

87-001180

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA



ESTUDIO SOBRE LA POSIBLE CAPACIDAD DE INTERCAMBIO IONICO DE LA LAVA VOLCANICA EN TRATAMIENTO DE AGUA

TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR

**RICARDO ANTONIO LOPEZ
CARLOS ANTONIO MARTINEZ TORRES**

PARA OPTAR AL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

ABRIL DE 1986



T
551.21
L 864e

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR

RECTOR: DR. MIGUEL ANGEL PARADA

SECRETARIO GENERAL: DRA. ANA GLORIA CASTANEDA PADILLA

FACULTAD DE INGENIERIA Y ARQUITECTURA

DECANO: ING. MANUEL ANTONIO CAÑAS LAZO

VICEDECANO: ARQ. JOSÉ ALBERTO CALEDONIO

SECRETARIO: ING. RENÉ MAURICIO MEJÍA MÉNDEZ



ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA

DIRECTOR DE LA ESCUELA: ING. MARIO ANTONIO RUÍZ



"ESTUDIO SOBRE LA POSIBLE CAPACIDAD
DE INTERCAMBIO IONICO DE LA LAVA
VOLCANICA EN TRATAMIENTO DE AGUA "

TRABAJO PRESENTADO POR

RICARDO ANTONIO LOPEZ
CARLOS ANTONIO MARTINEZ TORRES

COORDINADOR

LIC. VICTOR MANUEL SEGURA

ASESORES

ING. CARLOS ROBERTO OCHOA
LIC. FLAVIANO RIVERA SARAVIA

R E C O N O C I M I E N T O

Los autores desean expresar sus sinceras muestras de re conocimiento al coordinador y a los asesores del presente Trabajo de Graduación por su acertada y oportuna orientación durante la realización del mismo.

Además deseamos patentizar nuestro agradecimiento a los Departamentos de Investigaciones Geológicas, Suelos y Sismología del Centro de Investigaciones Geotécnicas, dependencia del Ministerio de Obras Públicas; que brindaron su colaboración espontánea y desinteresada en la consecución de los objetivos trazados.

Se agradece también la ayuda prestada por el personal - del Laboratorio Químico de la Comisión Hidroeléctrica del Rfo -- Lempa (CEL) que efectuó algunos de los análisis químicos que -- aquí se presentan.

Finalmente, los autores quieren dejar constancia de su re conocimiento para aquellas personas que de una manera u otra ayudaron a la realización de este esfuerzo y que aquí no son mencionadas.

D E D I C A T O R I A

Esta obra la dedico especialmente a mi madre MARIA FRANCISCA y a mi abuela - CATALINA LOPEZ, tanto como a mi padre -- RICARDO LINARES.

También dedico la obra a mi abuelo FRANCISCO, PRIMOS y TIOS; con quienes en mi vida he departido gratos momentos y - situaciones de gran importancia para la consecución del presente **triunfo**. Sin olvidar desde luego a los AMIGOS que de al guna forma contribuyeron a que lo materializara

RICARDO ANTONIO

D E D I C A T O R I A

- A MI MADRE: Deseando que sienta que el esfuerzo y la espera no han sido en vano.
- A MIS ABUELOS: Que iniciaron este camino que hoy - culmina y el cual no pudieron terminar conmigo.
- A MI HERMANO: Con la humildad y la admiración de saber que mi triunfo no se compara al suyo.
- A MI ESPOSA: Esperando que comparta conmigo la - conciencia de que valió la pena el sacrificio.
- A MIS HIJOS: Con la disposición de construir las bases de sus futuros triunfos.

CARLOS ANTONIO

R E S U M E N

El conocimiento de las características, propiedades y posibles utilizaciones de los recursos con que cuenta El Salvador, se convierte en el primer paso hacia el aprovechamiento racional de dichos recursos. La lava volcánica, un recurso geológico con que cuenta El Salvador, no ha sido suficientemente estudiada con el objetivo de su aprovechamiento, lo que se convierte en una necesidad técnica y económica.

El presente Trabajo de Graduación constituye un estudio sobre la posibilidad de utilizar la lava volcánica en procesos de intercambio iónico como parte del tratamiento de agua. Con tal objetivo se presenta el marco teórico del trabajo; las investigaciones experimentales realizadas para evaluar los tratamientos a darle a la lava con el fin de convertirla en material intercambiador de iones, determinar las condiciones óptimas en las cuales ésta - funcionaría como tal a nivel de columna y su capacidad para intercambiar iones calcio-magnesio ; así mismo se presenta un estudio técnico de factibilidad del proceso propuesto.

La investigación realizada constituyó las siguientes fases: bibliográfica; experimental, que abarcó diversas operaciones unitarias, tratamientos químicos, pruebas de intercambio iónico y análisis físico-químicos de muestras de agua; y de campo a través de entrevistas a personas que se consideró eran necesarias para lograr una mejor investigación del tema. Se hizo uso también del análisis estadístico de resultados por medio de un diseño experimental fraccionado, un diseño de bloques al azar y el Método de la Diferencia Mínima Significativa (DMS).

Se observó que la lava volcánica ocasiona un intercambio global de iones en el agua, intercambio promovido por iones H^+ y OH^- de la lava; y que el aumento de masa de lava y la disminución del diámetro de partícula ocasionan una mejora en la remoción de iones. Se determinó que la capacidad de intercambio de iones calcio y magnesio de la lava volcánica es de 34 granos -- por pie cúbico de lava.

Las principales conclusiones del trabajo incluyen que la lava volcánica natural puede considerarse como un intercambiador aniónico y catiónico, que su capacidad de intercambio no es sensiblemente mejorada por tratamientos químicos que justifiquen sus costos, bastando su calcinación para mejorarla y que la baja capacidad del material para remover iones calcio y magnesio comparada con la de otros no permite su aplicación en ablandamiento de aguas y, en general, en tratamiento de aguas.

I N D I C E G E N E R A L

| | PAGINA |
|--|--------|
| RESUMEN | vii |
| INTRODUCCION | 1 |
| PARTE I | |
| ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE INTERCAMBIO DE IONES | |
| 1.0. MINERALOGIA DE LA LAVA VOLCANICA Y LAS ZEOLITAS | 5 |
| 1.1. ORIGEN Y COMPOSICION DE LA LAVA VOLCANICA .. | 5 |
| 1.1.1. EL MAGMA | 5 |
| 1.1.2. LAS ROCAS IGNEAS | 5 |
| 1.1.3. LA LAVA | 7 |
| 1.1.3.1. COMPOSICION DE LA LAVA VOLCANICA EXISTENTE EN EL SALVADOR | 9 |
| 1.2. LAS ZEOLITAS NATURALES | 10 |
| 1.2.1. CARACTERIZACION | 10 |
| 1.2.2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES | 11 |
| 1.2.3. ORIGENES | 12 |
| 1.3. ANTECEDENTES DEL USO DE LA LAVA Y SU DISPONIBILIDAD | 12 |
| 1.3.1. LA LAVA COMO ADSORBENTE | 12 |
| 1.3.2. LA LAVA COMO MEDIO FILTRANTE | 13 |
| 1.3.3. LA LAVA COMO AISLANTE TERMICO | 14 |
| 1.3.4. DISPONIBILIDAD DE LAVA EN EL SALVADOR | 15 |
| 2.0. EL PROCESO DE INTERCAMBIO IONICO | 17 |
| 2.1. ASPECTOS GENERALES | 17 |
| 2.2. MATERIALES INTERCAMBIADORES DE IONES .. | 18 |
| 2.2.1. PRINCIPIOS | 18 |
| 2.2.2. CLASIFICACION | 19 |

| | |
|--|----|
| 2.2.3. REGENERACION | 20 |
| 2.3. REACCIONES DE INTERCAMBIO IONICO | 21 |
| 2.3.1. REACCIONES BASICAS | 21 |
| 2.3.2. EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO IONICO | 22 |
| 2.3.3. CONSIDERACIONES CUALITATIVAS DE LA CINETICA DE INTERCAMBIO IONI- CO | 23 |
| 2.3.4. SELECTIVIDAD DE INTERCAMBIO IONICO... | 24 |
| 2.4. TECNOLOGIA DE INTERCAMBIO IONICO | 26 |
| 3.0. NATURALEZA IONICA DEL AGUA | 29 |
| 3.1. IMPUREZAS EN EL AGUA | 29 |
| 3.2. EFECTOS NEGATIVOS DEL CARACTER IONICO DEL AGUA EN LA INDUSTRIA QUIMICA | 32 |
| 3.2.1. GENERALES | 32 |
| 3.2.2. ESPECIFICOS | 32 |
| 4.0. COMPENDIO DE LA PARTE I PARA REALIZAR LA PARTE II | 35 |

PARTE II

ESTUDIO PRACTICO DE EFECTOS QUIMICOS Y FISICOS PARA TRANSFORMAR LA LAVA VOLCANICA EN INTERCAM- BIADOR DE IONES

| | |
|---|----|
| 5.0. PARTE EXPERIMENTAL | 37 |
| 5.1. TRATAMIENTOS A LA ROCA VOLCANICA | 37 |
| 5.1.1. TRATAMIENTOS FISICOS A LA LAVA VOL- CANICA | 39 |
| 5.1.2. TRATAMIENTOS QUIMICOS A LA LAVA CAL- CINADA | 39 |
| 5.2. PRUEBAS DE INTERCAMBIO IONICO CON LA LAVA TRATADA | 42 |
| 6.0. RESULTADOS EXPERIMENTALES | 43 |

| | PAGINA |
|--|--------|
| 7.0. TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS | 49 |
| 7.1. PROCEDIMIENTO | 49 |
| 7.1.1. ANALISIS DE VARIANZA | 49 |
| 7.1.2. METODO DE LA DIFERENCIA MINIMA SIGNIFI- CATIVA (DMS) | 50 |
| 7.2. ANALISIS ESTADISTICO | 51 |
| 7.2.1. CONDUCTIVIDAD | 51 |
| 7.2.2. pH | 52 |
| 7.2.3. CARBONATOS | 52 |
| 7.2.4. BICARBONATOS | 53 |
| 7.2.5. DUREZA | 53 |
| 7.2.6. SODIO | 54 |
| 7.2.7. SILICE | 55 |
| 7.2.8. CLORUROS | 55 |
| 7.2.9. SULFATOS | 56 |
| 8.0. DISCUSION DE RESULTADOS | 57 |

PARTE III

EVALUACION DE LA LAVA VOLCANICA TRANSFORMADA EN EL LABORATORIO

| | |
|--|----|
| 9.0. DISEÑO EXPERIMENTAL | 60 |
| 9.1. ELECCION DE LAS VARIABLES | 60 |
| 9.1.1. NIVELES DE LAS VARIABLES | 63 |
| 9.2. DISEÑO EXPERIMENTAL UTILIZADO | 65 |
| 9.2.1. OBTENCION DE LA REGRESION POLINOMIAL .. | 65 |
| 10.0. PARTE EXPERIMENTAL | 68 |
| 10.1. PROCEDIMIENTO | 68 |
| 10.1.1. PRUEBAS DE INTERCAMBIO IONICO | 68 |
| 10.1.2. ANALISIS DE DUREZA | 70 |
| 11.0. DATOS EXPERIMENTALES | 71 |
| 12.0. EVALUACION ESTADISTICA | 73 |
| 12.1. CALCULO DE LA REGRESION POLINOMIAL | 74 |

| | |
|--|----|
| 12.2. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS... | 76 |
| 13.0. DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE LA LAVA VOLCANICA PARA LA REMOCION DE IONES CALCIO Y MAGNESIO | 84 |
| 13.1. PRUEBAS DE AGOTAMIENTO | 84 |
| 13.2. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO | 86 |
| 14.0. DISCUSION DE RESULTADOS | 89 |
| 14.1. DEL DISEÑO EXPERIMENTAL | 89 |
| 14.2. DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO | 90 |

PARTE IV

ESTUDIO TECNICO DE FACTIBILIDAD

| | |
|--|-----|
| 15.0. OPERACIONES PARA TRANSFORMAR LA ROCA VOLCANICA EN INTERCAMBIADOR DE IONES | 92 |
| 16.0. FACTIBILIDAD TECNICA DE EMPLEAR LA ROCA VOLCANICA EN ABLANDAMIENTO DE AGUA..... | 94 |
| 17.0. APROVECHAMIENTO DE LA LAVA VOLCANICA COMO MATERIAL INTERCAMBIADOR DE IONES | 97 |
| 17.1. EN TRATAMIENTO DE AGUA | 97 |
| 17.2. EN LA AGRICULTURA | 98 |
| 17.3. PARA EFECTUAR CONCENTRACIONES DE IONES | 99 |
| 17.4. FRACCIONAMIENTO DE MEZCLAS | 99 |
| 17.5. OTROS USOS | 99 |
| CONCLUSIONES | 101 |
| RECOMENDACIONES | 103 |
| REFERENCIAS | 104 |
| APENDICES | 108 |
| I. TOTAL DE ANIONES Y CATIONES EN MUESTRAS DE AGUA | 109 |

| | PAGINA |
|---|--------|
| II. FORMULAS Y CALCULOS ESTADISTICOS | 110 |
| III. ANALISIS FISICO-QUIMICO DE AGUAS | 116 |

I N D I C E D E T A B L A S

| | PAGINA |
|--|--------|
| TABLA 1. 1. COMPOSICION QUIMICA Y MINERALOGICA PROMEDIO DE LOS PRINCIPALES TIPOS DE ROCAS IGNEAS | 8 |
| TABLA 1. 2. COMPOSICION QUIMICA DE LA LAVA SALVA DOREÑA | 9 |
| TABLA 3. 1. PRINCIPALES IMPUREZAS DEL AGUA | 30 |
| TABLA 3. 2. UNIDADES PARA LA DUREZA DEL AGUA | 31 |
| TABLA 6. 1. MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD | 43 |
| TABLA 6. 2. MEDICIONES DE pH | 44 |
| TABLA 6. 3. DATOS DE CARBONATOS | 44 |
| TABLA 6. 4. DATOS DE BICARBONATOS | 45 |
| TABLA 6. 5. DATOS DE DUREZA | 45 |
| TABLA 6. 6. DATOS DE SODIO | 46 |
| TABLA 6. 7. DATOS DE POTASIO | 46 |
| TABLA 6. 8. DATOS DE SILICE | 47 |
| TABLA 6. 9. DATOS DE CLORUROS | 47 |
| TABLA 6.10. DATOS DE SULFATOS | 48 |
| TABLA 7. 1. ANALISIS DE VARIANZA PARA CONDUCTIVIDAD | 51 |
| TABLA 7. 2. ANALISIS DE VARIANZA PARA pH | 52 |
| TABLA 7. 3. ANALISIS DE VARIANZA PARA CARBONATOS | 52 |
| TABLA 7. 4. ANALISIS DE VARIANZA PARA BICARBONATOS | 53 |
| TABLA 7. 5. ANALISIS DE VARIANZA PARA DUREZA | 53 |
| TABLA 7. 6. ANALISIS DE VARIANZA PARA SODIO | 54 |
| TABLA 7. 7. ANALISIS DE VARIANZA PARA SILICE | 55 |
| TABLA 7. 8. ANALISIS DE VARIANZA PARA CLORUROS | 55 |
| TABLA 7. 9. ANALISIS DE VARIANZA PARA SULFATOS | 56 |
| TABLA 8. 1. ANALISIS DE AGUA CON DIFERENCIA SIGNIFICA- TIVA ENTRE TRATAMIENTOS Y LOS MEJORES TRATA MIENTOS A LA LAVA VOLCANICA | 57 |
| TABLA 9. 1. VARIABLES Y SUS NIVELES | 64 |
| TABLA 11. 1. DENSIDAD EMPACADA DE LA LAVA VOLCANICA | 71 |
| TABLA 11. 2. DATOS EXPERIMENTALES DE ACUERDO AL DISEÑO EXPERIMENTAL DE 3 FACTORES CON DOS NIVELES (YATES).. | 72 |

| | |
|--|----|
| TABLA 12. 1. RESULTADOS ESTADISTICOS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES | 73 |
| TABLA 12. 2. CALCULO MATRICIAL PARA LA OBTENCION DE LA REGRESION POLINOMIAL | 75 |
| TABLA 12. 3. APLICACION DEL POLINOMIO A LAS CON <u>DI</u> CIONES DE CADA ENSAYO | 76 |
| TABLA 13. 1. DATOS DE LAS PRUEBAS DE AGOTAMIENTO DE LA LAVA VOLCANICA | 84 |
| TABLA 13. 2. AGOTAMIENTO DE LA LAVA RESPECTO AL VOLU <u>MEN</u> DE AGUA TRATADA | 86 |
| TABLA 13. 3. CAPACIDAD DE LA LAVA VOLCANICA | 88 |
| TABLA 15. 1. CAPACIDAD DE LOS EQUIPOS EMPLEADOS PARA TRANSFORMAR LA ROCA VOLCANICA EN MATE- RIAL INTERCAMBIADOR DE IONES | 93 |
| TABLA 16. 1. PROPIEDADES DE LAS TRES PRINCIPALES ZEO <u>L</u> LITAS DE SODIO | 95 |

I N D I C E D E F I G U R A S

| | PAGINA |
|--|--------|
| FIGURA 1. 1. SERIE DE REACCIONES DE BOWEN | 7 |
| FIGURA 2. 1. ISOTERMAS DE INTERCAMBIO PARA LA REAC- CION $Ca^{++} + 2 Na^+R^- = Ca^{++}R_2^- + 2Na^+$ | 25 |
| FIGURA 2. 2. OPERACION EN COLUMNA DE UN CAMBIADOR IO- NICO | 27 |
| FIGURA 2. 3. DETERMINACION DE LA CAPACIDAD UTIL DE UNA COLUMNA DE INTERCAMBIO IONICO | 28 |
| FIGURA 5. 1. TRATAMIENTOS A LA ROCA VOLCANICA | 38 |
| FIGURA 5. 2. TRATAMIENTOS FISICOS A LA ROCA VOLCANICA .. | 40 |
| FIGURA 5. 3. TRATAMIENTOS QUIMICOS A LA LAVA CALCINA DA | 41 |
| FIGURA 5. 4. PRUEBAS DE INTERCAMBIO CON LA LAVA VOLCANICA TRATADA | 42 |
| FIGURA 10. 1. APARATO PARA LAS PRUEBAS DE INTERCAMBIO IONICO | 69 |
| FIGURA 12. 1. DUREZA DEL AGUA TRATADA VRS TIEMPO ($D_p = 0.3585$ mm) | 78 |
| FIGURA 12. 2. DUREZA DEL AGUA TRATADA VRS TIEMPO ($D_p = 0.9485$ mm) | 79 |
| FIGURA 12. 3. DUREZA DEL AGUA TRATADA VRS MASA ($D_p = 0.3585$ mm) | 80 |
| FIGURA 12. 4. DUREZA DEL AGUA TRATADA VRS MASA ($D_p = 0.9485$ mm) | 81 |
| FIGURA 12. 5. DUREZA DEL AGUA TRATADA VRS DIAMETRO ($W = 300$ g DE LAVA) | 82 |
| FIGURA 12. 6. DUREZA DEL AGUA TRATADA VRS DIAMETRO ($W = 250$ g DE LAVA) | 83 |
| FIGURA 13. 1. AGOTAMIENTO DE LA LAVA VOLCANICA RESPECTO AL TIEMPO | 85 |
| FIGURA 13. 2. AGOTAMIENTO DE LA LAVA RESPECTO AL VOLUMEN DE AGUA TRATADA | 87 |

I N T R O D U C C I O N

1

El aprovechamiento integral de los recursos con que -- cuenta un país debe convertirse en un objetivo a conseguir por los planificadores de la actividad económica del mismo y por los profesionales cuyas disciplinas científicas los ligan a dichos -- recursos.

La lava volcánica, un material con que cuenta la -- geología salvadoreña , se convierte en un recurso natural que podría aprovecharse en base a sus características mineralógicas. Ya algunos trabajos han sido elaborados, en los que se pretende la utilización de la lava en alguna aplicación industrial. En estos trabajos se ha demostrado que la lava tiene buenas propiedades adsorbentes.

Partiendo de que el intercambio iónico puede ser considerado como un caso especial de adsorción y de que las zeolitas, intercambiadores iónicos naturales, están presentes generalmente en la lava, se puede proponer la idea de que la lava volcánica sometida a algún tratamiento funcione como intercambiador -- iónico.

El intercambio iónico es una operación ampliamente usada en el tratamiento de aguas para la remoción de iones indeseables en un uso particular de éstas. Además, es útil para concentrar soluciones diluidas de electrolitos, para preparar reactivos químicos e incluso en catálisis.

Diversos materiales han sido usados a nivel industrial como intercambiadores, entre éstos se puede mencionar a las resinas sintéticas, materiales carbonáceos y zeolitas naturales o sintéticas. Los materiales intercambiadores, una vez usados deben regenerarse para ser reutilizados, aunque no todos presentan esta propiedad.

Los materiales empleados en la industria salvadoreña para el tratamiento de agua son en su totalidad importados, -

causando su adquisición fuga de divisas, al igual que los reactivos para la regeneración.

La lava volcánica existente en El Salvador puede clasificarse como de la serie basáltica en base a su contenido de sílice. Esto sugiere la presencia de zeolita en la lava salvadoreña y justifica la investigación propuesta.

En ese orden de ideas, la primera parte del presente trabajo consta de tres capítulos dedicados a revisar aspectos generales del intercambio iónico como proceso; a estudiar la mineralogía de la lava volcánica y las zeolitas y a discutir los efectos de la composición iónica del agua sobre los procesos de las industrias químicas.

En la segunda parte del trabajo se describe la investigación experimental tendiente a definir el tratamiento más adecuado a darle a la lava volcánica para convertirla en intercambiador. Esta experimentación incluye los tratamientos físicos necesarios para reducirla de tamaño, los tratamientos químicos seleccionados a evaluar, pruebas directas de intercambio iónico con agua cruda y análisis físico-químicos a las muestras de agua. Se incluye también el análisis estadístico de los resultados obtenidos para evaluar la diferencia entre los tratamientos dados a la lava volcánica. Se finaliza eligiendo a la calcinación como el tratamiento más adecuado y a la dureza como la función objetiva a evaluar en la siguiente parte.

La tercera parte busca definir las mejores condiciones a las que la lava volcánica calcinada puede funcionar como material intercambiador de calcio y magnesio a nivel de columna, -- que es como el proceso ocurre industrialmente. También define la capacidad de intercambio del material. De esta manera, incluye una revisión de aspectos básicos del diseño experimental, herramienta estadística utilizada para definir las condiciones óptimas del proceso; una descripción de las corridas experimentales realizadas y la evaluación estadística de los resultados obtenidos y al final se evalúa la capacidad de intercambio

de la lava.

En la cuarta parte del trabajo se hace un estudio técnico de factibilidad del aprovechamiento de la lava como intercambiador, partiendo del dato de capacidad de intercambio obtenido en la parte anterior. Se propone así mismo algunas posibles aplicaciones a investigar de la lava como material intercambiador.

Finalmente se incluyen las conclusiones y recomendaciones pertinentes.

Se debe mencionar también que el presente trabajo enfrentó ciertas limitaciones para su realización, como la falta de equipo y tiempo para los análisis de agua lo que determinó - que no se pudiera efectuar un análisis completo de los iones presentes en el agua.

PARTE I
ESTUDIO DE LOS MECANISMOS DE
INTERCAMBIO DE IONES

1.0 MINERALOGIA DE LA LAVA VOLCANICA Y LAS ZEOLITAS

1.1. ORIGEN Y COMPOSICION DE LA LAVA VOLCANICA

Todas las rocas existentes sobre la corteza terrestre tienen su origen primario en un material común: el magma.

1.1.1. EL MAGMA (1, 2, 3, 4, 5, 6)

El magma es una solución que contiene los constituyentes químicos, que al ser enfriados suficientemente, cristalizan formando los diversos minerales que forman la roca resultante. Es una mezcla de compuestos silicáticos de composición variable. Los elementos comunes en la mezcla son oxígeno, silicio, aluminio, hierro, calcio, magnesio, sodio, titanio y potasio. La sílice (SiO_2) es el constituyente más abundante; la alúmina (Al_2O_3) el segundo. La proporción de sílice varía desde cerca de 45% hasta 70% del total. Varios tipos de magmas y sus rocas ígneas resultantes se clasifican por su contenido de sílice, así se tiene a los basaltos, andesitas y riolitas como rocas volcánicas con 50%, 60% y 70% aproximadamente de sílice. El magma incluye además componentes volátiles como CO_2 , H_2O , F, Cl, S, P, etc.

Las diversas clases de evolución magmática se engloban en tres tipos de procesos: la diferenciación magmática, la asimilación y la mezcla de magmas. La diferenciación magmática abarca todos los procesos por los cuales un magma decididamente homogéneo se descompone en fracciones desiguales que, en último término, forman rocas de composiciones diferentes. Con mucho, el proceso más importante de la diferenciación magmática es el fraccionamiento del magma resultante de la cristalización, proceso que se conoce como CRISTALIZACION FRACCIONADA y que consiste en la cristalización sucesiva de los diferentes minerales producto de la reacción del mineral previamente formado, con porciones todavía fluidas del líquido magmático inicial. Las series de reacciones se aprecian en la figura 1.1., donde el olivino y la anortita son los primeros minerales en cristalizar a partir de un

magma basáltico. Estas reacciones se conocen como SERIES DE REACCION DE BOWEN (6).

