

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



**"Variación de Concentración de Cationes del Agua Dura al
Paso por la Resina Catiónica"**

TESIS

PRESENTADA POR:

Rubén Gedeón Quispe Puma

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

PUNO – PERÚ

2016

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

**"Variación de Concentración de Cationes del Agua Dura al
Paso por la Resina Catiónica"**

TESIS PRESENTADA POR:

Rubén Gedeón Quispe Puma

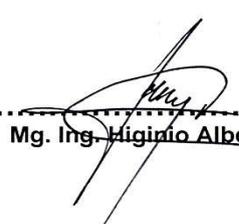
PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE: INGENIERO QUÍMICO

FECHA DE SUSTENTACION: 13 DE JULIO DE 2006

APROBADA POR EL JURADO REVISOR CONFORMADO POR:

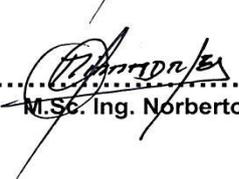
PRESIDENTE

:


.....
Mg. Ing. Higinio Alberto Zúñiga Sánchez

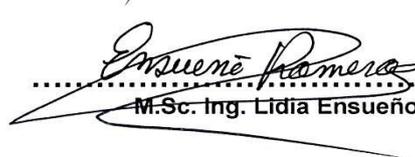
PRIMER MIEMBRO

:


.....
M.Sc. Ing. Norberto Sixto Miranda Zea

SEGUNDO MIEMBRO

:


.....
M.Sc. Ing. Lidia Ensueño Romero Iruri

Linea: Tecnología industrial
Tema: Tratamiento de aguas
Area : Procesos industriales

DEDICATORIA

A DIOS por haberme permitido llegar hasta este punto, por sus bendiciones y salud para lograr mis objetivos.

A mi esposa Yakeline, por su constancia, fortaleza y motivación.

A mis hijos Diego Adriel Gedeón, Gabriel Alejandro, Fabricio Valentino y Allison Camila, de quienes me siento orgulloso y son la razón de mi alegría.

A mis padres Leandro y Francisca, a quienes les debo gratitud infinita, por haberme guiado en todo momento de mi vida.

A mis hermanos Modesta, René, Pelé, David y Percy, por su apoyo incondicional en mi formación personal y profesional.

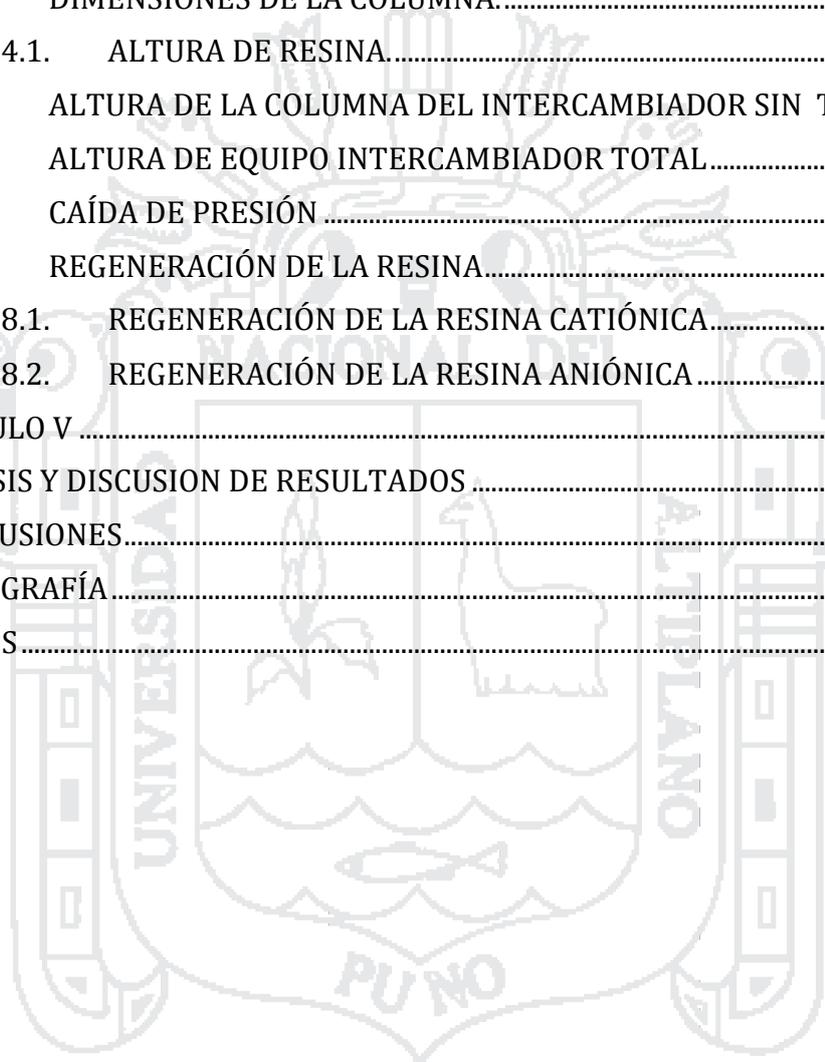
INDICE

INDICE.....	4
INDICE DE FIGURAS.....	8
INDICE DE GRAFICOS.....	9
INDICE DE TABLAS.....	10
RESUMEN.....	11
INTRODUCCION.....	12
OBJETIVOS.....	13
CAPITULO I.....	14
MARCO CONCEPTUAL.....	14
1.1. FENÓMENOS DE ADSORCIÓN.....	14
1.1.1. DEFINICIÓN.....	14
1.1.2. TIPOS DE ADSORCIÓN.....	15
1.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN.....	16
1.3. FORMAS LINEALES QUE REPRESENTAN GRÁFICAMENTE LAS ECUACIONES DE ADSORCIÓN.....	17
1.3.1. NATURALEZA DE LOS ADSORBENTES.....	17
1.3.2. CLASIFICACIÓN DE LOS ADSORBENTES.....	17
1.3.3. ISOTERMA DE LANGMUIR.....	17
1.3.4. ISOTERMAS DE FREUNDLICH.....	18
1.4. AGUA DURA.....	20
1.5. DUREZA DEL AGUA.....	20
1.6. TIPOS DE AGUA DURA.....	21
1.6.1. DUREZA TEMPORAL.....	21
1.6.2. DUREZA PERMANENTE.....	22
1.7. CLASIFICACIÓN DE LA DUREZA DEL AGUA.....	22
1.8. ABLANDAMIENTO O SUAVIZADO DEL AGUA DURA.....	22
1.9. DETERMINACIÓN DE LA DUREZA DEL AGUA.....	25
1.10. CONSECUENCIAS DE LA DUREZA DEL AGUA.....	26
CAPITULO II.....	27
FUNDAMENTO TECNOLÓGICO DEL PROCESO DE INTERCAMBIO CATIONICO.....	27
2.1. INTERCAMBIADOR CATIONICO.....	27
2.2. ¿QUE ES EL INTERCAMBIO CATIONICO?.....	28

2.3.	HISTORIA DEL INTERCAMBIO IÓNICO.....	29
2.4.	CARACTERÍSTICAS DEL INTERCAMBIO.....	31
2.5.	PRINCIPALES TIPOS DE INTERCAMBIADORES IONICOS.....	32
2.6.	TIPOS DE INTERCAMBIADORES DE CATIONES.....	32
2.7.	CLASIFICACION DE LOS INTERCAMBIADORES CATIONICOS.....	33
2.7.1.	INTERCAMBIADORES IÓNICOS INORGÁNICOS NATURALES	33
2.7.2.	INTERCAMBIADORES IÓNICOS ORGÁNICOS.....	35
2.7.2.1.	Resinas orgánicas naturales.....	35
2.7.2.2.	Resinas orgánicas sintéticas.....	37
2.7.3.	RESINAS IMPREGNADAS.....	41
2.8.	FUNCIONAMIENTO DE LOS INTERCAMBIADORES CATIONICOS.....	41
2.8.1.	REACCIÓN DE INTERCAMBIO CATIONICO.....	41
2.8.2.	PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LOS INTERCAMBIADORES CATIONICOS.....	43
2.8.2.1.	Capacidad de intercambio	43
2.8.2.2.	Capacidad específica teórica	43
2.8.2.3.	Selectividad	43
2.8.3.	¿CÓMO SE TRABAJA CON LOS INTERCAMBIADORES CATIONICOS? TÉCNICAS GENERALES.....	44
2.8.3.1.	Intercambio catiónico en discontinuo.....	44
2.8.3.2.	Intercambio catiónico en columna.....	44
2.8.3.3.	Etapas del proceso de intercambio catiónico en columna.....	45
2.8.4.	MODOS DE OPERACIÓN EN EL INTERCAMBIO CATIONICO EN COLUMNA	46
2.9.	APLICACIONES DE LOS INTERCAMBIADORES CATIONICOS EN LA INDUSTRIA	48
2.9.1.	TRATAMIENTO DE AGUAS	48
2.9.1.1.	Eliminación de la dureza del agua.....	48
2.9.1.2.	Eliminación del ion amonio	49
2.9.1.3.	Desionización del agua.....	49
2.9.2.	RESIDUOS NUCLEARES.....	50
2.9.3.	APLICACIONES EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA	50
2.9.4.	APLICACIONES EN LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA.....	50
2.9.5.	CATÁLISIS.....	51
2.9.6.	AGRICULTURA.....	52

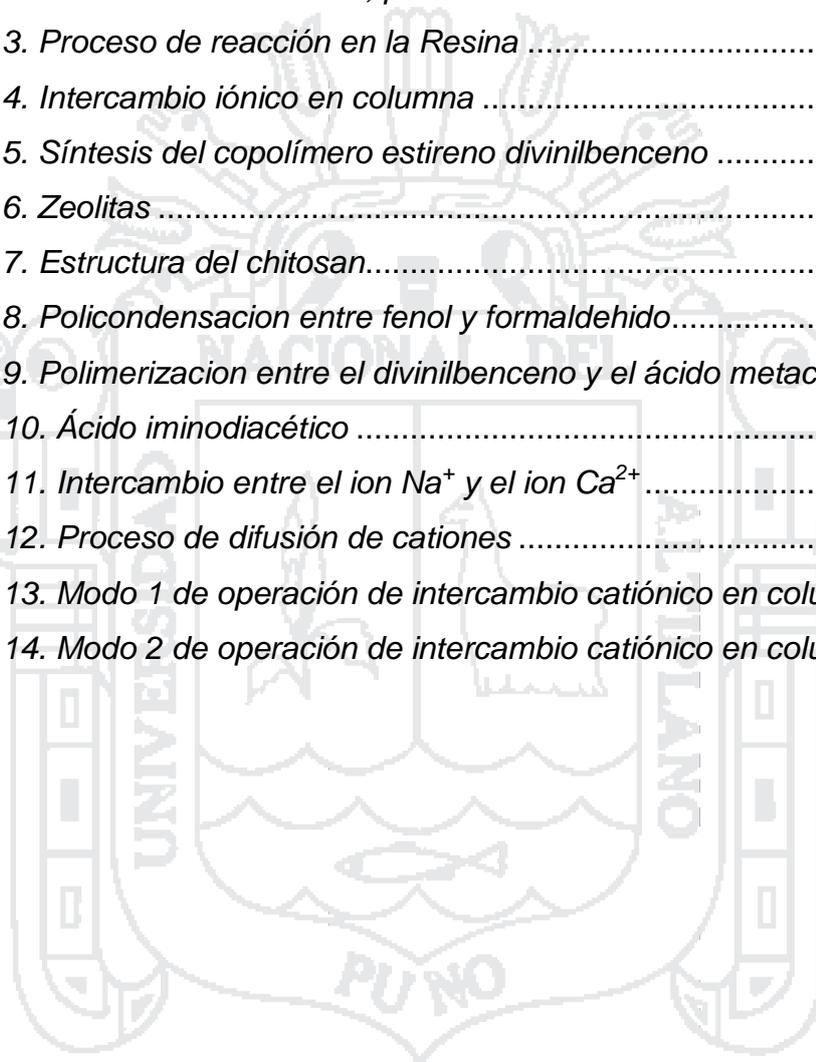
2.9.7.	HIDROMETALURGIA.....	52
CAPITULO III.....		53
DUREZA TOTAL DEL AGUA POR TITULACION CON EDTA.....		53
MÉTODO EXPERIMENTAL.....		53
3.1.	GENERALIDADES.....	53
3.1.1.	VOLUMETRÍAS COMPLEJOMÉTRICAS.....	54
3.1.2.	ALMACENAJE DE LA MUESTRA.....	55
3.1.3.	CAMPO DE APLICACIÓN.....	56
3.2.	PRINCIPIOS.....	56
3.2.1.	PRINCIPIOS.....	56
3.2.2.	INTERFERENCIAS.....	56
3.3.	APARATOS.....	57
3.4.	MATERIALES Y REACTIVOS.....	57
3.4.1.	MATERIALES.....	57
3.4.2.	REACTIVOS.....	58
3.5.	ESTANDARIZACION.....	58
3.6.	PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA DUREZA DE AGUA.....	59
3.7.	CÁLCULOS.....	59
3.8.	CALCULOS Y RESULTADOS DEL PROCESO EXPERIMENTAL.....	60
3.8.1.	DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE CATIONES A LA SALIDA A DIFERENTES CAUDALES.....	61
3.8.2.	EVALUACIÓN A CAUDAL CONSTANTE APROXIMADO DE 17.2 ml/s 66	
3.8.3.	DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO PARA LA DUREZA TOTAL EN EL INTERCAMBIO CATIONICO.....	67
3.8.4.	DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO PARA LOS CATIONES CALCIO (CA ²⁺) EN EL INTERCAMBIO CATIONICO.....	69
3.8.5.	DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO PARA LOS CATIONES MAGNESIO (Mg ²⁺) EN EL INTERCAMBIO CATIONICO.....	72
3.9.	CINETICA DE LA REACCIÓN DE INTERCAMBIO.....	74
3.9.1.	CALCULO DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA LOS DIFERENTES CAUDALES.....	76
3.9.2.	DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA CADA CAUDAL EVALUADO.....	78
3.9.3.	DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN FRACCIONAL Y PORCENTUAL DE LA CONCENTRACIÓN DE CATIONES.....	79

CAPITULO IV	81
CÁLCULO DE INGENIERÍA DE DISEÑO DEL INTERCAMBIADOR IÓNICO.....	81
4.1. VOLUMEN DIARIO Y CICLO DE REGENERACIÓN.	81
4.2. DUREZA A TRATAR.	81
4.3. VOLUMEN DE RESINA POR CICLO DE FUNCIONAMIENTO.....	82
4.4. DIMENSIONES DE LA COLUMNA.....	83
4.4.1. ALTURA DE RESINA.....	83
4.5. ALTURA DE LA COLUMNA DEL INTERCAMBIADOR SIN TAPAS.	84
4.6. ALTURA DE EQUIPO INTERCAMBIADOR TOTAL.....	84
4.7. CAÍDA DE PRESIÓN	84
4.8. REGENERACIÓN DE LA RESINA.....	89
4.8.1. REGENERACIÓN DE LA RESINA CATIÓNICA.....	89
4.8.2. REGENERACIÓN DE LA RESINA ANIÓNICA.....	91
CAPITULO V	92
ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	92
CONCLUSIONES.....	96
BIBLIOGRAFÍA.....	97
ANEXOS.....	98



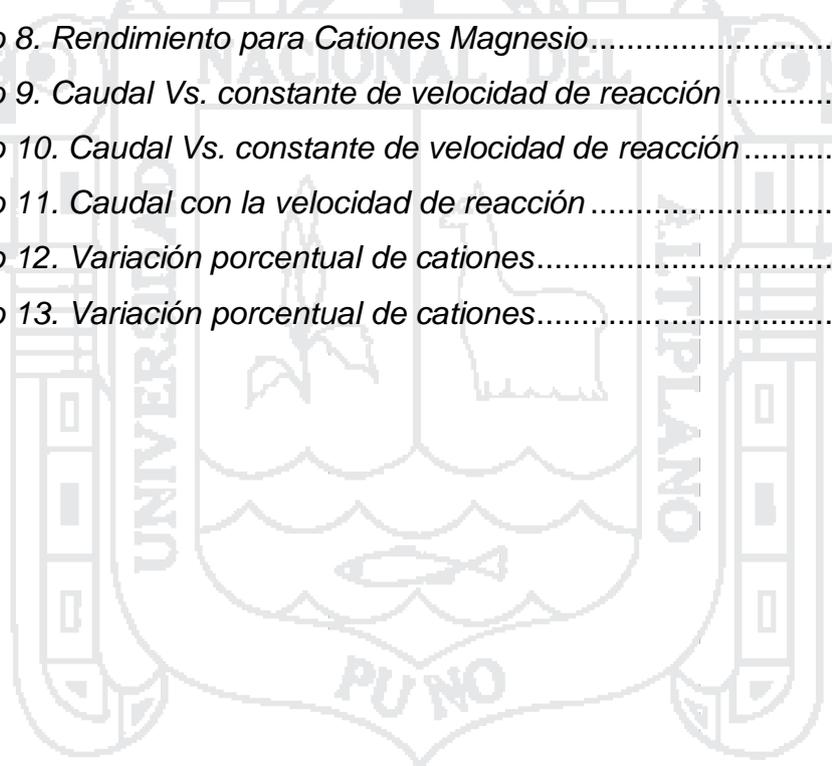
ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Isoterma de Adsorción</i>	18
<i>Figura 2. Isoterma de Freundlich, para n=1</i>	20
<i>Figura 3. Proceso de reacción en la Resina</i>	24
<i>Figura 4. Intercambio iónico en columna</i>	28
<i>Figura 5. Síntesis del copolímero estireno divinilbenceno</i>	31
<i>Figura 6. Zeolitas</i>	34
<i>Figura 7. Estructura del chitosan</i>	36
<i>Figura 8. Policondensacion entre fenol y formaldehido</i>	37
<i>Figura 9. Polimerizacion entre el divinilbenceno y el ácido metacrílico</i>	38
<i>Figura 10. Ácido iminodiacético</i>	41
<i>Figura 11. Intercambio entre el ion Na⁺ y el ion Ca²⁺</i>	42
<i>Figura 12. Proceso de difusión de cationes</i>	43
<i>Figura 13. Modo 1 de operación de intercambio catiónico en columna</i>	47
<i>Figura 14. Modo 2 de operación de intercambio catiónico en columna</i>	47



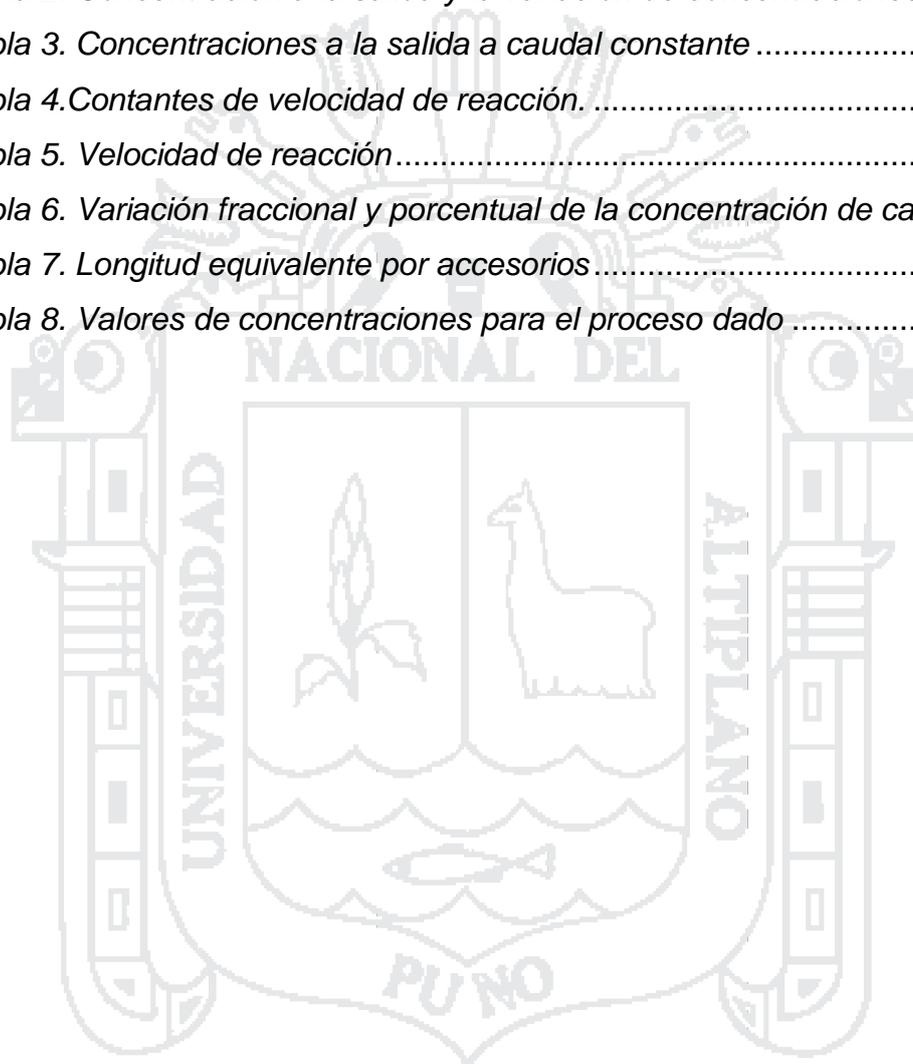
ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 1. Variación de la concentración respecto al caudal.....	64
Gráfico 2. Variación de la concentración respecto al caudal.....	64
Gráfico 3. Concentración a la salida del intercambiador catiónico	65
Gráfico 4. Concentración a la salida del intercambiador catiónico	65
Gráfico 5. Concentración a la salida respecto al tiempo	66
Gráfico 6. Dureza total para la determinación del rendimiento	68
Gráfico 7. Cationes Calcio para la determinación del rendimiento.....	70
Gráfico 8. Rendimiento para Cationes Magnesio.....	73
Gráfico 9. Caudal Vs. constante de velocidad de reacción	77
Gráfico 10. Caudal Vs. constante de velocidad de reacción	77
Gráfico 11. Caudal con la velocidad de reacción	79
Gráfico 12. Variación porcentual de cationes.....	80
Gráfico 13. Variación porcentual de cationes.....	80



ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Clasificación de la dureza del agua.....</i>	<i>22</i>
<i>Tabla 2. Concentración a la salida y la variación de concentraciones.</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 3. Concentraciones a la salida a caudal constante</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 4. Contantes de velocidad de reacción.</i>	<i>76</i>
<i>Tabla 5. Velocidad de reacción.....</i>	<i>78</i>
<i>Tabla 6. Variación fraccional y porcentual de la concentración de cationes</i>	<i>79</i>
<i>Tabla 7. Longitud equivalente por accesorios.....</i>	<i>86</i>
<i>Tabla 8. Valores de concentraciones para el proceso dado</i>	<i>92</i>



RESUMEN

El presente documento (tesina), contiene un informe detallado del Proceso Experimental que lleva como título Variación de Concentración de Cationes del Agua Dura al paso por la Resina Catiónica, el proceso en mención se realizo con el agua de abastecimiento a la Ciudad Universitaria de la UNA - Puno, la que es bombeada desde el Sector de Bellavista, siendo esta un agua captada del subsuelo con una dureza alta que mediante análisis Físico Químico se determino una dureza de 556,40 mg/L.

