



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

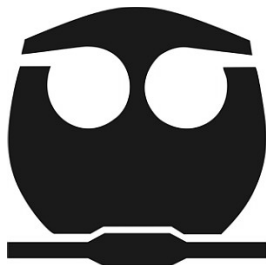
FACULTAD DE QUÍMICA

**PROPUESTA DE UN TREN DE TRATAMIENTO PARA LA
DISMINUCIÓN DE DUREZA TOTAL COMO SALES
DISUELTAS EN UN AGUA DE TIPO CONGÉNITA.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA :
EDUARDO GREGORIO VALENCIA**



Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2016



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: MARIA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

VOCAL: Profesor: LUZ MARÍA LAZCANO ARREOLA

SECRETARIO: Profesor: CARLOS ALVAREZ MACIEL

1er. SUPLENTE: Profesor: GEMA LUZ ANDRACA AYALA

2° SUPLENTE: Profesor: ALEJANDRA MENDOZA CAMPOS

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO F, LABORATORIO 103, UNIDAD DE SERVICIOS PARA LA INDUSTRIA PETRÓLERA (USIP).

ASESOR DEL TEMA: MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA

SUSTENTANTE (S): EDUARDO GREGORIO VALENCIA

A mis padres Rosalino y María Ofelia quienes me han apoyado desde mis comienzos en preescolar hasta el día de hoy con la consagración de este trabajo final para obtener el título de ingeniero químico. Ellos no solo me han apoyado económicamente, me han dado cariño, confianza y buenos consejos para seguir adelante, los quiero mucho porque son mi más grande razón para ser una excelente persona.

A mi hermana Araceli que me ha apoyado en muchos momentos, con la que pase momentos divertidos durante la infancia, quien me ayudó con algunas tareas y otras actividades que me dejaban, a mi hermanita Maribel que me hace reír con sus travesuras todos los días y por apoyarme con otras actividades en casa.

A mi novia Regina quien me ha acompañado durante los 5 años que pase en esta facultad, con la que conviví en varias clases, mi primera compañera de laboratorio, a quien le confesé los buenos y malos momentos que pase durante la carrera, sin embargo, la quiero mucho no solo por ser mi novia sino por ser una excelente persona que ésta llena de alegría y felicidad cada día, te amo.

A mis tíos Juvenal y Elvira, quienes me apoyaron años atrás para poder ingresar a esta gran universidad, me han dado consejos y también me han apoyado económicamente cuando necesitaba pagar y/o comprar algo, gracias.

A la Maestra María Rafaela, gracias por apoyarme para concluir el servicio social, la estancia académica y la tesis, además dando adecuado seguimiento a las actividades realizadas y sobre todo por el apoyo y confianza en esta tesis.

A la Ingeniera Química Claudia J. E. P., gracias por haberme apoyado en los primeros días dentro de la estancia académica en la cual me enseñaste varias técnicas de caracterización para las muestras de agua, usó adecuado de los equipos de laboratorio, seguimiento y corrección de los resultados obtenidos y por el apoyo para la revisión final de ésta tesis.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química por brindar excelentes facilidades para estudiar una licenciatura de tal magnitud como lo es Ingeniería Química.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Introducción.	1
Objetivo.	5
Justificación.	5
Objetivos particulares.	5
Alcances.	5
Capítulo 1. Agua congénita.	6
1.1 Agua congénita.	6
1.1.1 Composición del agua congénita.	7
1.1.2 Disposición del agua congénita.	8
1.1.3 Principios de la recuperación mejorada de petróleo.	9
1.1.4 Impactos ambientales por la mala disposición de agua.congénita.	12
1.2 Tratamientos del agua congénita.	13
1.2.1 Tratamientos para el uso de agua producida en países productores.	17
1.3 Secuencias para el tratamiento de agua producida.	17
1.3.1 Diseño de una planta de tratamiento.	18
1.3.2 Tecnologías empleadas para los diferentes tipos de tratamientos.	20
Capítulo 2. Tratamientos fisicoquímicos.	23
2.1 Tratamientos para la reducción de sales disueltas en agua congénita.	23
2.1.1 Partículas en suspensión.	24
2.1.2 Proceso de coagulación.	25
2.1.3 Factores que influyen en el proceso de coagulación.	27
2.1.4 Proceso de floculación.	34
2.1.5 Factores que influyen en el proceso de floculación.	37
2.2 Tratamientos avanzados usando intercambio iónico.	37

2.2.1 Proceso de intercambio iónico.	38
2.3 Tratamiento de agua con intercambio iónico.	43
2.3.1 Desmineralización.	43
2.3.2 Desionización.	44
2.3.3 Disminución de sales.	45
2.4 Regeneración de una resina de intercambio.	45
2.4.1 Selección de regenerantes.	50
2.4.2 Conservación del regenerante.	50
2.4.3 Contaminación de las resinas.	51
2.4.4 Mecanismos de reacciones químicas.	52
2.4.5 Ventajas y desventajas de la regeneración y el uso de las resinas de intercambio iónico.	56
Capítulo 3. Metodología experimental.	57
3.1 Caracterización de parámetros fisicoquímicos aplicados al agua congénita.	60
3.1.1 Determinación de pH.	60
3.1.2 Determinación de la turbiedad.	60
3.1.3 Determinación de conductividad.	60
3.1.4 Demanda bioquímica de oxígeno (DBO ₅).	61
3.1.5 Demanda química de oxígeno (DQO).	62
3.1.6 Determinación de la alcalinidad.	63
3.1.7 Determinación de dureza total, dureza de calcio y dureza de magnesio.	63
3.1.8 Determinación de sulfatos.	65
3.1.9 Determinación de cloruros.	65
3.2 Tratamiento de coagulación y floculación.	66
3.3 Tratamiento de intercambio iónico.	67

Capítulo 4. Resultados experimentales y análisis.	70
4.1 Análisis de resultados.	70
4.2 Comparativo entre los procesos empleados.	81
4.3 Propuesta final del tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.	83
4.4 Conclusiones.	85
4.5 Recomendaciones.	86
Bibliografía.	87
Anexo A.1. Curva de calibración para la determinación de la demanda química de oxígeno.	97

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición típica del petróleo.	6
Tabla 2. Propiedades del agua producida y especificaciones del agua requerida para re-inyección.	17
Tabla 3. Tratamientos empleados en la industria petrolera.	18
Tabla 4. Agentes químicos usados en una planta piloto.	20
Tabla 5. Unidades para producir mezclado.	30
Tabla 6. Características del policloruro de aluminio.	33
Tabla 7. Tipos de floculantes.	36
Tabla 8. Iones presentes en el agua congénita.	40
Tabla 9. Clasificación de las resinas de intercambio iónico según su grupo funcional.	41
Tabla 10. Regenerantes comunes.	46
Tabla 11. Tipos de resinas.	47
Tabla 12. Reacciones químicas.	53
Tabla 13. Reacciones de neutralización con ácido.	55
Tabla 14. Ventajas y desventajas al usar resinas de intercambio iónico.	56
Tabla 15. Normatividad empleada.	58
Tabla 16. Caracterización inicial de la muestra de agua congénita M010 al 30%.	70
Tabla 17. Determinación de la mejor dosis de coagulante policloruro de aluminio PCA al 50% en la muestra M010 al 30%.	71
Tabla 18. Determinación de la mejor dosis de coagulante policloruro de aluminio PCA al 25% en la muestra M010 al 30%.	72
Tabla 19. Determinación de la mejor dosis de coagulante policloruro de aluminio PCA al 25% en la muestra M010 al 30%.	74
Tabla 20. Caracterización inicial de la muestra de agua congénita M109 al 30% CAB sin tratamiento.	77
Tabla 21. Caracterización de la muestra de agua congénita M109 al 30% después de haber sido tratada con PCA al 25%.	78

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Inyección del agua por método (EOR).	11
Figura 2. Inyección del agua para proyecto (EOR).	11
Figura 3. Lago de agua congénita en el campo de Rumela.	12
Figura 4. Evaporación en el lago de agua congénita de Rumela.	13
Figura 5. Fractura hidráulica.	16
Figura 6. Proceso efectuado por la compañía de Irak en la compañía petrolera de Rumela.	19
Figura 7. Secuencia de un tren de tratamiento de la planta de Oman.	21
Figura 8. Tratamiento de agua congénita fuera de sitio.	22
Figura 9. Función de neutralización de cargas con un coagulante.	27
Figura 10. Mezcladores hidráulicos.	30
Figura 11. Primeras resinas, A) catiónicas; B) aniónicas.	39
Figura 12. Iones comúnmente retenidos en las resinas catiónicas.	39
Figura 13. Aniones comúnmente retenidos en la resina aniónica.	39
Figura 14. Proceso de limpieza y regeneración de resina.	48
Figura 15. Sistema de regeneración en co-corriente.	49
Figura 16. Sistema de regeneración en contracorriente.	49
Figura 17. Lechos de resina de regenerantes.	54
Figura 18. Sistema de recuperación de regenerantes.	55
Figura 19. DFP para el tratamiento de intercambio iónico.	69
Figura 20. Muestra M010 al 30% más dosis de 0 a 10mL de PCA al 50%.	71
Figura 21. Disminución de concentración y de dosis del PCA al 25%.	73
Figura 22. Dosis de PCA de 0 a 1mL al 25%.	75
Figura 23. Muestra de agua congénita M109 al 30% antes del tratamiento con coagulación y floculación.	79
Figura 24. Muestra de agua congénita M109 al 30% postratamiento prueba de coagulación y floculación.	79
Figura 25. Propuesta final del tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas con en un agua de tipo congénita.	84

INTRODUCCIÓN

Actualmente el agua es un recurso escaso, y es de vital importancia para la vida presente en el ecosistema terrestre, por esta razón se trabajan con distintos tratamientos que ayuden a la purificación, disminución y eliminación de partículas y materia bacteriológica presente en ella.

El agua congénita se define como un tipo de agua presente en las reservas petroleras la cual es obtenida una vez que se empieza el proceso de extracción de hidrocarburo, a su vez la corriente de agua va acompañada de una corriente de aceite (crudo) y de gas natural. Los componentes en mayor cantidad son aceite, grasas, sólidos disueltos totales, componentes orgánicos e inorgánicos. Además suele contener también:

- Componentes orgánicos disueltos y volátiles.
- Metales pesados.
- Gases disueltos y bacterias (sulfato-reductoras)

En muchos países el agua congénita es descargada en lagos para que se evapore sin embargo causa serios problemas ambientales tanto en el aire, suelo y fondo de los lagos afectando a todo el ecosistema, también se emplea agua de distintos ríos para la reinyección a pozo y lograr la mejora durante la extracción llamado proceso de recuperación mejorada (EOR). Una de las características que se requieren para la recuperación mejorada es sin duda alguna los recursos de agua, ya que dependen en gran medida de la localidad del campo y de la historia que tuvo. Algunas de las fuentes de agua que se usan son:

- a) Agua proveniente de ríos, lagos, lagunas, etc.
- b) Agua proveniente de acuíferos subterráneos.
- c) Agua de formación o congénita.
- d) Agua de producción (agua mezclada de ríos etc., con agua congénita).

Básicamente, el agua congénita hoy en día es una mezcla de agua de formación con agua reinyectada.

Históricamente el tratamiento que se le aplica al agua producida se ha visto limitado debido a la presencia de aceite y a la gran cantidad de sólidos suspendidos totales presentes, por ello las empresas petroquímicas tratan de mejorar los procesos de extracción y de tratamiento al agua congénita con el fin de garantizar su reúso en distintos procesos sobre todo el ya mencionado proceso de recuperación mejorada, en el cual se reinyecta agua a un pozo maduro con la finalidad de recuperar la mayor cantidad de hidrocarburo presente en las paredes de las rocas; otra finalidad del agua es disminuir el consumo de agua de ríos lagos, etc., pues se menciona que el agua congénita es un subproducto que se encuentra en proporciones superiores al hidrocarburo extraído. Por ejemplo el Instituto Americano del Petróleo (API) estimó que en 1995, se produjeron 18 millones de barriles de aguas producidas en los Estados Unidos (Veil, et al, 2004). Otra referencia (Ferro et al, 2007) mostró que globalmente ha habido un incremento en la producción de agua congénita de 70 a 100 millones de barriles y que este incremento seguirá hacia el futuro.

Para el diseño de una planta de tratamiento se tienen que investigar diferentes tecnologías y productos químicos disponibles para su uso en el tratamiento de agua congénita; alguno de los procesos de tratamientos pueden ser:

- Separación de hidrocarburo.
- Oxidación del hierro
- Coagulación – floculación
- Filtración
- Desinfección
- Flotación

Incluyendo estos pasos que son sumamente importantes desde que se extrae el agua:

a) Tecnologías para el tratamiento primario.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- b) Tecnologías para el tratamiento secundario.
- c) Tecnologías para el tratamiento terciario.

De acuerdo a los datos disponibles de distintas plantas de tratamiento una combinación de los procesos: coagulación y floculación, flotación, filtración y un sistema de adsorción es un buen proceso para la separación de sólidos e hidrocarburos además de emplear resinas de intercambio iónico para la disminución de sales o en su defecto la eliminación de iones como pueden ser Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Cl^- y SO_4^{2-} , entre otros más.

Como se mencionó con anterioridad, el principal objetivo de este estudio fue lograr la disminución de la concentración de sales presentes en un agua de tipo congénita la cual se caracterizó previamente y presentó una concentración alta de sales.

En la parte experimental, se realizó una búsqueda en diversos artículos y se decidió emplear el coagulante - floculante llamado policloruro de aluminio (PAC), con éste se hicieron diferentes pruebas de jarras con la muestra de agua congénita M010 con el fin de determinar la mejor dosis ya que el coagulante generó una alta turbidez cuando la concentración era alta, además generó una alta cantidad de sólidos que imposibilitaron el proceso de filtrado.

La segunda parte consistió en el proceso de oxidación química donde se empleó peróxido de hidrógeno para oxidar el agua congénita, en esta parte se buscó incrementar la concentración de sulfatos presentes.

La tercer parte experimental se realizó con la mejor dosis de coagulante que fue de PAC al 25%; en estos experimentos se empleó la muestra de agua congénita M109 y se realizaron las pruebas de pH, turbidez, alcalinidad, nitratos, sulfatos, sulfuros, dureza total, conductividad, cloruros, DQO y DBO. Los experimentos mencionados se realizaron en el equipo de prueba de jarras.

La cuarta parte experimental se realizó empleando una torre empacada con resina catiónica en ciclo hidrógeno R-H^+ en la cual se hizo recircular agua congénita a través de ella en diferentes modalidades las cuales se enlistan a continuación:

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- 1) Agua congénita de la muestra M109 tratada con policloruro de aluminio al 25%.
- 2) Agua congénita de la muestra M109 al 50% sin tratamiento.

Ambas pruebas experimentales se hicieron recircular durante 2 ciclos con flujos de 3mL/min. Finalizado el experimento se midió el pH y se ajustó a valores de entre 6 y 7 ya que a la salida de las columnas el valor fue menor a 2. Con estas muestras se realizaron las caracterizaciones mencionadas anteriormente.

Como resultado final, se propuso que el experimento consistiera en 2 tratamientos fisicoquímicos continuos que involucraran el equipo de prueba de jarras con filtrado al vacío usando dosis de 1mL de policloruro de aluminio al 25% para las muestras y posterior a este tratamiento usar 2 columnas empacadas con 1 gramo de resina catiónica en ciclo hidrógeno lo cual equivale a 2 ciclos en la columna.

OBJETIVO

Proponer un tren de tratamiento para la disminución de sales disueltas presentes en agua de tipo congénita, estableciendo los parámetros de caracterización correspondientes y aplicables.

JUSTIFICACIÓN

Cada día se generan millones de barriles de agua congénita que son expuestos al medio ambiente sin un tratamiento para disminuir sales e hidrocarburos presentes en ella, lo que provoca contaminación ambiental. Es por eso que uno de los principales objetivos en este trabajo fue la de proponer un tren de tratamiento para este tipo de agua con el fin de disminuir la cantidad de contaminantes y que pueda ser reutilizada disminuyendo el volumen de agua requerida para extracción de hidrocarburo.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Determinar la dosis de coagulante – floculante: Policloruro de aluminio (PAC), con el fin de reducir la concentración de dureza total presente en el agua de tipo congénita.
2. Remover diferentes iones presentes en la muestra usando torres empacadas con resina de intercambio iónico para remover diferentes iones presentes en las muestras.
3. Remover sólidos suspendidos totales mediante un proceso de filtración.

ALCANCES

Proponer un tren de tratamiento para la separación y disminución la concentración de sales disueltas en el agua de tipo congénita.

CAPÍTULO 1. AGUA CONGÉNITA

El origen de los hidrocarburos está ligado a factores geológicos, químicos y biológicos. Como es conocido, la formación de hidrocarburo se debió a la alta concentración de materia orgánica que quedó atrapada en las distintas capas de la tierra aunada a las altas condiciones de temperatura y de presión que se dieron durante el reacomodo de las placas tectónicas. La materia orgánica se originó de la gran variedad de especies animales en descomposición, las algas marinas existentes y la vegetación presente tanto en acuíferos, mares como en tierra firme (Schlumberger, 2004). En la tabla 1 se muestra la composición del petróleo.

Tabla 1. Composición típica del petróleo. (Schlumberger, 2004)

Elementos	Porcentajes
Carbón	76-87 %
Hidrógeno	10 – 14%
Oxígeno	1-6%
Azufre	0 – 3%
Nitrógeno	0.2%

En las formaciones del subsuelo, el agua, el aceite y el gas estaban impregnados en las rocas de forma natural. Se cree que inicialmente las rocas se encontraban saturadas de agua antes de la formación de petróleo (Amyx *et. al*, 1960), después el hidrocarburo, al ser menos denso, migró a la superficie de la roca desplazando el agua que en el comienzo se encontraba en el pozo al fondo. Todos los pozos petroleros siempre poseen la mezcla de hidrocarburo (aceite y gas) y agua.

1.1 AGUA CONGÉNITA.

Las aguas congénitas, conocidas también con el nombre de aguas de producción, son uno de los productos que menor aprovechamiento tienen en la extracción de crudo, como mencionan los autores Alta y Hussain,(2015), esto es debido a que es una de las corrientes líquidas con mayor volumen de extracción en la industria petrolera y provienen de los pozos de extracción. Por otra parte, el volumen

umenta debido a que se reinyecta agua con aditivos químicos para lograr retirar el hidrocarburo que se encuentra pegado en las rocas.

Se denomina con frecuencia agua congénita o agua de formación aquella que se formó hace miles de años pero obtiene el nombre de agua producida cuando en el pozo se inyecta agua de distintos medios y ésta se combina y es extraída.

Mencionan los autores Al-Maamari y Sueyoshi (2012), que algunas de las características que poseen las aguas congénitas es que son un subproducto asociado a la extracción de hidrocarburo y gases dentro de los pozos petroleros y que a su vez contienen trazas de hidrocarburos que pueden estar emulsionadas dentro del agua, además de que contienen una cantidad de metales pesados tales como: mercurio, vanadio e indio, fluidos corrosivos como ácido sulfhídrico (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2). La importancia del tratamiento a este tipo de agua es que el volumen producido es significativo, por ejemplo en la planta petrolera de Oman en Abu Dabi se producen al día una cantidad de 8 m^3 de agua congénita por m^3 de aceite que dan un total de 4.5 millones de barriles de agua congénita por día (Al-Manha, 2009).

1.1.1 COMPOSICIÓN DEL AGUA CONGÉNITA

La composición del agua congénita varía de acuerdo a las características del lugar donde se extrae y estas dependen en gran medida de la actividad microbiológica, la introducción de agentes químicos, la estimulación del pozo, y la continua reinyección de agua al pozo de extracción, con lo cual se añaden diferentes compuestos químicos.

Básicamente, el agua congénita es una mezcla de agua de formación con agua reinyectada. Los componentes que se encuentran presentes en mayor cantidad son:

- a) Sólidos disueltos totales.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- b) Hidrocarburos (mezcla de grasas, aceite y gas).
- c) Sólidos suspendidos.
- d) Aceite disperso.
- e) Componentes orgánicos disueltos y volátiles.
- f) Metales pesados.
- g) Gases disueltos y bacterias sulfato-reductoras.
- h) Aditivos químicos usados en la producción como: biocidas, inhibidores de corrosión y emulsión, e inhibidores de emulsión inversa.

La cantidad de agua producida, la concentración y los contaminantes presentes en ella varían significativamente durante la vida útil del pozo.

Sin embargo, al inicio la generación del agua puede ser muy pequeña comparada con la tasa de producción del crudo, pero con el paso del tiempo ésta varía llegando a ser decenas de veces mayor a la tasa de producción del petróleo. En cuestión de la composición es difícil definir específicamente qué compuestos están presentes, debido a que hay que tomar en cuenta diversos factores como son: la formación geológica que tuvo lugar en ese sitio, la reinyección del agua y crudo, agentes químicos, la interacción entre la roca y el fluido, el tipo de producción y los aditivos requeridos para la mejor actividad de producción.

1.1.2 DISPOSICIÓN DEL AGUA CONGÉNITA

El Instituto Americano del Petróleo (API) estimó que en 1995, se produjeron 18 millones de barriles de agua en los Estados Unidos (Veil, *et al*, 2004). Otra referencia (Ferro *et al*, 2007) mostró que globalmente se ha dado un incremento en la producción de agua congénita de 70 a 100 millones de barriles y que este incremento seguirá hacia el futuro. Por otra parte se estimó (Igunnu y Chen, 2012) que la cantidad de agua congénita continuó incrementándose hasta obtener 29,750 millones de litros, de los cuales el 40% se descargó en el medio ambiente, de acuerdo con la USEPA en 2010 cerca de 178 mil millones de litros de agua

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

congénita se extrajeron en los Estados Unidos de América, mientras que el artículo de reinyección en los campos de Rumela indicó que en el sur se extraerán cerca de 500,000 BBL/día hacia el 2025.

Algunas de las estrategias que adoptan las compañías petroleras para la disposición del agua de producción son:

- a) Tratar el agua y disponer de la misma en superficies acuáticas como: océanos, mares y ríos.
- b) Reinyección del agua producida dentro de las reservas agotadas.
- c) Reúso del agua previamente tratada en aplicaciones industriales.
- d) Reúso del agua previamente tratada en áreas de agricultura, principalmente riego en cultivos.
- e) Reinyección del agua tratada para una recuperación mejorada de petróleo. (EOR, enhanced oil recovery).

1.1.3 PRINCIPIOS DE LA RECUPERACIÓN MEJORADA DE PETRÓLEO (EOR)

El proceso químico de recuperación mejorada, es utilizado para incrementar la producción de hidrocarburo, en especial en campos de extracción maduros. El proceso consiste en la inyección de agentes químicos como tensoactivos, polímeros y álcalis que favorecen la recuperación (Green and Willhite, 1998). Los polímeros son los encargados de controlar la movilidad del aceite y el agua debido a su alta viscosidad, los tensoactivos son los encargados de disminuir la tensión interfacial que presenta la emulsión de aceite en agua, además de que el hidrocarburo atrapado saldrá mediante un efecto de ascenso capilar y por último el álcali que se encargará de reducir la adsorción del surfactante en la roca (arenisca) y/o para generar surfactante *in-situ* debido a los distintos ácidos encontrados en el hidrocarburo. De esta manera el agua toma un papel importante en la recuperación mejorada, como se mencionó con anterioridad al ser un subproducto no aprovechable se buscan tratamientos que reduzcan la

concentración de sales y de hidrocarburos que favorezcan una recuperación mejorada (Argillier *et al.* 2014).

