



industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Sistema automático para la determinación de la dureza del agua en descalcificadores domésticos

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA INDUSTRIAL

CURSO 2018/2019

Autor: Sandra Díaz Arróniz
Director: Roque Torres Sánchez
Codirector: Luis Javier Lozano Blanco

23 de Julio de 2018



**Universidad
Politécnica
de Cartagena**



ÍNDICE DE CONTENIDO

TABLA DE FIGURAS Y ECUACIONES.....	5
------------------------------------	---

CAPÍTULO 1- INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción	11
1.2 Objetivos a cumplimentar	12
1.3 Agradecimientos.....	13

CAPÍTULO 2- MEMORIA

2. TEORÍA DUREZA DEL AGUA.....	14
2.1 Introducción Dureza del Agua.....	14
2.2 Calcio y Magnesio	16
2.3 Las Causas de la Dureza.....	18
2.4 Problemas provocados por la Dureza.....	21
2.5 Métodos para la reducción de la dureza.....	23
2.6 Consecuencias del consumo de aguas duras para la salud humana	28
3. RESINAS.....	29
3.1 Introducción. Proceso de intercambio iónico	29
3.2 Resinas	31
3.3 ¿Cómo funcionan las resinas de intercambio iónico?.....	33
3.3.1 Aplicaciones Resinas:	35
3.4 Empleo de Resinas en el Tratamiento de Aguas.....	36
3.5 Detección de agotamiento de resina.....	38
3.6 Regeneración de una Resina de Intercambio Iónico.....	39
3.6.1 Etapa de Carga.....	44



3.6.2 Determinación de la Capacidad de la Resina	45
3.7 Modos de operación de intercambio Iónico de la columna	46
3.8 Ventajas y desventajas en el uso de Resinas de Ion-Intercambio	50
3.9 Clasificación de las resinas en función de:	53
3.9.1 Según su Estructura de la red polimérica.....	53
3.9.1.1 Microporosas o Tipo Gel	53
3.9.1.2 Macroporosas o Macroreticulares	53
3.9.1.3 Isoporosas	54
3.9.2 Según su grupo activo	54
3.10 Vida útil de las resinas de intercambio iónico	58
3.11. Correcto empleo de la Resina	59
3.11.1 Introducción	59
3.11.2 Factores que afectan a las operaciones de intercambio iónico durante el proceso de descalcificación	59
3.11.3 Elección de la resina en un descalcificador doméstico.	61
3.12 Cinética de intercambio de iones en una solución.....	62
3.12.1 Cinética de intercambio de iones en el lecho de una resina	63
3.13 Difusión de poros	65
3.14 Funcionamiento de una resina.....	65
3.15 Cálculo del rendimiento del lecho fijo	66
3.15.1 Desarrollo de las curvas de lecho fluidizado fijo	66
3.15.2 Procesos de elución.....	68
4. MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD.....	70
4.1 Introducción	70
4.2 Conductividad Eléctrica:	70
4.3 Conductividad en Disoluciones	73
4.3.1 Iones Disueltos	73
4.3.2 Autoionización de agua	76
4.4 Principio de Medición:.....	77



4.5 Sensor de Conductividad	79
4.5.1 2- polos, celda de conductividad.....	80
4.5.2 4- polos, celda de conductividad:.....	81
4.5.3 Materiales	83
4.5.4 Seleccionar el Sensor correcto	84
4.6 Efectos de la Temperatura	85
4.7 Aplicaciones.....	87

CAPÍTULO 3-FASE EXPERIMENTAL

5.Materiales y Métodos.....	90
5.1.1 Conductímetro	90
5.1.1a) Conductividad y TDS (Sólidos Disueltos Totales - Total dissolved solids)	91
5.1.3 Máquina “ÄKTAprime plus”	93
5.1.4 Columna de cromatografía líquida	95
5.1.5 Resinas Utilizadas	95
5.1.5.1 Resina AMBERLITE™ MB9L.....	95
5.1.5.2 Resina La resina AMBERLITE IR120 Na	96
5.2 Fórmula para calcular la capacidad de la resina que debe tener un equipo de descalcificador.	97
5.3 Capacidad de funcionamiento y capacidad total	98
5.4 Toma de datos	101
5.4.1 Ensayo con Agitador. Garantizar Rango de saturación de la Resina.	101
5.4.2 Toma de muestras con dos columnas de cromatografía líquidas	104
6.Resultados.....	107
• Ensayo 1, con 1 gramo de resina y un caudal de 10 ml/min.....	107
• Ensayo 2, con 1 gramo de resina y un caudal de 20 ml/min.....	108
• Ensayo 3, con 1 gramo de resina y un caudal 30 ml/min.....	109
• Ensayo 4, con 1 gramo de resina, y un caudal de operación 40 ml/min.....	110