El agua dura contiene elevadas cantidades de sales de calcio y magnesio, cuyos minerales son responsables de la dureza del agua. A nivel industrial la dureza del agua constituye un problema muy agudo, que limita el funcionamiento de muchos equipos, formándose cristales (incrustaciones), que tienen efectos muy negativos, debiendo ser tratados mediante procesos como el intercambio iónico con Resinas Catiónicas, en este método se reemplazan los minerales que forman incrustaciones (calcio, magnesio), por iones que no forman incrustaciones (H^+ , Na^+).

En las pruebas experimentales realizadas se utilizo el equipo de intercambio iónico que pertenece a la Carrera Profesional de Ingeniería Química ubicada en el Laboratorio de Procesos, que contiene la resina catiónica Amberlite IR - 120.

Las pruebas, procesos y análisis dieron resultados satisfactorios para los objetivos planteados, se logro tratar el agua con dureza de 556,40 mg/L. y reducirlo hasta una dureza de 92.12 mg/L.

Palabras Clave: Cationes, Dureza, Resina

INTRODUCCION

El agua es considerada el solvente universal, debido a la propiedad de disolver en mayor o menor grado, cualquier sustancia orgánica e inorgánica con las que llega a tener contacto. Esto debido esencialmente al “momento dipolar” de su molécula, que le permite separar las partículas formando iones, que se mantienen luego en la solución.

El agua es muy reactiva con las sales de calcio y magnesio, constituyendo los minerales responsables de la dureza del agua, a medida que el agua dura circula por el recipiente (Tubería, caldera, etc.) los iones disueltos son atraídos a la superficie del recipiente formándose cristales (incrustaciones) en forma de carbonato de calcio (CaCO_3). A nivel industrial la dureza del agua constituye un problema muy agudo, que limita el funcionamiento de muchos equipos.

Uno de los métodos tradicionales para bajar la dureza del agua es el intercambio catiónico, método usado en este proceso experimental. Mediante este método, se reemplazan los minerales que forman incrustaciones (calcio, magnesio), por iones que no forman incrustaciones (Na^+ , H^+), razón por la cual se debe usar resinas catiónicas.

El intercambio catiónico es una operación unitaria física regida por transferencia de materia que consiste en la sustitución de uno o varios iones de una disolución por otros que inicialmente forman parte de la llamada *resina de intercambio catiónico*, siendo ésta un proceso por adsorción.

Se espera que las pruebas, análisis y resultados obtenidos sean de entera satisfacción contribuyendo en la consulta y aprendizaje para nuestros lectores.

VARIACIÓN DE CONCENTRACIÓN DE CATIONES DEL AGUA DURA AL PASO POR LA RESINA CATIONICA

La presente se llevó a cabo en el Intercambiador Iónico, el cual se encuentra ubicado en el Laboratorio de Procesos de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano – Puno.

OBJETIVOS.

1.- OBJETIVO GENERAL

- Determinar la variación de la concentración de cationes del agua dura al paso por la resina catiónica.

2.- OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar la dureza del agua por análisis volumétrico.
- Evaluar la eficiencia del Intercambiador Cationico para tratar cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} .
- Determinar el tiempo para la regeneración de las resinas catiónicas.
- Evaluar la cinética de reacción en el proceso de intercambio de cationes.

CAPITULO I

MARCO CONCEPTUAL

1.1. FENÓMENOS DE ADSORCIÓN

1.1.1. DEFINICIÓN

Según Weber (1979), la adsorción implica la acumulación de soluto en la interfase, o la concentración de sustancias en una superficie o interfase que separa dos fases, tales como líquido – líquido, gas – líquido, gas –sólido o líquido - sólido.

Weber indica que el material que se encuentra en la superficie que se adsorbe se llama adsorbato y la fase adsorbente se llama adsorbente, el cual tiene la capacidad de concentrar cantidades significativas de otras sustancias en su superficie.

Treybal (1973) define, las operaciones de adsorción explota una capacidad especial de ciertos sólidos para hacer que sustancias específicas de una solución se encuentran en la superficie misma. De esta forma, pueden separarse unos de otros de soluciones gaseosas o líquidas; como por ejemplo citaremos: en el campo de las separaciones gaseosas, la adsorción se utiliza para deshumidificar aire y otros gases industriales como dióxido de carbono; para recuperar vapores valiosos de disolventes a partir de mezclas diluidas con aire y otros gases y, para fraccionar mezclas de gases de hidrocarburos que contienen sustancias como metano, etano, eteno, propileno, propano, etc.

Las separaciones típicas de líquidos, incluyen la eliminación de humedad disuelta en gasolina, decoloración de productos de petróleo y soluciones acuosas de azúcar, eliminación de sabor y olor desagradables del agua y el fraccionamiento de mezclas de hidrocarburos aromáticos y parafínicos.

La escala de operación va desde el uso de unos cuantos gramos de adsorbente en el laboratorio hasta plantas industriales, cuyo inventario de adsorbente excede los 135.000 kg.

1.1.2. TIPOS DE ADSORCIÓN

Se deben de distinguir dos tipos o fenómenos de adsorción, la física y la química.

Treybal (1973), menciona que “la adsorción física o adsorción de “Van Der Waal”, es un fenómeno reversible que es el resultado de las fuerzas inter moleculares de atracción entre las moléculas de un sólido o de una sustancia adsorbida”.

Weber (1979), dice que “la adsorción física es el término que se ha aplicado en los casos en que la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino más bien está libre de trasladarse dentro de la interfase”.

En cambio, si el adsorbato sufre una interacción química, la adsorbente, el fenómeno se llama adsorción química o adsorción activa o “quimisorción”. Se considera que las moléculas “adsorbidas químicamente” no están libres para el movimiento en la superficie o dentro de la interfase.

La adsorción física, en general predomina a baja temperatura, y se caracteriza por una energía de absorción relativamente baja, es decir el adsorbato no está adherido tan fuertemente al adsorbente, como en la adsorción química.

Los procesos de adsorción química exhiben elevadas energías de adsorción, debido a que el adsorbato forma unos enlaces fuertes localizados en los centros activos del adsorbente.

La interacción química entre la adsorbente y el adsorbato viene favorecida por una temperatura más elevada debido a que las reacciones químicas proceden más rápidamente a temperaturas elevadas que más bajas.

1.2. EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

Weber (1979), menciona que la adsorción en un sistema sólido-líquido proviene de la separación del soluto de la solución y su concentración en la superficie de un sólido hasta que se establezca el equilibrio dinámico en la superficie, entre la concentración del soluto que permanecen solución y la concentración superficial del soluto.

Perry (1958), indica que la rapidez con que se elimina las impurezas de una solución, empleando el carbón es muy grande durante los primeros momentos del contacto y alcanza gradualmente un punto en el que aumentando el tiempo de contacto no progresa la adsorción.

Weber (1979), menciona que en el equilibrio existe una distribución definida del soluto entre las fases líquida y sólida. La relación de la distribución, es una medida de posición de equilibrio en el proceso de adsorción y se expresa mediante la cantidad del soluto adsorbido por la unidad de peso del adsorbente líquido, como una función de la concentración del soluto que permanece en solución en el equilibrio. Una expresión de este tipo se llama isoterma de adsorción.

La isoterma de adsorción, es una función de la variación de la adsorción con la concentración del adsorbato en la masa principal de la solución y a la temperatura constante.

El mismo autor señala que, la cantidad de material adsorbido por una unidad de peso unitario de adsorbente aumenta al aumentar la concentración pero no en forma directamente proporcional. Las relaciones isotérmicas de adsorción han sido obtenidas vía experimental y vía teórica y son:

1.3. FORMAS LINEALES QUE REPRESENTAN GRÁFICAMENTE LAS ECUACIONES DE ADSORCIÓN.

1.3.1. NATURALEZA DE LOS ADSORBENTES

Vian y Ocon (1979), tratan de resumir las principales características de los adsorbentes industriales mencionando que físicamente son sustancias pulverulentas y granulares, resistentes indeformables, no esponjables por contacto con los líquidos con que se hayan de emplear.

Químicamente deberán resistir a los adsorbatos y sus diluciones, y a los agentes re-generantes, aún a la temperatura que hayan de practicarse la regeneración o desorción.

1.3.2. CLASIFICACIÓN DE LOS ADSORBENTES

Vian y Ocon (1979), señalan que los adsorbentes industriales suelen clasificarse en:

1. Carbones (vegetales y animales) la aplicación de estos productos suelen consistir en eliminar de sus poros los productos de la carbonización.
2. Tierras: comprende las tierras de Batan o Almería, las bentonitas, montmorrillonitas y otras tierras arcillosas.
3. Geles inorgánicos como los de sílice, alúmina y otros.

1.3.3. ISOTERMA DE LANGMUIR.

Formulado en 1918, fue el primer modelo importante que tratar de interpretar el proceso de adsorción. Puede resumirse:

Cada partícula al absorberse en la superficie está unida a un sitio activo y cada sitio acepta sólo una partícula.

La adsorción es un proceso químico constituido por dos acciones expuestas: condensación de partículas en la superficie y evaporación de ellas hacia la fase gaseosa: cuando la velocidad de estos dos efectos se igualan, se alcanza el equilibrio de adsorción y la presión permanece invariable.

La interacción del gas con el sólido es igual en todos los sitios de adsorción, lo cual supone una superficie energéticamente homogénea.

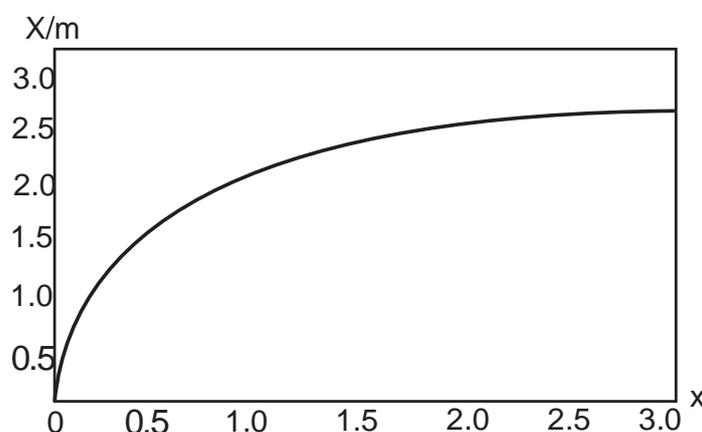
La adsorción y la desorción son procesos: las partículas necesitan vencer una energía de activación para adsorberse y otra para desorberse.

1.3.4. ISOTERMAS DE FREUNDLICH

Un margen pequeño de concentración y en particular para soluciones de baja concentración, las isotermas de adsorción pueden describirse mediante una expresión empírica, atribuida a Freundlich.

La adsorción de iones sobre sólidos, es conocida hace ya mucho tiempo, donde se demostró que toda clase de gases, vapores y soluciones son tratados por la superficie sólida, y se propuso que una superficie de energía entre la adsorción y la condensación de un gas, Kuster intentó explicar el hecho observado con toda regularidad. Que la cantidad de vapor o iones adsorbidos por un peso dado de sólido, aumenta a medida que aumenta la presión del vapor, teniéndose en muchos casos comportamiento asintomático hacia el máximo reproducible como se muestra en la figura:

Figura 1. Isoterma de Adsorción



Kuster propuso una ecuación empírica conocida como isoterma de adsorción, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{x}{m} = KC^{2\frac{1}{n}} \quad (1)$$

Dónde:

X : Peso del gas adsorbido por un gramo de sólido.

C : Concentración (presión del gas).

$1/n$: Constante empírica frecuentemente mayor a la unidad.

m : Masa del sólido adsorbente.

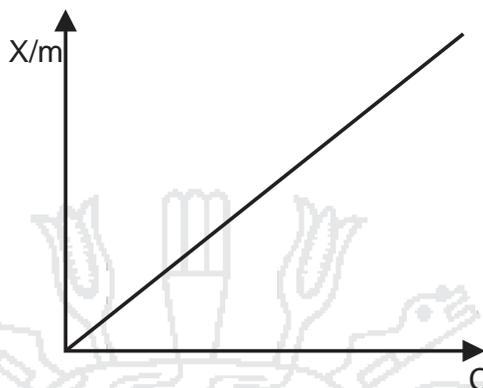
K : constante, para un sólido y gas dados a una temperatura determinada.

En muchos casos de los primeros estudios se encontró también que aumenta K a medida que disminuye la temperatura más baja. Esta observación está de acuerdo con el hecho de que la adsorción es un proceso isotérmico.

La ecuación de Kuster, que con mucha frecuencia aunque incorrectamente se cita como la ecuación de Freundlich, ha sido objeto de muchas críticas, que se basan en que estas ecuaciones suponen una descripción empírica poca satisfactoria, porque K y n , carecen de significado fundamental. Desde luego, es cierto que mediante una elección juiciosa del valor de n y K es posible producir la forma de curvas de adsorción, como de la figura anterior, la cantidad de m es proporcional al área del sólido, de modo que X/m se pueda interpretar fácilmente como una concentración superficial, por consiguiente, la ecuación anterior representa simplemente la descripción termodinámica del equilibrio.

$$\text{Molécula gaseosa} = (\text{molécula adsorbida})^{1/n}$$

Esta ecuación recuerda fundamentalmente a la ley de reparto. Cuando una de las fases se disocia, para muchos gases y sólidos el valor de n no es constante, sino que durante las primeras etapas de adsorción donde $n = 1$, es decir que la gráfica X/m versus C es lineal.

Figura 2. Isoterma de Freundlich, para $n=1$ 

1.4. AGUA DURA.

VERGARA YAYON, FRANCISCO, (1989)

ACNUR (1992)

El agua dura es aquella que contiene un alto nivel de minerales (el agua con bajo contenido de minerales es conocida como agua suave) posee cantidades variables de compuestos minerales, en particular sales de magnesio y calcio.

Son éstas las causantes de la dureza del agua, y el grado de dureza es directamente proporcional a la concentración de sales metálicas.

La dureza total del agua es la medida de la concentración total del calcio y magnesio, los dos más frecuentes bivalentes iones del metal, aunque en algunas localidades geográficas el hierro, el aluminio y el magnesio también se encuentran presentes en niveles elevados.

1.5. DUREZA DEL AGUA

VERGARA YAYON, FRANCISCO, (1989)

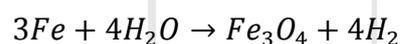
<http://www.construsur.com.ar/Article28.html>

La dureza de las aguas naturales es producida sobre todo por las sales de calcio y magnesio, y en menor proporción por el hierro, el aluminio y otros metales.

La que se debe a los bicarbonatos y carbonatos de calcio y magnesio se denomina dureza temporal y puede eliminarse por ebullición, que al mismo tiempo esteriliza el agua.

La dureza residual se conoce como dureza no carbónica o permanente.

A nivel industrial es debido a sales poco solubles que precipitan formándose costras. En las calderas produce la pérdida de calor por su mala transmisión y un mayor gasto de energía, si en un momento determinado se rompe la costra, el aumento de calor produce un aumento de presión que puede ocasionar una explosión. Si la caldera que contiene el agua es de hierro, al romperse la costra se produce la siguiente reacción:



El hidrógeno favorece la ruptura de la costra debido a su pequeño tamaño. Según la cantidad que tratemos de agua dura, emplearemos las resinas de intercambio catiónico (poco solubles, poco sensibles a los cambios de pH y que sean re-generables).

1.6. TIPOS DE AGUA DURA

La dureza del agua tiene una distinción compartida entre dureza permanente y temporal.

1.6.1. DUREZA TEMPORAL

La dureza temporal es dureza que puede ser removida al hervir el H_2O o por la adición de cal (hidróxido de calcio). Que es causada al disolver bicarbonato de calcio en el agua.

El bicarbonato de calcio es menos soluble en agua caliente que en agua fría, así que al hervir (que contribuye a la formación de carbonato) se precipitara el carbonato de calcio fuera de la solución dejando el agua menos dura.

1.6.2. DUREZA PERMANENTE

Esta dureza no puede ser removida al hervir el agua, es usualmente causada por la presencia del sulfato de calcio y magnesio y/o cloruros en el agua, los cuales son más solubles mientras sube la temperatura.

1.7. CLASIFICACIÓN DE LA DUREZA DEL AGUA

Tabla 1. Clasificación de la dureza del agua

Tipos de agua	Contenido
Agua suave	Desde 0 hasta 75 mg/l
Agua levemente dura	Desde 75 hasta 150 mg/l
Agua dura	Desde 150 hasta 300 mg/l
Agua muy dura	>300

Fuente: <http://www.aquaclean.cl/Noticias/agua%20dura.htm>

1.8. ABLANDAMIENTO O SUAVIZADO DEL AGUA DURA

VERGARA YAYON, FRANCISCO, (1989)

Hay diferentes formas de realizar el ablandamiento, entre ellas la más usada es la de “*adición de carbonato sódico*”. Que conlleva la eliminación de Ca^{2+} mediante la reacción:



Si se desea evitar la formación de incrustaciones sobre las paredes de las calderas debe tratarse el agua con metafosfatos (“*calgón*”) ya que se ha descubierto que la “*adición de pequeñas cantidades de ciertos compuestos fosfatados*” evita que se precipite el calcio formándose complejos quelados.

De forma semejante se comportan determinados formadores de complejos orgánicos, que pueden utilizarse también para la determinación cuantitativa de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} (ácido etilendiamin-tetracético conocido como EDTA).

Otra de las formas de suavizado del agua se basa en la utilización de “intercambiadores catiónicos” o “resinas catiónicas” que son resinas artificiales que están formadas por una red orgánica gigante con numerosos grupos ácidos o básicos.

Los intercambiadores catión y anión han sido ampliamente utilizados en la industria para la eliminación de cationes que por su presencia pudieran provocar fenómenos por reacciones perjudiciales, ya sea por formación de precipitados, sabores, coloraciones y obstrucción de tuberías, roturas por calentamiento, corrosión, etc.

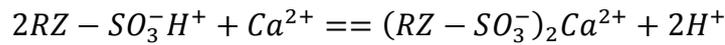
Estos intercambiadores también se han utilizado en aplicaciones domésticas, descalcificación de aguas potables utilizadas en planchas o desionización de aguas de la red pública y derecho se conocen múltiples cartuchos y aparatos que se venden en el mercado cuyo fin es “ablandar” el agua.

En las resinas existen iones unidos a los grupos funcionales, que no se encuentran químicamente enlazados, sino que están unidos por atracción electrostática.

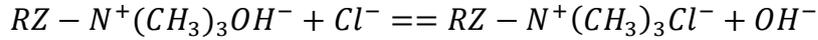
Estos iones pueden ser reemplazados por otros del mismo signo que presenten una mayor atracción electrostática. En función del signo de éstos iones positivos, se habla de resinas catiónicas.

Si se deja que un canjeador de iones ácido se hinche en el seno del agua, se forman iones H_3O^+ , los cuales quedan enlazados al resto o red cargada negativa. Si se deja pasar la disolución con cationes, a través de un cambiador de tipo ácido, se quedarán los cationes, en lugar de los iones H_3O^+ (“resinas catiónica”). Como los iones H_3O^+ se combinan con los iones OH^- (intercambio aniónico) de acuerdo con el producto iónico del agua, ésta llega a quedar completamente libre de electrolitos, como consecuencia de tal canaje.

Proceso de una resina catiónica:



Proceso de una resina aniónica:



Si sumamos los procesos obtenemos:

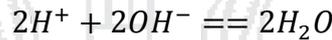
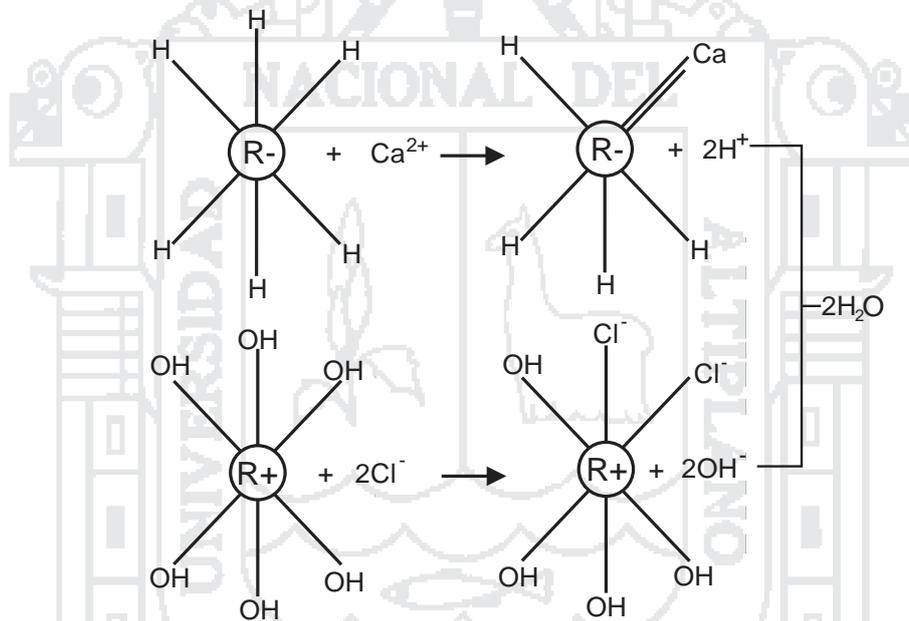
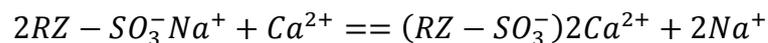


Figura 3. Proceso de reacción en la Resina



Así pues, lo que se obtiene es una desionización. Sin embargo las resinas pueden actuar de forma independiente. En el caso de aguas duras, el objetivo es la eliminación de cationes, por lo que se debe aplicar una resina catiónica. Para este caso las resinas más usadas son las que cuentan con iones Na^+ y el proceso correspondiente es:



Estas resinas pueden ser regeneradas colocándolas en una solución de $NaCl$ concentrada para desplazar el equilibrio hacia la izquierda.

