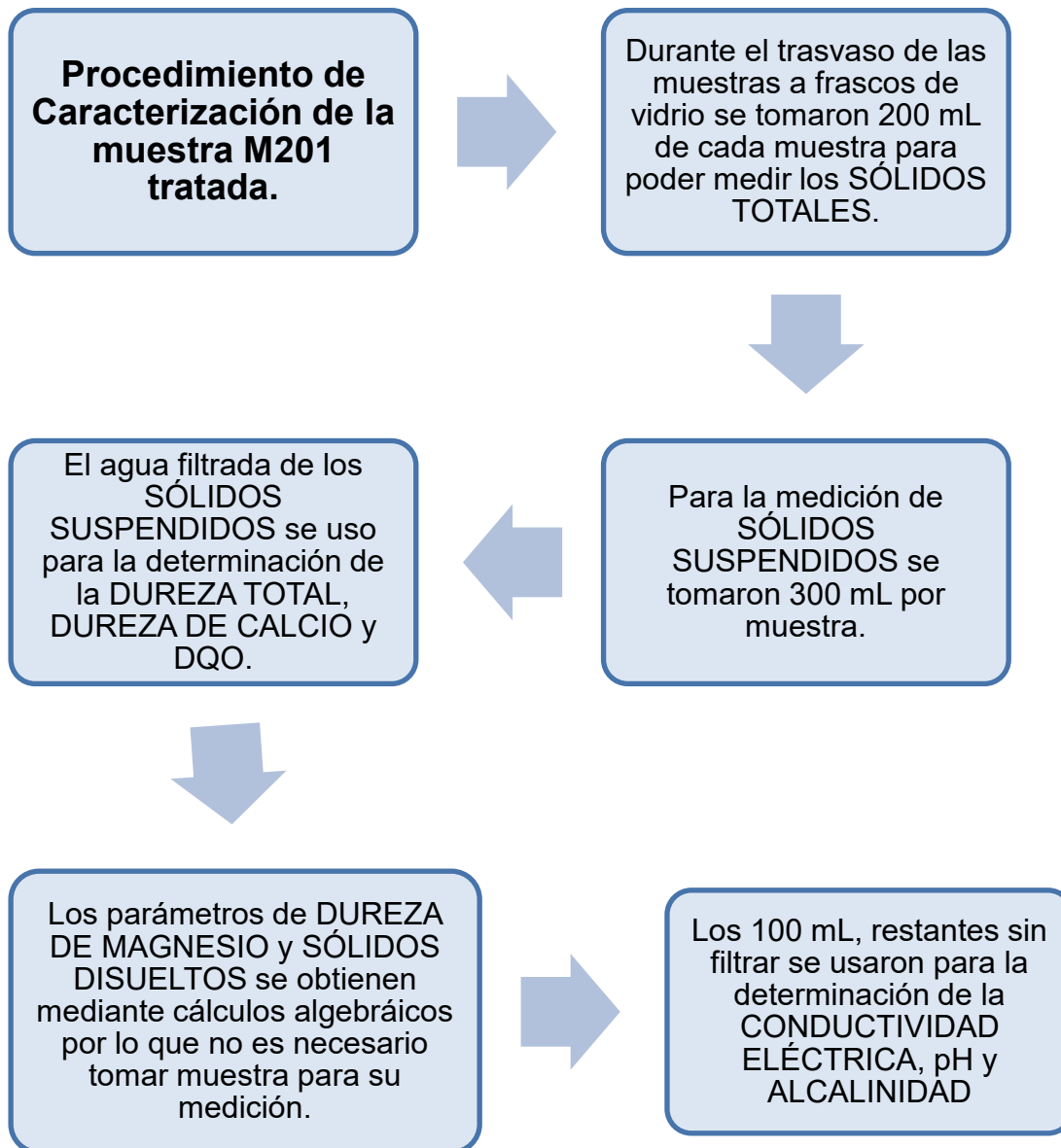


Figura 2.3 Diagrama del Procedimiento de caracterización de la muestra tratada.

2.3 Caracterización de dos muestras diferentes después del tratamiento

Se realizó el tratamiento de ablandamiento con el compuesto que presentó el mejor rendimiento para las muestras M201 y M238, procedimiento citado en la Figura 2.4.

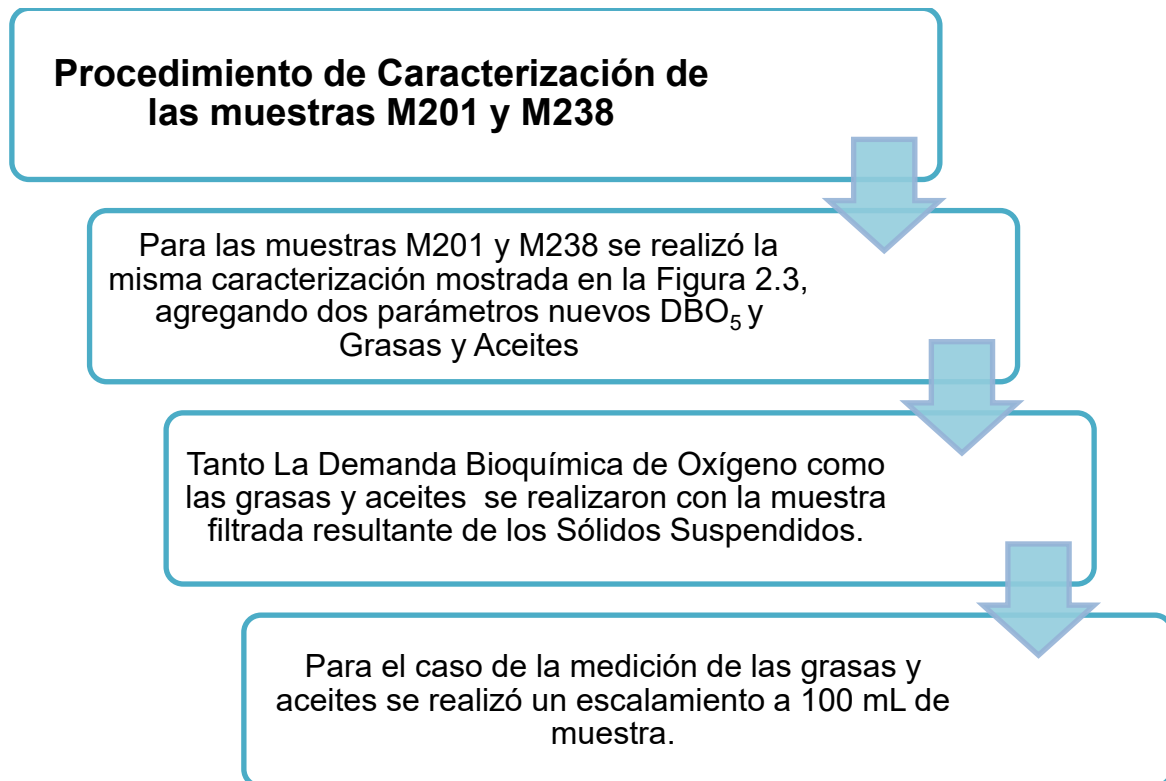


Figura 2.4 Diagrama del Procedimiento de caracterización de las muestras M201 y M238 tratadas.

2.4 Diseño de Experimentos Factorial para optimización de tratamiento por adición de compuestos (mezcla cal/carbonato)

En esta tercera parte y para mejorar los resultados se decidió ocupar una mezcla del mejor compuesto ya elegido (Na_2CO_3) con cal hidratada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), dejando constante la concentración definida de carbonato de sodio (Na_2CO_3) y variando la cantidad de cal hidratada tomando en cuenta un exceso de los cálculos estequiométricos realizados en base a la dureza total, considerando desde un 0% (solo Na_2CO_3) hasta un 100% (solo $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Los cálculos estequiométricos para agregar los compuestos químicos fueron los siguientes:

Cantidad estequiométrica de carbonato de sodio calculada en base a la dureza total.

$$700 \text{ ml M201} \left(\frac{4.67 \text{ ml EDTA}}{1 \text{ ml M201}} \right) \left(\frac{0.01 \text{ mol EDTA}}{1000 \text{ ml EDTA}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ca}^{2+}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol CO}_3^{2-}}{1 \text{ mol Ca}^{2+}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol CO}_3^{2-}} \right) \left(\frac{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \right) \left(\frac{99.5\%}{100\%} \right) = \mathbf{3.45 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}$$

Cantidad estequiométrica de hidróxido de calcio calculada en base a la dureza total.

$$700 \text{ ml M201} \left(\frac{4.67 \text{ ml EDTA}}{1 \text{ ml M201}} \right) \left(\frac{0.01 \text{ mol EDTA}}{1000 \text{ ml EDTA}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ca}^{2+}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{2 \text{ mol OH}^-}{1 \text{ mol Ca}^{2+}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ca(OH)}_2}{2 \text{ mol OH}^-} \right) \left(\frac{74 \text{ g Ca(OH)}_2}{1 \text{ mol Ca(OH)}_2} \right) \left(\frac{95\%}{100\%} \right) = \mathbf{2.29 \text{ g Na}_2\text{CO}_3}$$

Tabla 2.3 Pesos de mezcla cal
Tabla 2.3 Pesos de mezcla cal/carbonato. (temperatura 45°C)
/carbonato. (temperatura 45°C)

	Na₂CO₃ (g)	Ca(OH)₂ (g)
	0.0000	6.8946
	5.1729	5.5178
	5.1717	3.4474
	5.1721	1.3775
	5.1720	0.000

2.5 Evaluación del efecto de la temperatura en el proceso de ablandamiento

Por último, se realizaron pruebas a diferentes temperaturas: temperatura ambiente (19 °C), temperatura mayor (45 °C) y temperatura menor (3.5°C) para analizar su efecto.

El tratamiento a una temperatura mayor al ambiente se realizó a las cinco muestras representadas en la Tabla 2.3. Mientras que el tratamiento a temperatura ambiente y a menor temperatura solo se realizó a las siguientes muestras (Tabla 2.4).

Tabla 2.4 Pesos de carbonato de sodio e hidróxido de calcio para diferentes temperaturas.

Condiciones	Temperatura mayor al Ambiente (45 °C)		Temperatura Ambiente (19 °C)		Temperatura menor a l Ambiente (3.5°C)	
	Porcentaje de adición	20%	0%	20%	0%	20%
Na_2CO_3 (g)	5.1721	5.1720	5.1713	5.1723	5.1732	5.1731
$Ca(OH)_2$ (g)	1.3775	0.000	1.3763	0.000	1.3795	0.000

CAPITULO 3

RESULTADOS

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de la experimentación realizada. En la Tabla 3.1 se presentan los valores obtenidos de la caracterización inicial para la muestra utilizada.

Tabla 3.1. Caracterización inicial de muestra "M201".

Característica		Valor	Desviación estándar	Unidad
Dureza Total		4567	± 94.28	mg/L CaCO ₃
Dureza de Calcio		3367	± 94.28	mg/L CaCO ₃
Dureza de Magnesio		1200	± 163.30	mg/L CaCO ₃
DQO		1475	± 38.00	mg/L
pH		8.01	± 0.15	
Conductividad eléctrica		46.11	± 0.00	mS/cm
Alcalinidad	Total	1220	± 0.16	mg/L
	hidróxidos	0	± 0.00	mg/L
	carbonatos	0	± 0.00	mg/L
	Bicarbonatos	1220	± 0.00	mg/L
Sólidos	Totales (ST)	27397	± 337.50	mg/L
	Suspendidos (SS)	56	± 28.66	mg/L
	Disueltos (SD)	27341	± 305.50	mg/L

3.1 Selección del compuesto de acuerdo con su efectividad durante el tratamiento

A continuación se muestran los valores de los parámetros obtenidos de la Muestra M201 tratada con los tres compuestos químicos.

3.1.1 Dureza Total

Los resultados presentados pretenden hacer una comparación entre los productos químicos seleccionados (NaOH, Na₂CO₃ y NaHCO₃), resaltando la mejor disminución de los cationes Mg²⁺ y Ca²⁺ generadores de la dureza.

La figura 3.1, describe la tendencia de la disminución de la dureza total con respecto al aumento de la concentración de cada producto químico, la mayor pendiente está dada por el carbonato de sodio (Na₂CO₃) que es el producto químico que logra dar la mayor reducción de dureza, mientras que para el bicarbonato de sodio (NaHCO₃) y el hidróxido de sodio (NaOH) se llega a distinguir una meseta entre los dos últimos valores, lo cual podría indicar que aunque se aumentará la concentración de estos productos químicos ya no será posible lograr reducciones significativas de la dureza.

Al agregar 4.5019 g de Na_2CO_3 a la muestra cruda se obtiene un 93.43% de reducción de la Dureza Total siendo este el mejor compuesto de ablandamiento realizando un cambio de Dureza Total de $4567 \pm 94.28 \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}}$ (Valor de M201 cruda) a $300 \pm 23.57 \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{L}}$.

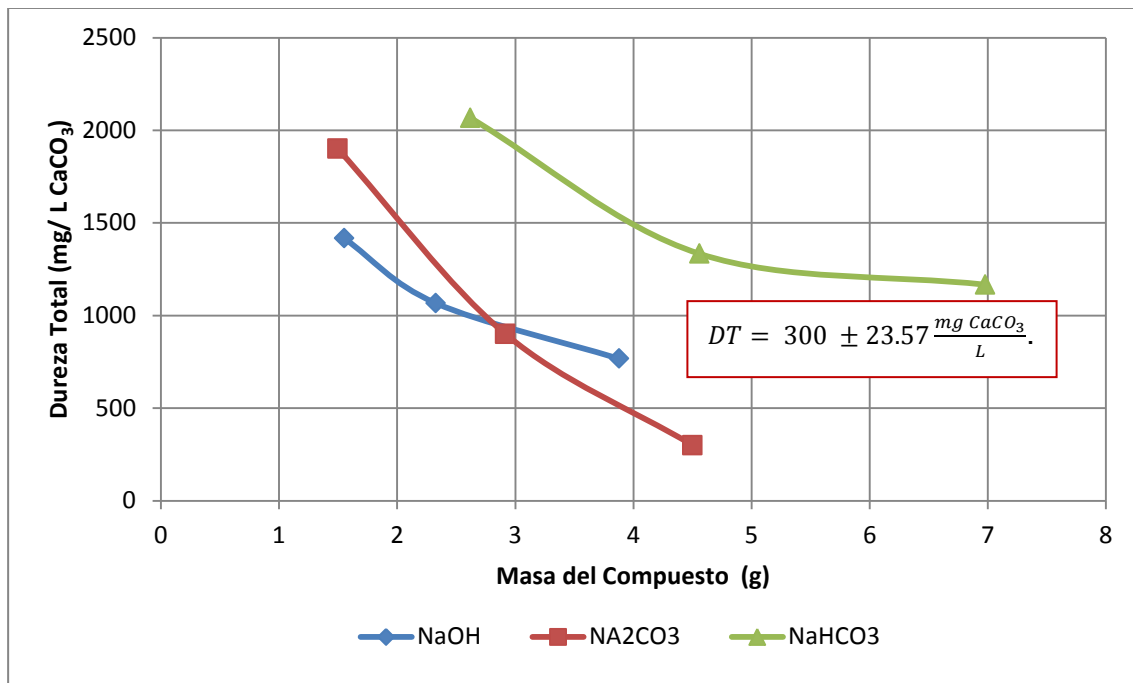


Figura 3.1 Disminución de la Dureza Total con respecto a cada compuesto químico.

3.1.2 Dureza de Calcio.

La dureza de Calcio mide exclusivamente los iones de calcio (Ca^{2+}) presentes en la muestra. En la *figura 3.2*, se observa que, con respecto a la tendencia, si se utiliza hidróxido de sodio (NaOH) aún es posible reducir la dureza de calcio mientras que para el carbonato de sodio (Na_2CO_3) y el bicarbonato de sodio (NaHCO_3) la dureza de calcio se elimina por completo.

En el caso de carbonato de sodio (Na_2CO_3) las dos concentraciones más altas redujeron totalmente la dureza de calcio, esto puede ser debido a que este compuesto químico tiene un ion carbonato con valencia 2- (CO_3^{2-}), por lo que solo es necesario la mitad de estos iones, con respecto a los otros dos productos usados que tienen un ion de valencia 1- (HCO_3^- , OH^-).

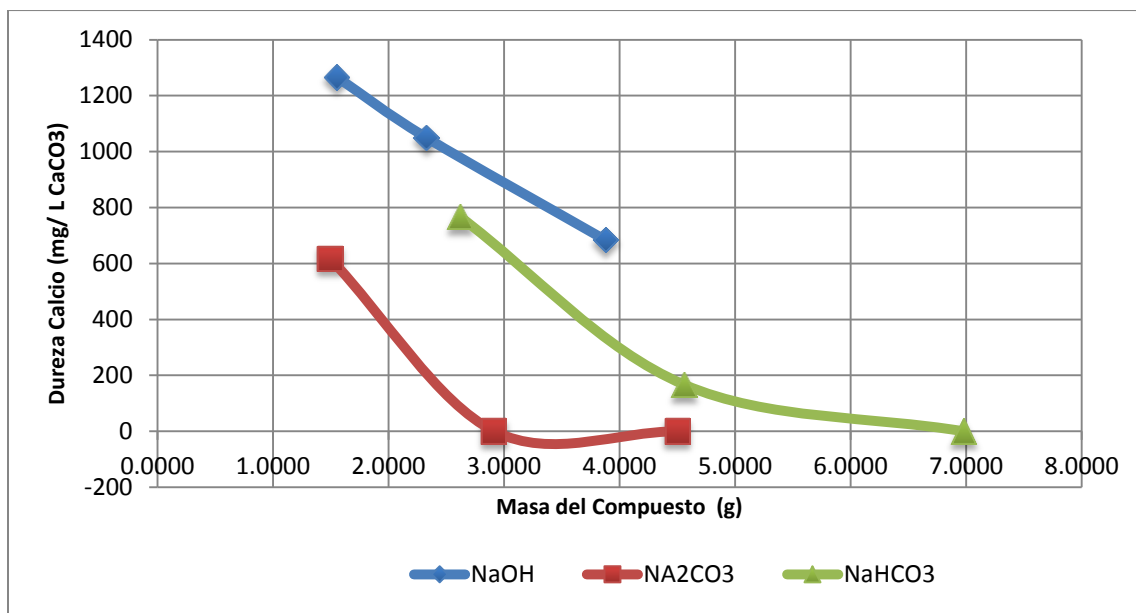


Figura 3.2 Disminución de la Dureza de Calcio con respecto a cada Compuesto Químico.

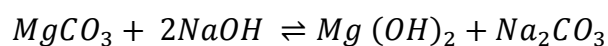
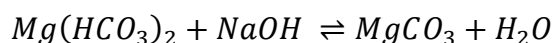
3.1.3 Dureza de Magnesio.

Cabe mencionar que la Dureza de Magnesio está calculada mediante:

$$\text{Dureza de Magnesio} = \text{Dureza total} - \text{Dureza de Calcio}$$

Dentro de la figura 3.3 se muestra la disminución de la dureza de magnesio para los tres compuestos químicos usados, sin embargo donde se usó NaOH los resultados muestran un mínimo, esto se puede deber a que el punto siguiente del mínimo tuvo mayor disminución en la dureza de calcio que en la dureza total, lo que lo lleva a tener una mayor dureza de magnesio para compensar la pérdida generada por la dureza de calcio.

La mayor disminución de la dureza de calcio se puede deber que respecto a la figura 1.1 la muestra M201 cruda con $pH_{inicial} = 8$ presenta mayoritariamente compuestos de bicarbonato (HCO_3^-) por lo tanto la mayoría del magnesio disuelto se encuentra como:



Reaccion 27 y 28. Precipitación de hidróxido de Magnesio por adición de hidróxido de sodio

Al precipitarse el magnesio como $Mg(OH)_2$ produce carbonato de sodio el cual ayuda a reducir la dureza no carbonatada como muestran las reacciones 9 y 10 en antecedentes. La mayor disminución se dio con hidróxido de sodio ($NaOH$), sin embargo este tratamiento aun presenta Dureza de Calcio y no reduce en su totalidad a la Dureza de Magnesio dejándolo como el peor producto químico para ablandar.