1.1.2. LAS ROCAS IGNEAS (1, 2, 6)

A pesar que, como se mencionó al inicio de este numeral, todas las rocas existentes en la corteza terrestre tienen su origen primario en el magma, ulteriores procesos de transformación han determinado la clasificación de las rocas en tres grupos:

- a. Rocas ígneas o primarias
- b. Rocas sedimentarias o secundarias
- c. Rocas metamórficas

Las rocas ígneas, como su nombre indica, son aquellas que se han formado por el enfriamiento y posterior solidificación de una masa de material rocoso, al mismo tiempo caliente y fluida, conocida con el nombre de magma rocoso. Aproximadamente el 65% de la corteza terrestre son rocas ígneas. Dependiendo de la profundidad a que se consolide el magma se reconocerán tres tipos de rocas ígneas: PLUTONICAS o INTRUSIVAS, formadas a gran profundidad, HIPABISALES a profundidades intermedias y VOLCANICAS o EFUSIVAS si se trata de un magma depositado como lava en la superficie terrestre con enfriamiento y solidificación rápidos.

Las principales rocas ígneas abarcan una gama de composición ejemplificada por las rocas plutónicas: granito, diorita y gabro o por sus correspondientes rocas volcánicas: riolita, andesita y basalto. La roca plutónica más común es el granito, y la volcánica más abundante el basalto.

El basalto cubre extensas áreas superficiales en for

ma de coladas de lava. En base al contenido de sílice las rocas ígneas pueden clasificarse en básicas, intermedias y ácidas. Los principales tipos de rocas ígneas son reportados en la tabla 1.1. con sus correspondientes composiciones químicas y mineralógicas promedio.

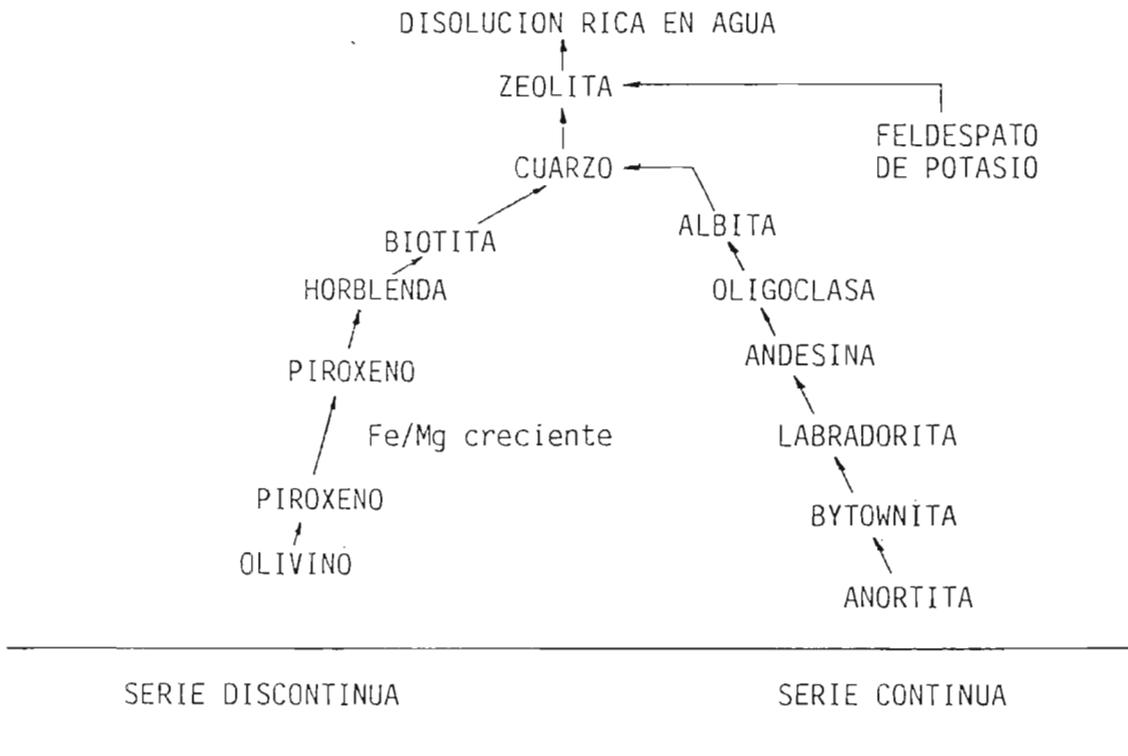


Fig. 1.1. SERIE DE REACCIONES DE BOWEN (6)

1.1.3. LA LAVA

La lava es un magma derramado por un respiradero volcánico sobre la superficie de la Tierra. Es la forma de presentación característica de las rocas volcánicas típicas, variando el espesor de los derrames individuales desde unos cuantos centímetros hasta varios cientos de metros (6).

La composición de la lava volcánica es la misma de las rocas volcánicas con las que está asociada. En general las rocas ígneas pueden dividirse según su composición en -

TABLA 1.1. COMPOSICION QUIMICA Y MINERALOGICA PROMEDIO
DE LOS PRINCIPALES TIPOS DE ROCAS IGNEAS (1)

| | GABRO-BASALTO (Roca Básica) | DIORITA-ANDESITA (Roca Intermedia) | GRANITO-RIOLITA (Roca Acida) |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| OXIDOS | PORCENTAJE DE OXIDO | | |
| SiO ₂ | 48.4 | 54.5 | 72.0 |
| TiO ₂ | 1.3 | 1.5 | 0.4 |
| Al ₂ O ₃ | 16.8 | 16.4 | 13.9 |
| Fe ₂ O ₃ | 2.6 | 3.3 | 0.9 |
| FeO | 7.9 | 5.2 | 1.7 |
| MnO | 0.2 | 0.1 | 0.1 |
| MgO | 8.1 | 3.8 | 0.5 |
| CaO | 11.1 | 6.5 | 1.3 |
| Na ₂ O | 2.3 | 4.2 | 3.1 |
| K ₂ O | 0.6 | 3.2 | 5.5 |
| H ₂ O | 0.6 | 0.8 | 0.5 |
| P ₂ O ₅ | 0.2 | 0.3 | 0.2 |
| MINERALES | PORCENTAJE DEL MINERAL | | |
| Plagioclasa | 56 | 63 | 30 |
| Cuarzo | - | 2 | 27 |
| Feldespato K | - | 3 | 35 |
| Anfbol | 1 | 12 | 1 |
| Biotita | - | 5 | 5 |
| Ortopiroxeno | 16 | 3 | - |
| Clinopiroxeno | 16 | 8 | - |
| Olivino | 5 | - | - |
| Magnetita | 4 | 3 | 2 |
| Ilmenita | | | |
| Apatita | 0.6 | 0.8 | 0.5 |

siete series (7), de las cuales la basáltica constituye más del 90% de las lavas participantes en las erupciones. Como ya se dijo, el contenido de sílice determina tres grandes grupos de rocas volcánicas: basaltos, andesitas y riolitas con 50%, 60% y 70% de sílice respectivamente. Una clasificación semejante puede darse de la lava definiendo lavas basálticas, andesíticas y riolíticas.

1.1.3.1. COMPOSICION DE LA LAVA VOLCANICA EXISTENTE EN EL SALVADOR

En trabajos previos se ha determinado la composición de muestras de lava volcánica proveniente de diferentes lugares. Un análisis realizado en 1976 a muestras de la lava de Quezaltepeque (Volcán de San Salvador) y de San Miguel arrojó los resultados que aparecen en la tabla 1.2. y que permiti

TABLA 1.2. COMPOSICION QUIMICA DE LA LAVA SALVADOREÑA (7)

| ELEMENTO | OXIDO | LAVA DE QUEZALTEPEQUE PORCENTAJE DE OXIDO | LAVA DE SAN MIGUEL PORCENTAJE DE OXIDO |
|-----------------------|--------------------------------|--|---|
| Si | SiO ₂ | 51.360 | 47.080 |
| Al | Al ₂ O ₃ | 15.120 | 19.278 |
| Fe | Fe ₂ O ₃ | 16.016 | 10.468 |
| Ca | CaO | 1.769 | 3.598 |
| Mg | MgO | 1.726 | 2.756 |
| Na | Na ₂ O | 3.687 | 2.835 |
| K | K ₂ O | 1.603 | 0.844 |
| Pérdidas por ignición | | 1.510 | 0.875 |
| Total | | 92.791 | 88.834 |

ten clasificar ambas canteras como de la serie basáltica - (50% de sílice en promedio).

1.2. LAS ZEOLITAS NATURALES

Entre los minerales se encuentra un importante grupo: el de las zeolitas. Por ser éstos los minerales que se espera cumplan la función de intercambiadores iónicos en el -- proceso propuesto, se ha reservado este apartado para tratar con algún detenimiento al grupo de las zeolitas.

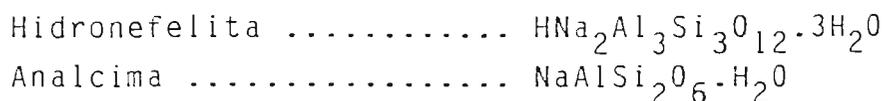
1.2.1. CARACTERIZACION (2, 8)

Bajo el término general de zeolitas se incluye una serie de importantes minerales. Aparecen en las rocas eruptivas solamente como productos secundarios, excepto en el caso notable de la analcita.

Las zeolitas forman una gran familia de silicatos hidratados que gozan de gran semejanza por su composición y paragénesis, así como en la forma de yacimiento. Son silicatos de aluminio con sodio y calcio, con dureza de 3 1/2 a 5 1/2 y peso específico de 2.0 a 2.4. Debido a su estructura abierta, el agua se desprende fácilmente de las zeolitas, dando una -- curva de deshidratación continua.

Las zeolitas más importantes son las siguientes:

| | |
|------------------|--|
| Heulandita | $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ |
| Estilbita | $\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Laumontita | $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ |
| Chabazita | $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ |
| Thomsonita | $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 2 \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ |
| Escolecita | $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ |
| Natrolita | $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |



1.2.2. PROPIEDADES ESTRUCTURALES (2, 8)

Todas las zeolitas son aluminosilicatos de composición general parecida a la de los feldespatos. En general, -- las zeolitas parecen haber sido formadas a partir de feldespatos o feldespatoides. La anortita y la nefelita son causas co munes de minerales zeolíticos. Dentro de la estructura de -- las zeolitas se encuentran cationes intersticiales de sodio, - potasio, calcio y bario formando una estructura abierta con - anchos canales en los que pueden ser fácilmente alojadas el - agua y otras moléculas. Gran parte del interés que tienen las zeolitas es debido a la existencia de estos canales, pues cuan do se calienta una zeolita, el agua de los canales se despren- de fácil y continuamente a medida que se eleva la temperatura, dejando intacta la estructura. Después de la deshidratación - completa de una zeolita, los canales pueden ser vueltos a re- llenar con agua o con amoniaco, vapor de mercurio, vapor de - yodo o con una diversidad de sustancias. Este proceso es selec tivo y depende de la estructura de la zeolita en particular y del tamaño de las moléculas y por ello las zeolitas son utiliza- das como "tamices moleculares".

La otra propiedad útil de las zeolitas, derivada de su estructura y que constituye la propiedad que fundamental- mente se pretende aprovechar en este trabajo es la de intercam biar cationes. Debido a esta propiedad las zeolitas son utiliza- das para el ablandamiento de aguas. La zeolita que se emplea tiene una composición aproximada $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Los iones calcio del agua dura sustituyen a los iones sodio de la zeolita formando $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pasando los iones sodio a la -- disolución. Una vez saturada de iones calcio, se pasa por la zeolita una solución concentrada de cloruro de sodio que re-

genera el material a $\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1.2.3. ORIGENES

La analcima es un mineral secundario formado por acción de las aguas termales, y de este modo se encuentra depositada en cavidades de rocas ígneas y especialmente en las rocas volcánicas. Se encuentra también como mineral principal de ciertas rocas ígneas como los basaltos analcímicos (2).

La natrolita es también de origen secundario y se halla rellenando cavidades en los basaltos. También se encuentra asociada a otras zeolitas y a la calcita.

En iguales condiciones se encuentra a la chabacita y a la estilbita.

Se han encontrado diversas zeolitas en los afloramientos de manantiales geotérmicos. Sin embargo, no son esenciales las altas temperaturas en la formación de zeolitas como lo demuestra el hecho de haberse encontrado abundante zeolita en el fondo del Océano Pacífico (8).

1.3. ANTECEDENTES DEL USO DE LA LAVA Y SU DISPONIBILIDAD

Con el interés del aprovechamiento de un recurso no explotado en El Salvador, como es la lava volcánica, se han realizado algunos estudios sobre su utilización industrial.

1.3.1. LA LAVA COMO ADSORBENTE (7, 9)

En 1976 se realizaron pruebas de adsorción de colorante con lava volcánica proveniente del Volcán de San Salvador y del Volcán de San Miguel. En dichas pruebas se varió el tamaño de partícula y se le sometió a lavados. Los resultados llevaron a concluir que la lava volcánica puede ser utilizada como un adsorbente de tipo selectivo, siendo el tamaño de partícula más adecuado el comprendido entre las mallas 100 y 200 de la serie Tyler cuando se trabaja bajo la acción de la gra-

vedad. Se concluyó además que las propiedades adsorbentes del material no pueden ser incrementadas por tratamientos con ácidos y/o bases fuertes, y que al contrario, dichos tratamientos hacían decrecer tales propiedades. Así mismo se observó - que el proceso de calcinación aumentaba la eficiencia de adsorción, recomendándose someter todo material que sea utilizado como adsorbente a dicho tratamiento.

En 1983 se investigó la capacidad de la lava volcánica como adsorbente en la deshidratación del etanol. Las muestras de lava utilizadas provenían de la zona de El Playón, cerca del Volcán de San Salvador.

Se observó en dichas pruebas que al utilizar lava - como adsorbente las variables con un efecto estadístico significativo sobre el rendimiento del proceso eran la cantidad de masa empleada y el diámetro de la partícula, sin que la presión ejerciera algún efecto significativo. Además, no existía interacción entre dichas variables. Los valores altos de rendimiento se obtuvieron con una masa de 100 g y un tamaño de partícula comprendido entre las mallas 100 y 200 de la serie Tyler. Los ensayos realizados con diámetros menores de 0.1105 mm (mallas 100/200) no dieron efluente. La variación de la velocidad de flujo no fue significativa. Se concluyó que la lava volcánica puede ser utilizada como deshidratante del etanol.

1.3.2. LA LAVA COMO MEDIO FILTRANTE (7 , 10)

En el mismo trabajo de 1976 se evaluaron las propiedades filtrantes de la lava volcánica utilizándola en la filtración de aguas negras provenientes del río Acelhuate. Con porcentajes de retención de sólidos suspendidos del 92% y del 96% se demostró que la lava volcánica posee una gran capacidad para remover sólidos suspendidos en soluciones acuosas. Se concluyó -- que un filtro de lava funcionaría mejor entre más alta fuera la columna de medio filtrante y más pequeño el tamaño de sus partículas.

En otro trabajo de 1979, se utilizó lava volcánica --

como medio filtrante para la remoción de boro y arsénico de las aguas del Lago de Ilopango. En estas pruebas se obtuvo - hasta 95% de remoción de arsénico por el método de filtración directa con lava volcánica; sin embargo la eficiencia en la - remoción del boro fue de solamente 1.5%. Las condiciones de - la columna fueron las siguientes:

| | |
|-----------------------|----------------|
| Tamaño de partícula: | mallas 100/300 |
| Material: | vidrio pyrex |
| Diámetro: | 5.7 cm |
| Altura de la columna: | 99 cm |
| Altura de la cama: | 25.4 cm |

El trabajo llegó a las conclusiones siguientes:

- a. El método de filtración directa con lava volcánica funciona eficientemente para retener el arsénico, no así el boro.
- b. Es económicamente factible abatir el arsénico de las aguas del Lago de Ilopango por filtración con lava volcánica.

Se recomendaba efectuar análisis físico-químicos -- completos de los efluentes provenientes de la filtración directa con lava volcánica para cuantificar las variaciones de los diferentes contaminantes del agua del Lago de Ilopango.

1.3.3. LA LAVA COMO AISLANTE TERMICO (7)

El trabajo citado de 1976 investigó también las propiedades aislantes de la lava volcánica en la forma que se -- describe a continuación.

Se **realizaron** estudios del coeficiente de conductividad térmica de la lava volcánica, a través de pruebas con -

cilindros aislantes fabricados con cemento Portland y lava en proporciones de 75%, 80% y 85% de lava volcánica.

El material de los cilindros cumplió algunas de las propiedades requeridas en un aislante y las pruebas demostraron que podría esperarse resultados más satisfactorios aumentando la proporción de lava; sin embargo esto presentaba el inconveniente de que los cilindros se volvían quebradizos y difíciles de manejar. Se concluyó que la lava volcánica puede ser utilizada como aislante térmico; que no deberá utilizarse a temperaturas superiores a 300⁰F si se desea un aislamiento efectivo; y que puede emplearse en tuberías de industrias alimenticias por su condición de imputrescible.

Además de las pruebas anotadas, existió una propuesta de utilización de basalto en la fabricación de larr mineral y cielos rasos. La propuesta fue hecha por la Misión Geológica Alemana en El Salvador en 1978 y se basa en un serio estudio técnico-económico. El depósito de basalto a ser explotado está ubicado en Los Tercios, al este de Suchitoto. Sin embargo, esta propuesta no se concretó (11).

1.3.4. DISPONIBILIDAD DE LAVA EN EL SALVADOR (7)

En El Salvador, las canteras de lava basáltica están ubicadas en los siguientes lugares:

- a. Volcán de Izalco. Localizado en la zona occidental del país, tiene la mayor capacidad de explotación actual. Se estima su producción en 1×10^8 metros cúbicos.
- b. Volcán de Santa Ana. Ubicado en la zona occidental del país tiene buen acceso y facilidad de recolección del material. Su capacidad de producción puede estimarse en 16×10^6 metros cúbicos de lava.

- c. Cerro Singüil. También en el Occidente del país. Su capacidad de explotación se estima en 1×10^6 metros cúbicos de lava.
- d. Volcán San Diego o Cerro Quemado. Se encuentra ubicado al norte de la zona occidental. Su acceso es bueno. Su producción se estima en 4×10^6 metros cúbicos de lava.
- e. Volcán de San Salvador. Ubicado en la zona central del país. Tiene buen acceso y su capacidad de producción se estima en 40×10^6 metros cúbicos de lava.
- f. Volcán de San Miguel. Se encuentra ubicado en la zona oriental del país. Consta de tres diferentes coladas. Su capacidad de producción puede estimarse en 80×10^6 metros cúbicos de lava.

2.0 EL PROCESO DE INTERCAMBIO IONICO

2.1. ASPECTOS GENERALES

El proceso de intercambio iónico se presenta cuando - existe una reacción química reversible, resultado de la transferencia de cantidades equivalentes de iones (12) entre un medio sólido poroso pulverizado de intercambio y una solución - diluída. La reacción suele efectuarse por el paso de una co-rriente de la solución a través de un lecho o manto del sólido intercambiador.

Todos los materiales intercambiadores de iones llegan a un punto de saturación en el cual ya no ejercen ninguna ac-ción sobre la solución que pasa por ellos, es decir que la solución sale con el mismo contenido de iones con que entra. A este punto se le llama de saturación y a la cantidad de iones eliminados por unidad de volumen de material intercambiador, se le llama capacidad total.

El término intercambio iónico se aplica también a otro proceso que efectuándose del mismo modo no representa una reac-ción de doble descomposición, éste es, la eliminación de moléculas completas del seno del líquido por la acción absorbente del material que forma el lecho (13).

Existen cambiadores catiónicos y aniónicos. Los catiónicos tienen una estructura cargada negativamente, pero sus poros contienen cationes que mantienen su electroneutralidad. -- Los cambiadores aniónicos poseen las cargas eléctricas exactamente opuestas. Para ser efectivos los intercambiadores deben: a) contener sus propios iones; b) ser insolubles en agua; y c) proporcionar suficiente espacio en su estructura porosa para que los iones pasen libremente al interior y hacia el exterior del sólido (14).

La tecnología moderna del intercambio iónico comenzó en 1935 con el descubrimiento de las resinas sintéticas de intercambio iónico. Sin embargo tanto las zeolitas naturales -- como las sintéticas continúan en el comercio. Naturalmente, no todos los materiales que pueden intercambiar iones han sido -- usados con resultados prácticos en el tratamiento de aguas (13, 14).

Los sistemas de intercambio iónico pueden ser considerados como "unidades iónicas de filtración" que pueden ordenarse según las condiciones lo requieran (15):

2.2. MATERIALES INTERCAMBIADORES DE IONES

2.2.1. PRINCIPIOS

Los suelos son cambiadores importantes de iones, especialmente los suelos arcillosos. También los sedimentos del fondo en ríos y lagos poseen una capacidad considerable de intercambio, sobre todo para los cationes. La alúmina, SiO_2 , -- MnO_2 , los fosfatos y sulfuros metálicos, la lignina, proteínas, celulosa, madera, células vivientes, carbón y resinas; tienen propiedades de intercambio iónico (14).

Los sólidos intercambiadores de iones utilizados inicialmente fueron minerales porosos, naturales que contienen sílica: las zeolitas, como por ejemplo el mineral $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (16). Las zeolitas de arena verde (glaucónita) se obtienen por lavado, calentamiento hasta una fusión superficial ligera y tratamiento con NaOH de la glaucónita. Después de la saturación de la zeolita, por su uso, puede regenerarse poniéndola en contacto con una solución salina (16). La zeolita manganosa es producida por tratamiento de la glaucónita -- con sulfato manganoso, permanganato de potasio, de tal forma que películas de óxido mangánico recubren la arena. Luego de

un período de uso es necesario regenerar la zeolita con permanganato de potasio (17). Desde hace algunos años se fabrican intercambiadores carbonáceos marca "Zeo-Karb", preparados a partir de carbón natural sulfonado con ácido sulfúrico concentrado, el cual adhiere los grupos de intercambio de ácido sulfónico $-SO_3H$ a la matriz orgánica del material original. -- Los intercambiadores pueden regenerarse con ácido (17).

En los Estados Unidos de Norte América, se encontró un barro bentonítico con propiedades bastante fuertes de intercambiador. El barro adquiría sus propiedades cuando era reducido a partículas de tamaño adecuado y sometido a cocimiento, pero el proceso de intercambio iónico no se realizaba con suficiente rapidez (13).

2.2.2. CLASIFICACION

Los materiales que producen intercambio iónico han sido clasificados basándose en la clase de iones que eliminan y en la naturaleza del material intercambiador. Los intercambiadores se clasifican de la siguiente manera (13):

I. Intercambiadores de cationes

A - Inorgánicos

1. Naturales

- a - No Modificados (arena verde o glauconita)
- b - Modificados (arena verde activada)

2. Sintéticos (Gel Zeolitas sintéticas)

B - Orgánicos

1. Naturales

- a - No Modificados (turberas, lignitos)
- b - Modificados (carbónes sulfonados Zeo-Karb)

2. Sintéticos (de constitución química bien definida)

- a - Resinas tipo tanin-formaldehídicas
- b - Resinas tipo fenol-formaldehídicas

II. Absorbentes de aniones

A - Inorgánicos

- 1. Naturales (dolomita)
- 2. Sintéticos (silicatos de metales pesados)

B - Orgánicos

- 1. Naturales
 - a - No Modificados (cuerno, lana, etc.)
 - b - Modificados (asfalto tratado con álcalis)
- 2. Sintéticos (resinas amino-formaldehídicas, de-acidite)

2.2.3. REGENERACION

Casi en ninguna aplicación de los intercambiadores se puede lograr su capacidad total, sino que se utilizan mientras dan un efluente o producto, cuyas impurezas estén dentro de -- ciertos límites aceptables (13), entonces, cuando la concentración de los iones que se están eliminando de la solución, alcance es tos límites, se habrá alcanzado "el punto de fuga" (14).

Una vez que se ha agotado el material hasta su capacidad útil o de punto de fuga, es necesario regenerarlo, las cantidades de reactivos justas para la regeneración se dan por medio de niveles de regeneración (18) que implican las libras de regenerante por pie³ de material cambiador. De esta manera la eficiencia de regeneración se define como las libras de regenerante por kilogramo de iones removidos (19).

La regeneración del material consiste en lo siguiente: suspender la corriente de agua, lavar el lecho del mate-

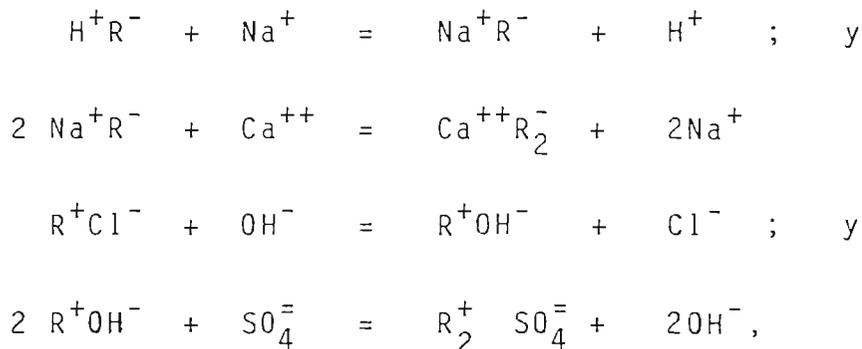
rial intercambiador con agua, a contracorriente, desechando -- esta agua; hacer pasar a través del mismo una cantidad fija de una solución de concentración dada del reactivo que se usa -- como regenerante. La regeneración del material cambiador depende de hasta qué punto sea económicamente rentable (13).