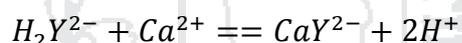
O bien se puede usar resinas catiónicas, donde el catión que se intercambia es el protón H^+ . La regeneración de estas resinas se debe hacer colocándolas en un medio ácido fuerte, normalmente HCl , que desplazan el equilibrio en sentido inverso.

1.9. DETERMINACIÓN DE LA DUREZA DEL AGUA

<http://www.avantel.ne>

Para ello se usa el ácido etilendiamino-tetra acético, EDTA.

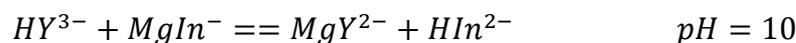
La dureza del agua se define como la suma de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} y se mide habitualmente mediante una valoración con EDTA. Este compuesto es un ácido tetraprótico que representaremos como H_4Y , aunque normalmente se emplea la sal disódica $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$. El anión H_2Y^{2-} reacciona con el Ca^{2+} , Mg^{2+} o casi con cualquier ion metálico de carga 2+ o mayor. El resultado es la formación del complejo EDTA-Mg o EDTA-Ca según:



Para la determinación del punto final de la valoración empleamos una sustancia llamada indicador que también forma complejo con el Mg^{2+} , de forma que mientras haya iones libres Mg^{2+} dicho compuesto formará complejo con ellos presentando un color violeta.

Cuando todos los iones Mg^{2+} estén formando complejo con el EDTA el color violeta desaparecerá (ausencia de complejos indicador Mg^{2+}) y podremos observar el color azul que corresponde al indicador sin complejar con el Mg^{2+} . Esto ocurre debido a que la constante de formación del complejo con el EDTA es mayor que con el indicador, es decir, los iones Ca^{2+} Mg^{2+} tienen más tendencia a formar complejo con el EDTA que con el indicador, todo esto ocurre a un $pH = 10$.

El proceso que tiene lugar es:



Donde: In representa el ión indicador.

1.10. CONSECUENCIAS DE LA DUREZA DEL AGUA.

Aunque muchas de ellas las hemos citado a lo largo del documento, son muchos más los efectos perjudiciales que puede causar el "**Agua dura**".

Cuando se lava con jabón empleando aguas naturales, se forma un precipitado debido a la presencia de calcio, magnesio y hierro. Los iones de calcio de esta agua dura se unen con los iones estearato y oleato del jabón disuelto, para formar sales insolubles, este proceso gasta el jabón y produce un sólido grumoso indeseable que permanece en la ropa. En consecuencia es conveniente eliminar los iones calcio del agua, para usarse en lavanderías.

Cuando el agua dura es usada en calentadores de agua se presenta una acción indeseable similar, el dióxido de carbono se desprende a altas temperaturas, y produce un depósito de sales de calcio o magnesio en el interior del calentador. Esto puede obstruir los tubos para transporte de fluido agua y también reducir la conductividad térmica.

CAPITULO II

FUNDAMENTO TECNOLÓGICO DEL PROCESO DE INTERCAMBIO CATIONICO

2.1. INTERCAMBIADOR CATIONICO.

http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/introduccion.htm

Los intercambiadores catiónicos son sustancias granulares insolubles, que tienen, en su estructura molecular, radicales ácidos, capaces de permutar, sin modificación aparente de su aspecto físico, y sin alteración alguna o solubilización, los iones fijados previamente a estos radicales, por otros iones del mismo signo, que se encuentran en solución en el líquido puesto en contacto con ellos. Mediante esta permutación (intercambio de cationes) puede modificarse la composición catiónicos del líquido objeto de tratamiento, sin alterar el número total de iones existentes en este líquido, al iniciarse el intercambio.

Conviene tener siempre presente que el empleo de intercambiadores de cationes está sujeto a cierto número de condiciones que se desconocen con mucha frecuencia, se detalla a continuación:

- Sólo pueden trabajar en presencia de una fase líquida de concentración limitada.
- Están destinados a fijar iones y no a filtrar materias de suspensión, coloides o emulsiones grasas. La presencia de estas sustancias acorta la duración de la vida de los productos.
- La presencia en el agua de gases disueltos en gran cantidad pueden dan Lugar a fuertes perturbaciones en la actividad de los cambiadores.
- Los oxidantes enérgicos (Cl_2 y O_3) afectan a ciertas resinas.



2.3. HISTORIA DEL INTERCAMBIO IÓNICO

<http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambioionico/introduccion.htm>

La ciencia de intercambiar un ion por otro empleando una matriz es una metodología antigua. Ya en la Biblia, Moisés emplea la corteza de un árbol para obtener agua potable a partir de agua salobre (Éxodo 15,23-25) y Aristóteles menciona que haciendo pasar agua de mar a través de un recipiente de cera se obtiene agua dulce (Meteorología, libro II, Parte 3).

Las propiedades como intercambiadores iónicos de algunas arcillas y minerales se conocen desde el siglo XIX y se atribuye la primera observación del fenómeno a Thompson y Way, cuyos estudios con distintas muestras de suelos agrícolas fueron publicados en 1850. En sus experimentos pasaron una disolución de sulfato o nitrato amónico a través de diversas muestras de arcilla procedente de suelos agrícolas, observando que el filtrado obtenido contenía iones calcio en lugar de iones amonio. Esta afinidad de algunos suelos por el ion amonio frente otros cationes, en este caso el calcio, los hacía más adecuados para su uso agrícola. La importancia de estos resultados en cuanto al fenómeno de intercambio iónico, no fue comprendida en su totalidad hasta que Henneberg y Stohmann y Eichhorn, demostraron la reversibilidad del proceso en 1858.

Más adelante, en 1870, los estudios de Lemberg sobre la capacidad intercambiadora de las zeolitas ampliaron los conocimientos en estos procesos de intercambio. De hecho, las zeolitas son un ejemplo clásico de minerales con capacidad intercambiadora, y ya en 1927 se empleó la primera columna de zeolita mineral para eliminar iones de calcio y magnesio que interferían en la determinación del contenido en sulfato del agua.

En 1905, Gans modificó minerales naturales denominándolos permutitas, silicatos de sodio y aluminio sintéticos, que fueron las primeras sustancias empleadas en la eliminación de la dureza del agua. No obstante estos compuestos tenían en su contra que mostraban capacidades de intercambio bajas (aunque su velocidad de regeneración era rápida) y que por debajo de pH 7 se disolvían en agua.

Fueron utilizados durante cerca de catorce años y luego se abandonaron debido a sus limitaciones hasta 1950 que volvieron a utilizarse. Una etapa intermedia en la evolución del intercambio iónico fue el reconocimiento de las propiedades intercambiadoras de varios materiales orgánicos, como el carbón sulfonado. Este material presentaba un grupo funcional capaz de intercambiar cationes de modo reversible y además operaba en un rango de pH mayor que los silicatos de aluminio, de 1 a 10, por lo que resultaba ser aplicable a un número mayor de procesos industriales. El inconveniente del carbón sulfonado era que su capacidad de intercambio era aún menor que la de los silicatos de aluminio.

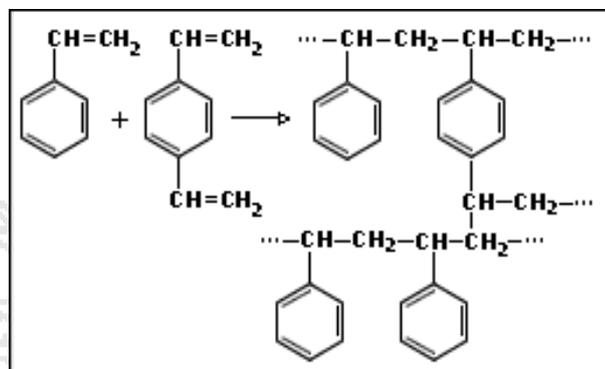
La aportación más importante al desarrollo del intercambio catiónico fue la síntesis de resinas orgánicas, realizada en 1935 por los químicos Basil Adams y Eric Holmes del Departamento de Investigación Científica e Industrial (Reino Unido). Desarrollaron polímeros orgánicos que imitaban a las zeolitas mediante la reacción de condensación entre el fenol y formaldehído. Sustituyendo el fenol por derivados de éste, como fenoles polihídricos o por diaminas aromáticas, se dio Paso a las *resinas de intercambio catiónicas o aniónicas*. Posteriormente, Holmes produjo una resina catiónica fuerte a partir del ácido fenolsulfónico. Las primeras resinas Amberlita (Rohm and Hass) y Dowex (Dow Chemical Co.) se basaban en esta química.

A finales de la II Guerra Mundial, se desarrollaron polímeros intercambiadores de iones sintetizados mediante reacciones de adición, cuya estabilidad química y térmica era mayor que las resinas de condensación. El pionero de este trabajo fue Gaetano D'Alelio, que incorporó grupos de ácido sulfónico a un polímero de estireno entrecruzado con divinilbenceno (copolímero estireno-divinilbenceno), dando Lugar a las resinas catiónicas de ácido fuerte. Unos años más tarde, en 1947, McBurney produjo las resinas aniónicas de base fuerte, cuyo grupo funcional era un amino cuaternario.

El uso del copolímero estireno-divinilbenceno como matriz para enlazar grupos con capacidad intercambiadora, supuso una tremenda expansión en los procesos de intercambio iónico.

De hecho, la mayoría de las resinas que se emplean actualmente tienen como matriz este copolímero.

Figura 5. Síntesis del copolímero estireno divinilbenceno



Un paso más en el desarrollo de los intercambiadores iónicos fue la búsqueda de especificidad. En 1948, Skogseid produce la primera resina específica para un metal, potasio, y a partir de este momento los investigadores basaron sus esfuerzos en incorporar a la matriz de la resina distintos grupos funcionales que aumentasen su selectividad por un determinado compuesto, desarrollando así las resinas quelatantes.

Desde entonces se ha continuado la investigación y el desarrollo en nuevas estructuras poliméricas (macroporosas, poliacrílicas, tipo gel) dando lugar a una serie de modernas resinas de intercambio iónico, cuyo empleo en el campo de aplicaciones industriales ha sido enorme.

2.4. CARACTERÍSTICAS DEL INTERCAMBIO.

Aunque las resinas sintéticas se usan actualmente para la mayor parte de aplicaciones de intercambio catiónico, se sabe que el fenómeno de intercambio ocurre en varios sólidos naturales incluyendo suelos, humus, celulosa, lana, proteínas, carbón activo, óxidos metálicos y células vivas como algas y bacterias.

Revisiones históricas encontradas en la literatura griega antigua indican el uso, ya desde aquella época, de arcilla y otros materiales naturales para la desmineralización del agua potable. En la actualidad, casi exclusivamente, se emplea compuestos sintéticos y orgánicos que se engloban bajo el nombre de resinas.

En el sentido más amplio de la palabra, una resina sintética consiste en una red de radicales hidrocarburoados (formando una matriz tridimensional) a los que están unidos grupos funcionales iónicos solubles, lo que le provoca grados de insolubilidad a la resina.

La extensión determina la estructura porosa interna de la resina, y ésta no debe ser tan grande que restrinja el movimiento libre de los iones cambiables. Como los iones se deben difundir dentro y fuera de la resina para que ocurra el intercambio, los iones de un tamaño superior a uno dado pueden ser excluidos de la reacción.

La naturaleza de los grupos iónicos unidos al armazón de la resina determina ampliamente el comportamiento de la misma.

2.5. PRINCIPALES TIPOS DE INTERCAMBIADORES IONICOS

MARTINEZ HERNANDEZ, MARIA ISABEL, (2003)

- **Intercambiadores de cationes:** caracterizados por la presencia en su molécula de radicales de función acida, sulfúrica o carboxílica, tipo HSO_3 o COOH , capaces de fijar cationes minerales u orgánicos y de intercambiarlos entre sí, o por el ion hidrógeno (H^+).
- Las cargas impartidas a la resina por los grupos iónicos fijos son equilibradas por contraiones de carga opuesta para mantener la neutralidad eléctrica. El intercambio continuo hasta que se alcanza el equilibrio. Este equilibrio implica dos fases, la disolución dentro de la matriz de la resina y el volumen de disolución en el cual las partículas resínicas están inmersas.
- **Intercambiadores de aniones:** sus moléculas contienen radicales de función básicas, por ejemplo funciones capaces de fijar aniones minerales u orgánicos y de intercambiarlos entre sí o por el ion hidroxilo (OH^-).

2.6. TIPOS DE INTERCAMBIADORES DE CATIONES

- **Intercambiadores de cationes minerales y carbonos sulfonados:** Estos productos apenas presentan más que un interés histórico.

- **Intercambiadores de cationes sintéticos:** Estos productos pueden clasificarse en dos grupos: intercambiadores fuertemente ácidos, caracterizados por la presencia de radicales sulfónicos HSO_3 , que tienen una acidez próxima al ácido sulfúrico, e intercambiadores débilmente ácidos, caracterizados por la presencia de radicales carboxílicos COOH , que pueden equipararse a los ácidos orgánicos del tipo del ácido fórmico o acético.
- **Poliestirenos sulfonados:** Estos productos constituyen la mayor parte de los intercambiadores de cationes que se utilizan en la actualidad.
- **Intercambiadores carboxílicos:** Estos productos, de fórmula general $\text{HCO}_2\text{-R}$, son del tipo débilmente ácido. En el tratamiento de aguas, pueden liberar el ácido carbónico por fijación de los cationes Ca , Mg , Na correspondiente a los bicarbonatos, Pero no pueden intercambiar los cationes en equilibrio con aniones sulfato, cloruro o nitrato.

2.7. CLASIFICACION DE LOS INTERCAMBIADORES CATIONICOS.

MARTINEZ HERNANDEZ, MARIA ISABEL, (2003)

Los intercambiadores catiónicos forman un grupo de materiales muy heterogéneo, cuya única característica común es que contienen una carga eléctrica fija capaz de enlazar a iones de carga opuesta. Se clasifican en dos grandes grupos: intercambiadores orgánicos e intercambiadores inorgánicos. Ambos grupos incluyen materiales sintéticos y naturales.

2.7.1. INTERCAMBIADORES IONICOS INORGANICOS NATURALES

Son aluminosilicatos como zeolitas, arcillas minerales y feldespatos.

Sintéticos: Generalmente se pueden subdividir en las siguientes categorías:

- Óxidos metálicos hidratados, Ej. óxido de titanio hidratado, ácido poliantimónico.
- Sales insolubles de metales polivalentes, Ej. fosfato de titanio.

- Sales insolubles de heteropoliácidos, ej. molibdofosfato amónico.
- Sales complejas basadas en hexacianoferratos insolubles.
- Zeolitas sintéticas.

Las zeolitas y las arcillas son minerales de aluminosilicatos ampliamente distribuidos en la corteza terrestre. Algunas proceden de la erosión de las rocas, otras aparecen como depósitos sedimentarios y, por último, algunas tienen origen volcánico.

Figura 6. Zeolitas



Las zeolitas son sólidos microporosos con una estructura cristalina bien definida. La unidad constructora básica es el tetraedro TO_4 (donde $T=Si, Al, B, Ga, Ge, P...$) cuya unión tridimensional a través de los átomos de oxígeno da lugar a la estructura poliédrica típica de las zeolitas.

Esta estructura tridimensional presenta pequeños poros y canales en los que se alojan los iones intercambiables y donde tiene lugar la reacción de intercambio iónico. Las unidades TO_4 más comunes son SiO_4^{-4} y AlO_4^{-5} . La fórmula general de las zeolitas se puede escribir como:



La capacidad de intercambio de cationes de las zeolitas proviene de la carga negativa que lleva asociada la unidad AlO_4 . Cuando n aluminios (Al^{3+}) sustituyen al silicio (Si^{4+}), es necesario un contracación M^{n+} Para neutralizar la carga negativa resultante.

El contracación M suele ser el ion Na^+ o H^+ (en cuyo caso la zeolita constituye un ácido sólido) y tienen la particularidad de ser fácilmente reemplazables por otros cationes que puedan difundir a través de los canales de la zeolita.

Las arcillas minerales son aluminosilicatos estructurados en capas bidimensionales. Están formadas por una capa, resultado de combinar tetraedros de SiO_4 y otra capa resultado de combinar octaedros del aluminio (Al) unido a seis oxígenos o a seis grupos (OH).

Ambas capas se unen entre sí compartiendo oxígenos. La capacidad de intercambiar cationes es resultado de la sustitución del Si^{4+} por el Al^{3+} en la capa tetraédrica, lo cual supone un exceso de carga negativa que es contrarrestado por cationes susceptibles de ser reemplazados.

Las zeolitas tienen una estructura de poro rígida, mientras que las estructuras en capa de las arcillas minerales tienen cierta elasticidad dependiendo de en qué forma iónica se encuentre el mineral. En ambas, zeolitas y arcillas, las propiedades de intercambio iónico se basan principalmente en la densidad de carga y en el tamaño de poro.

2.7.2. INTERCAMBIADORES IÓNICOS ORGÁNICOS.

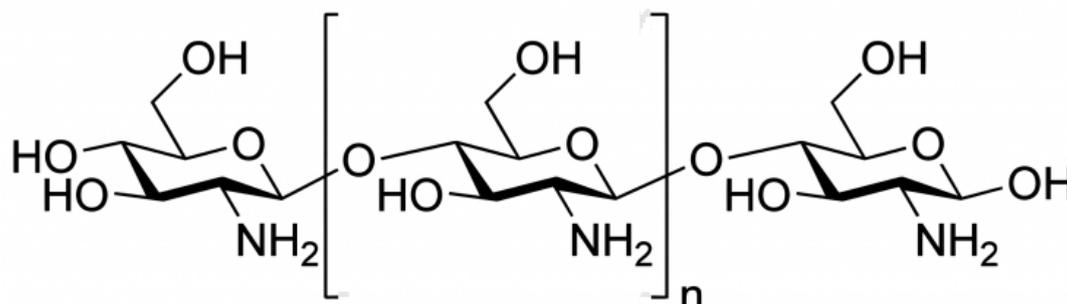
2.7.2.1. Resinas orgánicas naturales.

Existen varios polímeros naturales que actúan como intercambiadores iónicos, como celulosa, ácido algínico, chitina, chitosan, dextrano y agarosa, y también derivados de estos. Chitina y chitosan son dos polisacáridos naturales que han mostrado excelentes propiedades en la fijación de metales.

La chitina es un polímero lineal de alto peso molecular de la N-acetil-D-glucosamina, que abunda en las paredes celulares de algunos hongos y en el caparazón de crustáceos como cangrejos, langostas y langostinos. El

chitosan es un derivado de la chitina que se obtiene por hidrólisis de esta última, y consiste en uniones de D-glucosamina. La presencia de nitrógeno en su estructura hace que sean susceptibles de emplearse como polímeros quelatantes de metales.

Figura 7. Estructura del chitosan



El ácido algínico es un polisacárido lineal formado por dos monómeros, el ácido D-manurónico y el ácido L-gulurónico. Es un componente del esqueleto de las algas pardas, de donde se aísla. Debido a esta función de soporte, el ácido algínico destaca por ser un polímero fuerte y a la vez flexible, propiedad que va determinando sus aplicaciones industriales.

El ácido algínico puede ser soluble o insoluble en agua dependiendo del catión al cual se asocia su sal. Las sales sódicas, amónicas o de otros metales alcalinos son solubles, mientras que las sales de metales polivalentes, como calcio, son insolubles, con la excepción del magnesio.

Los cationes polivalentes se unen al polímero allí donde encuentran dos residuos de ácido gulurónico cercanos, por lo que se considera que estos cationes son los responsables del entrecruzamiento de la cadena polimérica. Esta afinidad por los cationes polivalentes unida a la insolubilidad del polímero resultante, indican su posible aplicabilidad como extractante de metales.

Los polisacáridos dextrano y celulosa son polímeros de D-glucosa, (1-6)-glucosa y b(1-4)-glucosa respectivamente. La agarosa es un polisacárido preferentemente neutro y es el componente que determina el poder gelificante del agar. Consiste en cadenas alternadas de D-galactosa-3,6-3,6-anhidro-L-galactosa.

La celulosa natural tiene propiedades intercambiadoras debido al pequeño número de grupos carboxilo que contiene su estructura. Se emplea como estructura base para, mediante derivatización, dar lugar a intercambiadores catiónicos, como la carboximetilcelulosa, o aniónicos, como la dietilaminoetil (DEAE) celulosa.

El dextrano se hace reaccionar con epíclorhidrina que actúa entrecruzando las cadenas para dar polímeros de estructura tridimensional.

2.7.2.2. Resinas orgánicas sintéticas.

Las resinas sintéticas de intercambio iónico consisten en una matriz polimérica reticulada por la acción de un agente entrecruzante y derivatizada con grupos inorgánicos que actúan como grupos funcionales. Son los materiales más habituales en las aplicaciones de intercambio iónico en la industria.

Como ya hemos mencionado, el desarrollo de las resinas sintéticas comenzó con la síntesis de las mismas mediante polimerización por condensación (fenolformaldehído, epíclorhidrina-amina) y, posteriormente, se sintetizaron mediante polimerización por adición.

La mayoría de las resinas comerciales están basadas en la estructura estireno-divinilbenceno, debido a su buena resistencia química y física y a su estabilidad en todo el rango de pH y a la temperatura. También se emplean matrices poliméricas basadas en el ácido acrílico o metacrílico.