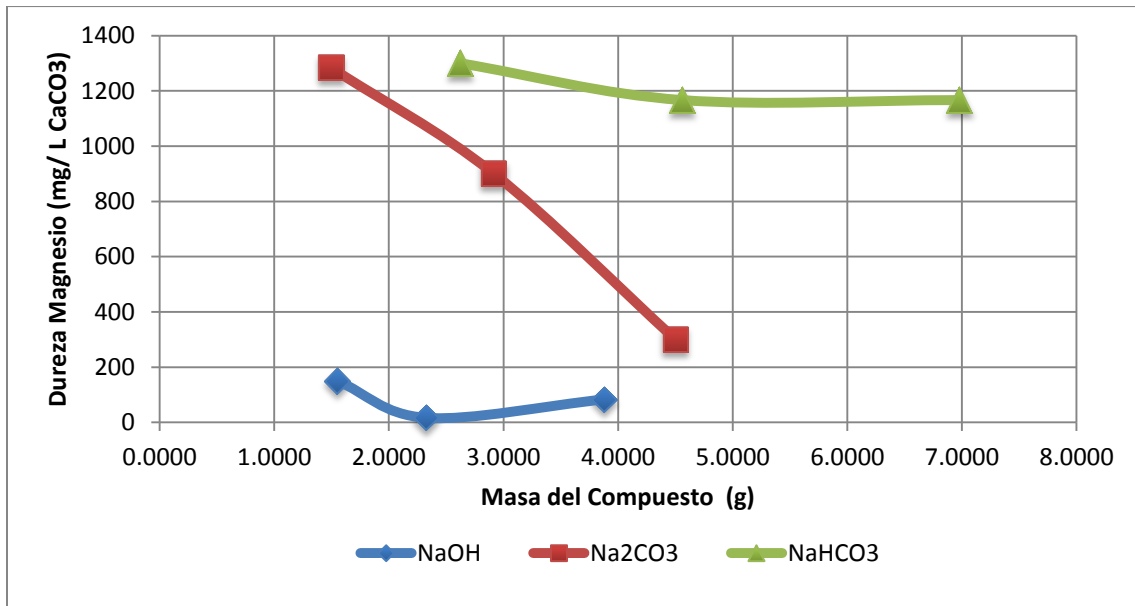


Figura 3.3. Comportamiento de la Dureza de Magnesio utilizando distintos compuestos químicos.

En los tres casos (6.9793 g de $NaHCO_3$, 2.9169 g de Na_2CO_3 y 4.5019 g de Na_2CO_3) donde hubo una disminución del 100% de la dureza de Calcio, la dureza de Magnesio será la misma que la Dureza total. En realidad se espera que con cualquiera de los tratamientos se logre una disminución máxima y después lleguemos a una estabilidad.

3.1.4 Demanda Química de Oxígeno

La Demanda Química de Oxígeno se entiende como la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible a ser oxidada, por lo tanto la gráfica muestra que en el tratamiento con Hidróxido de sodio ($NaOH$), es donde hay menor cantidad de materia oxidable, mientras que el carbonato de sodio (Na_2CO_3) y el bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) se presenta una mayor cantidad de DQO esto puede deberse a la generación de complejos que no precipitaron.

En la figura 3.4 los datos de tratamiento con $NaOH$ y $NaHCO_3$ presentan un máximo, esto se puede deber a un error experimental durante el tratamiento, ya que la DQO tiende a disminuir si se da aireación a el agua. En realidad se esperaría que los datos tuvieran un orden creciente con pendiente pequeña debido a que estamos disminuyendo los iones Ca^{2+} , los cuales ayudan a disminuir el tiempo de reacción en la ozonización como tratamiento para disminución de DQO.³⁵

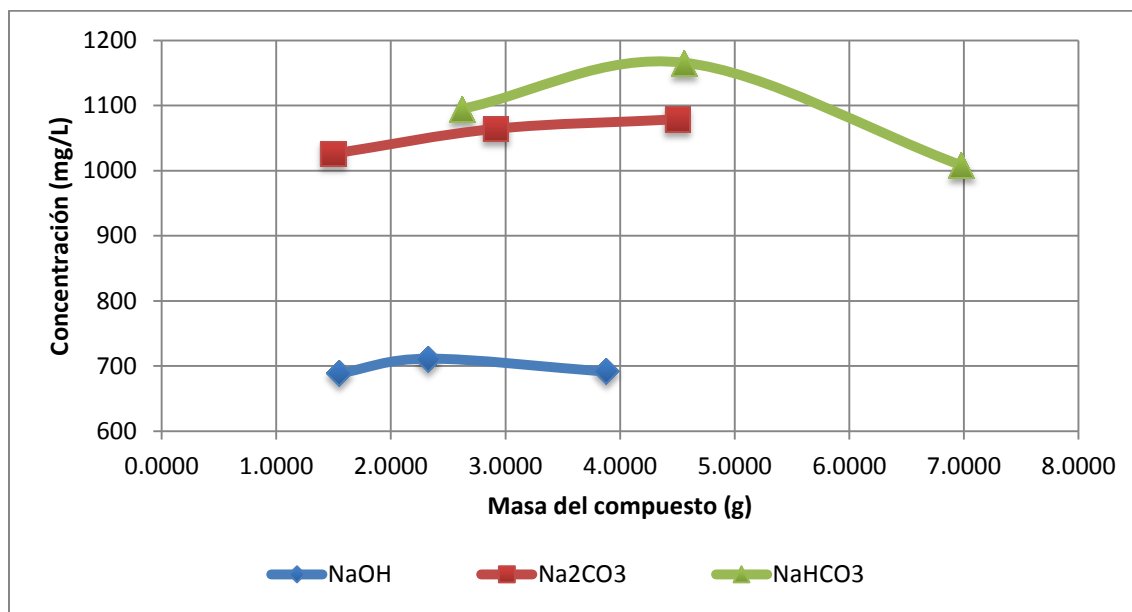


Figura 3.4 Comportamiento de la Demanda Química de Oxígeno.

3.1.5 Valor de pH

Es el potencial de hidrógeno indica las concentraciones de los iones hidrógeno o hidroxilos. El pH de los productos químicos usados tiende a ser básico por sí solo, es por esto que para los tres casos se muestra un aumento del pH al aumentar su concentración, dentro de la *figura 3.5* el tratamiento más básico es el realizado con hidróxido de sodio ($NaOH$) debido a que se agrega el ion hidroxilo (OH^-).

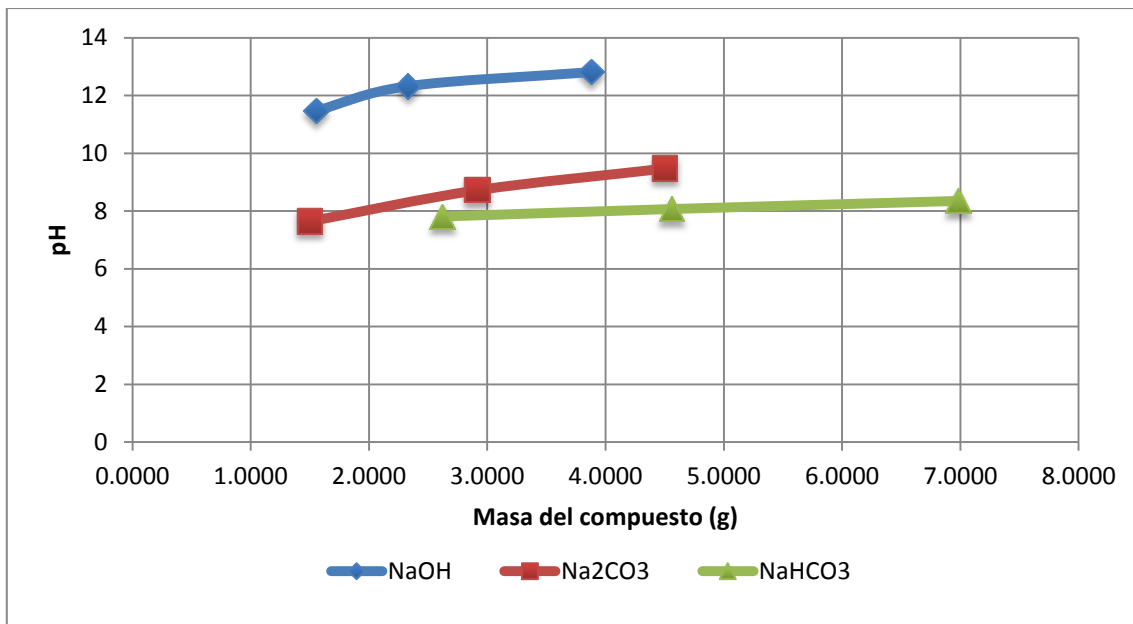


Figura 3.5. Aumento del pH utilizando los diferentes Compuesto químicos.

3.1.6 Conductividad eléctrica

Los resultados de la *figura 3.6* muestran un incremento en la conductividad eléctrica cuando se adiciona más de cada producto químico, siendo el hidróxido de sodio (NaOH) el de mayor pendiente. Esto se debe al aumento de especies solubles dentro de la muestra.

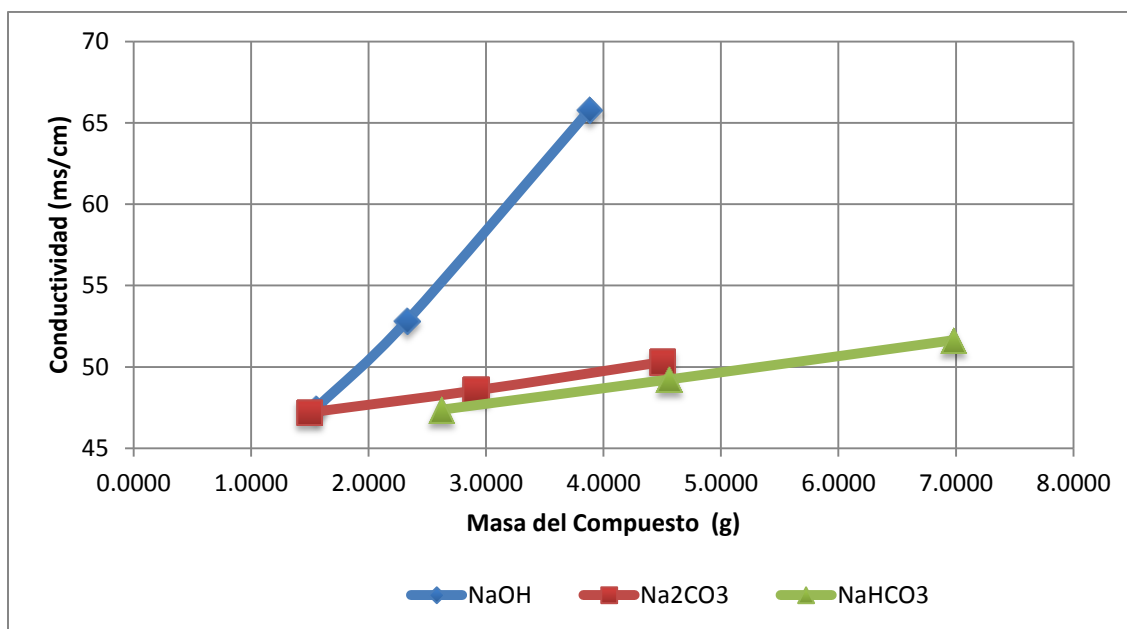


Figura 3.6 Aumento de la conductividad para cada compuesto químico usado.

3.1.7 Alcalinidad:

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados de la determinación de alcalinidad después del proceso de ablandamiento utilizando cada producto seleccionado.

Tabla 3.2 Aumento de la Alcalinidad después del tratamiento de ablandamiento.

Compuesto Químico	Peso (g)	Alcalinidad Total (mg/L CaCO ₃)	Desviación Estándar	% Aumento de Alcalinidad Total	Hidróxido (mg/L)	Carbonato (mg/L)	Bicarbonato (mg/L)
M201	0	1220	±0.16	0.00	0	0	1220
NaOH	1.552	3890	±0.20	218.85	4850	2600	0
	2.328	5390	±1.40	341.80	270	5120	0
	3.88	7450	±3.00	510.66	0	2500	1390
NaHCO ₃	2.6206	1075	±0.50	-11.89	0	0	1075
	4.5601	2075	±1.50	70.08	0	0	2075
	6.9793	4200	±0.00	244.26	0	300	3900
Na ₂ CO ₃	1.4975	3050	±1.00	150.00	0	0	3050
	2.9169	4300	±0.40	252.46	0	0	4300
	4.5019	7400	±1.00	506.56	0	1950	5450

La alcalinidad aumenta conforme se adicionan los productos químicos, debido a que estos están conformados principalmente por las especies que se relacionan con este parámetro que son hidróxidos, carbonato y bicarbonatos (figura 3.7).

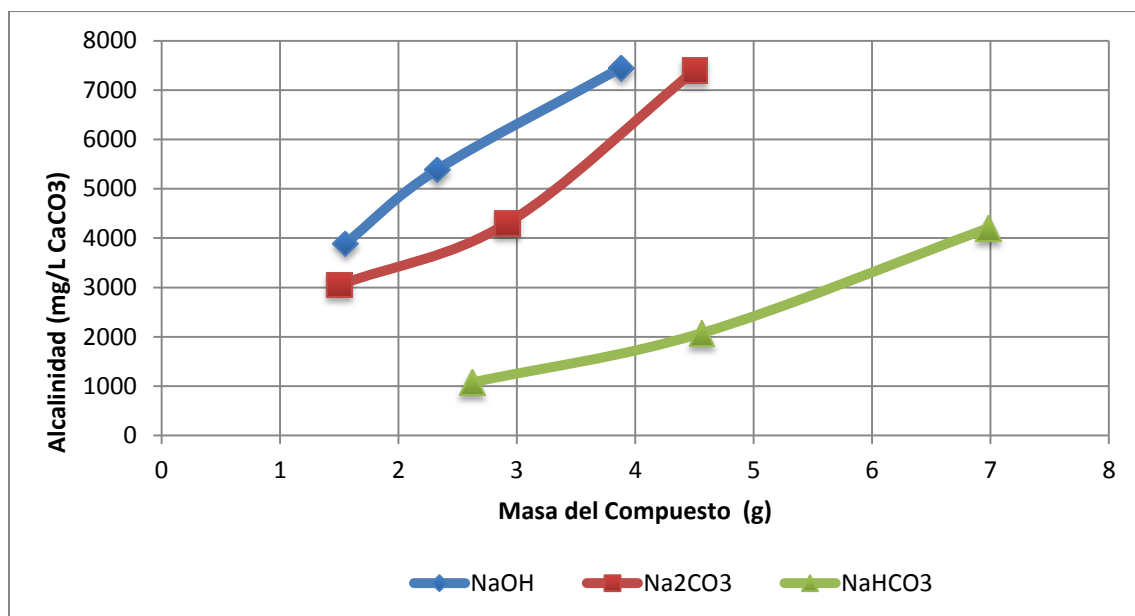


Figura 3.7. Aumento de la Alcalinidad Total para cada producto químico.

El aumento de la alcalinidad es proporcional al aumento de la concentración de los productos químicos, siendo el hidróxido de sodio el producto que presenta mayor aumento de la alcalinidad debido a que es el único que incrementa el pH sobre el límite del primer punto de inflexión a pH de 8.1 (alcalinidad generada por los hidróxidos y la mitad del carbonato).

Los gráficos de las *figuras 3.8 y 3.9* corresponden a la alcalinidad obtenida por los carbonatos y bicarbonatos respectivamente, para tomar en cuenta los iones presentes disueltos. Los bicarbonatos son solubles en agua por lo que es más fácil generar precipitados de los cationes calcio (CaCO_3) como un carbonato. En la medición de bicarbonatos, la tendencia es creciente con respecto a la concentración de los tres distintos productos químicos usados, mientras que para la medición de carbonatos el único producto químico que presenta una tendencia al aumento es el carbonato de sodio (Na_2CO_3) esto debido a que el producto químico ya tiene presente al carbonato. El aumento de estos parámetros es deseable debido a que esperamos que el calcio precipite en su mayoría como carbonato.

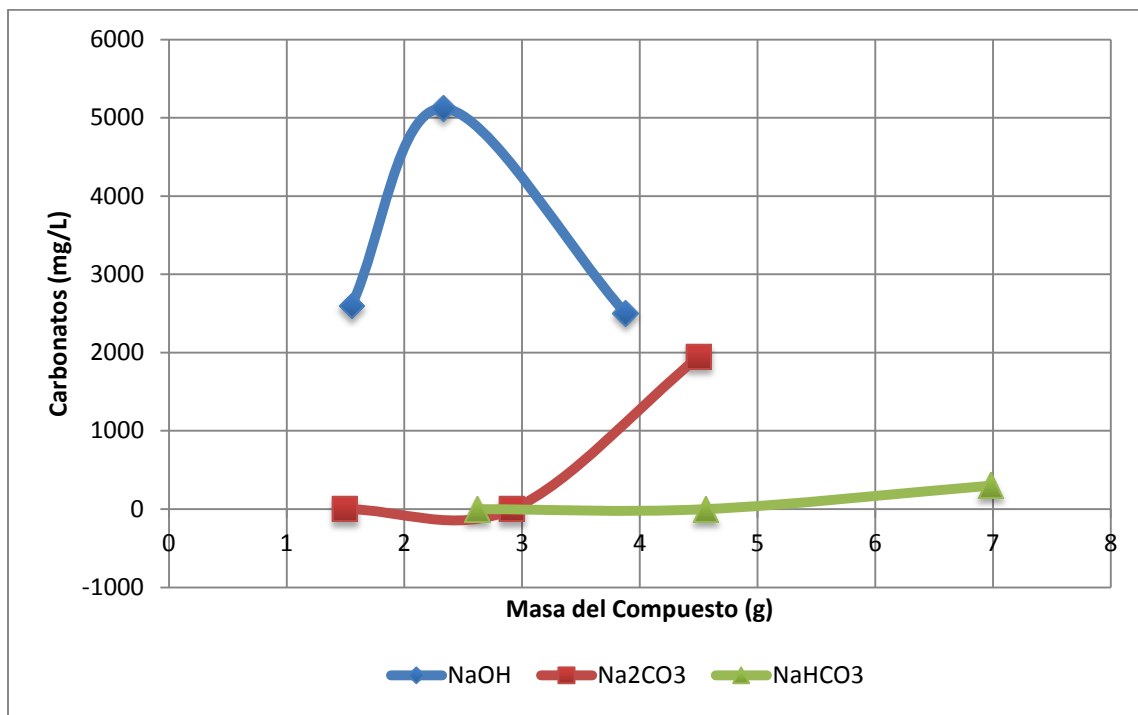


Figura 3.8 Comportamiento de los carbonatos con respecto a cada compuesto químico.

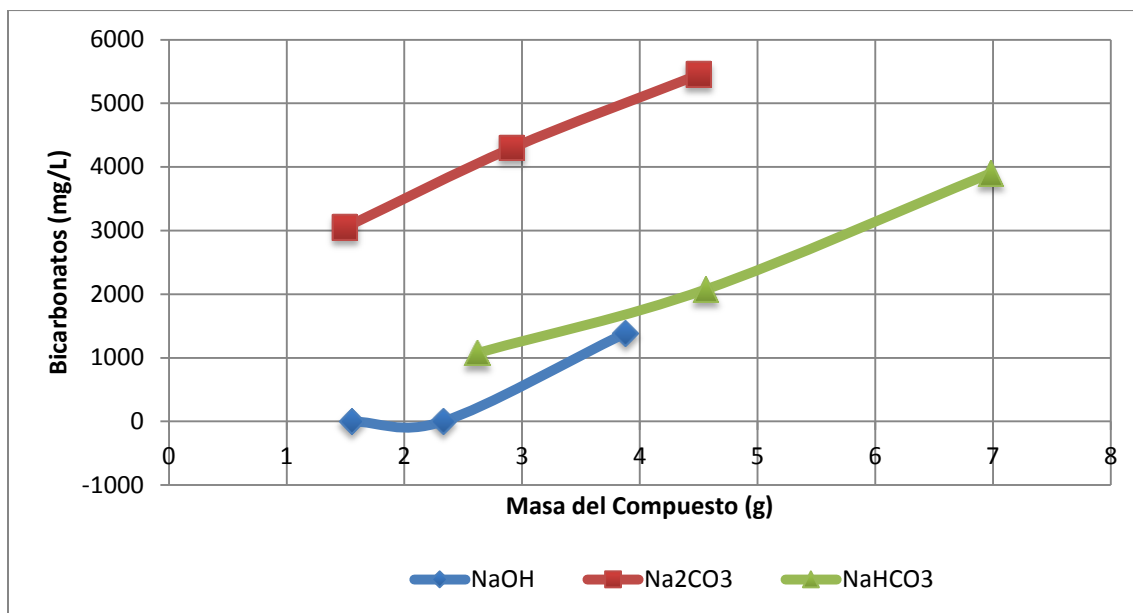


Figura 3.9 Aumento de los bicarbonatos con respecto a cada compuesto químico.

3.1.8 Sólidos Totales

En el caso de los sólidos totales como se puede ver en la figura 3.10, se obtiene un incremento proporcional a la cantidad de producto químico agregado a la muestra, con respecto al cálculo estequiométrico mencionado en la metodología.