Entre los reactivos de regeneración podemos mencionar salmueras; ácidos como H_2SO_4 y HCl ; y bases como $NaOH$, Na_2CO_3 y NH_4OH . La clase de regenerante a usar dependerá de los iones que se han eliminado de la solución y de la naturaleza química del cambiador sólido de iones.

2.3. REACCIONES DE INTERCAMBIO IONICO

2.3.1. REACCIONES BASICAS

El proceso de intercambio iónico puede formularse de la siguiente forma:



en donde R^- y R^+ representan a la red cargada negativa y positivamente del intercambiador catiónico o aniónico correspondiente. El balance de cargas entre la solución y el medio de intercambio iónico debe ser tal que se mantenga la electroneutralidad entre ellos, debe mantenerse constante el número de cargas y no el número de iones dentro o en la superficie del gránulo de cambiador. Por ejemplo un ión Ca^{++} desplaza a 2 iones Na^+ (14).

Si los iones intercambiados son sodio se dice que el intercambiador opera en ciclo sodio; mientras que si son H^+ - entonces se dice que opera en ciclo hidrógeno (13).

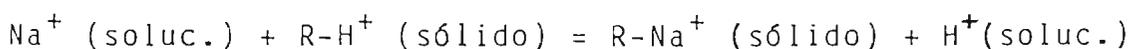
El resultado de que un intercambiador opere en ciclo sodio es que el contenido de sólidos totales no disminuye y - el efluente contiene las mismas cantidades de iones (bicarbonatos, sulfatos y cloruros). En tanto que el resultado neto - en ciclo hidrógeno es que los iones calcio, magnesio, sodio y potasio son eliminados del agua y la cantidad teórica de - H_2CO_3 , H_2SO_4 y HCl que corresponden a los bicarbonatos, sulfatos y cloruros presentes en el agua cruda, se encuentra en el efluente (20).

Los ácidos pueden ser eliminados por intercambiadores de ion-hidróxido. ya que los radicales aniónicos de los ácidos son cambiados por OH^- .

2.3.2. EQUILIBRIO DE INTERCAMBIO IONICO

El diseño de procesos de intercambio iónico se fundamenta en el equilibrio que rige la distribución de los iones entre una fase acuosa y la fase de intercambio iónico (14). - Esta situación puede describirse gráficamente trazando isotermas en forma similar a la adsorción ordinaria. Ecuaciones empíricas como la de Freundlich (16) se han aplicado a estas isotermas.

Puesto que las reacciones de intercambio iónico cumplen la ley de acción de masas, estas reacciones se pueden - escribir para el caso de intercambio catiónico, en la siguiente forma (16):



la constante de la ley de acción de masas es:

$$\alpha = \frac{[R-Na^+]_{\text{sólido}} [H^+]_{\text{soluc.}}}{[R-H^+]_{\text{sólido}} [Na^+]_{\text{soluc.}}} = \left[\frac{Na^+}{H^+} \right]_{\text{sólido}} \left[\frac{H^+}{Na^+} \right]_{\text{soluc.}}$$

En donde los paréntesis cuadrados [] señalan el uso de alguna unidad adecuada de concentración en el equilibrio. Generalmente se expresa en equivalentes por unidad de volumen o masa. Por lo tanto, α representa la adsortividad relativa del Na^+ al H^+ . La α a una temperatura dada varía con la -- concentración catiónica total en la solución y también con -- la concentración de los iones de intercambio en la solución. Además, suministra una interpretación semicuantitativa del -- equilibrio de intercambio iónico para iones específicos. Por el hecho de desconocerse las actividades de los iones en la fase de intercambio iónico y cambiar lo suficiente de acuerdo con la composición iónica de la fase del cambiador, las -- adsortividades relativas no son constantes reales y no repre-- sentan constantes de equilibrio termodinámico.

La adsortividad relativa puede ser considerada como -- un coeficiente de selectividad (14).

2.3.3. CONSIDERACIONES CUALITATIVAS DE LA CINÉTICA DE INTERCAMBIO IÓNICO

Formalmente puede decirse que tres mecanismos determi-- nan la velocidad de intercambio iónico, éstos son: a) difu-- sión de iones de la solución a través de una película líquida a la superficie del intercambiador y viceversa; b) difu-- sión de iones en las partículas del intercambiador y c) reac-- ción química entre los grupos sobre el intercambiador y los iones en solución (21). En ciertas ocasiones la cinética de

la reacción de intercambio (c) puede ser la etapa que controle el proceso, pero en otros, la rapidez de ésta es muy grande comparada con la rapidez de difusión. La rapidez de difusión puede describirse por medio de coeficientes de transferencia de masa adecuados para la difusión a contracorriente equivalente, a través del sólido y a través del líquido; en algunas oportunidades al menos, parece que la difusión en la fase líquida es el paso controlante (16).

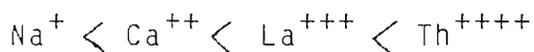
Si los dos iones de intercambio tienen coeficientes de difusión marcadamente diferentes se origina un campo eléctrico en cada fase afectando los procesos de difusión (22).

2.3.4. SELECTIVIDAD DE INTERCAMBIO IONICO

La selectividad del cambiador por un ión se caracteriza por una curva isotérmica. En la figura 2.1. la selectividad del cambiador por los iones calcio aumenta notablemente con la dilución creciente de la solución (14).

Las siguientes normas pueden tenerse siempre en mente (20):

- a) A bajas concentraciones de iones en el agua, - el potencial de intercambio aumenta con el incremento de valencia de los iones que van a -- ser intercambiados.



- b) A bajas concentraciones de iones en el agua, los cuales tienen la misma valencia, el potencial de intercambio aumenta con el número atómico.



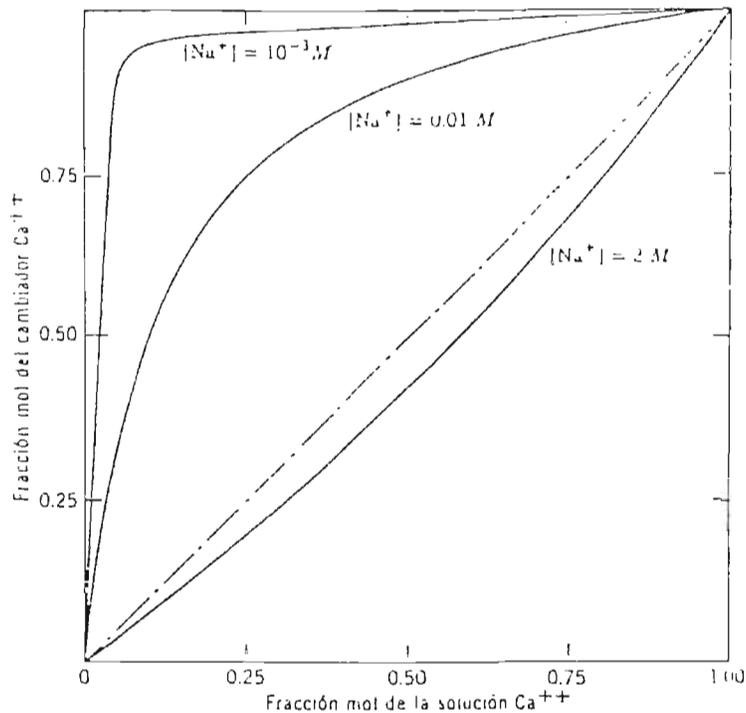


Fig. 2.1. ISOTERMAS DE INTERCAMBIO PARA LA REACCION $\text{Ca}^{++} + 2 \text{Na}^+\text{R}^- = \text{Ca}^{++}\text{R}_2^- + 2 \text{Na}^+$. La línea a 45° - representa a la isoterma para un cambiador sin selectividad.

- c) A altas concentraciones de iones en el agua, algunas veces, el ión de menor valencia tiene el más alto potencial de intercambio con respecto a un ión de mayor valencia.



- d) A altas concentraciones de iones, los potenciales de intercambio de iones de valencia similar no aumentan con el incremento de número atómico, generalmente son similares y algunas veces disminuyen.

- e) Los potenciales de intercambio iónico de H^+ y OH^- varían con la naturaleza del grupo funcional al que están unidos y dependen del ácido o base que se forma y del número de iones H^+ , OH^- contenidos en los ácidos o bases; cuanto más fuertes son es mayor el potencial de intercambio (18).

2.4. TECNOLOGIA DE INTERCAMBIO IONICO

Las soluciones pueden contactar con los intercambiadores de iones en operaciones por lotes, o en columna (percolación).

En las operaciones por lotes, el cambiador y la solución se agitan en un recipiente hasta que se logra el equilibrio (14).

Cuando la operación se realiza en una columna la solución fluye por entre el cambiador iónico acomodado dentro de un cilindro vertical (23).

En la figura 2.2 se muestra esquemáticamente la adsorción en columna de los iones Ca^{++} por un cambiador de la forma Na^+ ($Na^+ R^-$). También se indica la relación de concentración C/C_0 ó $Ca^{++} \text{ final} / Ca^{++} \text{ inicial}$ a través de la longitud de la columna. En cambio la figura 2.3 muestra la relación de concentración anterior como una función del volumen o del total de Ca^{++} pasado a través de la columna. El área delimitada por la curva de fuga es una medida de la capacidad total del lecho de intercambio iónico. La capacidad en el punto de fuga del lecho de intercambio iónico es influida por el tamaño de las partículas del intercambiador, las dimensiones de la columna, la velocidad de flujo, la temperatura y composición de la solución (14).

La curva de fuga por lo general se inclina más con el aumento en la longitud de la columna, el descenso de la velocidad de flujo y la reducción del tamaño de la partícula.

siona pérdidas de la cama compacta, desprendimiento y lavado de contaminantes ligeramente insolubles limpiando así el lecho para la etapa de regeneración.

- c. REGENERACION, Ver Sección 2.2.3.
- d. DESLAVADO, esta operación consiste en hacer circular agua especificada por entre el lecho de material intercambiador de iones para remover la solución residual de regenerante.

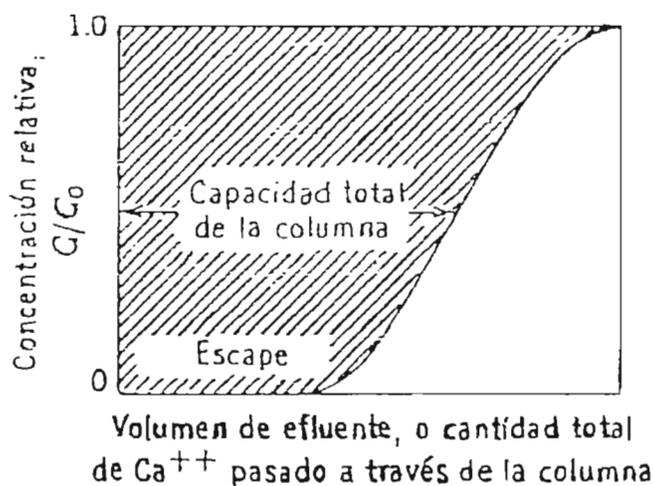


Fig. 2.3. DETERMINACION DE LA CAPACIDAD UTIL DE UNA COLUMNA DE INTERCAMBIO IONICO

3.0 NATURALEZA IONICA DEL AGUA

3.1. IMPUREZAS EN EL AGUA

En la naturaleza el agua actúa como un moderador del clima vaporizándose y condensándose, absorbiendo y disipando energía térmica. Durante este ciclo, el agua disuelve sales y gases los cuales afectan sus posibles usos.

Las impurezas en el agua se clasifican en tres grandes grupos: primero, iónicas y disueltas; segundo, no iónicas e insolubles; y tercero, gaseosas. Con ayuda de la tabla 3.1 se puede tener una mejor idea de esta clasificación (17). Entre los materiales más importantes disueltos en agua natural están oxígeno y dióxido de carbono de la atmósfera, así como también iones calcio, magnesio, sodio, hierro, manganeso, sílice, sulfatos y cloruros; el equilibrio entre el dióxido de carbono atmosférico y los iones bicarbonato y carbonato en solución suministra un sistema poderoso de amortiguación, así que las aguas naturales casi siempre caen en un rango de pH medio de 5 a 9 (15).

El término agua dura se aplica al agua que es resistente a la formación de una espuma estable de jabón, la dureza es causa de las sales disueltas de calcio y de magnesio. La dureza es expresada como "ppm CaCO_3 " a pesar de que cationes de magnesio, cloruro, sulfatos y otros aniones, pueden también estar presentes. Este convenio simplifica mucho los cálculos requeridos en los procesos de tratamiento de agua. Estos iones son comúnmente determinados por análisis y expresados como ppm del ión o ppm de un compuesto específico. Por ejemplo, Cl como NaCl ó SO_4 como Na_2SO_4 . Lo esencial es que las unidades estén claramente especificadas, en (15), se encuentran factores que convierten resultados analíticos de uno o más iones comunes a ppm CaCO_3 .

TABLA 3.1. PRINCIPALES IMPUREZAS DEL AGUA (17)

| IONICAS | Y | DISUELTAS | NO IONICAS E INSOLUBLES | GASEOSAS |
|------------------|---|--------------------|----------------------------|------------|
| <u>CATIONICA</u> | | <u>ANIONICA</u> | | |
| Calcio | | Bicarbonato | Turbidez, fango, lodo, | Dióxido de |
| Magnesio | | Carbonato | suciedad y otra materia | Carbono |
| Sodio | | Hidróxido. | suspendida. | Sulfuro de |
| Potasio | | Sulfato | Color* | hidrógeno |
| Amonio | | Cloruro | Materia orgánica* | Amoníaco |
| Hierro | | Nitrato | Sflice coloidal | metano |
| Manganeso | | Fosfato | Microorganismos, plankton. | Oxígeno |
| | | Sflice | Aceite | Cloro |
| | | Materia Orgánica * | Productos de corrosión | |
| | | Color* | (condensado) | |
| | | | Bacterias | |

* Materia orgánica y color aparecen en ambas columnas debido a que hay muchos tipos: algunas disueltas y iónicas tales como el humus, otras coloides y no iónicas, tales como taninos. También pueden ser materia orgánica disuelta e insoluble, no contemplada en la lista anterior.

La dureza se subdivide en dureza de carbonatos (temporal), la cual es equivalente a la M-alcalinidad del agua, y dureza de no carbonatos (permanente) la cual es la dureza en exceso de la M-alcalinidad. Esta distinción es de sumo interés en procesos de ablandamiento. Otras unidades para expresar la dureza del agua son incluidas en la tabla 3.2 con factores de conversión a ppm CaCO_3 (15).

La alcalinidad es otro término que describe la habilidad de absorber ácidos, medida por titulación en dos pasos.

TABLA 3.2. UNIDADES PARA LA DUREZA DEL AGUA (15)

| UNIDAD | Factor de Conversion a ppm CaCO_3 |
|-----------------------------|---|
| 1 ppm CaCO_3 | 1.0 |
| 1 gramo por U.S. galón | 17.1 |
| 1 Grado Inglés (Clark) | 14.3 |
| 1 Grado Francés | 10 |
| 1 Grado Alemán | 17.9 |
| 1 Miliequivalente por litro | 50 |

La cantidad necesaria para disminuir el pH al punto final de la fenolftaleína, aproximadamente 8.2, es llamada la P-alcalinidad. La cantidad de ácido necesario para disminuir el pH al punto final del anaranjado de metilo, aproximadamente 4, es llamada M-alcalinidad o alcalinidad total. Ambas alcalinidades son rutinariamente calculadas como si la neutralización del ácido fuera debido solamente a CaCO_3 , y los resultados son expresados como ppm CaCO_3 . De nuevo, la razón del convenio yace en que su valor simplifica los cálculos en el ablandamiento de agua. Cuando ambas P y M alcalinidad son conocidas, es posible calcular las concentraciones de iones bicarbonato, carbonato o

hidróxido, así como se establece en (15).

3.2. EFECTOS NEGATIVOS DEL CARACTER IONICO DEL AGUA EN LA INDUSTRIA QUIMICA

3.2.1. GENERALES (17)

En general los efectos perjudiciales pueden ser clasificados como: a) deposiciones o incrustaciones, formadas en calderas y otro equipo intercambiador de calor las -- cuales actúan como aislantes, evitando la eficiente transferencia de calor y causando el debilitamiento de los tubos de la caldera a causa del sobrecalentamiento del metal; b) mala calidad del vapor de la caldera, el cual contiene impurezas que dificultan su uso en equipo tal como turbinas disminuyendo rápidamente su eficiencia; c) coloración, decoloración, manchas, y otros defectos superficiales en productos industriales, y mal sabor y baja calidad en bebidas y alimentos; d) corrosión de calderas, calentadores, y otros recipientes metálicos y tuberías; e) destrucción y desperdicio de varios químicos, tales como jabón y álcalis usados en lavado y secado y operaciones similares, causando precipitados indeseables en la producción o lavado de telas.

3.2.2. ESPECIFICOS (15)

Se refiere a los que pueden ser eliminados por sis

temas de intercambio iónico.

| <u>COMPONENTE</u> | <u>FORMULA QUIMICA</u> | <u>DIFICULTADES CAUSADAS</u> |
|---------------------------|---|---|
| DUREZA | Sales de calcio y magnesio expresadas como CaCO_3 | Gran fuente de incrustaciones en equipo de transferencia de calor, calderas, tuberías, etc. Forma coágulos con el jabón, interfiere con el teñido, etc. |
| ALCALINIDAD | Bicarbonato (HCO_3^-) Carbonato (CO_3^{2-}) e hidróxido (OH^-) expresados como CaCO_3 | Espumación y transporte de vapor con sólidos. - Fragilización de calderas de acero. Bicarbonatos producen CO_2 en el vapor, una fuente de corrosión en las líneas de condensados; igual que los carbonatos. |
| ACIDEZ MINE- RAL LIBRE | H_2SO_4 , HCl , etc. expresados como CaCO_3 | Corrosión |
| SULFATO | SO_4^{2-} | Aumenta el contenido de sólidos en el agua pero no es significativo usualmente. Se combina con el calcio para formar escamas de sulfato de calcio. |
| CLORURO | Cl^- | Aumenta el contenido de sólidos e incrementa el carácter corrosivo del agua. |
| NITRATO | NO_3^- | Aumenta el contenido de sólidos pero industrialmente por lo general no influye. Util para el control de la fragilización en calderas. |

| <u>COMPONENTE</u> | <u>FORMULA QUIMICA</u> | <u>DIFICULTADES CAUSADAS</u> |
|----------------------|-----------------------------|---|
| SILICE | SiO_2 | Escamas en calderas y sistemas de enfriamiento de agua. Depósitos insolubles en paletas de turbinas debido a la vaporización de sílice. |
| HIERRO | Fe^{++} (ferroso) | Desteñidores de agua en precipitación. Fuente de depósitos en líneas de agua, calderas, etc. Interferencias en teñido, curtiembre, fabricación de papel, etc. |
| | Fe^{+++} (férrico) | |
| MANGANESO | Mn^{++} | Igual que el hierro |
| SOLIDOS DISUELTOS | Ninguna | Es la cantidad total de material disuelto, determinada por evaporación. Altas concentraciones de sólidos disueltos causan interferencia en los procesos y espumación en calderas. |
| SULFURO DE HIDROGENO | H_2S | Causa olor a huevo podrido. Corrosión. |
| AMONIACO | NH_3 | Corrosión de aleaciones de cobre y cinc por la formación de iones complejos solubles. |

4.0 COMPENDIO DE LA PARTE I PARA REALIZAR LA PARTE II.

Considerando que la lava es una roca volcánica formada por un conjunto de minerales dentro de los cuales pueden existir minerales zeolíticos, y por otro lado, que los materiales intercambiadores de iones naturales o sintéticos poseen tamaños de partículas adecuados para que se efectue el proceso de intercambio iónico; es necesario someter la roca a un tratamiento físico de reducción de tamaño.

En los procesos de intercambio iónico, requisito indispensable de los materiales intercambiadores de iones es que puedan ser regenerados para su reutilización en dichos procesos. La roca volcánica se encuentra expuesta a las aguas lluvias, por lo que es posible que aquella por filtración de éstas se encuentre agotada; en consecuencia, una vez reducido el tamaño de la roca - puede simularse una regeneración tratándola con soluciones de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, hidróxido de sodio o cloruro de sodio.

Las impurezas de carácter iónico en el agua pueden ser tanto aniónicas, como catiónicas, por lo tanto, para detectar si la lava posee capacidad de remover iones del agua cruda, son necesarios análisis físicos y químicos de agua que involucren aniones y cationes antes y después que el agua haya entrado en contacto con la roca previamente tratada, lo cual, serviría para definir el carácter aniónico o catiónico de la misma.

Aunque los procesos de intercambio iónico pueden ser en operaciones por lotes o en columna, la aplicación práctica del fenómeno se realiza en columna, pero considerando que lo que se pretende en la parte II es detectar y no cuantificar la capacidad de la lava para remover iones de agua cruda; las pruebas de intercambio iónico en la parte II se harán en operaciones por lotes para superar problemas de operación y tiempo que podrían presentarse en el caso de implementar la técnica de la columna.

. PARTE II

ESTUDIO PRACTICO DE EFECTOS FISICOS Y QUIMICOS
PARA TRANSFORMAR LA LAVA VOLCANICA
EN INTERCAMBIADOR DE IONES

5.0 PARTE EXPERIMENTAL

Esta parte experimental se realizó mediante la recolección y tratamiento físico-químico de la roca volcánica, así como también, efectuando pruebas de intercambio iónico con la roca transformada y agua cruda disponible en el lugar de experimentación, es decir, el Centro de Investigaciones Geotécnicas, dependencia del Ministerio de Obras Públicas (M.O.P.). El abastecimiento de agua a dicho centro lo realiza la Administración Nacional de Acueductos y Alcantarillados (A.N.D.A.).

De las pruebas de intercambio iónico se obtuvieron seis muestras de agua a las cuales se les hicieron análisis físicos y químicos, y que junto con los realizados al agua cruda, servirán para determinar a través del método estadístico de Bloques al Azar si existe diferencia estadística significativa entre los tratamientos físico-químicos dados a la roca volcánica para convertirla en un material intercambiador de iones; para luego, mediante un análisis de Diferencia Mínima Significativa (DMS) seleccionar el mejor tratamiento.

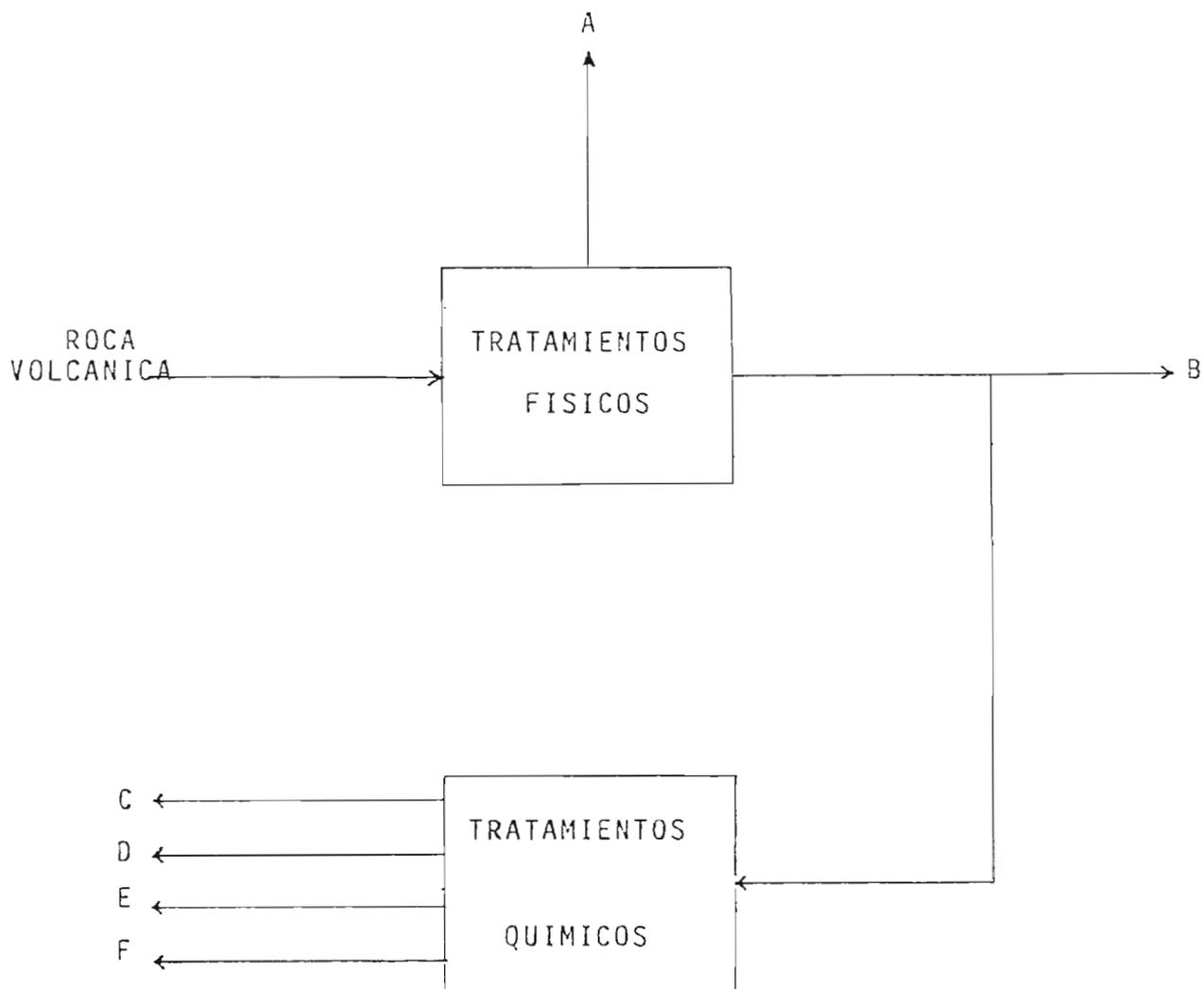
En las subsecciones siguientes se detallan las partes experimentales aludidas anteriormente.