Figura 8. Policondensación entre fenol y formaldehído

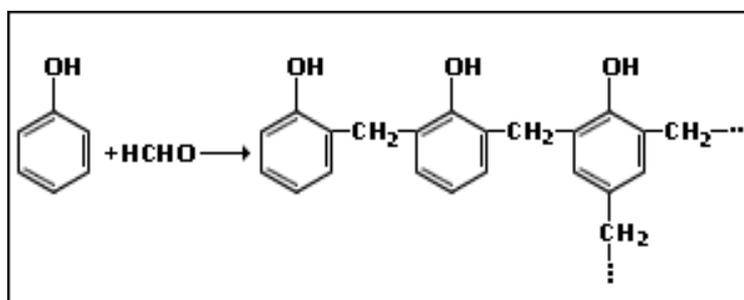
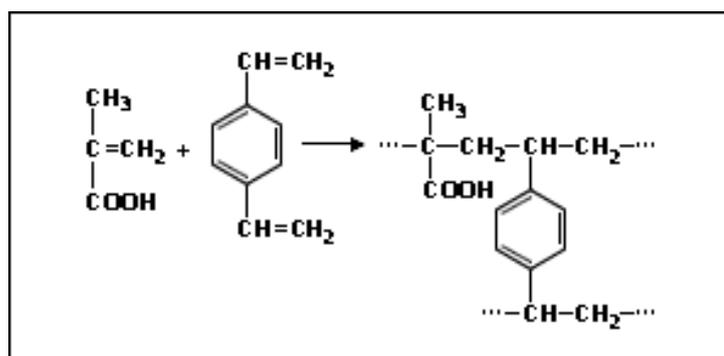


Figura 9. Polimerización entre el divinilbenceno y el ácido metacrílico



En el proceso de fabricación de la matriz polimérica, estireno y divinilbenceno, que son insolubles en agua, se mezclan mediante un agitador a una velocidad que rompe la mezcla en pequeñas esferas. Estas esferas a medida que transcurre la reacción se endurecen formando perlas esféricas, que es la forma en la que se suelen presentar estas resinas. En este punto, el copolímero no está funcionalizado.

El entrecruzamiento confiere a la resina estabilidad y resistencia mecánica, así como insolubilidad. El grado de entrecruzamiento es un factor importante de controlar ya que no sólo determina las propiedades mecánicas de la resina, sino también su capacidad de hincharse (swelling) y de absorber agua.

El hinchado del polímero se produce cuando el disolvente penetra en los poros de la estructura polimérica, ensanchándolos y abriendo, por tanto, la estructura. En simple vista, se observa un aumento en el volumen que ocupa la resina.

El proceso de swelling (hinchamiento) favorece la permeabilidad de iones en la matriz de la resina y mejora la accesibilidad a los grupos funcionales.

Como inconveniente, el aumento de tamaño de la resina puede dar problemas de exceso de presión si la resina está empaquetada en una columna y también, que la resina sufra procesos de hinchado y deshinchado puede, con el tiempo, afectar a la estabilidad mecánica del polímero.

Sobre los polímeros ya funcionalizados pueden realizarse otras reacciones Químicas para llevar a cabo su derivatización y obtener resinas con grupos funcionales más específicos que permitan aplicaciones más concretas.

Las resinas pueden clasificarse en función de:

1. Estructura de la red polimérica.
2. Tipo de grupo funcional.

2.7.2.2.1. Tipos de resinas de intercambio iónico según su estructura de red

- **Tipo gel:** También conocidas como resinas micro-porosas ya que presentan tamaños de poro relativamente pequeños. En estas resinas el fenómeno swelling es muy importante, ya que se hinchan en mayor o menor medida en función del porcentaje de agente entrecruzante empleado durante la polimerización y del disolvente en el que se encuentre la resina. Por ejemplo, una resina con baja proporción de divinilbenceno se hinchará mucho en disolución acuosa, abriendo ampliamente su estructura, lo cual permitirá la difusión de iones de gran tamaño.
- **Resinas macroporosas:** También llamadas macroreticulares. Durante la síntesis de estas resinas a partir de sus monómeros, se utiliza un co-solvente que actúa interponiéndose entre las cadenas poliméricas creando grandes superficies internas. Este disolvente se elimina una vez formada la estructura rígida del polímero. Las perlas tienen una relación área/volumen mayor que las resinas tipo gel, y por tanto, mayor capacidad de intercambio. La estructura macro reticular favorece la difusión de los iones, mejorando por tanto la cinética de intercambio.
- **Resinas isoporosas:** Se caracterizan por tener un tamaño de poro uniforme, con lo que aumenta la permeabilidad de los iones en el interior de la red. Son resinas **de alta capacidad**, regeneración eficiente y de coste más bajo que las resinas macro porosas.

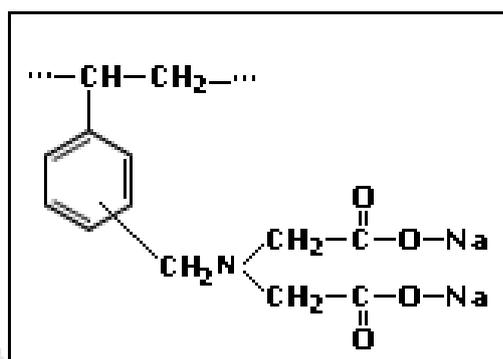
2.7.2.2.2. Tipos de resinas de intercambio iónico según el grupo funcional.

- **Resinas catiónicas de ácido fuerte:** Se producen por sulfonación del polímero con ácido sulfúrico. El grupo funcional es el ácido sulfónico, HSO_3
- **Resinas catiónicas de ácido débil:** El grupo funcional es un ácido carboxílico $-\text{COOH}$, presente en uno de los componentes del copolímero, principalmente el ácido acrílico o metacrílico.
- **Resinas aniónicas de base fuerte:** Se obtienen a partir de la reacción de copolímeros de estireno-divinilbenceno clorometilados con aminas terciarias. El grupo funcional es una sal de amonio cuaternario.
- **Resinas aniónicas de base débil:** Resinas funcionalizadas con grupos de amina primaria, $-\text{NH}_2$, secundaria, $-\text{NHR}$, y terciaria, $-\text{NR}_2$. Suelen aplicarse a la adsorción de ácidos fuertes con buena capacidad, pero su cinética es lenta.
- **Resinas quelatantes:** En estas resinas el grupo funcional tiene las propiedades de un reactivo específico, ya que forman quelatos selectivamente con algunos iones metálicos. Los átomos más frecuentes son azufre, nitrógeno, oxígeno y fósforo, que forman enlaces de coordinación con los metales.

Sus ventajas sobre las demás es la selectividad que muestran hacia metales de transición y que el carácter de ácido débil del grupo funcional facilita la regeneración de la resina con un ácido mineral.

No obstante son poco utilizadas en la industria por ser más caras que las anteriores y por tener una cinética de absorción más lenta. La resina quelatante más conocida tiene como grupo funcional el ácido iminodiacético, cuya fórmula puede verse en la siguiente figura.

Figura 10. Ácido iminodiacético



2.7.3. RESINAS IMPREGNADAS

Constan de un soporte polimérico que se impregna con una disolución orgánica que contiene a un extractante selectivo a un metal en concreto. Estas resinas tienen un grave inconveniente que es la pérdida de disolvente durante su uso, lo cual reduce su aplicabilidad.

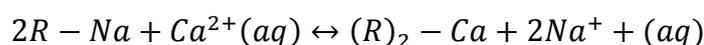
2.8. FUNCIONAMIENTO DE LOS INTERCAMBIADORES CATIONICOS.

<http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambioionico/funcionamiento.htm>

2.8.1. REACCIÓN DE INTERCAMBIO CATIONICO.

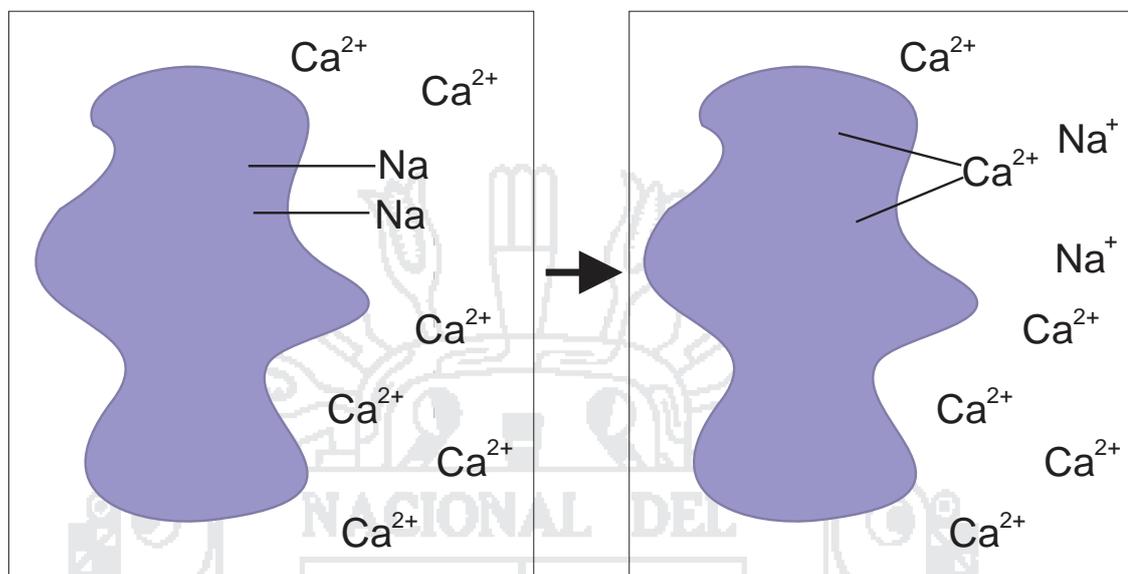
Los intercambiadores catiónicos son matrices sólidas que contienen sitios activos (también llamados grupos ionogénicos) con carga electrostática positiva, Neutralizada por un ion de carga opuesta (contraión). En estos sitios activos tiene lugar la reacción de intercambio catiónico.

Esta reacción se puede ilustrar con la siguiente ecuación tomando como ejemplo el intercambio entre el ion sodio (Na^+), que se encuentra en los sitios activos de la matriz R, y el ion calcio (Ca^{2+}), presente en la disolución que contacta dicha matriz.



Una representación simplificada de lo que está sucediendo en los sitios activos de la resina se puede ver en esta figura.

Figura 11. Intercambio entre el ion Na^+ y el ion Ca^{2+}



A medida que la disolución pasa a través de la resina, los cationes presentes en dicha disolución desplazan a los que estaban originariamente en los sitios activos.

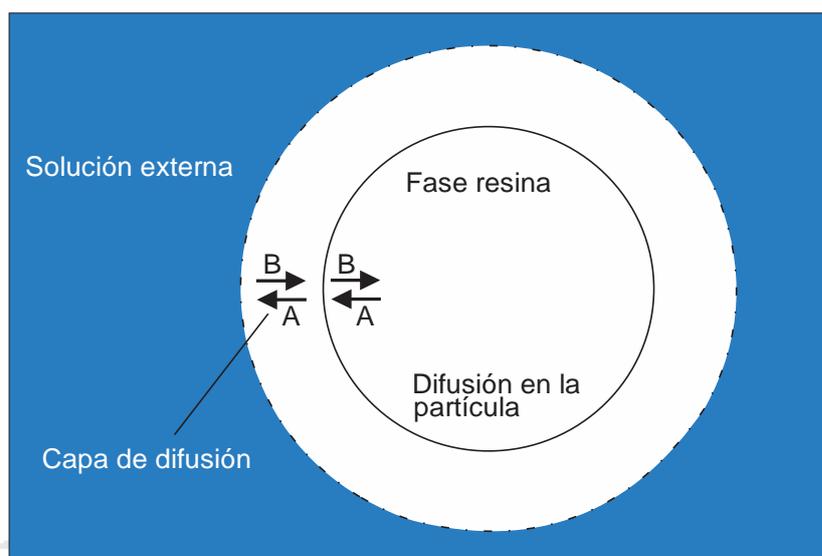
La eficiencia de este proceso depende de factores como la afinidad de la resina por ion en particular, el PH de la disolución si el grupo activo tiene carácter ácido y básico, la concentración de iones o la temperatura.

Es obvio que para que tenga lugar el intercambio catiónico, los cationes deben moverse de la disolución a la resina y viceversa.

Este movimiento se conoce como proceso de difusión de un catión está en función de su dimensión, carga electrostática, la temperatura y también está influenciada por la estructura y tamaño de poros de la matriz.

El proceso de difusión tiene lugar entre zonas de distinta concentración de iones, de más concentrado a menos, hasta que tengan la misma concentración.

Figura 12. Proceso de difusión de cationes



2.8.2. PARÁMETROS CARACTERÍSTICOS DE LOS INTERCAMBIADORES CATIONICOS

2.8.2.1. Capacidad de intercambio

Se define como la cantidad de cationes que una resina puede intercambiar en determinadas condiciones experimentales. Depende del tipo de grupo activo y del grado de entrecruzamiento de la matriz y se expresa en equivalentes por litro de resina, o por gramo. (Un equivalente es el peso molecular en gramos del compuesto dividido por su carga eléctrica).

2.8.2.2. Capacidad específica teórica

Se denomina así al número máximo de sitios activos del intercambiador por gramo. Este valor suele ser mayor que la capacidad de intercambio, ya que no todos los sitios activos son accesibles a los iones en disolución.

2.8.2.3. Selectividad

Propiedad de los intercambiadores iónicos por la que un intercambiador muestra mayor afinidad por un catión que por otro. La selectividad de una resina por un ion determinado se mide con el coeficiente de selectividad, K.

La selectividad depende de las interacciones electroestáticas que se establezcan entre el catión y el intercambiador y de la formación de enlaces con el grupo ionogénico. **La regla principal es que un intercambiador preferirá aquellos iones con los que forme los enlaces más fuertes.**

La estructura de poro y la elasticidad del intercambiador también influyen en su selectividad, como ocurre con las zeolitas. Su estructura de poro rígida les permite actuar como tamices moleculares, impidiendo la entrada de ciertos iones sencillamente por su tamaño.

2.8.3. ¿CÓMO SE TRABAJA CON LOS INTERCAMBIADORES CATIONICOS? TÉCNICAS GENERALES.

El tratamiento de una disolución con un intercambiador catiónico se puede llevar a cabo mediante dos configuraciones distintas, en discontinuo o en columna.

2.8.3.1. Intercambio catiónico en discontinuo

En las operaciones en discontinuo, se mezcla el intercambiador y la disolución en un recipiente hasta que el intercambio de cationes alcanza el equilibrio.

Esta configuración no puede aplicarse para devolver el intercambiador a su forma iónica original, ya que el proceso de regeneración en discontinuo no es químicamente eficiente.

Es necesario recuperar el intercambiador por decantación y transferirlo a una columna para proceder a su regeneración. Este método, a pesar de ser muy eficiente, tiene pocas aplicaciones industriales.

2.8.3.2. Intercambio catiónico en columna

Esta configuración es la que se emplea más a menudo en los procesos de intercambio catiónico. El intercambiador se coloca en el interior de una columna vertical, a través de la cual fluye la disolución a tratar.

El proceso global consta de varias etapas que a continuación describiremos brevemente.

2.8.3.3. Etapas del proceso de intercambio catiónico en columna.

2.8.3.3.1. Empaquetamiento de la columna

Consiste en introducir el intercambiador en el interior de la columna evitando la formación de bolsas de aire entre sus partículas para así obtener un lecho uniforme. Esta operación se realiza habitualmente lavando el intercambiador con agua destilada, que además resulta útil para eliminar posibles impurezas para provocar el fenómeno de swelling. El swelling puede causar graves problemas si tiene lugar una vez el intercambiador se encuentra confinado en la columna y no se ha dejado espacio suficiente para alojarlo una vez haya incrementado su volumen.

2.8.3.3.2. Acondicionamiento del intercambiador

Muchas resinas comerciales se venden en una forma iónica que puede no ser la adecuada para el tratamiento que se desea realizar. Por ejemplo, una resina básica fuerte que tenga como contraión un grupo OH⁻ y que, por necesidades del proceso, sea deseable tener un ion Cl⁻.

En la etapa de acondicionamiento se procede a cambiar el contraion de la resina poniéndola en contacto con una disolución concentrada del ion que se desea tener. Una vez se ha conseguido este objetivo y la resina está en la forma iónica deseada, debe eliminarse el exceso de esta disolución lavando la resina con agua destilada.

2.8.3.3.3. Etapa de carga

En esta etapa tiene lugar el intercambio de iones entre la disolución a tratar y el intercambiador. La disolución a tratar se introduce en la columna y fluye gradualmente a través del intercambiador.

Las condiciones de operación (velocidad de flujo, pH de la disolución etc.) dependerán del tipo de intercambiador utilizado, y es importante optimizarlas para obtener un buen rendimiento en cuanto a capacidad y selectividad.

Cuando el intercambiador comienza a estar saturado con los iones de la disolución que entra, se observa un aumento de la concentración de dichos cationes en la disolución que sale de la columna.

Esta descarga de iones se conoce como breakthrough, e indica que el tratamiento de la disolución por el intercambiador ya no está siendo efectivo.

Una vez la concentración de estos iones en la disolución de salida iguala a la de la concentración de entrada, el intercambiador ha agotado toda su capacidad de intercambio en las condiciones de operación.

2.8.3.3.4. Etapa de regeneración

La etapa de regeneración consiste en devolver el intercambiador saturado a su forma catiónica inicial, empleando una disolución concentrada en el catión originariamente asociado al intercambiador (por ejemplo, un ácido mineral para una resina ácida fuerte).

Esta etapa es importante en el proceso de intercambio catiónico ya que el buen funcionamiento del intercambiador en sucesivos procesos de carga depende de una regeneración eficiente.

Para obtener el máximo rendimiento de esta etapa es importante optimizar parámetros como la concentración y volumen de disolución regenerante así como la velocidad de flujo.

2.8.3.3.5. La regeneración tiene dos inconvenientes importantes:

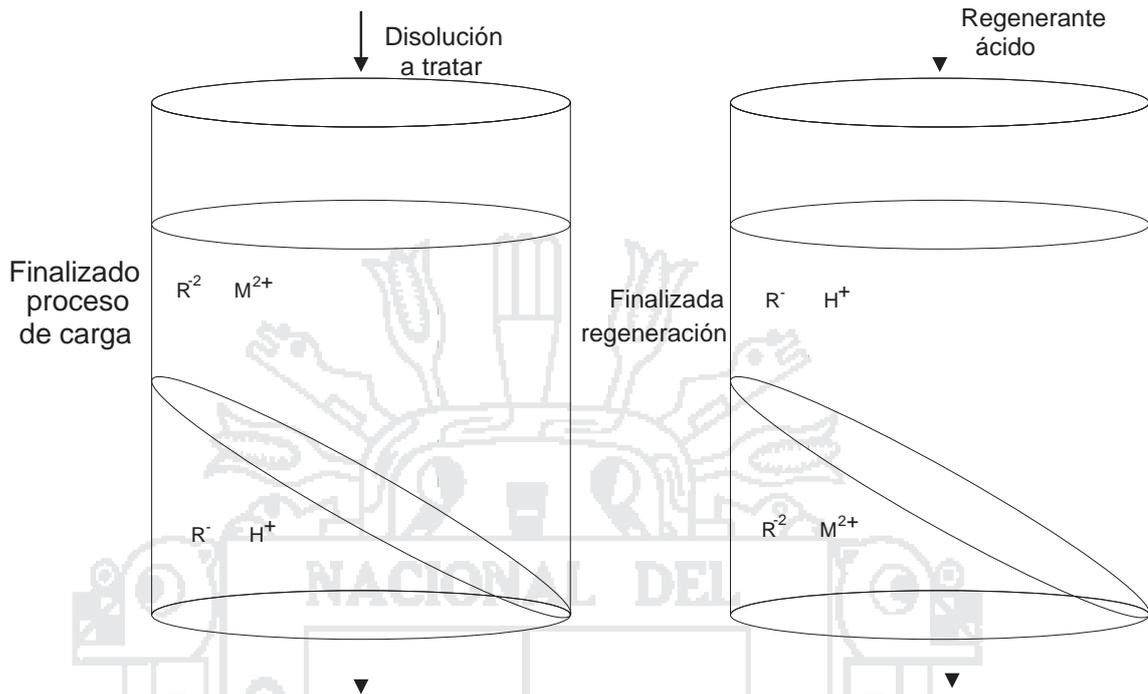
- El gasto económico en regenerante. Puede reducirse reutilizando hasta que pierda su eficiencia aunque esta opción tampoco es del todo económica ya que implica establecer unas condiciones para su almacenaje.
- La generación de residuos, ya que después de regenerar el intercambiador se obtienen disoluciones altamente ácidas o básicas generalmente muy concentradas en metales que deben ser tratadas o eliminadas.

2.8.4. MODOS DE OPERACIÓN EN EL INTERCAMBIO CATIONICO EN COLUMNA

En los procesos de intercambio catiónico en columna se puede trabajar de dos modos:

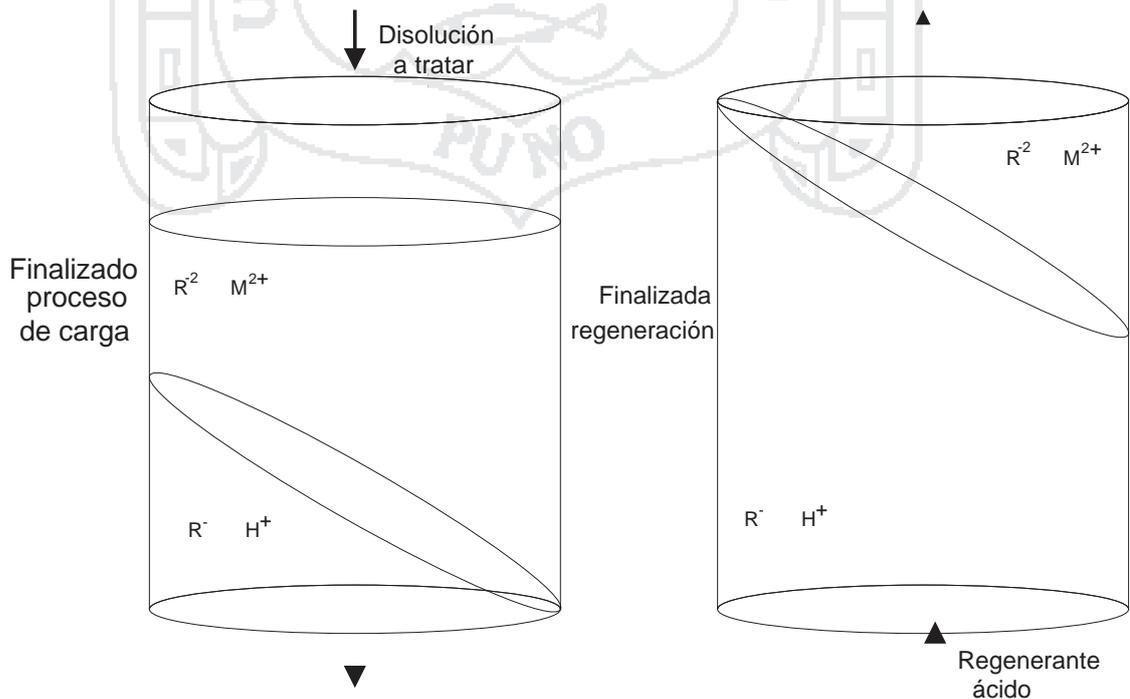
1. Las disoluciones de carga y de regeneración se introducen siempre por la parte superior de la columna.