• Ensayo 5, con 1 gramo de resina y un caudal de 50 ml/min	111
6.1 Influencia de la concentración de la resina en el volumen de saturación	111
6.1.1 Ensayos con 2 gramos de Resina	112
• Ensayo 6, con 2 gramos de resina y un caudal de 10 ml/min	112
• Ensayo 7, con 2 gramos de resina, y un caudal de operación 20 ml/min	113
• Ensayo 8, con 2 gramos de resina y un caudal de 30 ml/min	114
• Ensayo 9, con 2 gramos de resina y un caudal 40 ml/min	115
• Ensayo 10, con 2 gramos de resina y un caudal de 50 ml/min	116
6.2 Ensayos con 3 gramos de Resina	117
• Ensayo 11, con 3 gramos de resina y un caudal de 10 ml/min	117
• Ensayo 12, con 3 gramos de resina y un caudal de 20 ml/min	118
• Ensayo 13, con 3 gramos de resina y un caudal de 30 ml/min	119
• Ensayo 14, con 3 gramos de resina y un caudal de 40 ml/min	120
• Ensayo 15, con 3 gramos de resina y un caudal de 50 ml/min	121
6.3. Error de la máquina.....	125
6.4 Evolución del comportamiento de la resina según el caudal y la concentración	128
6.5 Saturación de la resina a Conductividad fija	131
6.5 Conductividad del Agua en relación con la dureza	135
6.6 Ensayos con la resina catiónica regenerable.....	145
• Ensayo 16, con 1 gramo de resina, y un caudal de 30 ml/min.....	145
6.7 Funciones de Transferencia	147
Ensayo de 1 gramo de resina, a caudal de 10 ml/min:	147
Ensayo de 2 gramos de resina, a caudal de 10 ml/min:.....	148
Ensayo de 3 gramos de resina, a caudal de 10 ml/min:.....	148
Ensayo de 1 gramo de resina, a caudal de 20 ml/min:	148
Ensayo de 2 gramos de resina, a caudal de 20 ml/min:.....	149
Ensayo de 3 gramos de resina, a caudal de 20 ml/min:.....	149
Ensayo de 1 gramo de resina, a caudal de 30 ml/min:	149
Ensayo de 2 gramos de resina, a caudal de 30 ml/min:.....	150



Ensayo de 1 gramo de resina, a caudal de 30 ml/min:	150
Ensayo de 3 gramos de resina, a caudal de 30 ml/min:.....	150
Ensayo de 1 gramo de resina, a caudal de 40 ml/min:	151
Ensayo de 2 gramos de resina, a caudal de 40 ml/min:.....	151
Ensayo de 3 gramos de resina, a caudal de 40 ml/min:.....	151
Ensayo de 1 gramo de resina, a caudal de 50 ml/min:	152
Ensayo de 2 gramos de resina, a caudal de 50 ml/min:.....	152
Ensayo de 3 gramos de resina, a caudal de 50 ml/min:.....	152
7. Conclusiones.....	153
8. Bibliografía.....	155
ANEXOS.....	156

Índice de Tablas, Imágenes y Ecuaciones

Imagen 1. Regeneración.....	37
Imagen 2. Uso y limpieza de un sistema de intercambio	44
Imagen 3. Etapas del funcionamiento de un Resina de intercambio iónico	46
Imagen 4. Esquema de las entradas de carga y regenerantes.....	47
Imagen 5. Regeneración a contracorriente	47
Imagen 6. Evolución de la concentración en un lecho de intercambio iónico.....	49
Imagen 7. Diagrama concentración efluente-tiempo iónico.....	49
Imagen 8.Autoionización del Agua (15)	76
Imagen 9.Diferente migración de iones cuando DC o AC se aplica a la celda de medición (16) ...	78
Imagen 10.Impacto negativo de polarización y capacitancias en la lectura de conductividad (16)	79
Imagen 11.Esquema de una celda de conductividad de 2- polos (15)	80
Imagen 12.Esquema de una celda de conductividad de 4- polos.....	81
Imagen 13. Conductímetro Metter Toledo Seven2Go	90
Imagen 14.Máquina ÄKTAprime plus	93
Imagen 15.Ordenador conectado a la máquina ÄKTAprime	94
Imagen 16.Columnas de cromatografía líquida Luer Lock.....	95
Imagen 17.AMBERLITE™ MB9L.....	95
Imagen 18.AMBERLITE IR120	96
Imagen 19.Dureza del agua por provincias en España	97
Imagen 20.Representación de capacidad.....	100
Imagen 21. Toma de muestras	135
Tabla 1. Equivalencias.....	16
Tabla 2. Clasificación Dureza	19
Tabla 3. Equivalencia Conductancia.....	75