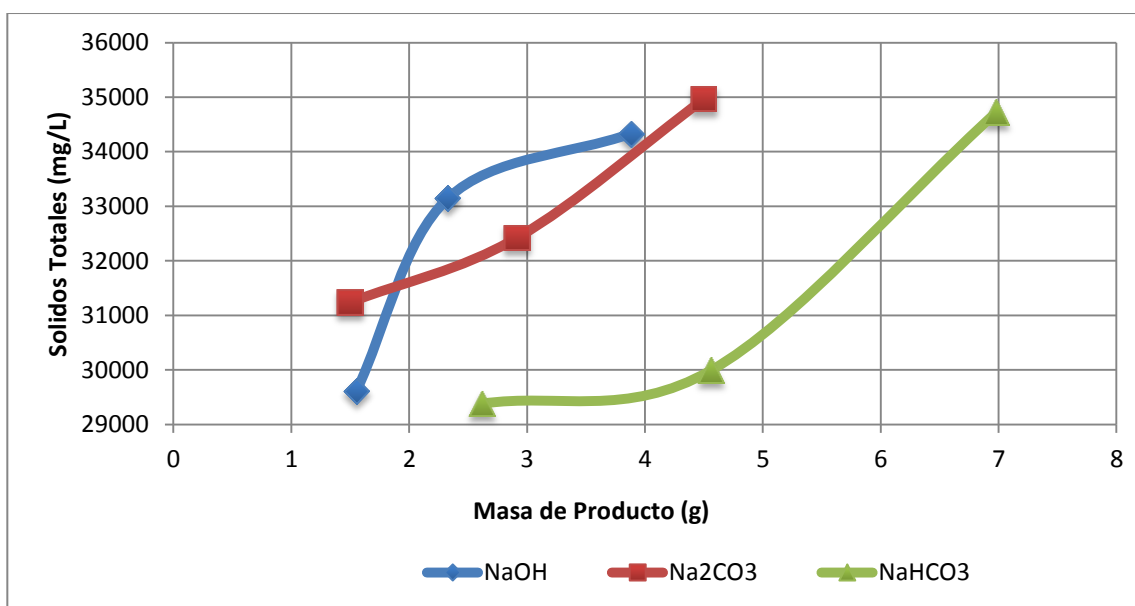


Figura 3.10 Aumento de los Sólidos Totales con respecto a cada compuesto químico.

3.1.9 Sólidos Suspendidos

En la *figura 3.11* se observa que, al saturar la muestra con las sustancias usadas, el carbonato de sodio (Na_2CO_3) y el bicarbonato de sodio (NaHCO_3) generan mayor cantidad de precipitados, mientras que el hidróxido de sodio ya no precipita. Los valores más altos obtenidos fueron para el carbonato de sodio debido a que es el producto químico más insoluble en agua.

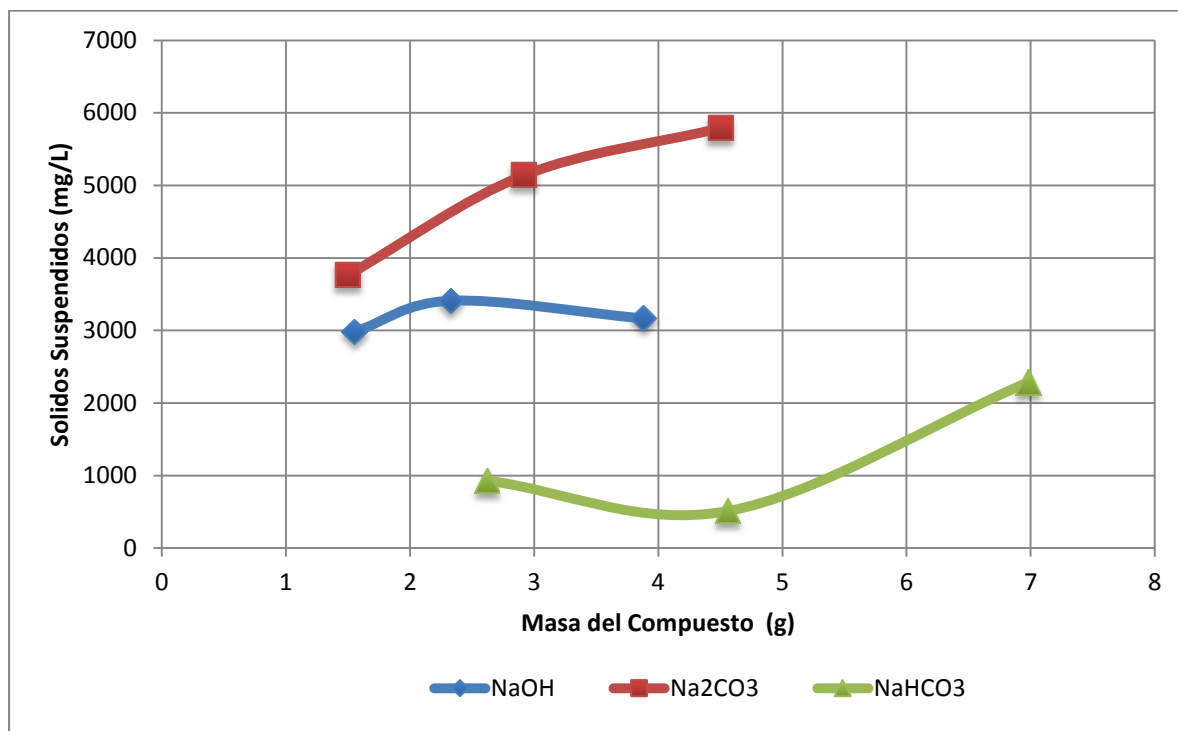


Figura 3.11 Comportamiento de los Sólidos Suspendidos con respecto a los compuestos químicos.

3.1.10 Sólidos Disueltos

Los sólidos disueltos se calculan por medio de la diferencia entre Sólidos Totales y Sólidos suspendidos, se observa en la gráfica que el bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y el hidróxido de sodio (NaOH) en este caso generaron mayor cantidad de sólidos que el carbonato de sodio (Na_2CO_3) debido a que los dos primeros son productos químicos más solubles en agua (*Figura 3.12*)

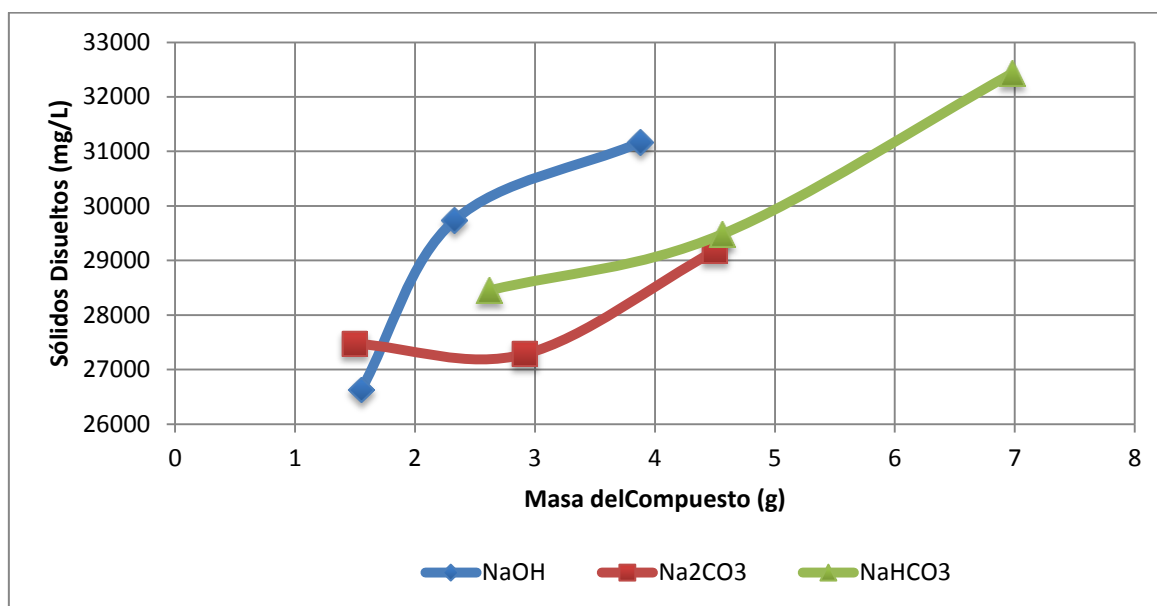


Figura 3.12 Aumento en los sólidos Disueltos con respecto a cada compuesto químico

3.1.11 Justificación de la Selección del mejor compuesto

El tratamiento realizado con 2.6206 g de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) fue el que en menor cantidad removió la Dureza Total con un porcentaje del 54.7%, con este mismo compuesto se produjo la menor cantidad de sólidos totales obteniendo un aumento del 7.25% con respecto a la muestra cruda, mientras que el tratamiento con 4.5019 g de carbonato de sodio (Na_2CO_3) logro reducir la Dureza Total y la Dureza de calcio en un 93.43% y 100%, respectivamente. Además siendo la sustancia que genero mayor cantidad de Sólidos en comparación con la muestra cruda aumentando en un 27.64% los Sólidos Totales. En la tabla 3.3 se observa que el tratamiento con bicarbonato tiene un pH menor que el tratamiento con carbonato, parámetro que favorece la aparición de los precipitados siendo otro factor que reduce la efectividad del tratamiento con bicarbonato de sodio (NaHCO_3).

Tabla 3.3. Comparación de tratamientos con los mejores resultados .

Característica	Mejor tratamiento		Peor tratamiento		Unidad	
	4.5019 g Na_2CO_3		2.6206 g NaHCO_3			
Dureza Total	300	± 23.57	2067	± 25.00	mg/L CaCO_3	
Dureza de Calcio	0	± 0.00	767	± 23.57	mg/L CaCO_3	
Dureza de Magnesio	300	± 23.57	1300	± 40.82	mg/L CaCO_3	
DQO	1079	± 32.85	1094	± 19.58	mg/L	
pH	9	± 0.75	8	± 0.22		
Conductividad Eléctrica	50	± 1.27	47	± 1.75	mS/cm	
Alcalinidad	Total	7400	± 1.00	1075	± 0.50	mg/L CaCO_3
	hidróxidos	0	± 0.00	0	± 0.00	mg/L CaCO_3
	carbonatos	1950	± 0.00	0	± 0.00	mg/L CaCO_3
	Bicarbonatos	5450	± 0.00	1075	± 0.00	mg/L CaCO_3
Sólidos	Totales (ST)	34969	± 183.50	29383	± 2.50	mg/L
	Suspendidos (SS)	5789	± 602.00	912	± 22.50	mg/L
	Disueltos (SD)	29178	± 418.50	28471	± 186.00	mg/L

3.2 Evaluación de la efectividad del proceso en diferentes muestras

Se realizó el tratamiento de ablandamiento con carbonato de sodio (Na_2CO_3) para las muestras M201 y M238. Dentro de los resultados, se presentan comparaciones entre la caracterización de la muestra cruda y la caracterización de las muestras ya tratadas.

Tabla 3.4. Comprobación de tratamiento en M201 y M238 con Carbonato de Sodio (Na_2CO_3).

Característica		M201 Cruda	M201 Ablandada	M238 Cruda	M238 Ablandada	Unidad	% Remoción en M201	% Remoción en M238
Dureza Total		4567 ± 94.28	567 ± 23.57	4967 ± 47.14	1183 ± 23.57	mg/L CaCO_3	87.59%	76.17%
Dureza de Calcio		3367 ± 94.28	117 ± 23.57	3567 ± 47.14	0 ± 0.00	mg/L CaCO_3	96.53%	100.00%
Dureza de Magnesio		1200 ± 163.30	450 ± 40.82	1400 ± 81.65	1183 ± 23.57	mg/L CaCO_3	62.50%	15.48%
DQO		1475 ± 38	1116 ± 0.06	3142 ± 0.07	1177 ± 0.06	mg/L	24.36%	62.53%
pH		8 ± 0.15	9 ± 0.01	8 ± 0.03	10 ± 0.00		Aumento	Aumento
Conductividad		46 ± 0.00	49 ± 0.19	50 ± 0.01	52 ± 0.23	mS/cm	Aumento	Aumento
Alcalinidad	Total	1220 ± 0.16	394000 ± 0.27	55000 ± 3.03	254714 ± 3.03	mg/L CaCO_3	Aumento	Aumento
	hidróxidos	0 ± 0.00	0 ± 0.00	0 ± 0.00	0 ± 0.00	mg/L CaCO_3		
	carbonatos	0 ± 0.00	2110 ± 0.00	0 ± 0.00	3198 ± 0.00	mg/L CaCO_3	Aumento	Aumento
	Bicarbonatos	1220 ± 0.00	391881 ± 0.00	55000 ± 0.00	251516 ± 0.00	mg/L CaCO_3	Aumento	Aumento
Sólidos	Totales (ST)	27397 ± 337.50	34022 ± 188.00	31342 ± 51.50	36587 ± 30.00	mg/L	Aumento	Aumento
	Suspendidos (SS)	56 ± 28.66	4481 ± 332.80	38 ± 2.50	3844 ± 213.59	mg/L	Aumento	Aumento
	Disueltos (SD)	27341 ± 305.50	29541 ± 426.50	31304 ± 49.00	32743 ± 35.00	mg/L	Aumento	Aumento
DBO₅		169 ± 0.00	289 ± 39.26	357 ± 0.00	268 ± 49.39	mg/L	Aumento	24.88%
Grasas y Aceites		66 ± 0.00	35 ± 0.00	70 ± 0.00	30 ± 0.00	mg/L	46.43%	56.30%

En la *tabla 3.4* las últimas dos columnas muestran el porcentajes que fue disminuido con respecto a la muestra cruda, las celdas que no presentan valor numérico son aquellas que aumentaron el valor del parámetro con respecto a la muestra cruda.

También al comparar las remociones de cada parámetro para las dos muestras, podemos observar que el producto químico a la concentración seleccionada (Na_2CO_3) realizó aproximadamente el mismo tratamiento ya que redujo (durezas, DQO, Grasas y Aceites) o aumento (*pH*, conductividad eléctrica, alcalinidad y sólidos) los mismos parámetros para las dos muestras, el único parámetro diferentes fue la DBO_5 debido a que en la muestra M238 aumento y en la muestra M201 disminuyó.

3.3 Optimización de la proporción de compuestos en la mezcla cal/carbonato

Después de realizar la elección del carbonato de sodio (Na_2CO_3) a una concentración mayor que la estequiométrica, mediante la literatura se decidió probar la mezcla de carbonato de sodio con hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), dejando constante la concentración definida de carbonato de sodio y variando la cantidad de cal hidratada considerando desde un 0% (solo Na_2CO_3) hasta un 100% (solo $\text{Ca}(\text{OH})_2$) esta prueba se realizó a una temperatura mayor que la ambiente aproximadamente a 45 °C (Tabla 2.3 y figura 3.13).

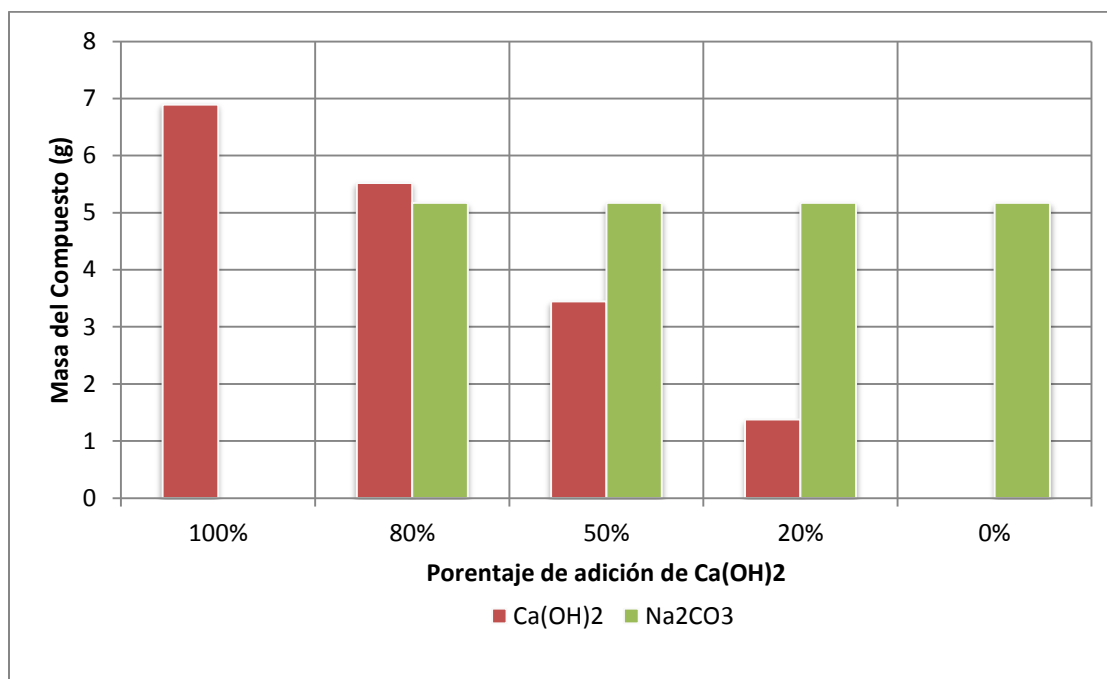


Figura 3.13 Porcentaje de Adición de Cal/Carbonato

3.3.1 Dureza Total

La adición de cal hidratada al proceso es principalmente para aumentar el pH de la muestra y promover la formación de carbonato de calcio e hidróxido de magnesio que son poco solubles en el agua, pero a su vez la adición de hidróxido de calcio aumenta la dureza no carbonatada que será reducida con el carbonato de sodio.

La *figura 3.14*, muestra el aumento de la dureza total con respecto al aumento de la adición de hidróxido de calcio, esto se debe a que al agregar hidróxido de calcio se está agregando el ion Ca^{2+} el cual es un promotor de la dureza. También podemos observar que la menor dureza es dada mediante la adición de un 20% de hidróxido de calcio.

Al agregar 20% de $Ca(OH)_2$ se obtiene un 99% ($67 \pm 4.714 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$) de reducción de la Dureza Total mientras que con el uso solo de Na_2CO_3 se logra una disminución del 93.43% ($300 \pm 23.57 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$) con respecto a la muestra cruda.

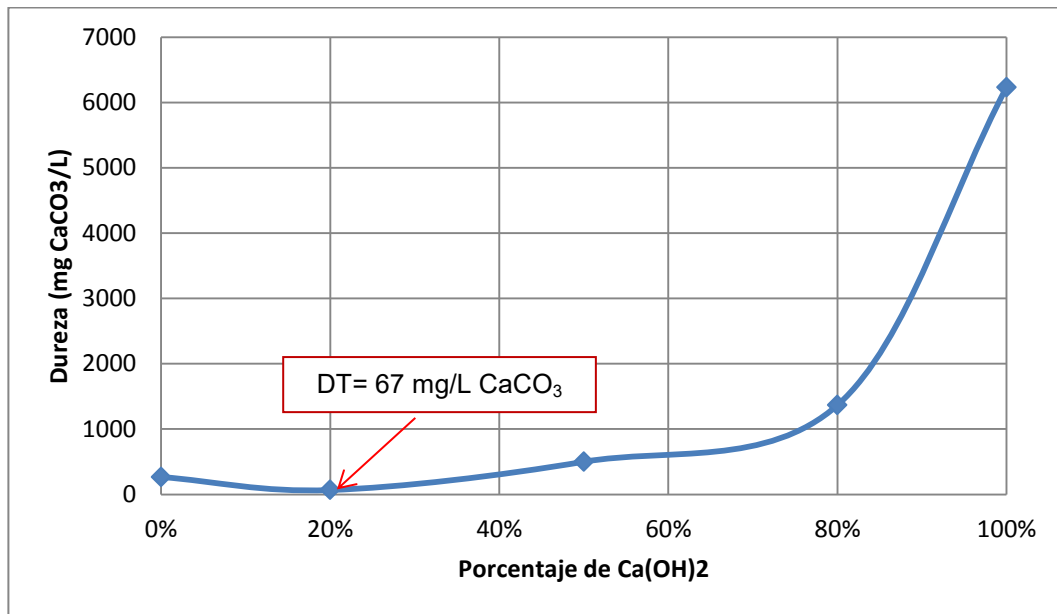


Figura 3.14 Aumento de la Dureza Total con respecto al porcentaje de $Ca(OH)_2$.

3.3.2 Dureza de Calcio

La dureza de Calcio cuantifica solo los iones de calcio (Ca^{2+}) presentes en la muestra, por lo tanto, se observa un aumento de la dureza conforme se incrementa la cantidad de hidróxido de calcio debido a que se agrega este ion (*figura 3.15*). La reducción total de la dureza de calcio solo se dio con el 20% de $Ca(OH)_2$.

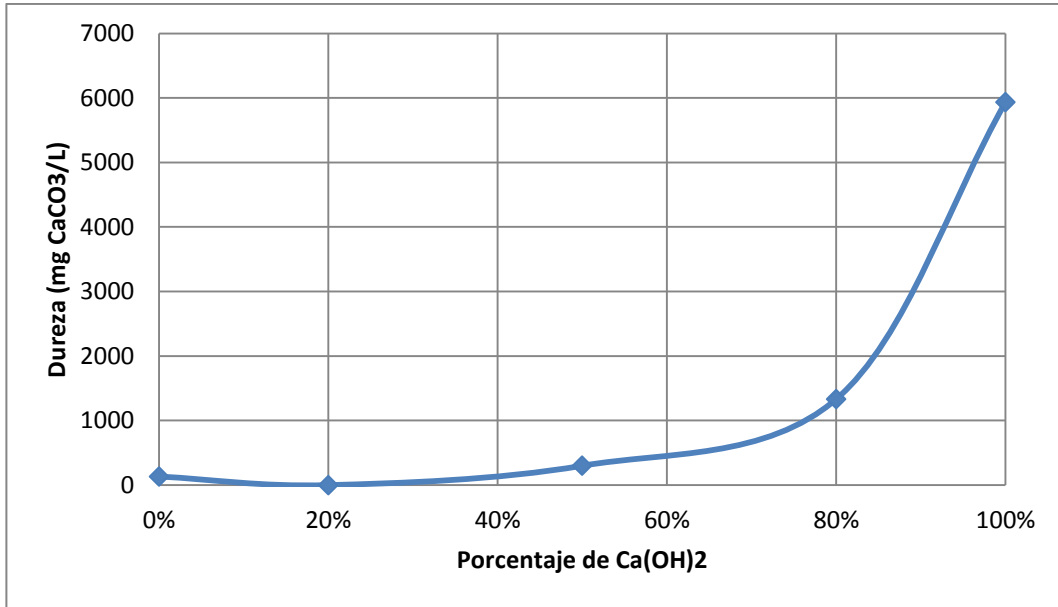


Figura 3.15 Aumento de la Dureza de Calcio con respecto al porcentaje de Ca(OH)₂.