Una de las características que se requieren para la recuperación mejorada es sin duda alguna los recursos de agua, ya que dependen en gran medida de la localidad del campo y de la historia que tuvo. Algunas de las fuentes de agua que son utilizadas se enlistan:

- a) Agua proveniente de ríos, lagos, lagunas, etc.
- b) Agua proveniente de acuíferos subterráneos.
- c) Agua de mar.
- d) Agua de formación o congénita.
- e) Agua de producción (agua mezclada de ríos etc., con agua congénita).

El uso de agua proveniente de ríos y lagos está limitado por las normas ambientales, además el agua de mar no está disponible salvo en proyectos de alta mar; por estas razones la fuente de agua es el agua producida.

Hoy en día las autoridades reguladoras requieren que se recicle el agua producida y que se establezcan depósitos de las mismas, sin embargo, para las empresas es un proceso que incrementa los costos pero favorecen su producción (Dwyer, 2015). De esta manera el agua previamente tratada se inyecta en la reserva de hidrocarburo para lograr incrementar la producción del campo o pozo de extracción.

La figura 1 muestra cómo es el principio básico del proceso de recuperación mejorada (EOR), técnica empleada en la industria petrolera para la recuperación de hidrocarburo que se encuentra inmersa en las paredes de la roca, esta técnica tiene 2 etapas importantes: la primera es la inyección de agua al pozo mediante el uso de bombas, mientras que la segunda etapa consta de la extracción del hidrocarburo (aceite y gas) mezclado a la superficie.

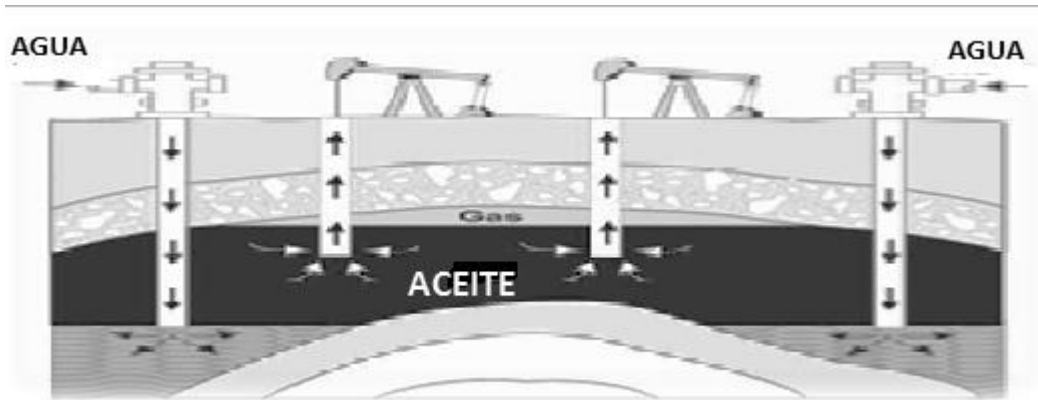


Figura 1. Inyección del agua por método (EOR). (SPE, 2013)

La figura 2 ilustra una variedad de procesos que se efectúan tras la obtención del hidrocarburo mediante la técnica de recuperación mejorada, además se muestra la circulación del agua después de haber sido inyectada. Dentro de los procesos posteriores a la extracción se encuentra un separador que en la industria es conocido como hidrociclón el cual opera a altas revoluciones y su principal función es la separación de 3 corrientes que son: corriente líquida de petróleo, corriente líquida de agua congénita y la corriente de gas natural extraída.

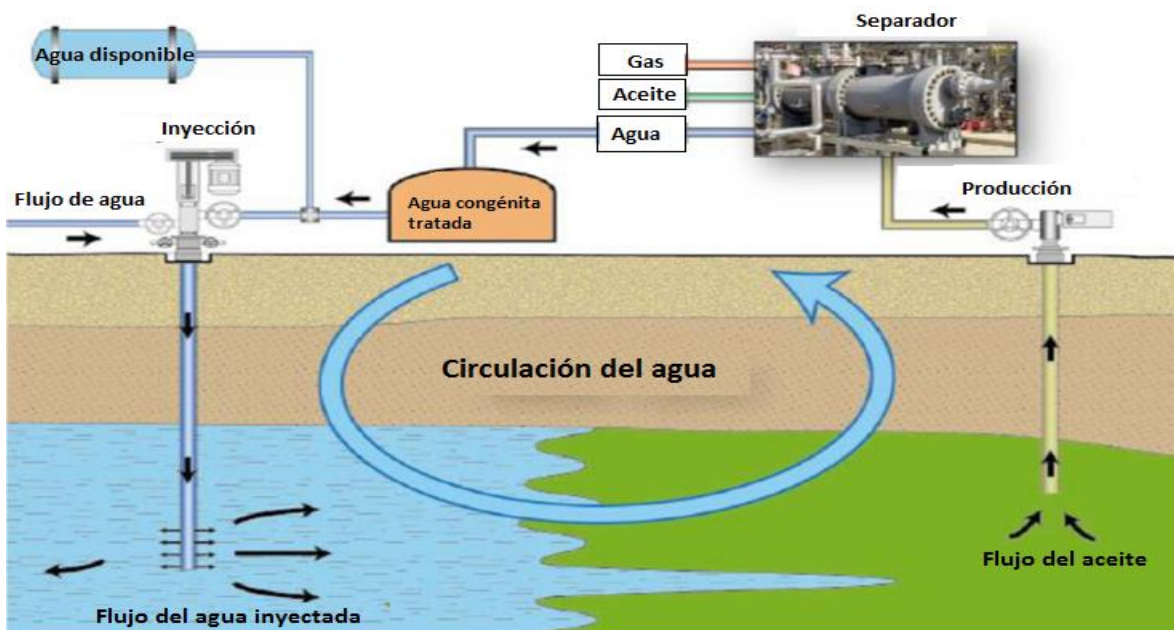


Figura 2. Inyección del agua para proyecto (EOR), (Argillier et al. 2014, SPE 2015)

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

1.1.4 IMPACTOS AMBIENTALES POR LA MALA DISPOSICIÓN DE AGUA CONGÉNITA

En una compañía petrolera del sur de Rumela, se mostraron las consecuencias de la exposición del agua congénita, cuando ésta se descargó a un lago y la evaporación provocó severos daños al medio ambiente, problemas en el aire como intoxicación de aves por la alta concentración de gas natural que se liberó con el tiempo además de un alto olor a ácido sulfhídrico y en el suelo la corrosión provocando suelos infértiles por la filtración del agua a través del suelo. Como se puede apreciar en la figura 3 y 4 donde una mala disposición en los campos de Rumela devastó una gran superficie.

La figura 3 muestra un lago creado con agua congénita la cual fue expuesta al medio ambiente sin una previa supervisión en los campos de Rumela.



Figura 3. Lago de agua congénita en el campo de Rumela (SPE, 2013).

En la Figura 4 se muestra que en el suelo de Rumela después de haber expuesto el agua congénita como se mostró en la figura 3 ésta lo dañó por los compuestos tóxicos que se encontraron presentes y metales pesados aunado a que este tipo de agua contiene una alta cantidad de ácido sulfhídrico que es capaz de corroer fácilmente todo el ecosistema que se encuentre presente en la zona de exposición.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.



Figura 4. Evaporación en el lago de agua congénita de Rumela (SPE, 2013).

1.2 TRATAMIENTOS DEL AGUA CONGÉNITA

Históricamente el tratamiento que se le aplica al agua producida se ha visto limitado debido a la presencia de aceite y a la gran cantidad de sólidos suspendidos totales presentes, lo que impide que la reinyección a los pozos de extracción se lleve a cabo de una manera eficiente, además, presentan una alta concentración de sales lo que ocasiona una cantidad elevada de incrustaciones en las tuberías.

Las corrientes de extracción como las corrientes de salida poseen una alta concentración de hidrocarburos (aceite y gas) y agua, para su separación se emplean separadores API e hidrociclones, sin embargo, la única función de estos es la remoción de la corriente de aceite y gas mientras que la corriente acuosa no logra tener una calidad estándar que aplique a un agua de tipo industrial.

Sin embargo, con el paso del tiempo la operación en los pozos de extracción se ve desfavorecida debido a la pérdida de la presión hidrostática del pozo, lo que conlleva a tener altos volúmenes de gas los cuales inicialmente se encuentran adsorbidos en los poros internos de las rocas y estos se desorben fácilmente permitiéndoles migrar hacia la superficie. En este punto, el pozo de extracción

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

retiene una gran cantidad de crudo, el cual no tiene la presión suficiente para ser retirada lo que conlleva a reinyectar agua congénita para que la presión del pozo se mantenga intacta y pueda arrastrar por diferencia de densidades hidrocarburo que se encuentra adherido en las paredes de la roca y se facilite la extracción.

Una gran cantidad de empresas dedicadas a la extracción de petróleo incluida la de Oman tienen en común que el agua congénita se puede reusar a través de la reinyección en pozos de extracción, lo cual sirve para mantener la presión del pozo y a su vez ayuda a generar una nueva corriente dentro del mismo, logrando con ello el arrastre de las rocas que contienen el hidrocarburo, aunque en algunas ocasiones simplemente se usa para mantener la presión de acuíferos que ya no tienen ningún aprovechamiento.

Para escoger el mejor método y con ello obtener un buen tratamiento hay que considerar diferentes factores:

- a) Las características fisicoquímicas del agua congénita las cuales dependen de la región de producción.
- b) El uso que se le dará al agua, lo que conlleva a tener un plan para su descarga o emplear un tratamiento adecuado.
- c) Instalaciones, incluyendo el espacio y la demanda que pueda tener el tratamiento, ya que podría ser una unidad móvil.
- d) Tiempo de operación y mantenimiento de la planta.
- e) Tecnologías pre o posteriores a los distintos tratamientos.
- f) Costos.

La combinación de procesos físicos, químicos y biológicos generan un tratamiento adecuado a las aguas congénitas, esto conlleva a tener 3 tipos de tratamiento que son: primario, secundario y terciario. Los tratamientos primarios incluyen separadores API para romper las emulsiones de aceite en agua y de esta manera poder separar ambas fases para una primera extracción de crudo (Kenawy and Kandil, 1998).

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

El segundo tratamiento incluye flotación (como, gas disuelto), flotación con el sistema de coagulación – floculación (coagulantes de sales de hierro (FeCl_3) y Aluminio, polímeros), hidrociclones y centrífugas que permitan separar sólidos presentes en la fase líquida con tamaños de 20 a 150 μm , además de que permiten la reducción de la concentración del aceite presente en la fase líquida se menciona que puede ser de 40mg/L.

El tercer tratamiento incluye el uso de filtros, membranas para adsorción utilizando carbón activado, para reducir la concentración de partículas con diámetro de 5 a 20 μm , además de reducir la concentración del aceite disperso en concentraciones de 5 a 10 mg/L. (SPE, 2011). La combinación de varios procesos puede ayudar a la reducción de partículas, sólidos e hidrocarburos que están presentes en el agua.

Este tipo de tratamientos ofrecen una posibilidad para la reinyección debido a que ocurre una disminución de aceites, grasas (Oil & Water) y sólidos suspendidos totales que en un momento dado podrían ocasionar un taponamiento a las tuberías de inyección además de que es importante remover la concentración de hierro y bacterias sulfato-reductoras que pueden provocar que las tuberías se corroan, otra razón importante para dar un tratamiento adecuado al agua es para reducir la toxicidad y con ello reducir el impacto ambiental en flora y fauna de una región determinada, además cumplir con los niveles aceptables de contaminantes que se encuentren presentes en la norma correspondiente en la región.

Sin embargo, con el paso del tiempo la tecnología empleada en la extracción del aceite y del gas se ha visto modificada ya que los ingenieros de procesos necesitan hacer uso de nuevas técnicas de extracción dentro de las cuales deben usar nuevos equipos pero esto incrementa el costo tanto de producción como de venta debido a que se necesita incrementar la actividad energética para su extracción, por lo que además se necesita tanto una importante investigación financiera como de conocimientos, por otra parte se necesita adecuar las corrientes de producción a las normas ambientales que apliquen, así como de

seguridad industrial para cada uno de los campos de extracción en todo el mundo (Ahmed El-Banbi *et al.*, 2013).

Para una mejor extracción se emplea la tecnología de ruptura hidráulica (Figura 5), la cual es una tecnología que usa el poder hidráulico de un fluido a través de una bomba para fracturar la roca en la superficie del pozo y con ella crear más conductos por donde ocurra una mayor permeabilidad del aceite y gas para facilitar su extracción a la superficie.



Figura 5. Fractura hidráulica (Secretaría de energía, PEMEX, 2015)

La ruptura hidráulica es una tecnología que ha sido acreditada por muchas reservas de extracción de crudo debido al cambio de muchos pozos no rentables para la extracción a pozos con facilidad de explotación.

El diseño de este rompimiento hidráulico está basado en el bajo impacto ambiental que causa cubriendo los más altos estándares que las compañías petroleras ejercen y a las restricciones ambientales que se aplican además de cubrir las buenas prácticas industriales para dañar lo menos posible al medio ambiente.

En lo económico uno de los factores que esto implica está basado en las empresas participantes para el desarrollo de recursos económicos e intercambio de conocimiento y así las empresas con años de experiencia en la explotación mejoren sus políticas comerciales y equilibren sus preocupaciones ambientales

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

además las empresas crecientes mejoran su curva de aprendizaje (Ahmed El-Banbi *et al.*, 2013).

1.2.1 TRATAMIENTOS PARA EL USO DE AGUA PRODUCIDA EN PAISES PRODUCTORES

Menciona el autor Kuraimid (2010) que en un oficio que se presentó en 2 países para el tratamiento que comprendían Irak y Japón se necesitaba tener un agua con las características que se muestran en la tabla 2 para poder realizar la mejora de extracción en los campos utilizando la técnica EOR, mencionada anteriormente, esto con el fin de detener el uso de agua de río y disminuir la contaminación ambiental.

Tabla 2. Propiedades del agua producida y especificaciones del agua requerida para re-inyección (SPE, 2013).

Parámetro	Unidades	Agua producida	Especificaciones requeridas
pH	-----	5 - 6.8	6.5 – 7.5
Sólidos suspendidos totales	mg/L	300	<2
Turbiedad	UNT	700	<1
Tamaño de partícula	µm	60	<4
Sólidos disueltos totales	mg/L	250000	250000
Aceite y Grasas	mg/L	1000	<5
Total Fe	mg/L	300	<5
Demanda de oxígeno	mg/L	2	<0.02
Bacterias	-----	Presentes	Ausentes

1.3 SECUENCIAS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUA PRODUCIDA.

A lo largo de decenas de años se han estudiado diferentes técnicas que incluyen procesos fisicoquímicos para separar el agua congénita o agua producida con el fin de garantizar la calidad de la misma y del hidrocarburo, a continuación se hace mención de los distintos tratamientos empleados por empresas en el mundo, para llevar a cabo una propuesta de tratamiento al agua congénita adecuada.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

1.3.1 DISEÑO DE UNA PLANTA DE TRATAMIENTO

Según los autores Kuraimid, Kitagawa y Oya en el año (2013) se investigaron diferentes tecnologías y productos químicos disponibles utilizados para el tratamiento de agua producida, un equipo de investigación propuso los procesos citados en la tabla 3.

Tabla 3. Tratamientos empleados en la industria petrolera (Kuraimid, 2013).

Proceso	Descripción
Separación de Hidrocarburo	Consiste en el uso de un electrodo de plata y para remover el aceite en la primer etapa, técnica similar a electrocoagulación.
Oxidación del hierro	El hierro aparece en el agua producida debido a la oxidación que se presenta en las tuberías; la alta concentración de hierro puede causar la disminución de la permeabilidad del pozo. La técnica mencionada se hace con hipoclorito de sodio el cual es un agente capaz de transformar el Fe^{2+} que es soluble a Fe^{3+} que es insoluble en agua
Coagulación y Floculación	En esa etapa se emplea el coagulante policloruro de aluminio (PAC) además de un floculante polielectrolito los cuales sirven para sedimentar partículas suspendidas y reducir la turbiedad del agua.
Filtración	Se empleó en una columna empacada de grava, otra columna empacada de arena y una última empacada de antracita los cuales sirvieron para retener los sólidos suspendidos que aún se encontraban presentes.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

Tabla 2. Continuación	
Desinfección	En este proceso la mayor cantidad de bacterias presentes son las bacterias sulfato-reductoras, estas causan problemas de corrosión en los equipos de inyección y extracción. Se usa hipoclorito de sodio (NaClO) para la desinfección del agua producida.
Flotación	El oxígeno disuelto juega un papel importante debido al fenómeno de corrosión que se presenta en la reinyección del agua tratada. Se empleó sulfito de sodio (Na ₂ SO ₃) para la remoción del oxígeno disuelto.

En el siguiente diagrama (Figura 6) se representa el proceso efectuado siguiendo los pasos mencionados anteriormente donde se destaca el uso de un coagulante con nombre policloruro de aluminio y se realiza una oxidación química con hipoclorito de sodio e hidróxido de sodio

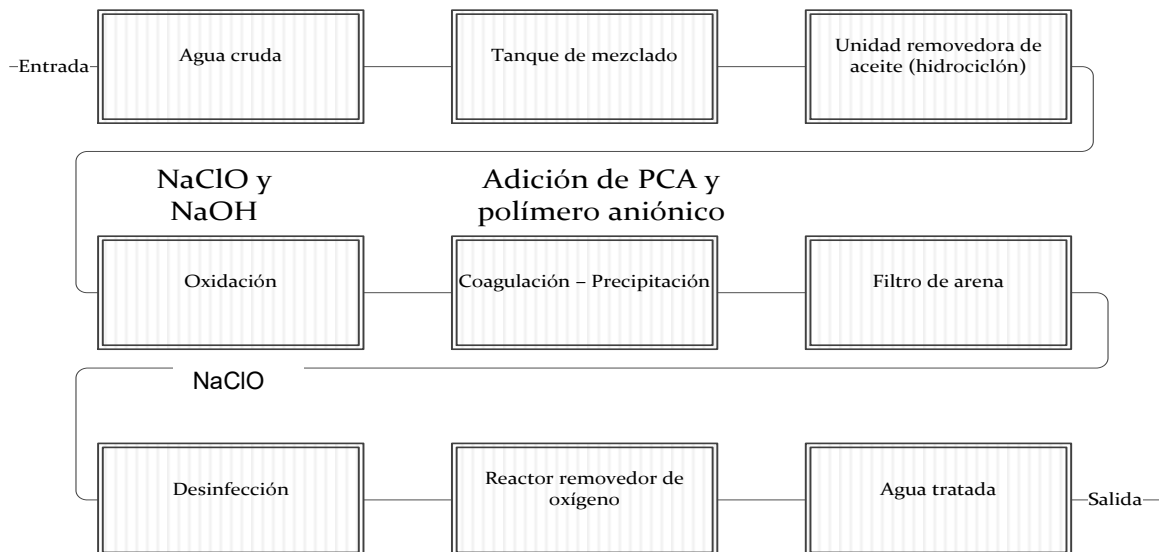


Figura 6. Proceso efectuado por la compañía de Irak en la compañía petrolera de Rumela (Kuraimid, 2013).

Los diferentes agentes químicos mostrados en la tabla 4 han sido empleados en la industria petrolera para el tratamiento de aguas congénitas o aguas producidas las cuales fueron estudiadas en una planta piloto según el autor Ag-Marri, Judd y Watson, de esa manera fueron seleccionadas dependiendo el tipo de escala que ellos manejaron, así como de los costos y de disponibilidad en el mercado.

Tabla 4. Agentes químicos usados en una planta piloto (Ag-Marri, 2013).

Agentes químicos	Propósito de su uso
Sosa cáustica (NaOH)	Neutralización del agua producida
Policloruro de aluminio (PAC)	Coagulación – Floculación
Polímero	
Hipoclorito de sodio (NaClO)	Desinfección y oxidación del hierro.
Sulfito de sodio (Na ₂ SO ₃)	Remoción de oxígeno disuelto.

1.3.2 TECNOLOGÍAS EMPLEADAS PARA LOS DIFERENTES TIPOS DE TRATAMIENTOS.

a) TRATAMIENTO PRIMARIO

Las tecnologías para el tratamiento primario incluyen tanques de almacenamiento, separadores de aceite en agua, API y varias celdas interceptoras de sales las cuales retienen partículas mayores a 150 micrómetros las cuales operan por atracción de cargas.

La figura 7 muestra un modelo de lo que fue la planta piloto para el tratamiento del agua producida en Oman donde se muestran las etapas del tratamiento de agua producida en la planta, el proceso de coagulación y floculación empleó policloruro de aluminio, el proceso IGF representa el tanque de gas N₂ utilizado para la flotación y con el fin de eliminar el gas natural y sulfuro de hidrógeno presentes en el agua, la adsorción se lleva a cabo con carbón activado y arena sílica donde quedo retenido hidrocarburo y las sales presentes en el agua.



Figura 7. Secuencia de un tren de tratamiento de la planta de Oman (Al-Maamari R., 2014).

b) TRATAMIENTO SECUNDARIO

Las tecnologías para el tratamiento secundario incluyen los métodos de flotación que son empleados para remover el gas disuelto en el agua, el método de flotación con coagulación donde se usan sales de aluminio, hierro y polímeros, además de hidrociclones y centrífugas todos con el fin de remover aceite disperso y partículas finas sólidas. El tamaño de las gotas y/o partículas que son removidas con esta tecnología rondaron los 20 a 150 micrómetros y generalmente reducen la concentración de aceite disperso. Los hidrociclones son reportados por ser capaces de retener sólidos que rondan los 5 a 15 micrómetros, reduciendo la concentración de aceites y grasas a valores de 10 mg/L.

c) TRATAMIENTO TERCIARIO

Para la realización del tratamiento terciario se emplean filtros los cuales usan arena, antracita y carbón activado, esos filtros o membranas son capaces de absorber sales y en algunas ocasiones la remoción de agentes biológicos. Otra finalidad del uso de los filtros es para remover gotas pequeñas de aceite que oscilan entre 5 a los 20 micrómetros y que pueden reducir la concentración de aceite de 5 a 10 mg/L (SPE, 2011).

De acuerdo a los datos disponibles de distintas plantas de tratamiento, en este artículo se optó por escoger una combinación de métodos los cuales fueron coagulación-floculación, flotación, filtración y un sistema de adsorción. En particular el proceso de coagulación con flotación se empleó después de haber

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

usado policloruro de aluminio mientras que el proceso de adsorción se empleó con carbón activado.

La figura 8 representa las 3 tecnologías empleadas en las plantas de tratamiento de agua congénita, comenzando con el tratamiento primario donde se emplean separadores API cuya función es la de separar las corrientes líquidas de las corrientes de gas como se ha descrito. El proceso de hidrociclón tiene la finalidad de separar la corriente de aceite mezclada con el agua, el proceso de flotación emplea un gas inerte (nitrógeno N₂) con la finalidad de separar la mayor cantidad de gas natural sumergido en el agua congénita, mientras que las tecnologías terciarias empleadas, se han estado estudiando para la purificación del agua congénita con distintos fines como pueden ser: el agrícola y el uso humano, este diagrama muestra finalmente la tecnología de separación y purificación del agua congénita (S. Judd *et. al.* 2014).