Tabla 4. Características de las celdas de 2 y 4 polos.....	82
Tabla 5. Purezas del agua en función de su conductividad	88
Tabla 6. Calidad del Agua en función de la conductividad	88
Tabla 7. Equivalente de conductividad y factor de TDS de diferentes sales	92
Tabla 8. Ensayos con 1 gramo de resina y 200 ml de disolución	102
Tabla 9. Valores promedio de conductividad de los 3 ensayos representados.....	103
Tabla 10. Resumen de los datos obtenidos en los ensayos	122
Tabla 11. Volumen consumido en la fase estacionaria y conductividad constante durante el tramo.....	123
Tabla 12- Volumen consumido una vez agotada la resina.....	124
Tabla 13. Datos de conductividad proporcionados por el conductímetro y por la máquina del ensayo de 2 gramos de resina, a un caudal de 30 ml/min.....	126
Tabla 14. Datos proporcionados por el conductímetro y por la máquina, del ensayo de 3 gramos de resina a un caudal de 30 ml/min.....	127
Tabla 15. Datos obtenidos fijando una conductividad fija de saturación 0,3 ms/cm	131
Tabla 16. Datos obtenidos fijando una conductividad fija de saturación 0,2 ms/cm	132
Tabla 17. Datos obtenidos fijando una conductividad fija de saturación 0,4 ms/cm	133
Tabla 18. Datos obtenidos fijando una conductividad fija de saturación 0,51 ms/cm (resina saturada).....	134
Tabla 19. Toma de muestras de 1 gramo de resina.....	136
Tabla 20. Toma de muestras de 3 gramos de resina	136
Tabla 21. Toma de muestras de 2 gramos de Resina	137
Tabla 22. Capacidad de reducción de la conductividad de la resina	138
Tabla 23. Resultados de Dureza con 3 gramos de Resina	139
Tabla 24. Resultados de Dureza con 2 gramos de Resina	143
Ilustración 1. Servicio.....	39
Ilustración 2. Regeneración.....	40



Ecuación 1. Dureza	18
Ecuación 2.1. Coeficiente de Actividad	29
Ecuación 3. Equilibrio.....	34
Ecuación 4. Rendimiento.....	46
Ecuación 5. Arrhenius	64
Ecuación 6. Segunda ley de Fick	64
$V = I \times R$ Ecuación 7. Ley de Ohm	71
Ecuación 8. Conductancia	72
Ecuación 9. Conductancia.....	72
$K = LA$ Ecuación 10. Geometría célula de medición	72
$k = GxLA = Gx K$ Ecuación 11. Conductividad Estandarizada.....	73
$K = \sum c_i Z_i \lambda$ Ecuación 12. Conductividad de una muestra	74
Ecuación 13. Capacidad de la resina que debe tener un descalcificador	97
Gráfica 1. Curva promedio de los 3 ensayos, a 1 gramo de resina y 200 ml de disolución	103
Tabla 2. Variación de la conductividad en el periodo transitorio al inicio del proceso.....	122
Gráfica 3. Ensayo de 2 gramos, a caudal de 30 ml/min.....	126
Gráfica 4. Ensayo de 3 gramos, a caudal 30 ml/min	127
Gráfica 5. evolución del comportamiento de la resina a caudal de operación 10 ml/min.....	128
Gráfica 6. Evolución del comportamiento de la resina a caudal de operación 20 ml/min.....	129
Gráfica 7. Evolución del comportamiento de la resina a caudal de operación 30 ml/min.....	129
Gráfica 8. Evolución del comportamiento de la resina a caudal de operación 40 ml/min.....	130
Gráfica 9. Evolución del comportamiento de la resina a caudal de operación 50 ml/min.....	130
Gráfica 10. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,3 ms/cm en función del tiempo ..	131
Gráfica 11. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,3 ms/cm en función del volumen	132
Gráfica 13. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,2 ms/cm en función del volumen	132
Gráfica 14. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,2 ms/cm en función del tiempo ...	133
Gráfica 15. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,4 ms/cm en función del volumen	133
Gráfica 16. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,4 ms/cm en función del tiempo ..	134



Gráfica 18. Comportamiento de la resina a conductividad fija de 0,51 ms/cm en función del volumen.....	134
Gráfica 19. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,51 ms/cm en función del tiempo .	135
Gráfica 20. Evolución de la conductividad del ensayo de 3 gramos de resina	139
Gráfica 21 Influencia del Calcio en la Conductividad.....	140
Gráfica 22. Influencia del Magnesio en la Conductividad.....	140
Gráfica 23. Correlación de la dureza del agua frente a la conductividad.....	141
Gráfica 24. Comparación de la dureza existente en el volumen de agua tratado, con la conductividad en dicho volumen.....	142
Gráfica 25. Evolución de la conductividad del ensayo de 2 gramos de resina	143
Gráfica 26. Influencia de la concentración del Calcio en la conductividad	144
Gráfica 27. Influencia de la concentración del Magnesio en la conductividad.....	144
Gráfica 28. Correlación de la dureza del agua frente a la conductividad.....	145

CAPÍTULO 1- INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

En Murcia, el nivel de dureza es bastante alto debido a la mineralización de sus tierras. Esto hace que el agua sea desagradable de beber, pero principalmente es muy perjudicial para la piel y cabello, y desfavorable para nuestros electrodomésticos provocando un consumo de agua elevado y de peor calidad. Cuanto más calcáreo sea el terreno (más concentraciones de calcio y magnesio) , más dura será el agua de la zona.