5.1. TRATAMIENTOS A LA ROCA VOLCANICA

En general los tratamientos a la roca volcánica son de dos tipos: físicos y químicos, así como lo muestra el diagrama de bloques de la figura 5.1. (ver la página siguiente); en la cual se pretende dejar claramente establecidas el número y procedencia de muestras de lava para realizar las pruebas de intercambio iónico con agua cruda.

Como puede apreciarse en dicha figura, dos muestras de lava corresponden a los tratamientos físicos y cuatro a --

los tratamientos químicos.



A,B,C,D,E y F son muestras de lava para pruebas de intercambio

Fig. 4.1. TRATAMIENTOS A LA ROCA VOLCANICA

5.1.1. TRATAMIENTOS FISICOS A LA LAVA VOLCANICA

a. REDUCCION DE TAMAÑO DE LA ROCA VOLCANICA

Se realizaron operaciones unitarias tales como secado, trituración, pulverizado y tamizado para efectuar esta parte (ver figura 5.2. en pag.40).

Se secaron 40.23 Kg de roca volcánica en un horno durante dos días a 175°C , triturándose un poco de la roca seca - para luego pulverizarla. Antes de la trituración fue necesario reducirle su tamaño mediante una almógana de 12 lbs.

Parte de la última se tamizó en mallas "Tyler" 16-50 (1.19-0.297 mm), dando como resultado las siguientes fracciones:

| | |
|----------|----------|
| Grueso | 2.155 Kg |
| Retenido | 5.280 Kg |
| Fino | 1.993 Kg |

b. LAVADO DEL RETENIDO Y CALCINACION

El retenido se lavó con 10 galones de agua desionizada. Posteriormente fue eliminada la humedad a 175°C durante 16 horas (Muestra A). De esta lava, fueron calcinados 1150 g , durante 30 minutos a 800°C (Muestra B); el tiempo total para efectuar la calcinación fue de 4 horas (ver figura 5.2).

5.1.2. TRATAMIENTOS QUIMICOS A LA LAVA CALCINADA

Para efectuar los tratamientos químicos se emplearon las siguientes soluciones:

- Acido clorhídrico, 227 ml HCl concentrado por litro;
- Cloruro de sodio, 50 g NaCl por litro;
- Acido sulfúrico, 11.2 ml H_2SO_4 concentrado por litro;
- Hidróxido de sodio, 40 g NaOH por litro.

La forma en que se realizaron los tratamientos, es como sigue:

50 g de lava fueron agitados manualmente con 50 ml de

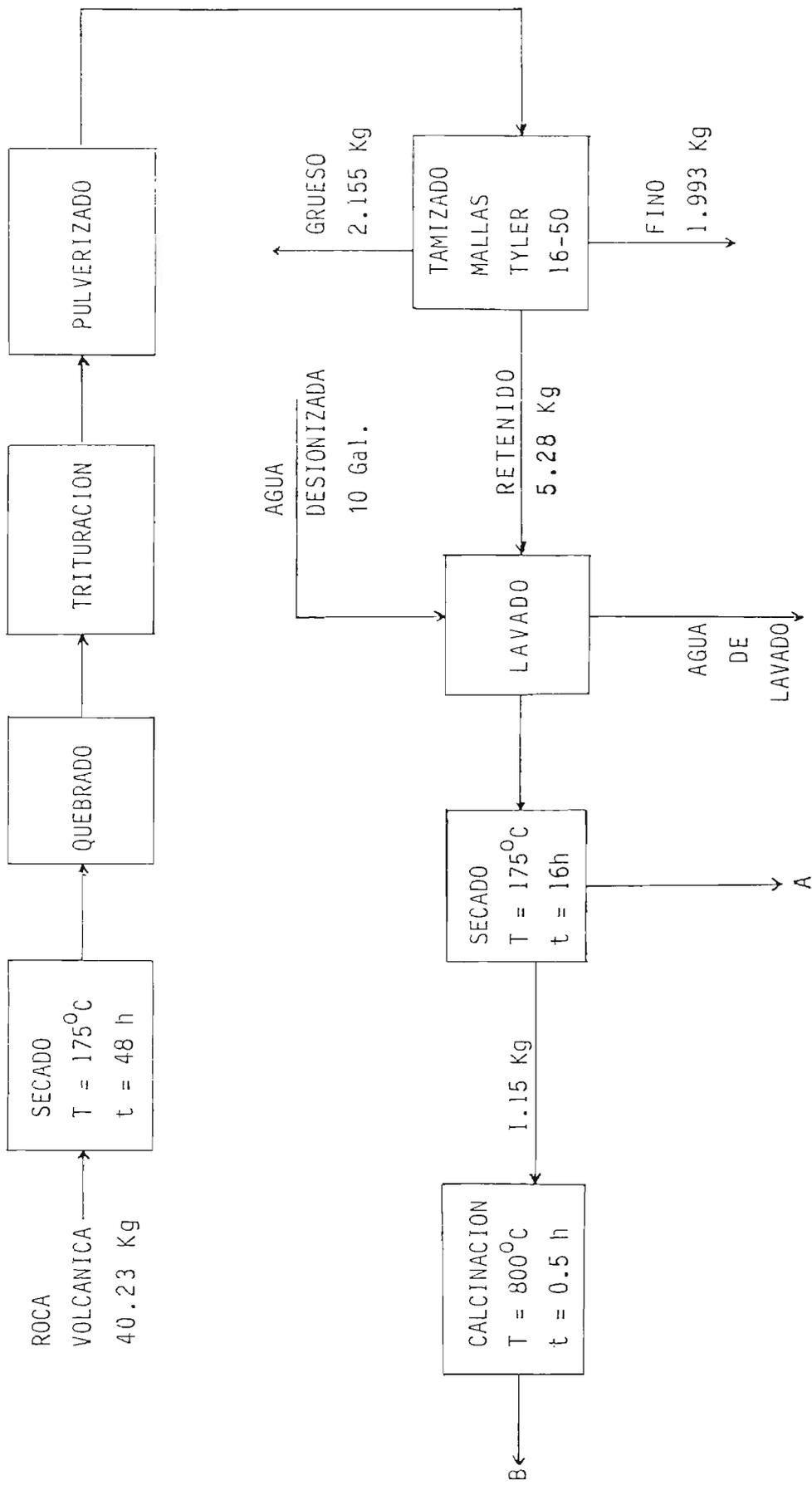


Fig. 5 .2. TRATAMIENTOS FISICOS A LA ROCA VOLCANICA

una solución en particular durante 15 minutos en un vaso de precipitados de 250 ml, y luego fueron lavados con agua desionizada para eliminar la solución remanente. La efectividad de esta operación se controló haciéndole pruebas al agua de lavado con soluciones de AgNO_3 0.1N, para HCl y NaCl; Cl_2Ba 0.5M, para H_2SO_4 ; y agua desionizada con gotas de fenolftaleína como indicador para NaOH.

Los tratamientos químicos se realizaron de acuerdo al diagrama de la figura 5.3. identificándose las muestras de lava C, D, E y F con las soluciones de ácido clorhídrico, cloruro de sodio, ácido sulfúrico e hidróxido de sodio, respectivamente.

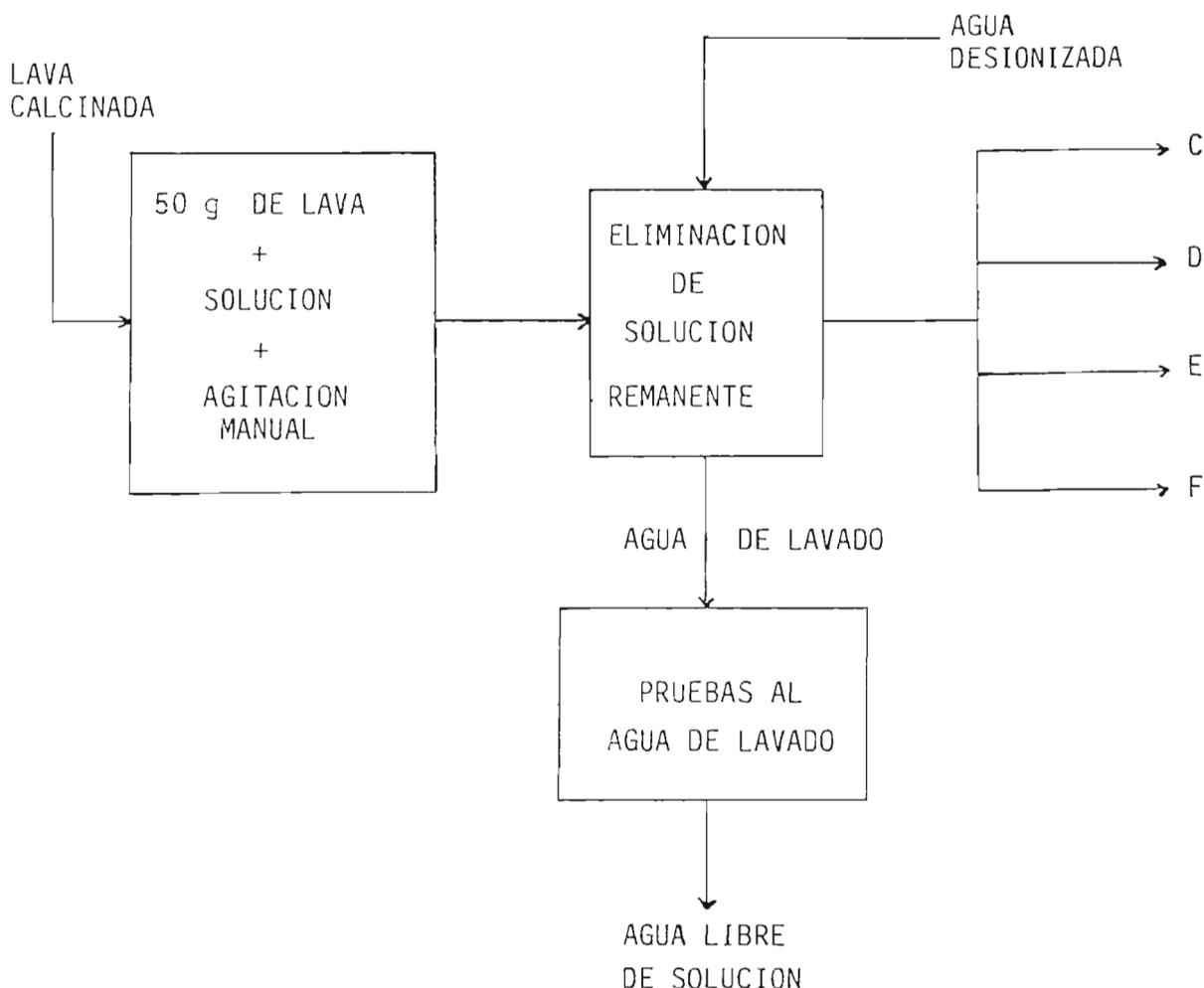


Fig. 5.3. TRATAMIENTOS QUIMICOS A LA LAVA CALCINADA

5.2. PRUEBAS DE INTERCAMBIO IONICO CON LA LAVA TRATADA

Se lavaron por separado 50 g de cada una de las muestras A,B,C,D,E y F con tres porciones de agua desionizada de 100 ml. Poniéndose luego en contacto con porciones de 100 ml de agua a tratar durante 90 segundos hasta completar 900 ml, los cuales, se depositaron en recipientes plásticos de 1 litro. Se escogió un volumen de 900 ml de agua tratada, buscando el agotamiento de la lava, cuya capacidad se ignoraba, y para garantizar tener suficiente muestra para realizar los análisis físico-químicos. El conjunto agua-lava se agitó manualmente en un vaso de precipitados de 600 ml. Dichas pruebas se muestran en la siguiente figura.

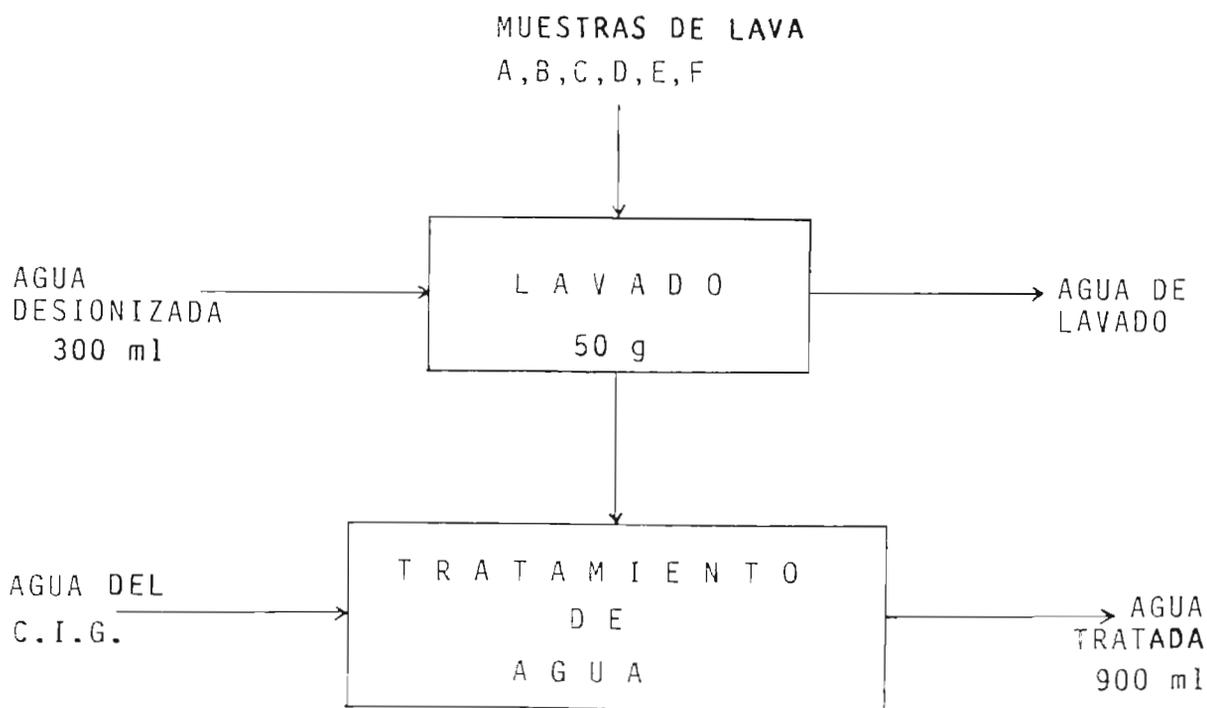


Fig. 5.4. PRUEBAS DE INTERCAMBIO CON LAVA VOLCANICA TRATADA.

6.0 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados de los análisis físico-químicos de agua se reportan a continuación en forma de tablas. Se calculó la media aritmética global de cada experimentación y su desviación estandar para obtener el coeficiente de variación experimental (CVE). Estos valores se reportan así mismo en cada tabla. Tomando un coeficiente de variación máximo tolerable del 10%, se rechazó para el análisis estadístico aquellas pruebas en las que este coeficiente fuera mayor del 10%. Solo el potasio quedó arriba del 10% de CVE. En adelante las siglas C.I.G. corresponden al agua del Centro de Investigaciones Geotécnicas.

TABLA 6.1. MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD (25)
(en micromhos/cm)

| REPLICA | MUESTRA CIG | A | B | C | D | E | F |
|---------|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1 | 700 | 670 | 630 | 620 | 650 | 640 | 670 |
| 2 | | 660 | 640 | 650 | 660 | 650 | 660 |
| 3 | | 670 | 650 | 630 | 660 | 660 | 670 |

$$\begin{aligned}\bar{X} &= 652.2 \\ \sigma &= 15.17 \\ \text{CVE} &= 2.3\%\end{aligned}$$

TABLA 6.2. MEDICIONES DE pH

| MUESTRA | | CIG | A | B | C | D | E | F |
|---------|--|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| REPLICA | | | | | | | | |
| 1 | | 7.95 | 8.6 | 8.5 | 8.6 | 8.6 | 8.6 | 8.5 |
| 2 | | | 8.5 | 8.6 | 8.5 | 8.5 | 8.4 | 8.4 |
| 3 | | | 8.5 | 8.5 | 8.5 | 8.5 | 8.4 | 8.4 |

$$\bar{X} = 8.5$$

$$\sigma = 0.07$$

$$CVE = 0.85\%$$

TABLA 6.3. DATOS DE CARBONATOS
(en ppm de CaCO_3)

| MUESTRA | | CIG | A | B | C | D | E | F |
|---------|--|-----|------|------|------|------|------|------|
| REPLICA | | | | | | | | |
| 1 | | 0.0 | 34.7 | 34.7 | 34.7 | 34.7 | 34.7 | 34.7 |
| 2 | | | 34.7 | 34.7 | 40.4 | 40.4 | 34.7 | 34.7 |
| 3 | | | 34.7 | 34.7 | 34.7 | 40.4 | 34.7 | 34.7 |

$$\bar{X} = 35.65$$

$$\sigma = 2.18$$

$$CVE = 6.12\%$$

TABLA 6.4. DATOS DE BICARBONATOS
(en ppm de CaCO_3)

| REPLICA | MUESTRA CIG | A | B | C | D | E | F |
|---------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 346.5 | 254.1 | 254.1 | 254.1 | 259.9 | 254.1 | 254.1 |
| 2 | | 255.3 | 255.3 | 247.2 | 254.1 | 257.0 | 257.0 |
| 3 | | 254.1 | 254.1 | 257.0 | 251.2 | 255.3 | 257.0 |

$$\bar{X} = 254.72$$

$$\sigma = 2.66$$

$$\text{CVE} = 1.04\%$$

TABLA 6.5. DATOS DE DUREZA
(en ppm de CaCO_3)

| REPLICA | MUESTRA CIG | A | B | C | D | E | F |
|---------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 287.6 | 277.3 | 275.7 | 275.7 | 276.5 | 276.5 | 278.5 |
| 2 | | 275.2 | 273.2 | 273.2 | 276.5 | 279.3 | 279.3 |
| 3 | | 275.2 | 275.2 | 275.2 | 277.3 | 279.3 | 277.3 |

$$\bar{X} = 276.5$$

$$\sigma = 1.87$$

$$\text{CVE} = 0.68\%$$

TABLA 6.6. DATOS DE SODIO (26)
(en ppm de sodio)

| MUESTRA | | | | | | | | |
|---------|-----|------|------|------|------|------|------|--|
| REPLICA | CIG | A | B | C | D | E | F | |
| 1 | 60 | 62.5 | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 | 60.0 | |
| 2 | | 55.0 | 52.5 | 57.5 | 50.0 | 52.5 | 55.0 | |
| 3 | | 57.5 | 55.0 | 60.0 | 57.5 | 67.5 | 55.0 | |

$$\bar{X} = 57.63$$

$$\sigma = 4.15$$

$$CVE = 7.2\%$$

TABLA 6.7. DATOS DE POTASIO (26)
(en ppm de potasio)

| MUESTRA | | | | | | | | |
|---------|-----|------|------|------|------|------|------|--|
| REPLICA | CIG | A | B | C | D | E | F | |
| 1 | 15 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | 15.0 | |
| 2 | | 12.5 | 10.0 | 12.5 | 12.5 | 15.0 | 12.5 | |
| 3 | | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 12.5 | 15.0 | 12.5 | |

$$\bar{X} = 13.47$$

$$\sigma = 1.52$$

$$CVE = 11.3\%$$

TABLA 6.8. DATOS DE SILICE (26)
(en ppm de sílice)

| MUESTRA | | CIG | A | B | C | D | E | F |
|---------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| REPLICA | | | | | | | | |
| 1 | | 111.3 | 104.9 | 107.0 | 107.0 | 111.3 | 109.1 | 102.7 |
| 2 | | | 104.9 | 104.9 | 107.0 | 107.0 | 117.7 | 113.4 |
| 3 | | | 102.7 | 102.7 | 111.3 | 96.3 | 111.3 | 98.4 |

$$\bar{X} = 106.64$$

$$\sigma = 5.26$$

$$CVE = 4.9\%$$

TABLA 6.9. DATOS DE CLORUROS
(en ppm de cloruros)

| MUESTRA | | CIG | A | B | C | D | E | F |
|---------|--|------|------|------|------|------|------|------|
| REPLICA | | | | | | | | |
| 1 | | 42.6 | 35.5 | 35.5 | 32.6 | 35.5 | 35.5 | 38.3 |
| 2 | | | 35.5 | 35.5 | 32.6 | 35.5 | 35.5 | 35.5 |
| 3 | | | 35.5 | 32.6 | 35.5 | 35.5 | 35.5 | 38.3 |

$$\bar{X} = 35.33$$

$$\sigma = 1.54$$

$$CVE = 4.4\%$$

TABLA 6.10. DATOS DE SULFATOS
(en ppm de sulfatos)

| REPLICA | MUESTRA CIG | A | B | C | D | E | F |
|---------|----------------|------|------|------|------|------|------|
| 1 | 75 | 60.1 | 56.5 | 53.7 | 47.3 | 55.3 | 59.3 |
| 2 | | 64.5 | 58.0 | 49.8 | 47.3 | 56.7 | 56.7 |
| 3 | | 60.1 | 56.5 | 48.6 | 52.7 | 59.3 | 58.3 |

$$\bar{X} = 55.6$$

$$G = 4.8$$

$$CVE = 8.6\%$$

7.0 TRATAMIENTO ESTADISTICO DE LOS RESULTADOS

7.1. PROCEDIMIENTO

Habiendo seleccionado el método de Bloques al Azar para el tratamiento estadístico, se hizo uso primeramente - del análisis de varianza para determinar si existía diferencia estadística significativa entre los tratamientos en estudio. De existir diferencia significativa entre tratamientos, los resultados se someten al método de Diferencia Mínima Significativa (DMS) para la selección del mejor tratamiento.

7.1.1. ANALISIS DE VARIANZA (28)

El procedimiento seguido para el análisis de varianza fue el siguiente:

- a. Se encontraron valores de: factor de corrección (FC), sumatoria de cuadrados total (SS_{TT}), sumatoria de cuadrados para tratamientos (SS_T), sumatoria de -- cuadrados para réplicas (SS_R) y error experimental (EE). Las fórmulas para obtener estos valores así como un ejemplo de cálculo aparecen en el apéndice II.
- b. Se hallaron los grados de libertad, las medias de las sumatorias de cuadrados y los valores de la - relación F_c (F calculado) para tratamientos y para réplicas.
- c. Se obtuvieron datos de F_t (F tabulados) a niveles de confianza del 1% y del 5% (27), y se compararon con los F calculados. Si F_c es mayor que ambos F_t , existe diferencia altamente significativa; si es mayor que solamente uno, existe diferencia significativa pero no es alta; y si es menor que ambos, - no hay diferencia significativa. Los valores de - F_t son los mismos para todas las pruebas ya que depende

den unicamente de los grados de libertad de las fuentes de variación (tratamientos, réplicas, - residual). Estos valores son para tratamientos y réplicas, los siguientes:

| | | | |
|-------|----|----|------|
| F_T | al | 1% | 5.64 |
| F_T | al | 5% | 3.33 |
| F_R | al | 1% | 7.56 |
| F_R | al | 5% | 4.10 |

7.1.2. METODO DE LA DIFERENCIA MINIMA SIGNIFICATIVA (DMS). (28)

El propósito de este método es cuantificar la diferencia entre tratamientos. El procedimiento de cálculo es el siguiente:

- Calcular la media aritmética de los datos experimentales por tratamiento.
- Seleccionar la media que muestre la mayor diferencia respecto al agua sin tratar, como valor de referencia y obtener las diferencias entre este valor y las medias de los otros tratamientos.
- Obtener valores de t tabulados, con los grados de libertad del error para niveles de confianza del 5% y del 1%. Estos valores son (28):

$$\begin{aligned}
 t_{5\%} &= 2.228 \\
 t_{1\%} &= 3.169 \\
 df_{EE} &= 10
 \end{aligned}$$

- Calcular DMS al 5% y al 1% según fórmula que aparece en el apéndice II y compararlas con las diferencias obtenidas en b; si las DMS son mayores

que las diferencias en b, los tratamientos son iguales; si solo una DMS es menor, hay diferencia entre tratamientos pero no es alta; y si ambas DMS son menores, existe una alta diferencia entre tratamientos. Estas tres situaciones se simbolizarán por n.s., * y, ** respectivamente.

7.2. ANALISIS ESTADISTICO

7.2.1. CONDUCTIVIDAD

TABLA 7.1. ANALISIS DE VARIANZA PARA CONDUCTIVIDAD

| FUENTE DE VARIACION | SS | dF | SS | Fc | Ft | |
|---------------------|---------|----|--------|----------------------|------|------|
| | | | | | 1% | 5% |
| TOTAL | 3911.11 | 17 | 230.07 | | | |
| TRATAMIENTO | 2844.44 | 5 | 568.89 | 7.53 ^{**} | 5.64 | 3.33 |
| REPLICA | 311.11 | 2 | 155.55 | 2.06 ^{n.s.} | 7.56 | 4.10 |
| ERROR | 755.56 | 10 | 75.56 | | | |

Como hay diferencia significativa entre tratamientos es necesario aplicar el método de la DMS. Para la conductividad, el tratamiento de referencia es el C con una conductividad promedio de 633.33 micromhos/cm. Los valores de la DMS al 1% y 5% son respectivamente: 22.49 y 15.81.