Figura 13. Modo 1 de operación de intercambio catiónico en columna



2. El regenerante se introduce en dirección opuesta a la disolución de carga, es decir, por la parte inferior de la columna. Este proceso se denomina, proceso en contracorriente.

Figura 14. Modo 2 de operación de intercambio catiónico en columna



El procedimiento más habitual es el primero, ya que supone un equipamiento más barato que el segundo.

No obstante, este modo de operación utiliza el regenerante menos eficientemente que el proceso en contracorriente.

En éste, al pasar el regenerante de abajo a arriba, se fluidiza el lecho de intercambiador, de manera que se aumenta la superficie de contacto, la regeneración es más rápida y se necesita menos volumen de regenerante.

2.9. APLICACIONES DE LOS INTERCAMBIADORES CATIONICOS EN LA INDUSTRIA.

http://www.tecnociencia.es/especiales/intercambio_ionico/aplicaciones.htm

Además de su clásica aplicación en tratamiento de aguas, la tecnología de intercambio catiónico se aplica a distintos procesos dentro de la industria, como purificación, catálisis, recuperación de metales valiosos...etc. A continuación, se describen brevemente estas áreas de aplicación de los intercambiadores catiónicos

2.9.1. TRATAMIENTO DE AGUAS

2.9.1.1. Eliminación de la dureza del agua

El paso del agua por rocas sedimentarias como la piedra caliza, provoca que dos de los cationes más comunes en aguas naturales sean el calcio y el magnesio. Estos cationes divalentes, cuando se encuentran en altas concentraciones, son los responsables de la dureza del agua. El empleo de agua dura tanto para usos domésticos como industriales, provoca problemas de formación de depósitos e incrustaciones y dificulta la acción de los detergentes, ya que se forman espumas y precipitados que reducen su eficiencia.

Las zeolitas y las resinas se utilizan en la eliminación de la dureza de aguas domésticas e industriales por su capacidad de intercambiar los iones calcio y magnesio presentes en el agua por iones sodio e iones hidronio alojados en su estructura. Por esta misma razón estos minerales han

reemplazado a los fosfatos en la composición de los detergentes, precisamente para mejorar su efectividad al secuestrar los iones calcio y magnesio del agua.

En las aguas naturales también hay una pequeña fracción de iones hierro y manganeso, cuya presencia es indeseable ya que pueden manchar los tejidos, formar depósitos en tuberías, tanques u otros elementos, así como inducir su corrosión. Estos iones pueden eliminarse mediante intercambio catiónico, pero este proceso tiene ciertas limitaciones ya que ambos iones pueden precipitar en la superficie de la resina.

2.9.1.2. Eliminación del ion amonio

Las aguas residuales vertidas por industrias, redes de alcantarillado y producidas en procesos agrícolas y ganaderos de la presencia del ion amonio en lagos, ríos y, a la larga en pozos de agua potable.

La presencia de amonio en el agua reduce la concentración de oxígeno disuelto necesario para la vida acuática y acelera la corrosión de metales y materiales de construcción.

Para la eliminación de amonio mediante intercambio catiónico, además de las resinas catiónicas convencionales, se emplean también intercambiadores catiónicos inorgánicos. Las zeolitas, por su selectividad a este catión, son el material de elección en la fabricación de filtros para eliminar amonio del agua, tanto en piscifactorías como en acuarios.

2.9.1.3. Desionización del agua

El agua desionizada es un ingrediente esencial en aplicaciones médicas, laboratorios, en la industria farmacéutica, cosméticos, microelectrónica...etc.

El proceso de desionización del agua consiste en reducir la concentración de iones presentes en ella a niveles muy bajos, proceso que puede llevarse a cabo mediante intercambio iónico.

En este proceso se emplea una resina catiónica de intercambio para eliminar los cationes (sodio, calcio, magnesio, etc) y dos resinas aniónicas, una básica débil que absorberá los ácidos fuertes y otra básica fuerte para intercambiar los aniones (cloruro, sulfato, bicarbonato, etc).

Como la concentración de iones en el agua determina su capacidad de conducir la electricidad, la efectividad del proceso de ionización se determina midiendo los parámetros de resistividad o conductividad.

2.9.2. RESIDUOS NUCLEARES.

Los intercambiadores catiónicos encuentran su aplicación en la industria de la energía nuclear en varias de las etapas del ciclo de obtención del combustible nuclear, en el tratamiento de efluentes contaminados con elementos radioactivos y en la purificación del agua de refrigeración del núcleo.

En estos procesos los intercambiadores se contaminan con elementos radioactivos y, por tanto, deben considerarse y tratarse como un residuo radioactivo más. De hecho, las resinas de intercambio que se emplean en el tratamiento de agua de refrigeración son la segunda fuente de residuos radioactivos de una central nuclear.

Generalmente se emplean resinas de intercambio orgánicas, pero los intercambiadores inorgánicos están siendo objeto de estudio y aplicación en varios de estos procesos ya que los primeros tienden a degradarse en las condiciones térmicas y químicas de operación así como por la radiación, que afecta a los enlaces de carbono-carbono de la matriz polimérica.

2.9.3. APLICACIONES EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

La tecnología de intercambio iónico se emplea en muchos procesos de la industria alimentaria. Además de las aplicaciones ya comentadas como la purificación del agua (proceso esencial en la industria de la cerveza), los intercambiadores iónicos se utilizan para desmineralizar líquidos azucarados y jarabes, controlar la acidez, olor, calor, sabor y contenido en sal de alimento y también para aislar o purificar un aditivo o un componente del alimento.

2.9.4. APLICACIONES EN LA INDUSTRIA FARMACÉUTICA.

Los intercambiadores iónicos y resinas adsorbentes se utilizan ampliamente en la industria farmacéutica en aplicaciones muy diversas que pueden agruparse en las siguientes categorías.

Se emplean resinas de intercambio en la recuperación y purificación de diversos productos, como antibióticos, vitaminas, enzimas, proteínas. Este

proceso sustituye a la tecnología tradicional, que utilizaba la extracción con disolventes.

Como excipientes en la formulación de fármacos, para enmascarar el mal sabor del principio activo, estabilizar el fármaco y acelerar la desintegración de la pastilla después de su ingestión.

Dosificación controlada de fármacos: El intercambiador iónico libera lentamente el fármaco alojado en su matriz polimérica.

Algunas resinas de intercambio iónico han demostrado tener actividad terapéutica, y se aplican en la reducción de colesterol en sangre, para adsorber sales biliares, etc.

2.9.5. CATÁLISIS

Un catalizador es una sustancia capaz de acelerar la velocidad de una reacción química sin sufrir ningún cambio químico permanente y pudiendo recuperarse al final de la reacción. Catalizar un proceso es de vital importancia en la industria química, donde se aplican desde catalizadores heterogéneos en la forma de sólidos porosos hasta catalizadores homogéneos que se disuelven en la mezcla de reacción.

Los intercambiadores iónicos se aplican como catalizadores heterogéneos en muchas reacciones químicas, ya que tienen la ventaja sobre catálisis homogénea no sólo que se consiguen mejores rendimientos de reacción, sino también que se separan del medio con una simple filtración.

Ejemplos de reacciones son hidrólisis, esterificación, formación de amidas, condensaciones, entre otros.

Es importante destacar el papel de las zeolitas como catalizadores. Las zeolitas ácidas, que contienen iones hidrogeno en su estructura, catalizan muchas reacciones químicas, como el craquing del crudo, isomerización y síntesis de combustible. También se utilizan como catalizadores en procesos de oxidación-reducción, una vez se ha introducido en su estructura un metal determinado.

2.9.6. AGRICULTURA.

El fenómeno de intercambio iónico es básico en la agricultura, ya que tiene un importante papel en la absorción de nutrientes por parte de las plantas. De hecho, el suelo es un gran sistema intercambiador de iones, con capacidad para calcio, magnesio, potasio, amonio, nitratos y fosfatos.

Las zeolitas se han aplicado para controlar la liberación de nutrientes al suelo agrícola, ya que tienen la ventaja que sustituyen a los fertilizantes solubles que pueden contaminar el agua y además que impiden la pérdida de nutrientes por disolución. También se emplean para retener la humedad del suelo y para elevar el pH en suelos ácidos.

En los cultivos hidropónicos se emplean resinas de intercambio para liberar lentamente los nutrientes que puedan necesitar las plantas.

2.9.7. HIDROMETALURGIA.

Los procesos de intercambio catiónico se aplican en hidrometalurgia en la recuperación y concentración de metales valiosos, como cobre, uranio y cromo, así como en procesos especiales que emplean resinas de intercambio iónico selectivas para la recuperación de oro, platino y plata.

El empleo de resinas de intercambio iónico es una posible solución al tratamiento de efluentes procedentes de la industria de refinado de metales. La acumulación de metales pesados en el medio ambiente es un serio problema para la salud debido a su alta toxicidad, su capacidad de acumularse en los tejidos y, además, que no son biodegradables. Esta situación ha generado una serie de regulaciones en cuanto a emisiones de metales tóxicos al entorno, que han obligado a la industria a conceder una gran importancia al control de sus efluentes.

En esta área de aplicaciones, las resinas orgánicas de intercambio iónico son las predominantes, pero se encuentran muchos ejemplos de empleo de zeolitas naturales y sintéticas en el tratamiento de efluentes contaminados, así como de biomateriales basados en quitosan o alginato.

CAPITULO III

DUREZA TOTAL DEL AGUA POR TITULACION CON EDTA

MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1. GENERALIDADES

<http://www.aventel.net/-arbolag/calcio.htm>

La dureza es una característica química del agua que está determinada por el contenido de carbonatos (CO_3^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), cloruros, sulfatos (SO_4^{2-}) y ocasionalmente nitratos (NO_3^-) de calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}).

La dureza es indeseable en algunos procesos, tales como el lavado doméstico e industrial, provocando que se consuma más jabón, al producirse sales insolubles.

En calderas y sistemas enfriados por agua, se producen incrustaciones en las tuberías y una pérdida en la eficiencia de la transferencia de calor. Además le da un sabor indeseable al agua potable.

Grandes cantidades de dureza son indeseables por razones antes expuestas y debe ser removida antes de que el agua tenga uso apropiado para las industrias de bebidas, lavanderías, acabados metálicos, teñido y textiles.

La mayoría de los suministros de agua potable tienen un promedio de 250 mg/l de dureza.

Niveles superiores a 500mg/l son indeseables para uso doméstico.

La dureza es caracterizada comúnmente por el contenido de calcio y magnesio y expresada como carbonato de calcio equivalente.

Interpretación de la Dureza:

<http://www.avantel.net/-arbolag/calcio.htm>

Dureza como CaCO ₃	Interpretación
0-75	agua suave
75-150	agua poco dura
150-300	agua dura
>300	agua muy dura

En agua potable: El límite máximo permisible es de 300mg/l de dureza.

En agua para calderas: El límite es de 0 mg/l de dureza.

3.1.1. VOLUMETRÍAS COMPLEJOMÉTRICAS.

En las volumetrías complejométricas se mide el volumen de solución tipo, necesario para formar un complejo con un catión metálico del compuesto que se analiza.

Muchos cationes metálicos reaccionan con especies dadoras de electrones llamadas ligandos, para formar compuestos de coordinación o complejos. El ligando debe tener por lo menos un par de elecciones sin compartir.

Los complejos llamados quelatos, se producen por la coordinación de un catión y un ligando, en los que el catión (metálico) es parte de uno o varios anillos de cinco o seis miembros.

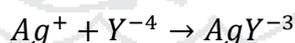
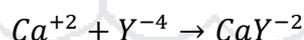
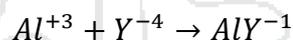
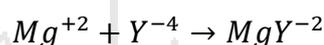
Los compuestos orgánicos más conocidos que forman quelatos utilizables en análisis cuantitativo son el ácido nitrilotriacético, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y la sal disódica del EDTA; estos compuestos

se conocen comercialmente con los nombres de Titriplex I, II Y III respectivamente; también se utiliza los nombres de Complexonas, Vercenos o Secuestrenos.

El más empleado de los anteriores compuestos es la sal disódica del EDTA, por la facilidad de disolución en agua; la solución se prepara por el método directo dado el carácter de reactivo tipo primario de la sal disódica.

El ácido etilendiaminotetraacético EDTA contiene cuatro hidrógenos ácidos; por esa razón se representa también como H_4Y .

El EDTA forma complejos estables con la mayoría de los cationes y entra siempre en relación molar 1:1 en la fórmula del complejo, independiente de la carga del catión, como se muestra en las siguientes reacciones:



Los iones formados en las reacciones anteriores son incoloros, de tal manera que para determinar el punto final se emplean indicadores llamados metalcrómicos. Estos tienen la propiedad de formar complejos con cationes como el Ca^{+2} y el $-Mg^{+2}$, de distinto color al que presenta el indicador libre. Estos indicadores son ácidos débiles que se representan como Hin .

3.1.2. ALMACENAJE DE LA MUESTRA

La muestra puede ser recolectada y almacenada en un recipiente de plástico, bien tapado.

3.1.3. CAMPO DE APLICACIÓN

El análisis de la dureza total en muestras de aguas es utilizado en la industria de bebidas, lavandería, fabricación de detergentes, acabados metálicos, teñido textiles. Además en el agua potable, agua para calderas, etc.

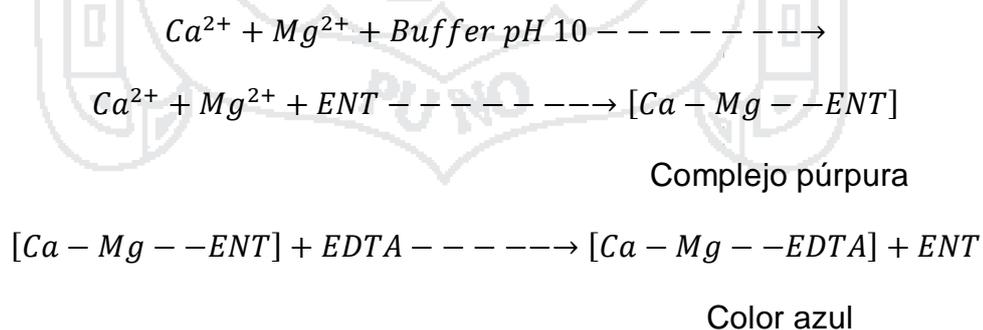
3.2. PRINCIPIOS

Este método está basado en la cuantificación de los iones calcio y magnesio por titulación con el EDTA y su posterior conversión a Dureza Total expresada como CaCO₃.

3.2.1. PRINCIPIOS

La muestra de agua que contiene los iones calcio y magnesio se le añade el buffer de PH 10, posteriormente, se le agrega el indicador eriocromo negro T (ENT), que hace que se forme un complejo de color púrpura, enseguida se procede a titular con EDTA (sal di sódica) hasta la aparición de un color azul.

Reacciones:



3.2.2. INTERFERENCIAS

En la tabla se encuentran la lista de la mayor parte de las sustancias que interfieren. Si existen más de una sustancia interferentes, los límites dados en la tabla pueden variar. La turbidez se elimina por filtración.

<u>Interferencias</u>	<u>Con. Max. sin interferir</u>
Aluminio -----	20 ppm
Cadmio -----	*
Cobalto -----	100 ppm
Cobre -----	50 ppm
Fierro (+3) -----	50 ppm
Fierro (+2) -----	50 ppm
Plomo -----	*
Manganeso -----	1 ppm
Níquel -----	100 ppm
Zinc -----	*
Poli fosfatos -----	10 ppm

* Si están presentes son titulados como dureza.

3.3. APARATOS

El método empleado para la cuantificación de la Dureza Total es por el método volumétrico

3.4. MATERIALES Y REACTIVOS

3.4.1. MATERIALES.

Matraces volumétricos de 1000 ml

Matraces volumétricos de 100 ml

Cápsula de porcelana

Soporte con pinzas para bureta

Matraces Erlenmeyer de 125 ml

Pipetas de 10 ml

Frascos goteros de 100 ml

3.4.2. REACTIVOS

Preparación de Solución Buffer PH 10

Disolver 6,56 g. de NH_4Cl y 57 ml de NH_4OH en agua destilada y aforar a 100 ml.

Preparación de Solución De Eriocromo Negro T

Disolver 0,5 g de Eriocromo negro T y 4,5 g. de clorhidrato de hidroxilamina en 100 ml de etanol.

Preparación de Solución De EDTA (sal disódica)

Disolver 2 g de EDTA (sal disódica) mas 0.05 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y aforar a 1000 ml. (La solución de EDTA usado fue de 0,0098 M)

Preparación de Solución de CaCl_2 0.01 N

Disolver 0,5 g de CaCO_3 secado a 110°C durante 2 horas y disolverlo en 10 ml de HCl 3N y aforar a 1000 ml con agua destilada.

3.5. ESTANDARIZACION.

La estandarización del EDTA (sal di sódica) se hace de la siguiente manera:

Colocar 5 ml de solución de CaCl_2 en un matraz Erlenmeyer de 125 ml, se añaden 5 gotas de solución buffer de pH 10 y 3 gotas de indicador de Eriocromo negro T, aparece un color púrpura en presencia de iones de calcio y magnesio, y se procede a titular con la solución de EDTA cuya normalidad se desea conocer, se termina hasta la aparición de un color azul.

La Normalidad del EDTA se calcula así:

$$N_2 = \frac{V_1 \times N_1}{V_2} \quad (2)$$

Dónde:

N_2 = Normalidad del EDTA

V_1 = ml de solución de CaCl_2

N_1 = normalidad de la solución de CaCl_2

V_2 = ml gastados de EDTA

3.6. PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA DUREZA DE AGUA.

- Colocar 25 ml de la muestra de agua en un matraz Erlenmeyer de 125 ml
- Agregar 5 gotas de buffer PH 10
- Medir 3 gotas de eriocromo negro T
- Titular con EDTA (sal disódica) 0,01 N
- Vire de purpura a azul

3.7. CÁLCULOS

<http://www.avantel.nett-arbolag/calcio.htm>

$$\text{meq/l } Ca^{+2} \text{ y } Mg^{+2} = \frac{V \times N \times 1000}{\text{ml de muestra}} \quad (3)$$

Dónde:

V = ml gastados de EDTA

N = Normalidad del EDTA

Cálculos para Magnesio:

$$\text{meq/l } Mg^{+2} = [\text{meq/l } (Ca^{+2} \text{ y } Mg^{+2})] - (\text{meq/l } Ca^{+2})$$

Cálculos para Dureza Total: Expresada como ppm de CaCO₃

$$\text{mg/l de Dureza Total} = [\text{meq/l } (Ca^{+2} \text{ y } Mg^{+2})] * (50)$$

Cálculos para Dureza de Calcio: Expresada como ppm de CaCO₃

$$\text{mg/l Dureza de Calcio} = (\text{meq/l } Ca^{+2}) * (50)$$

Cálculos para Dureza de Magnesio: Expresada como ppm de CaCO₃

$$\text{mg/l Dureza de Magnesio} = (\text{meq/l } Mg^{+2}) * (50)$$

3.8. CALCULOS Y RESULTADOS DEL PROCESO EXPERIMENTAL.

El proceso experimental para la determinación de la variación de concentración del agua dura se llevó a cabo en el Intercambiador iónico Catiónico - Aniónico de lecho, en este caso solo en la parte de la columna de intercambio catiónico, este equipo se encuentra en el Laboratorio de Procesos de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano - Puno.

Las pruebas se llevaron a cabo a diferentes caudales, obteniéndose resultados de la dureza del agua expresada como CaCO_3 , tanto a la entrada y salida del intercambiador catiónico, esto mediante análisis volumétrico por titulación con EDTA. Para determinar la concentración de cationes a la salida utilizaremos la siguiente ecuación:

$$\text{mg/L } (\text{CaCO}_3) = \frac{(V_{\text{EDTA}})(M_{\text{EDTA}}) * \text{mmolCaCO}_3 * 10^6}{V_{\text{muestra}}} \quad (4)$$

Para determinar la concentración de cationes calcio (Ca^{2+}) haremos uso de la ecuación siguiente:

$$\text{mg/L } (\text{CaCO}_3) = \frac{(V_{\text{EDTA}})(M_{\text{EDTA}}) * \text{mmolCa}^{2+} * 10^6}{V_{\text{muestra}}} \quad (5)$$

Para determinar la concentración de cationes magnesio (Mg^{2+}) haremos uso de la ecuación siguiente:

$$\text{mg/L } (\text{CaCO}_3) = \frac{(V_{\text{EDTA}})(M_{\text{EDTA}}) * \text{mmolMg}^{2+} * 10^6}{V_{\text{muestra}}} \quad (6)$$

Las pruebas se realizaron con el agua de abastecimiento a la ciudad universitaria de la UNA - Puno, la cual es bombeada desde el sector de Bellavista, siendo esta un agua captada del subsuelo.