Para solucionar este problema se utilizan unos aparatos llamados descalcificadores. Existen diferentes tipos de descalcificadores, como es el descalcificador magnético, que funciona gracias a la alteración de las propiedades físicas del agua, con la finalidad de reducir su dureza mediante un campo magnético, sin emplear los agentes químicos. Consta de un sistema que emplea dos imanes que se hallan unidos entre sí, que actúan sobre el exterior de la tubería de agua para evitar que la cal se incruste en la misma. En este trabajo, nos hemos centrado en descalcificadores encargados de la eliminación de la dureza del agua mediante el uso de resinas de intercambio iónico. Éstas pueden ser aniónicas o catiónicas, en función de si la resina es capaz de intercambiar aniones o cationes.

Cada resina tiene una capacidad total que puede soportar para poder funcionar, pero habrá un momento en que, se agote la capacidad de captación de la resina y, se hará preciso regenerarla para poder reiniciar el ciclo de captación. Sin embargo, estos aparatos suelen estar programados manualmente para que la resina comience el ciclo de regeneración automáticamente, garantizando un determinado caudal o un determinado

volumen. Esto hace que se consuma más agua de lo debido ya que en el proceso de regeneración se consume demasiada.

En este proyecto, se ha realizado un estudio sobre las distintas variables que pueden relacionarse con la dureza del agua, de modo que se pueda establecer un modelo de comportamiento de la resina según el volumen y el caudal. La determinación de las variables que relacionan la resina con las propiedades del agua, permitirán optimizar su regeneración.

Para ello, hemos realizado los experimentos con resinas de intercambio mixto no regenerables, y resinas de intercambio catiónico regenerables, comparándolas y estudiando la evolución de la conductividad del agua tras su paso por la resina.

1.2 Objetivos a cumplimentar

El estudio consta de una serie de fases que se divide en: parte teórica, la memoria, y la parte experimental del proyecto.

En la memoria del trabajo nos centramos en el estudio de la dureza del agua, como uno de los parámetros para calificar la calidad del agua. También se analizan los distintos tipos de resinas, así como, los ciclos de regeneración que dichas resinas necesitan para volverse a poner en funcionamiento. Por último, se explica qué es la conductividad y sus distintas formas de medida.

Respecto a la fase experimental, se han tomado los datos necesarios de conductividad, dureza y volumen del agua antes y después del agotamiento de la resina. Se estudia, mediante ensayos con dos columnas de cromatografía líquida conectadas a la máquina ÄKTaprime plus, la capacidad que tienen las resinas (mixta no regenerable y la resina catiónica regenerable) a estudiar. La conductividad determinará la frecuencia de regeneración para que la resina funcione, o para que sea sustituida en el caso de ser

desechable, ya que cuando aumenta, indica la ruptura iónica y la capacidad de la resina comienza a decrecer.

A partir de algoritmos que relacionan el nivel de dureza, el caudal de la resina, la concentración de ésta y la conductividad, estudiaremos de manera estimativa, cuándo la resina está próxima a su saturación.

Por lo tanto, el objetivo del trabajo es modelar de un modo indirecto cuándo la resina se está saturando y cuándo no, analizando el agua de salida que simula el proceso de descalcificación, y analizando la correlación que existe entre la conductividad y la dureza, con el fin de utilizar la conductividad como una instrumentación que nos permite determinar cuándo la resina funciona correctamente y cuándo no. Es decir, se pretende lograr un sistema de medida de la dureza del agua, que pueda ser utilizado en continuo para la regulación de los sistemas de intercambio iónico, que permita la descalcificación doméstica, y así conseguir el tiempo óptimo de llenado de la resina, ahorrando agua y reduciendo su coste.

1.3 Agradecimientos

Mi más sincero agradecimiento al director del TFG, Roque Torres y al codirector, Luis Javier Lozano por haberme ayudado, ya que sin su ayuda no hubiera sido posible. También, a todos los profesores que me han formado durante estos cuatro años de carrera, ya que de forma indirecta, también han influido en este trabajo.

Por último, a mi familia, a mi novio y a mis amigos por haberme acompañado y apoyado en esta etapa tan importante de mi vida.

CAPÍTULO 2 - MEMORIA

2. TEORÍA DUREZA DEL AGUA

2.1 Introducción Dureza del Agua

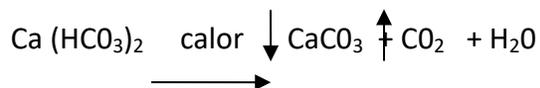
Uno de los títulos de más difusión y aplicación en la ingeniería y química del agua, es la dureza, siendo su estudio uno de los conceptos más antiguos e imprescindibles en cualquier proceso de caracterización de un agua.