Con los datos anteriores se llega a que los mejores tratamientos son B y C.

7.2.2. pH

TABLA 7.2. ANALISIS DE VARIANZA PARA pH

| FUENTE DE VARIACION | SS | dF | \overline{SS} | Fc | Ft | |
|---------------------|-------|----|-----------------|---------------------|------|------|
| | | | | | 1% | 5% |
| TOTAL | 0.090 | 17 | 0.0053 | | | |
| TRATAMIENTO | 0.030 | 5 | 0.0060 | 2.4 ^{n.s.} | 5.64 | 3.33 |
| REPLICA | 0.035 | 2 | 0.0175 | 7.0 [*] | 7.56 | 4.10 |
| ERROR | 0.025 | 10 | 0.0025 | | | |

7.2.3. CARBONATOS

TABLA 7.3. ANALISIS DE VARIANZA PARA CARBONATOS

| FUENTE DE VARIACION | SS | dF | \overline{SS} | Fc | Ft | |
|---------------------|-------|----|-----------------|----------------------|------|------|
| | | | | | 1% | 5% |
| TOTAL | 81.23 | 17 | 4.78 | | | |
| TRATAMIENTO | 37.91 | 5 | 7.58 | 2.33 ^{n.s.} | 5.64 | 3.33 |
| REPLICA | 10.80 | 2 | 5.40 | 1.66 ^{n.s.} | 7.56 | 4.10 |
| ERROR | 32.52 | 10 | 3.25 | | | |

7.2.4. BICARBONATOS

TABLA 7.4. ANALISIS DE VARIANZA PARA BICARBONATOS

| FUENTE DE VARIACION | SS | dF | \bar{SS} | Fc | Ft | |
|---------------------|--------|----|------------|----------------------|------|------|
| | | | | | 1% | 5% |
| TOTAL | 120.64 | 17 | 7.10 | | | |
| TRATAMIENTO | 18.93 | 5 | 3.79 | 0.38 ^{n.s.} | 5.64 | 3.33 |
| REPLICA | 1.71 | 2 | 0.85 | 0.08 ^{n.s.} | 7.56 | 4.10 |
| ERROR | 100.00 | 10 | 10.00 | | | |

7.2.5. DUREZA

TABLA 7.5. ANALISIS DE VARIANZA PARA DUREZA

| FUENTE DE VARIACION | SS | dF | \bar{SS} | Fc | Ft | |
|---------------------|-------|----|------------|----------------------|------|------|
| | | | | | 1% | 5% |
| TOTAL | 59.24 | 17 | 3.48 | | | |
| TRATAMIENTO | 41.62 | 5 | 8.32 | 5.04 [*] | 5.64 | 3.33 |
| REPLICA | 1.14 | 2 | 0.57 | 0.35 ^{n.s.} | 7.56 | 4.10 |
| ERROR | 16.48 | 10 | 1.65 | | | |

Al igual que con la conductividad, hay diferencia significativa entre tratamientos, y también, el tratamiento de referencia es el C con una dureza igual a 274.70 ppm CaCO_3 ; en este caso los valores para la DMS al 1% y 5% son en su orden: 3.32 y 2.34.

Los datos anteriores conducen a definir los tratamientos A,B,C y D como los mejores.

7.2.6. SODIO

TABLA 7.6. ANALISIS DE VARIANZA PARA SODIO

| FUENTE DE VARIACION | SS | dF | SS | Fc | Ft | |
|---------------------|--------|----|-------|-------|------|------|
| | | | | | 1% | 5% |
| TOTAL | 293.40 | 17 | 17.26 | | | |
| TRATAMIENTO | 47.57 | 5 | 9.51 | 0.94 | 5.64 | 3.33 |
| REPLICA | 144.44 | 2 | 72.22 | 7.12* | 7.56 | 4.10 |
| ERROR | 101.39 | 10 | 10.14 | | | |

7.2.7. SILICE

TABLA 7.7. ANALISIS DE VARIANZA PARA SILICE

| FUENTE DE VARIACION | SS | dF | \overline{SS} | Fc | Ft | |
|---------------------|--------|----|-----------------|----------------------|------|------|
| | | | | | 1% | 5% |
| TOTAL | 470.20 | 17 | 27.66 | | | |
| TRATAMIENTO | 166.83 | 5 | 33.37 | 1.55 ^{n.s.} | 5.64 | 3.33 |
| REPLICA | 87.54 | 2 | 43.77 | 2.03 ^{n.s.} | 7.56 | 4.10 |
| ERROR | 215.83 | 10 | 21.58 | | | |

7.2.8. CLORUROS

TABLA 7.8. ANALISIS DE VARIANZA PARA CLORUROS

| FUENTE DE VARIACION | SS | dF | \overline{SS} | Fc | Ft | |
|---------------------|-------|----|-----------------|----------------------|------|------|
| | | | | | 1% | 5% |
| TOTAL | 40.38 | 17 | 2.38 | | | |
| TRATAMIENTO | 23.94 | 5 | 4.79 | 3.07 ^{n.s.} | 5.64 | 3.33 |
| REPLICAS | 0.87 | 2 | 0.43 | 0.28 ^{n.s.} | 7.56 | 4.10 |
| ERROR | 15.57 | 10 | 1.56 | | | |

7.2.9. SULFATOS

TABLA 7.9. ANALISIS DE VARIANZA PARA SULFATOS

| FUENTE DE VARIACION | SS | dF | \bar{SS} | Fc | Ft | |
|---------------------|--------|----|------------|----------------------|------|------|
| | | | | | 1% | 5% |
| TOTAL | 396.71 | 17 | 23.34 | | | |
| TRATAMIENTO | 336.96 | 5 | 67.39 | 11.46 ^{**} | 5.64 | 3.33 |
| REPLICA | 0.99 | 2 | 0.49 | 0.08 ^{n.s.} | 7.56 | 4.10 |
| ERROR | 58.76 | 10 | 5.88 | | | |

También en este caso la diferencia entre tratamientos es significativa, por lo tanto, el tratamiento de referencia es el D que presenta una media aritmética igual a 49.10 ppm como sulfatos. Por otro lado las DMS respectivas son: al 1%, 6.27; y al 5%, 4.41; datos que definen a los tratamientos C y D como los mejores.

8.0 DISCUSION DE RESULTADOS

La evaluación estadística de los resultados reporta tres análisis de agua en los cuales existe diferencia significativa entre los tratamientos dados a la roca volcánica para convertirla en intercambiador iónico. Estos tratamientos son: conductividad, dureza y sulfatos. En la tabla 8.1 aparecen los mejores tratamientos para cada análisis con sus respectivos coeficientes de variación experimental y F_c para réplicas.

TABLA 8.1. ANALISIS DE AGUA CON DIFERENCIA SIGNIFICATIVA ENTRE TRATAMIENTOS Y LOS MEJORES TRATAMIENTOS A LA LAVA VOLCANICA.

| ANALISIS DE AGUA | MEJORES TRATAMIENTOS | CVE | F_{cR} |
|------------------|----------------------|------|----------|
| CONDUCTIVIDAD | B C | 2.30 | 2.06 |
| DUREZA | A B C D | 0.68 | 0.35 |
| SULFATOS | B D | 8.60 | 0.08 |

En la tabla anterior se aprecia claramente que desde el punto de vista estadístico, el único tratamiento que el análisis de varianza reporta como de los mejores en los tres análisis en que había diferencia significativa fue el B. Los tratamientos C y D aparecieron entre los mejores para dos análisis solamente y el tratamiento A unicamente en un análisis.

Otro punto de vista para seleccionar el mejor tratamiento a darle a la roca volcánica es la diferencia en el total de iones en el agua tratada y sin tratar que se reporta en el apéndice I para cada tratamiento. Según esto, el mejor tratamiento es nuevamente B.

En el apéndice I también se observa que los únicos iones que aumentan son los carbonatos; pero éstos no son producto de un intercambio iónico entre la lava y el agua sino más bien de la siguiente reacción química:



donde los iones OH^- son producto del intercambio aniónico entre lava y agua.

Tomando en cuenta que la conductividad es una medida del total de iones en el agua y que en cambio la dureza mide dos iones específicos cuya presencia en el agua es determinante para su utilización, con efectos sobre ésta más importantes que los sulfatos, se selecciona la dureza como variable de referencia para medir la capacidad de la lava volcánica como material intercambiador.

PARTE III

EVALUACION DE LA LAVA VOLCANICA
TRANSFORMADA EN EL LABORATORIO

9.0 DISEÑO EXPERIMENTAL

El diseño estadístico de experimentos es una técnica probada que continua mostrando incremento en su uso en -- las industrias de proceso químico. El beneficio más importante de esta técnica es que puede dar más información por experimento que otras pruebas sin planeamiento. Un segundo beneficio es que constituye un acercamiento organizado a la recolección y análisis de la información. Además proporciona una valoración de la veracidad de la información a la luz de la variación experimental y analítica. Finalmente brinda la capacidad de ver las interacciones entre las variables experimentales, conduciendo a predicciones más reales de los datos de respuesta en áreas no cubiertas directamente por la experimentación. (29).

Uno de los propósitos principales del diseño experimental es determinar el efecto de las variables de proceso y definir las condiciones óptimas de proceso. El primer paso en el desarrollo de una optimización es determinar qué factor será optimizado (función objetiva); el siguiente paso -- consiste en elegir las variables que serán objeto de observación; y finalmente desarrollar relaciones matemáticas que -- muestren cómo las diferentes variables involucradas afectan el factor elegido. Las combinaciones óptimas deseadas son -- obtenidas de la aplicación gráfica o analítica de estas relaciones (9).

9.1. ELECCION DE LAS VARIABLES

Habiendo definido a la dureza como la función objetiva a ser optimizada, se debe realizar la elección de -- las variables que mayor influencia ejercen sobre aquella. -- Se comienza haciendo un listado de todas las posibles variables independientes y luego se seleccionan por tamizado -- aquellas que ejercen influencia más importante sobre la función objetiva. Trabajando con un diseño factorial fracciona

do o de Plackett-Burman, el número de variables elegidas puede ser mayor que con otros ya que el número de corridas requerido sufre una gran reducción respecto a un factorial completo.

En este trabajo se han identificado como variables independientes en el proceso de intercambio iónico en columna con lava volcánica, las siguientes: masa de material intercambiador, en este caso, lava volcánica; tamaño de partícula del material; tiempo de operación; dimensiones de la columna; volumen y flujo de agua a tratar; y composición de la misma. A continuación se analiza cada una de estas variables.

MASA DE MATERIAL INTERCAMBIADOR

La masa de lava volcánica en la columna es una variable de sensible importancia ya que, como fácilmente puede comprenderse, existe una relación directa entre la masa y la cantidad de iones removidos. El estudio de la influencia de esta variable es de sumo interés porque está ligada al costo del proyecto y puede determinar que éste sea económicamente atractivo o no.

TAMAÑO DE PARTICULA DEL MATERIAL

La importancia de esta variable radica en que de ella depende el área de contacto y por tanto de intercambio entre la lava y el agua; a menor diámetro de partícula, existirá mayor área de contacto y mayor intercambio entre lava y agua. Pero también el tamaño de partícula determina una mayor o menor resistencia al flujo del agua a través del lecho de lava; a menor diámetro, la resistencia al flujo es mayor y por tanto el tiempo de residencia del agua aumenta, así como el tiempo de operación.

DIMENSIONES DE LA COLUMNA

Las dimensiones de la columna afectan la eficiencia de intercambio ya que pueden determinar mayores o menores cantidades de material intercambiador y así mismo diferentes tiempo de residencia del agua. Las dimensiones de la columna incluyen altura de

la columna, altura del lecho del material intercambiador y diámetro de la columna.

VOLUMEN DE AGUA A TRATAR

Esta variable es de fundamental importancia para el proceso de intercambio ya que está ligada directamente a la capacidad de intercambio del material. Grandes volúmenes de agua tratada antes que el material alcance su agotamiento pueden implicar alta capacidad de intercambio lo que incide directamente en la economía del proceso. Volúmenes muy pequeños de agua agotando el material, sugieren baja capacidad de intercambio, lo que puede volver inadecuado el material para ser usado en el proceso.

FLUJO DE AGUA A TRATAR

Esta variable afecta el proceso de intercambio al ocasionar tiempos de contacto mayores o menores según el flujo sea menor o mayor respectivamente. Sin embargo, el flujo de agua alimentada es dependiente de la presión aplicada al sistema.

COMPOSICION DEL AGUA A TRATAR

La eficiencia del proceso de intercambio también se verá afectada por las diferentes composiciones de las aguas tratadas. La presencia de iones distintos a calcio y magnesio que pudieran ser preferentemente intercambiados podría reducir el intercambio de aquellos, reduciéndose así la eficiencia de intercambio.

TIEMPO DE OPERACION

El tiempo de operación es otra variable de mucha importancia ya que es determinante sobre la rentabilidad del proyecto formulado; podría suceder que se exceda el valor máximo de dureza permitido a un tiempo de operación tan bajo que no justifique económica ni técnicamente el proceso. Esta variable es un índice para saber el punto de agotamiento del material -

intercambiador para las condiciones de dureza del agua que interesan.

A pesar que se reconoce el VOLUMEN DE AGUA A TRATAR -- como una de las variables de mayor importancia en el proceso por las razones expuestas anteriormente, no se seleccionó dicha variable para la formulación del diseño experimental, debido a la dificultad que presentaba al fijar los niveles que se le asignarían a la variable sin contar con datos sobre la capacidad de intercambio. En ese sentido, se consideró adecuado seleccionar el tiempo de operación, que en la práctica es menos determinante -- que el volumen de agua a tratar.

Así en base a la influencia ejercida sobre la función objetiva, la facilidad para ser controlada y su relación con otras variables, se escogieron como variables de observación la masa de material intercambiador, el tamaño de partícula del material y el tiempo de operación.

El volumen será nuevamente considerado cuando, ya determinados el tamaño de partícula y la masa de material óptimos se determine la capacidad de intercambio de la lava volcánica. Allí se probará que con ese objetivo, es más importante el volumen de agua a tratar que el tiempo de operación; pues en general para determinarle la capacidad de intercambio a cualquier material según el método recomendado por la Asociación de Medidas y Estándares, ASTM (24) no se mide tiempo sino el volumen de agua tratada.

9.1.1. NIVELES DE LAS VARIABLES

Los niveles elegidos para la observación de las variables deben analizarse con mucha atención para evitar hacer mediciones que no arrojen información relevante. Es conveniente elegir niveles que estén tan separados como sea posible, para asegurar que todo efecto será claramente observado. Los niveles

de las variables elegidas para este experimento aparecen en la tabla 9.1.

TABLA 9.1. VARIABLES Y SUS NIVELES

| VARIABLES | NIVELES | | |
|--|----------|-----------|----------|
| | BAJO (-) | MEDIO (0) | ALTO (+) |
| X_1 : Diámetro de partícula Dp (mm) | 0.3585 | 0.5635 | 0.9485 |
| X_2 : Masa de lava W(g) | 250 | 275 | 300 |
| X_3 : Tiempo de operación t (min) | 4 | 6 | 8 |

TAMAÑO DE PARTICULA (X_1)

Los niveles de esta variable se escogieron tratando de simular en lo posible los tamaños de partícula utilizados en los intercambiadores naturales.

MASA DE MATERIAL INTERCAMBIADOR (X_2)

El nivel bajo de esta variable se escogió buscando cubrir la altura mínima de lecho de material intercambiador recomendada (30 cm). Con una masa de 250g se excedía esa altura para el diámetro mayor. El nivel medio se seleccionó aumentando un 10% al nivel bajo; y el nivel alto aumentando la misma cantidad (25g) al nivel medio.

TIEMPO DE OPERACION (X_3)

El nivel bajo de esta variable se escogió tomando en consideración el tiempo mínimo para obtener, en el nivel bajo de tamaño de partícula y en el alto de masa, suficiente muestra para realizar el análisis de dureza. Los niveles medio y alto se escogieron por consideraciones puramente operacionales.

9.2. DISEÑO EXPERIMENTAL UTILIZADO

El diseño experimental utilizado en este trabajo es el de Yates que es un diseño factorial fraccionado de 3 variables con 2 niveles y 2 repeticiones.

Habiendo identificado tamaño de partícula, masa de material intercambiador y tiempo de operación como las variables para optimizar la función objetivo (dureza del agua), el procedimiento a seguir consiste en un conjunto de corridas experimentales determinado por el número de variables a través de la expresión $2^p = 2^3$ multiplicado por el número de repeticiones, 2, lo que da un número total de observaciones de $2^3 \times 2 = 16$. En cada corrida, cada una de las variables se combina en niveles bajo (-) y alto (+); la función objetivo tendrá diferentes valores dependiendo de la combinación al azar de los niveles de las variables. Además de las 16 corridas mencionadas, se realizan dos corridas adicionales con los niveles medios de las variables, para determinar el efecto debido a la curvatura que pudiera existir en la relación polinomial entre las variables y la función. Así, el número total de corridas es de 18.

9.2.1. OBTENCION DE LA REGRESION POLINOMIAL

Realizadas las 18 corridas mencionadas se obtienen 9 valores promedio para la función objetivo (dureza) correspondientes a nueve diferentes combinaciones de niveles de las variables.

Con los valores correspondientes a las ocho corridas de los niveles alto y bajo se construye una tabla conteniendo el cálculo matricial que conducirá a la regresión polinomial. La tabla matricial (Ver pag. 75), contiene lo que a continuación se detalla.

Las primeras ocho líneas corresponden a los ensayos realizados. Las columnas corresponden a lo siguiente: la primera al número del ensayo; la segunda para el nivel medio de

las variables; las columnas 3, 4 y 5 para las variables; las columnas 6, 7, 8 y 9 para las interacciones entre las variables, y finalmente la columna 10 la ocupan los valores promedio de la función objetiva (dureza).

Los espacios desde la columna 2 hasta la 9 se llenan únicamente con signos: todos positivos (+) para la columna MEDIO; el signo correspondiente al nivel de la variable - en el ensayo correspondiente para las columnas 3, 4 y 5; para las 6, 7, 8 y 9 el signo correspondiente al producto algebraico de las variables en cuestión.

La línea 9 se llama $\Sigma +$ y para cada columna su espacio se llena con el valor resultante de sumar los promedios de dureza (\bar{Y}) para los ensayos con signo (+) en esa columna.

La décima línea, llamada $\Sigma -$, se llena de la misma forma que la novena pero con los ensayos con signo (-). La línea 11 (Σ) es una comprobación matemática resultado de la suma de $\Sigma +$ y $\Sigma -$ (líneas 9 y 10).

La línea 12 se llama DIFERENCIA y sus espacios se llenan sustrayendo del valor $\Sigma +$ el correspondiente de $\Sigma -$. Esta línea puede tener valores positivos y negativos.

La línea 13 se llama EFECTO y resulta de dividir el valor de "diferencia" entre el número de signos (+) en la columna correspondiente.

La última línea se llama CURVATURA y solo contiene un valor, que resulta de restar el valor promedio de dureza para el ensayo 9, del valor del efecto para la columna MEDIO.

Los valores de los efectos y la curvatura se comparan con valores mínimos calculados para determinar si aquellos son o no significantes. El EFECTO MINIMO SIGNIFICANTE [MIN] y el EFECTO DE CURVATURA MINIMO SIGNIFICANTE [MIN C] se calculan según fórmulas en apéndice II.

Si el valor absoluto del efecto o la curvatura es mayor que el $[\text{MIN}]$ o el $[\text{MIN C}]$ respectivamente, aquel o aquella, tiene un valor significativo y deben tomarse en cuenta en la regresión polinomial. Si son menores no son significantes y no se consideran. Cada valor significativo se marca con un asterisco.

Los efectos con asterisco serán coeficientes de la variable o interacción correspondiente, en el polinomio generado. Sin embargo, el efecto significativo debe dividirse por 2 ya que las variables tienen sus niveles alto (+) y bajo (-) separados igual distancia del nivel medio (+1 y -1). El efecto medio será el término independiente del polinomio.

10.0 PARTE EXPERIMENTAL

Esta se realizó empleando el aparato esquematizado en la figura 10.1. (Ver pág. 69). Las dimensiones de la columna, es decir su diámetro y altura, fueron seleccionadas conforme a normas establecidas por la Asociación de Estándares y Medidas (ASTM) para evaluar la capacidad y el funcionamiento de materiales intercambiadores de iones (24). Además consta de dos etapas: una para las pruebas de intercambio iónico y la otra, para análisis de dureza.

10.1. PROCEDIMIENTO

10.1.1. PRUEBAS DE INTERCAMBIO IONICO.

- Armar aparato para evaluar materiales intercambiadores de iones.
- Lavar internamente con agua desionizada, el tubo plástico.
- Depositar la lava volcánica dentro del tubo plástico.
- Humedecer con agua desionizada la lava volcánica y drenar el agua de lavado hasta donde sea posible.
- Pasar agua a tratar a través del lecho de lava volcánica y mantener el nivel de agua en la columna por arriba del extremo inferior del embudo durante el tiempo que sea necesario.
- Concluido el paso anterior, medir la altura del lecho de lava volcánica utilizado.
- Quitar tamiz y sacar del tubo plástico la lava volcánica utilizada. Si es necesario lavar con agua desionizada la columna, o sino, colocar de nuevo el tamiz.
- Repetir desde el segundo paso.

- NOMENCLATURA
1. Agua a tratar.
 2. Embudo plástico.
 3. Columna plástica transparente.
Diámetro: 2.54 cm
Altura: 130 cm
 4. Lecho de lava volcánica.
 5. Tamiz.
 6. Cordel.
 7. Agua tratada.

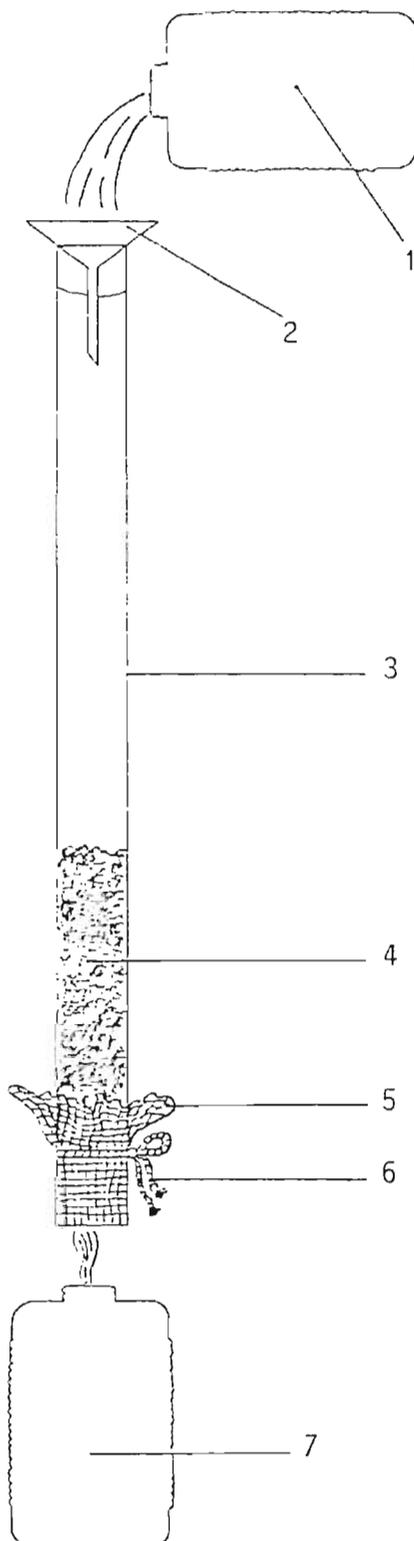


Fig. 10.1. APARATO PARA LAS PRUEBAS DE INTERCAMBIO IONICO

10.1.2. ANALISIS DE DUREZA

A las muestras de agua resultantes de cada ensayo se les efectuó análisis de dureza por el método con EDTA; que consiste en determinar el contenido de Ca^{++} y Mg^{++} empleando el agente quelante, EDTA-VERSENATO, llamado químicamente "ácido etilendi amino tetracético" (Ver apéndice III).

11.0 DATOS EXPERIMENTALES

TABLA 11.1. DENSIDAD EMPACADA DE LA LAVA VOLCANICA

| DIAMETRO PROMEDIO DE LA LAVA VOLCANICA (mm) | DENSIDAD EMPACADA (g /ml) |
|---|------------------------------|
| 0.9485 | 1.28 |
| 0.5635 | 1.20 |
| 0.3585 | 1.17 |

En la siguiente tabla se reportan los datos de dureza para los ensayos realizados. La dureza del agua a ser tratada es 252.9 ppm CaCO_3 .