El agua que llega a la Ciudad Universitaria que es bombeado desde Bellavista, de su análisis físico-químico se determinó que la dureza es de 556.40 mg/L. El cálculo se muestra a, continuación:

$$mg/L (CaCO_3) = \frac{(14,2ml)(0,0098M) * 10^5}{25ml}$$

$$mg/L (CaCO_3) = 556,40mg/L$$

Los cationes de Calcio (Ca^{2+}) presentes en el agua dura a tratar se calcula como sigue:

$$mg/L (CaCO_3) = \frac{(14,2ml)(0,0098M)(0,04) * 10^6}{25ml}$$

$$mg/L (CaCO_3) = 222,656mg/L$$

Los cationes de Magnesio (Mg^{2+}) presentes en el agua dura a tratar se calcula como sigue:

$$mg/L (CaCO_3) = \frac{(14,2ml)(0,0098M)(0,0243) * 10^6}{25ml}$$

$$mg/L (CaCO_3) = 135,264mg/L$$

3.8.1. DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE CATIONES A LA SALIDA A DIFERENTES CAUDALES.

Luego se procedió a evaluar la variación de la concentración de cationes al paso por el intercambiador catiónico para caudales distintos, obteniéndose las siguientes concentraciones de cationes a la salida del intercambiador catiónico, tal como sigue a continuación:

Para un caudal de 16,84 ml/s.

$$mg/L (CaCO_3) = \frac{(2,35ml)(0,0098M) * 10^5}{25ml}$$

$$mg/L (CaCO_3) = 92,12mg/L$$

Para un caudal de 25,4 ml/s:

$$mg/L (CaCO_3) = \frac{(5,0ml)(0,0098M) * 10^5}{25ml}$$

$$mg/L (CaCO_3) = 196mg/L$$

Para un caudal de 29,73 ml/s:

$$mg/L (CaCO_3) = \frac{(7,0ml)(0,0098M) * 10^5}{25ml}$$

$$mg/L (CaCO_3) = 274,4mg/L$$

Para un caudal de 44,7 ml/s:

$$mg/L (CaCO_3) = \frac{(8,8ml)(0,0098M) * 10^5}{25ml}$$

$$mg/L (CaCO_3) = 344,96mg/L$$

Para un caudal de 55,15 ml/s:

$$mg/L (CaCO_3) = \frac{(10ml)(0,0098M) * 10^5}{25ml}$$

$$mg/L (CaCO_3) = 392mg/L$$

Para un caudal de 87,95 ml/s:

$$mg/L (CaCO_3) = \frac{(11,6ml)(0,0098M) * 10^5}{25ml}$$

$$mg/L (CaCO_3) = 454,72mg/L$$

Para un caudal de 184,5 ml/s:

$$mg/L (CaCO_3) = \frac{(13ml)(0,0098M) * 10^5}{25ml}$$

$$mg/L (CaCO_3) = 509,6mg/L$$

Se realizan del mismo modo tanto para cationes calcio (Ca^{2+}) y cationes magnesio (Mg^{2+}), estos valores se pueden observar en la tabla 2

En la siguiente tabla resumimos los valores de concentración obtenidos a los diferentes caudales y a su vez la variación de la concentración de cationes.

Tabla 2. Concentración a la salida y la variación de concentraciones.

Caudal (ml/s)	EDTA (ml) Gastado (0.0098 M)	Concent. a la salida C (mg/L) (Dureza $CaCO_3$)	Concent. a la salida (Ca^{2+}) (mg/L)	Concent. a la salida (Mg^{2+})	$\Delta C (C-C_0)$ *
16.84	2.35	92.12	36.85	22.39	464.28
25.40	5.00	196.00	78.40	47.63	360.40
29.73	7.00	274.40	109.76	66.68	282.00
44.70	8.80	344.96	137.98	83.83	211.44
55.15	10.0	392.00	156.80	95.26	164.40
87.95	11.6	454.72	181.89	110.50	101.68
184.5	13.0	509.60	203.84	123.83	46.80

* Variación de la concentración.

Las gráficas de concentración a la salida y variación de la concentración ambas respecto a la variación en el caudal, se muestra a continuación:

Gráfico 1. Variación de la concentración respecto al caudal

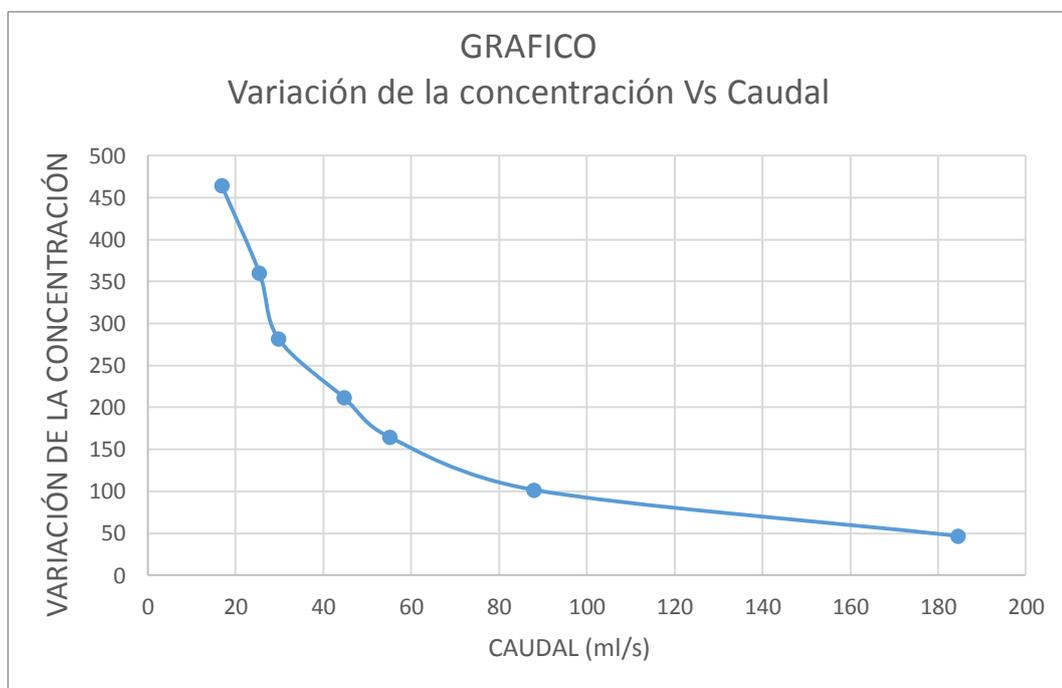


Gráfico 2. Variación de la concentración respecto al caudal

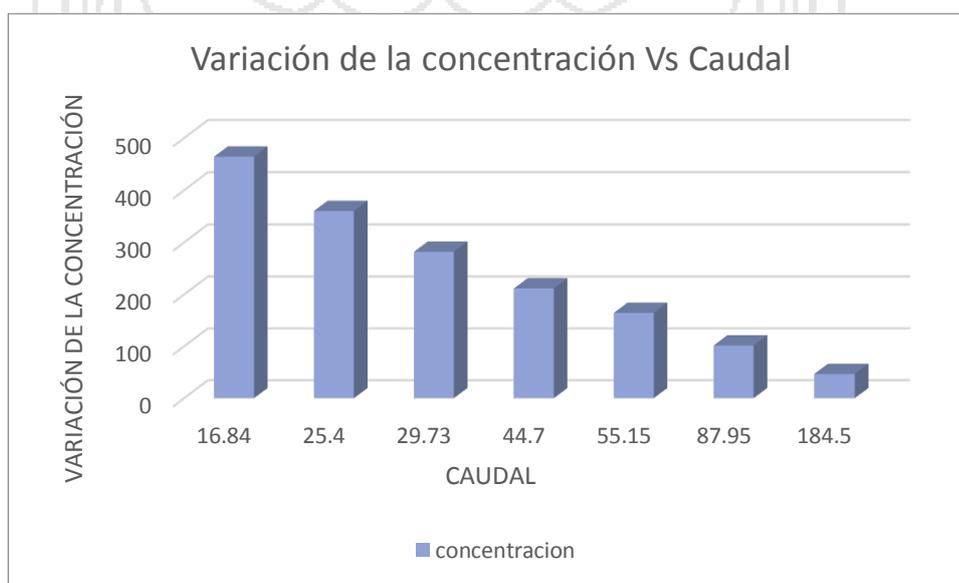


Gráfico 3. Concentración a la salida del intercambiador catiónico

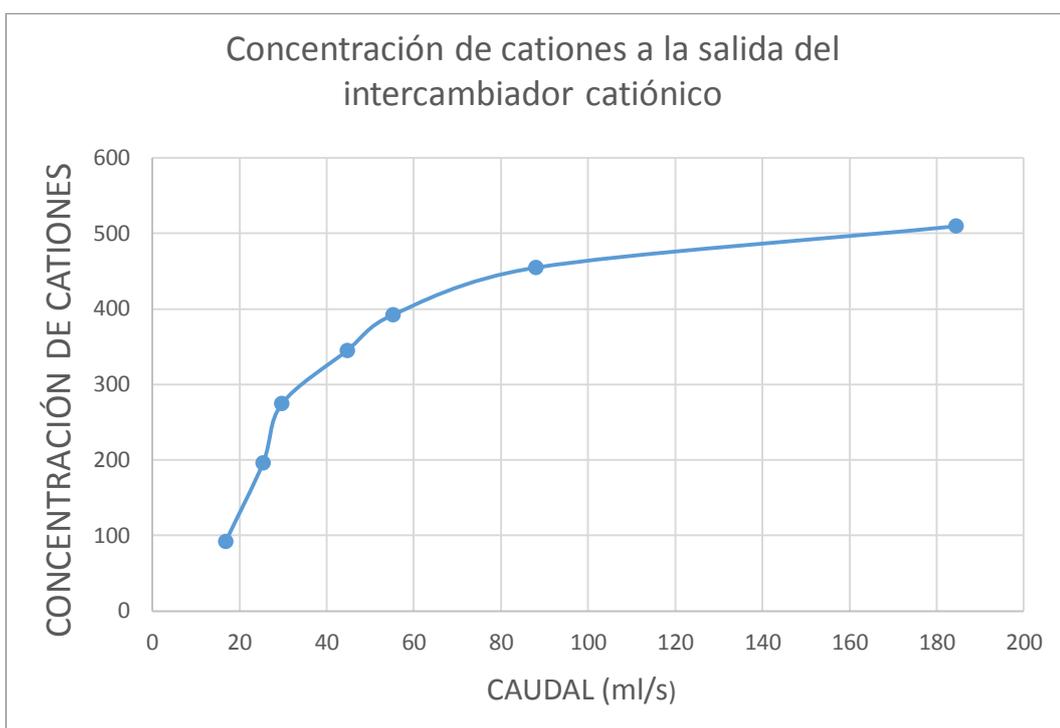
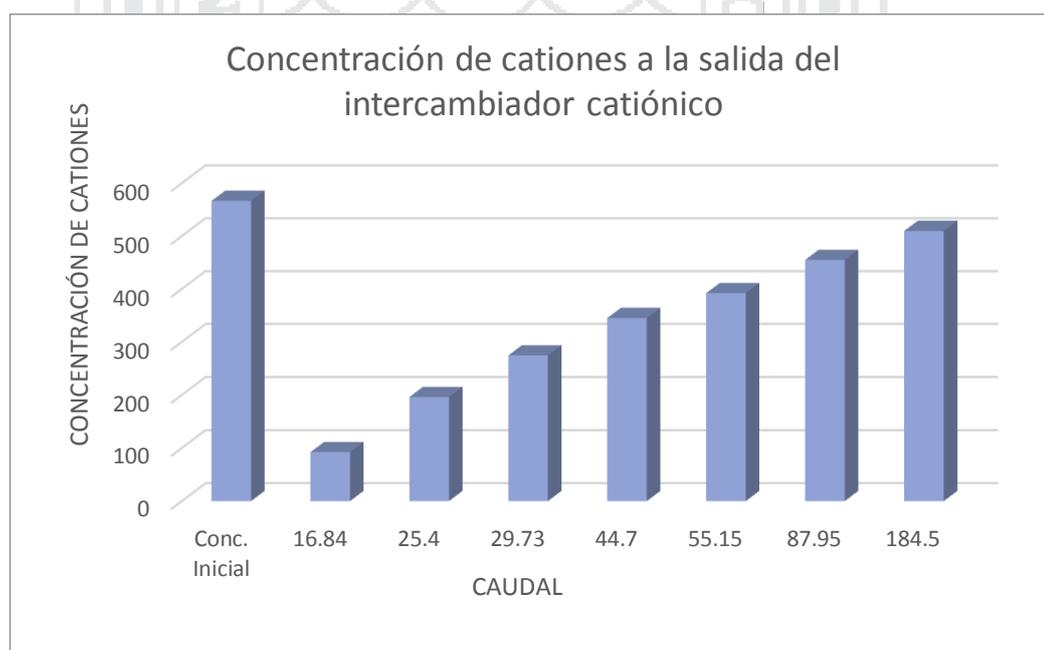


Gráfico 4. Concentración a la salida del intercambiador catiónico



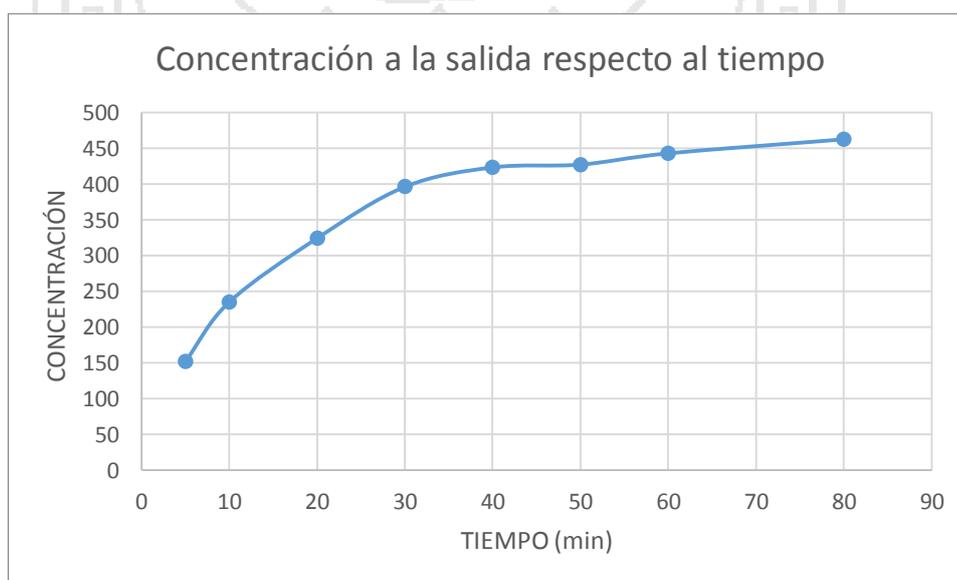
3.8.2. EVALUACIÓN A CAUDAL CONSTANTE APROXIMADO DE 17.2 ml/s

Para el caudal constante mencionado se obtuvieron los valores siguientes:

Tabla 3. Concentraciones a la salida a caudal constante

Tiempo (min)	Concentración
5	152
10	235,2
20	324,26
30	396,23
40	423,36
50	427,28
60	442,96
80	462,56

Gráfico 5. Concentración a la salida respecto al tiempo



3.8.3. DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO PARA LA DUREZA TOTAL EN EL INTERCAMBIO CATIÓNICO.

Determinaremos mediante balance de materia mediante la ecuación siguiente obtenida del texto de C. J. Geankoplis, y la isoterma formada por las concentraciones a la salida.

$$q_F M + C_F S = qM + CS \quad (7)$$

Dónde:

M = cantidad de adsorbato o cantidad de resina en Kg.

S = volumen de la solución de alimentación en m³

C = concentración de la solución en Kg/m³

q_F = cantidad de adsorbato por Kg de sólido se considera cero al inicio.

De las pruebas realizadas se tiene los datos siguientes:

$$C_F = 556.4 \text{ mg/L}$$

S = 0,117 m³ (volumen total de agua utilizado durante la prueba realizada)

M = 1,2 Kg de resina, ya que la densidad de la resina es de 1,2 g/cm³, ya que el volumen de resina a usar es de 1 litro. (Este valor se tomó de la tesis elaborada en el diseño del equipo con la que se realizó las pruebas, siendo esta un dato del fabricante de las resinas).

Reemplazando en la ecuación de balance de materia tendremos:

$$(556,4) \cdot (0,117) = 1,2 \cdot q + 0,117 \cdot C$$

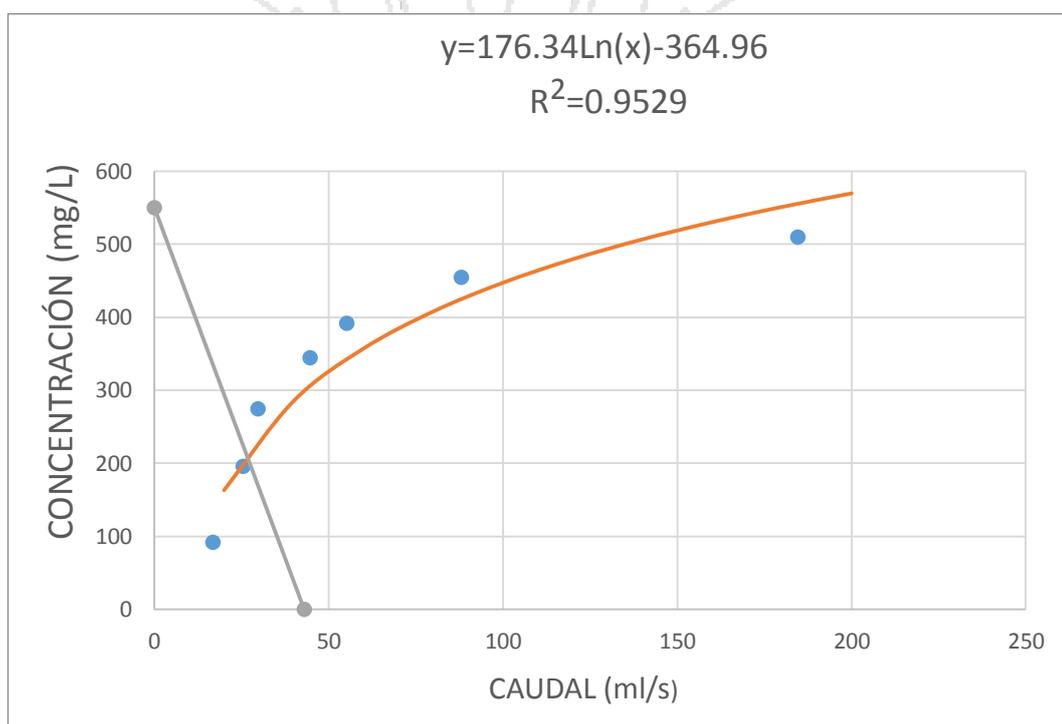
De donde tendremos:

$$C = 556,4 - 10,26 q \quad (8)$$

A continuación procederemos a graficar las isotermas tanto para la dureza total, haciendo use de los valores de concentración a la salida y caudal de la tabla 2.

Primeramente graficaremos y evaluaremos para la dureza total.

Gráfico 6. Dureza total para la determinación del rendimiento



Para el proceso experimental se tiene el modelo de la ecuación de Freundlich, proceso que se muestra en la gráfica; siendo esta una ecuación semilogarítmica, cuya expresión es la siguiente:

$$Y = 176,34 * Ln(x) - 364,96$$

Obteniéndose un coeficiente de correlación de 95,29 %

El punto de intersección de las gráficas nos da el punto óptimo, obteniendo así la concentración y el caudal óptimo para este proceso.

En la gráfica se puede obtener el valor óptimo para $C=215$ mg/L

Con este valor obtendremos el rendimiento del equipo en este proceso.

$$\% = \frac{C_F - C}{C_F} * 100$$

$$\% = \frac{556,4 - 215}{556,4} * 100$$

$$\% = 61,36\%$$

Del gráfico 6, también se puede determinar que el caudal óptimo para la determinación de la dureza total es de aprox. 28 ml/s

3.8.4. DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO PARA LOS CATIONES CALCIO (Ca^{2+}) EN EL INTERCAMBIO CATIONICO.

Determinaremos mediante balance de materia con la ecuación siguiente obtenida del texto de C. J. Geankoplis, y la isoterma formada por las concentraciones a la salida.

$$q_F M + C_F S = q M + C S \quad (9)$$

Dónde:

M = cantidad de adsorbato o cantidad de resina en Kg.

S = volumen de la solución de alimentación en m^3

C = Concentración de Cationes Calcio (Ca^{2+}) en Kg/m^3

q_F = Cantidad de adsorbato por Kg de sólido, se considera cero al inicio.

De las pruebas realizadas se tiene los datos siguientes:

$$C_F = 222.656 \text{ mg/L. de } (Ca^{2+})$$

$S = 0.117 \text{ m}^3$ (volumen total de agua utilizado durante la prueba realizada)

$M = 1.2 \text{ Kg}$ de resina, ya que la densidad de la resina es de 1.2 g/cm^3 ya que el volumen de resina a usar es de 1 litro. (Este valor se tomó de la tesis elaborada en el diseño del equipo con la que se realizó las pruebas, siendo esta un dato del fabricante de las resinas)

Reemplazando en la ecuación de balance de materia tendremos:

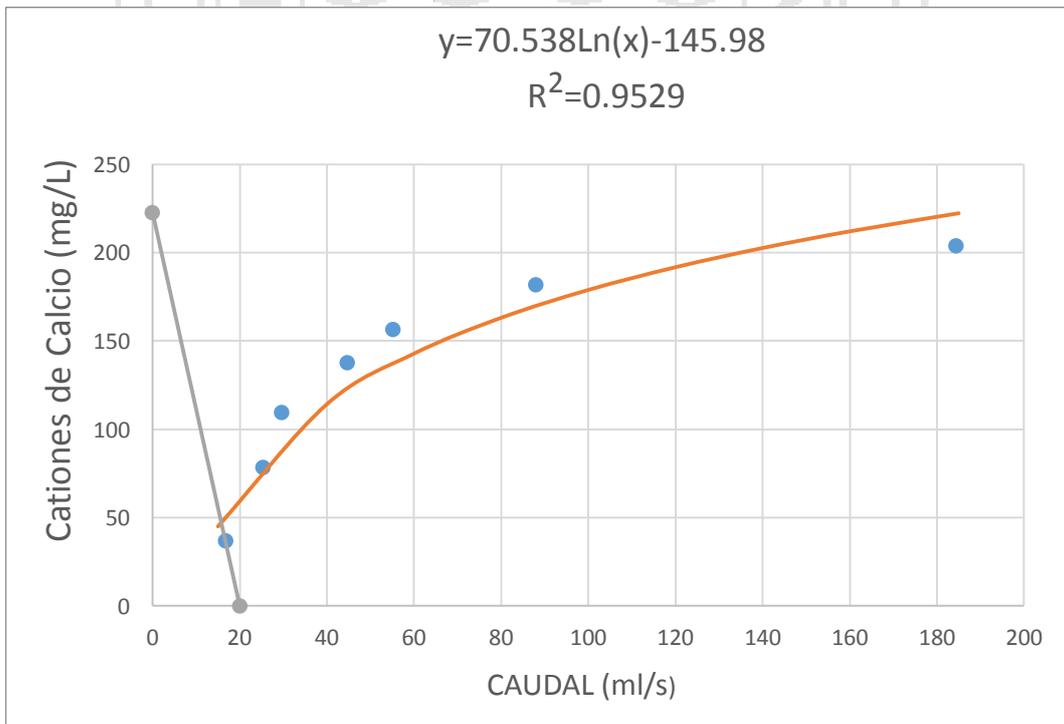
$$(222,656) * (0,117) = 1,2 * q + 0,117 * C$$

De donde tendremos:

$$C = 222,656 - 10,26 q \quad (10)$$

A continuación graficaremos y evaluaremos para los cationes Calcio (Ca^{2+}).