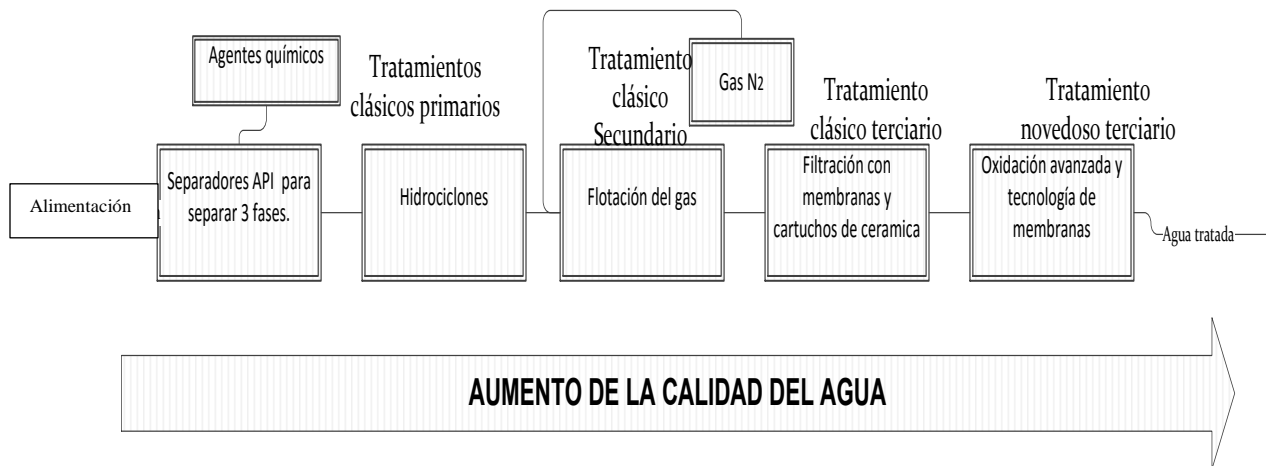


Figura 8. Tratamiento de agua congénita fuera de sitio (Judd S., 2014).

CAPÍTULO 2. TRATAMIENTOS FISICOQUÍMICOS

Los tratamientos fisicoquímicos se emplean para la separación de aceites, ácidos fuertes, sólidos suspendidos, materia orgánica e inorgánica presente en las muestras de agua; dentro de las principales técnicas para la separación de estos compuestos se encuentran: tamizado, coagulación y floculación, centrifugación, electrólisis e intercambio iónico, sin embargo, se puede incluir nuevas tecnologías como ósmosis inversa así como micro y nanofiltración.

Ruiz y Carmona (2009), mencionan que los procesos para el tratamiento de aguas se basan en la eliminación de los contaminantes hasta alcanzar los valores máximos permisibles de acuerdo a las normas y estándares nacionales o internacionales. En virtud de la diversidad de contaminantes que se pueden presentar en las aguas, el número de procesos existentes es también muy amplio, no obstante estos procesos se pueden agrupar de acuerdo al tipo de fenómeno o principio en el cual basan su operación. Una clasificación amplia en la que se puede agrupar los procesos de tratamientos, es aquella que los clasifica de acuerdo al tipo de fenómeno asociado: físico, químico, bioquímico, fisicoquímico y enzimático.

2.1 TRATAMIENTOS PARA LA REDUCCIÓN DE SALES DISUELTAS EN AGUA CONGÉNITA.

La turbiedad y el color del agua son causados por partículas pequeñas llamadas partículas coloidales, en el caso del agua congénita o de producción son causadas por presencia de hidrocarburos, sales y ácidos presentes en ella, estas partículas permanecen en el agua por tiempo prolongado, pueden atravesar un medio filtrante por su tamaño y forma fina y son difíciles de unir sin un proceso fisicoquímico (SPE, 2009; SEDAPAL, 2000).

Para eliminar estas partículas se recurre a los procesos de coagulación y floculación, la coagulación desestabiliza y aglomera los sólidos disueltos y partículas en suspensión, mientras que la floculación se ve favorecida con ayuda del mezclado lento para realizar el contacto de las partículas desestabilizadas. Estas partículas se aglutinan para formar un flóculo que puede ser eliminado por los procesos de decantación y filtración (Andia *et al*, 2000).

La importancia del procedimiento de coagulación y floculación que se va a emplear consiste en su adecuado funcionamiento, ya que la producción de un flóculo muy pequeño o muy ligero producirá una gran cantidad de partículas de flóculos que rápidamente ensuciarán los filtros por donde esta corriente de agua sea filtrada (Al-Manha, 2009).

Se hace mención de que existen distintas maneras de eliminar partículas procedentes de tratamientos de separación física que por su tamaño originan serios problemas en los equipos, esos procesos de separación son:

- a) 10 a 100 mm separados por medio de rejillas.
- b) 0.2 a 10mm separados por desarenación, sedimentación, decantación y flotación.
- c) 0.01 a 0.1 mm separados por filtración (macro o microfiltros, micro tamizado).
- d) La actividad microbiológica puede ser separada en procesos de adsorción mediante filtros de carbón activado.
- e) Las sales y iones disueltos pueden ser separados por adsorción y por intercambio iónico con resinas capaces de intercambiar iones.

2.1.1 PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN

Las partículas en suspensión presentes en el agua congénita se formaron por la descomposición de materia orgánica tales como algas, restos de animales y por la actividad de recuperación mejorada en la cual se añaden sustancias químicas que

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

en algunos casos precipitan o permanecen mezcladas en el agua, sustancias minerales tales como sales. En general la turbiedad del agua es causada por las partículas de materias inorgánicas como ácido sulfhídrico, en tanto que el color está formado por las partículas de materias orgánicas e hidróxidos de metales como el hierro (SPE, 2010). Las características de las partículas en suspensión son las que se mencionan a continuación:

a) TAMAÑO DE LAS PARTÍCULAS EN SUSPENSIÓN

Los coloides son suspensiones estables por lo que es imposible su sedimentación de forma natural y son sustancias responsables de la turbiedad y el color del agua. Se caracterizan por ser hidrofílicas (afinidad por el agua) e hidrofóbicas (rechazo al agua). Las partículas hidrofílicas se dispersan en el agua tal es el caso de hidróxidos, aceites y ácidos, mientras que las partículas hidrofóbicas no son rodeadas de moléculas de agua y su dispersión dentro del agua no es espontánea por lo que requieren agentes químicos. Las partículas hidrofóbicas provienen de materia inorgánica mientras que las hidrofílicas provienen de materia orgánica.

Para comprender mejor la estabilidad de las partículas, éstas se someten a 2 fuerzas las cuales son de atracción y de repulsión.

- a) **Fuerza de atracción de Van Der Waals:** que son factores de inestabilidad, las cuales producen fuerzas de atracción por el movimiento continuo de las partículas.
- b) **Fuerzas de repulsión electrostáticas:** Regidas por fuerzas de Coulomb para la estabilización de las moléculas, son fuerzas que impiden la aglomeración de las partículas cuando éstas se acercan unas a otras.

2.1.2 PROCESO DE COAGULACIÓN

Es un proceso cuyo objetivo principal es la desestabilización de partículas coloidales que se encuentran en suspensión para favorecer su aglomeración, en consecuencia se eliminan las materias en suspensión estables; la coagulación no

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

sólo elimina la turbiedad sino también la concentración de las materias orgánicas y en algunos casos los microorganismos.

En el caso de las aguas congénitas, la coagulación es empleada para la separación de los sólidos suspendidos que se encuentran presentes en el agua, además de presentar una gran turbiedad por la aglomeración de sólidos, grasas, aceites y sales que tornan el agua de un color verde amarillento a negro; esto debido a la alta concentración que podría presentar de sulfuros y que posterior al tratamiento tendrá una clarificación reduciendo la turbiedad (SPE, 2015).

Este proceso consiste en la desestabilización de los coloides por neutralización de sus cargas (atracción electrostática), dando lugar a la formación de un flóculo o precipitado.

La coagulación de las partículas coloidales se consigue añadiendo al agua un producto químico llamado coagulante, normalmente usado para este tipo de procesos: algunos ejemplos son las sales de hierro “cloruro férrico” y sales de aluminio. Los coagulantes forman en el agua ciertos productos de baja solubilidad que precipitan. Las partículas coloidales sirven como núcleo de precipitación quedando inmersas dentro del precipitado (Andia, 2000).

La desventaja que presenta es su elevado costo cuando no está bien diseñado el tratamiento, es igualmente el método universal porque elimina una gran cantidad de sustancias de distinta naturaleza y de peso de materia que puede ser eliminada al menor costo. Cuando el experimento está mal diseñado conduce a una degradación rápida de la calidad del agua y representa gastos de operación no justificadas. Por lo tanto se considera que la dosis de coagulante condiciona el funcionamiento de las unidades de decantación y que es imposible de realizar una clarificación, si esa cantidad es mal ajustada. La figura 9 muestra la función de los coagulantes para la anulación de cargas eléctricas sobre la superficie del coloide para facilitar la formación de flóculos.

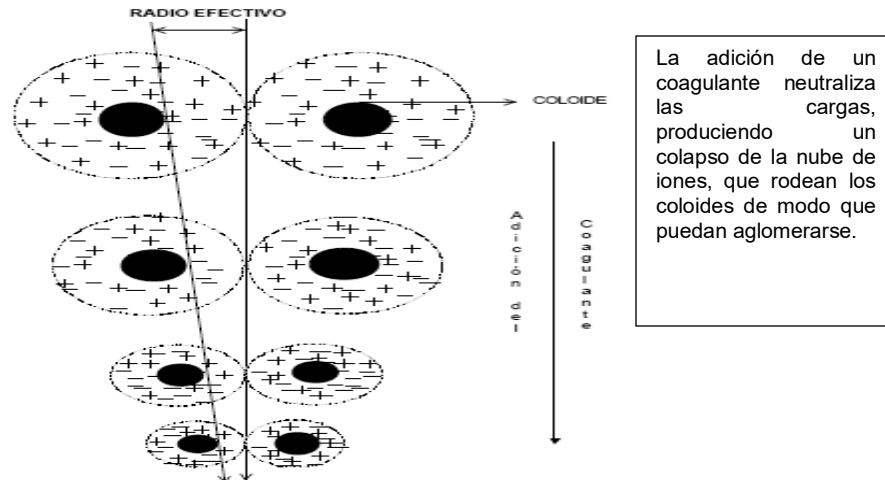


Figura 9. Función de neutralización de cargas con un coagulante (Andia, 2000).

2.1.3 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE COAGULACIÓN:

Es necesario tener en cuenta los siguientes factores con la finalidad de optimizar los procesos a efectuar:

- a) pH
- b) Turbiedad
- c) Sales disueltas
- d) Temperatura del agua
- e) Tipo de coagulante utilizado
- f) Condiciones de la mezcla
- g) Sistema de aplicación de los coagulantes
- h) Tipos de mezcla y color que presenta el agua

a) pH

Es un factor crítico en el proceso de coagulación. Siempre hay un intervalo de pH en el que un coagulante específico trabaja mejor, que coincide con el mínimo de solubilidad de los iones metálicos del coagulante utilizado.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

Siempre que sea posible, la coagulación se debe efectuar dentro de esta zona óptima de pH, ya que de lo contrario se podría dar una pérdida de productos químicos y un descenso del rendimiento de la planta.

Si el pH del agua no fuera el adecuado, se puede modificar mediante el uso de ayudantes de la coagulación, entre los que se encuentran:

- Cal viva.
- Cal apagada.
- Carbonato sódico.
- Sosa cáustica.
- Ácidos minerales

b) TURBIEDAD

Se entiende por turbidez o turbiedad la falta de transparencia de un líquido debido a la presencia de partículas en suspensión. Cuantos más sólidos en suspensión se encuentren en el líquido (generalmente se hace referencia al agua), más sucia parecerá ésta y más alta será la turbidez. La turbidez es considerada una buena medida de la calidad del agua, cuanto más turbia, menor será su calidad. En el caso del agua congénita se debe a la alta concentración de sales, grasas, aceites y materias orgánica e inorgánica presente.

En otras palabras, la turbiedad es una forma indirecta de medir la concentración de las partículas suspendidas en un líquido; mide el efecto de la dispersión que estas partículas presentan al paso de la luz; y es función del número, tamaño y forma de partículas (Andia, 2000).

c) INFLUENCIA DE LAS SALES DISUELTAS

Las sales disueltas dentro del agua tienen esos efectos sobre la coagulación y la floculación

- Modificación del pH óptimo
- Modificación del tiempo requerido para la floculación

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- Modificación de la cantidad de coagulante requerido
- Modificación de la cantidad residual de coagulante dentro del efluente.

d) TEMPERATURA DEL AGUA

La variación de 1°C en la temperatura del agua conduce a los cambios de densidad que presenta el agua esto debido a que se afecta la energía cinética de las partículas en suspensión, por lo que la coagulación se hace más lenta; temperaturas elevadas desfavorecen igualmente la coagulación. Una disminución de la temperatura del agua en una unidad conlleva a un aumento de su viscosidad; esto explica las dificultades de sedimentación de los flóculos.

e) CONDICIONES DE MEZCLADO

El grado de agitación que se da en los volúmenes de agua empleados en los procesos de coagulación y a los que previamente se les adicionó un coagulante, determina si la coagulación es completa, con la existencia de turbulencias en el mezclado se ocasionan gradientes de concentraciones en el sitio de mezclado. La agitación debe ser intensa en todo el volumen de agua y uniforme para asegurar que la mezcla entre el agua y el coagulante haya sido correcta y que se haya producido la reacción química de neutralización de cargas correspondientes.

- **AGITACIÓN RÁPIDA**

Para que la coagulación sea óptima, es necesario que la neutralización de los coloides sea total antes de que comience a formarse el flóculo o precipitado. Por lo tanto, al ser la neutralización de los coloides el principal objetivo que se pretende en el momento de la introducción del coagulante, es necesario que el reactivo empleado se difunda con la mayor rapidez posible, ya que el tiempo de coagulación es tan sólo de 1 a 5 minutos de agitación.

Las unidades comúnmente utilizadas para producir el mezclado se enlistan en la tabla 5:

Tabla 5. Unidades para producir mezclado (Andia, 2000).

Mezcladores mecánicos	Retromezcladores (agitadores)
Mezcladores hidráulicos	Resalto hidráulico: Canaleta tipo Parshall y vertederos rectangulares En línea: Difusores (tuberías y canales) e Inyectores.

El gradiente de velocidad en un mezclador mecánico no varía con el caudal, tiene la ventaja adicional de controlar el grado de agitación, haciendo variar la velocidad de rotación del impulsor; sin embargo, tiene la limitante de depender de la energía y una descarga extrema hace que el proceso de mezcla se perjudique. En la figura 10 se muestran algunos tipos de mezcladores hidráulicos.

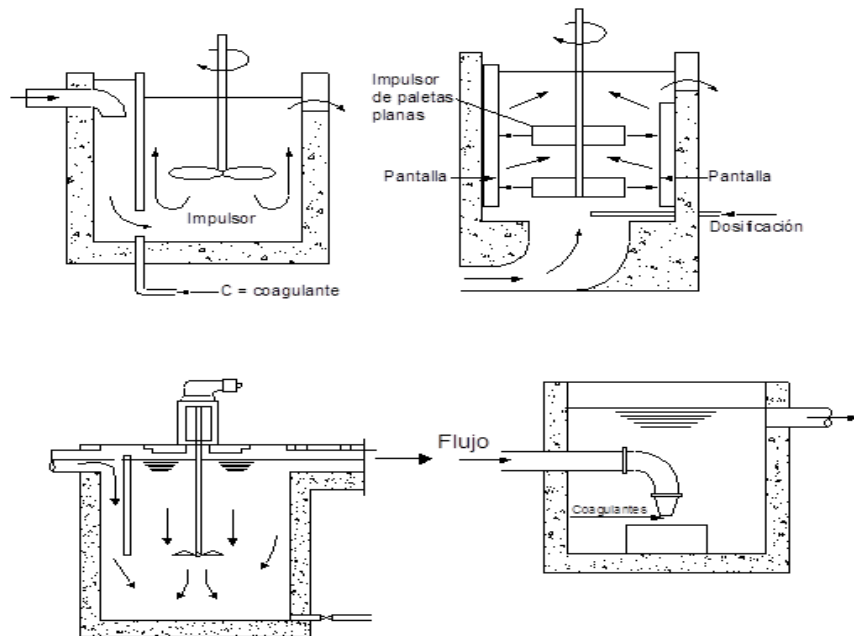


Figura 10. Mezcladores hidráulicos (Vargas, 2009).

Mientras que los mezcladores hidráulicos se caracterizan por presentar poca flexibilidad a las variaciones de caudal y no dependen de una energía extrema. Por lo general se utilizan como mezcladores rápidos las canaletas Parshall y vertederos.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- **AGITACIÓN LENTA**

Es la segunda etapa del mezclado y corresponde a una mezcla lenta que tiene por objeto permitir el contacto entre los flóculos, la turbiedad y el color, la mezcla debe ser lo suficiente para crear gradientes de velocidad del agua dentro de la unidad pero no muy grande ya que los flóculos corren el riesgo de romperse aún si el tiempo no fue escogido correctamente y este es mínimo al tiempo óptimo de floculación.

f) TIPOS DE COAGULANTES

Los coagulantes son productos químicos que al adicionarse en el agua son capaces de producir una reacción química con los componentes químicos que se encuentran presentes en el agua especialmente con las sales causantes de la alcalinidad del agua para formar un precipitado voluminoso, muy absorbente, constituido generalmente por el hidróxido metálico del coagulante que se emplee.

Los coagulantes principalmente utilizados son las sales de aluminio y de hierro las cuales desestabilizan las partículas y producen flóculos, a continuación se muestra una lista de los principales coagulantes empleados en el tratamiento de aguas congénitas:

- a) Sulfato de aluminio
- b) Cloruro de aluminio
- c) Cloruro férrico
- d) Sulfato férrico
- e) Polielectrolitos (PCA - policloruro de aluminio)

Siendo los más utilizados las sales de aluminio y de hierro; cuando se adicionan dichas sales en el agua producen un serie de reacciones muy complejas donde los productos de hidrólisis son más eficaces que los iones mismos, estas sales reaccionan con las sales que generan la alcalinidad del agua y producen los hidróxidos de aluminio o hierro que suelen ser insolubles y forman precipitados.

La determinación de la alcalinidad es un método de análisis con el que se determina el contenido de bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}) y de hidróxidos ($-\text{OH}^-$) del agua, ésta tiene relación directa con el pH del agua (NMX-AA-036-SCFI-2001).

Los siguientes subtemas están relacionados con los coagulantes que se emplean durante el tratamiento del agua congénita:

- **COAGULANTE: Policloruro de Aluminio (PCA)**

El PCA es un coagulante inorgánico elaborado con sales de aluminio polimerizadas, es ampliamente utilizado en un sinnúmero de procesos industriales sobre todo mencionado en el tratamiento de aguas producidas o aguas congénitas debido a los buenos resultados que brinda en la separación de hidrocarburo presente y a la reducción de la turbiedad. Desestabiliza los microorganismos y las partículas coloidales, permitiendo que éstas se junten entre sí, formando coágulos que posteriormente se aglomeran para formar flóculos de mayor tamaño, trabaja a distintas condiciones de pH y tipos de mezcla.

- a) **USO**

Es utilizado principalmente para remover color y materia coloidal en sistemas acuosos, plantas potabilizadoras, clarificación de efluentes industriales y como reemplazo de sulfato de aluminio, cloruro de aluminio, cloruro férrico, sulfato férrico y otras sales inorgánicas convencionales no polimerizados.

- b) **CARACTERÍSTICAS**

El coagulante policloruro de aluminio (PCA) es producido adicionando una base al cloruro de aluminio hasta lograr la fórmula empírica $\text{Al}(\text{OH})_n\text{Cl}_{3-n}$, donde n toma valores que van de 1 a 2.5. Los diferentes policloruros de aluminio comerciales se tipifican por su contenido de aluminio (Al_2O_3), contenido de sulfatos (SO_4^{2-}) y contenido de hidróxidos (OH^- , porcentaje de basicidad). La basicidad en este caso se refiere al número promedio de iones hidróxidos ($-\text{OH}^-$) presentes en cada átomo de aluminio.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

Las propiedades físicas y químicas del Policloruro de Aluminio, pueden variar significativamente; Este producto se encuentra en solución acuosa, cuyo rango de color varía desde incoloro a ámbar y de apariencia clara a turbia. En la tabla 6 se ilustran las características que presenta el PCA.

Tabla 6. Características del policloruro de aluminio (Ruíz, 2009).

Parámetro	PCA
Nombre comercial	Poli + Cat 40
Fórmula	$Al_2(OH)_nCl_{3-n}$
Alúmina (Al_2O_3) % P	13 – 15
Densidad	1.220
Basicidad	40

La reacción de hidrólisis del PCA se da por etapas y dependiendo de las condiciones del proceso, forman los siguientes productos intermedios:

- I. Dímeros $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{+4}$;
- II. Complejos polihidróxido $[Al_8(OH)_{20}]$, $[Al_8(OH)_{22}]^{+2}$, $[Al_8(OH)_{24}]$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{+7}$, $[Al_{14}(OH)_{38}]^{+8}$, $[Al_{30}Cl_9(OH)_{81}(H_2O)_{38}]^{+5}$;
- III. Compuestos complejos $[Al_8(OH)_{20}(H_2O)_{10}]Cl_4$
- IV. Partículas y agregados en la forma original del PAC $[Al(OH)_nCl_{3-n}]$.

La eficiencia de la coagulación está en función de cuál o cuáles de los anteriores productos intermedios de la hidrólisis reaccionan con las impurezas del agua.

El hidroxicloriguro de aluminio, $Al_2(OH)_5Cl_2 \cdot 5H_2O$, es una sal inorgánica de aluminio conocido también con el nombre de policloruro de aluminio (PCA) capaz de formar con mayor rapidez y perfección flóculos con mayor velocidad de sedimentación y de poder clarificante logrando remociones más altas de turbiedad respecto a otras sales de aluminio como el sulfato de aluminio. El pH óptimo de funcionamiento está entre 5.0 y 9.0 dependiendo del contenido de carbono orgánico disuelto en el agua.

c) DOSIS

Dependiendo de las características fisicoquímicas del agua cruda, se requiere la adición o no de un acondicionador de pH, el cual debe seleccionarse atendiendo requerimientos de fácil manejo, solubilidad completa y economía.

Las dosificaciones adecuadas de coagulante y acondicionador de pH se determinan mediante la realización de pruebas de jarras, dependiendo, principalmente, de las condiciones de turbiedad del agua cruda.