TABLA 11.2. DATOS EXPERIMENTALES DE ACUERDO AL DISEÑO
EXPERIMENTAL DE 3 FACTORES CON DOS NIVE-
LES (YATES)

| ENSAYO | REPLICAS | DISEÑO | | | DATOS EXPERIMENTALES | | |
|--------|----------|-----------------|---------------|-----------------|---|--------|---|
| | | Dp(mm) x_1 | W(g) x_2 | t(min) x_3 | DUREZA (ppmCaCO ₃) $\frac{Y_1}{Y_2}$ | | VOLUMEN PROMEDIO DE AGUA TRATADA (ml) |
| 1 | 2 | - | + | - | 202.32 | 212.05 | 245.0 |
| 2 | 2 | - | + | + | 229.56 | 231.50 | 612.5 |
| 3 | 2 | + | + | - | 245.12 | 246.09 | 1165.0 |
| 4 | 2 | + | + | + | 250.96 | 249.01 | 2197.5 |
| 5 | 2 | - | - | - | 226.64 | 227.61 | 436.5 |
| 6 | 2 | - | - | + | 240.26 | 241.23 | 937.5 |
| 7 | 2 | + | - | - | 249.01 | 249.01 | 1447.5 |
| 8 | 2 | + | - | + | 250.96 | 249.98 | 2911.5 |
| 9 | 2 | 0 | 0 | 0 | 245.12 | 245.12 | 1134.0 |

12.0 EVALUACION ESTADISTICA

Un primer tratamiento estadístico a los resultados obtenidos de la experimentación se reporta en la tabla 12.1

TABLA 12.1. RESULTADOS ESTADISTICOS DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

| ENSAYO | VALOR DE DUREZA (en ppm de CaCO_3) | | | RANGO | VARIANZA |
|--------|---|--------|-----------|-------|----------|
| | Y_1 | Y_2 | \bar{Y} | | |
| 1 | 202.32 | 212.05 | 207.19 | 9.73 | 47.33 |
| 2 | 229.56 | 231.50 | 230.53 | 1.94 | 1.88 |
| 3 | 245.12 | 246.09 | 245.61 | 0.97 | 0.47 |
| 4 | 250.96 | 249.01 | 249.99 | 1.95 | 1.90 |
| 5 | 226.64 | 227.61 | 227.13 | 0.97 | 0.47 |
| 6 | 240.26 | 241.23 | 240.75 | 0.97 | 0.47 |
| 7 | 249.01 | 249.01 | 249.01 | 0.00 | 0.00 |
| 8 | 250.96 | 249.98 | 250.47 | 0.98 | 0.48 |
| 9 | 245.12 | 245.12 | 245.12 | 0.00 | 0.00 |

$$\begin{aligned} \bar{Y}_{\text{Total}} &= 238.43 \\ S^2_{\text{Total}} &= 5.89 \\ S_{\text{Total}} &= 2.43 \\ \text{CVE} &= 1.02 \end{aligned}$$

De acuerdo al valor del Coeficiente de Variación Experimental ($1.02 < 10$) se aceptan los datos obtenidos.

12.1. CALCULO DE LA REGRESION POLINOMIAL

Aplicando a estos datos, un diseño de Yates en la forma que se explicó en el numeral 9.2.1., se construye la tabla 12.2. (Ver Pag. 75)

Para establecer la regresión polinomial es necesario determinar el Efecto Mínimo Significante $[MIN]$ y el Efecto de Curvatura Mínimo Significante $[MIN C]$. Estos se calcularon según fórmula en Apéndice I, con valor de $t = 2.262$ (29) que corresponde a 9 grados de libertad y 95% de nivel de confianza. Sus valores respectivos son:

$$\begin{aligned} [MIN] &= 2.75 \\ [MIN C] &= 4.35 \end{aligned}$$

Conforme a estos valores, el efecto de curvatura es significativo, así como todos los efectos de las variables y sus interacciones excepto $X_1X_2X_3$.

Obviando el efecto de curvatura, se obtiene la siguiente expresión polinomial:

$$\begin{aligned} \hat{Y} = & 237.59 + 11.19X_1 - 4.26X_2 + 5.35X_3 \\ & + 3.29X_1X_2 - 3.89X_1X_3 + 1.58X_2X_3 \end{aligned}$$

En esta ecuación, las variables están todavía expresadas en unidades codificadas. Estas pueden convertirse en unidades reales por sustitución:

para el diámetro de partícula:

$$X_1 = \frac{D_p - (0.9485 + 0.3585)/2}{(0.9485 - 0.3585)/2}$$

para la masa:

$$X_2 = \frac{W - (300 + 250)/2}{(300 - 250)/2}$$

TABLA 12.2. CALCULO MATRICIAL PARA LA OBTENCION DE LA REGRESION POLINOMIAL

| ENSAYO | MEDIO | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₁ X ₂ | X ₁ X ₃ | X ₂ X ₃ | X ₁ X ₂ X ₃ | \bar{Y} |
|------------|-------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|-----------|
| 1 | + | - | + | - | - | + | - | + | 207.19 |
| 2 | + | - | + | + | - | - | + | - | 230.53 |
| 3 | + | + | + | - | + | - | - | - | 245.61 |
| 4 | + | + | + | + | + | + | + | + | 249.99 |
| 5 | + | - | - | - | + | + | + | - | 227.13 |
| 6 | + | - | - | + | + | - | - | + | 240.75 |
| 7 | + | + | - | - | - | - | + | + | 249.01 |
| 8 | + | + | - | + | - | + | - | - | 250.47 |
| \sum^+ | | 1900.68 | 995.08 | 933.32 | 971.74 | 963.48 | 934.78 | 956.66 | 946.94 |
| \sum^- | | 0.00 | 905.60 | 967.36 | 928.94 | 937.20 | 965.90 | 944.02 | 953.74 |
| Σ | | 1900.68 | 1900.68 | 1900.68 | 1900.68 | 1900.68 | 1900.68 | 1900.68 | 1900.68 |
| Diferencia | | 1900.68 | 89.48 | -34.04 | 42.80 | 26.28 | -31.12 | 12.64 | 6.80 |
| Efecto | | 237.59. | 22.37* | - 8.51* | 10.70* | 6.57* | - 7.78* | 3.16* | 1.70 |
| Curvatura | | 237.59 | - 245.12 = | -7.53 | | | | | |

para el tiempo:

$$x_3 = \frac{t - (8+4)/2}{(8-4)/2}$$

Estas sustituciones conducen a la siguiente expresión:

$$\hat{Y} = 350.08 - 45.15Dp - 0.64W - 1.69t + 0.45DpW + 0.03Wt - 6.6Dpt$$

12.2. DETERMINACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS

Aplicando el polinomio encontrado en 12.1. a las condiciones dadas para cada ensayo realizado se obtiene la siguiente tabla:

TABLA 12.3. APLICACION DEL POLINOMIO A LAS CONDICIONES DE CADA ENSAYO

| ENSAYO | DUREZA \hat{Y} (en ppm de $CaCO_3$) |
|--------|---|
| 1 | 210.07 |
| 2 | 229.84 |
| 3 | 247.50 |
| 4 | 251.70 |
| 5 | 228.00 |
| 6 | 241.78 |
| 7 | 252.16 |
| 8 | 250.36 |

La tabla 12.3 muestra que las condiciones óptimas son las del ensayo 1 las cuales son:

$$\begin{aligned} D_p &= 0.3585 \text{ mm} \\ W &= 300 \text{ g} \\ t &= 4 \text{ min} \end{aligned}$$

El efecto de las variables evaluadas se puede visualizar gráficamente manteniendo dos constantes y variando la -- otra. Esto se muestra en las figuras siguientes.

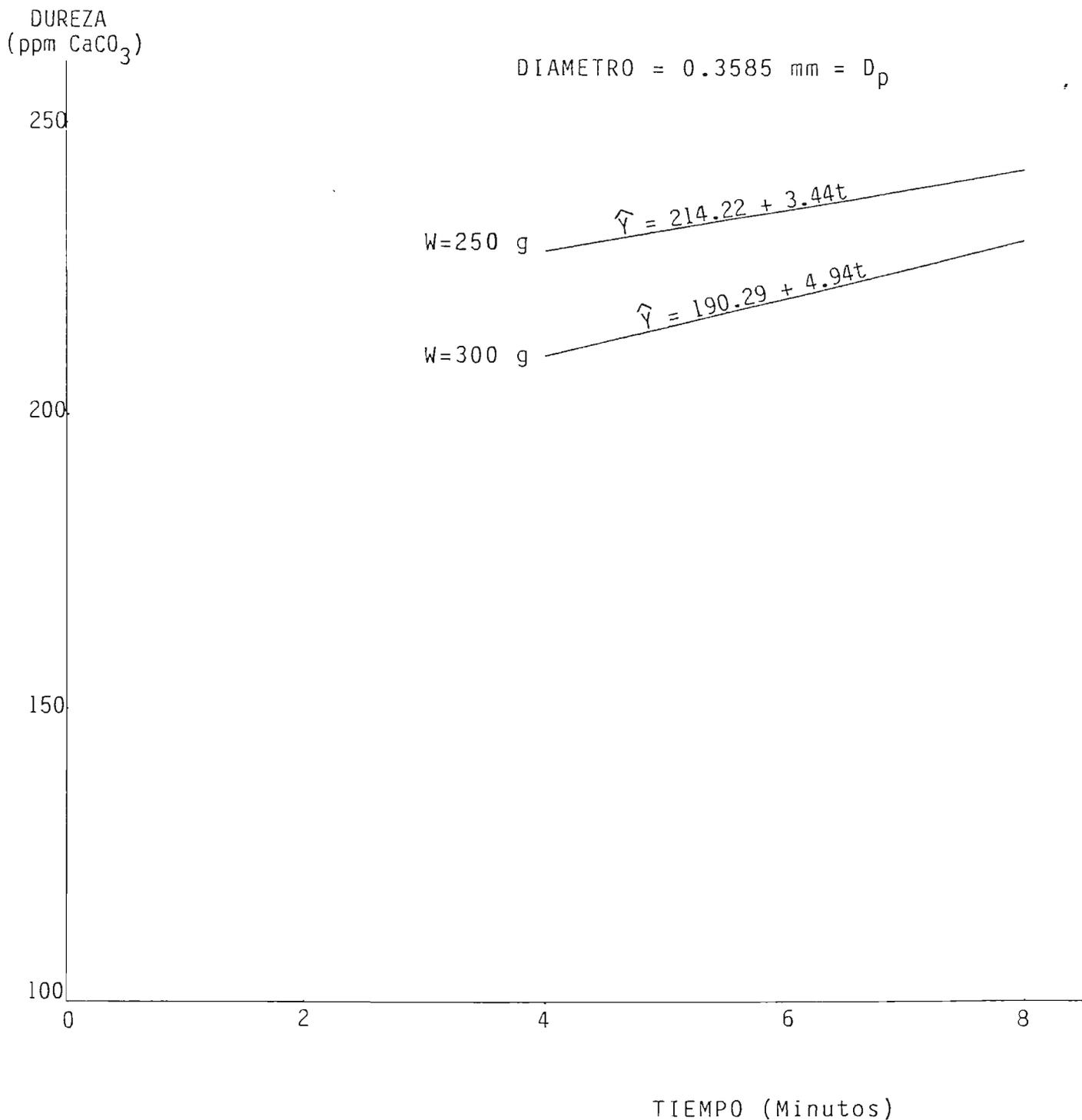


Fig. 12.1. DUREZA DEL AGUA TRATADA VRS TIEMPO
($D_p = 0.3585$ mm)

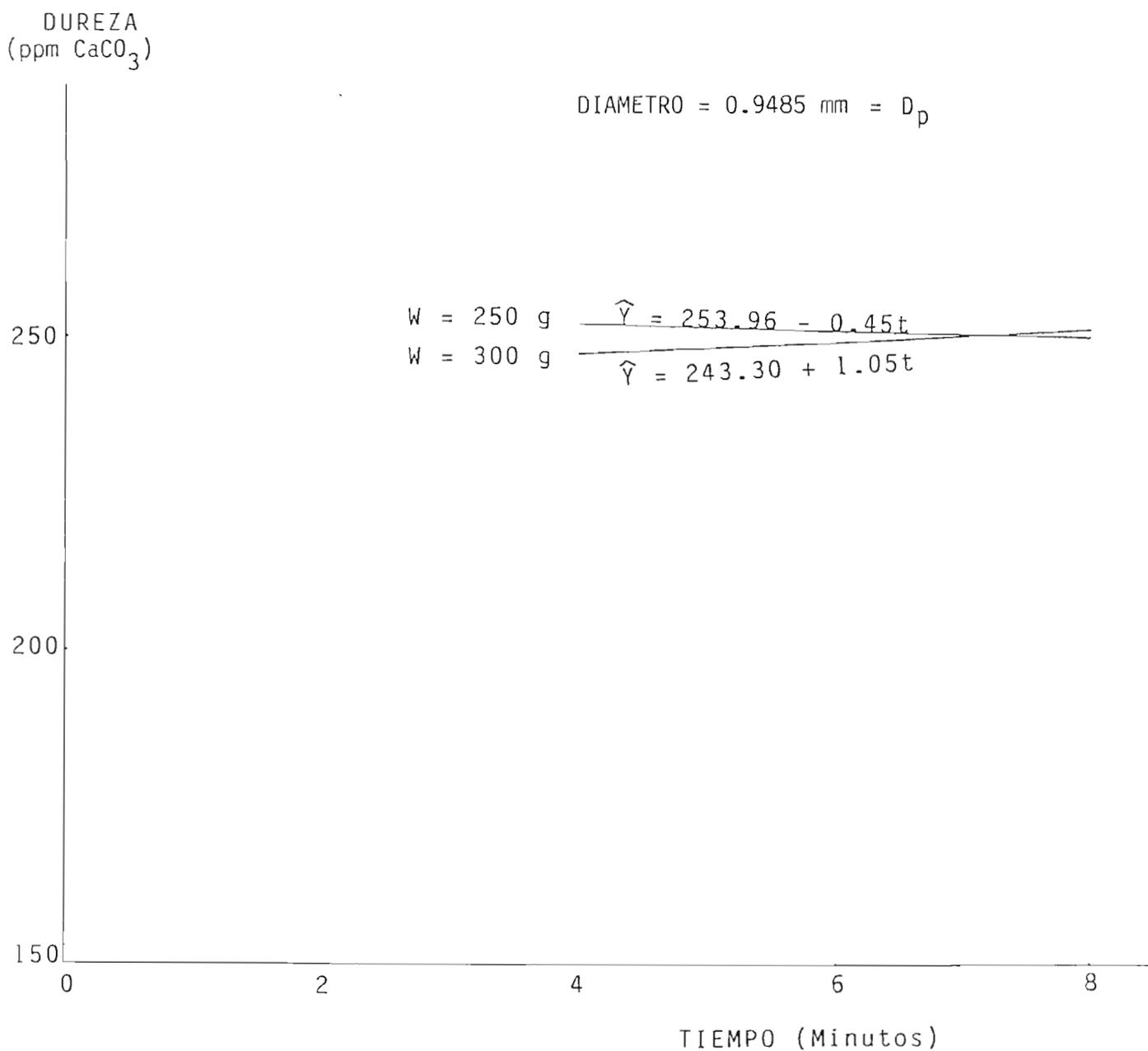


Fig. 12.2. DUREZA DEL AGUA TRATADA VRS TIEMPO
($D_p = 0.9485$ mm)

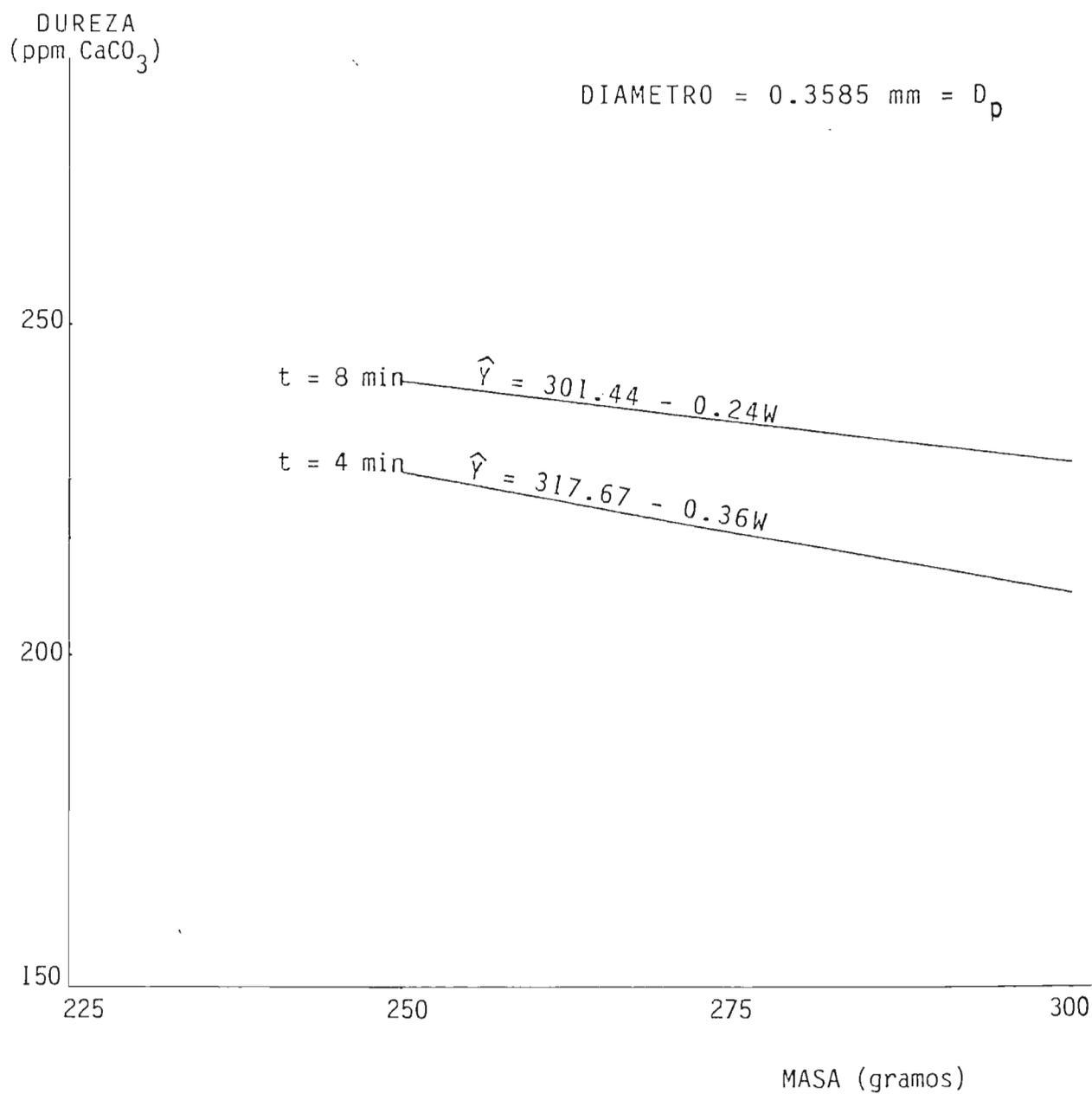


Fig. 12.3. DUREZA DEL AGUA TRATADA VRS MASA
($D_p = 0.3585 \text{ mm}$)

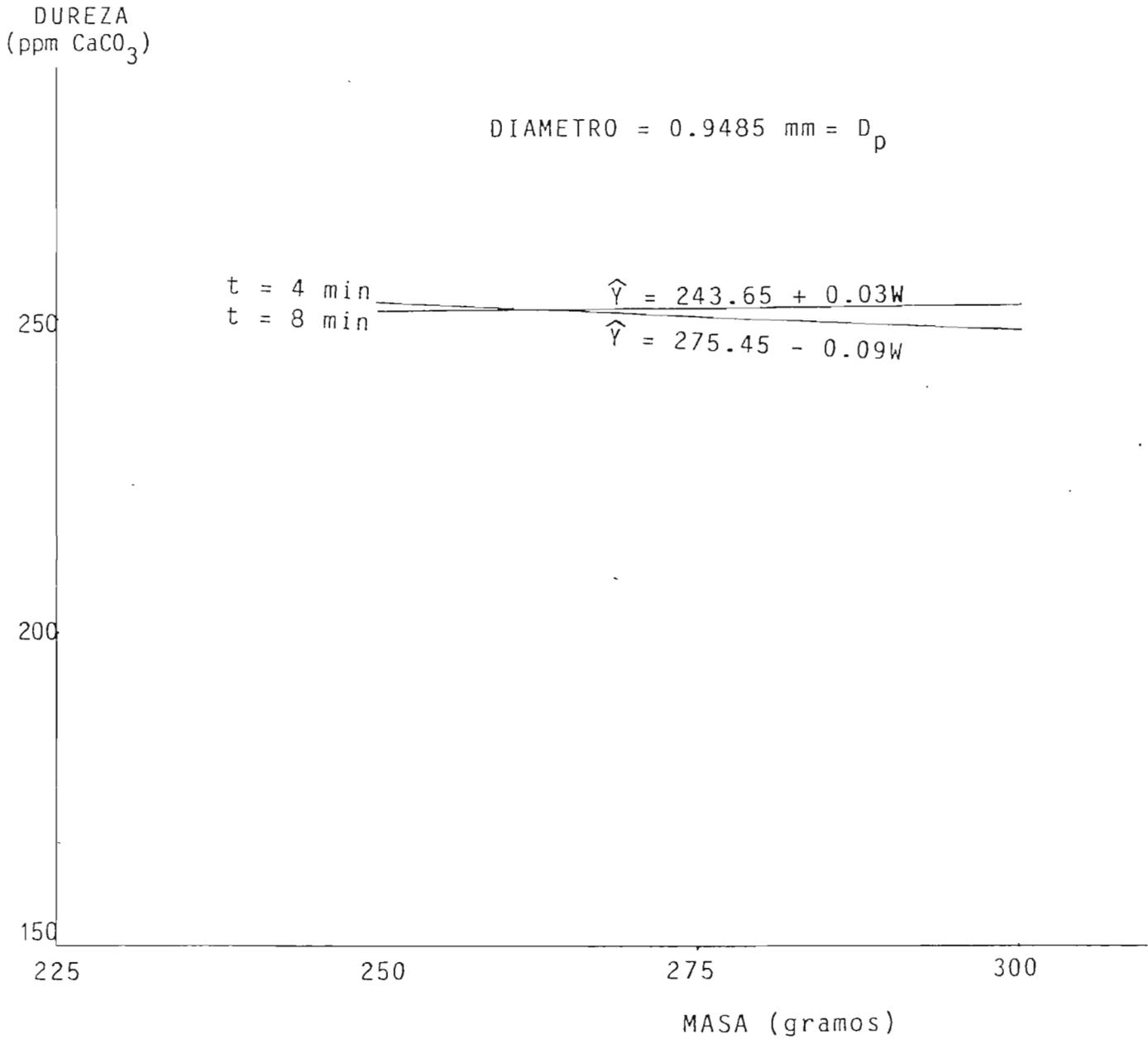


Fig. 12.4. DUREZA DEL AGUA TRATADA VRS MASA
($D_p = 0.9485 \text{ mm}$)

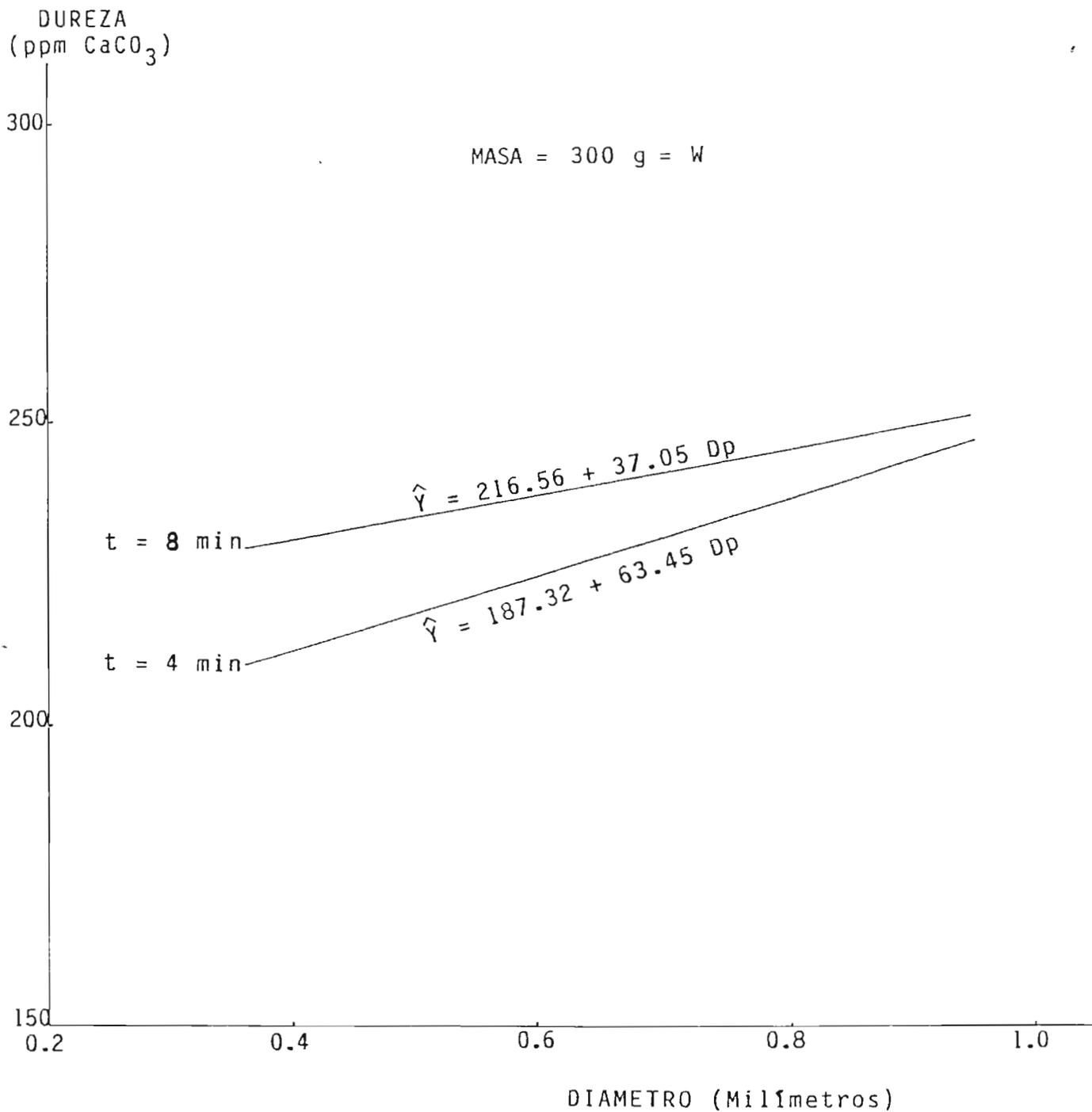


Fig. 12.5. DUREZA DEL AGUA TRATADA VRS DIAMETRO
(W = 300 g)