Gráfico 7. Cationes Calcio para la determinación del rendimiento



Para el proceso experimental se tiene el modelo de la ecuación de Freundlich, proceso que se muestra en la gráfica; siendo esta una ecuación semilogarítmica, cuya expresión es la siguiente:

$$Y = 70,538 * \ln(X) - 145,98$$

Obteniéndose un coeficiente de correlación de 95,29 %

El punto de intersección de las gráficas nos dará el punto óptimo, obteniendo así la concentración óptima para los cationes Calcio y el caudal óptimo para este proceso.

En la gráfica se puede observar y obtener el valor óptimo para cationes Calcio (Ca^{2+})

$$C = 51 \text{ mg/L de } Ca^{2+}$$

Con este valor obtendremos el rendimiento del equipo en este proceso para la reducción de cationes Ca^{2+} .

$$\% = \frac{C_F - C}{C_F} * 100$$

$$\% = \frac{222.656 - 51}{222.656} * 100$$

$$\% = 77.09 \%$$

Del gráfico 6, también se puede determinar que el caudal óptimo para la determinación de la dureza total es de aprox. 18 ml/s

3.8.5. DETERMINACIÓN DEL RENDIMIENTO PARA LOS CATIONES MAGNESIO (Mg^{2+}) EN EL INTERCAMBIO CATIONICO.

Determinaremos mediante balance de materia con la ecuación siguiente obtenida del texto de C. J. Geankoplis, y la isoterma formada por las concentraciones a la salida.

$$q_F M + C_F S = qM + CS \quad (11)$$

Dónde:

M = Cantidad de adsorbato o cantidad de resina en Kg.

S = Volumen de la solución de alimentación en m^3

C = Concentración de Cationes Magnesio (Mg^{2+}) en Kg/m^3

q_F = Cantidad de adsorbato por Kg de sólido, se considera cero al inicio.

De las pruebas realizadas se tiene los datos siguientes:

$$C_F = 135,264 \text{ mg/L de } (Mg)^{2+}$$

$S = 0,117 \text{ m}^3$ (volumen total de agua utilizado durante la prueba realizada)

$M = 1,2 \text{ Kg}$ de resina, ya que la densidad de la resina es de $1,2 \text{ g/cm}^3$ ya que el volumen de resina a usar es de 1 litro . (Este valor se tomó de la tesis elaborada en el diseño del equipo con la que se realizó las pruebas, siendo esta un dato del fabricante de las resinas)

Reemplazando en la ecuación de balance de materia tendremos:

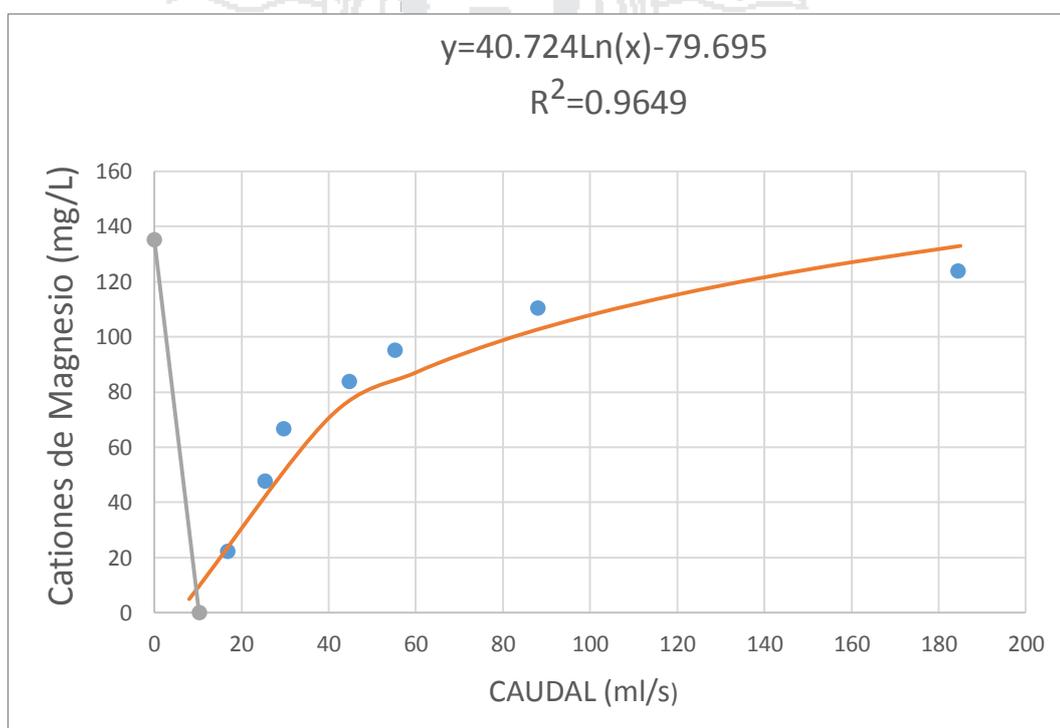
$$(135,264) * (0,117) = 1,2 * q + 0,117 * C$$

De donde tendremos:

$$C = 135,264 - 10,26q \quad (12)$$

A continuación graficaremos y evaluaremos para los cationes Magnesio (Mg^{2+}).

Gráfico 8. Rendimiento para Cationes Magnesio



Para el proceso experimental se tiene el modelo de la ecuación de Freundlich, proceso que se muestra en la gráfica; siendo esta una ecuación semilogarítmica, cuya expresión es la siguiente:

$$Y = 40,724 * \ln(x) - 79,695$$

Obteniéndose un coeficiente de correlación de 96,49 %

El punto de intersección de las gráficas nos dará el punto óptimo, obteniendo así la concentración óptima para los cationes Magnesio y el caudal óptimo para este proceso

En la gráfica se puede observar y obtener el valor óptimo para cationes Magnesio (Mg^{2+}).

$$C = 20 \text{ mg/L. de } Mg^{2+}$$

Con este valor obtendremos el rendimiento del equipo en este proceso para la reducción de cationes Mg^{2+} .

$$\% = \frac{C_F - C}{C_F} * 100$$

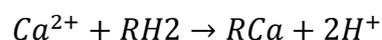
$$\% = \frac{135,264 - 20}{135,264} * 100$$

$$\% = 85,21 \%$$

Del gráfico 6, también se puede determinar que el caudal óptimo para la determinación de la dureza total es de aprox. 13 ml/s

3.9. CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE INTERCAMBIO.

Dada la reacción de los cationes con la resina se tiene la reacción siguiente:



Se puede deducir que la reacción es de primer orden respecto a la dureza expresada como carbonato de calcio.

Por consiguiente se tiene la siguiente ecuación:

$$\frac{dC_A}{dt} = -KC_A \quad (13)$$

Separando variables e integrando:

$$\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -K \int_0^t dt \quad (14)$$

Resolviendo la integral se tiene:

$$\ln C_A = \ln C_{A_0} - K t \quad (15)$$

Reacomodando para despejar K se tiene: ($t = V/Q$)

$$K = \frac{Q}{V_R} \ln \left(\frac{C_{A_0}}{C_A} \right) \quad (16)$$

Se sabe que V_R es el volumen total ocupado por las resinas catiónicas, la que se considera como volumen del reactor, siendo ésta igual a 1 litro.

3.9.1. CALCULO DE LAS CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA LOS DIFERENTES CAUDALES.

$$K = \frac{Q}{V_R} \ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right) \tag{17}$$

Dónde:

Q = Caudal en ml/s

V_R = Volumen del reactor en ml

C_{A0} = Concentración iniciadle cationes.

C_A = Concentración final de cationes.

Para el primer caudal 16,84 ml/s:

$$K = \frac{16,84ml/s}{1000ml} \ln \left(\frac{C_{A0}}{C_A} \right)$$

$$K = 0,0303 s^{-1}$$

De la misma manera para los demas caudales, obteniendose los siguientes resultados:

Tabla 4. Contantes de velocidad de reacción.

Caudal (ml/s)	K (s)
16,84	0,0303
25,40	0,0265
29,73	0,0210
44,70	0,0214
55,15	0,0193
87,95	0,0175
184,50	0,0162

A continuación se muestra la gráfica del caudal con la constante de velocidad de reacción:

Gráfico 9. Caudal Vs. constante de velocidad de reacción

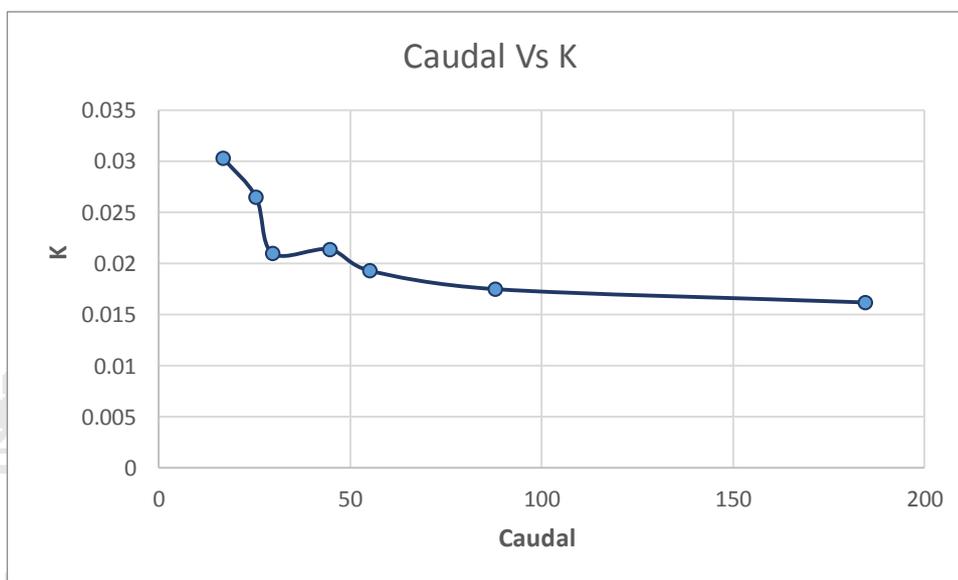
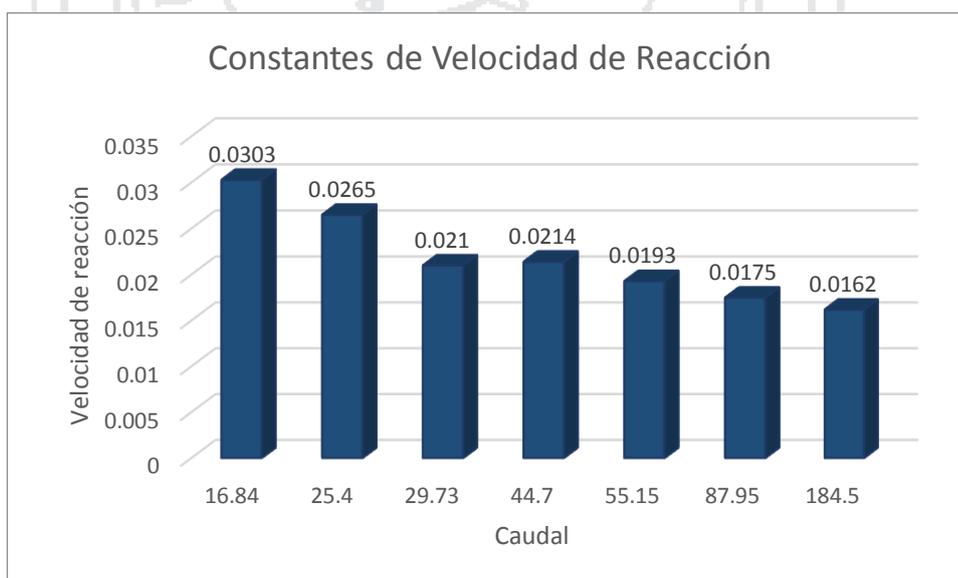


Gráfico 10. Caudal Vs. constante de velocidad de reacción



3.9.2. DETERMINACIÓN DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN PARA CADA CAUDAL EVALUADO

Se calcula haciendo use de la ecuación de velocidad de primer orden:

$$r_a = -Kt \quad (18)$$

Para el primer caudal 16.84 ml/s:

$$r_a = -0,0303 * 92,12$$

$$r_a = -2,79 \text{ mg/sl}$$

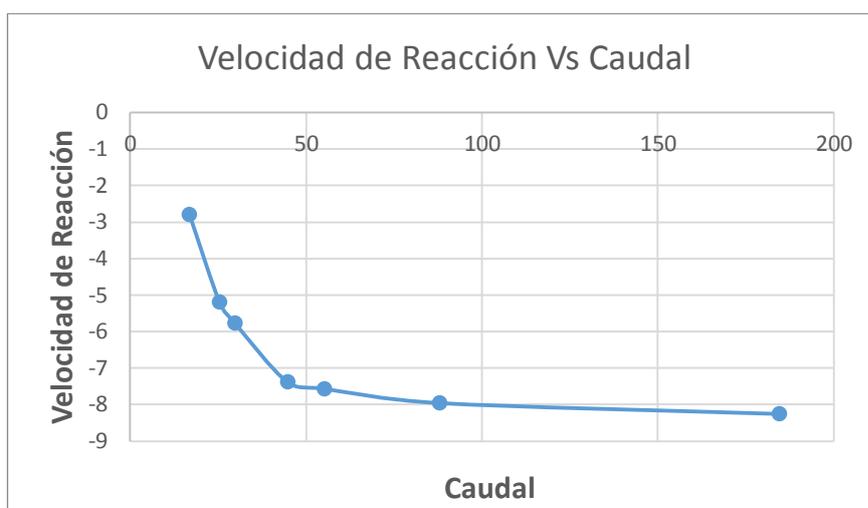
De igual manera para los demas caudales, se tiene la siguiente tabla.

Tabla 5. Velocidad de reacción

Caudal (ml/s)	r_a (mg s ⁻¹ L ⁻¹)
16,84	- 2,790
25,40	- 5,194
29,73	- 5,762
44,70	- 7,382
55,15	- 7,566
87,95	- 7,958
184,50	- 8,256

La siguiente figura nos muestra la gráfica del caudal con la velocidad de reacción.

Gráfico 11. Caudal con la velocidad de reacción



3.9.3. DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN FRACCIONAL Y PORCENTUAL DE LA CONCENTRACIÓN DE CATIONES.

Se determina la fracción de cuanta cantidad de cationes ha sido intercambiado en el intercambiador catiónico de la concentración inicial.

Haremos use de la ecuación siguiente:

$$X_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \quad (19)$$

Resolviendo para las diferentes concentraciones obtenidas se tiene el cuadro siguiente:

Tabla 6. Variación fraccional y porcentual de la concentración de cationes

Caudal (ml/s)	Concent. a la salida C (ppm)	Variación Fraccional (X _A)	Variación Porcentual (%)
16,84	92,12	0,834	83,4
25,40	196,00	0,648	64,8
29,73	274,40	0,507	50,7
44,70	344,96	0,380	38,0
55,15	392,00	0,295	29,5
87,95	454,72	0,183	18,3
184,50	509,60	0,084	8,40

A continuación se muestran las gráficas de la variación porcentual de cationes.

Gráfico 12. Variación porcentual de cationes

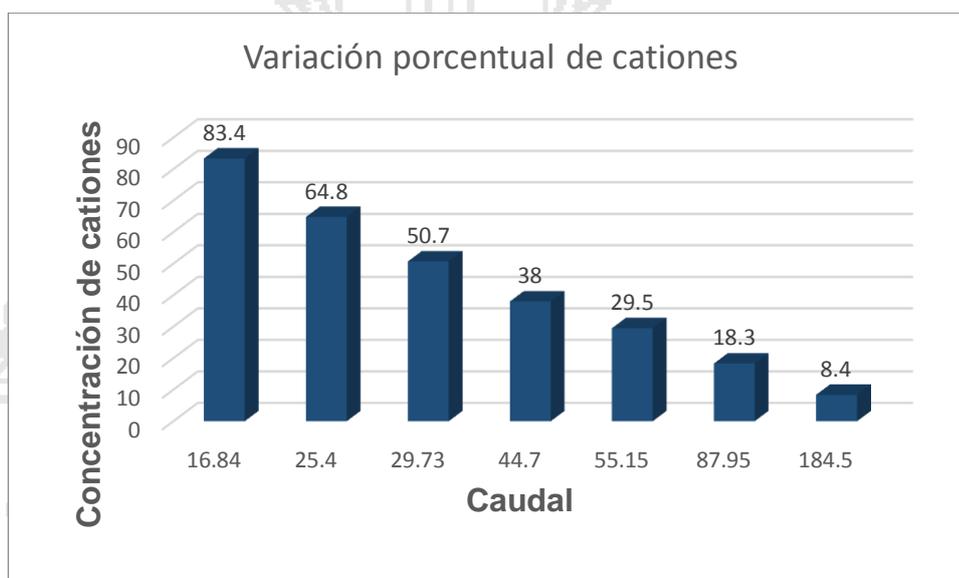
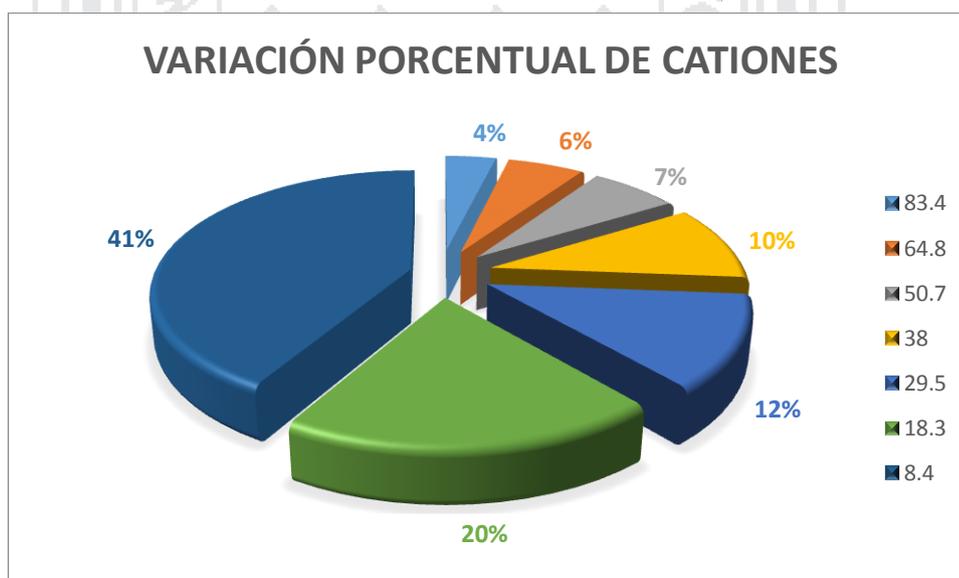


Gráfico 13. Variación porcentual de cationes



CAPITULO IV

CÁLCULO DE INGENIERÍA DE DISEÑO DEL INTERCAMBIADOR IÓNICO

4.1. VOLUMEN DIARIO Y CICLO DE REGENERACIÓN.

Volumen de agua dura a tratar : 450 L/día.

Ciclo de operación por día : 8 horas.

4.2. DUREZA A TRATAR.

De acuerdo a los análisis realizados del agua dura se tiene una dureza total a tratar de 556,40 mg/L.

$$556,40 \text{ mg/L} = 556,40 \text{ g/m}^3$$

$$556,40 \text{ g/m}^3 * 0,450 \text{ m}^3 = 250,38 \text{ g de cationes expresada como } CaCO_3$$

Expresada como equivalentes de $CaCO_3$ se tiene:

$$1 \text{ eq} - \text{g de } CaCO_3 = 50 \text{ g}$$

Entonces:

$$250,38 \text{ g} * 1 \text{ eq} - \text{g} / 50 \text{ g} = 5,01 \text{ eq} - \text{g a eliminar.}$$

4.3. VOLUMEN DE RESINA POR CICLO DE FUNCIONAMIENTO.

$$450 \text{ L/día} * 7 \text{ días/ciclo} = 3150 \text{ L/ciclo de agua dura a tratar.}$$

El tipo de resina a usar para este diseño es la resina catiónica (H^+) Amberlite IR-120, indica el fabricante que tiene una capacidad de 1.5 meq/ml de resina, (tomada de la tesis Diseño y construcción de intercambiador de calor del tipo doble tubo y un intercambiador iónico catiónico — aniónico de lecho fijo para tratamiento de aguas. UNA — Puno. 1999).

Por consiguiente realizaremos el cálculo siguiente:

$$V = \frac{5,01 \text{ eq} - g}{\frac{1,5 \text{ meq}}{\text{ml}} * 1 \text{ eq} - g / 1000 \text{ meq}} = 3340 \text{ ml} = 3,34 \text{ L}$$

Volumen de la resina considerando un ciclo de 7 días y 95 % de eficiencia.

$$V = \frac{3,34 \text{ L} * 7 \text{ días/ciclo}}{0,95} = 24,61 \text{ L}$$

$$V = 25 \text{ L}$$

Volumen de resina aniónica necesaria.