La dosis de coagulante es un parámetro crítico dado que si éste se adiciona por debajo de la cantidad requerida, no se neutralizan totalmente las cargas de las partículas, la formación de microflóculos es escasa y la turbiedad del agua tratada es elevada; si se adiciona exceso de coagulante, se produce la inversión de las cargas de las partículas y la sucesiva formación de una gran cantidad de microflóculos muy pequeños, velocidades de sedimentación muy bajas y la turbiedad del agua tratada es de igual manera elevada (Cogollo y Rhenals, 2003).

d) APLICACIONES

Es ampliamente usado como coagulante primario en sistemas de potabilización de aguas superficiales o profundas, tratamiento de agua residual industrial. En dichos procesos, contribuye a la remoción de sólidos suspendidos, color, turbidez y algunos otros contaminantes tales como partículas orgánicas. También tiene aplicación en el tratamiento adecuado para la clarificación de todos los efluentes industriales generados en este sector.

2.1.4 PROCESO DE FLOCULACIÓN

La floculación trata la unión entre los flóculos ya formados con el fin aumentar su volumen y peso, de forma que pueden decantarse. Consiste en la captación mecánica de las partículas neutralizadas dando lugar a un entramado de sólidos

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

de mayor volumen. De esta forma, se consigue un aumento considerable del tamaño y la densidad de las partículas coaguladas, aumentando por tanto la velocidad de sedimentación de los flóculos (Andia, 2000).

Básicamente, existen dos mecanismos por los que las partículas entran en contacto:

- a) Por el propio movimiento de las partículas (difusión browniana). En este caso se habla de floculación pericinéctica o por convección natural la cual resulta ser muy lenta.
- b) Por el movimiento del fluido que contiene a las partículas, el cual induce a un movimiento de ellas, esto se consigue mediante agitación de la mezcla. A este mecanismo se le denomina floculación ortocinéctica o por convección forzada.

a) PARÁMETROS DE LA FLOCULACIÓN

Los parámetros que caracterizan el proceso de coagulación son:

- I. Floculación ortocinéctica (la cual se da por el grado de agitación): mecánico o hidráulico.
- II. Gradientes de velocidad del mezclado lento
- III. Número de colisiones (choque entre flóculos y microflóculos).
- IV. Tiempo de retención (tiempo durante el cual el agua permanece en el tanque de floculación).
- V. Densidad y tamaño de los flóculos.
- VI. Volumen de los lodos generados.

Cuando la aglomeración de las partículas no es lo suficientemente rápida para generar el flóculo de mayor peso se emplean floculantes los cuales se encargan de unirlos mediante puentes entre partículas.

b) TIPOS DE FLOCULANTES

Los floculantes son polímeros o polielectrolitos con pesos moleculares grandes, debido a que muchas veces son moléculas orgánicas solubles en agua las cuales están unidas por cadenas orgánicas largas. Estos floculantes pueden ser de naturaleza: mineral, orgánico natural y orgánico sintéticos.

Un floculante actúa reuniendo las partículas individuales en aglomerados, aumentando la calidad del flóculo (flóculo más pesado y voluminoso).

Existen diversos factores que influyen en la floculación:

- a) Una coagulación previamente homogénea.
- b) Agitación lenta y homogénea para el proceso de floculación.

Esta es estimulada por una agitación lenta puesto que así se favorece la unión entre los flóculos. Un mezclado demasiado intenso no interesa porque rompería los flóculos ya formados.

Tabla 7. Tipos de floculantes (Marsid, 1994).

Floculantes minerales	Se encuentran la sílice activada, que fue el primer floculante empleado; éste debe ser preparado antes de emplearlo, su preparación es tan delicada y presenta el riesgo de gelatinización; produce la neutralización parcial de la alcalinidad del silicato de sodio en solución.
Floculante orgánico natural	Son polímeros naturales extraídos de sustancias animales y vegetales ya sea por extracción o arrastre con vapor. Ejemplo de ellos son los alginatos, cuya estructura polimérica son: <ul style="list-style-type: none"> a) Los ácidos grasos y el ácido manurónico. b) Ácidos glucónicos

Tabla 7 continuación.

<p style="text-align: center;">Floculantes orgánicos de origen sintético</p>	<p>Son los más utilizados, este grupo está formado por macromoléculas de una gran cadena, obtenidos por asociación de monómeros sintéticos con masa molecular grande mayor a 106g/mol; éstas se clasifican de acuerdo a la capacidad iónica de los polímeros:</p> <ul style="list-style-type: none"> a) Aniónicos: generalmente copolímeros de la acrilamida y del ácido acrílico. b) Neutros o no iónicos: generalmente poliacrilamidas. c) Catiónicos: generalmente copolímeros de acrilamidas + un monómero catiónico.
---	--

2.1.5 FACTORES QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE FLOCULACIÓN

a) Temperatura del agua.

La influencia principal de la temperatura en la floculación es su efecto sobre el tiempo requerido para una buena formación de flóculos. Generalmente, temperaturas bajas dificultan la clarificación del agua, por lo que se requieren periodos de floculación más largos o mayores dosis de floculante.

b) Características del agua.

Un agua que frecuentemente contiene una baja turbiedad adquiere una floculación difícil, ya que las partículas sólidas en suspensión actúan como núcleos para la formación inicial de flóculos.

2.2 TRATAMIENTOS AVANZADOS USANDO INTERCAMBIO IÓNICO

Con el avance de la ciencia y de las distintas técnicas para el tratamiento de distintos contaminantes presentes en el agua, las empresas intentan reducir la cantidad de iones presentes en ella y de otro tipo de materia. Además, por las propiedades que presenta el agua como disolvente de un sinnúmero de sustancias es

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

de vital importancia la remoción de las diversas impurezas y contaminantes presentes. Cuando las sales metálicas se disuelven en el agua estas se disocian en una parte positiva (cationes) y una parte negativa (aniones), las cuales pueden ser indeseables para los usos habituales del agua, especialmente por el vertido de efluentes industriales altamente contaminados.

Una de las técnicas de eliminación de iones consiste en hacer pasar algún fluido con una carga elevada de iones a través de una resina de intercambio iónico.

El intercambio iónico es un proceso en el que los iones con un alto peso molecular son retenidos en la resina intercambiándolo por uno de menor peso molecular que se liberará en la solución. Por lo general los polímeros, empleados en el intercambio iónico se encuentran en la forma de pequeñas esferas las cuales están cubiertas por la especie a intercambiar.

Las resinas de intercambio iónico son empleadas para la desmineralización del agua en específico en la separación de las mezclas de iones presentes. Una característica importante de la resina es la capacidad de intercambio la cual se expresa en miliequivalentes de iones intercambiados por gramo de resina.

2.2.1 PROCESO DE INTERCAMBIO IÓNICO

Las resinas de intercambio iónico son sustancias insolubles que contienen iones que son capaces de liberarse cuando entran en contacto con otros iones en solución.

Las resinas fueron de base sintética y se enfocaron en las resinas fenólicas, se emplearon por primera vez en 1930. Unos años después se diseñaron resinas de poliestireno con grupos sulfónicos los cuales cambiaban cationes y polímeros de aminas para intercambiar aniones. En la figura 11, el inciso A muestra la resina fuerte en ciclo ácido de poliestireno para un intercambio catiónico mientras que el inciso B muestra la resina básica en ciclo amonio para el intercambio del anión.

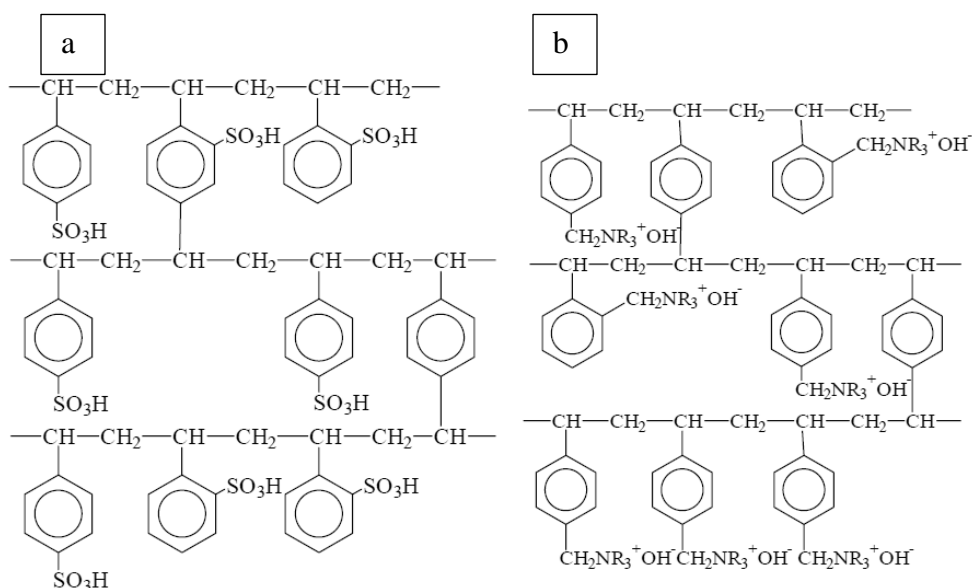


Figura 11. Primeras resinas, A) catiónicas; B) aniónicas, (Shaabani, 2007).

Generalmente la capacidad de intercambio iónico para una resina catiónica varía por el tamaño del ión y de la carga que ésta presenta como se muestra en la figura 12.

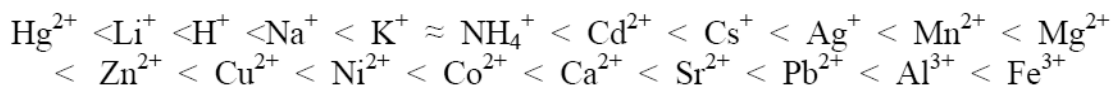


Figura 12. Iones comúnmente retenidos en las resinas catiónicas (Shaabani, 2007).

Mientras que el orden de retención de aniones varía de acuerdo a lo que se observa en la figura 13, en este caso son relacionadas a la resina en ciclo amina.



Figura 13. Aniones comúnmente retenidos en la resina aniónica (Shaabani, 2007).

La reacción que se lleva a cabo en las resinas se muestra como:



Donde:

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

R – representa a la resina

A- representa al catión o anión presente

B[±] – representa el catión o anión presente en la solución

Es un proceso que puede ser rápido e irreversible, dentro del cual los iones que ocasionan impurezas en el agua son reemplazados por iones que provienen de las distintas resinas iónicas utilizadas (catiónicas y aniónicas).

Generalmente los iones presentes tienen carga positiva (cationes) y van acompañados de iones con carga negativa (aniones).

La tabla 8 muestra algunos de los principales iones presentes en un agua congénita:

Tabla 8. Iones presentes en el agua congénita (Amyx, 1960).

CATIONES	ANIONES
Calcio (Ca ²⁺)	Cloruro (Cl ⁻)
Magnesio (Mg ²⁺)	Bicarbonato (HCO ³⁻)
Sodio (Na ⁺)	Nitrato (NO ³⁻)
Potasio (K ⁺)	Carbonato (CO ₃ ²⁻)
Hierro (Fe ²⁺)	Sulfato (SO ₄ ²⁻)

Para el tratamiento de desalación del agua existen 2 tipos de resinas:

- 1) Resinas de intercambio catiónicas.
- 2) Resinas de intercambio aniónicas.

Las resinas de intercambio catiónicas emiten la transferencia de iones hidrógeno (H⁺) o algún otro ion para el proceso de intercambio catiónico de los distintos iones presentes que ocasionan las impurezas en el agua.

La principal desventaja del uso de esta resina es que producirá un agua con un pH menor a 2 por lo cual se deberá tener en cuenta que una vez terminado el proceso de intercambio habrá que neutralizar el agua con alguna base fuerte.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

Mientras que las resinas de intercambio aniónicas emiten la transferencia de iones hidroxilo (OH^-) u algún otro ión de intercambio con carga negativa. En la tabla 9 se muestra la clasificación de las resinas de intercambio iónico catiónicas y aniónicas ordenadas por el grupo funcional presente.

Tabla 9. Clasificación de las resinas de intercambio iónico según su grupo funcional (Brown, 2002).

Catiónica fuerte	
Grupo sulfónico	$-\text{HSO}_3$
Catiónicas débiles	
Grupo metil sulfónico	$-\text{CH}_3\text{HSO}_3$
Grupo carboxílico	$-\text{COOH}$
Grupo fosfónico	$-\text{H}_2\text{PO}_3$
Grupo fenólico	$-\text{OH}$
Aniónica débil	
Grupo amonio	$-\text{N}^+\text{H}_3\text{R}$
Aniónicas fuertes	
Grupo amonio cuaternario	$-\text{N}^+\text{R}_4$
Tipo 1 menor fugacidad	$-\text{SiO}_2$
Tipo 2 mayor fugacidad	$-\text{SiO}_2$

a) USOS

El principal uso que tienen las resinas es la retención de diversos contaminantes presentes en el agua, ya que remueven metales además de que tienen la capacidad de remover una gran variedad de sales.

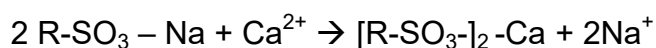
Unos de los principales compuestos removidos por la resina en ciclo hidrógeno son la sacarosa y almidón que en muchas ocasiones provienen de jugos y extractos de fruta.

Las resinas tienen amplios usos en laboratorio debido al bajo costo de mantenimiento ya que pueden retener iones que hagan interferencia en los análisis de laboratorio. La resina de intercambio en ciclo hidrógeno puede ser empleada en la determinación de la concentración total de una mezcla de sales la cual se hará pasar a través de una columna empacada con la resina y se determinará por método titulométrico.

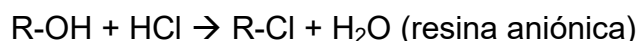
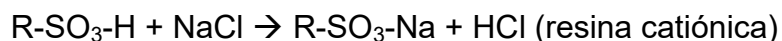
A nivel mundial una de las aplicaciones del intercambio iónico fue la separación de elementos raros en los años 40's, los cuales tenían una mezcla de raros metales y tenían propiedades químicas semejantes. El uso de la resina en ciclo hidrógeno llevó a encontrar el elemento Prometio Pm y otros 5 elementos.

b) REACCIONES EFECTUADAS CON RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

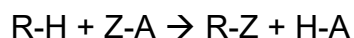
I. Ablandamiento de agua



II. Desmineralización



III. Ciclo ácido



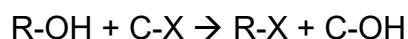
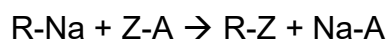
Donde:

R: representa a la cadena de la resina

Z: representa al catión (ejemplo: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , etc.)

A: representa al anión (ejemplo: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , etc.)

IV. Ciclo sódico



Donde:

C: representa al catión (ejemplo: H^+)

X: representa la parte aniónica (ejemplo: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-})

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

2.3 TRATAMIENTO DE AGUA CON INTERCAMBIO IÓNICO

El principal uso de las resinas de intercambio iónico en el tratamiento del agua es para la desalación de la misma, sin embargo, se necesitan ciertos tamaños de torres de almacenamiento de la resina para hacer pasar la corriente de agua a través de ella. La principal ventaja es que esta resina se puede regenerar en un rango de 12 a 48 horas. Hay 2 importantes razones para el empleo de la resina de intercambio catiónico: la primera es que remueve el ión Calcio Ca^{2+} y los iones Magnesio Mg^{2+} por iones H^+ o en el caso de una resina en ciclo sodio las intercambian por Na^+ . En algunos casos se intercambia hierro Fe^{2+} con Na^+ o H^+ en cantidades equivalentes.

2.3.1 DESMINERALIZACIÓN

Este proceso involucra cualquier método para reducir la concentración de iones de origen mineral presentes en el agua pero se restringe a procesos de intercambio iónico. Se emplea una combinación de los 2 tipos de resinas mencionadas lo cual lleva a tener un mejor proceso el cual va a permitir retener una mayor concentración de los iones presentes en el agua.

Primero: el uso de una columna empacada con resina catiónica en ciclo hidrógeno permite la retención de cationes y aniones con lo cual hay una desalación en el agua y es fácilmente regenerada con HCl o H_2SO_4 . Los iones que se retienen en esta columna son carbonatos provenientes de ácidos carbónicos, bicarbonatos de calcio y sodio y de dióxido de carbono.

Segundo: El uso de las resinas aniónicas permite la retención de aniones y sobre todo la eliminación de nitratos, además de ser fácilmente regenerada con NaCl o NaOH .

Tercero: El uso de una columna catiónica y una columna aniónica permite la eliminación de las impurezas iónicas presentes en la corriente de agua alimentada a través de ellas lo cual dará paso al proceso de desionización del agua.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

2.3.2 DESIONIZACIÓN

La desionización es el proceso por el cual se hace pasar una corriente líquida a través de una columna empacada con una resina de intercambio iónico para remover sales este proceso es único y no se mezcla con otros tratamientos como en el caso de la desmineralización, sin embargo no elimina las bacterias, virus ni los compuestos orgánicos. Lo que se busca con este método es tener una medida de perfección frecuentemente buscada por los investigadores en todo el mundo cuando se habla de pureza del agua con una resistividad de 18.3 Megaohm/cm (Humboldt de México, 2015), el paso del agua a través de una resina de intercambio iónico retiene los iones presentes dejando únicamente al ión hidronio (H_3O^+), este tipo de agua es indispensable en análisis experimentales por ejemplo en la química analítica donde se requiere un agua libre de iones. Desafortunadamente estas resinas no pueden retener moléculas orgánicas por lo que podrían estar presentes en el agua.

Primero se deben analizar los distintos contaminantes encontrados en el agua y determinar los procesos de purificación requeridos además de la desionización para la obtención de agua destinada a una aplicación específica.

Puesto a que el agua es el solvente supremo, acumula activamente los contaminantes de todos los lugares por los que pasa. Los contaminantes presentes en el agua son:

a) SÓLIDOS IONIZADOS DISUELTOS

Son todos los referentes a sales como: Sodio (Na^+), Calcio (Ca^{2+}) y cloruro (Cl^-) que son recogidos por el agua en contacto con las rocas y el suelo.

b) ORGÁNICOS

Provenientes de distintos desechos en descomposición naturales como fósiles para la producción de hidrocarburos, aceites y de la contaminación ambiental por desechos industriales o caseros.

c) PARTÍCULAS MÍNIMAS SEPARABLES

Tales como residuos orgánicos, inorgánicos, polvo, óxido de las tuberías, bacterias y microorganismos.

d) GASES IONIZADOS DISUELTOS

Tales como el cloro (Cl_2) y el dióxido de carbono (CO_2), provenientes del tratamiento de aguas y la descomposición orgánica, así como de los coloides de rocas y arenas.

Como se mencionó la desionización no garantiza que sea removida la materia orgánica, las bacterias y los contaminantes debido a la actividad microbiológica por lo que se pueden emplear los procesos de adsorción con carbón activado, el cual garantiza la retención de materia orgánica a través de sus poros y pequeñas concentraciones de cloro gaseoso; la filtración es un buen proceso para la eliminación de las partículas mínimas y bacterias mientras que el proceso de ultrafiltración es utilizada para extraer la actividad microbiológica.

2.3.3 DISMINUCIÓN DE SALES

El suavizado fue la primera aplicación industrial que involucró el intercambio de iones, el cual fue propuesto en 1905 por Gans. Su experimento consistió en el uso de una resina catiónica que facilitó el trabajo, el proceso redujo la dureza presente en una corriente de agua que contuvo en su mayoría iones de calcio (Ca^{2+}) y de magnesio (Mg^{2+}) y ésta pasó a través de una columna con resina de intercambio ácido de catión en forma de sodio (Na^+). Los iones de calcio y magnesio son intercambiados por un número equivalente de iones de sodio. La resina, una vez agotada debe ser regenerada, lo cual se puede hacer con una corriente de NaCl que pase a través de ella.

2.4 REGENERACIÓN DE UNA RESINA DE INTERCAMBIO

Una resina de intercambio iónico debe ser regenerada cada 12 o 48 horas debido a la actividad que realiza, esto con el fin de no reducir su capacidad de

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

intercambio debido a las altas concentraciones de iones y los factores económicos. El empleo del ácido sulfúrico como solución regenerante conlleva a tener en la solución sulfato de calcio lo que ocasiona incrustaciones en la resina. Bajo estas circunstancias el ácido clorhídrico es elegido como el mejor regenerante.

Para prevenir las incrustaciones debidas al hierro Fe^{2+} que es soluble en la solución se emplea una resina de ciclo sodio aunado a que el agua puede ser oxidada con peróxido o con una corriente alta en oxígeno para que pase a Fe^{3+} , esta especie de hierro precipita y no queda retenido en la resina y se facilita su remoción.

La presencia de cloruros daña la resina, por tanto es de vital importancia que la corriente de alimentación a las columnas primero pase por una columna de carbón activado la cual retiene este tipo de contaminantes y posteriormente se haga pasar por la columna para evitar severos daños posibles.

En la tabla 10 se muestra una lista de compuestos que sirven como regenerantes de resinas, además, de los requerimientos de los regenerantes más usados.

Tabla 10. Regenerantes comunes (Lara y Curtz, 2013).

Regeneradores	F*
HCl	1.37
H ₂ SO ₄	1.02
NaOH	1.25
Na ₂ CO ₃	0.944
NaCl	0.856
NH ₄ OH	1.43
NH ₃ (anhidro)	2.94
Regenerantes para resinas de intercambio catiónico usada en la forma – hidrógeno (H⁺) y forma Sodio (Na⁺).	

Tabla 10 continuación.
Ácido clorhídrico (HCl): Libre de turbidez y sedimentos, no debe contener inhibidores al ser usado.
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄): 40 ppm de hierro, concentración mínima 93.2% H ₂ SO ₄ , libre de turbidez y sedimentos, no debe contener inhibidores.
Cloruro de sodio (NaCl): libre de impurezas, bajo contenido de insolubles, para no bloquear los inyectores, turbidez mínima.

Donde: F* es el regenerante expresado en CaCO₃

• **NATURALEZA DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO**

La naturaleza de las resinas depende del tipo de sales que se desean remover en un agua como los cationes y aniones mostrados en las figuras 11 y 12. La tabla 11 muestra la naturaleza de las resinas de intercambio iónico, además ilustra el porcentaje de eficiencia tras la regeneración.

- La eficiencia de regeneración es una relación entre el regenerante usado estequiométricamente y el regenerante requerido.
- El exceso de regenerante requerido es la relación entre el regenerante requerido según el nivel de regeneración y el regenerante usado, estequiométricamente.

Tabla 11. Tipos de resinas (Paver, 1990).

Tipo	Ciclo	Eficiencia de regeneración %	Exceso de regenerante requerido %
Débilmente ácidas	H ⁺	91%	10%
Fuertemente ácidas	H ⁺	47-28% H ₂ SO ₄	110-354% H ₂ SO ₄
	H ⁺	66-38% HCl	51-161% HCl
	Na ⁺	60-22% NaCl	66-340% NaCl
Débilmente básicas	Base libre	76%	31%
Fuertemente básicas	OH ⁻	34-20%	191-400% NaOH

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

La figura 14 muestra el proceso de limpieza para una resina de intercambio iónico donde se llevan a cabo 5 procesos importantes que son: 1) Reblandecimiento, 2) Retrolavado, 3) Regeneración, 4) Enjuague lento, 5) Enjuague rápido.