Antiguamente ya se hablaba de aguas duras o crudas para distinguirlas de las blandas o dulces. El término original de la palabra de dureza expresaba la dificultad del agua a ser usada para lavar, por el comportamiento que tenían determinados de sus cationes sobre el jabón (sales potásicas y sódicas), cohibiendo su capacidad de formar espumas (elemento limpiador que tiene), y en consecuencia, su capacidad de obstruir el polvo, las grasas, partículas extrañas. Como existe una relación de proporcionalidad entre la cantidad de jabón que se necesita para producir espuma, se estableció el título hidrotimétrico o grado de dureza, absteniéndose de la denominación cruda.

Los alcalinotérreos (calcio, magnesio, estroncio y bario) poseen esta propiedad, junto aluminio, manganeso, hierro soluble, cinc, etc. De igual modo, en función de otros equilibrios, la dureza es la causa de los problemas de incrustación en todas las circunstancias de utilización.

Los compuestos de magnesio y calcio presentes en las aguas suelen ser sulfatos, cloruros y bicarbonatos, originados por la escorrentía del agua sobre materiales yesíferos y calizos.

A pesar de la poca solubilidad del carbonato cálcico en agua, 6,7 mg/L, se solubiliza por la presencia del dióxido de carbono, creando bicarbonato cálcico, mucho más soluble. Se forman carbonatos por la acción del calor o de alcalosis de los bicarbonatos, tales como sosa, cal apagada o amoníaco.



Las concentraciones de los diferentes iones presentes en las aguas se suelen medir en miligramos por litro (mg/l), o lo que es lo mismo, en partes por millón (ppm).

Definimos así al *miliequivalente* como el valor correspondiente a una semimolécula-gramo de una solución de calcio o magnesio (elemento con valencia dos) por metro cúbico de agua. En la práctica, las concentraciones iónicas se expresan en grados.

El número total de átomos de calcio y magnesio que contiene el agua es proporcional a su dureza y su medida es lo que se conoce como grado francés o grado hidrométrico (TH), de forma que un grado francés equivale a 10 mg de carbonato cálcico por litro de agua, es decir, una molécula gramo (100 g) por 10 m³.

La dureza del agua se puede medir a su vez en **otros tipos de grados**:

- Grado inglés**, que corresponde a 0,065 g de CaCO₃ por 4,546 litros de agua.
- Grado americano**, correspondiente a 0,065 g de CaCO₃ por 3,785 litros de agua.
- Grado alemán**, siendo 10 mg de óxido de calcio (CaO) por litro de agua, o lo que es igual, a 17 mg de CaCO₃.

d) **Grado francés**, equivale a 10,0 mg CaCO₃ por litro de agua.

Además de estas unidades tradicionales de medida de la dureza, también es común utilizar las **ppm** (partes por millón).

En la **Tabla 1**. Podemos ver las correspondencias entre las distintas unidades:

Tabla 1. Equivalencias

	Miliequivalente	Grado francés	Grado Inglés	Grado americano	Grado alemán	Ppm CaCO ₃
1 miliequivalente	1	5	3,5	2,9	2,8	50
1º francés	0,2	1	0,7	0,58	0,56	10
1 grado inglés	0,286	1,43	1	0,83	0,8	14,3
1º Americano	0,34	1,72	1,2	1	0,96	17,2
1º alemán	0,358	1,79	1,25	1,04	1	17,9
1 PPP CaCO₃	0,02	0,1	0,07	0,058	0,056	1

2.2 Calcio y Magnesio

Estos dos elementos se encuentran en todas las aguas y principalmente son abundantes en las aguas subterráneas. Constituyen parte de numerosas sales por lo que su influencia en las características depende del tipo de sales en que estén presentes.

Como se ha mencionado en párrafos anteriores, contribuyen conjuntamente al establecimiento de la *Dureza del agua*, que está causada principalmente por las sales que forman estos dos elementos con los sulfatos, nitratos, cloruro y bicarbonatos.

Ambos son responsables en gran medida de las incrustaciones que se producen cuando el agua experimenta cambios en la temperatura, pH y presión.

Las precipitaciones ocurren cuando se rebasan los límites de solubilidad de dichas sales, rompiéndose el equilibrio de la solución y dando lugar a la formación de los carbonatos insolubles de estos metales y ocasionalmente de sus sulfatos.

Los iones bicarbonatos se encuentran en el agua subterránea debido al dióxido de carbono disuelto, que ayuda a la disolución dolomita (mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ que se produce una sustitución por intercambio iónico del calcio por magnesio en la roca caliza (CaCO_3) y de la cal .