3.3.3 Dureza de Magnesio

Como muestra la figura 3.16 el mejor resultado obtenido en dureza de magnesio fue para el tratamiento con 20% de Ca(OH)₂, donde en este caso la dureza de magnesio es igual a la dureza total debido a que fue el único tratamiento que redujo en su totalidad la dureza de calcio. El menor valor de dureza de magnesio fue de $67 \pm 4.714 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$.

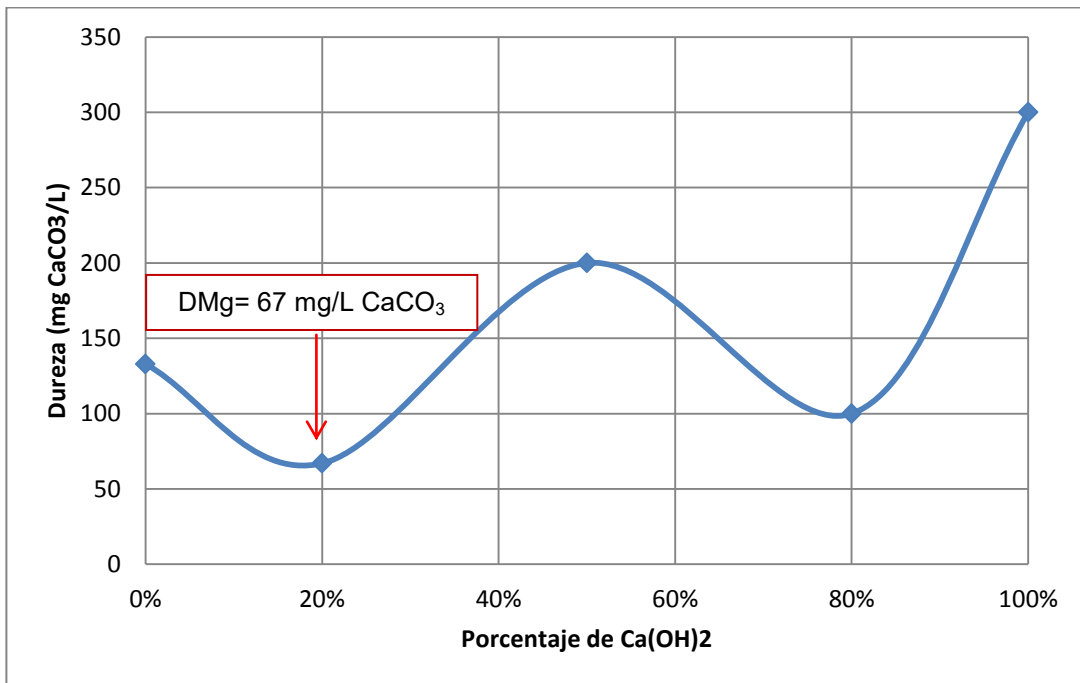


Figura 3.16 Comportamiento de la Dureza de Magnesio con respecto el Ca(OH)₂.

El cálculo para la dureza de magnesio está dado por la diferencia entre la dureza total menos la dureza de calcio. El tratamiento con 80% muestra una menor dureza de magnesio debido a que la dureza total medida está dada mayoritariamente por el ion calcio mientras que para el tratamiento con 50% de hidróxido de calcio la dureza total medida está repartida casi igualitariamente por los iones calcio y magnesio esto muestra que después del 50% de hidróxido de calcio es excesivo ya que no beneficiará el tratamiento, por el contrario, solo ayuda a aumentar la dureza de calcio.

3.3.4 Demanda Química de Oxígeno

La DQO representa la cantidad de materia orgánica e inorgánica susceptible a ser oxidada. En la figura 3.17 se puede observar un aumento de la demanda química de oxígeno conforme se incrementa la cantidad de hidróxido en cada tratamiento, a pesar de esto todas las pruebas lograron tener una disminución con respecto a la muestra cruda ($1475 \pm 169.5 \text{ mg/L}$).

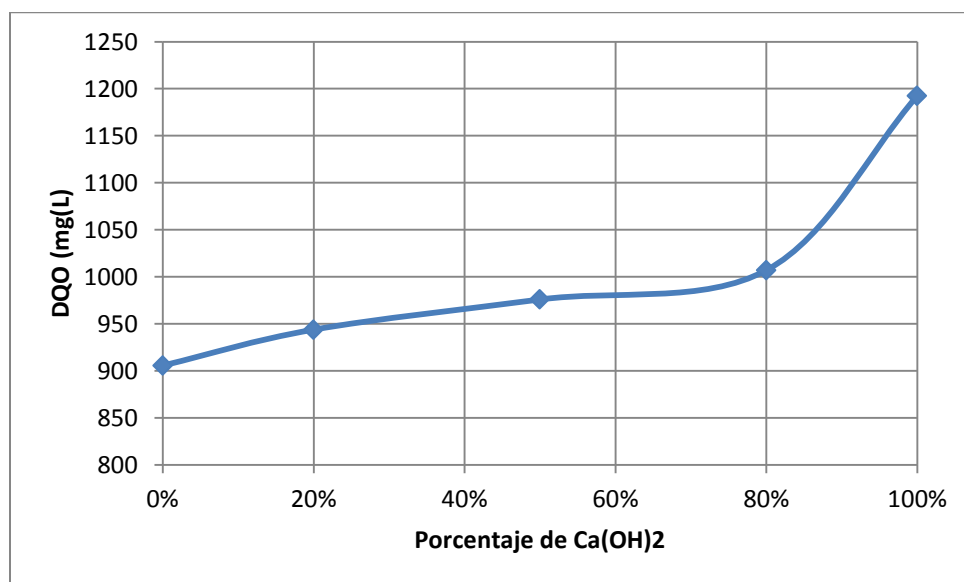


Figura 3.17 Aumento de la Demanda Química de Oxígeno con respecto al Ca(OH)_2 .

3.3.5 pH

En esta etapa de experimentación se usaron dos compuestos químicos que disueltos en agua generaron soluciones básicas, es por esto que al aumentar la cantidad de hidróxido de calcio generó un pH cada vez más alto. En la figura 3.18 se observa que el resultado del 100% de hidróxido de calcio disminuye el valor de pH debido a que no se está agregando nada de carbonato de sodio, el tratamiento se realizó solo con cal.

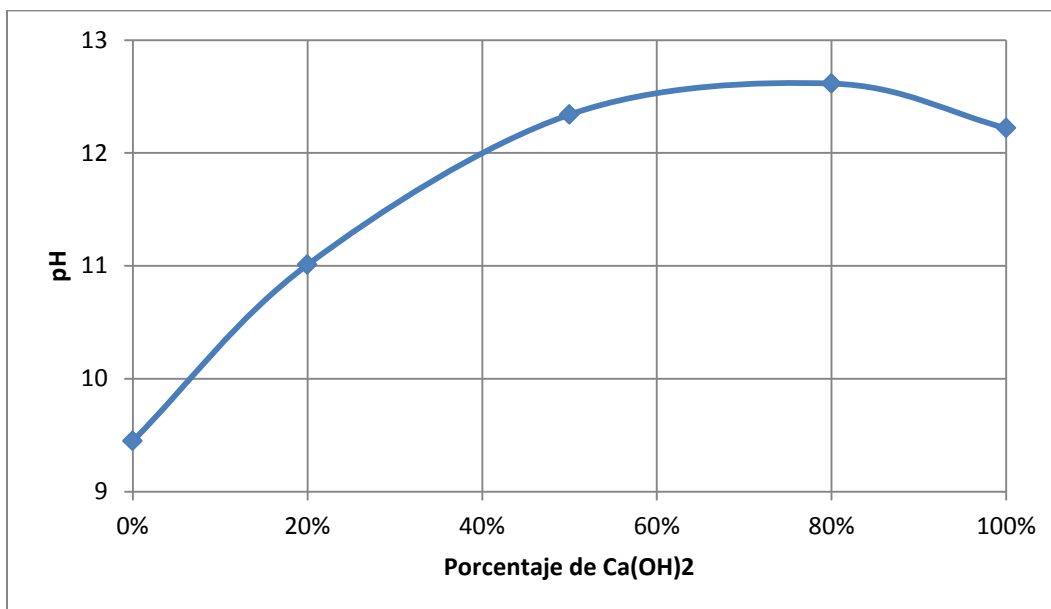


Figura 3.18 Comportamiento del pH con respecto a la cantidad de CaOH₂.

3.3.6 Conductividad eléctrica

En la figura 3.19 se observa como la conductividad eléctrica aumentó conforme se incrementó la cantidad de hidróxido de calcio en los tratamientos a excepción del tratamiento con 80% de adición esto se pudo deber a que generó una mayor cantidad de precipitados, dejando así menor cantidad de especies solubles para la medición.

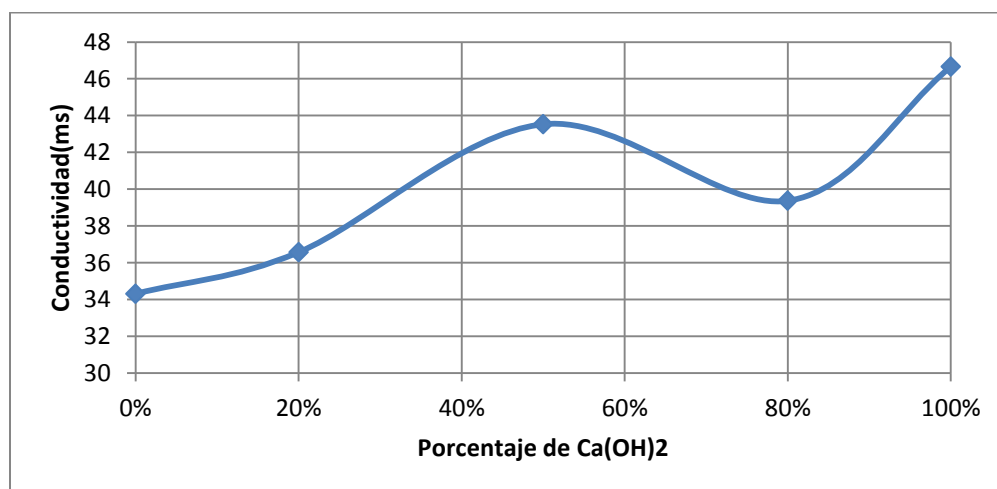


Figura 3.19. Comportamiento de la conductividad con respecto al porcentaje de cal.

3.3.7 Alcalinidad

La alcalinidad cuantifica el contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos, siendo considerada como la capacidad de un agua para amortiguar el pH. Es por

esta razón que la alcalinidad muestra un aumento para todos los tratamientos con respecto a la muestra cruda que presenta una alcalinidad total de $1220 \pm 0.269 \text{ mg/L}$. (figuras 3.20 y 3.21).

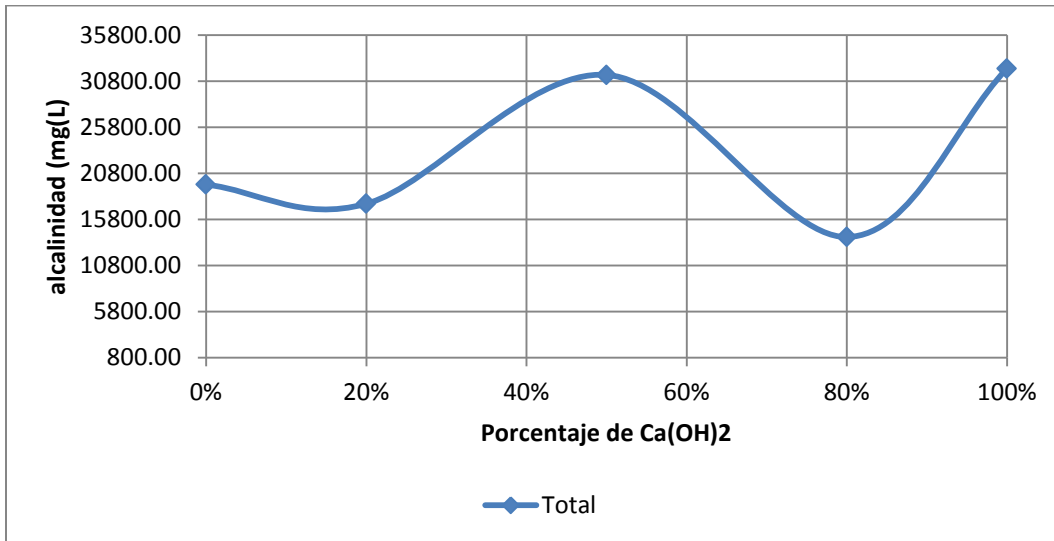


Figura 3.20 Comportamiento de la Alcalinidad total con respecto a Ca(OH)₂.

El gráfico de la Figura 3.21 corresponde a los valores calculados según la Tabla A.1 ubicada en Anexos para carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos para tomar en cuenta los iones presentes disueltos en las muestras con base a la medición de la alcalinidad.

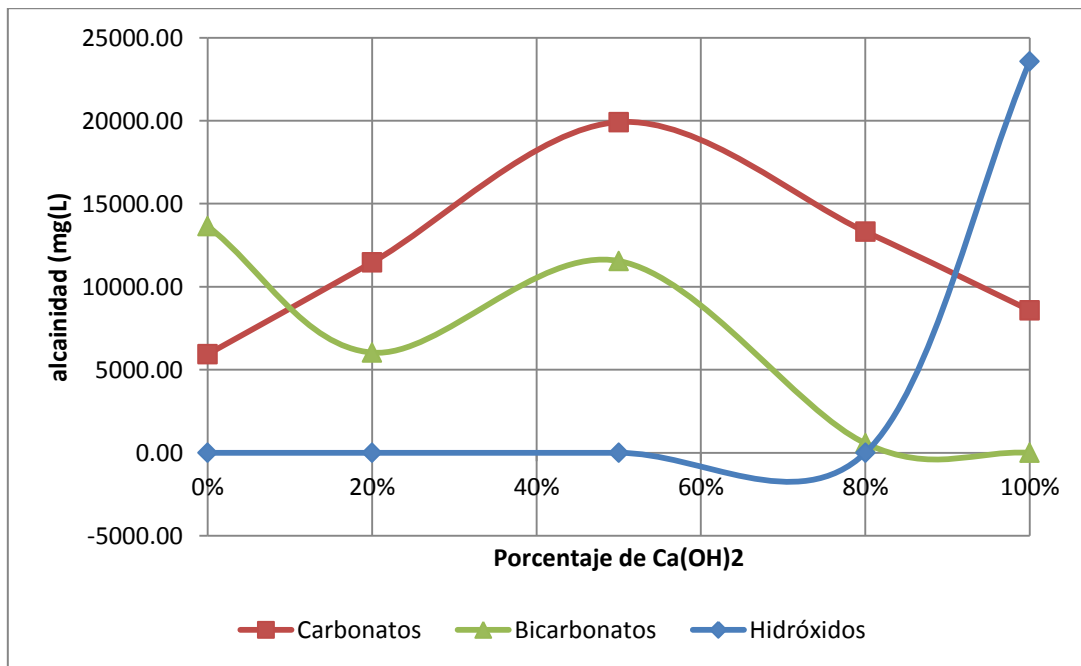


Figura 3.21 Concentración de Carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos.

En las Figuras 3.20 y 3.21 se observa que el tratamiento con 80% de hidróxido de calcio tiene una disminución de la alcalinidad con respecto al tratamiento con 50% esto se puede deber a que generó una mayor cantidad de precipitados que ya no estuvieron presentes como factor para aumentar la alcalinidad. Además, el tratamiento al 100% de hidróxido de calcio es el único que presenta un valor de alcalinidad por hidróxido esto se debe a que fue el único tratamiento que no uso carbonato de calcio y que además se le adicionó la mayor cantidad de hidróxido.

3.3.8 Sólidos Totales

El aumento de los sólidos en los tratamientos es esperado y en general favorable debido a que a mayor cantidad de sólidos menor materia dentro del agua que modifique otros parámetros. La muestra cruda presenta $29184 \pm 114 \text{ mg/L}$ de sólidos totales.(figura 3.22)

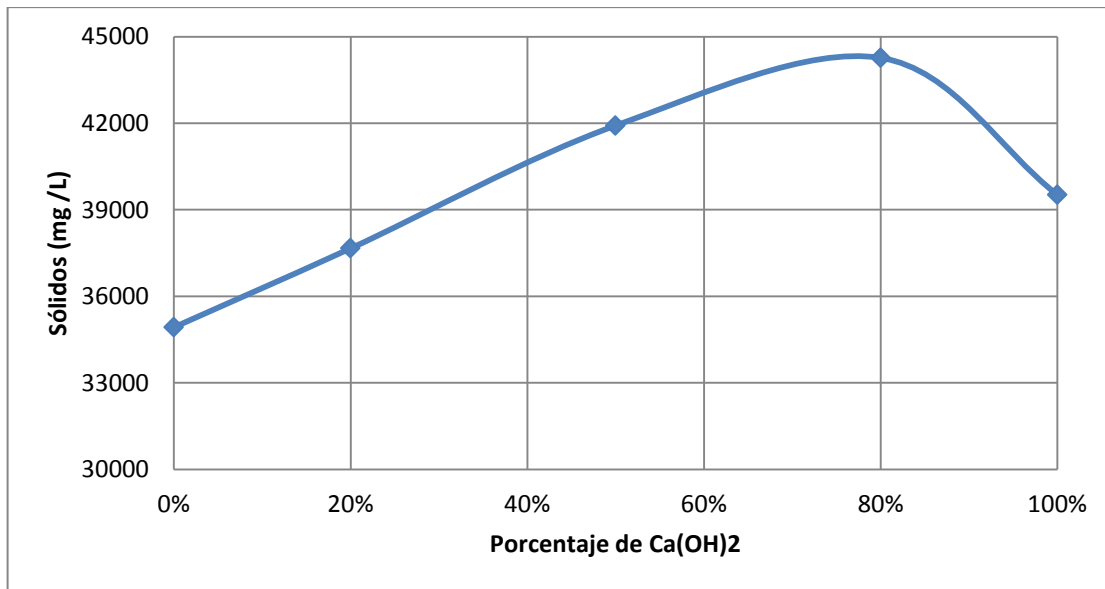


Figura 3.22 Aumento de los Sólidos Totales con respecto a Ca(OH)₂.

En el caso de los sólidos totales, se obtiene un incremento proporcional a la cantidad de producto químico agregado a la muestra a excepción del 100% de hidróxido de calcio debido a que no hay inserción de carbonato de sodio.

3.3.9 Sólidos Suspendidos

Los sólidos suspendidos dentro de las muestras son superiores al valor de la muestra cruda siendo para esta $37 \pm 0.00 \text{ mg/L}$ de sólidos suspendidos, siendo el 80% y 50% los tratamientos con mayor cantidad de sólidos suspendidos. La figura 3.23 muestra la tendencia de los sólidos suspendidos con respecto a la adición de Hidróxido de Calcio.

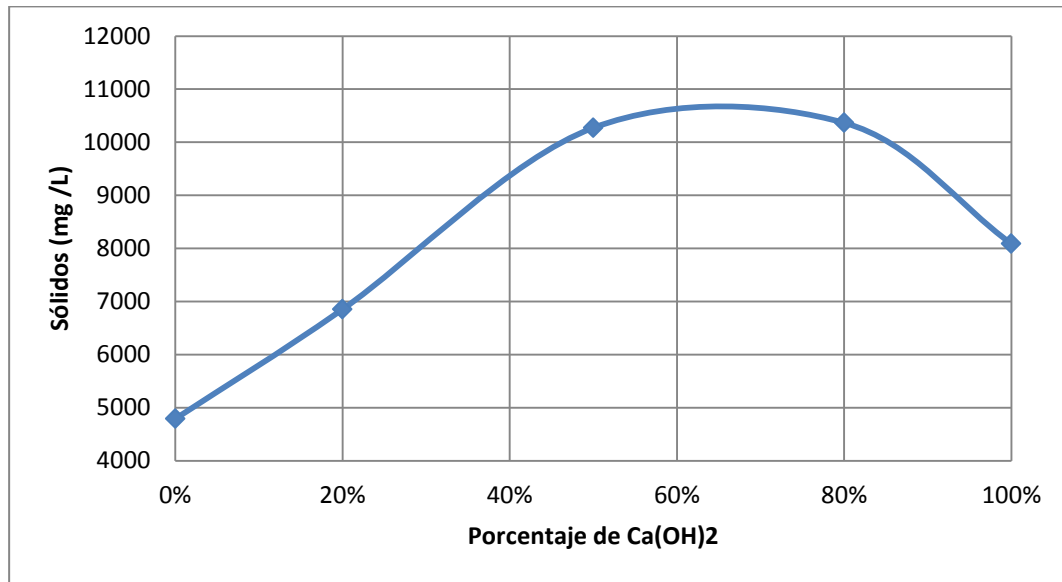


Figura 3.23 Aumento de los Sólidos Suspendedos con respecto a Ca(OH)₂.