El proceso de reblandecimiento consiste en inyectar una corriente de agua desionizada en co-corriente con el fin de remover sales incrustadas en la resina, el proceso de retrolavado se realiza con el agua desionizada empleada en el punto 1, esta vez en sentido de contracorriente, el tercer paso es inyectar la corriente con el regenerante adecuado según el tipo de resina a emplear, el cuarto paso es enjuagar con agua desionizada la resina que previamente fue regenerada con el fin de retirar la mayor cantidad de aniones o cationes excedentes y el paso final es realizar un enjuague rápido con agua desionizada para garantizar el buen funcionamiento de la resina.

A continuación se ilustra detalladamente cómo se llevan a cabo los procesos de regeneración co-corriente (figura 15) y contracorriente (figura 16).

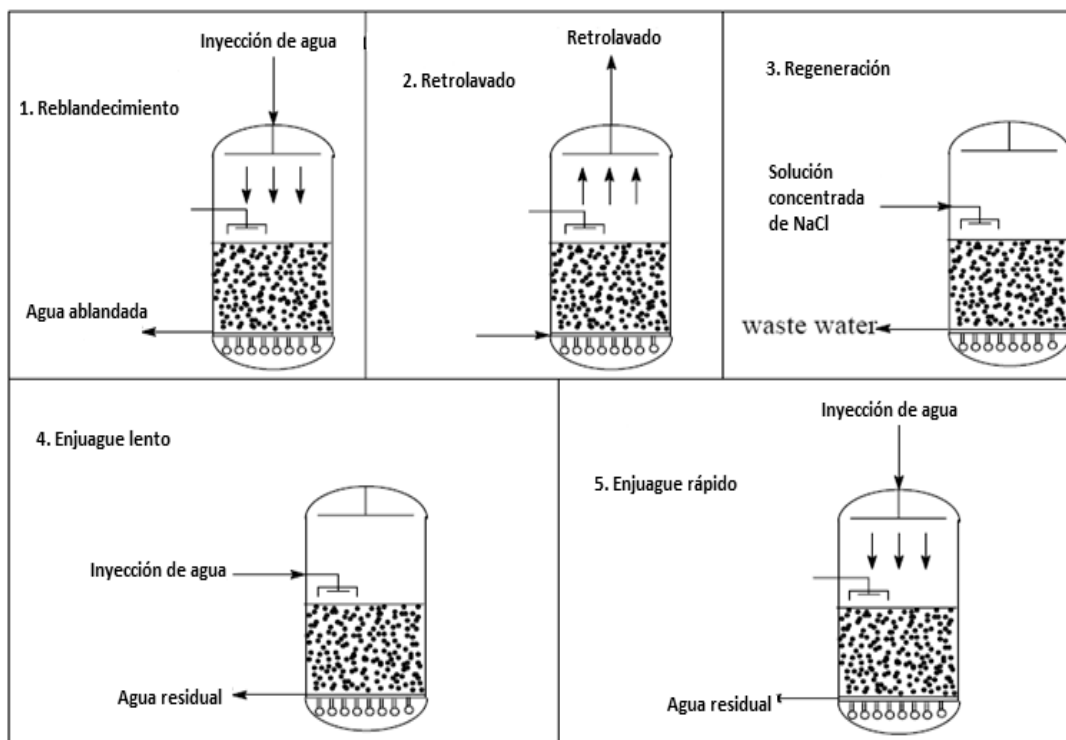


Figura 14. Proceso de limpieza y regeneración de resina (Lara, 2013).

En la figura 15 se muestra el proceso de regeneración en co-corriente; el flujo del regenerante entra a través de la parte superior de la columna, la dirección del flujo se da hacia la resina contenida en el fondo de la columna y la salida es por la parte inferior, el efluente es colectado en diferentes tanques con el fin de garantizar una mejor disposición final.

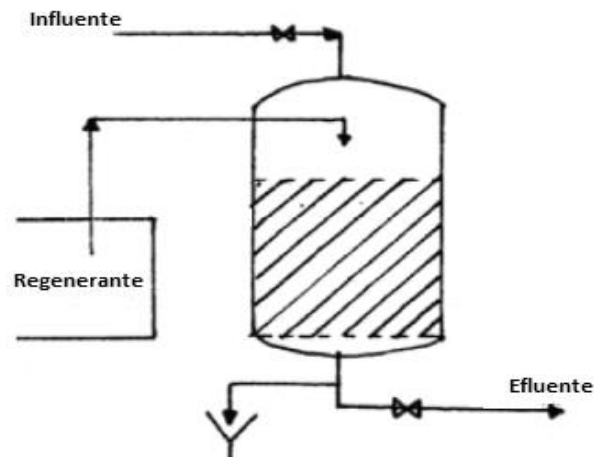


Figura 15. Sistema de regeneración en co-corriente (Lara, 2013).

En la figura 16 se muestra la operación de regeneración de la resina; el flujo a través de la columna es en contracorriente, por lo que el reactivo regenerante entra por debajo de la columna, pasa a través de la resina contenida en la parte inferior de la columna, el fluido asciende y es retirada por la parte superior de la columna para una disposición final.

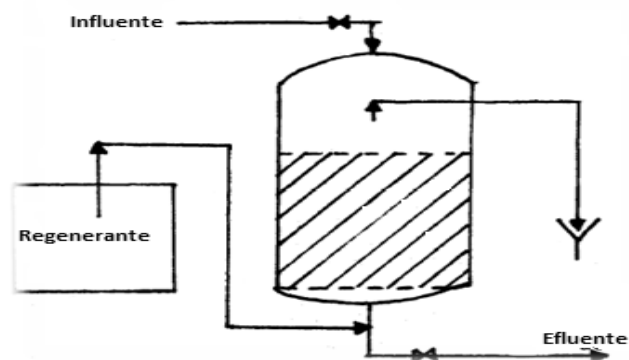


Figura 16. Sistema de regeneración en contracorriente (Lara, 2013).

2.4.1 SELECCIÓN DE REGENERANTES

La selección de regenerantes para un sistema cualquiera depende de varios factores, los cuales van desde aspectos fisicoquímicos de cada resina hasta las condiciones de operación de ellas.

- I. Tipo de resina
- II. Forma de uso de la resina
- III. Condiciones de calidad del influente como:
 - a) Porcentaje de calcio en la corriente
 - b) Alcalinidad
 - c) Contenido de sílice
 - d) Temperatura de operación
 - e) Presión de operación
- IV. En casos no usuales eliminación de metales disueltos.
- V. Manejo del regenerante.
- VI. Facilidad de almacenamiento de la resina y del regenerante.
- VII. Puntos de distribución y traslado al lugar del trabajo.
- VIII. Costos de cada uno de los regenerantes o reactivos.

2.4.2 CONSERVACIÓN DEL REGENERANTE

En la actualidad la optimización de procesos requieren paralelamente servicios auxiliares como aire, agua y vapor en cantidades suficientes y continuas que aseguran las necesidades fijadas por los departamentos de producción; para tales propósitos se tiene que asegurar las operaciones más confiables y que reduzcan costos de operación y de reactivos para el almacenamiento de las resinas encargadas de la disminución y desalación de las corrientes de agua (Lara y Curtz, 2013).

2.4.3 CONTAMINACIÓN DE LAS RESINAS

Los materiales de intercambio iónico con el tiempo van perdiendo su efectividad por la acumulación de coloides, sales y materia orgánica que no puede ser removida durante el paso del retrolavado. Puede ocurrir como un resultado de la precipitación de hidróxidos y óxidos de manganeso, fierro, aluminio y algunos metales pesados como el titanio y zirconio. Estas incrustaciones pueden ocurrir en la superficie o en los poros de la partícula, también puede ocurrir absorciones de sílica en resinas aniónicas fuertes como una especie soluble iónica, y ésta al concentrarse puede transformarse en un polímero. Un intercambiador catiónico puede saturarse con hierro por precipitación de hidróxido férrico. Durante la regeneración, es muy común la precipitación de sulfato de calcio en los poros y con ello que se afecten los sitios activos.

Otro contaminante importante en las resinas es la formación de precipitados de calcio en forma de sulfato de calcio. Un examen en la resina es el mejor método para detectar el englobamiento. Esto requiere muestreos de la resina a varios niveles de la cama, la realización de análisis químicos de las muestras y un análisis espectrográfico que es lo más deseable. Una vez establecida la naturaleza y forma del englobamiento se puede tomar medidas para disminuir y erradicar por completo el contaminante. Si la precipitación se da por sulfato de calcio CaSO_4 se debe hacer un cambio de ácido o una mezcla por ejemplo de ácido clorhídrico (HCl) y de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con uno o 2 ciclos. Si el englobamiento es por sílice puede corregirse, regenerando la resina con más cantidad de lo normal entre un 50-75% de NaOH y aumentar la temperatura a 40 o 50°C y reducir el flujo de alimentación del regenerante. Si el problema se debe por la precipitación de hidróxido férrico, éste se puede corregir por el uso de ácido clorhídrico (HCl).

Bajo varias condiciones, el material insoluble se acumula alrededor de la partícula (englobamiento) o en el interior de los sitios activos (posicionamiento) dando problemas de grandes cantidades de sólidos disueltos en el efluente (fuga), aumento de la caída de presión del lecho, y prematuros agotamientos o cortos ciclos. Contaminación de aceite en la resina, precipitaciones de CaSO_4 y excesivos organismos microbiológicos son ejemplos de englobamiento. Si las especies son reversibles ocasionan el deterioro y transformación de los sitios activos de la resina. Para prevenir que ocurra la precipitación de sulfato de calcio por la adición de ácido sulfúrico se toman en cuenta tres factores:

- I. Concentración del ácido sulfúrico
- II. Temperatura
- III. Flujo.

El uso de la concentración del ácido depende tanto de la composición como de la pureza y los años que lleva la regeneración de la resina.

2.4.4 MECANISMOS DE REACCIONES QUÍMICAS

En la tabla 12 se muestran las reacciones que ocurren durante el proceso de regeneración, donde existe un exceso de regenerante el cual puede ocasionar un problema de contaminación y además, requerirá de un sistema que resista el ataque químico por corrosión de tanques, tuberías, válvulas y bombas; todo exceso requeriría además que se neutralice con un álcali o ácido según lo requiera el balance químico, lo cual implica un costo adicional que se reflejará en los costos de operación por concepto de consumo de reactivos químicos. Se puede recircular los excedentes de regenerante, ya que las primeras porciones del efluente en la línea de salida de regenerante de una unidad suavizadora, catiónica y aniónica, contienen los cationes y aniones que fueron adsorbidos por la resina en su proceso de desmineralización. La etapa de regeneración requiere primero desplazar el agua, (área A) después el efluente incrementará la concentración de sales hasta remover los cationes y/o aniones adsorbidos por el intercambiador de iones (área B) y por último una porción del excedente de regenerante que contiene

una pequeña cantidad de los electrolitos adsorbidos de la resina (área C) todos los puntos son mostrados en la figura 17.

Tabla 12. Reacciones químicas (Novel, 2000).

Resina catiónica débil
$R-COOH + (Ca^{2+} \text{ o } Mg^{2+})(HCO_3)_2 \rightarrow R-COO-Mg \text{ o } R-COO-Ca + H_2CO_3$
Regeneración
$R-COO-Mg \text{ o } R-COO-Ca \rightarrow R-COO-H + (Ca^{2+} \text{ o } Mg^{2+})(SO_4)_2 + H_2SO_4$ (10% exceso)
Tabla 12. Continuación.
Resina catiónica fuerte.
$R-SO_3H + (Na^+/Ca^{2+}/Mg^{2+})(Cl^-/SO_4^{2-}/HCO_3^{2-}) \rightarrow R-SO_3-(Na^+//Ca^{2+}/Mg^{2+}) +$ $HCl/H_2SO_4/H_2CO_3$
Regeneración
$R-SO_3-(Na^+//Ca^{2+}/Mg^{2+}) + H_2SO_4 \rightarrow R-SO_3H + (Na^+/Ca^{2+}/Mg^{2+})(SO_4)_2 + H_2SO_4$ (110 – 354% exceso)
Resina aniónica débil.
$R-BL^* + (HCl/H_2SO_4) \rightarrow R-(HCl/H_2SO_4) + *$ según sea serán los productos
Regeneración
$R-(HCl/H_2SO_4) + NaOH \rightarrow B-(BL) + (HCl/H_2SO_4) + NaOH$ (31% exceso)
Resina aniónica fuerte.
$R-OH + HCl/H_2SO_4/H_2CO_3/SiO_2 \rightarrow R-(Cl/SO_4/CO_3/SiO_2) + H_2O$
Regeneración
$R-(Cl/SO_4/CO_3/SiO_2) + NaOH \rightarrow R-OH + (NaCl/Na_2SO_4/Na_2CO_3/SiO_2) + NaOH$ (191 – 400% exceso)

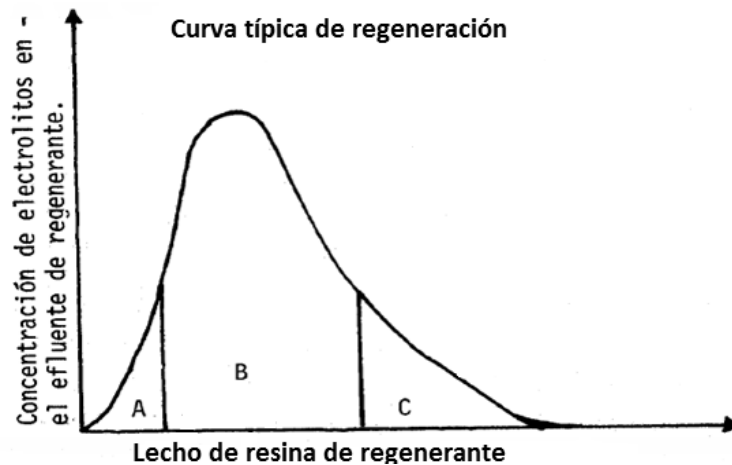


Figura 17. Lechos de resina de regenerantes (Lara, 2000).

La cantidad de regenerante contenida en el área C puede ser recuperada en un tanque, éste se puede utilizar en la primera fase de introducción y la regeneración se completa con la introducción de regenerante nuevo.

Las ventajas que esta recuperación presenta son:

- I. No se requieren fosas de neutralización.
- II. Los sistemas de drenaje y recipientes no requieren que sean a prueba de álcalis y ácidos.
- III. No se necesitan reactivos para corregir el pH de efluente de desechos de la planta desmineralizadora.
- IV. Se requiere un espacio reducido en comparación con las fosas de neutralización.

Uno de los objetivos es la selección de sistemas que no requieran excesos de reactivos y que permitan la utilización de tanques, tuberías y bombas pequeñas en los sistemas de recuperación. Para ahorrar consumo de reactivos y evitar problemas de contaminación y proteger al medio ambiente se siguen las siguientes consideraciones:

- I. Utilizar sistemas con eficiencia de alta regeneración.
- II. Cuando el análisis del agua lo permita, utilizar resinas débilmente ácidas y básicas, para una mejor utilización de los regenerantes.
- III. Recuperar los excesos de regenerantes con un sistema que recircule las soluciones de dichos regenerantes.

- IV. Con un sistema balanceado químicamente se puede neutralizar el excedente en una unidad neutralizadora con el uso de resinas carboxílicas.
- V. Se puede recuperar el agua de los sistemas de desmineralización recirculando los enjuagues y esto reducirá el costo adicional.

En la figura 18 se muestra la recuperación del agente regenerante posterior a la regeneración, en este caso el fluido final es almacenado en tanques para ser mezclado con un agente regenerante de la misma especie concentrada de tal modo que pueda ser reutilizada posteriormente.

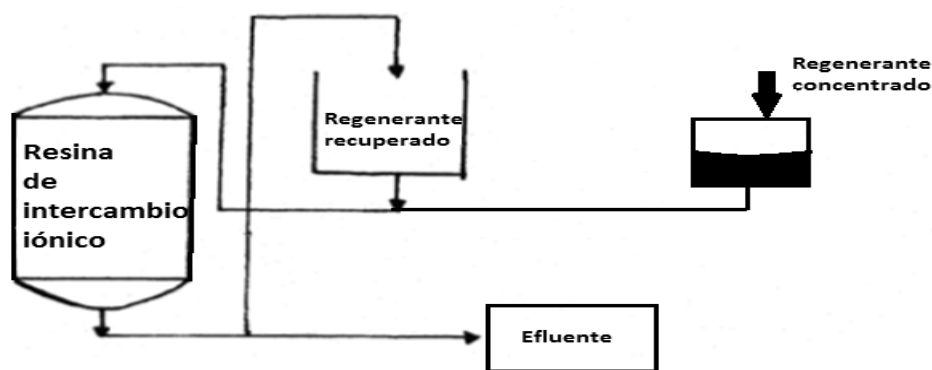


Figura 18. Sistema de recuperación de regenerantes (Lara, 2000).

Sin embargo, si al realizar las reacciones de recuperación de regenerante no se obtiene un producto neutro, se podría seguir las reacciones que se muestran en la tabla 13 con el fin de garantizar una mejor recuperación.

Tabla 13. Reacciones de neutralización con ácido. (Shaabani, 2007).

$2R-Na + H_2SO_4 \rightarrow 2R-H + Na_2SO_4$ Resina ciclo sodio Resina ciclo hidrógeno	
Reacciones con álcali	
$R-H + NaOH \rightarrow R-Na + H_2O$ Resina en ciclo hidrógeno Resina en ciclo sodio	
Reacciones con sales neutras	
$2R-Na + CaCl_2 \rightarrow$ No reacciona $2R-H + Na_2SO_4 \rightarrow$ No reacciona	

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

2.4.5 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LA REGENERACIÓN Y EL USO DE LAS RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

En la tabla 14 se muestran algunas de las ventajas que conlleva el uso de las resinas de intercambio iónico.

Tabla 14. Ventajas y desventajas al usar resinas de intercambio iónico
(Wheaton, 2015).

VENTAJAS	DESVENTAJAS
<ul style="list-style-type: none"> Bajos costos de regeneración y menor cantidad de reactivo desperdiciado. 	<ul style="list-style-type: none"> Diseño de las etapas y las columnas empleadas, además de la cantidad de resina a utilizar y su capacidad de intercambio.
<ul style="list-style-type: none"> Poca energía requerida. 	<ul style="list-style-type: none"> Control del pH dependiendo el tipo de resina empleada
<ul style="list-style-type: none"> Menores costos de reactivos para la regeneración. 	
<ul style="list-style-type: none"> Fácil manejo de la resina una vez conocida su capacidad de intercambio iónico. 	
<ul style="list-style-type: none"> Bajo impacto ambiental 	
Disminución de sólidos disueltos totales	

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La etapa experimental se llevó a cabo de la siguiente manera:

- I. Se caracterizó el agua congénita cruda en la muestra M010 al 30% con agua tipo 1 en todos los experimentos.
- II. Se llevó a cabo el proceso fisicoquímico de coagulación y floculación usando policloruro de aluminio para determinar la mejor dosis de coagulante-floculante y su concentración.
- III. Se caracterizó la muestra postratamiento de cada una de las jarras experimentales.
- IV. Se llevó a cabo el proceso de coagulación-floculación aplicada a la muestra M010 al 30% con 1mL de policloruro de aluminio al 25% (mejor dosis).
- V. Se realizó el proceso de oxidación química en la muestra M010 al 30% con peróxido de hidrógeno para la determinación de sulfatos.
- VI. Se caracterizó la muestra M109 CAB al 30% usando la mejor dosis con el fin de garantizar una serie de resultados favorables y con ella su viabilidad en procesos futuros a distintas muestras de agua congénita.
- VII. Se llevó a cabo el proceso de intercambio iónico a la muestra M109 CAB al 30% postratamiento de la prueba de jarras.
- VIII. Se aplicó el proceso de intercambio iónico en la muestra M109 CAB al 30% sin tratamiento.

En cada uno de los tratamientos realizados se determinaron los parámetros de caracterización por triplicado y ellos fueron:

- I. pH.
- II. Turbiedad.
- III. Conductividad.
- IV. Demanda bioquímica de oxígeno.
- V. Demanda química de oxígeno.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- VI. Alcalinidad.
- VII. Dureza total.
- VIII. Dureza de calcio.
- IX. Dureza de magnesio.
- X. Sulfatos.
- XI. Cloruros
- XII. Nitratos

La normatividad seguida en las caracterizaciones fisicoquímicas se muestra en la tabla 15.

Tabla 15. Normatividad empleada

PARÁMETRO	MÉTODO	NORMA
pH	Análisis de agua - determinación del pH	NMX-AA-008-SCFI-2011
Turbiedad	Análisis de agua - determinación de turbiedad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas	NMX-AA-038-SCFI-2001
Conductividad	Análisis de agua - determinación de la conductividad electrolítica	NMX-AA-093-SCFI-2000
DQO	Análisis de agua - medición de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.	NMX-AA-030/1-SCFI-2012

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

Tabla 15. Continuación.

DBO	Análisis de agua - determinación de la demanda bioquímica de oxígeno en aguas naturales, residuales (DBO ₅) y residuales tratadas	NMX-AA-028-SCFI-2001
Dureza total, Dureza de calcio y Dureza de magnesio	Análisis de agua - determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas	NMX-AA-072-SCFI-2001
Alcalinidad	Análisis de agua - determinación de acidez y alcalinidad en aguas naturales, residuales y residuales tratadas	NMX-AA-036-SCFI-2001
Cloruros	Análisis de agua - determinación de cloruros totales en aguas naturales, residuales y residuales tratadas	NMX-AA-073-SCFI-2001
Sulfatos	Análisis de agua – medición del ion sulfato en aguas naturales, residuales y residuales tratadas	NMX-AA-074-SCFI-2014
Nitratos	Análisis de aguas - determinación de nitratos en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas	NMX-AA-079-SCFI-2001

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS APLICADOS AL AGUA CONGÉNITA

3.1.1 DETERMINACIÓN DE pH

La determinación del pH se llevó a cabo utilizando un electrodo de la marca Hanna Instruments que contiene en su interior la solución salina HI 7082, 3.5M KCl, previamente se calibra a 3 valores de pH que son: 4, 7 y 10.

En el caso del PCA el pH de la solución se determinó con papel indicador de pH debido a que la alta concentración que presenta el policloruro hace que se incrusten las partículas en el electrodo dificultando su buen funcionamiento.

3.1.2 DETERMINACIÓN DE LA TURBIEDAD.

La turbiedad en aguas se debe a la presencia de partículas suspendidas y disueltas, materia en suspensión, materia orgánica presente debido a los hidrocarburos, a los sólidos suspendidos totales, materia inorgánica; su medición es importante ya que inicialmente se presentan valores mayores a 1000 unidades de turbidez (UNT), y mediante el proceso de coagulación-floculación con el uso de PCA se esperaba que se redujera a valores menores a las 50 unidades de turbidez (UNT). La metodología es fácil ya que se toman 10mL del sobrenadante de cada muestra tratada las cuales se leen en el turbidímetro (HANNA) posteriormente se realizan las lecturas en intervalos de 30 segundos hasta 4 minutos, al final sólo se toma el valor más alto que se haya presentado en ese intervalo de tiempo.

3.1.3 DETERMINACIÓN DE CONDUCTIVIDAD.

Se utilizó una sonda de plástico de la marca (HANNA, HI4522), que no posee ninguna sustancia líquida, esta consta de 4 anillos que censan el valor de la conductividad, inicialmente se calibra con 2 puntos que son calibración al aire la

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

cual en principio ofrece un valor de 0mS/cm y la segunda con un estándar 100mS/cm. Esta determinación es importante ya que el agua posee valores elevados mayores a 45 μ S/cm debidas a la concentración de sales presentes.