El CO_2 está ligeramente unido al ion bicarbonato, perdiéndose parte del mismo al calentar el agua, en forma de gas. Cuando esto ocurre parte de los bicarbonatos pasan a carbonatos. Estos a su vez reaccionan con el magnesio y el calcio y precipitan. En primer lugar, lo hará el carbonato cálcico, por ser más insoluble, y posteriormente el de magnesio.

El máximo contenido de magnesio de un agua destinada al consumo humano no debe sobrepasar los 50 mg/l, sin embargo, para el calcio no existe límite en la Reglamentación Técnico Sanitaria.

El Calcio es necesario para el organismo, siendo sus necesidades diarias de 800 mg por persona y día. Al no ser un elemento tóxico, no se conocen límites claros, sin embargo, en cantidades de 1000 mg/l se han encontrado problemas.

Desde el punto de vista agrícola los problemas que generan el calcio y magnesio en el riesgo son directos, puesto que bloquean la absorción de otros elementos por planta y favorecen las incrustaciones de carbonatos en los elementos de riego como aspersores y goteros. (12)

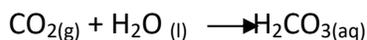
2.3 Las Causas de la Dureza

El proceso químico heterogéneo conocido como carbonatación, ocurre entre las fases sólidas del material calcáreo del suelo o la litosfera. El carbonato sólido se disuelve por acción del CO₂ disuelto, y gracias a su carácter iónico, libera cationes alcalinotérreos y alcalinos al medio hidrosférico.

Durante el proceso de carbonatación, se da el fenómeno conocido como endurecimiento de las aguas naturales. Este término designa el efecto que provocan los cationes metálicos disueltos en la precipitación de surfactantes (componentes de los detergentes). Podríamos representar la dureza como la suma de las concentraciones de los cationes metálicos presentes en la muestra de agua, excepto los iones alcalinos:

$$\text{Dureza} = \sum_i ([M_{j,n}^{+}] - [M_i^{+}])$$

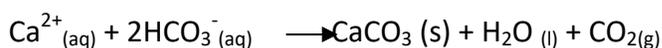
Ecuación 1. Dureza



El carbonato de sodio (CaCO₃) no se disuelve casi en agua (H₂O), sin embargo, cuando el ácido diluido pasa por la piedra caliza, reacciona dando lugar a bicarbonato de sodio (Ca(HCO₃)₂) que sí es soluble en agua:



De esta forma, el agua de lluvia coge iones Ca²⁺ y iones HCO₃⁻ (bicarbonato) y se vuelve dura. En cuanto el agua dura se calienta, las dos reacciones vistas anteriormente se revierten y se forma, CO₂, H₂O, y CaCO₃:



El carbonato de calcio, que comparándolo con el bicarbonato de calcio, es mucho menos soluble en agua, se precipita formando un sólido conocido como “*incrustaciones de calcio, sarro o incrustaciones*”. Debido a que este tipo de dureza es fácil de remover se le llama también *dureza temporal*. El sarro, suele aparece alrededor de sistemas de agua caliente. Sin embargo, si el agua es demasiado dura, puede aparecer en tuberías de agua fría.

La clasificación estándar se muestra a continuación:

Tabla 2. Clasificación Dureza

Dureza	mg/L como CaCO_3
Moderada	60-120
Dura	120-180
Muy dura	Más de 180

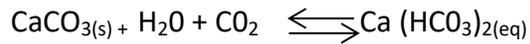
Es necesario distinguir los posibles tipos de dureza: temporal, total, permanente, y dureza magnésica.

➤ **Dureza temporal:**

Dicha dureza es la que más contribuye a la dureza total, correspondiente a la de los iones metálicos asociados al ion HCO_3^- , puede eliminarse calentando a ebullición la muestra de H_2O . Durante este proceso se produce la precipitación de los carbonatos.



Además, la dureza temporal también puede ser eliminada por la adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



El carbonato de calcio, es más soluble en agua fría que en agua caliente, de modo que al hervir se precipitará el bicarbonato de calcio fuera de la solución, dejando al H_2O menos dura. Cuando la concentración de ácido carbónico disminuye, los carbonatos pueden precipitar, por lo que la dureza temporal reduce; si el ácido carbónico aumenta, puede elevarse la solubilidad de fuentes de carbonatos, como piedras calizas, por lo que la dureza temporal se eleva. Todo esto está relacionado con la alcalinidad de los carbonatos y con el pH de equilibrio de la calcita. Este proceso de disolución y precipitación, es el que da lugar a las formaciones de estalagmitas y estalactitas.

➤ **Dureza Total (THM)**

Llamamos Dureza Total a la dureza correspondiente al total de sales de magnesio y calcio.