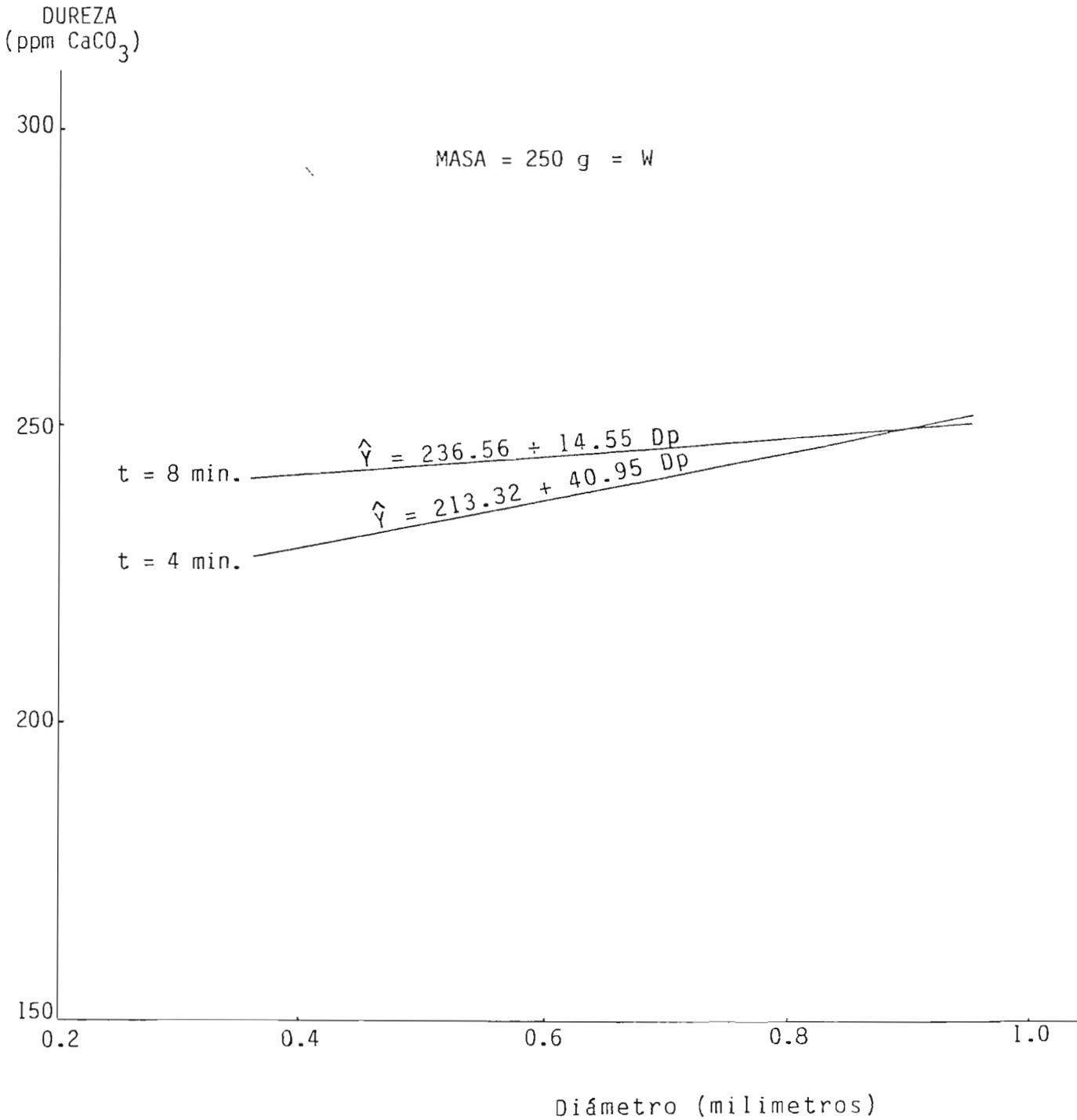


Fig. 12.6. DUREZA DEL AGUA TRATADA VRS DIAMETRO
(W = 250 g)

13.0 DETERMINACION DE LA CAPACIDAD DE
LA LAVA VOLCANICA PARA LA REMO-
CION DE IONES CALCIO Y MAGNESIO

Con las condiciones óptimas de masa y diámetro de partícula promedio (300g y 0.3585mm) aportadas por el diseño experimental se realizaron ensayos adicionales para estudiar el agotamiento y la regeneración de la lava volcánica, y así poder determinar con exactitud la capacidad que posee ésta para remover iones calcio y magnesio.

13.1. PRUEBAS DE AGOTAMIENTO

Dos ensayos adicionales se efectuaron cada uno con 300 g de lava, pero, recolectando las muestras de agua a intervalos de uno y dos minutos. Los datos obtenidos en estos ensayos se presentan a continuación, así como también, sus respectivos gráficos (Ver pag. 85).

TABLA 13.1. DATOS DE LAS PRUEBAS DE
AGOTAMIENTO DE LA LAVA
VOLCANICA

| ENSAYO | TIEMPO (minutos) | DUREZA (ppm CaCO_3) |
|--------|---------------------|----------------------------------|
| 10 | 1 | 142.01 |
| | 2 | 250.96 |
| | 3 | 252.90 |
| | 4 | 252.90 |
| 11 | 2 | 180.92 |
| | 4 | 250.96 |
| | 6 | 252.90 |
| | 8 | 252.90 |

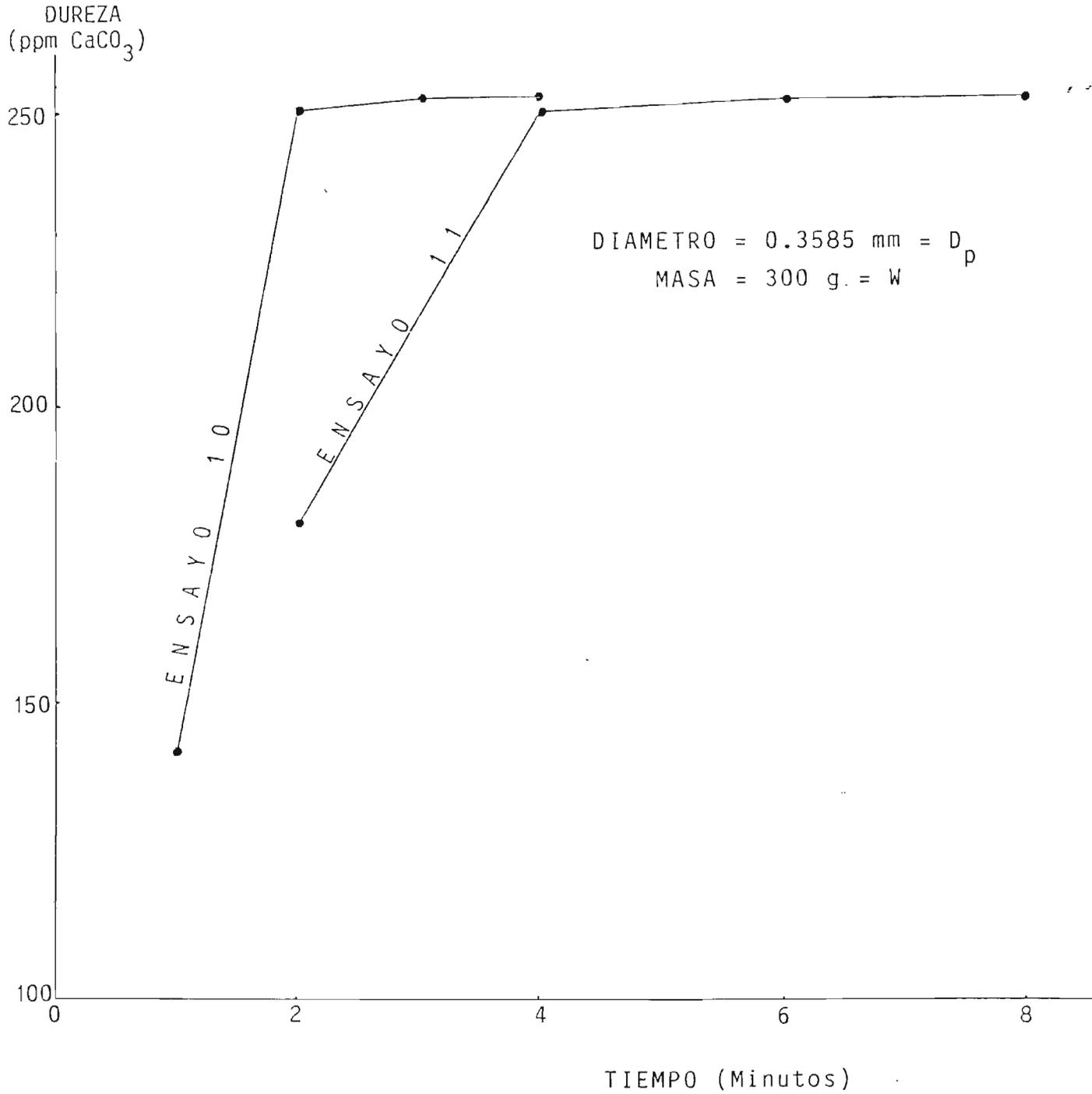


Fig. 13.1. AGOTAMIENTO DE LA LAVA VOLCANICA
RESPECTO AL TIEMPO

Los primeros datos de cada uno de estos ensayos, con los datos de los ensayos 1 y 2 del diseño experimental, se tabulan para construir el gráfico que muestra la curva de agotamiento de la lava volcánica como una función del volumen de agua tratada -- (ver pag. 87).

TABLA 13.2. AGOTAMIENTO DE LA LAVA RESPECTO AL VOLUMEN DE AGUA TRATADA

| ENSAYO | TIEMPO (minutos) | DUREZA (ppm CaCO_3) | VOLUMEN DE AGUA TRATADA (ml) |
|--------|------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 10 | 1 | 142.01 | 88.3 |
| 11 | 2 | 180.92 | 168.3 |
| 1 | 4 | 207.20 | 245.0 |
| 2 | 8 | 230.53 | 612.5 |

13.2. CAPACIDAD DE INTERCAMBIO

Las condiciones bajo las cuales se le determinó la capacidad a la lava volcánica son las siguientes:

LAVA: masa = 50 g
densidad = 1.17 g/ml

AGUA: dureza = 252.9 ppm CaCO_3

COLUMNA: diámetro = 1.11 cm
altura = 91.44 cm

Por otra parte, su determinación implica tener en mente lo siguiente: "El indicador NEGRO DE ERIOCROMO T es un agente quelante orgánico complejo que en disoluciones neutras o al-

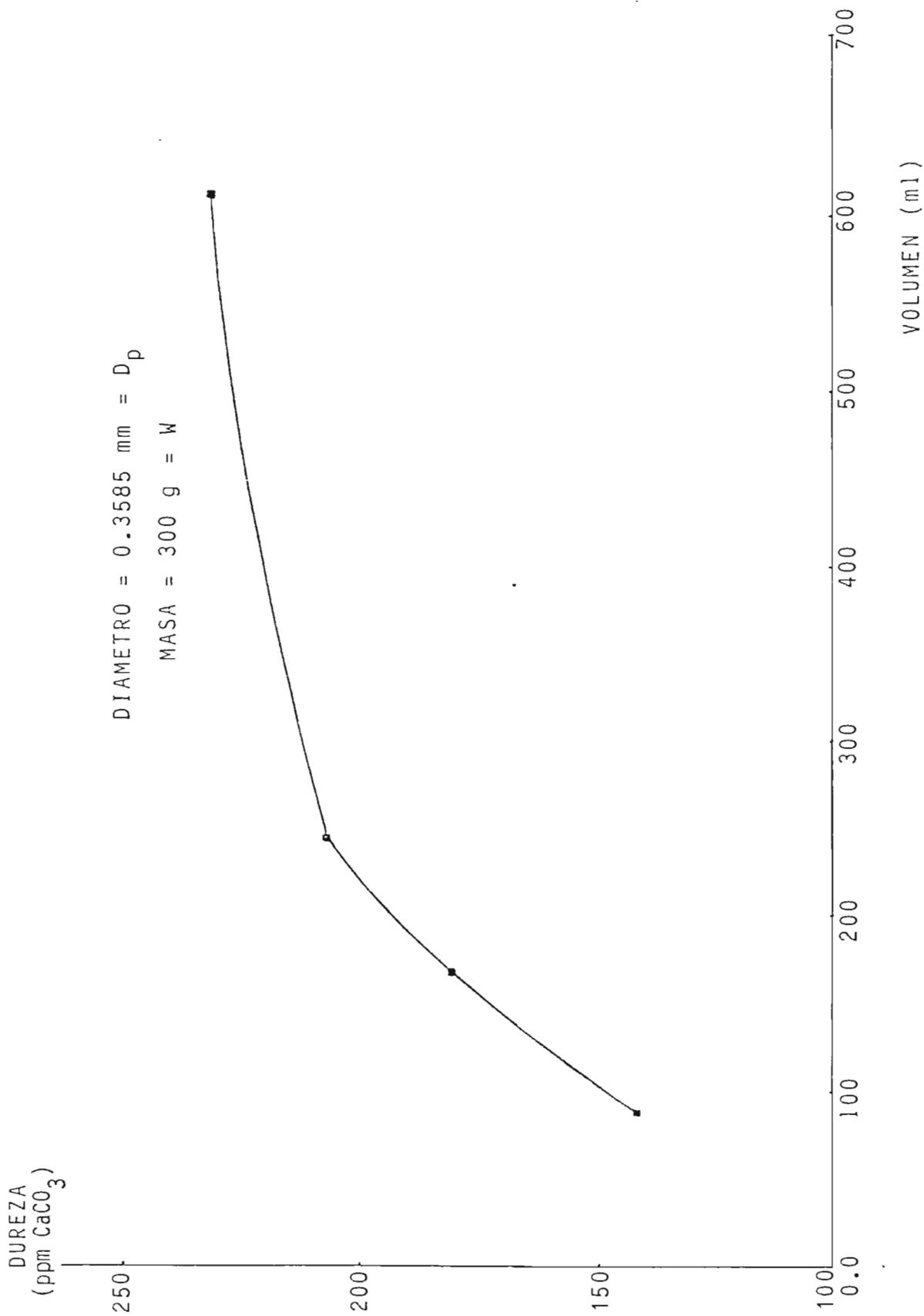


Fig. 13.2. AGOTAMIENTO DE LA LAVA RESPECTO AL VOLUMEN DE

go básicas es un ion doblemente disociado de color azul. Este ion forma con varios metales divalentes complejos quelatos de color rojo" (30). Por lo tanto, para determinar la capacidad de la lava volcánica solo es necesario agregar unas gotas de indicador a una alícuota de la solución amortiguadora empleada en el análisis de dureza, hacer circular agua experimental en un lecho de lava y efectuar una especie de valoración.

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos.

TABLA 13.3. CAPACIDAD DE LA LAVA VOLCANICA

| ENSAYO | VOLUMEN DE AGUA | CAPACIDAD | |
|--------|---------------------------|-----------|----------------------------|
| | CON DUREZA CERO (ml) | (meq/ml) | (granos/pie ³) |
| 12 | 13.3 | 0.0016 | 34.26 |
| 13 | 12.1 | 0.0014 | 31.36 |

Los valores de las capacidades se calcularon así:

$$\frac{(252.9 \text{ ppm CaCO}_3)(1 \text{ meq CaCO}_3/50 \text{ mg CaCO}_3)(0.0133 \text{ lt})}{(50 \text{ g lava})/(1.17 \text{ g/ml})_{\text{lava}}} =$$

$$0.0016 \text{ meq CaCO}_3/\text{ml de lava; y}$$

$$\frac{(252.9 \text{ mg/lt})(0.0133 \text{ lt})(1 \text{ g/ 1000mg})(15.43 \text{ granos/1 g})}{(50 \text{ g})(1 \text{ ml/1.17 g})(1 \text{ cm}^3/\text{ml})(1 \text{ pie}/30.48 \text{ cm})^3} =$$

$$34.26 \text{ granos/pie}^3$$

14.0 DISCUSION DE RESULTADOS

14.1. DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

La comparación de los valores de dureza reportados experimentalmente, con los obtenidos de la aplicación de la regresión polinomial muestran una gran similitud, presentando solamente una desviación positiva los valores reales respecto a los valores calculados. Esta desviación, que es muy pequeña, puede ser debida a no haber tomado en consideración el efecto de curvatura en la determinación del polinomio.

El efecto de la variable tiempo sobre la función objetiva, es decir la dureza del agua, manteniendo constante las otras dos variables (ver figuras 12.1 y 12.2) es tal que cuando aumenta una también lo hace la otra, siempre y cuando el diámetro de partícula sea 0.3585 mm; porque cuando el diámetro es 0.9485 mm los resultados estadísticos pierden confianza debido a que las curvas se cortan, dentro del intervalo seleccionado para los niveles de las variables.

En el caso de la variable masa (ver figuras 12.3 y 12.4), la dureza del agua disminuye con el aumento de la masa; pero al igual que con la variable tiempo los resultados estadísticos pierden confianza cuando el diámetro de partícula es 0.9485 mm.

La confiabilidad de los resultados estadísticos se pierde en el caso del efecto de la variable diámetro de partícula sobre la función objetiva dureza del agua, cuando, la variable masa se encuentra en el nivel bajo (ver figura 12.6); la confiabilidad tiende a perderse aun cuando tengamos un nivel alto de masa.

Para la dureza del agua se obtienen dos poblaciones de datos. Una que resulta de aplicar la regresión polinomial obtenida a las condiciones de cada ensayo, y la otra, que se obtiene del conjunto de datos experimentales. Al hacer una comparación entre estas dos poblaciones de datos resulta que poseen un factor de correlación igual a 0.9932, el cual le viene a dar una gran confiabilidad al trabajo experimental realizado en esta par

te.

14.2. DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO

Mediante las pruebas de agotamiento se llegó a visualizar que la capacidad de la lava volcánica es baja, lo que obligó a cambiar las dimensiones de la columna, las cuales, eran las recomendadas por la ASTM para evaluar materiales de intercambio -- iónico.

La baja capacidad de la lava volcánica (0.0015 meq/ml) se comprobó mediante los ensayos 12 y 13; ésta indica en principio, que la lava no podrá sustituir a una zeolita y mucho menos a una resina, materiales de intercambio iónico con capacidades - que oscilan de 0.15 a 0.8; y de 1.6 a 2.5 meq/ml respectivamente (14).

Durante la determinación de la capacidad de intercambio iónico de la lava para remover iones calcio y magnesio se efectuaron pruebas de regeneración empleando como regenerante agua desionizada, obteniéndose resultados satisfactorios, pero que no se reportan en los datos experimentales por considerar que el hecho interesante es saber que puede regenerarse simplemente con agua desionizada.

PARTE IV
ESTUDIO TECNICO DE
FACTIBILIDAD

15.0 OPERACIONES PARA TRANSFORMAR LA
ROCA VOLCANICA EN INTERCAMBIADOR
DE IONES

Como se estudió en 5.1.1. las operaciones involucradas en la transformación de la lava en intercambiador iónico, incluyen las siguientes: secado, trituración, pulverización, tamizado y lavado. Por otro lado el equipo empleado en tal transformación es exclusivamente para pruebas a escala de laboratorio; por lo que para un proceso a mayor escala es necesario rediseñarlo por completo. A continuación se dan las especificaciones del equipo utilizado en los ensayos a escala de laboratorio:

a. SECADOR

| | |
|-------------------------|------------------------------------|
| HORNO | MODELO NUMERO: DL-120 C |
| Blue M electric company | Watts máximos: 2.75 KW |
| Blue Island, Illinois, | Datos eléctricos: 240v/1PH/60 Cy. |
| U.S.A. | Rango de temperatura: hasta 343 °C |

b. TRITURADOR

| | |
|--------------------------|------------------------|
| Nassco crusher | WESTINGHOUSES AC motor |
| Size 4 x 6 | 3 HP |
| Serie No. C1232 | 3 fases 60 Cy. |
| The Mine & Smelter | Voltios 208-220/440 |
| Supply Co. | |
| Denver, Colorado, U.S.A. | Amp. 9.3-9.0/4.5 |
| | RPM 1725 |

c. PULVERIZADOR

| | |
|----------------------|------------------|
| Bico Pulverizer | LINCOLN AC motor |
| Type UA | 2 HP |
| MFD by BICO INC. | 3 fases 60 Cy. |
| Burbank, California, | Voltios 230/460 |
| U.S.A. | Amp. 6.2/3.1 |
| | RPM 1720 |

d. TAMIZADOR

RO - TAP

Testing Sieve Shaker

The W.S. Tyler Company

Cleveland, Ohio, U.S.A.

WESTINGHOUSES AC motor

1/4 HP

3 fases 60 Hz

Voltios 115

Amperios 5.8

RPM 1725

e. CALCINADOR

MUFLA

Sola Basic, LINDBERG

304 Hartstreet, Watertown

Wisconsin, U.S.A.

TIPO: 51442

Serie No.: 767954

Watts: 4830

Datos eléctricos: 240v/50-60 Hertz

Temperatura máxima: 1200°C

Sus respectivas capacidades se incluyen en la siguiente tabla:

TABLA 15.1. CAPACIDAD DE LOS EQUIPOS EMPLEADOS PARA TRANSFORMAR LA ROCA -- VOLCANICA EN MATERIAL INTERCAMBIADOR DE IONES.

| EQUIPO | CAPACIDAD |
|--------------|---------------|
| SECADOR | 88.5 lbs/lote |
| TRITURADOR | 100.0 lbs/hr |
| PULVERIZADOR | 25.0 lbs/hr |
| TAMIZADOR | 5.0 lbs/hr |
| CALCINADOR | 2.5 lbs/lote |

16.0 FACTIBILIDAD TECNICA DE EMPLEAR LA ROCA VOLCANICA EN ABLANDAMIENTO DE AGUA.

La determinación de la factibilidad técnica de emplear la roca volcánica en ablandamiento de agua debe partir de la -- comparación de las capacidades de intercambio de otros materiales naturales con la de la lava. Conociendo la capacidad de la lava (34 granos por pie cúbico) se puede determinar los requerimientos de equipo para evaluar su funcionamiento como material intercambiador de iones, comparado con el de los de más uso en la industria. En la tabla 16.1 aparecen algunos materiales intercambiadores y algunas de sus especificaciones.

El tamaño regularmente utilizado en estos equipos de tratamiento es de tres pies cúbicos (31); con un volumen igual de glauconita y la capacidad mencionada se determina cierto volumen de agua tratada. Tomando para el cálculo la misma agua - con que se experimentó, se tiene:

$$2800 \frac{\text{granos}}{\text{pie}^3 \text{ glauconita}} * 3 \text{ pies}^3 * \frac{17.1 \text{ ppm CaCO}_3}{1 \text{ grano/gal agua}} * \frac{1}{252.9 \text{ ppm CaCO}_3}$$

Volumen de agua tratada con glauconita = 568 galones

Para tratar este volumen de agua con lava volcánica, se necesitaría equipo con capacidad para un volumen de lava que a - continuación se calcula:

$$\frac{1 \text{ pie}^3 \text{ lava}}{34 \text{ granos}} * \frac{1 \text{ grano}}{\text{gal agua} * 17.1 \text{ ppm CaCO}_3} * 252.9 \text{ ppm CaCO}_3 * 568 \text{ gal agua}$$

Volumen de lava necesario = 247 pies cúbicos.

Número de unidades de tratamiento = 82

TABLA 16.1. PROPIEDADES DE LAS TRES
PRINCIPALES ZEOLITAS DE
SODIO (17)

| PROPIEDADES | GLAUCONITA | MATERIALES CARBONACEOS | RESINAS DE ESTIRENO |
|--------------------------------------|------------|---------------------------|------------------------|
| Capacidad, * Kgranos/ft ³ | 2.8 | 7.0 | 26.0 |
| Color | Verde | Negro | Canela |
| Tamaño, mesh | 16-50 | 16-50 | 10-50 |
| Tamaño efectivo, mm | 0.34 | 0.50 | 0.40 a 0.60 |
| pH máximo | 8.5 | 9.3 | 11.0 |
| pH mínimo | 6.2 | -- | -- |
| Contenido mínimo de sílice, ppm | 5.0 | -- | -- |
| Temperatura máxima, °F | 135 | 140 | 250 |

* Basada en 0.45 lbs. de sal usada por kilograno de dureza removida.

Por otra parte, también puede calcularse el volumen de agua que trataría una unidad de tratamiento de tres pies cúbicos de lava volcánica, para compararlo con el volumen de agua tratada con glauconita.

$$34 \frac{\text{granos}}{\text{pie}^3 \text{ lava}} * \frac{3 \text{ pies}^3}{\text{unidad}} * 17.1 \text{ ppm CaCO}_3 * \frac{\text{gal agua}}{1 \text{ grano}} * \frac{1}{252.9 \text{ ppm CaCO}_3}$$

Volumen de agua tratada con lava = 7 galones

Se puede ver entonces, que si se contara con un equipo ablandador de agua con lecho de tres pies cúbicos de lava, se tratarían solamente siete galones de agua antes que la lava estuviera agotada. En cambio al usar glauconita, se lograría 568 galones de agua con dureza cero.