3.1.4 DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO₅)

Esta determinación permite hacer la estimación de la cantidad de oxígeno que requiere una población microbiana heterogénea para degradar la materia orgánica en una muestra de agua durante un periodo de 5 días. El método principalmente se efectúa mediante la medición de oxígeno consumido por una población microbiana en condiciones en las que se ha inhibido los procesos fotosintéticos de producción de oxígeno en condiciones que favorezcan el desarrollo de los microorganismos. Generalmente la incubación se da en un periodo de 5 días a 20°C. La metodología consiste en preparar el agua de dilución que será empleada para realizar aforos de 100mL, detalladamente se sigue:

Para un volumen de 500mL de agua de dilución se requieren:

- a) 500mL de agua tipo 1 (agua desionizada).
- b) 0.1mL de inóculo (lodos procedentes de agua residual).
- c) 0.5mL de Cloruro de Hierro (FeCl₃).
- d) 0.5mL de Sulfato de Magnesio (MgSO₄).
- e) 0.5mL de Buffer de fosfatos.
- f) 0.5mL de Cloruro de Calcio (CaCl₂).
- g) Airear por 2 horas.

El siguiente paso es llenar 6 botellas VELP SCIENTIFICA con un volumen de muestra de 1mL (agua congénita sin dilución) y se afora a 100mL con agua de dilución, sin embargo, se emplea una botella con 100mL de agua de dilución sin muestra, el cual servirá como control para observar si el agua es apta para realizar la degradación de la materia. Con estas botellas se selecciona el rango de 999 el cual es capaz de determinar el oxígeno disuelto con diluciones pequeñas que en este caso serán 1:100 y con el botón start se inicia la medición; se debe esperar 30 minutos a partir de que se presionó el botón start con el fin de que se estabilice

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

la lectura. Se pueden realizar mediciones de 2 a 3 veces por día para garantizar su buen funcionamiento, se hace mención de que el agua en todo momento estará en agitación y a una temperatura controlada de 20°C dentro de una incubadora (VELP SCIENTIFICA, FOC 120i).

3.1.5 DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO)

La demanda química de oxígeno (DQO), es la cantidad de materia orgánica e inorgánica en un cuerpo de agua susceptible de ser oxidada por un oxidante fuerte. Este método involucra el uso de dicromato de potasio ya que es preferible sobre procedimientos que utilizan otros oxidantes debido a su mayor potencial REDOX y su aplicabilidad a una gran variedad de muestras.

Después de la digestión, el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) no reducido se mide por titulación o por espectrofotometría para determinar la cantidad de dicromato consumido y con ello poder calcular la materia oxidable en términos de oxígeno equivalente.

La metodología consiste en los siguientes pasos:

- a) Se toman muestras de agua congénita con y sin tratamiento en volúmenes de 2.5mL, se pueden realizar un mínimo de 2 repeticiones por tipo de muestra.
- b) Se vierten a tubos de digestión previamente etiquetados.
- c) Se añaden 1.5mL de Dicromato de Potasio a cada tubo.
- d) Se añaden 3.5mL de la solución ácida de ácido sulfúrico con sulfato de plata.
- e) Se conecta el digestor de la marca VELP SCIENTIFICA (ECO25 Thermoreactor) a una toma de corriente y se programa a 150°C por 2 horas con un tiempo de calentamiento de 15 minutos dentro de los cuales se ponen una a una las muestras y se revisa que estén bien cerradas las tapas debido a que la reacción que se efectúa es muy exotérmica.
- f) Trascorridas las 2 horas se retira cada uno de los tubos y se dejan enfriar por un lapso de 1 hora.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- g) Si se aprecia una cantidad de sólidos elevada se somete cada tubo a centrifugación por 20 minutos a 1000 RPM dentro de la centrifuga (ORTOALRESA, digicen 21).
- h) Si es posible se procede a leer al día siguiente para que la mayor cantidad de sólidos sedimenten y no causen interferencia con el haz del espectrofotómetro.
- i) La lectura se efectúa a 600nm, en este caso se llevará a cabo en el espectrofotómetro de la marca HACH, DR600.
- j) El cálculo de la concentración se obtiene de la ecuación de la recta que se presenta en el anexo A-1.

3.1.6 DETERMINACIÓN DE LA ALCALINIDAD

La alcalinidad se refiere a la presencia de sustancias hidrolizables en agua y que como producto de hidrólisis se genera el ión hidroxilo (OH^-), como son las bases fuertes, y los hidróxidos de los metales alcalinotérreos, contribuyen también en forma importante a la alcalinidad de los carbonatos y fosfatos. La presencia de boratos y silicatos en concentraciones altas también contribuye a la alcalinidad del medio.

Metodología a emplear:

- a) Tomar una volumen total de 50mL de agua congénita antes y después de los tratamientos.
- b) Adicionar fenolftaleína.
- c) Titular con HCl 0.2N hasta observar una tonalidad opaca en el agua.
- d) Adicionar unas gotas de anaranjado de metilo.
- e) Titular con HCl 0.2N.

3.1.7 DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL, DUREZA DE CALCIO Y DUREZA DE MAGNESIO.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

La dureza se entiende como la capacidad del agua para precipitar iones de calcio y magnesio presentes en el agua a tratar. 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 procedimiento consiste en la determinación de dureza en agua, llevada a cabo por titulación con EDTA. La metodología para la determinación de la dureza de calcio consiste de los siguientes pasos:

- a) Realizar una dilución posterior al tratamiento de 1mL de agua congénita en 50mL de agua desionizada (tipo 1).
- b) Se agregan 2mL de NaOH 1N.
- c) 1 cucharadita de murexida.
- d) Se titula con EDTA 0.014N.
- e) Se realizan como mínimo 3 repeticiones por cada muestra.
- f) Para el cálculo se toma un promedio del volumen de titulante gastado y se hacen las consideraciones de las diluciones empleadas con anterioridad.

• **DETERMINACIÓN DE LA DUREZA TOTAL:**

- a) Realizar una dilución posterior al tratamiento de 1mL de agua congénita en 50mL de agua desionizada (tipo 1).
- b) Se agregan 2mL de solución amortiguadora $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$.
- c) 1 cucharadita de negro de eriocromo.
- d) Se titula con EDTA 0.014N.
- e) Se realizan como mínimo 3 repeticiones por cada muestra.

Para el cálculo se toma un promedio del volumen de titulante gastado y se hacen las consideraciones de las diluciones empleadas con anterioridad

Finalmente la determinación de la dureza de magnesio se determina por el siguiente balance de materia:

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

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

3.1.8 DETERMINACIÓN DE SULFATOS

La metodología para la determinación de sulfato consta de los siguientes procedimientos:

- a) Realizar una dilución 1:2 posterior al tratamiento de agua congénita. Nota: si se hace una dilución previa se debe de tomar en cuenta al final de los cálculos.
- b) Adicionar 5 mL de reactivo acondicionador, su preparación se indica en la referencia de la norma para ión sulfato presente en agua.
- c) Se añade 1 gramo de cloruro de bario.
- d) Se agita durante 1 minuto.
- e) Se procede a elaborar una lectura en el turbidímetro de la marca HANNA con muestreos durante un lapso de 4 minutos cada 30 segundos.
- f) Para los cálculos se toma el valor más alto obtenido en los 4 minutos de muestreo.

3.1.9 DETERMINACIÓN DE CLORUROS

La determinación de la concentración de cloruros (Cl^-) permite hacer una valoración con nitrato de plata utilizando como indicador cromato de potasio. La plata reacciona con los cloruros para formar un precipitado de cloruro de plata de color blanco. Esto permite tener un aproximado de la concentración de iones cloruros presentes en el agua congénita.

La metodología es la siguiente:

- a) Realizar diluciones de 0.1mL de agua congénita en 100mL de agua desionizada (tipo 1).
- b) Las disoluciones preparadas se traspasan a matraces de aforo de 250mL.
- c) Se añade 1mL de $\text{KCrO}_4\text{-AgNO}_3$.
- d) Se titula con el reactivo de AgNO_3 (0.014N).
- e) Se mide el volumen empleado en la titulación.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- f) Se realizan los cálculos de las concentraciones tomando en cuenta las diluciones empleadas.

3.2 TRATAMIENTO DE COAGULACIÓN Y FLOCULACIÓN

Metodología experimental

- a) Adicionar 600mL de agua congénita (por lo menos a 3 jarras).
- b) Adicionar PCA, en sus distintas concentraciones y volúmenes para la determinación de la mejor dosis y la mejor concentración, una vez obtenida se adiciona ese volumen en las jarras a emplear.
- c) Programar las RPM (rápida) a 150 RPM durante 3 minutos.
- d) Programar las RPM (lenta) a 25 RPM durante 25 minutos.
- e) Acabado el proceso apagar el equipo y retirar los agitadores.
- f) Esperar de 25 a 30 minutos para que sedimenten los sólidos suspendidos que se han aglomerado en la coagulación y la floculación.
- g) Realizar los parámetros de caracterización correspondientes.

Determinación de la mejor dosis de coagulante policloruro de aluminio (PCA).

Para la determinación de la mejor dosis y concentración de coagulante se realizan las siguientes pruebas:

- a) Se adicionó un volumen de 0 a 10mL de PCA al 50% en 5 jarras. Posteriormente se determinó el pH, la turbiedad, la conductividad, la dureza total y la dureza de calcio en cada vaso.
- b) Como la turbiedad y la conductividad fueron muy altas se redujo la dosis de coagulante de 0 a 5mL de 5 jarras y se repitió la caracterización mencionada en cada vaso.
- c) Se redujo la concentración del PCA al 25% y se disminuyó la dosis de 1 a 0mL de PCA en cada vaso del equipo.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- d) Se procedió a medir los parámetros mencionados, esta vez con la dosis de 1 mL se obtuvieron los mejores resultados y fue la dosis escogida para las pruebas futuras.

3.3 TRATAMIENTO DE INTERCAMBIO IÓNICO.

La característica más importante de una resina de intercambio iónico es la capacidad de intercambio la cual se mide en miliequivalentes del ion intercambiado por gramo de resina empleada.

La capacidad de intercambio iónico para la resina en ciclo hidrógeno empleada en los experimentos de esta tesis fue determinada con una solución sulfato de sodio. El ion hidrógeno fue titulado con una solución estándar de hidróxido de sodio. La reacción es:



En la ecuación anterior R representa la resina de intercambio iónico. La reacción es un proceso en equilibrio y éste puede ser obligado a desplazarse hacia productos mediante una solución más concentrada de sulfato de sodio.

Para determinar la capacidad de intercambio de la resina catiónica en ciclo hidrógeno se realizó el siguiente procedimiento:

- Se pesó 1 gramo de resina R-H⁺.
- Se midió 20mL y 280mL de agua desionizada.
- Se hizo pasar una corriente de agua desionizada de 20mL, con el fin de remover las impurezas que pudieran estar impregnadas.
- Se preparó una solución de sulfato de sodio pesando 21.3 gramos de Na₂SO₄ anhidro y se disolvieron en los 280mL de agua desionizada.
- Una vez tenida la solución, se transfirió a la columna empacada y se retiró el exceso de agua (los 20mL añadidos inicialmente).

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- f) Se añadieron porciones de 5mL de la solución a la torre y se recolectaron para posteriormente titularlos con NaOH 1N.
- g) Se empleó la ecuación:

$$\text{Capacidad de intercambio} = \frac{\text{mL NaOH} * C(\text{NaOH})}{\text{Gramos de resina empleados.}}$$

- Para el proceso de intercambio iónico se realizó el mismo procedimiento utilizando 280mL de agua congénita tratada con policloruro de aluminio y se hicieron pasar a través de la columna de intercambio iónico con ayuda de una bomba peristáltica que operó con un flujo de 3mL/min, la columna 1 y 2 contenían 1 gramo de resina, posteriormente el agua procedente de la columna 1 se circuló a una segunda torre mediante una segunda bomba peristáltica manteniendo un flujo 3mL/min.

Esta vez el agua obtenida no se tituló, sino que se hicieron las determinaciones mencionadas para realizar el comparativo entre ambos procesos.

- Al agua congénita sin tratamiento se le realizó el mismo proceso y al final de las 2 circulaciones por las torres se realizaron las caracterizaciones seleccionadas.

En la figura 19 se muestra el diagrama de flujo de proceso (DFP) empleado en el tratamiento de intercambio iónico para la muestra M109 postratamiento de la prueba de jarras y la muestra M109 sin tratamiento. C1, C2 y C3 representan contenedores empleados. P1 y P2 representan las 2 bombas peristálticas usadas y la T1 y T2 representan las torres empacadas empleadas cuyas dimensiones fueron de 30cm de altura y de 1 pulgada de diámetro interno.

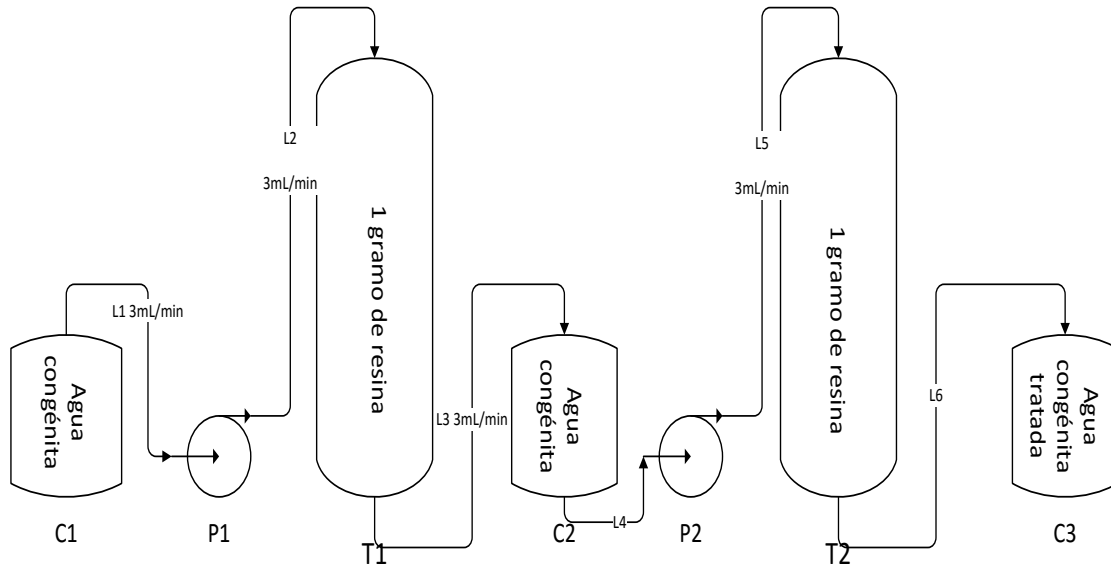


Figura 19. DFP para el tratamiento de intercambio iónico

Nota: Se debe tener en cuenta que al tratarse de una resina catiónica se producirá un agua con pH menor a 2, por lo cual se debe considerar el uso de NaOH para neutralizarla y que no afecte el pH en las determinaciones.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS

4.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En las siguientes tablas se presentan los resultados promedio de las caracterizaciones realizadas en cada muestra; las caracterizaciones se realizaron antes y después de haber efectuado el experimento. Se hace hincapié en que los resultados para cada una de las determinaciones mostradas en la tabla fueron realizadas 3 veces con diluciones de agua congénita al 30% para todos los experimentos.

La **tabla 16** muestra los resultados iniciales obtenidos en la caracterización de la muestra M010 al 30% para poder determinar la mejor dosis de coagulante PCA, la cual nos sirve para reducir la turbiedad del agua, disminuir la dureza de calcio y dureza total, mejorar la sedimentación de los sólidos suspendidos totales y reducir la demanda química de oxígeno, a su vez evita que el proceso de filtrado sea rápido ya que se genera una gran cantidad de sólidos que tapan rápidamente los poros del filtro.

Tabla 16. Caracterización inicial de la muestra de agua congénita M010 al 30% de la planta deshidratadora de Cacalilao.

Parámetro de caracterización	Unidades	Valor
pH, Temperatura	T(°C)	7.438, 22.3
Turbiedad	(UNT)	272
Conductividad	(mS/cm)	49.21
Dureza total	(mgCaCO ₃ /L)	3,054
Dureza de Calcio	(mgCaCO ₃ /L)	774
Dureza de Magnesio	(mgCaCO ₃ /L)	2,280
Cloruros	(mg Cl ⁻ /L)	21,175
Sulfatos	(mg SO ₄ ²⁻ /L)	334
DQO	(mg/L)	2,313
DBO	(mg/L)	388

Biodegradabilidad de la muestra M010= 16.8%.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

En la **tabla 17** se observa la primera prueba experimental realizada con el coagulante PCA al 50%, se utilizaron volúmenes de 0 a 10mL, en esta prueba se apreció que a mayor volumen de coagulante la turbidez aumentaba, el pH disminuyó, la conductividad aumentó por el hecho de añadir cloruros al agua mediante la adición del coagulante.

Tabla 17. Determinación de la mejor dosis de coagulante policloruro de aluminio PCA al 50% en la muestra M010 al 30%.

Parámetro de caracterización	Dosis de coagulante – floculante				
	2 mL de PCA	4 mL de PCA	6 mL de PCA	8 mL de PCA	10mL de PCA
pH, Temperatura (°C)	6.80, 23.5	6.25, 23.7	5.824, 23.6	5.589, 23.5	5.438, 23.4
Turbiedad (UNT)	2.25	2.82	638	531	209
Conductividad (mS/cm)	40.2	45.01	45.04	39.85	72.26
Dureza total (mgCaCO ₃ /L)	2,424	2,222	3,501	3,030	3,064
Dureza de calcio (mg CaCO ₃ /L)	1,010	976	1,111	1,044	673
Dureza de magnesio (mg MgCO ₃ /L)	1,414	1,246	2,390	1,986	2,391
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	223	249	220	227	223
DQO (mg/L)	2,513.	2,407	3,779	2,218	2,507



Figura 20. Muestra M010 al 30% más dosis de 0 a 10mL de policloruro de aluminio al 50%.

La **figura 20** muestra las condiciones finales de la muestra de agua congénita M010 al 30%, con la cual se emplearon dosis de 0 a 10mL de policloruro de aluminio al 50%. Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

aluminio al 50% y sin dilución, se generó una alta cantidad de sólidos lo que dificultó el proceso de filtración al vacío, sin embargo, se apreció la separación de 2 fases que se encontraban presentes en la muestra, la disminución de la turbidez también se notó después de un lapso de 1 hora con dosis bajas de coagulante pero con dosis altas esto no se observó favorecida. El olor característico de esta muestra fue a hidrocarburo.

Con esta prueba se muestra en la **tabla 17** que a mayor dosis de policloruro de aluminio y con concentración al 50% el pH disminuyó mientras que la conductividad aumentó, esto por la actividad de los iones cloruros que se añaden por parte del coagulante, la eficiencia de remoción de la dureza de calcio fue de 20.62% para la dosis de 2mL de coagulante y esta fue decayendo con dosis altas resultando que para la dosis de 10mL de coagulante al 50% no se removió dureza total.

La demanda química de oxígeno tampoco se notó favorecida, la concentración de sulfatos disminuyó con la dosis de 2mL de coagulante, por esta razón el siguiente experimento efectuado se hizo con una reducción de la concentración del coagulante al 25%, concluyendo también que con él no era fácil determinar la dureza total, dureza de calcio y por ende la dureza de magnesio.

En la **tabla 18** se muestran los resultados de la muestra M010 al 30% con dosis de coagulante de 0 a 5mL y concentración al 25%.

Tabla 18. Determinación de la mejor dosis de coagulante policloruro de aluminio PCA al 25% en la muestra M010 al 30%.

Parámetro de caracterización	Dosis de coagulante – floculante				
	1 mL de PCA	2 mL de PCA	3 mL de PCA	4 mL de PCA	5 mL de PCA
pH, Temperatura (°C)	7.53, 22.8	7.85, 23.3	7.08, 21.9	6.29, 23.3	5.98, 23.4
Turbiedad (UNT)	4.83	2.7	0.36	22.85	27.64
Conductividad (mS/cm)	16.55	16.91	19.81	13.73	17.13
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	87	58	26	31	35
DQO (mg/L)	2,496	2,540	2,673	2,801	2,745

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

La **figura 21** nos muestra el segundo experimento efectuado, se aprecia que con dosis de 1 y 2mL de coagulante al 25% la turbiedad del agua disminuyó, sin embargo, generó una alta formación de sólidos y partículas finas que imposibilitaron el proceso de filtrado al vacío, con esta prueba no se hicieron las pruebas de dureza total, dureza de calcio, dureza de magnesio, cloruros ni alcalinidad debido a que aún no se tenía una buena dosis de coagulante.

Los valores que se midieron fueron pH, turbiedad, conductividad, demanda química de oxígeno y concentración de sulfatos, con respecto al pH esta característica se mantuvo en valores de 7 para las dosis de 1, 2 y 3mL mientras que para las dosis de 4 y 5mL empezaba a bajar llegando a un valor de 5.98 para 5mL de dosis añadida, finalizando el proceso de floculación se esperó un lapso de 30 minutos para proceder a medir la turbidez del agua, esta se notó favorecida como se muestra en la **tabla 18** dando el mejor resultado con la dosis de 3mL con un valor de 0.36UNT mientras que para 1mL de coagulante se obtuvo un valor de 4.83UNT y con la dosis más alta que fue de 5mL el valor resultó de 27.64UNT, siendo el más alto en esta prueba experimental.

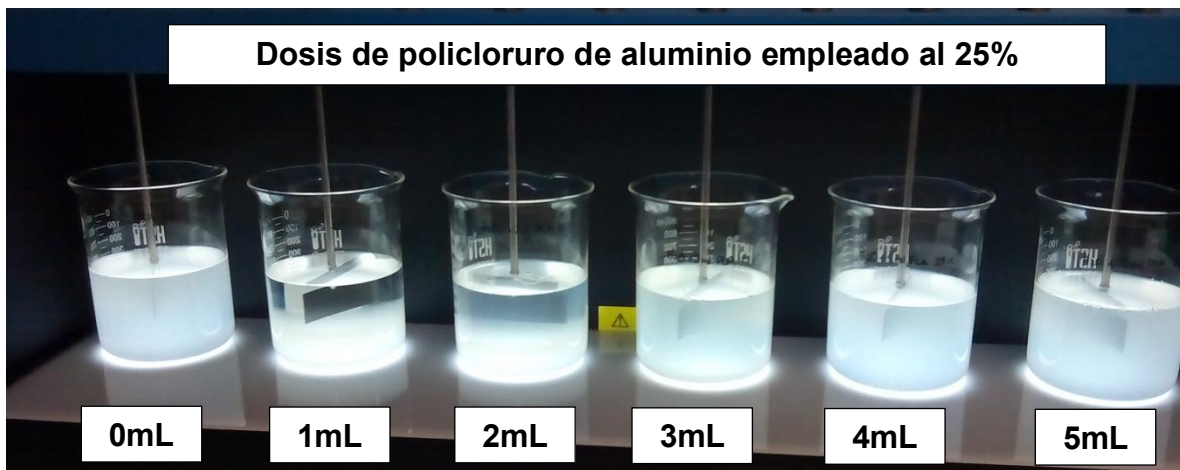


Figura 21. Disminución de concentración y de dosis del policloruro de aluminio al 25%.