➤ **Dureza permanente:**

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

La dureza permanente no se puede eliminar al hervir el agua, y es causada normalmente por la presencia de magnesio y del sulfato de calcio y/o cloruros en el agua, que son más solubles mientras sube la temperatura hasta un determinado valor, es decir, la solubilidad disminuye conforme aumenta la temperatura.

Se puede eliminar utilizando el método *Soda* (sulfato de sodio). Otra forma de explicarlo, es que la cantidad de dureza en exceso de la carbonatada, se conoce como *dureza de no*

carbonatos, y se distingue por ser permanente, es decir, no puede eliminarse por agitación térmica, sino que son necesarios procesos químicos para eliminarla del agua. Las aguas que contienen esta dureza pueden ablandarse añadiendo cal y carbonato de sodio, o filtrándolas a través de zeolitas artificiales o naturales que absorben los iones metálicos que producen la dureza y liberan iones sodio en el agua. Los detergentes, poseen algunos agentes separadores que inactivan las sustancias causantes de la dureza del agua.

- **Dureza magnésica**

La dureza magnésica es aquella que se mide después de precipitar las sales de calcio con oxalato amónico

2.4 Problemas provocados por la Dureza

La precipitación de las sales contenida en el agua, se aprecia generalmente cuando el agua se calienta, aunque también ocurre en agua fría, generando una incrustación dura, comúnmente conocida como *Sarro*.

En algunos procesos la dureza es indeseable, tales como el lavado industrial y el doméstico, provocando que se consuma más jabón al crearse sales insolubles e incrustaciones en los tanques de caldera. Cuando utilizamos jabón para lavar empleando aguas naturales, se forma un precipitado debido a la presencia de magnesio, calcio y hierro. Los iones de calcio de esta agua dura se alían con los iones estearato y oleato del jabón disuelto para dar lugar a sales insolubles, este proceso gasta el jabón y produce un indeseable sólido grumoso que permanece en la ropa.

En consecuencia, es necesario eliminar los iones calcio del agua, para usarse en lavanderías. Cuando se usa agua dura en calentadores de agua ocurre una acción indeseable similar; el CO_2 se desprende a altas temperaturas y produce un depósito de sales de magnesio o calcio en el interior del calentador. Esto puede reducir la conductividad térmica y obstruir los tubos. Asimismo, el agua dura que se emplea como vehículo en la aplicación de herbicidas, puede perjudicar la emulsibilidad y dispersión del herbicida en el vehículo, y en consecuencia en su fitotoxicidad, (tóxicos que afectan a los vegetales).

Realmente, el verdadero problema del agua dura con respecto a la efectividad y al uso de herbicidas radica en que los iones, en especial Mg^{++} , Ca^{++} , y Fe^{+++} , reaccionan con algunos surfactantes y con las sales de los herbicidas para formar sales insolubles, las cuales precipitan removiendo el surfactante o herbicida de la solución.

La mayor ventaja sobre los jabones, debido a los detergentes aniónicos sintéticos, es la solubilidad elevada de las sales que ellos forman con los iones del agua dura. Los jabones reaccionan con estos iones formando sales insolubles que precipitan.

El término agua dura surgió por el hecho de que no produce espuma con el jabón, de forma que dificulta la limpieza formando un residuo grisáceo y duro en las superficies, piel, telas y cabello cuando se realiza el lavado.

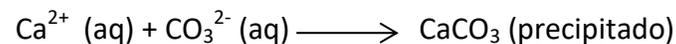
Otra forma de manifestar los problemas con el agua dura es la formación de sarro, comentado anteriormente, en todas las superficies en contacto con el líquido. El sarro provoca grandes pérdidas económicas ya que obstruye y deteriora calderas, cañerías, termotanques, lavavajillas, lavarropas, cafeteras, torres de refrigeración y cualquier otro sistema o electrodoméstico que utilice agua caliente; mancha y dificulta la limpieza de

grifería, vajilla, utensilios, vidrios, ropa, piscinas, jacuzzis, cerámicas, bañeras, etc. En sistemas enfriados por agua y calderas, se producen incrustaciones en las tuberías y una pérdida en la eficiencia de la transferencia de calor.

2.5 Métodos para la reducción de la dureza

Cuando ya se ha formado la dureza, uno de los métodos más utilizados para disolver los carbonatos, es aplicar un ácido débil (cítrico, acético etc.) en los depósitos. El proceso aplicado a la reducción de la dureza del agua se conoce como ablandamiento del agua.

La “adición de carbonato sódico” es el ablandamiento más usado que conlleva la eliminación de Ca^{2+} mediante esta reacción:



Otro método para la eliminación de la dureza del agua es la *descalcificación* de ésta mediante el uso de resinas de intercambio iónico. Las más habituales son las resinas de intercambio catiónico (intercambian iones sodio por los iones calcio y magnesio presentes en el agua).