3.3.10 Sólidos Disueltos

Los sólidos disueltos se calculan por medio de la diferencia entre Sólidos Totales y Sólidos suspendidos. En la figura 3.24 se observa que el 80% es el tratamiento con mayor cantidad de sólidos disueltos debido a que es el tratamiento con mayor cantidad de hidróxido de calcio y carbonato de sodio agregado.

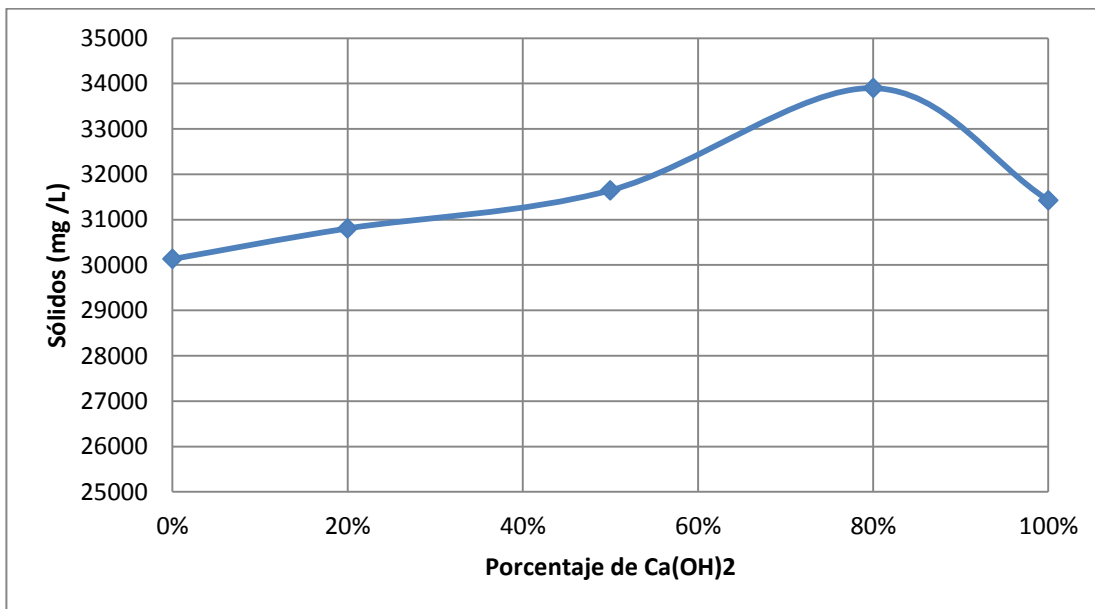


Figura 3.24 Comportamiento de los Sólidos Disueltos con respecto a Ca(OH)₂.

3.3.11 Mejor porcentaje de $Ca(OH)_2$

Como se ha explicado para los parámetros anteriores la mejor mezcla está dada con 20% de hidróxido de calcio para el parámetro que se requiere reducir, logrando una disminuir hasta del 99% de Dureza Total (Tabla 3.5). También se generó una disminución en los valores de DQO y conductividad, por el contrario, en los sólidos se obtuvo un aumento considerable que a pesar de ser bueno generó precipitados para el fin de reducir los iones generadores de la dureza es necesario tener un conocimiento del contenido de los sólidos generados para saber cuáles son sus posibilidades de aprovechamiento

Tabla 3.5. Resultados del mejor tratamiento con mezcla cal/carbonato

Característica		Cruda	Ablandada (20% de $Ca(OH)_2$)	Unidad	% Remoción	% Aumento
Dureza Total		4700 ± 141.42	67 ± 47.14	mg/L $CaCO_3$	99%	
Dureza de Calcio		3733 ± 47.14	0 ± 0.00	mg/L $CaCO_3$	100%	
Dureza de Magnesio		967 ± 188.56	67 ± 47.14	mg/L $CaCO_3$	93%	
DQO		1475 ± 169.50	944 ± 1.25	mg/L	36%	
pH		8 ± 0.09	11 ± 0.01			40%
Conductividad		46 ± 0.00	37 ± 0.00	mS/cm	21%	
Sólidos	Totales (ST)	29184 ± 110.50	37662 ± 304.50	mg/L		29%
	Suspendidos (SS)	35 ± 3.50	6855 ± 386.00	mg/L		19210%
	Disueltos (SD)	29148 ± 114.00	30807 ± 81.50	mg/L		6%
Alcalinidad	Total	1220 ± 0.27	17500 ± 0.00	mg/L		1334%
	Carbonatos	0 ± 0.00	11464 ± 0.00	mg/L		
	bicarbonatos	1220 ± 0.00	6037 ± 0.00	mg/L		395%
	hidróxidos	0 ± 0.00	0 ± 10.13	mg/L		
DBO ₅		169 ± 0.00	91 ± 10.13	mg/L	46%	
Grasas y Aceites		66 ± 0.00	36 ± 3.00	mg/L	45%	

3.4 Evaluación del efecto de la temperatura en el tratamiento de ablandamiento

Una vez optimizada la mezcla de los compuestos para el tratamiento se realizaron modificaciones en las condiciones de operación tales como la temperatura de reacción. Por lo que se propuso realizar tres pruebas al mejor compuesto y a la mejor mezcla a 3 temperaturas diferentes: temperatura 45°C, temperatura ambiente (aprox. 19°C) y a 3.5 °C. La técnica experimental para realizar este aumento de temperatura fue el uso de un baño maría acoplado a la prueba de jarras ver figura 2.1, el agua del baño maría se mantenía a temperatura constante mediante una parrilla de calentamiento y el agua se recirculaba dentro del baño maría con el uso de una bomba de agua.

Para este caso al ser las optimizaciones de los tratamientos también se incluye dentro de la caracterización los parámetros de Demanda química de oxígeno, grasas y aceites solo para el tratamiento con mezcla cal/carbonato.

3.4.1 Durezas

En las figuras 3.25, 3.26 y 3.27 se observa la tendencia de la dureza total, dureza de calcio y dureza de magnesio con respecto a tres diferentes temperaturas para dos tratamientos distintos los datos de 20% indicando una mezcla de cal/carbonato y los datos de 0% indicando solamente el uso de carbonato como ablandador. En general, se espera que los dos resultados tengan la misma tendencia siendo sin embargo la mezcla un mejor tratamiento para todas las temperaturas y en los tres parámetros a mostrar.

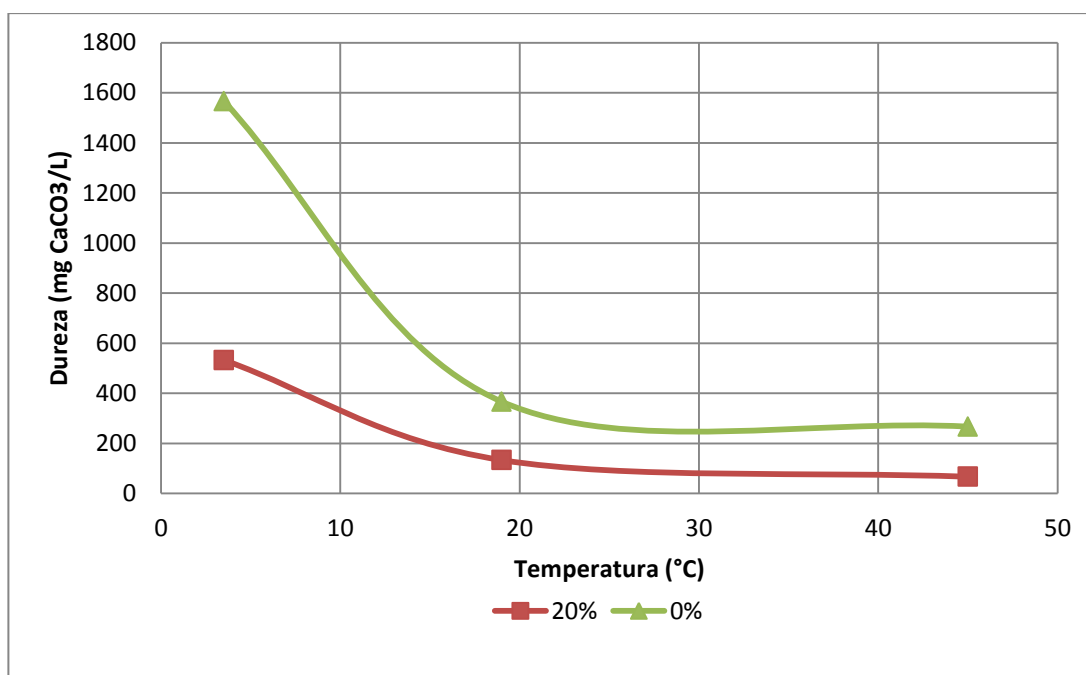


Figura 3.25. Disminución de la Dureza Total con respecto a la temperatura.

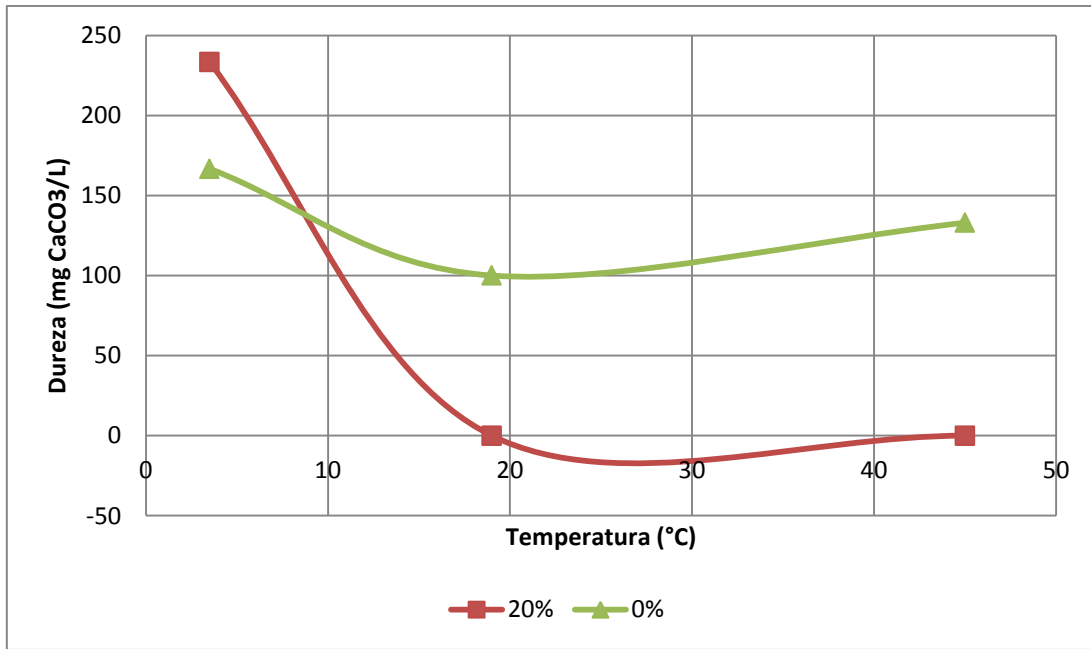


Figura 3.26 Disminución de la Dureza de Calcio con respecto a la temperatura.

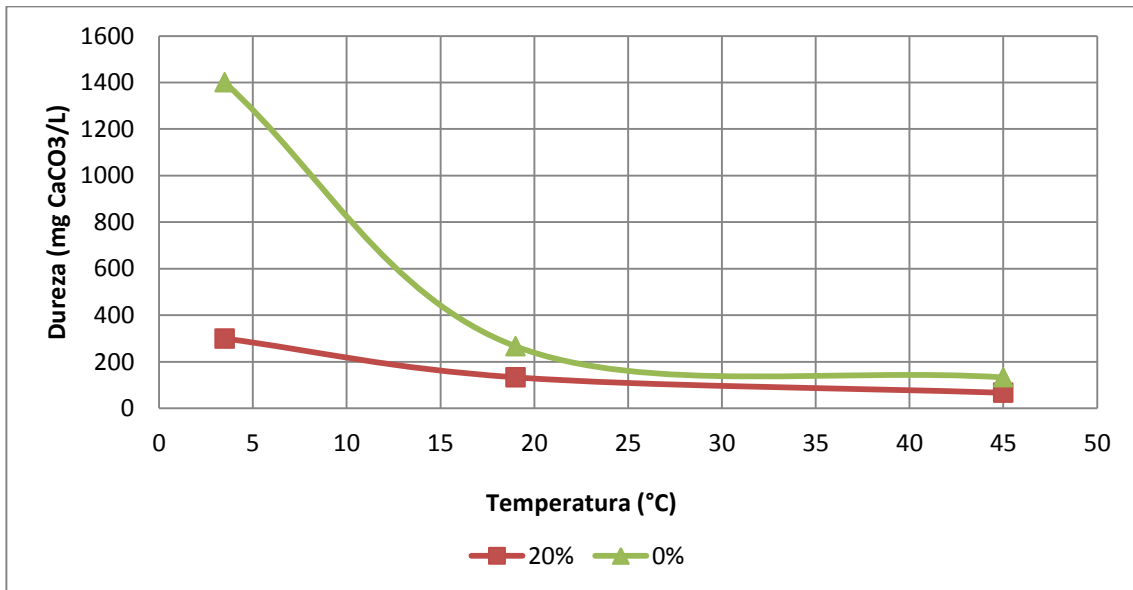


Figura 3.27. Disminución de la Dureza de Magnesio con respecto a la temperatura.

Para los tres parámetros de dureza y en los dos tratamientos se presenta la misma tendencia de generar una mayor disminución de la dureza conforme se aumenta la temperatura, casi en todos los casos la mezcla cal/carbonato es mejor tratamiento exceptuando la menor temperatura para dureza de calcio donde el tratamiento solo con carbonato es mejor, esto se puede deber a que al agregar el hidróxido de calcio estoy aumentando los iones Ca^{2+} y en menor temperatura se obtiene menor solubilidad de las sustancias que se agregan.

3.4.2 Demanda Química de Oxígeno:

La DQO para el tratamiento con la mezcla cal carbonato la línea del 20% muestra una tendencia a disminuir conforme se aumenta la temperatura, mientras que el tratamiento solo con carbonato la línea del 0% muestra un mínimo del valor de DQO a temperatura ambiente, este mínimo se puede deber a que la muestra al ser tratada se airea más a esta temperatura, ya que lo que se espera es disminuir la DQO conforme se va aumentando la temperatura.

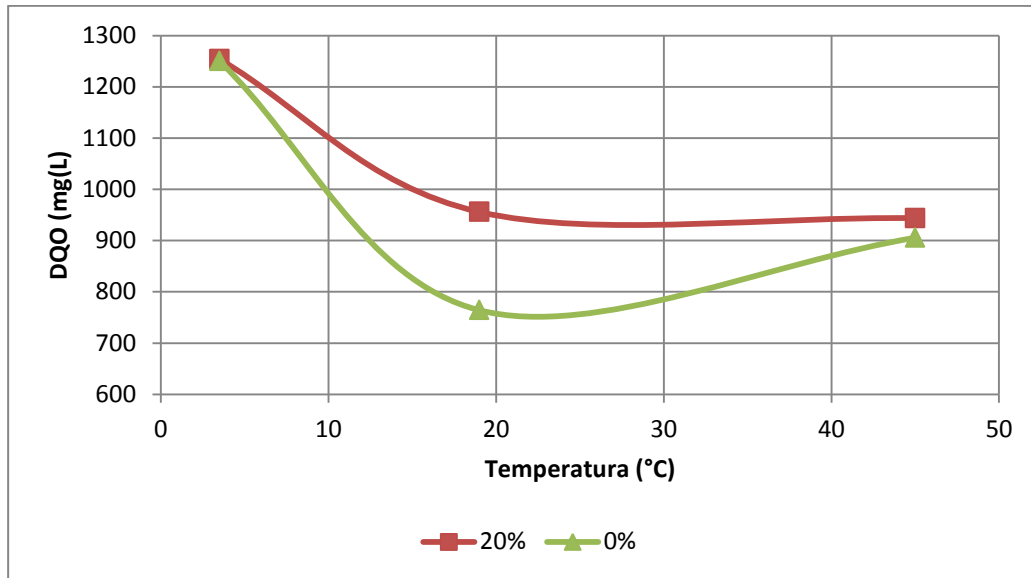


Figura 3.28 Comportamiento de la Demanda Química de Oxígeno con respecto a la Temperatura.

3.4.3 pH

En este caso ilustrado en la figura 3.29 para cada línea de datos se agregó la misma cantidad de compuestos químicos por lo que a las mismas condiciones deberían de tener el mismo pH pero como se fue modificando la temperatura para el caso de la mezcla cal/carbonato la tendencia fue aumentar conforme se incrementa la temperatura mientras que para los datos del tratamiento solo con carbonato la tendencia es a disminuir conforme incrementa la temperatura esto es debido a la solubilidad de cada compuesto, ya que el carbonato de sodio tiende a disminuir su solubilidad conforme el aumento en la temperatura y el hidróxido de sodio tiende a aumentar su solubilidad.

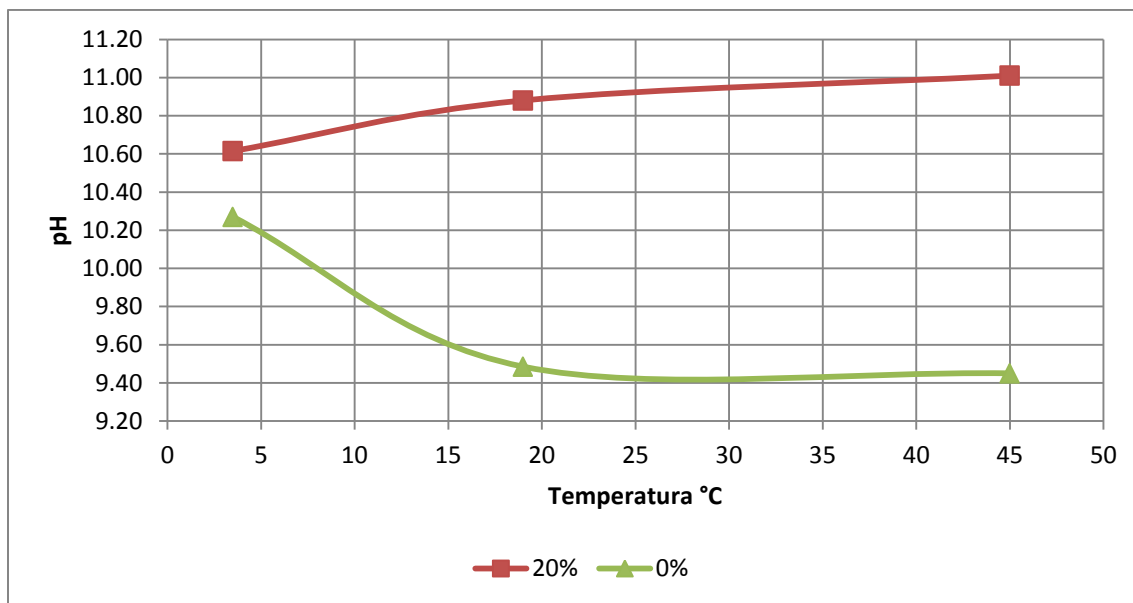


Figura 3.29 Comportamiento del pH con respecto a la temperatura.

3.4.4 Conductividad eléctrica

En la figura 3.30 se puede ver que la conductividad disminuyó conforme incrementó la temperatura para los dos diferentes tratamientos debido a la generación de sólidos como precipitados que ayudan a tener menor cantidad de iones disueltos para la medición de este parámetro.

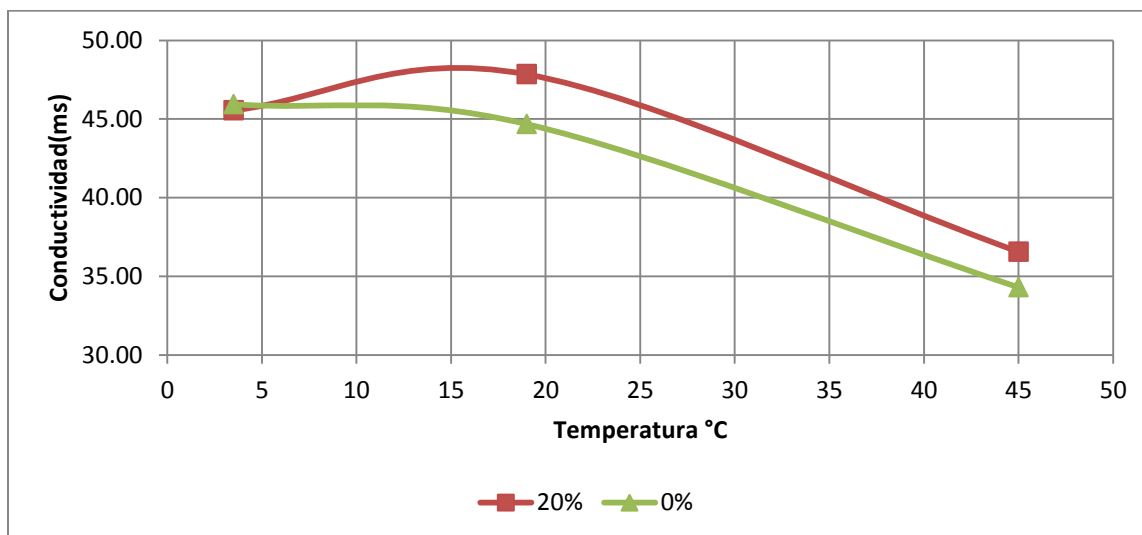


Figura 3.30 Comportamiento de la Conductividad con respecto a la temperatura.