De otra manera; si se quisiera tratar la misma cantidad de agua que tratan tres pies cúbicos de glauconita (568 galones) se requerirían 247 pies cúbicos de lava, es decir 82 unidades de tratamiento de tres pies cúbicos frente a una unidad de glauconita que logra el mismo efecto.

Se comparó la capacidad de la glauconita con la capacidad de la lava volcánica porque de las tres principales zeolitas de sodio, la glauconita, es la que presenta la menor capacidad, lo cual vendría a darle más oportunidad de competir a la lava volcánica como material intercambiador; lastimosamente aún así, los resultados obtenidos dejan mucho que desear.

17.0 APROVECHAMIENTO DE LA LAVA VOLCÁNICA COMO MATERIAL INTERCAMBIADOR DE IONES.

El fenómeno de intercambio iónico tiene diferentes aplicaciones industriales, por lo tanto, una vez definida la lava volcánica como material intercambiador de iones, es necesario, basados en estudios previos y en conceptos teóricos, establecer su aprovechamiento en las diferentes áreas que implican el fenómeno citado.

17.1. EN TRATAMIENTO DE AGUA

En el numeral 16.0 se demostró que la sustitución de las resinas de intercambio por lava volcánica no es recomendable. Basados en la capacidad de intercambio y en las condiciones comunes de operación dadas para los sistemas de intercambio iónico en columna puede cuantificarse otro aspecto incidente en el uso de la lava como removedor de iones (15).

Partiendo de una altura mínima de 2 pies de lecho para equipo comercial de intercambio iónico con tres pies cúbicos de lava, se tendría un área transversal de 1.5 pies cuadrados. El flujo en el ciclo de servicio, recomendado en (15), es de 5 a 10 GPM/pie cuadrado. Así, para 1.5 pies cuadrados de área transversal y con el flujo mínimo se tendrían 7.5 GPM de flujo global. Si el volumen de agua que puede tratar una unidad de tres pies cúbicos de lava es 7 galones, esto significa que la lava se agotará al minuto de operación.

En base al reducido volumen de agua que puede tratar la lava, a las enormes necesidades de equipo para tratar un volumen considerable de agua y al corto tiempo que transcurre para su agotamiento, se puede asegurar que la lava volcánica no puede funcionar eficientemente como material intercambiador de iones calcio y magnesio en tratamiento de agua.

17.2. EN LA AGRICULTURA

Dentro del complejo coloidal suelo se realizan procesos de intercambio catiónico y aniónico (32 , 33)

En Química de Suelos la capacidad de intercambio iónico se expresa como "el total de miliequivalentes de la arcilla - muerta". Para aclarar este concepto se dice que una arcilla tiene una capacidad de intercambio de un miliequivalente cuando puede retener un miligramo de hidrógeno o de su equivalente catiónico por cada 100 gramos de muestra seca (34).

El propósito de lo ante mencionado es poder, en base a resultados experimentales obtenidos clasificar la lava volcánica como un suelo de acuerdo con su capacidad total de intercambio iónico calculado conforme lo establece la Química de Suelos y ver qué tan posible es simular un suelo con la lava. De esta manera para la muestra B, (ver apéndice I), la diferencia total de iones entre agua tratada y sin tratar con lava volcánica es de 112.6 mg por lo tanto:

$$\frac{(112.6 \text{ mg CaCO}_3) (1/50) * 100}{50 \text{ gr de lava}}$$

$\frac{4.5 \text{ meq H}^+}{100 \text{ gr de lava}}$ es la capacidad total de intercambio

total, la cual conforme la clasificación dada en (34), define a la lava como un suelo caolinítico. Los suelos caoliníticos no son fértiles, y además, existe la posibilidad de que en la lava existan elementos tóxicos como por ejemplo cobre y rubidio para poder implementarla directamente como suelo en el cultivo de plantas comestibles (35).

Mezclada con suelos, la lava, podría ser útil en la siembra de plantas ornamentales porque debido a su porosidad retendría humedad, propiedad que sería beneficiosa también en el caso de los suelos áridos (35).

En la aplicación de fertilizantes la lava podría fun

cionar como fijador de algunos elementos, por ejemplo fosfatos, necesarios en el normal desarrollo de las plantas (35).

17.3. PARA EFECTUAR CONCENTRACIONES DE IONES.

Tomando en cuenta que a bajas concentraciones de iones en el agua el potencial de intercambio aumenta con el incremento de valencia de los iones que van a ser intercambiados, y además, que los análisis de aguas realizados implicaron solamente iones monovalentes y divalentes; existe la posibilidad de que la lava volcánica funcione más efectivamente en la recuperación de iones valiosos o en la eliminación de contaminación como es el caso - de la remoción de arsénico de las aguas del Lago de Ilopango -- (16). En tales casos los iones a ser intercambiados suelen tener un número de valencia mayor que dos.

17.4. FRACCIONAMIENTO DE MEZCLAS.

Se ha constatado que la lava volcánica tiene propiedades adsorbentes así por ejemplo en la deshidratación de etanol (9) funciona muy bien. En consecuencia, cabe pensar que sea útil en el fraccionamiento de mezclas de líquidos miscibles como por -- ejemplo en la separación de ácidos débiles de fuertes que se encuentren en una misma solución; esto es, considerando que el término intercambio iónico también se aplica a la eliminación de moléculas completas de una solución líquida.

17.5. OTROS USOS.

Gracias a la porosidad que presenta la lava, podría probarse su capacidad para ser usada como catalizador o soporte de catalizador en reacciones catalíticas heterogéneas.

El mecanismo de las reacciones catalizadas con sólidos tiene mucha semejanza con el de intercambio iónico; esto, unido a la alta porosidad de la lava volcánica justifican la investigación de su uso en ese campo. Por otra parte, en las reacciones catalizadas por sólidos, se sugiere que lo que im-

prime actividad catalítica a una sustancia es su estructura física o cristalina (36).

También justifica esta idea, el hecho de que la lava volcánica fue clasificada en base a su capacidad de intercambio total (apartado 17.2) como suelo caolinítico (arcilloso) y que entre los catalizadores típicos se encuentran arcillas como la montmorilonita y la vermiculita, tierras diatomáceas, pómez, alúmina activada, gránulos de arcilla y arcillas activadas (37).

Finalmente, la elevación del pH del agua, luego de estar en contacto con la lava, sugiere la posibilidad de usarla en algunos procesos como acondicionador del pH. Este es otro campo abierto a la experimentación.

C O N C L U S I O N E S

La lava volcánica natural (tratamiento A) es un material intercambiador aniónico y catiónico, propiedad que no se incrementa en forma significativa con tratamientos químicos.

En el agua tratada con lava volcánica solo aumentan los iones carbonato, por lo tanto, no se puede pensar que el descenso de dureza sea causado por el intercambio de iones Ca^{++} - Na^+ .

La lava volcánica se comporta como una resina de intercambio iónico, en la cual el proceso de intercambio se realiza a través de iones H^+ y OH^- .

De acuerdo con el diseño experimental para los niveles de las variables elegidos, las condiciones óptimas en el proceso de remoción de dureza por intercambio iónico en columna con lava volcánica son:

$$\begin{aligned} D_p &= 0.3585 \text{ mm} \\ W &= 300 \text{ g} \\ t &= 4 \text{ min.} \end{aligned}$$

La regresión polinomial obtenida se apega con bastante exactitud a los valores de dureza experimental y la discrepancia es debida a no tomar en cuenta el efecto de curvatura al obtener dicha regresión.

No es conveniente el aumento del diámetro de partícula en procesos de intercambio iónico con lava volcánica ya que los resultados pierden significancia estadística.

El aumento de la masa de lava volcánica tiene una relación directa con la disminución de dureza en el agua. La capacidad de la lava para remover iones calcio y magnesio aumenta con la disminución del diámetro de partícula de la misma.

La capacidad de la lava volcánica para remover iones - calcio y magnesio es 0.0015 meq/ml (34 granos/pie³), esta baja capacidad de la lava volcánica, origina tiempos de agotamiento muy cortos, y por consiguiente pequeños volúmenes de agua tratada con dureza cero.

Es factible regenerar la lava volcánica para su reutilización. Dicha regeneración puede conseguirse simplemente con agua desionizada.

La transformación de la lava volcánica en material intercambiador de iones involucra una considerable cantidad de -- operaciones unitarias, lo que implica gran cantidad de equipo - industrial para conseguir dicha transformación.

La baja capacidad de la lava para ablandar agua, comparada con la de materiales existentes en el comercio no permite su aplicación en el ablandamiento de agua.

La ligera disminución en la conductividad de las muestras de agua sugiere que en general, la lava volcánica no es recomendable para ser usada en tratamiento de agua.

R E C O M E N D A C I O N E S

Considerando que se ha demostrado que la lava volcánica tiene capacidad de intercambiar aniones y cationes y que solamente se le determinó la capacidad para remover iones calcio y magnesio; la determinación de la capacidad que posee -- ésta para remover otros iones abriría nuevos campos de investigación en las áreas donde el fenómeno de intercambio iónico sea de particular importancia.

Al darle solamente tratamientos físicos a la roca volcánica, se estaría simulando un suelo, en consecuencia, -- pruebas experimentales en invernaderos entre cultivos mezclando lava volcánica con diferentes tipos de suelos daría oportunidad de comprobar si la lava funciona como material intercambiador de iones en la agricultura.

En futuras investigaciones en las que se utilice la lava volcánica como material intercambiador de iones; se recomienda darle a ésta tratamientos químicos empleando soluciones a diferentes concentraciones de los reactivos empleados en -- este Trabajo de Graduación.

R E F E R E N C I A S

1. GONZALEZ-BONORINO, F., "Introducción a la Geoquímica". Edita Eva V. Chesneau. 1972.
2. HURBUT, C.S., "Manual de Mineralogía de DANA", Reverté S.A. Segunda Edición. 1978.
3. BATES, R.L., "Geology of the Industrial Rocks and Minerals". Dover Publications. Inc. New York, USA. 1969.
4. DECKER AND DECKER, "Volcanoes" W.H. Freeman and Comapny, San Francisco U.S.A. 1981..
5. HEINRICH, E.W.M., "Petrografía Microscópica" Ediciones Omega S.A. Barcelona, España 2da. edición 1972.
6. HUANH, W.T. "Petrología" Primera Edición en español. UTEHA. México. 1968.
7. CAZARES, M.E., RIVERA, A.E., ESCOBAR, A.E., "Evaluación del Uso de la Lava Volcánica en la Industria". Seminario de Graduación para optar al título de Ingeniero Químico. UES. Julio de 1976.
8. CLARKE, F.W. "The Data of Geochemistry" Fifth edition. United States Geological Survey. Government Printing Office. Washington, USA. 1924.
9. LAINES, N.A., GUARDADO, J.F., "Estudio y Optimización de - Producción de Etanol Anhidro Utilizando Lava, Almidón y Cal como Adsorbentes", Trabajo de Graduación para optar al título de Ingeniero Químico. UES Noviembre de 1983.

10. BLANCO, I.H., "Remoción de Boro y Arsénico de las Aguas del Lago de Ilopango". Seminario de Graduación para optar - al título de Ingeniero Químico. UES 1979.
11. HAMMER O., KISSENKOETTER U., LORENZ W., "Estudios sobre el Uso Industrial de Minerales no Metálicos en El Salvador" Tomo 2: Lana Mineral-Materia Prima Salvadoreña y Mercado Centroamericano. Reporte final de la Misión Geológica Alemana en El Salvador. Instituto Federal para las Geociencias y Recursos Naturales. Hannover, Abril 1978.
12. KLAMER AND VAN KLEVELEN D.W., "Studies on Ion-exchange", Part I, Chem. Engng. Sci., 1958 7 198.
13. HERNANDEZ, A., "Daños del Agua en Operación de Calderas y sus Tratamientos Generales para la zona de San Salvador", Tesis Facultad de Ingeniería, UCA 1976.
14. FAIR, G.M., "Purificación de Agua y Tratamiento y Remoción de Aguas Residuales"., Volumen II, Limusa-Willey, Primera Edición 1971.
15. KRISHER, A.S., "Raw Water Treatment in the CPI", Reprint, Chem, Eng. Aug. 28, 1978.
16. TREYBAL, R.E., "Operaciones de Transferencia de Masa", McGraw-Hill, Segunda Edición en Español, 1980.
17. APPLEBAUN, S.B. "Demineralization by Ion-exchange in Water Treatment and Chemical Processing of other Liquids", Academic Press, Second Printing, 1969.
18. OCHOA, C.R. "Clase Asignatura Tratamiento de Aguas y Desechos Industriales", UES, Junio 4, 1984.

19. POWELL, S.T., "Acondicionamiento de Aguas para la Industria", Limusa-Willey, Primera Reimpresión, 1970.
20. SANTAMARIA, C.A., "Estudio de la Justificación de Desmineralizadores para el Tratamiento de Aguas para Calderas", Tesis Facultad de Ingeniería, UCA 1980.
21. KLAMER AND VAN KLEVELEN D.W., "Studies on Ion-exchange", Part I, Chem. Engng, Sci., 1958 9 2.
22. TURNER J.C.R. AND SNOWDON C.B., "Liquid-Side Mass-Transfer Coefficients in Ion Exchange: an Examination of the Nernst-Planck Model" Chem. Engng. Sci., 1968 23 221.
23. CORTES, A.G., ISASSI, M.S.C., "Ensayos de Laboratorio y Análisis Económico para una Planta Desmineralizadora de -- Aguas para Caldera con Recuperación de Regenerantes", Tesis Facultad de Ingeniería, UCA, 1983.
24. "1975 Annual Book of ASTM Standards", Part 31 Water.
25. ASTURIAS, E., Jefe del Laboratorio Químico, Comisión Hidroeléctrica del Río Lempa (CEL). Noviembre 1985.
26. RIVERA, F., Jefe del Laboratorio Geoquímico, Departamento de Geología, Centro de Investigaciones Geotécnicas. - Noviembre 1985.
27. RUGAMAS, J.A. "Elaboración de un Cuaderno de Cátedra de Química Analítica Clásica para Ingeniería Química", trabajo de Graduación para optar al título de Ingeniero Químico. UES, 1982.
28. SEGURA LEMUS, V.M., Profesor de la Escuela de Ingeniería Química, Universidad de El Salvador, 1985.

29. MURPHY, T.D. "Design and Analysis of Industrial Experiments"
Chemical Engineering. June 6th, 1977.
30. SKOOG, D.A., WEST, D.N. "Fundamentos de Química Analítica"
Volumen I. Editorial REVERTE, S.A. España, 1976-1977.
31. OCHOA, C.E., Profesor de la Escuela de Ingeniería Química de
la Universidad de El Salvador. Entrevista Personal. Enero
de 1986.
32. CAJUSTE, L.J., "Química de Suelos con Enfoque Agrícola", Cole
gio de Post-graduados. Chapingo, México. 1977.
33. FASSBENDER, H.W., "Química de Suelos con Enfoque en los Sue
los de América Latina". Instituto Interamericano de Cien
cias Agrícolas; Turrialba, Costa Rica, 1975.
34. MELA, P., "Tratado de Edafología", Segunda Edición, Agrocién
cia, Zaragoza, España. 1963.
35. VELEZ, J. Especialista en suelos. Centro de Tecnología Agrí
cola (CENTA). Entrevista personal. Febrero 1986.
36. LEVENSPIEL, O., "Ingeniería de las Reacciones Químicas", Edi
ción en español. Editorial REVERTE, S.A. Barcelona Espa
ña. 1979.
37. PERRY, R.H., CHILTON, C.H., "Manual del Ingeniero Químico"
Segunda edición en español. McGraw - Hill. México 1982.

A P E N D I C E S

APENDICE I. TOTAL DE ANIONES Y CATIONES EN MUESTRAS DE AGUA
(en partes por millón de CaCO_3)

| MUESTRA DE AGUA | $\text{CO}_3^{=}$ | HCO_3^- | $\text{SO}_4^{=}$ | Cl^- | DUREZA | Na^+ | K^+ | TOTAL DE CATIONES | TOTAL DE ANIONES | TOTAL DE IONES | DIFERENCIA TRAT-CIG |
|-----------------|-------------------|------------------|-------------------|---------------|--------|---------------|--------------|-------------------|------------------|----------------|---------------------|
| CIG | 0 | 346.5 | 78.0 | 60.1 | 287.6 | 130.8 | 19.2 | 437.6 | 484.6 | 922.2 | - |
| A | 34.7 | 254.5 | 64.0 | 49.4 | 275.9 | 127.2 | 17.1 | 420.2 | 402.6 | 822.8 | 99.4 |
| B | 34.7 | 254.5 | 59.3 | 48.7 | 274.7 | 121.7 | 16.0 | 412.4 | 397.2 | 809.6 | 112.6 |
| C | 36.6 | 252.8 | 52.7 | 47.3 | 274.7 | 129.0 | 17.1 | 420.8 | 389.4 | 810.2 | 112.0 |
| D | 38.5 | 255.1 | 51.1 | 49.4 | 276.8 | 121.7 | 17.1 | 415.6 | 394.1 | 809.7 | 112.5 |
| E | 34.7 | 255.5 | 59.4 | 49.4 | 278.4 | 130.8 | 19.2 | 428.4 | 399.0 | 827.4 | 94.8 |
| F | 34.7 | 256.0 | 60.4 | 52.7 | 278.4 | 123.5 | 17.1 | 419.0 | 403.8 | 822.8 | 99.4 |

APENDICE II. FORMULAS Y CALCULOS ESTADISTICOS

i. FORMULAS ESTADISTICAS

1. FACTOR DE CORRECCION.

$$FC = \frac{(\sum X)^2}{N}$$

2. SUMATORIA DE CUADRADOS TOTAL

$$SS_{TT} = \sum X^2 - FC$$

3. SUMATORIA DE CUADRADOS DE TRATAMIENTOS

$$SS_T = \frac{(\sum X)_A^2 + (\sum X)_B^2 + \dots + (\sum X)_F^2}{3} - FC$$

4. SUMATORIA DE CUADRADOS DE REPLICAS

$$SS_R = \frac{(\sum X)_1^2 + (\sum X)_2^2 + (\sum X)_3^2}{6} - FC$$

5. RESIDUAL O ERROR EXPERIMENTAL

$$E.E. = SS_{TT} - (SS_T + SS_R)$$

6. MEDIA DE SUMATORIAS DE CUADRADOS

$$\overline{SS} = \frac{SS}{df}$$

donde df = grados de libertad

7. Fc CALCULADOS

$$Fc = \frac{\overline{SS}}{\overline{SS}_{EE}}$$

8. DIFERENCIA MINIMA SIGNIFICATIVA

$$DMS = t \sqrt{\frac{2 \overline{E.E.}}{3}}$$

9. VARIANZA

$$S^2 = \frac{(Y_1 - \bar{Y})^2 + (Y_2 - \bar{Y})^2 + \dots + (Y_n - \bar{Y})^2}{n - 1}$$

10. VARIANZA TOTAL

$$S_{Total}^2 = \frac{(n_1 - 1) S_1^2 + \dots + (n_K - 1) S_K^2}{(n_1 - 1) + \dots + (n_K - 1)}$$

11. EFECTO MINIMO SIGNIFICANTE

$$[MIN] = t * S * \sqrt{\frac{2}{mk}}$$

donde: t: valor leído de tablas de "t de student"

S: desviación estándar

m: número de signos (+) en la columna

k: número de réplicas en cada prueba

12. EFECTO DE CURVATURA MINIMO SIGNIFICANTE

$$[MIN \ C] = t * S * \sqrt{\frac{1}{mk} + \frac{1}{C}}$$

donde: t,s,m y k tienen el mismo significado, y

C es el número de puntos centrales

ii. EJEMPLO DE CALCULOS

CALCULO PARA SULFATOS

1. ANALISIS DE VARIANZA

Datos experimentales: Ver tabla 6.10.

Cálculo de la media aritmética global, la desviación estándar y el Coeficiente de Variación del Experimento:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^{18} X_i}{18} = 55.6$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{18} (X_i - \bar{X})^2}{N-1}} = 4.8$$

$$CVE = \frac{\sigma}{\bar{X}} = \frac{4.8}{55.6} = 8.6\%$$

FACTOR DE CORRECCION FC:

$$FC = \frac{(\sum X)^2}{N} = \frac{(60.1 + \dots + 58.3)^2}{18}$$

$$FC = 55633.36$$

SUMATORIA DE CUADRADOS TOTAL:

$$SS_{TT} = \sum X^2 - FC$$

$$= 60.1^2 + \dots + 58.3^2 - 55633.36$$

$$SS_{TT} = 396.71$$

SUMATORIA DE CUADRADOS DE TRATAMIENTOS:

$$SS_T = \frac{(\sum X)_A^2 + (\sum X)_B^2 + \dots + (\sum X)_F^2}{3} - FC$$

$$= \frac{184.72^2 + \dots + 174.3^2}{3} - 55633.36$$

$$SS_T = 336.96$$

SUMATORIA DE CUADRADOS DE REPLICAS

$$SS_R = \frac{(\sum X)_1^2 + (\sum X)_2^2 + (\sum X)_3^2}{6} - FC$$

$$= \frac{332.2^2 + 333.0^2 + 335.5^2}{6} - 55633.36$$

$$SS_R = 0.99$$

ERROR EXPERIMENTAL:

$$E.E. = SS_{TT} - (SS_T + SS_R)$$

$$= 396.71 - (336.96 + 0.99)$$

$$E.E. = 58.76$$

| FUENTE DE VARIACION | SUMA DE CUADRADOS | GRADOS DE LIBERTAD | MEDIA CUADRADA | Fc |
|---------------------|-------------------|--------------------|----------------|-------|
| Tratamiento | 336.96 | 5 | 67.39 | 11.46 |
| Réplica | 0.99 | 2 | 0.49 | 0.08 |
| Error | 58.76 | 10 | 5.88 | |

Los diferentes datos de esta tabla se hallaron así:

Los grados de libertad:

$$dF_T = 6 - 1 = 5$$

$$dF_R = 3 - 1 = 2$$

$$dF_E = dF_{TT} - (dF_T + dF_R) = 17 - (5 + 2) = 10$$

$$dF_{TT} = 18 - 1 = 17$$

Las medias cuadradas: $\overline{SS} = \frac{SS}{dF}$

$$\text{Para tratamientos: } \overline{SS}_T = \frac{SS_T}{dF} = \frac{336.96}{5} = 67.39$$

$$F_{c_T} = \frac{\overline{SS}_T}{\overline{SS}_E} = \frac{67.39}{5.88} = 11.46$$

$$F_{c_R} = \frac{\overline{SS}_R}{\overline{SS}_E} = \frac{0.49}{5.88} = 0.08$$

2. DIFERENCIA MINIMA SIGNIFICATIVA

MEDIAS ARITMETICAS POR TRATAMIENTO

| TRATAMIENTO | A | B | C | D | E | F |
|-------------|------|------|------|------|------|------|
| MEDIA | 61.6 | 57.0 | 50.7 | 49.1 | 57.1 | 58.1 |

Agua sin tratar: 75.0 ppm $SO_4^{=}$

La media que muestra la mayor diferencia respecto al agua sin tratar es la del tratamiento D entonces, se elige para la prueba y se calculan las diferencias entre D y los -- demás tratamientos.

| | | | | | |
|--------------------|-------------------|---------------------|---|-------------------|-------------------|
| A | B | C | D | E | F |
| 12.5 ^{**} | 7.9 ^{**} | 1.6 ^{n.s.} | | 8.0 ^{**} | 9.0 ^{**} |

D.M.S.:

Según fórmula 8 de este apéndice

$$DMS = t \times \sqrt{\frac{2 \times \overline{E.E.}}{3}}$$

$$t_{1\%} = 3.169$$

$$t_{5\%} = 2.228$$

$$\overline{EE} = 5.88$$

$$DMS_{1\%} = 6.27$$

$$DMS_{5\%} = 4.41$$

APENDICE III. ANALISIS FISICO-QUIMICO DE AGUAS

i. DUREZA DEL AGUA

1. REACTIVOS

Solución amortiguadora
Indicador (Negro de Eriocromo T)
Solución de EDTA
Solución estándar de calcio

2. MATERIAL

- Erlenmeyers de 250 ml
- Bureta graduada de 50 ml y soporte
- Vasos de precipitados de 250 y 100 ml
- Vidrios de reloj.
- Frascos goteros
- Pipetas de 25 ml
- Frascos volumétricos

3. PROCEDIMIENTO

- 1.a. Preparación de la solución amortiguadora: pesar 6.8 g de NH_4Cl , añadirle 57 ml de hidróxido de amonio concentrado y diluir a 100 ml con agua desionizada.
- 1.b. Preparación y estandarización de la solución EDTA: pesar 4 g de EDTA. $2\text{H}_2\text{O}$ y 0.1 g de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y disolverlos en un litro con agua desionizada.
- 1.c. Estandarización: se pipetea 25 ml de la solución estándar de calcio agregándole 1 ml de la solución amortiguadora y 4 gotas de indicador. Titular con solución EDTA hasta que cambia de color rojizo a un color azul profundo.

1.d. Titulación de las muestras con la solución de EDTA así como en 1.c.

4. CALCULOS

- Para la estandarización.

1 ml EDTA = 1 mg CaCO₃

$$\text{Factor (f) mg CaCO}_3/\text{ml} = \frac{25 \text{ ml} * 1 \text{ mg CaCO}_3/\text{ml}}{V_{\text{EDTA}}}$$

- Para las muestras

$$\text{ppm CaCO}_3 = \frac{V_{\text{EDTA}} * f * 1000}{25}$$