La concentración de sulfatos disminuyó con la dosis de 5mL con una concentración de $35\text{mgSO}_4^{2-}/\text{L}$, comparada con la concentración inicial con un valor de $334\text{mgSO}_4^{2-}/\text{L}$ de la muestra cruda mostrada en la **tabla 16**, la demanda Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

química de oxígeno aumentó para la dosis de 4mL dando un valor promedio final de 2,801mg/L mientras que la muestra con 1mL de PCA aumento a 2,496mg/L que es mayor con 2,313mg/L, con estos resultados la siguiente prueba se hizo con dosis de 0.2 a 1mL de coagulante–floculante y se mantuvo la concentración al 25%.

Mientras que en la **tabla 19** se muestran los resultados obtenidos empleando el policloruro de aluminio al 25% y volúmenes de 0 a 1mL, además se usó el proceso de oxidación química.

Tabla 19 Determinación de la mejor dosis de coagulante policloruro de aluminio PCA al 25% en la muestra M010 al 30%.

Parámetro de caracterización	Dosis de coagulante – floculante					Dosis de PCA más un proceso de oxidación química con H ₂ O ₂ al 30%.	
	0.2 mL de PCA	0.4 mL de PCA	0.6 mL de PCA	0.8 mL de PCA	1 mL de PCA	1 mL de PCA+ 2mL de H ₂ O ₂	1 mL de PCA+ 2mL de H ₂ O ₂
pH, Temperatura(°C)	7.85, 22.2	7.71, 22.2	7.56, 21.7	7.46, 22.0	7.43, 22.1	7.00, 23.8	7.16, 24.5
Turbiedad(UNT)	0	0	0	0	0	0	0
Conductividad (mS/cm)	16.99	16.89	17.22	17.24	17.31	17.52	17.08
Dureza total (mgCaCO ₃ /L)	2,387	2,723	2,387	2,387	2,387	1,571	1,459
Dureza de Calcio (mg CaCO ₃ /L)	1,468	1,333	1,299	1,266	1,131	763	696
Dureza de Magnesio (mg MgCO ₃ /L)	919	1,390	1,088	1,121	1,256	808	763
Cloruros (mg Cl/L)	----	----	----	----	23,491	26,138	27,131
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	133	121	112	93	86	46	54
DQO (mg/L)	2,407	2,446	2,396	2,373	2,340	No entran en la curva de calibración.	

Tomando en consideración los valores mostrados en la **tabla 19** se aprecia que el valor del pH de cada una de las muestras se mantuvo en valores de 7, favoreciendo al proceso para no tener que neutralizar las muestras posteriormente al tratamiento, la turbiedad de cada una de las muestras resultó ser de cero,

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

mientras que la conductividad se mantuvo en valores de 16 y 17mS/cm para la mayor dosis que fue de 1mL de policloruro de aluminio reduciendo considerablemente la conductividad comparada con la que presentó la muestra cruda M010 al 30% con un valor inicial de 49.21mS/cm, sin embargo, la dureza de calcio resultó con un valor de 1,131mgCa²⁺/L para la dosis de 1mL de coagulante y la dureza de magnesio en esta muestra fue mayor con un valor de 1,256mgMg²⁺/L, la concentración de cloruros fue de 23,491mgCl⁻/L comparada con la inicial de 21,175mgCl⁻/L con la que se aprecia que aumentó dicha concentración con un valor de 2000 mg aproximadamente.

La demanda química de oxígeno aumento a 2,340mg/L dando un valor mayor en comparación con los 2,313mg/L que resultó de la caracterización de la muestra cruda, no se determinaron nitratos, alcalinidad, DBO, sin embargo con los resultados mostrados, se optó por seleccionar a la dosis de 1mL de policloruro de aluminio al 25% como la mejor dosis de coagulante para el tratamiento del agua congénita.

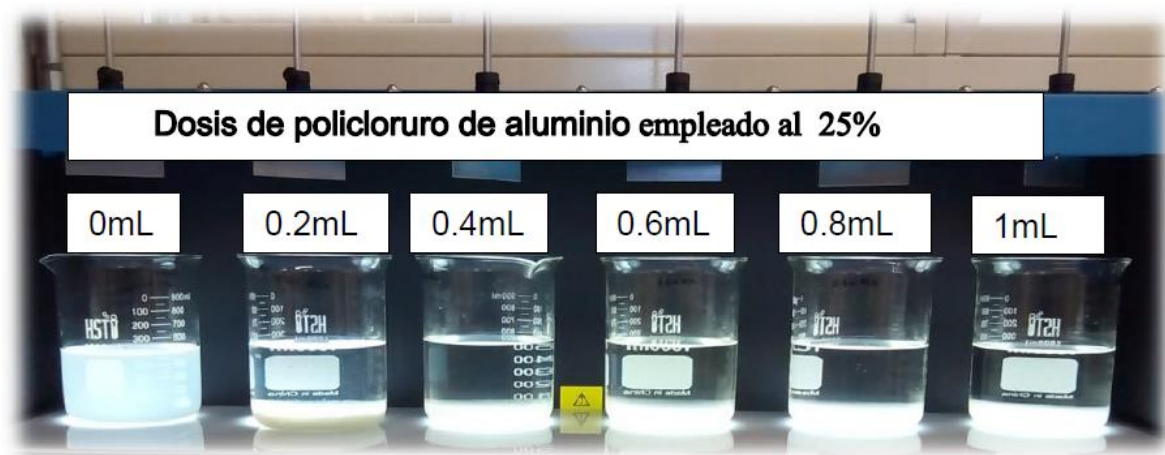


Figura 22. Dosis de policloruro de aluminio de 0 a 1mL al 25%.

La **figura 22** muestra el resultado de la tercera corrida experimental donde se optó por detener las pruebas de determinación de la mejor dosis de coagulante-floculante debido al aspecto que se apreciaba a simple vista.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

Con la dosis de 1mL de coagulante seleccionada se realizó también una prueba para determinar la eficiencia el proceso de oxidación química en la cual se empleó peróxido de hidrógeno al 30% en dosis de 2 y 3mL como se muestra en la **tabla 19** el pH en ambas muestras fue de 7, turbiedad de cero y conductividad de 17.52mS/cm respectivamente. Un punto favorable con este proceso se reflejó en la reducción de la dureza total dando valores de 1,571mg/L para la dosis de 1mL de coagulante más 2mL de peróxido de hidrógeno y de 1,459mg/L para la dosis de 1mL de coagulante y 3mL de peróxido de hidrógeno la cual fue menor a la obtenida con 1mL de coagulante con valor de 2,387mg/L y mucho menor a la que presento la muestra cruda de 3,054mg/L. Se redujo la concentración de dureza de calcio aproximadamente a la mitad tomando como referencia el valor obtenido únicamente con 1mL de coagulante.

Por otra parte, la concentración de sulfatos disminuyó de 86mgSO₄²⁻/L que presentó la dosis de 1mL de coagulante a valores de 46mg SO₄²⁻/L con 2mL de peróxido y de 53mgSO₄²⁻/L con la dosis de 3mL de peróxido de hidrógeno. Lo que hace suponer que en la muestra se oxidó la materia presente pero no se encontró una mayor concentración de sulfuros en el agua, lo que se buscaba para que la concentración de sulfatos aumentara.

Las pruebas para la demanda química de oxígeno indicaron valores arriba de 3,000mg/L. Resaltando que los valores de conductividad disminuyeron debido a que se llevó a cabo el tratamiento y se realizó una dilución del agua congénita con agua tipo 1 (agua libre de iones y de dureza total).

Una vez obtenida la mejor dosis de coagulante-floculante se procedió a realizar el tratamiento con la muestra de agua congénita M109 CAB al 30% utilizado el mismo coagulante – floculante en el equipo de prueba de jarras. Este cambio de muestra se realizó para corroborar que el coagulante podía tener una similitud en cuanto a la reducción de los parámetros medidos, además de que la muestra M109 CAB al 30% era nueva, el proceso CAB es el mismo que el generado en la planta deshidratadora de Cacalilao por lo que se esperaron resultados de

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

remoción similares con el uso del coagulante y así corroborar que este tratamiento era adecuado. Como se mencionó en la metodología, se determinó la capacidad de intercambio iónico de la resina para verificar que las características hacían adecuada a la resina para este proceso. El valor indicado fue de 4.84 gramos en base seca de la resina.

$$\text{Capacidad de intercambio} = \frac{51.4\text{mL NaOH} * \left(\frac{0.1\text{eq}}{L}\right) * \left(\frac{1L}{1000\text{ml}}\right)}{1 \text{ Gramos de resina}}$$

$$\text{Capacidad de intercambio} = \frac{0.00514\text{eq}}{L}$$

$$\text{Capacidad de intercambio} = \frac{5.14 \text{ miliequivalentes}}{L}$$

Con este resultado se procedió a realizar el resto de las determinaciones.

En la **tabla 20** se muestra la caracterización inicial de los parámetros seleccionados para la muestra M109 al 30%.

Tabla 20. Caracterización inicial de la muestra de agua congénita M109 al 30% CAB sin tratamiento.

Parámetro de caracterización	Unidades	Valor
pH, Temperatura	T(°C)	7.36, 20.4
Turbiedad	(UNT)	79.5
Conductividad	(mS/cm)	24.58
Dureza total	(mgCaCO ₃ /L)	5,733
Dureza de calcio	(mgCaCO ₃ /L)	3,800
Dureza de magnesio	(mgCaCO ₃ /L)	1,933
Cloruros	(mg Cl ⁻ /L)	22,830
Sulfatos	(mg SO ₄ ²⁻ /L)	233
Determinación de sulfuros	(mgS ²⁻ /L)	0.06
Nitratos	(mg N-NO ₃ ⁻ /cm ³)	12
Alcalinidad	(mg/L)	288
DQO	(mg/L)	3,940
DBO	(mg/L)	1,200

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

La **tabla 21** muestra los resultados obtenidos tras la caracterización de la muestra M109 diluida al 30% con el uso de policloruro de aluminio al 25%. La segunda propuesta de tratamiento para la muestra M109 al 30% consistió en utilizar una resina de intercambio iónico en ciclo hidrógeno R-H⁺ con la cual se empleó la muestra tratada previamente con 1mL de PCA; esta muestra se hizo pasar 2 veces a través de la columna empacada con 1 gramo de resina y a una velocidad de 3mL/min, se obtuvieron los resultados también mostrados en la **tabla 21**.

Tabla 21. Caracterización de la muestra de agua congénita M109 al 30% después de haber sido tratada con PCA al 25%.

Parámetro de caracterización	Únicamente la mejor dosis de policloruro de aluminio (PAC) al 25%		Dosis de coagulante – floculante + el paso a través de 1g de resina R-H ⁺ durante 2 ciclos.	Únicamente 2 ciclos a través de la resina
	1 mL de PCA	1 mL de PCA	1 mL de PCA + 1g de resina R-H ⁺	1g de resina R-H ⁺
pH, T(°C)	7.67, 21.2	8.04, 22.0	1.59, 23.17	1.55, 23.35
pH, Temperatura (°C)	-----	-----	7.38, 24.1	7.16, 22.82
Turbiedad (UNT)	11.28	9.91	0.4	26.51
Conductividad (mS/cm)	24.61	24.54	28.88	29.25
Dureza total (mgCaCO ₃ /L)	5,333	5,200	2,400	2,600
Dureza de Calcio (mg CaCO ₃ /L)	3,666	3,266	1,533	1267
Dureza de Magnesio (mg MgCO ₃ /L)	1,667	1,933	867	1,333
Cloruros (mg Cl ⁻ /L)	13,740	14,940	10,580	12,700
Sulfatos (mg SO ₄ ²⁻ /L)	139	93	312	257
Determinación de sulfuros (mgS ²⁻ /L)	<0.01	<0.01	<0.01	0.01
Nitratos (mg N-NO ₃ ⁻ /L)	15	15	12	12
Alcalinidad (mg/L)	400	466	184	184
DQO (mg/L)	2,491	2,144	1,584	1,731
DBO (mg/L)	200	220	---	120

Además, el tercer experimento empleó 1 gramo nuevo de resina de intercambio iónico por el que se hizo pasar una muestra de agua congénita (M109 al 30%) sin previo tratamiento para determinar los parámetros antes mencionados con

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

anterioridad y poder concluir con el mejor proceso de tratamiento para estas muestras de agua.

En la **figura 23** se presenta el aspecto que tenía el agua congénita antes de su caracterización, la muestra fue turbia y de color café a verde con aroma intenso a ácido sulfhídrico.



Figura 23. Muestra de agua congénita M109 al 30% antes del tratamiento con coagulación y floculación

En la **figura 24** se aprecia la muestra de agua congénita después de tratamiento, en ésta se aprecia la disminución de turbidez.

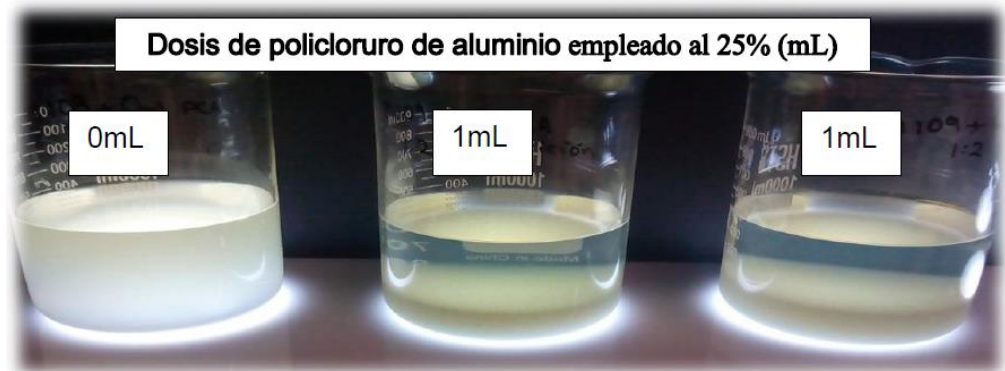


Figura 24. Muestra de agua congénita M109 al 30% postratamiento prueba de coagulación y floculación.

Con la muestra de agua congénita M109 CAB al 30% se empleó 1mL de policloruro de aluminio y los resultados se muestran en la **tabla 21**, la caracterización postratamiento indicó un aumento en el pH de la muestra

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

inicialmente fue de 7.36 y después del tratamiento fue de 8.04. La turbiedad para esta muestra fue de 11.28 UNT debido a la turbiedad alta que presentó inicialmente la muestra. La conductividad para esta muestra fue de 24.61 mS/cm la cual no cambió en nada si se compara con la inicial de 24.58 mS/cm, la dureza total disminuyó a 5,200 mg/L, la concentración de sulfatos se redujo a 139 mg SO_4^{2-} /L si se compara con el valor de 233 mg SO_4^{2-} /L que se encontró al inicio de la caracterización; la alcalinidad aumentó de 288 mg/L a 466 mg/L. Un punto favorable para esta muestra fue la demanda química de oxígeno que inicialmente fue alta con valor de 3,940 mg/L y después del tratamiento se redujo a 2,144 mg/L lo que indica que una gran parte de la materia orgánica e inorgánica se oxidó, la demanda bioquímica de esta muestra también disminuyó a un valor de 220 mg/L.

Para comparar la eficiencia del PCA, se usó una resina de intercambio iónico que se empacó en una torre para que a través de ella pasara una corriente de 150 mL de agua congénita postratamiento a la prueba de jarras con un flujo de 3 mL/min. Una desventaja que se obtuvo fue que el valor de pH disminuyó a un valor de 1.59, la conductividad aumentó a 29.25 mS/cm tal como se muestra en la **tabla 21**; una ventaja de esta prueba fue que junto al proceso previo de coagulación - floculación la dureza total disminuyó a un valor promedio de 2,400 mg/L pasando la muestra de agua congénita por 2 torres empacadas de resina, la alcalinidad se redujo a un valor de 188 mg/L, la concentración de cloruros disminuyó de 14,940 mg Cl^- /L en el proceso de coagulación-floculación a un valor de 10,580 mg Cl^- /L con el segundo proceso lo que nos indica que la resina retiene cargas negativas. En esta prueba, la demanda química de oxígeno también se redujo a un valor de 1,584 mg/L lo que benefició a la muestra dado que hay menos materia que es capaz de ser oxidada y la demanda bioquímica de oxígeno indicó un valor de 0, la concentración de sulfatos aumentó de 233 mg/L a 312 mg/L.

Finalmente, se realizó un tratamiento avanzado usando la muestra M109 al 30% sin tratamiento, se llevó a cabo el proceso de intercambio iónico a través de la columna empacada para tener un comparativo de 2 procesos juntos, en el cual se

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

hizo pasar agua congénita a través de las 2 columnas empacadas con 1 gramo de resina, el pH volvió a ser bajo con un valor de 1.55 lo que hizo que se neutralizara, la turbiedad no disminuye en la torre ya que se obtuvo un valor de 26.51; la conductividad, como se muestra en la **tabla 21** fue de 29.25mS/cm pero nuevamente la resina en ciclo hidrógeno ayudó a retener dureza total, de calcio y de magnesio; la concentración de cloruros disminuyó a un valor de 12,700mgCl⁻/L comparada con la muestra cruda que tenía una concentración de 22,830mgCl⁻/L, la concentración de sulfatos aumentó en 33mg/L comparada con la muestra cruda y se notó la disminución de la demanda química de oxígeno con un valor final de 1,731mg/L lo cual indica que una gran parte de materia oxidable quedó retenida en la resina y la demanda bioquímica de oxígeno se mantuvo en 1,200mg/L debido a que la resina catiónica no es capaz de retener la materia biológica.

Nota: Para la determinación de la concentración de sulfuro presente en el agua congénita se empleó el espectrofotómetro de la marca HACH DR6000 usando el programa 691 la cual tiene un rango de lectura que va de 0.01 a 0.07 (mgS²⁻/L), por lo tanto en la tabla se indica con el signo menor (<) que esa concentración determinada estaba por debajo del límite de cuantificación indicado por el espectrofotómetro.

4.2 COMPARATIVO ENTRE LOS PROCESOS EMPLEADOS

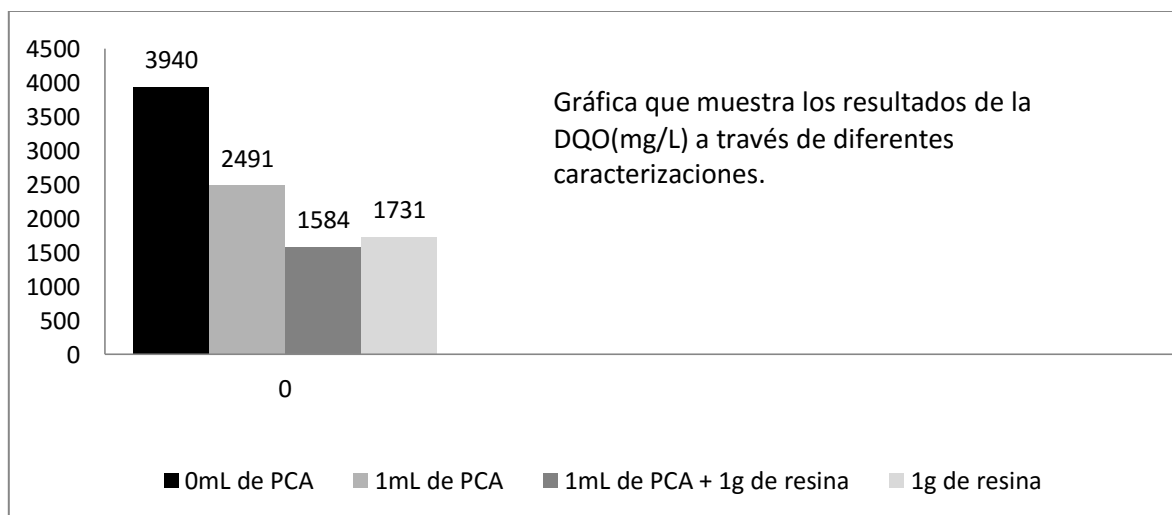
Tomando en consideración los resultados obtenidos anteriormente, con las muestras de agua congénita M010, M109, usando la mejor dosis de coagulante-floculante y la resina de intercambio iónico proporcionaron distintos resultados.

Observando la **tabla 21**, los resultados obtenidos con 1mL de PCA en la muestra M109 al 30% dentro del proceso de coagulación-floculación el uso de 1gramo de resina catiónica posterior al tratamiento, generaron los mejores resultados, se obtuvo un pH neutralizado con hidróxido de sodio de 7.38, la turbiedad generada fue de 0.4 similar a las que se obtenían en la muestra de agua M010 al 30% con 1 mL de PCA; la conductividad fue de 28.88mS/cm, mientras que la dureza total, de

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

calcio y de magnesio disminuyeron notablemente comparada con la caracterización inicial de la muestra, y la generada solamente con 1mL de PCA, la DQO disminuyó a 1,584mg/L comparada con 3,939mg/L que inicialmente tenía esta muestra. Comparando estos tratamientos, con los resultados obtenidos únicamente con el uso de coagulación-floculación o intercambio iónico se decide que la aplicación de estos tratamientos genera una mayor reducción de contaminantes presentes en un agua de tipo congénita, pero se debe tener en cuenta que el tiempo para la realización aumenta ya que los pasos y las determinaciones son mayores.

En la **gráfica 1** se muestran los valores de la demanda química de oxígeno para la muestra M109 CAB a través de distintos tratamientos donde se aprecia que con el coagulante PCA en una cantidad de 1mL y del tratamiento de intercambio iónico este valor fue menor comparado con el valor que presentaba la muestra tras su caracterización inicial.



Gráfica 1. Demanda química de oxígeno para la muestra M109 diluida al 30%.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

4.3 PROPUESTA FINAL DEL TREN DE TRATAMIENTO PARA LA DISMINUCIÓN DE DUREZA TOTAL COMO SALES DISUELTAS EN UN AGUA DE TIPO CONGÉNITA.

Tomando en consideración los resultados obtenidos en las distintas caracterizaciones de las muestras M010 y M109 ambas al 30%, la mejor propuesta se muestra en la **figura 25** donde se emplea en primera instancia el proceso de coagulación floculación con policloruro de aluminio al 25% en dosis de 1mL, posteriormente el agua es filtrada al vacío para lograr retener sólidos suspendidos en cada muestra a emplear, el agua recolectada es bombeada con bombas peristálticas manejando flujos de 3mL/min a través de cada una de las dos columnas que se encuentran empacadas con 1 gramo de resina catiónica R-H⁺.

Finalmente, el agua congénita que salga en la segunda torre se empleará para las distintas caracterizaciones seleccionadas.

Con este tren se disminuye la turbidez, la concentración de cloruros, dureza total, de calcio y de magnesio, nitratos, alcalinidad, demanda química de oxígeno y demanda bioquímica de oxígeno, sin embargo, afecta el pH, la conductividad y la concentración de sulfatos.

Comparando esta propuesta con las pruebas realizadas mostradas en la **tabla 21** sin duda alguna tiene una mayor ventaja en la remoción de los parámetros deseados al inicio de todos los experimentos.