3.4.5 Alcalinidad

La alcalinidad es la capacidad de un agua para amortiguar el pH, al ser los dos compuestos químicos agregados bases, la alcalinidad de las aguas tratadas aumentará considerablemente con respecto a la muestra cruda que presenta una alcalinidad total de $1220 \pm 0.269 \text{ mg/L}$. (figura 3.31)

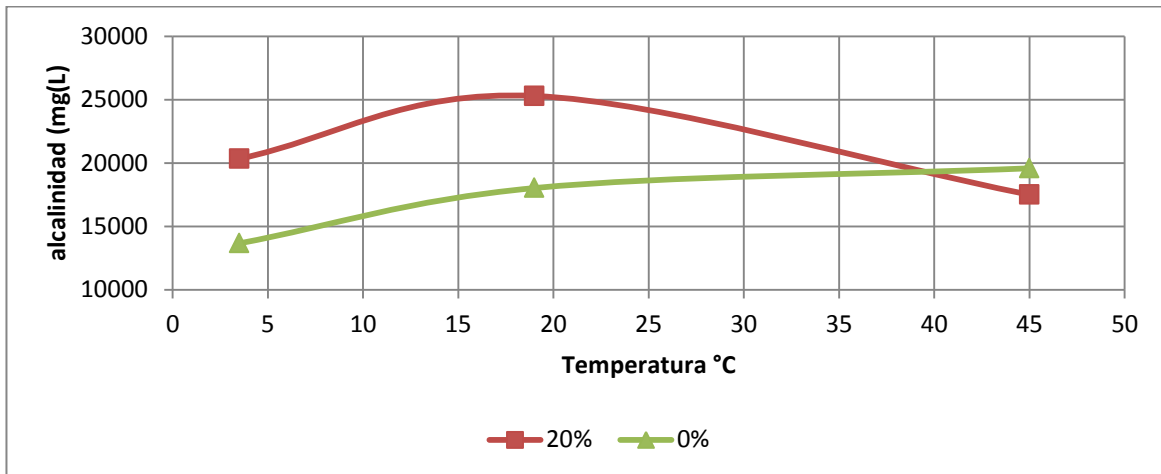


Figura 3.31 Comportamiento de la Alcalinidad Total con respecto a la temperatura.

3.4.6 Sólidos Totales, suspendidos y disueltos

Para este tratamiento lo esperado es tener mayor cantidad de sólidos generados y así poder precipitar los iones calcio y magnesio presentes en la muestra de agua, para este caso de modificación de temperaturas la tendencia esperada sería una disminución de los sólidos, principalmente los suspendidos conforme se va aumentando la temperatura, debido a que se aumenta la solubilidad, sin embargo dentro de los gráficos de las figuras 3.32 y 3.33 se nota una tendencia de aumento de los sólidos con respecto al aumento de la temperatura.

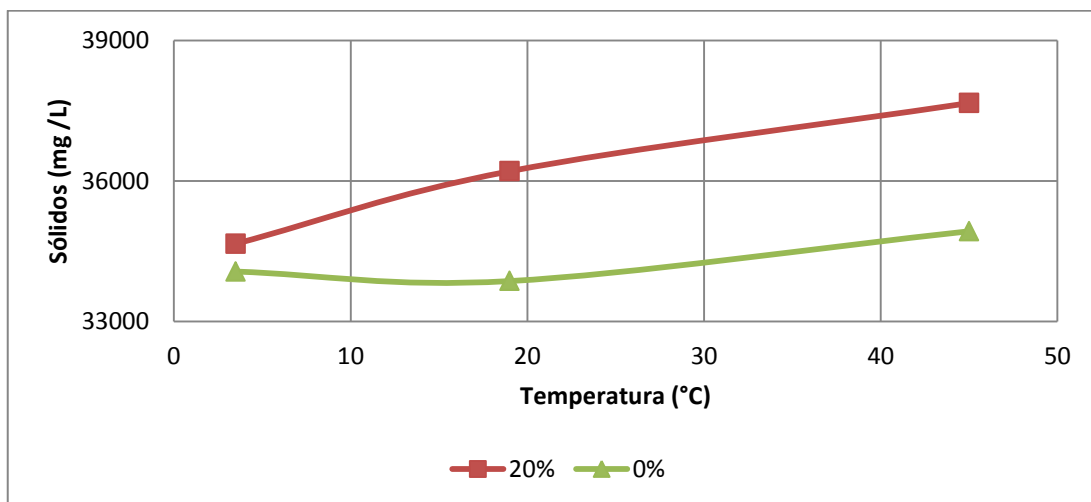


Figura 3.32 Aumento de los Sólidos Totales con respecto a la temperatura.

Esto tiene consistencia con los valores obtenidos del cálculo de los precipitados según los equilibrios termodinámicos pues al aumenta la temperatura se van aumentando la cantidad de sólidos generados, ver tabla 3.7.

El que se presenten dos tipos de curvaturas una cóncava y la otra convexa se puede deber a la solubilidad de los compuestos ya que el carbonato de sodio disminuye su solubilidad al aumentar la temperatura mientras que el hidróxido de calcio la aumenta.

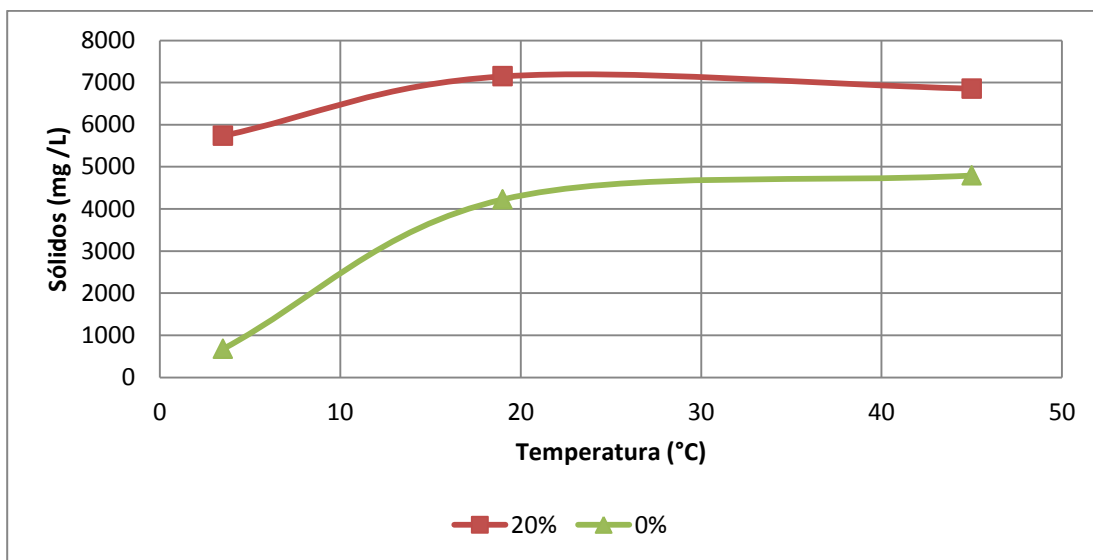


Figura 3.33 Aumento de los Sólidos Suspendedos con respecto a la Temperatura.

Al observar el gráfico de la Figura 3.34 se aprecia que la tendencia de la línea 0% que es la tratada solo con carbonato de sodio es a disminuir mientras que la tendencia de la línea de 20% es a aumentar mostrándonos que el carbonato de sodio disminuye su solubilidad al incrementar la temperatura y el hidróxido de calcio la aumenta

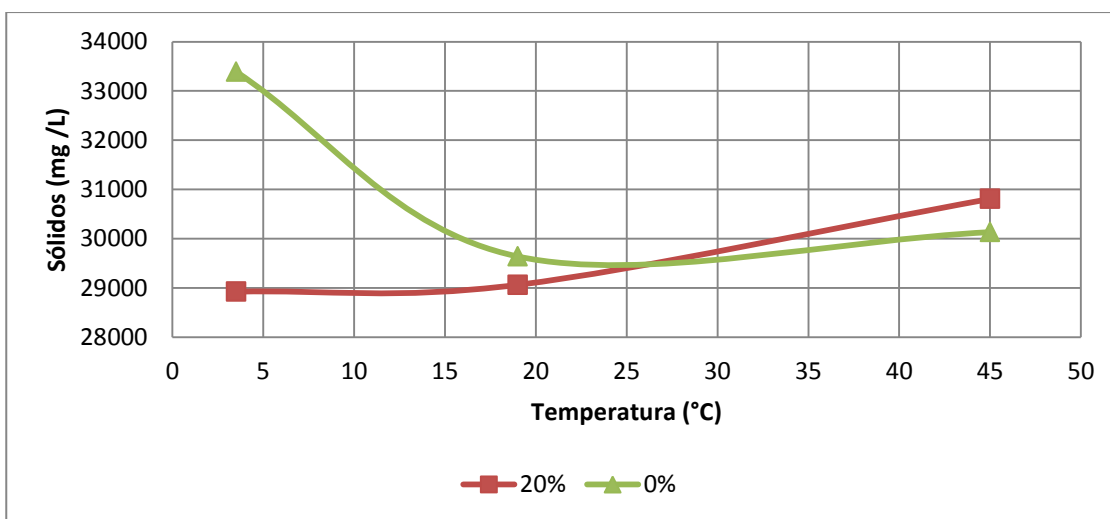


Figura 3.34 Comportamiento de los Sólidos Disueltos con respecto a la Temperatura.

3.4.7 Demanda Bioquímica de Oxígeno

En la figura 3.35 se muestra como el tratamiento logra reducir la DBO_5 a cualquier temperatura, pero conforme se aumenta la temperatura la DBO_5 disminuye esto puede deberse a la pérdida de materia conforme aumenta la temperatura como se mostró en las figuras 3.32 y 3.33 donde hay un aumento de los sólidos generados. Además, reconociendo que la concentración de oxígeno disuelto en el agua disminuye conforme se aumenta la temperatura, se infiere que los microorganismos que sobreviven al incremento de la temperatura requieren una menor cantidad de oxígeno para su crecimiento.

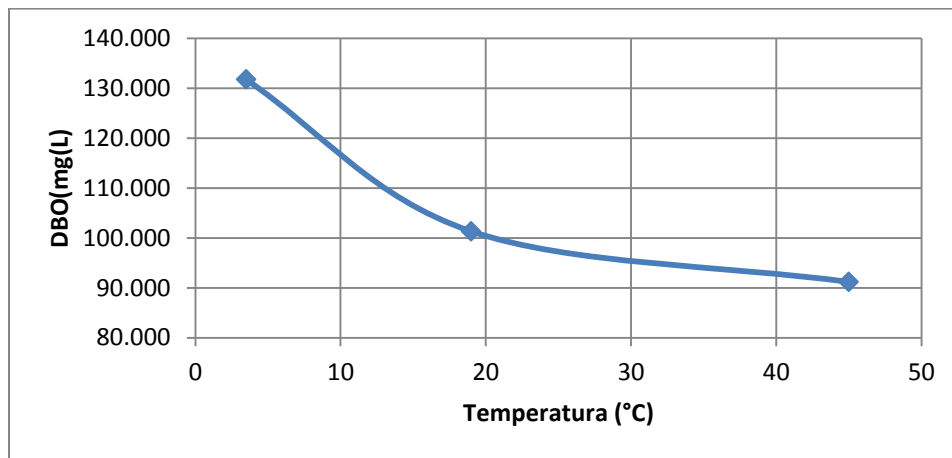


Figura 3.35 Diminución de la Demanda Biológica de Oxígeno respecto a la temperatura.

3.4.8 Grasas y Aceite

Las grasas y aceites disminuyen conforme se incrementa la temperatura de las muestras como muestra la figura 3.36, esto puede deberse a que la determinación no se realiza directamente en las muestras de agua recién tratada si no de las muestras filtradas.

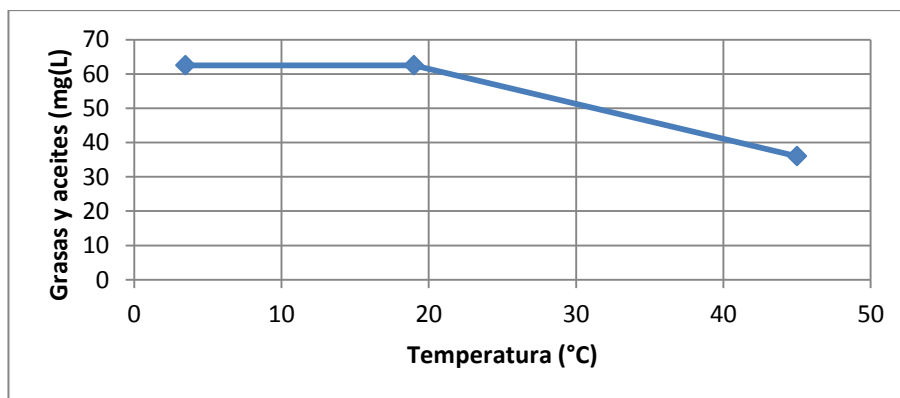


Figura 3.36 Diminución de Grasas y Aceites con respecto a la temperatura.

3.5 Equilibrios de precipitación

Se calcularon las constantes termodinámicas y solubilidades para hidróxido de Magnesio ($Mg(OH)_2$), carbonato de calcio ($CaCO_3$), hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), carbonato de Magnesio ($MgCO_3$) y sulfato de calcio ($CaSO_4$) tomando de referencia las constantes de producto de solubilidad típicas (ver Tabla 1.5).

Para comenzar es necesario conocer las concentraciones de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en la muestra de agua usada, solo se tomó en cuenta la muestra M201. El cálculo de las concentraciones se realizó mediante las mediciones de Dureza de Calcio y Dureza de Magnesio.

$$D_{ca} = 3367 \frac{mg}{L} CaCO_3 = 3.67 \text{ ml EDTA}$$

$$D_{mg} = 1200 \frac{mg}{L} CaCO_3 = 1.3 \text{ ml EDTA}$$

Las concentraciones de calcularon de la forma siguiente:

$$3.67 \text{ ml EDTA} \left(\frac{0.01 \text{ mol EDTA}}{1000 \text{ ml EDTA}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } Ca^{2+}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{1}{0.70 \text{ L M201}} \right) = 5.2428 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

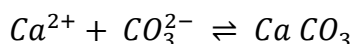
$$[Ca^{2+}] = 5.2428 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$1.2 \text{ ml EDTA} \left(\frac{0.01 \text{ mol EDTA}}{1000 \text{ ml EDTA}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } Ca^{2+}}{1 \text{ mol EDTA}} \right) \left(\frac{1}{0.70 \text{ L M201}} \right) = 1.7143 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[Mg^{2+}] = 1.7143 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

3.5.1 Para carbonato de calcio ($CaCO_3$),

El equilibrio está definido por la siguiente Ecuación:



Sabemos que la constante termodinámica está definida por:

$$K_s^\theta = K_s F$$

Dónde:

$$K_s = 10^{-8.305}$$

$$F = (f_{Ca^{2+}})(f_{CO_3^{2-}})$$

$$\therefore K_s^\theta = (10^{-8.305})(f_{Ca^{2+}})(f_{CO_3^{2-}})$$

La fuerza iónica para el carbonato de calcio $CaCO_3$ en el equilibrio es:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (([Ca^{2+}](2)^2) + ([CO_3^{2-}](2)^2))$$

En el equilibrio se considera que:

$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}]$$

$$I = \frac{1}{2} ((5.2428 \times 10^{-5}(2)^2) + (5.2428 \times 10^{-5}(2)^2))$$

$$I = 2.09712 \times 10^{-4}$$

Para realizar el cálculo de los coeficientes de actividad sabemos que

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

$$-\log f_{Ca^{2+}} = \frac{(0.5091)(2)^2 \sqrt{2.09712 \times 10^{-4}}}{1 + \sqrt{2.09712 \times 10^{-4}}} = 0.029069$$

$$\log f_{Ca^{2+}} = -0.029069$$

$$10^{\log f_{Ca^{2+}}} = 10^{-0.029069}$$

$$f_{CO_3^{2-}} = f_{Ca^{2+}} = 0.935257$$

$$F = (f_{Ca^{2+}})(f_{CO_3^{2-}})$$

$$F = (0.935257)(0.935257)$$

$$F = 0.8747$$

$$K_s^\theta = (0.8747)(10^{-8.305})$$

$$K_s^\theta = 4.3373 \times 10^{-9} = 10^{-8.3631}$$

La solubilidad de carbonato de calcio al equilibrio es:

	Ca^{2+}	CO_3^{2-}	$CaCO_3$
Condiciones iniciales $\frac{mol}{L}$	C_0	0	0
Se agrega hasta la equivalencia $\frac{mol}{L}$		C_0	
Condiciones finales $\frac{mol}{L}$	$\varepsilon C_0 = S$	$\varepsilon C_0 = S$	$C_0 - \varepsilon C_0$

Conociendo que la constante de equilibrio termodinámico es

$$K_s^\theta = F[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$K_s^\theta = F S^2$$

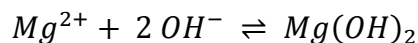
$$S = \sqrt{\frac{K_s^\theta}{F}}$$

$$S = \sqrt{\frac{10^{-8.3631}}{0.8747}}$$

$$S = 7.03915 \times 10^{-5}$$

3.5.2 Para hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$).

El equilibrio está definido por la siguiente Ecuación:



La fuerza iónica para el hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) en el equilibrio es:

$$I = \frac{1}{2} ([Mg^{2+}](2)^2 + [OH^-](1)^2)$$

Las concentraciones al equilibrio quedan:

$$2 * [Mg^{2+}] = [OH^-]$$

Por lo tanto la fuerza iónica se calcula

$$I = \frac{1}{2} [(1.7143 \times 10^{-5})(+2)^2 + ((1.7143 \times 10^{-5} * 2)(-1)^2)]$$

$$I = 5.1429 \times 10^{-5}$$

Con el valor de la fuerza iónica es posible calcular los coeficientes de actividad para los dos iones.

$$-\log f_{Mg^{2+}} = \frac{(0.5091)(2)^2 \sqrt[2]{5.1429 \times 10^{-5}}}{1 + \sqrt[2]{5.1429 \times 10^{-5}}}$$

$$-\log f_{Mg^{2+}} = 0.01449985$$

$$f_{Mg^{2+}} = 10^{-0.01449985}$$

$$f_{Mg^{2+}} = 0.96764$$

$$-\log f_{OH^-} = \frac{(0.5091)(1)^2 \sqrt{5.1429 \times 10^{-5}}}{1 + \sqrt{5.1429 \times 10^{-5}}}$$

$$-\log f_{OH^-} = 3.6249 \times 10^{-3}$$

$$f_{OH^-} = 10^{-3.62 \times 10^{-3}}$$

$$f_{OH^-} = 0.991687$$

Para el cálculo de la constante termodinámica se realizó

$$F = (f_{Mg^{2+}})(f_{OH^-})^2$$

$$F = (0.9676)(0.9916)^2$$

$$F = 0.9516207077$$

$$K_s^\theta = (10^{-11.2471})(0.9516)$$

$$K_s^\theta = 5.3872 \times 10^{-12}$$

$$K_s^\theta = 10^{-11.2686}$$

La solubilidad del hidróxido de magnesio al equilibrio es:

$Mg^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Mg(OH)_2$			
Condiciones iniciales $\frac{mol}{L}$	C_0	0	0
Se agrega hasta la equivalencia $\frac{mol}{L}$		$2C_0$	
Condiciones finales $\frac{mol}{L}$	$\varepsilon C_0 = S$	$2\varepsilon C_0 = 2S$	$C_0 - 2\varepsilon C_0$

La constante de producto de solubilidad K_s está definida como:

$$K_s = [Mg^{2+}] [OH^-]^2$$

$$K_s = [S][2S]^2 = 4S^3$$

Mientras que la constante termodinámica es por lo tanto

$$K_s^\theta = K_s F = 4S^3 F$$

Al realizar un despeje de la solubilidad.

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_s^\theta}{4F}}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{5.3872 \times 10^{-12}}{4 * 0.9516}}$$

$$S = 1.1227 \times 10^{-4} \frac{mol}{L}$$

El cálculo de las demás constantes termodinámicas se realizó de la misma forma, como resumen se presentaran los valores de solubilidad y de K_s^θ obtenidas en la tabla

Tabla 3.6 Constantes de equilibrio y solubilidades.