La resina aniónica fuerte OH^- indica el fabricante que tiene una capacidad de 1.4 meq/ml de resina también indicada en la tesis mencionada anteriormente.

Si se tiene que eliminar $50,01 \text{ eq} - g$ de aniones, entonces:

$$V = \frac{5.01 \text{ eq} - g}{\frac{1,4 \text{ meq}}{\text{ml}} * 1 \text{ eq} - g / 1000 \text{ meq}} = 3578,57 \text{ ml} = 3,57 \text{ L}$$

Volumen de la resina.

$$V = \frac{3.57 \text{ L} * 7 \text{ días/ciclo}}{0,95} = 23,30 \text{ L}$$

$$V = 26 \text{ L}$$

4.4. DIMENSIONES DE LA COLUMNA.

Los tubos de PVC son comercializadas en tamaños estándar, para este diseño se hará use del tubo de PVC de *diámetro* = 6 plg.

4.4.1. ALTURA DE RESINA.

Para la determinación del volumen se tiene:

$$V_R = A * H_R \quad a \text{ su vez } A = \frac{\pi D_i^2}{4} \quad (20)$$

Dónde:

V_R = Volumen de resina (cm³)

A = Área transversal (cm²)

H_R = Altura de resina (cm)

D_i = Diámetro interior (cm)

Calculo del área transversal:

$$A = \frac{\pi * (15,20)^2}{4}$$

$$A = 181,46 \text{ cm}^2$$

Entonces:

$$H_R = \frac{V_R}{A}$$

$$H_R = \frac{25500 \text{ cm}^3}{181,46 \text{ cm}^2} = 140,53 \text{ cm}$$

$$H_R = 1,40\text{m}$$

4.5. ALTURA DE LA COLUMNA DEL INTERCAMBIADOR IONICO SIN TAPAS.

Generalmente se considera una cámara de expansión del 50%. Pero consideramos 80% de cámara de expansión.

$$H_C = H_R * 1,80$$

$$H_C = 41,40 \text{ cm} \approx 40\text{cm}$$

4.6. ALTURA DE EQUIPO INTERCAMBIADOR TOTAL

Las tapas rosca para el equipo tienen una altura de 60 cm y altura de rosca 2,5 cm cerrando el equipo con un enroscado de 2 cm en ambos extremos y hallando una diferencia sobrante de 4 cm por tapa, tenemos:

$$H_T = H_C + \text{tapas}$$

$$H_T = 40 \text{ cm} + 2(4\text{cm})$$

$$H_T = 48 \text{ cm}$$

4.7. CAÍDA DE PRESIÓN

a) Pérdida de carga *por fricción* (h_f)

El caudal que ingresa al intercambiador iónico será de 0,016 l/s.

Calculando el número de Reynolds (Re) para este flujo en tubería PVC 1/2" clase – 10.

$$Re = \frac{VD\rho}{\mu} \quad (21)$$

$$V = \frac{Q}{A} \quad (22)$$

Calculo del área.

$$A = \frac{\pi(0,0145)^2}{4}$$

$$A = 0,000165 \text{ m}^2$$

Calculo del número de Reynolds.

$$Re = \frac{0,097\text{m/s} * 0,0145\text{m} * 1000\text{Kg/m}^3}{0,0001\text{Kg/ms}}$$

$$Re = 1406,5$$

Resulta flujo laminar por tanto el factor de Fanning será:

$$f = \frac{64}{Re}$$

$$f = \frac{64}{1406,5}$$

$$f = 0,0455$$

Hallando la pérdida de Carga h_f :

$$h_f = f \frac{Lv^2}{D2q} \tag{23}$$

Cálculo de la longitud total:

$$L = L_t + L_e$$

Dónde:

L = Longitud total (m)

L_t = Longitud de tubería (m)

L_e = Longitud equivalente por accesorios (m)

Longitud de tubería: $L_t = 2,70 \text{ m}$

Tabla 7. Longitud equivalente por accesorios

ACCESORIOS	CANT.	Leu	Le
- Válvulas totalmente abiertas	03	2,55	7,65
- Empalmes de Tee	05	0,15	0,75
- Tee confluencia de ramal (paso recto)	03	0,15	0,45
- Tee derivación a ramal	02	2,50	5,00
- Codos 90 °	02	0,50	1,00
- Unión Universal	04	0,15	0,60
- Tubería ensanchamiento brusco	02	0,30	0,60
- Tubería contracción brusca	02	0,10	0,20
- Lecho resina catiónica 0.751 *PSI/pie =1.73 mH20/m	01(0.23m)+	1,73	0.40
- Lecho resina amniótica 0.850 *PSI/pie = 1.96 mH20/m	01(0.23m)+	1,96	0.45
Carga equivalente			17.10

* Los datos del fabricante. Resistencia equivalente por pie lineal de resina mas altura de resina.,

Entonces:

$$L = 2,70 + 17,10$$

$$L = 19,80m$$

$$h_f = 0,01455 * \frac{19,80m * (0,097m/s)^2}{0,0145m * 2 * 9,81m/s^2}$$

$$h_f = 0,03m$$

b) Pérdida de Carga debido a la velocidad del fluido (h_v)

Esta dada por la siguiente relación:

$$h_v = \frac{v^2}{2g} \quad (24)$$

Dónde:

v = Velocidad del fluido (m/s)

g = Aceleración de la gravedad (m/s²)

$$h_v = \frac{(0,097m/s)^2}{2 * 9,81m/s^2}$$

$$h_v = 0,0005 m$$

c) Perdida de Carga por ascenso o descenso del fluido (h_e)

Está dado por la siguiente expresión:

$$h_e = H_1 - H_2$$

Donde:

H_1 = Altura en la que se encuentra la fuente de alimentación del fluido (m).

H_2 = Altura en la que se encuentra el tanque de recepción del fluido (m).

$$h_e = 1,201 - 0,40$$

$$h_e = 0,80 \text{ m}$$

d) Caída de Presión Total (ΔP)

$$\Delta P = h_f + h_v + h_e$$

$$\Delta P = 0,03 + 0,0005 + 0,80$$

$$\Delta P = 0,8035 \text{ m}$$

La resistencia total que se deberá vencer para el funcionamiento deberá ser:

$$\Delta P = 0,8035 * 0,1 = 0,08035 \text{ Kg/cm}^2$$

$$\Delta P = 0,8035 \text{ m H}_2\text{O} * 1,421057 = 1,14 \text{ PSI}$$

Por consiguiente el equipo deberá funcionar con una presión mínima de 1.20 PSI.

4.8. REGENERACIÓN DE LA RESINA

La regeneración de la resina se realizará cada 7020 lt de volumen de agua tratada.

4.8.1. REGENERACIÓN DE LA RESINA CATIONICA

Vergara Yayon F. (1984) recomienda usar la tabla 8 de regeneramiento para el intercambio iónico, para resinas catiónicas regenerar con HCl una dosis de 10 Lb/pe3 = 160,19 g/l de resina.

$$1 \text{ eq} - \text{g} = 36,45 \text{ g HCl}$$

$$\frac{160,19\text{g}}{1} * \frac{\text{leq} - \text{g}}{36,45\text{g}} * \frac{1000\text{meq} - \text{g}}{\text{leq} - \text{g}} * \frac{1\text{lt}}{1000\text{ml}}$$

Concentración de regenerantes = 4,39 meq/ml.

$$\begin{array}{r} 36,45 \text{ g} \text{ ----- } 1000 \text{ ml} \text{ ----- } 1 \text{ N} \\ X \text{ ----- } 25000 \text{ ml} \text{ ----- } 4,39 \text{ N} \end{array}$$

$$X = \frac{36,45 * 25000\text{ml} * 4,39\text{N}}{1000\text{ml} * 1}$$

$$X = 4000,39 \text{ g/eq} - \text{g}$$

Calculamos los g/ml

$$\text{Concentración} = 37 \%$$

$$\text{Densidad} = 1,19 \text{ g/ml}$$

100 g de HCl Impuro contiene 37 g de HCl impuro.

Relacionando concentraciones:

100g de HCl imp ----- 37g HCl puro

$$\frac{1,19g}{cm} \text{ ----- } X$$

$$X = \frac{1,19 * 37}{100} = 0,4403g/ml$$

$$V = \frac{4000,39}{0,4403}$$

$$V = 9085,60 \text{ ml}$$

9085,60 ----- 908,56

X ----- 10,00%

$$X = 100 \text{ ml HCl} \quad 100 \text{ ml HCl}$$

100 ml HCl ----- 1lt

9085,60 ----- X

$$X = 90,85 \text{ L. de HCl}$$

4.8.2. REGENERACIÓN DE LA RESINA ANIÓNICA

Para resinas aniónicas la regeneración es con *NaOH* una dosis de 5 lb/pie³ 80,083 g/lit de resina.

$$\frac{8,0083g}{1} * \frac{leq - g}{40g} * \frac{1000meq - g}{leq - g} * \frac{1/t}{1000ml}$$

Concentración de regenerante = 2,0020 meq/ml

$$\begin{array}{l} 40 \text{ g leq} - g \text{ ----- } 1000 \text{ ml ----- } 1 \text{ N} \\ X \text{ ----- } 26000 \text{ ml ----- } 2 \text{ N} \end{array}$$

$$X = \frac{40,00 * 25000ml * 2N}{1000ml * 1}$$

$$X = 2000g$$

$$\begin{array}{l} \text{Si } 2000 \text{ g ----- } 97\% \\ X \text{ ----- } 100\% \end{array}$$

$$X = 2061,86 \text{ g}$$

$$X = 2,062 \text{ Kg de NaOH}$$

CAPITULO V

ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos y calculados se reportan en el siguiente cuadro de resumen.

Tabla 8. Valores de concentraciones para el proceso dado

Caudal (ml/s)	Conc. Salida (ppm)	Variación de Conc. (ppm)	Cnte. de Veloc. K (s-1)	Veloc. Reacción (mg/s l)	Variación Fraccional (X _A)	Variación Porcentual (%)
16,84	92,12	464,28	0,0303	- 2,790	0,834	83,4
25,40	196,00	360,40	0,0265	- 5,194	0,648	64,8
29,73	274,40	282,00	0,0210	- 5,762	0,507	50,7
44,70	344,96	211,44	0,0214	- 7,382	0,380	38,0
55,15	392,00	164,40	0,0193	- 7,566	0,295	29,5
87,95	454,72	101,68	0,0175	- 7,958	0,183	18,3
184,50	509,60	46,80	0,0162	- 8,256	0,084	08,4

Se puede, analizar y discutir lo siguiente:

- El caudal óptimo de acuerdo a los resultados obtenidos y la gráfica es de 16.84 ml/s, pudiendo considerarse 16 – 17 ml/s.
- La gráfica de la variación de la concentración de cationes respecto a los caudales, se obtiene una gráfica exponencial, tal como se muestra en las gráficas de las reacciones de primer orden. Se observó también que los resultados cinéticos fueron satisfactorios.

- La variación porcentual mayor obtenida fue del 83 %, siendo esta la eficiencia del intercambiador catiónico.
- Se observa también como dato resaltante que la resina se satura en un tiempo corto, esto debido a que el intercambiador está diseñado para tratar agua con dureza de 10 ppm, en este caso se trabajó con agua cuya dureza es de 556.40 ppm expresada como CaCO_3 , razón por la cual se satura en muy rápido, teniendo que ser regenerado en periodos de dos a dos horas y media para trabajos continuos.
- Esta afirmación se determina y demuestra a continuación.

Según la Tesis de diseño del Intercambiador catiónico indica un volumen diario a tratar de 468 litros para agua que contiene 10 ppm de dureza expresada como CaCO_3 .

Indica también un diseño para un ciclo de 15 días, con un trabajo de 8 horas diarias, obteniéndose como dato que por día se debe tratar 4,68 g de cationes expresada como CaCO_3 .

En el ciclo indicado de 15 días se debe tratar 70,2 g de cationes, o también 1,404 *eq - g* a eliminar.

Llegado a esta cantidad las resinas quedan saturadas, procediendo a ser regeneradas con ácido clorhídrico.

En este caso la evaluación se realizó con agua dura que posee 556,40 ppm de dureza, se puede observar que la diferencia de concentración en dureza a tratar es mucha.

El equipo fue diseñado para tratar agua con 10 ppm de dureza, esto nos indica que el Intercambiador Catiónico deberá ser rediseñado para esta agua de 556.40 ppm de dureza, ya que con esta agua llegara a saturarse muy rápido en tiempo muy corto.

Dado estas observaciones calcularemos el tiempo de saturación de las resinas para el agua de 556.40 ppm de dureza.

$$556,40 \text{ ppm} = 556,40 \text{ g/m}^3 * 16,84 * 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s} = 0,0094 \text{ g/s}$$

Se sabe por dato de la tesis del Intercambiador que cuando se llegue a tratar 70,2 g de cationes, el intercambiador estará saturado. Por consiguiente calcularemos el tiempo de saturación de las resinas al tratar el agua con la cual se realizo la evaluación:

$$t = \frac{70,2\text{g}}{0,0094\text{g/s}} = 7468,085 \text{ s.}$$

$$t = 2,07 \text{ h}$$

Para este tiempo el intercambiador de cationes en un proceso continuo llegara a saturarse como se calculó en 2,07 horas.

Evaluando con la cantidad de volumen a tratar especificado en la tesis 468 L/día con 8 horas de operación por día.

$$556,40 \text{ ppm} = 556,40 \text{ g/m}^3 * 0,468 \text{ m}^3 = 260,4 \text{ g} \text{ a tratar por día.}$$

Por consiguiente:

$$260,40 = \frac{\text{g}}{\text{día}} * \frac{\text{día}}{8\text{h}} = 32,55 \text{ g/h.}$$

Evaluando con la cantidad de saturación según el diseño del intercambiador cuya saturación se tiene cuando se llega a tratar 70,2 g de cationes.

Calcularemos el tiempo de saturación para el agua de 556,40 ppm de dureza.

$$t_{sat} = \frac{70,2g}{32,55g/h}$$

$$t_{sat} = 2,16h$$

Por tanto se puede observar que por ambas evaluaciones se obtiene un tiempo de saturación de 2,07 y 2,16 horas.

Por consiguiente para esta concentración de dureza de 556,40 ppm el intercambiador tendrá que regenerarse a cada 2 a 2,5 horas.

Se puede ver que no es recomendable ya que a tiempo muy corto se deberá estar regenerando.

Por tal razón es necesario el rediseño del intercambiador para aguas con la dureza alta de 556,40 ppm.

CONCLUSIONES

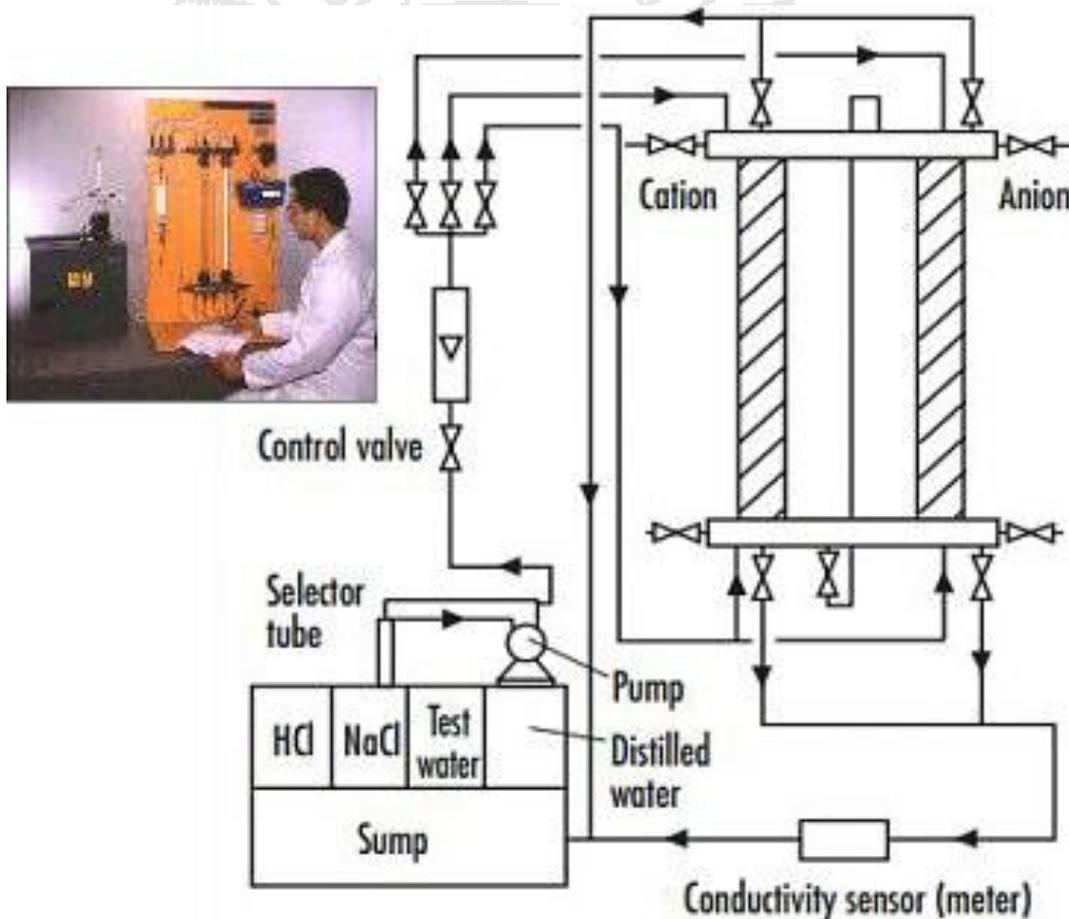
- El agua de abastecimiento a la Ciudad Universitaria de la UNA - Puno, la cual es bombeada desde el sector de Bellavista se determinó que tiene una dureza de 556,4 ppm., siendo esta un agua muy dura.
- La eficiencia del intercambiador se determinó mediante la gráfica de Freundlich, mediante balance de materia, obteniéndose para este proceso de intercambio un rendimiento de 61,36% para la dureza total, 77,09 % para el catión Calcio (Ca^{2+}) y 85,21 % para el catión magnesio Mg^{2+} .
- El tiempo para la regeneración de las resinas se determinó en periodos de 2 - 2,5 horas para uso continuo, esto debido a que las resinas llegan a saturarse rápidamente, ya que la capacidad y cantidad de resina fue diseñada para tratar aguas de dureza baja. Con el nuevo diseño del intercambiador, la regeneración se llevara a cabo por ciclos de 7 días.
- La cinética de reacción para este proceso se determinó como una reacción de primer orden, habiéndose obtenido resultados y gráficas para el mencionado orden de reacción.

BIBLIOGRAFÍA

1. C. GOMELLA H. GUERREE, (1971), "Tratamiento de Aguas para abastecimiento público", Editores Técnica Asociados S.A., Barcelona - España.
2. JIMENO BLASCO, ENRIQUE, (1985), "Análisis de aguas y desagües", Ediciones Banco de Libros 2Da edición, Lima - Perú.
3. FRANK N. KEMMER - MC CALLIAN, NALCO CHEMICAL COMPANY, MC 'GRAW - HILL, (1982), "Manual de aguas, su naturaleza, tratamiento y aplicaciones", Editorial Interamericana México S. A.
4. VERGARA YAYON, FRANCISCO, (1989), "Tratamiento de aguas industriales", Kavi Editores S. A., Lima - Perú.
5. GEANKOPLIS, CHRISTIE J., (1993), "Procesos de transporte y operaciones unitarias", Compañía Editorial Continental S. A. de C.V., México.
6. MARTINEZ HERNANDEZ, MARIA ISABEL, (2003), "Aplicación Tecnológica de un Residuo de la Industria del Acero en la eliminación de metales contaminantes", Tesis Doctoral Universidad Complutense de Madrid, Madrid - España.
7. CONTRERAS ELMER - MARTINEZ GIOVANNA Y RAMOS JANETTE, (1999), "Diseño y construcción de un intercambiador de calor del tipo de doble tubo y un intercambiador iónico catiónico - aniónico de lecho fijo para tratamiento de aguas, Tesis UNA - Puno.
8. McCABE SMITH - HARRIOTT, (2002), "Operaciones Unitarias en Ingeniería Química", Mc Graw - Hill, México.
9. ROBERT R. TREYBAL, (2001), "Operaciones de transferencia de masa", Mc Graw - Hill, México.
10. APARICIO ARAGON WALTER, (2002), "Determinación de la capacidad de adsorción del Chaco aplicado a la extracción de cationes metálicos", Tesis de Post Grado UNA - Puno.



INTERCAMBIADOR IÓNICO



PROPIEDADES FISICAS DE LA RESINA AMBERLITE IR – 120

PROPIEDADES FISICAS DE LA RESINA AMBERLITE IR - 120	
Aspecto	: Ámbar
Forma	: Esférica
Tamaño efectivo, mm	: 0,45 - 0,60
Densidad	: 1,2
Contenido de humedad % en peso	: 45 - 48
Volumen de huecos %	: 35 - 40
Peso neto de embarque g/l	: 800 - 850
Estructura funcional	: R-SO ₃ -H ⁺
Reticulación % DVB	: 8 %
Coefficiente de uniformidad	: 1,6 – 1,8
Solubilidad	: Insoluble en todos los solventes orgánicos comunes, bases y ácidos

Fuente: Especificaciones del fabricante.

CARACTERISTICAS OPERATIVAS DE LA RESINA AMBERLITE
IR – 120

CARACTERISTICAS OPERATIVAS DE LA RESINA AMBERLITE IR - 120	
Capacidad de Intercambio, meq/ml	: 1,5
Espesor recomendado del lecho en cm	: 60 - 90
Caudal de Ablandamiento, m ³ /h	: 12 - 32
Caudal de lavado, m ³ /h	: 12 - 15
Temperatura hasta	: 140 °C
pH	: 0 - 14
Caída de presión por pie de lecho de resina Para agua a velocidad de 8,6 gal/min ft ²	: 0,75 lb/pulg ²

Fuente: Especificaciones del fabricante.