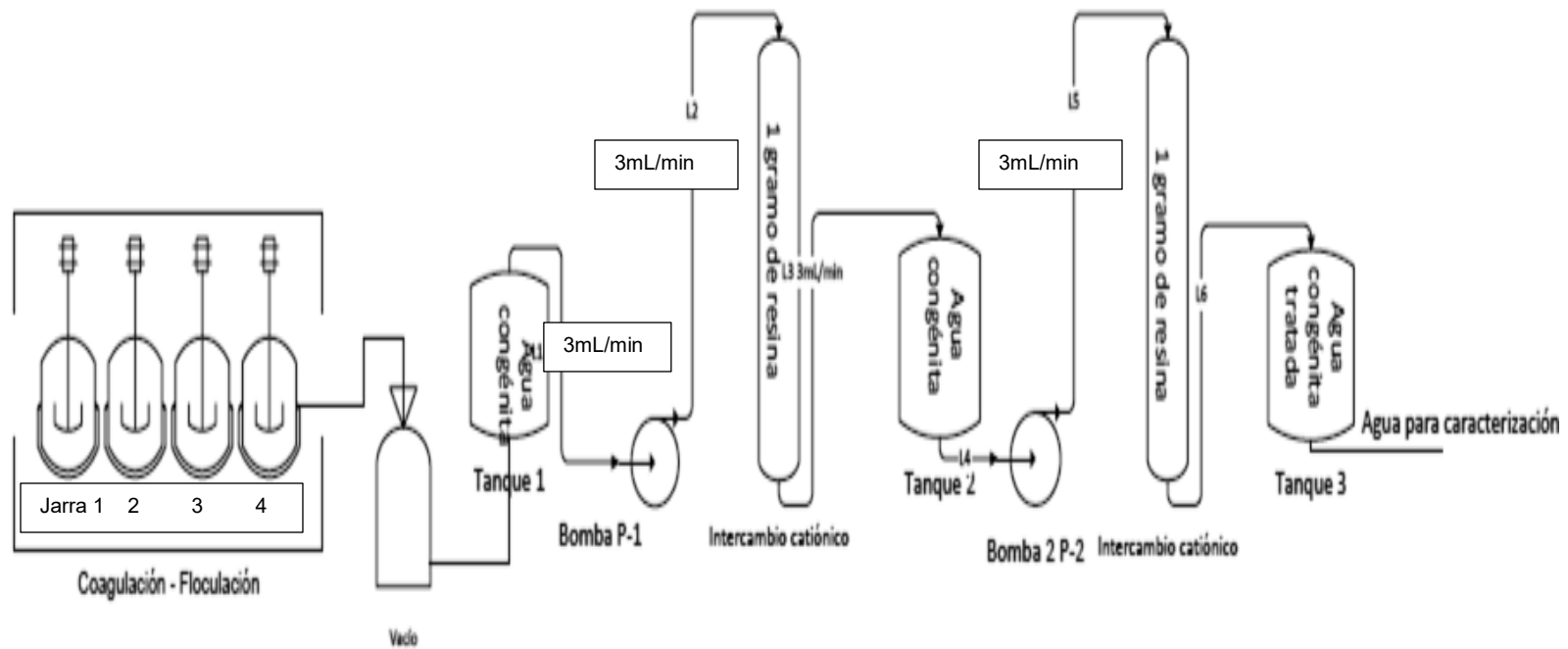


Figura 25. Propuesta final del tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas con en un agua de tipo congénita.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

4.4 CONCLUSIONES

- 1) De acuerdo a los resultados obtenidos en los distintos procesos de tratamiento se concluye que a una cantidad o dosis de 1mL de policloruro de aluminio (PCA) al 25% se presentó la mejor remoción de turbidez en las muestras de agua congénita empleadas, además no afectó el pH de la muestra inicial, si tomamos en consideración la dureza total y dureza de calcio se dio una disminución.
- 2) Las torres empacadas con resina catiónica en ciclo hidrógeno resultaron un excelente proceso de separación ya que retiene sales presentes en el agua congénita como dureza total, disminuye drásticamente la demanda química de oxígeno, sin embargo, se tiene que tener en consideración el pH debido a que la disminuye drásticamente.
- 3) El proceso de filtración al vacío permitió remover sólidos suspendidos totales, no obstante se remueve una gran parte en el proceso fisicoquímico de coagulación–floculación.

4.5 RECOMENDACIONES

- 1) Realizar análisis microbiológicos para determinar la cantidad de bacterias presentes antes y después de los experimentos, esto con el fin de observar el poder desinfectante del tratamiento ya que muchas de estas bacterias son las causantes de la corrosión en las tuberías por lo cual es importante tomar en cuenta la disminución de la carga microbiana como una de las metas en la planeación de un tren de tratamiento.
- 2) Determinar carbono orgánico total, caracterización de sólidos suspendidos totales obtenidos durante la disposición de residuos, determinación de nitritos así como la determinación de sulfuros con el espectrofotómetro.
- 3) Emplear columnas empacadas de carbón activado para remover turbidez, la cual resulta ser un problema al realizar algunas de las pruebas de caracterización tales como la dureza total, de calcio y magnesio en el agua congénita.
- 4) Finalmente podrían usarse dosis mayores de peróxido de hidrógeno para tratar de aumentar la concentración sulfatos y disminuir el aroma a sulfuros y gas metano de las muestras de agua congénita.

BIBLIOGRAFÍA

Agencia de protección ambiental de los Estados Unidos (USEPA, 2010). Study of the potential impacts of hydraulic fracturing on drinking water resources. Disponible en: <http://ijlct.oxfordjournals.org/content/early/2012/07/04/ijlct.cts049.full>

Aldaz, K.P. & Kohatsu, J., (2013). SPE 165600. Benefits of a Dedicated Industrial Water Treatment Plant. , (Junio), pp.26–27.

Al-Manha R., Aldaz K.P., & Kohatsu, J., (2009). Paper SPE 165600. Benefits of a Dedicated Industrial Water Treatment Plant, pp.26–27.

Al-maamari Rashid, Sueyoshi Mark, Masaharu Tasaki and Okamura Kanzuo, (2012). Flotation, Filtration and Adsorption: Pilot trials for oilfield produced water treatment. Abu Dhabi, (April), pp.56–64. [Consultado: 25 de Noviembre de 2014]. Disponible en: <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-161289-MS>.

Al-maamari Rashid S., Qaboos Sultan, Sueyoshi Mark, Tasaki Massaharu and Kojima Keisuke, (2014). Polymer flood produced water treatment trials, 2005. [Consultado: 20 de Abril de 2015]. Disponible en: <http://www.PuretecWater.com>

Amyx J. W., Bass D. M. and Whiting, R.L., (1960). Petroleum reservoir engineering physical properties. Paper Hydrocarbon, exploration y producción. Volumen 55, 2008. pp.427-428.

Andia Yolanda, SEDAPAL (2000). Tratamiento de agua coagulación floculación. [Fecha de consulta: 19 de Octubre de 2015]. Disponible en <http://www.sedapal.com.pe/biblioteca-virtual>

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- Anions, C., (2014). Basics of deionized water by ion exchange basics of deionized water by ion exchange pp.2-6.
- Argiller J.F., Dalmazzone C. Henaut I. Mouazen M., Noik C., and Boufarguine M., (2014). Methodological approach for analyzing the impact of chemical EOR on surface processes. Paper SPE164098. pp.1-5.
- Bansal K.M., Caudle D.D., (1998). Interferences with produced water treatment for dispersed oil removal. Paper SPE 46576, pp.1-6.
- Beeder J., (2007). Corrosion As a Side Effect During Nitrate Treatment of Produced Water and Aquifer Water Injection. NACE International conference & expo, (07512), pp.1–15.
- Bio-Rad, AG-1 and AG-2 Strong Anion Exchange Resin Instruction Manual. , p.23. [Consultado: 5 de Junio de 2015]. Disponible en http://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/lsr/literature/9114_AG_1.pdf.
- Bond C.R., Britoil P (1985). North sea produced water system. Paper SPE 14008. pp.1-16.
- Boschee Pam, (2012). Oil and gas facilities por handling produced water. Paper SPE 141448. pp.23-26.
- Brown Craig, Sheedy Michael and Eng P. (2002). A new ion exchange process for softening high TDS produced water. Paper SPE(78941). pp.1-9.
- Cakmakci Mehmet., Kayaalp Necati y Koyuncu Ismail, (2007). Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes. Disponible en: www.elsevier.com/located/detail Desalination, pp.176–186.
- Cardoso C., Filho F., Mahmoudkhani A., De Caprio A., Costa M., Nair M., (2012). Facilitating treatment of produced water from offshore platforms by an oxidation/coagulation/flocculation approach. Paper SPE 153643. [Consultado:
- Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

2 de Octubre de 2014]. Disponible en: <http://www.scopus.com/inward/record.url?Eid=2-s2.0-84864678191&partnerid=tzotx3y1>. pp.1-7.

Cogollo J. y Rhenals A., (2003). Clarificación de aguas usando coagulantes polimerizados: caso del policloruro de aluminio. Optimización del proceso de clarificación en la planta de tratamiento de Córdoba. Universidad de Córdoba, 2003. Paper DYNA, Vol.78. No. 165. [Fecha de consulta: 3 de Marzo de 2015]. Disponible en: <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/rt/prINTERfriendly/25636/39133>

Davis Brian., Wallace Scott D., and Wilson Roberta., (2009). Pilot-scale engineered wetland design for produced water treatment. SPE Projects Facilities & Construction, pp.75–79.

Davis B.M., Wallace, S.D. & Wilson, R., (2004). Engineered Wetland Design for Produced-Water Treatment. SPE Americas E&P HSE Conference. Paper SPE 120257.

Dennis, R.S., (2007). Continuous ion exchange for wyoming CBM produced water purification, Paper SPE 106820, pp.1-4.

Doyle D. & Brown A., (2000). Produced water treatment and hydrocarbon removal with organoclay. SPE Annual Technical Conference 63100. [Consultado: 2 de Octubre de 2014]. Disponible en: <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?Id=00063100>.

Du Y., Guan L. and Liang, H., (2005). Advances of produced water management. Proceedings of canadian international petroleum conference. [Consultado: 18 de noviembre de 2014]. Disponible en: <https://www.onepetro.org/conference-paper/PETSOC-2005-060>. pp.1-8.

Dubai D., (2008). Society of Petroleum Engineers. Office, Paper SPE 317622. pp.1-4.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- Duhon, H., (2012). Produced Water Treatment: Yesterday , Today , and Tomorrow. Oil and Gas Facilities, pp.29–31.
- Dwyer Patrick, Delamaide Eric, (2015). Produced water treatment - preparing for EOR projects, pp.1–13.
- El-banbi Ahmed, Thyne, Geoffrey, (2013). Oil and Gas Professionals' Perspectives on Common Public Perceptions of the Industry. Cairo university; Vol.9//No.2//2013, pp.26–27, pp.22–24.
- Epstein A. C. and Yeliger M. B. (1971). Desalination of brackish water by ion exchange. Paper SPE 3456. pp.1-12.
- Excerpt, T.M., (2013). FILMTEC TM Membranes Water Chemistry and Pretreatment: Biofouling prevention of FILMTEC Elements with DBNPA. , (609), pp.1–2.
- Fakhru'l-Razi Ahmadun, Pendashteh Alireza, Sayed Siavash Madaeni and Zainal Abidin Zurina (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. Journal of Hazardous Materials, pp.530–551.
- Farag Aida M. and Harper D.David, (2014). A review of environmental impacts of salts from produced waters on aquatic resources, [consultado: 25 de Septiembre de 2014] Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.coal.2013.12.006>. pp.157–161.
- Ferro D. B. and Smith M., (2007). Challenges in reusing produced water Global onshore and offshore water production. Oil & Gas Review OTC Edition. Disponible en: <http://www.spe.org/industry/challenges-in-reusing-produced-water.php>
- Flores, R.M., (2014). Co-Produced water management and environmental impacts, [Consultado: 17 de Septiembre de 2014]. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123969729000082>.
- Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

Furtado C.J.A., Siqueira A.G., Souza A.L.S., and Correa A., (2005). Produced water reinjection in petrobras fields: challenges and perspectives. Paper SPE-94705. pp.1–7.

Green Don W. and Willhite G. Paul (1998). Enhanced oil recovery. [fecha de consulta: 24 de Noviembre de 2014]. Disponible en: <http://store.spe.org/Enhanced-Oil-Recovery--P21.aspx>

Griffith David T., (1978). Application of the ion exchange process to reservoir preflushes. Paper SPE, 7587, pp.1-16.

Grimaldi Mauricio, Bastos López Daniela Emilia, (2010). Produced water reuse for production of chemicals, Paper SPE 127174, pp.1-6.

Haghshenas Ashkan, Nasr-El-Din Hisham A., (2014). Effect of dissolved solids on reuse of produced water at high temperature in hydraulic fracturing jobs. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 21, pp.316–325. [Consultado: 25 de Septiembre de 2014]. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1875510014002479>.

Humboldt de México. Desionización. [Fecha de Consulta: 10 de febrero de 2016] Disponible en: <http://www.humboltdemexico.com/datos/webs/glosario/desion.htm>

Husain T., Veitch B., Hawboldt K., Niu H., Adams S. and Shanaa J., (2008). Produced Water Discharge Monitoring. OTC 19271, pp.1-10.

Hussain A., Minier-Matar J., Janson Alta., Gharfeh S., Adham S., Conocco Philip, (2014). Advanced technologies for produced water treatment and reuse, Paper IPTC 17394. pp.1-11.

Hussain A., Janson A. Adham S, and Minier-Matar J., (2014). Treatment of Produced Water from Unconventional Resources by Membrane Distillation. Paper IPTC 17481. pp.1-9.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- Hussain Altaf, Minier-Matar Joel, Gharfeh Samir, Janson Arnold, Adham Samer, Conocco Philips, (2014). Advanced technologies for produced water treatment. Paper OTC-24749-MS. pp. 1-14.
- Igunnu Ebenezer T. and Chen George Z., (2012). Produced water treatment technologies. [Fecha de consulta: 19 de Marzo de 2015]. Disponible en: <http://ijlct.oxfordjournals.org/content/early/2012/07/04/ijlct.cts049.full>.
- Jensen J. A., Gillis, J.V. and Radke, C.J., (1986). Dispersion attendant sodium/hydrogen ion exchange in reservoir sands. SPE Reservoir Engineering, pp.607–610.
- Judd S. Qiblawey H., Ag-Marri M., Clarkin C., Watson S., Ahmed A., Bach S., (2014). The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. [Consultado: 19 de Septiembre de 2014]. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586614004602>. pp.241–246.
- Kenawy F. A. and Kandil M. E. (1998). Comparative evaluation between a modified CFP separator and all other available oil-water separation techniques. PAper SPE 46817. pp.1-3.
- King R.E., Phillips E., (1993). Produced water injection, Paper SPE 26703. pp.1–9.
- Kuraimid Z.Kh., Ahmed kh. E., Ahmed Th. A., Abdulla L. Y., Mesfer M. Al., Majeed Y., Khanfer A.E., Kitagawa M. K., Iijima M. S., Oya Sh. O., Kanno T.T. and Wada H.R., (2013). Treatment of produced water in North Rumela oil field for re-injection application. Paper SPE 167670. pp.1-12.
- Lara Christopher, Curtz Stephen E., (2013). Tipos de regeneración y selección de regenerantes. Paper SPE 30231. pp.64-81.
- Marsid Maryuswan, Caltex P., (1994). Produced water treatment. Paper SPE 27177. pp.699-703.
- Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

Meldrum N, Conoco U.K., (1988). Hydrocyclones: A solution to produced water treatment. Paper SPE OTC 5594, pp.383-392.

Mijaylova Nachera Petia, Birkle Peter, Ramírez Camperos Esperanza, Sandoval Yoal Luciano, (2006). Tratamiento de aguas de la desalación del petróleo para su aprovechamiento en inyección al subsuelo , Instituto Mexicano de Tecnologías del Agua. pp. 1-15

Navarro William. and Muro Leytzer, (2007). Produced water reinjection in mature field with high water cut. Paper IPTC 17481. pp.1-7.

Nobel Drive Alfred, HerculesC. A., Strong anion exchange Resin, Bio-rad laboratories, 2000. LIT212 rev C.

Ottaviano, J.G., Cai, J. & Murphy, R.S., (2014). Assessing the decontamination efficiency of a three-component flocculating system in the treatment of oilfield-produced water. Water Research, 52, pp.122–130. [Consultado: 1 de Octubre de 2014]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.004>.

Paver Ricardo E. Generalidades sobre el intercambio iónico (1990). IDRECO SUDAMERICANA S.A. pp.2-16.

PEMEX 2015, Fuga de agua congénita, 09/04/2015. [Fecha de consulta: 14 de Noviembre de 2015]. Disponible en: http://www.pemex.com/saladeprensa/boletines_regionales/Paginas/2015-035-reynosa.aspx#.VuYyiZzhDIU

PEMEX 2015. Anexos técnicos de agua congenita 109-502-12.docx, [Fecha de consulta: 19 de Noviembre de 2015]. Disponible en: https://www.google.com/url?q=http://www.pemex.com/Licitaciones/Lists/LISTA/Attachments/1461/ANEXOS%2520T%25C3%2589CNICOS%2520%2520AGUA%2520CONGENITA%2520109-50212.docx&sa=U&ved=0ahUKEwiVj6q7oL_LAhWlrYMKHcYEBZoQFggEMAA&client=internal-uds-cse&usg=AFQjCNERopQ63KxHn_c5AkVFIOPbWiKggw,

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

- PEMEX 2016, Fuga de agua congénita en Poza Rica, Veracruz, 13/02/2016. [Fecha de consulta: 20 de Febrero de 2016]. Disponible en: http://www.pemex.com/saladeprensa/boletines_regionales/Paginas/2016-012.pozarica.aspx#.VuYyjZzhDIU
- Pinchin, D., (2011). Subsea water treatment comes of age. Paper OTC 21578. pp.2–5.
- Piubeli Francine, James Grossman Matthew, Durrant Lucia Regina, (2012). Enhanced reduction of COD and aromatics in petroleum-produced water using indigenous microorganisms and nutrient addition. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 68, pp.78–84. [Consultado: 25 de Septiembre de 2014]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.11.012>.
- PURETEC, Basics of deionized water by ion exchange, 2014. [Fecha de consulta: 28 de Mayo de 2015]. Disponible en www.PuretecWater.com.
- Robinson, D., (2013). Oil and gas: Treatment and discharge of produced waters onshore. *Filtration and Separation*. pp.40–46.
- Robinson, D., (2010). Oil and gas: Water treatment in oil and gas production does it matter? *Filtration & Separation*. pp.14–18. [Consultado: 01 de Octubre de 2014]. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S001518821070032X>.
- Rocha Bezerra, Jessica.H., Soares Gomes Maésia M., and Nedja Suely Fernandes, (2012). Application of electrochemical oxidation as alternative treatment of produced water generated by Brazilian petrochemical industry. *Fuel processing technology*, 96, pp.80–87. [Consultado: 01 de Octubre de 2014]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.011>.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

Ruíz y Carmona Oscar (2009). Tratamiento fisico-químico de aguas residuales. Disponible en: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/tratagua/mexicon/R-0196.pdf>. pp.1-10.

SCHLUMBERGER (2014). Offshore hydrocarbons, composite. [Fecha de consulta: 10 de Noviembre de 2014]. Disponible en: http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors98/spr98/composite.pdf

Secretaria de energía (SE), PEMEX (2015). Fractura hidráulica. [Fecha de consulta: 23 de Octubre de 2015]. Disponible en: <http://www.fracturahidraulicano.info/impactos.html>

Shaabani, A., Rahmati, A. & Naderi, S., (2007). Ion Exchange Resin. Synthetic Communications. pp.4035–4042.

Society of Petroleum Engineers (2015). Produced water, [Fecha de consulta: 20 de Diciembre de 2014]. Disponible en: <http://www.spe.org/sitemap/search.php>

Veil J.A. and Clark C.E., (2011). Produced water volume estimates and management practices. SPE production and operations, pp.234-239.

Veil J.A. Puder M.G., Elcock D . and Redwick R.J., (2004). A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas and coal bed methane. [Fecha de consulta: 4 de Octubre de 2015]. Disponible en: <http://www.ead.anl.gov/pub/doc/ProducedWaterWP0401.pdf>

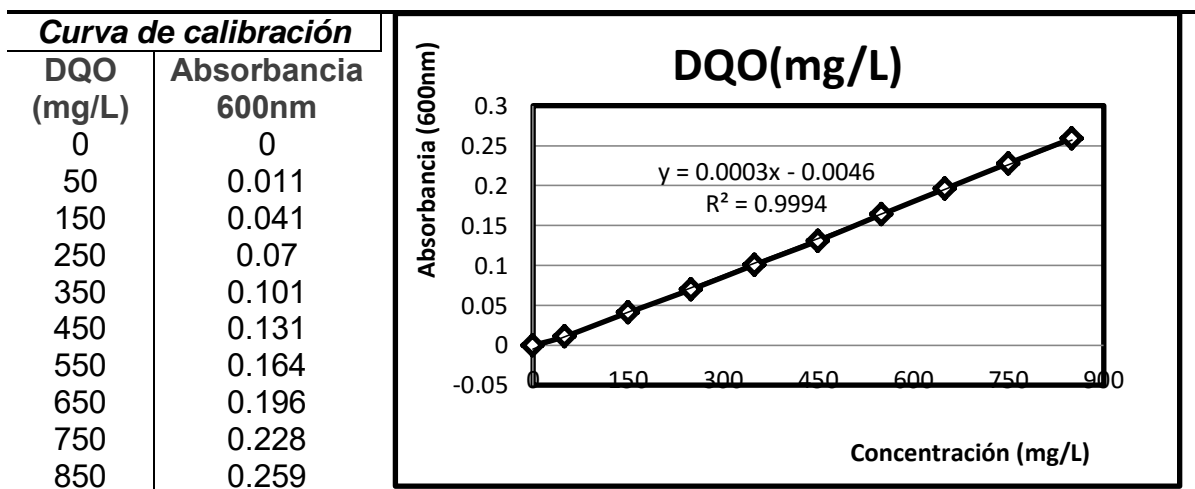
Wallace James T, (1972). Filtration of oilfield produced water. Paper SPE 4251. pp.91-94.

Wheaton R. M., Lefevre L.J. Fundamentals of ion exchange. DOWEX. Ion exchange resin.[Fecha de consulta: 28 de Mayo de 2015]. Disponible en <http://www.dow.com/en-us/search#q=ion%20exchange&t=All>.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.

Yong Chen, and Wu Oliver., (2012). Re-injecting produced water into tight oil reservoirs, Paper SPE 162863. pp.1–7.

Yunker M., Walsh Jessica Margaret E., (2014). Bench-scale investigation of an integrated adsorption-coagulation-dissolved air flotation process for produced water treatment. Journal of Environmental Chemical Engineering, pp.692–697. [Consultado: 20 de Octubre de 2014]. Disponible en:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.11.009>.

ANEXO A.1 CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

Nota: Se realizaron distintas curvas de calibración debido a que no fueron repetibles los resultados.

Propuesta de un tren de tratamiento para la disminución de dureza total como sales disueltas en un agua de tipo congénita.