Precipitado	K_s a 25°C	F	I	K_s^θ	S (mol/L)
$CaCO_3$	4.95×10^{-9}	0.8747	2.0971×10^{-4}	4.3373×10^{-9}	7.0417×10^{-5}
$Ca(OH)_2$	7.88×10^{-6}	0.9165	1.5728×10^{-4}	7.2180×10^{-6}	1.2533×10^{-2}
$Mg(OH)_2$	5.66×10^{-12}	0.9516	5.1429×10^{-5}	5.3872×10^{-12}	1.1227×10^{-4}
$MgCO_3$	1.15×10^{-5}	0.9258	6.8572×10^{-5}	1.0647×10^{-5}	3.3912×10^{-3}

3.5.3 Precipitados generados

En los equilibrios de precipitación, los precipitados tomados en cuenta serán únicamente hidróxido de Magnesio ($Mg(OH)_2$) y carbonato de calcio ($CaCO_3$) para simplificar los cálculos, además de ser los dos compuestos menos solubles. El desarrollo solo se realizara para la mejor mezcla de cal/carbonato (20%) a la mejor temperatura (45°C). Por lo tanto las concentraciones de los iones quedan:

$$[Ca^{2+}] = 5.2428 \times 10^{-5} \frac{mol}{L}$$

$$[Mg^{2+}] = 1.7143 \times 10^{-5} \frac{mol}{L}$$

Considerando que primero se adicionan 1.37 g de $Ca(OH)_2$ para generar el hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ como precipitado

$$1.3775 \text{ g } Ca(OH)_2 \left(\frac{1 \text{ mol } Ca(OH)_2}{74 \text{ g } Ca(OH)_2} \right) \left(\frac{2 \text{ mol } OH^{1-}}{1 \text{ mol } Ca(OH)_2} \right) \left(\frac{1}{0.7 \text{ L } M201} \right) = 5.31 \times 10^{-2} \frac{mol}{L} OH^-$$

Para obtener el nuevo K_s^θ @ 45 °C se utiliza la ecuación:

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

$$k_2 = k_1 e^{\left[\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \right]}$$

Donde

$$\Delta H_{Mg(OH)_2} = -221900 \frac{cal}{mol}$$

$$R = 1.9872 \frac{cal}{mol \text{ K}}$$

$$k_2 = 5.3872 \times 10^{-12} e^{\left[\frac{-221900}{1.9872} \left(\frac{318 - 298}{318 \cdot 298} \right) \right]}$$

$$k_2 = 3.136 \times 10^{-22}$$

Entonces para conocer la cantidad de $[Mg^{2+}]$ disuelto aun en la muestra se calcula:

$$[Mg^{2+}]_{final} = \frac{K_s^\theta}{F [OH^-]^2} = \frac{3.136 \times 10^{-22}}{(0.9516)(5.3184 \times 10^{-2})^2} = 1.165 \times 10^{-19} \frac{mol}{L}$$

Para conocer la cantidad de magnesio que se logro precipitar se debe hacer una diferencia entre el magnesio presente en la muestra y el magnesio que aun se encuentra soluble $[Mg^{2+}]_{final}$.

$$[Mg^{2+}]_{p.p} = [Mg^{2+}]_{muestra} - [Mg^{2+}]_{final}$$

$$[Mg^{2+}]_{p.p} = 1.7143 \times 10^{-5} - 1.165 \times 10^{-19}$$

$$[Mg^{2+}]_{p.p} = 1.7143 \times 10^{-5} \frac{mol}{L}$$

Dentro del mismo tratamiento se precipito $CaCO_3$ con la adición de Na_2CO_3 por lo que la concentración del ion común, bicarbonato es:

$$5.1721 \text{ g } Na_2CO_3 \left(\frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{106 \text{ g } Na_2CO_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } CO_3^{2+}}{1 \text{ mol } Na_2CO_3} \right) \left(\frac{1}{0.7 \text{ L M201}} \right) = 6.97 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}} OH^-$$

Para obtener el nuevo K_s^θ @ 45 °C se utiliza la ecuación:

$$k_2 = 4.3373 \times 10^{-9} e^{\left[\frac{-289500}{1.9872} \left(\frac{318-298}{318 \cdot 298} \right) \right]}$$

$$k_2 = 1.9241 \times 10^{-22}$$

Para conocer la cantidad de calcio aun disuelto dentro de la muestras se realiza el siguiente cálculo:

$$k_2 = F [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{k_2}{F [CO_3^{2-}]} = \frac{1.9241 \times 10^{-22}}{0.8747 * 6.97 \times 10^{-2}}$$

$$[Ca^{2+}]_{final} = 3.152 \times 10^{-21} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para obtener la cantidad de calcio precipitado se debe de tomar en cuenta que se agregó calcio en forma de hidróxido.

$$[Ca^{2+}]_{p.p} = [Ca^{2+}]_{inicial} + [Ca^{2+}]_{agregado} - [Ca^{2+}]_{final}$$

$$[Ca^{2+}]_{p.p} = 2.6644 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Para observar el comportamiento presente dentro de las muestras al cambio de temperatura se anotaron los resultados para el 20% de cal/carbonato en la tabla 3.7.

Tabla 3.7 Precipitados (mol/L) generados en tratamiento 20% cal/carbonato.

T (°C)	K_s^θ	$[Ca^{2+}]_{final}$	$[Ca^{2+}]_{p.p}$	K_s^θ	$[Mg^{2+}]_{final}$	$[Mg^{2+}]_{p.p}$
45	1.92×10^{-22}	3.13×10^{-21}	2.66×10^{-2}	3.13×10^{-22}	6.19×10^{-21}	1.71×10^{-5}
25	4.33×10^{-9}	7.11×10^{-8}	2.66×10^{-2}	5.38×10^{-12}	1.06×10^{-10}	1.71×10^{-5}
5	8.15×10^{-6}	1.33×10^{-4}	2.65×10^{-2}	2.74×10^{-7}	5.42×10^{-6}	1.16×10^{-5}

RESUMEN DE RESULTADOS

Los principales parámetros de interés fueron la disminución de la dureza y los sólidos generados por el tratamiento, por lo que se presentan las figuras 3.37 a 3.40 como señalización de la remoción o aumento que realizó cada tratamiento.

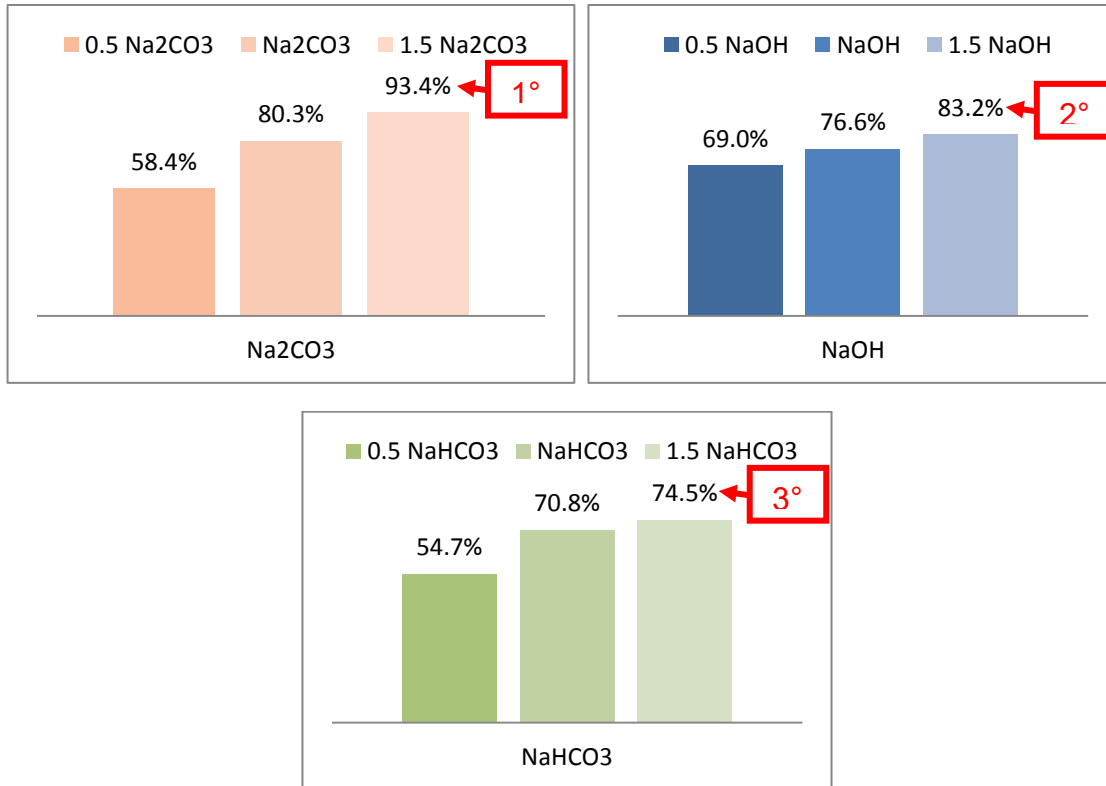
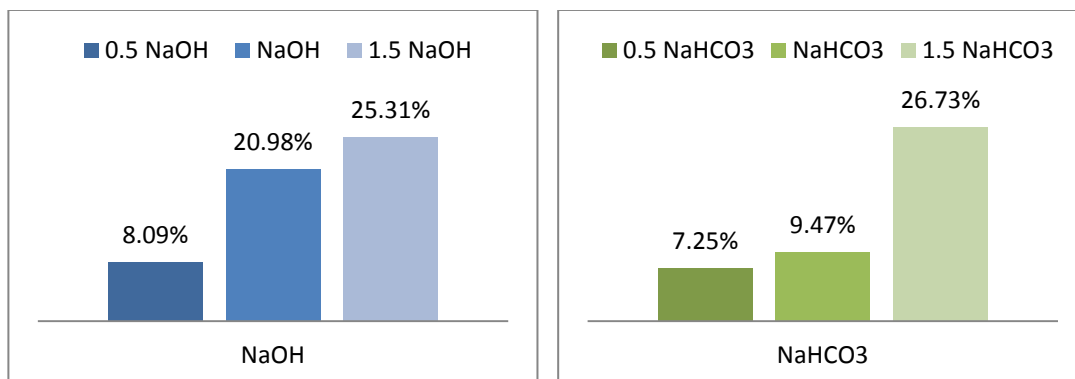


Figura 3.37 Porcentaje de Remoción de la Dureza Total de los tres compuestos químicos usados.

Para los tres compuestos químicos la mayor concentración es la que da la mejor reducción de la dureza, como se ha destacado antes (Tabla 3.3) el mejor tratamiento fue el de carbonato de sodio en exceso y el peor tratamiento fue el de bicarbonato de sodio con concentración menor a la estequiométrica.



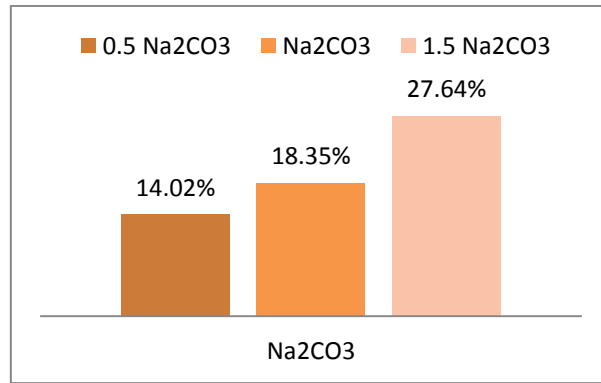


Figura 3.38 Porcentaje de Aumento de los Sólidos Totales de los tres compuestos químicos usados.

Para el caso de los sólidos totales el compuesto que obtuvo el mayor aumento fue el carbonato de sodio en exceso siendo este mismo compuesto el que mayor reducción de dureza total tuvo. Este parámetro también tiene la tendencia a aumentar conforme se incrementa la concentración del compuesto químico, esto debido a que se está agregando un sólido, además de generar precipitado.

En la figura 3.39 se muestra la tendencia a aumentar la Dureza Total conforme se va agregando hidróxido de calcio, esto debido a que se agrega el ion calcio y no la suficiente cantidad de carbonato de sodio para atacar esa dureza suministrada.

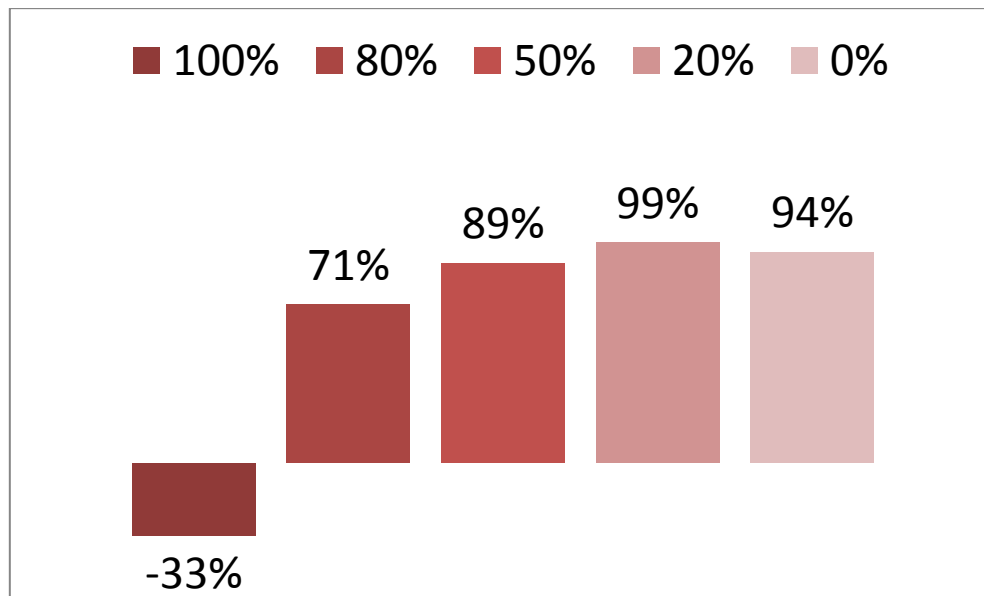


Figura 3.39 Porcentaje de reducción de la Dureza Total con respecto al porcentaje de Ca(OH)₂.

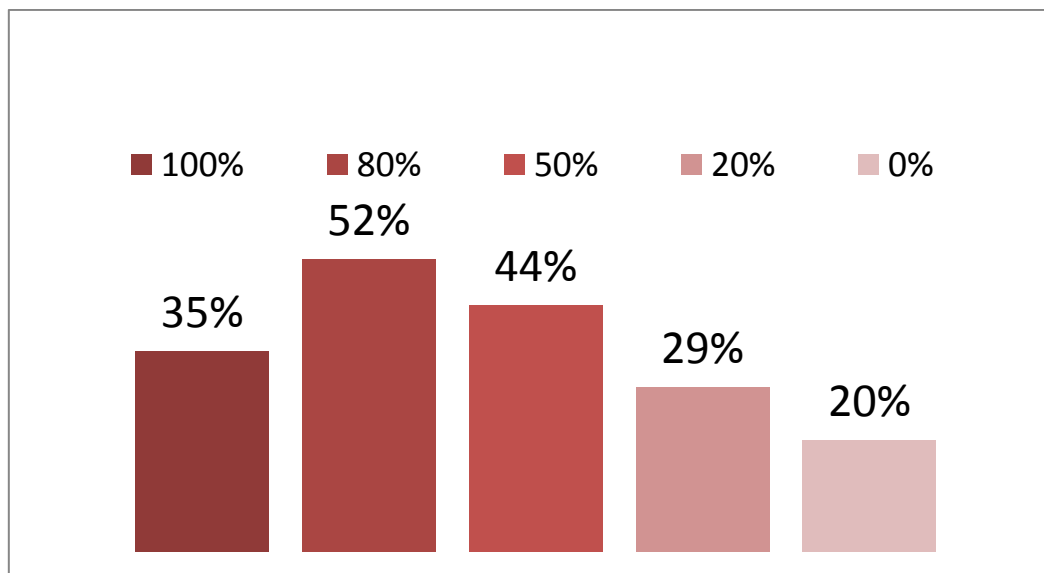


Figura 3.40 Porcentaje de Aumento de los Sólidos Totales con respecto al porcentaje de Ca(OH)_2 .

Por último, la tabla 3.6 resume la modificación en la temperatura presentando mayor reducción en la dureza al aumentarla.

Tabla 3.8. Efecto de la temperatura en el tratamiento

Temperaturas	$T < T_{\text{amb}}$	T_{amb}	$T > T_{\text{amb}}$
dureza Total (mg CaCO_3/L)	89%	97%	99%
dureza calcio (mg CaCO_3/L)	92%	100%	100%
dureza Magnesio (mg CaCO_3/L)	69%	86%	93%

CONCLUSIONES

Para la primera parte de la experimentación mediante la comparación de los resultados obtenidos de las durezas totales, calcio y de magnesio para los tres compuestos químicos utilizados ($NaOH$, Na_2CO_3 y $NaHCO_3$) se determinó que el carbonato de sodio (Na_2CO_3), utilizado en exceso a razón de 1.5 veces la proporción estequiométrica, es el mejor tratamiento de ablandamiento.

Se comprobó que esta técnica de tratamiento, considerando la dosis estudiada, es reproducible en diferentes muestras de agua congénita con características similares. Las muestras de agua congénita identificadas con los códigos M201 y M238, arrojan resultados que demuestran que el carbonato de sodio (Na_2CO_3) puede reducir la Dureza Total con una alta productividad.

Como parte de este estudio se realizaron tratamientos incorporando una mezcla de cal/carbonato sometida a diferentes proporciones de hidróxido de calcio. Además, se analizó el efecto de la temperatura en el desempeño del tratamiento, para lo cual se propusieron análisis con tres diferentes temperaturas. El resultado de estos tratamientos para la mezcla cal/carbonato a la temperatura mayor que la ambiente ($\approx 45^\circ C$) produjo una mejora en el desempeño, generando una reducción del 99% en la Dureza Total. Este tratamiento también logra una reducción de la demanda química de oxígeno, la demanda bioquímica de oxígeno, de las grasas y aceites y de la conductividad.

Con base en los resultados presentados y análisis previo se concluye que el mejor tratamiento en batch se tiene cuando se somete la muestra a una concentración 1.5 veces la proporción estequiométrica de Na_2CO_3 cuando se combina con 20% de $Ca(OH)_2$ a una temperatura superior a la temperatura ambiente ($\approx 45^\circ C$).

ANEXO I

Técnicas para la caracterización de las muestras

A.1 Caracterización

Para la determinación de los parámetros de Dureza Total, Dureza de Calcio y DQO se utilizó el agua filtrada resultante de la medición de los sólidos suspendidos.

A.1.1 Dureza Total (NMX-AA-072-SCFI-2001)

Determinación de este parámetro se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se tomaron alícuotas de 2 mL y diluyeron a 50 mL con agua destilada en un matraz aforado para trasvasar la muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 mL.
2. Se preparó un blanco (50 mL de agua destilada), el cual tuvo el mismo tratamiento que las muestras.
3. A las muestras y el blanco se les añadieron 2mL de disolución amortiguadora de amonio/amoniaco, hasta tener un pH de 10,0 a 10,1.
4. Después se añadió una cantidad adecuada (0,2 g) del indicador negro de Ericromo T. La muestra debe de tomar un color vino rojizo. (Figura A.1).



Figura A.1. Muestra para determinar dureza total de tratamiento con NaHCO_3 sin titular.

5. Se titularon con una disolución de EDTA 0,01 M agitando continuamente hasta que desaparecieron los últimos matices rojizos. Las últimas gotas se añadieron con intervalos de 3s a 5s. En el punto final la muestra cambia de color rojizo a azul (figura A.2).



Figura A.2. Dureza total después de ablandamiento con carbonato de calcio (Na_2CO_3) ya titulados.

A.1.2 Dureza de Calcio

La determinación de este parámetro se realizó mediante el siguiente procedimiento:

1. Se tomó una alícuota de 2 mL y se diluyó con 50 mL de agua destilada en un matraz aforado para trasvasar la muestra en un matraz Erlenmeyer de 125 mL.
2. Se preparó un blanco con 50 mL de agua destilada, considerando hacer el mismo tratamiento que a las muestras.
3. Se añadieron 2 mL de disolución de NaOH 0,01N hasta tener un pH de entre 12 o 13.
4. Se añadió una cantidad adecuada (0,2 g) del indicador Murexida. La muestra debe de tomar un color rosa (Figura A.3).



Figura A.3. Muestra para determinar dureza de Calcio de ablandamiento con NaOH sin titular

5. Finalmente se tituló con una disolución de EDTA 0,01 M agitando continuamente hasta que desaparecieron los últimos matices rosas. Se Añadieron las últimas gotas con intervalos de 3s a 5s. En el punto final la muestra cambia de color rosa a morado (Figura A.4).



Figura A.4. Dureza de calcio después de ablandamiento con carbonato de calcio (Na_2CO_3) ya titulados.

El volumen obtenido de las titulaciones nos ayuda a obtener la dureza total y la dureza de calcio por medio de la ecuación (1):

Ecuación 1

$$\text{Dureza Total o de Calcio } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \text{ de CaCO}_3 = \frac{(A - B) * C * 1000}{D}$$

Dónde:

A = son los ml de EDTA gastados en la titulación muestra

B = son los ml de EDTA gastados en la titulación en el blanco

C = son los mg de CaCO_3 equivalentes a 1mL de EDTA

D = son los mL de muestra (alícuota)

A.1.3 Dureza de Magnesio:

La determinación de la dureza de Magnesio se considera como la diferencia entre la dureza total menos la dureza de Calcio.

A.1.4 Demanda Química de Oxígeno/Método de Tubo Sellado a Pequeña Escala (NMX-AA-030/2-SCFI-2011)

Para la determinación de este parámetro se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se preparó una curva de calibración de 0 a 850 mg/L.
2. Se prepararon dos diluciones distintas de la muestra para asegurar la prueba dentro del intervalo de absorbancia de la curva de calibración.
3. De cada dilución preparada y del blanco (agua destilada) se tomaron 2,5 mL y se vertieron dentro de un tubo, después se agregaron 1,5 mL de disolución digestora A y 3,5 mL de disolución digestora B (Figura A.5).

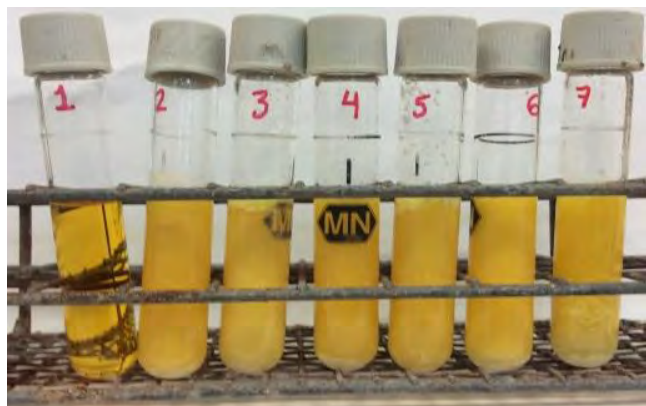


Figura A.5. Muestras digeridas para la determinación de la DQO.

4. Los tubos bien cerrados se introdujeron al reactor de digestión por 2 horas a 150 °C. Se revisaron constantemente para evitar derrames.
5. Transcurrida la digestión se dejaron enfriar y reposar a temperatura ambiente por lo menos 1 día, posteriormente se sellaron con parafilm y fueron centrifugados a 1000 rpm durante 20 min.
6. Se midió la absorbancia de cada tubo en el espectrofotómetro, midiendo primero el blanco para generar una referencia (cero).
7. Calcular la DQO de las muestras en miligramos por litro (mg/L) directamente de la curva de calibración ($x = \frac{y-0.0006}{0.0003}$; $y = \text{absorbancia}$, $x = \text{concentración}$)

A.1.5 Sólidos Totales (NMX-AA-034-SCFI-2015)

Para la determinación de este parámetro se siguió el siguiente procedimiento:

1. Preparación de material a peso constante:
 - Las capsulas se introdujeron a la mufla a una temperatura de 550 °C durante 20 min como mínimo. Después de este tiempo, se mantuvieron a una temperatura entre 103°C- 105°C aproximadamente 20 min.
 - Se sacaron y enfriaron a temperatura ambiente dentro de un desecador, para después pesarse y registrar los datos.
 - Se repitió el ciclo hasta el peso constante, el cual se obtuvo hasta que la variación del peso no fue mayor a 0,5 mg.
2. Se tomaron 100 mL de muestra, y se transfirieron a las cápsulas de porcelana que previamente han sido puestas a peso constante.
3. Se llevaron a sequedad en una estufa a 103 °C – 105°C.

4. Para después enfriarse en el desecador hasta temperatura ambiente y determinar su peso hasta alcanzar el peso constante (Figura A.6).



Figura A.6. Sólidos Totales de las muestras ya ablandadas con carbonato de sodio Na_2CO_3 en sus diferentes concentraciones.

A.1.6 Sólidos suspendidos (NMX-AA-034-SCFI-2015)

1. Preparación de filtros:

- Los filtros se introdujeron a la mufla a una temperatura de 103°C- 105°C aproximadamente 20 min.
- Se secaron y enfriaron a temperatura ambiente dentro de un desecador, posteriormente se pesaron y llevaron a peso constante.
- Se tomaron 100 mL de muestra y se filtraron al vacío con un matraz kitasato y el filtro que se llevó a peso constante previamente.
- Se llevaron a sequedad los filtros con muestra en la estufa a 103 °C – 105°C.
- Se enfriaron en el desecador hasta temperatura ambiente y se determinó su peso constante (Figura A.7).

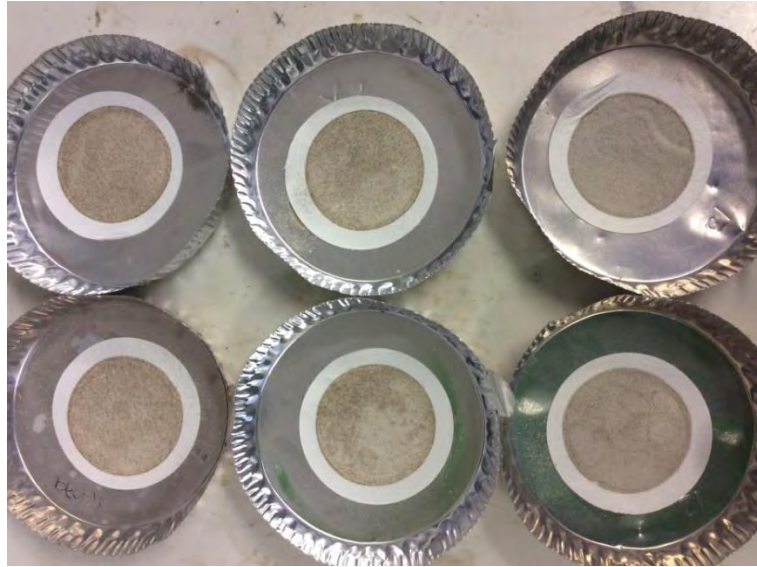


Figura A.7. Sólidos Suspendidos de las muestras ya ablandadas con bicarbonato de sodio NaHCO_3 en sus diferentes concentraciones.

Para el cálculo de los ST y SST, se usa la ecuación siguiente:

Ecuación 2

$$\text{ST} = \frac{(\text{G1} - \text{G}) * 1000}{\text{V}}$$

Dónde:

ST = Son los sólidos totales en mg/L

G1 = es el peso de la cápsula con el residuo, después de la evaporación, en mg.

G = es el peso de la cápsula vacía, en mg a peso constante.

V = es el volumen de muestra en ml.

A.1.7 Sales Disueltas Totales (NMX-AA-034-SCFI-2015)

La determinación de las sales disueltas totales se determina por diferencia entre los sólidos totales menos los sólidos suspendidos totales

A.1.8 Alcalinidad / Método de Titulación Potenciométrica

Alcalinidad es la capacidad de un agua para amortiguar el pH, por lo general se debe fundamentalmente a su contenido de carbonatos, bicarbonatos e hidróxidos aunque hay otras sales o bases que también contribuyen.

Procedimiento:

4 En un vaso de precipitados de 50 mL se vertieron 20 mL de muestra la cual se mantuvo en agitación constante con una mosca y una parrilla de agitación magnética.

5 En una bureta de 25 mL se puso ácido clorhídrico (0.2 N) con el cual se tituló la muestra.

6 La titulación fue seguida mediante un potenciómetro para detectar dos puntos de inflexión a un pH de 8.1 (alcalinidad generada por los hidróxidos y la mitad del carbonato), y un pH de 4.5 (alcalinidad total, incluye los bicarbonatos).

Para calcular alcalinidad Total y a la fenolftaleína se usó, el volumen obtenido en estas titulaciones de la muestra:

Ecuación 3.

$$\text{Alcalinidad} \left(\frac{\#mEq}{L} \right) = \frac{A * N * 1000}{V}$$

Dónde:

A = Volumen total gastado de ácido en Titulación a pH 4.5 para alcalinidad total o pH de 8.1 para alcalinidad de hidróxidos.

N = Normalidad del ácido

V = Volumen usado de la muestra

Para las demás formas de alcalinidad mostradas se usó la siguiente relación:

Tabla A.1 Relaciones para determinar la concentración de los iones dependiendo del resultado de alcalinidad.

Resultado de Titulación	Alcalinidad de Hidróxidos	Alcalinidad de Carbonatos	Alcalinidad de Bicarbonatos
F=0	0	0	T
$F < 1/2 T$	0	2F	T-2F
$F = 1/2 T$	0	2F	0
$F > 1/2 T$	2F - T	2(T-F)	0
F=T	T	0	0

A.1.9 Conductividad eléctrica y pH

Estos parámetros fueron medidos con el equipo multi-paramétrico HANNA HI 4522, previamente calibrado para los electrodos de pH (con buffer de 7.01, 4.01 y 10.01) y conductividad eléctrica (con la solución EC050 de 100 mS/cm).

A.1.10 DBO₅- Método Yodo métrico (NMX-AA-028-SCFI-2001 y NMX-AA-012-SCFI-2001)

La demanda bioquímica de oxígeno (DBO₅) es una estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua en un periodo de 5 días.

Procedimiento:

1. Primero se debe de preparar el agua de dilución o de nutrientes al igual que el inóculo para dejar aireando aproximadamente 24 horas.
2. En las botellas Winkler 300 mL, se realizó la preparación de un blanco, un estándar y diluciones de 2% y 5% de las muestras M201 y M238 después del proceso de ablandamiento, todas ellas diluidas con el agua de nutrientes.
3. Todas las muestras se analizaron por duplicado teniendo 2 frascos para oxígeno inicial y dos para la determinación de oxígeno final tras ser incubado a 20 °C durante 5 días.
4. Oxígeno disuelto. Se agregaron 2 mL de sulfato Manganeso, 2mL de disolución alcalina de yoduro-azida, se tapó la botella tipo Winkler, y agitó vigorosamente y dejó sedimentar el precipitado.
5. Finalmente se añadieron 2 mL de ácido sulfúrico concentrado, se volvió a tapar y mezclar por inversión hasta completar la disolución del precipitado.
6. Se tomaron 100 mL de cada muestra y se titularon con la disolución estándar de tiosulfato de sodio (0.025 M), agregando almidón cuando se alcance un color amarillo pálido en la titulación con lo que se teñirá de azul y se debe de continuar la titulación hasta que la muestra quede incolora.

7. El volumen de la disolución de tiosulfato de sodio (0.025 M) se utilizará para realizar el cálculo de oxígeno disuelto:

Ecuación 4.

$$OD \frac{mg}{L} = \left(\frac{M * V * 8 * 1000}{98.7} \right)$$

Dónde:

M = es la molaridad de tiosulfato

V = volumen en mililitros de Tiosulfato

8 = son los gramos / equivalente de oxígeno

98.7 = Es el volumen corregido por el desplazamiento de los reactivos agregados a la botella tipo Winkler.

A.1.11 Grasas y Aceites (NMX-AA-005-SCFI-2000)

En la determinación de grasas y aceites se mide un grupo de sustancias con mismas características fisicoquímicas (solubilidad), por lo que se incluyen ácidos grasos, jabones, grasas, ceras, hidrocarburos, aceites y cualquier otra sustancia susceptible de ser extraída con hexano.

Procedimiento:

1. Para obtener las grasas y aceites de la muestra primero se midió el pH el cual debe de ser menor de 2, en caso de no tener este valor se acidificó con ácido clorhídrico 1:1 o ácido sulfúrico 1:1.

2. Se prepararon los matraces de extracción dejándolos a peso constante.

3. Se generó un material filtrante, mediante una filtración al vacío de 50 mL de la suspensión de tierra de diatomeas-sílice sobre un papel filtro, que después se enjuaga con 50 mL de agua.

4. Se midieron 250 mL de la muestra acidificada que fue filtrada sobre el material filtrante de la tierra de diatomeas.

5. Con ayuda de unas pinzas, se transfirió el material filtrante a un cartucho de extracción. Se limpiaron las paredes internas del embudo y el frasco contenedor de la muestra, así como la parte interna del frasco con trozos algodón impregnados de disolvente (hexano) tener cuidado en remover la película de grasa y los sólidos impregnados sobre las paredes, colocar los trozos de algodón en el mismo cartucho.

6. Secar el cartucho en una estufa a 103 °C – 105°C por un periodo de 30 min. Transcurrido este periodo colocar en el equipo Soxhlet.

7. Se adicionó el volumen adecuado de hexano al matraz de extracción previamente puesto a peso constante y se prepara el equipo Soxhlet. Durante el proceso evitar tocar con las manos el cartucho y el matraz de extracción.

8. Se colocó el equipo de extracción sobre la parrilla de calentamiento, controlando la temperatura del reflujo para extraer a una velocidad de 20 ciclos/hora durante un período de 4 h.

9. Una vez terminada la extracción se retiró el matraz del equipo Soxhlet, se colocó una trampa para así poder evaporar el disolvente.

10. El matraz de extracción libre de disolvente se colocó dentro de un desecador, se llevó a peso constante y con ello se determinó la concentración de grasas y aceites recuperables.

11. Para calcular las grasas y aceites recuperables (G y A) se usa la siguiente ecuación:

Ecuación 5.

$$G \text{ y } A \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(A - B)}{V}$$

Dónde:

A = peso final del matraz de extracción (mg)

B = peso inicial del matraz de extracción (mg)

V = volumen de la muestra, en litros.

Referencia Bibliográfica

1. Álvarez Coronel Gerónimo, et al (2007), Memorias de la Semana de Divulgación y Video Científico. Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
2. Ángel Toca Otero (1997), Industria Química y Cambio Tecnológico: El Proceso electrolítico Solvay en torrelavega. Quaderns D'Historia de L'Enginyeria.
3. Asociación Regional de empresas de petróleo y gas natural en latino américa y el caribe ARPEL (2001), Disposición y tratamiento del agua producida.
4. ASTM D 511 - Standard methods: for the examination of water and wastewater, 3500-Ca Calcium. Standard Test Methods for Calcium and Magnesium in Water (2003).
5. ASTM D3875 - Standard Test Method for Alkalinity in Brackish Water, Seawater, and Brines
6. Barceló Icela D., et al (2002). Determinación del estado de equilibrio de un sistema hídrico. México, Revista SciELO Analytics
7. C. Harris Daniel (2007), Análisis Químico cuantitativo. 3° Ed Reverté.
8. Cabildo Miranda M. Del Pilar (2013). Bases químicas del Medio Ambiente. Madrid, Universidad Nacional de Educación a Distancia (UNED).
9. Cane Brian, et al (1994). Química elemental básica 2: Elementos y Compuestos. Barcelona, Reverté.
10. Clavijo Díaz Alfonso (2002). Fundamentos de Química analítica: Equilibrio Iónico y Análisis químico. Bogotá, Universidad Nacional de Colombia.
11. Davis Mackenzie L., et al (20004). Ingeniería y Ciencias Ambientales. México McGraw-Hill.
12. Fair Gordon Maskew, et al (1976). Purificación de aguas, tratamiento y remoción de aguas residuales. México, LIMUSA.
13. Inacal (2016), Hoja de Seguridad de Hidróxido de Calcio $Ca(OH)_2$.
14. Instituto Nacional de Ecología (1995), Anteproyecto de Norma Oficial Mexicana que establece los límites máximos permisibles de Contaminantes en las descargas de aguas residuales provenientes de la perforación, explotación y extracción de petróleo y gas.
15. J. Glynn Henry, et al (1999), Ingeniería Ambiental. México, Prentice Hall.
16. J. Howe Dr. Kerry (1976). Principios de tratamiento del agua. Cengage Learning.
17. Jiménez Cisneros Blanca E. (2001). La contaminación ambiental en México: Causas, efectos y tecnología apropiada. México

18. Johel Rodríguez Zamora (2009), Parámetros fisicoquímicos de dureza total en calcio Magnesio, pH, conductividad y temperatura del agua potable analizados en conjunto con Asociaciones Administrativas del Acueducto (ASADAS), de cada distrito de Grecia, cantón de Alajuela. Revista Pensamiento Actual, Universidad de Costa Rica.
19. Muñoz Soria Faustino (2009). Aguas del Mundo. Ed. Hispano Europea
20. NMX-AA-005-SCFI-2000 Análisis de Agua – Determinación de grasas y aceites recuperables en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de Prueba.
21. NMX-AA-012-SCFI-2001 Análisis de Agua – Determinación de Oxígeno disuelto en aguas Naturales, residuales y residuales tratadas – Método de Prueba.
22. NMX-AA-028-SCFI-2001 Determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno en aguas Naturales, Residuales (DBO_5) y residuales tratadas – Método de Prueba.
23. NMX-AA-030-SCFI-2011, Análisis de agua – Determinación de la Demanda Química de Oxígeno en aguas Naturales, residuales y residuales tratadas – Método de Tubo sellado a pequeña escala.
24. NMX-AA-034-SCFI-2015, Análisis de agua – Medición de sólidos y sales disueltas en aguas Naturales, residuales y residuales tratadas – Método de Prueba.
25. NMX-AA-072-SCFI-2001, Análisis de agua – Determinación de Dureza Total en aguas Naturales, residuales y residuales tratadas – Método de Prueba.
26. NOM-143-SEMARNAT-2003 Que establece las especificaciones ambientales para el manejo de agua congénita asociada a hidrocarburos.
27. Pancorbo Floristán Francisco J. (2011). Corrosión, degradación y envejecimiento de los materiales empleados en la edificación. Macombos S.A.
28. PetiaMijaylovaNacheva (2010), Tratamiento de aguas de la desalación de petróleo para su aprovechamiento en inyección al subsuelo, Instituto mexicano de Tecnología del Agua.
29. Pontificia Universidad Javeriana Cali, Ficha de Seguridad de Carbonato de Sodio (Na_2CO_3).
30. Pontificia Universidad Javeriana Cali, Ficha de seguridad de Hidróxido de Calcio $Ca(OH)_2$
31. Sandoval Márquez Rebeca (2011). Equilibrios en disolución en Química Analítica. México, Facultad de Química, UNAM.
32. Shammaz Nazih K., et al (2016). Water Engineering: Hydraulics, Distribution and Treatment. New Jersey, U.S.A, Wiley.

33. Stanley E. Manahan (2007), Introducción a la química ambiental. Reverté
34. Vollrath Hopp (2005). Fundamentos de Tecnología Química. Barcelona, Reverté.
35. Area María C., et al (2010). Tratamientos aplicables para la reducción de la DQO recalcitrante de efluentes de pulpados quimimecánicos y semiquímicos, Revista Scielo.

Referencia Electrónica

36. Bicarbonato de Sodio (2009) Recuperado de <https://bioquespecializada.files.wordpress.com/2009/04/bicarbonato-de-sodio.pdf>
37. Comité Normalizado de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios (2014). Sistemas de tratamiento de Aguas Residuales en Instalaciones PEMEX-Exploración y Producción. Recuperado de <http://www.pemex.com/procura/procedimientos-de-contratacion/normas-referencia/Documents/NRF-104-PEMEX-2014.pdf>
38. Compendio de Propiedades Tabla de Entalpía de Formación, Energía Libre de Gibbs y Entropía de Formación de compuestos Inorgánicos. Recuperado de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Datos_termodinamicos_2_16_686.pdf
39. Dureza del agua. Recuperado de http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leip/valenzuela_m_td/capitulo3.pdf
40. Hidróxido de Sodio. Recuperado de <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018903/Links/Guia17.pdf>
41. Industria Petrolera: Extracción de Crudo on shore, Tratamiento de Aguas Congénitas en Sitio. Condorchem (2010). Recuperado de <http://blog.condorchem.com/img/2010/09/tratamiento-aguas-congenitas.pdf>
42. Ingeniería de tratamiento y Acondicionamiento de Aguas: Precipitación química de Calcio y Magnesio. Recuperado de <http://www.oocities.org/edrochac/sanitaria/calsodaash8.pdf>
43. Kraus Richard S. Petróleo: Prospección y perforación. Enciclopedia de Salud y Seguridad en el trabajo. Recuperado de <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/TextosOnline/EnciclopediaOIT/tomo3/75.pdf>

44. M. Espigares García y J.A. Pérez López. Aguas Residuales Composición. Recuperado de http://cidta.usal.es/cursos/EDAR/modulos/Edar/unidades/LIBROS/logo/pdf/Aguas_Residuales_composicion.pdf
45. M. Espigares García y J.A. Pérez López. Precipitación química Ablandamiento del Agua. Recuperado de <http://cidta.usal.es/cursos/ETAP/modulos/libros/ablandamiento.pdf>
46. NUCTEC S.A. de C.V. Mecanismos químicos de hidróxido de Calcio sobre las aguas. Recuperado de <http://tesis.uson.mx/digital/tesis/docs/12269/Capitulo5.pdf>
47. Pemex: Informe de Sustentabilidad 2013. Recuperado de <http://www.pemex.com/etica-e-integridad/sustentable/informes/Documents/InformeSustentabilidad2013.pdf>
48. Proceso Solvay: Obtención de bicarbonato de sodio. Recuperado de http://dec.fq.edu.uy/catedra_inorganica/inorganica/practica4.pdf
49. Proceso Solvay: Obtención de Carbonato de sodio, Recuperado de http://dec.fq.edu.uy/catedra_inorganica/inorganica/practica5.pdf
50. Química de las aguas naturales. Recuperado de <http://www.ugr.es/~mota/Parte2-Tema08.pdf>