La separación por coagulación puede ser una buena alternativa cuando el agua presenta turbidez y su calidad es variable, o cuando la recalcinación de lodos puede llevarse a cabo. Se sugiere efectuar una presedimentación cuando el agua está muy turbia, la aglomeración de carbonato de calcio es rápida cuando los cristales de CaCO_3 están libres de coloides orgánicos.

También, existe otro método conocido como **Método de cal – soda**.

El proceso de ablandamiento con cal – soda ($\text{Ca(OH)}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$) precipita la dureza del agua. En este proceso se llevan a cabo las siguientes reacciones, las cuales se deben de tener en consideración para estimar las cantidades de cal y soda necesarias para el ablandamiento.

1. $\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{Ca (HCO}_3)_2 + \text{Ca (OH)}_2 \rightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
3. $\text{Mg (HCO}_3)_2 + \text{Ca (OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{MgCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg(OH)}_2 + \text{CaCO}_3$
5. $2\text{NaHCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{MgSO}_4 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{Mg (OH)}_2 + \text{CaSO}_4$
7. $\text{CaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

Además de los mencionados, algunos procesos que reducen la dureza son:

- 1-Filtración de partículas
- 2- Adsorción (Carbón Activado)
- 3-Intercambio iónico (ablandador de agua)
- 4-Separación con membranas (Osmosis Inversa)
- 5-Desmineralización (desionización)
- 6- Magnetización

A continuación vamos a ver uno por uno en qué consisten algunas de ellas:

a) Filtración

La filtración de las partículas, es un proceso de purificación de agua que elimina partículas suspendidas en el agua, que van en tamaño desde arena hasta la arcilla. El agua que

necesita de tal tratamiento puede aparecer turbia. Los sistemas comunes de filtración caseros (ej. los filtros de carbón activo), no pueden eliminar estas partículas.

El objetivo del filtro es tamizar las partículas indeseables. El concepto para la filtración de agua no es diferente. Un "lecho filtrante" o "medio filtrante" es colocado en el camino del agua fluyente. Así como el agua pasa a través del filtro, las partículas indeseables son mecánicamente removidas, y el agua limpia fluye para fuera por el otro extremo del filtro. Según el tamaño crítico de las partículas a ser removidas, hay un tipo de medio filtrante más adecuado.

b) Adsorción

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material en contraposición a la absorción, que es un fenómeno de volumen. Es decir es un proceso en el cual un contaminante soluble (adsorbato) es eliminado del agua por contacto con una superficie sólida (adsorbente). El proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción.

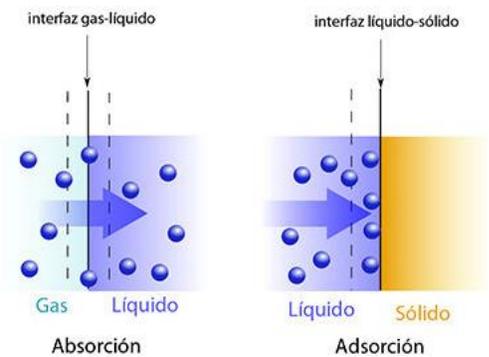


Imagen 1. Diferencia entre adsorción y absorción

c) Intercambio Iónico

El **intercambio iónico** es un intercambio de iones entre dos electrolitos o entre una disolución de electrolitos y un complejo. En la mayoría de los casos se utiliza el término para referirse a procesos de purificación, separación, y descontaminación de disoluciones

que contienen dichos iones, empleando para ello sólidos poliméricos o minerales dentro de dispositivos llamados intercambiadores de iones.

Los intercambiadores de iones puede ser selectivos o trabajar preferentemente con ciertos iones o clases de iones, en función de su estructura química. Esto puede depender del tamaño de los iones, su carga o su estructura.

El sistema funciona mediante el intercambio de iones de una solución con los iones de carga similar de una resina. Cuando se utiliza el intercambio iónico para recuperar plata el complejo de tiosulfato de plata, de carga negativa, que se encuentra en el agua de lavado o en una mezcla de aguas de lavados residuales, se intercambia con el anión de la resina. A esto se le llama paso de agotamiento, y se realiza haciendo fluir la solución a través de una columna que contiene la resina. En el apartado 3 nos centraremos en explicar minuciosamente este proceso.

Puede ser: *intercambio iónico convencional, in situ o sistema electrolítico e intercambio iónico combinado.*

d) Desmineralización

La desionización completa también conocida como **desmineralización**, se puede lograr utilizando dos resinas. El agua circula primero a través de un lecho de resina de intercambio catiónico retenido en un recipiente, ésta se encuentra en la forma de iones de hidrógeno provocada por el uso de un ácido fuerte regenerante (ya sea sulfúrico o clorhídrico). La desmineralización se verá más detalladamente en el apartado 3.4

e) Ósmosis inversa

La ósmosis inversa es una tecnología de purificación del agua que utiliza una membrana semipermeable para eliminar iones, moléculas y partículas más grandes en el agua potable. Para lograr la ósmosis inversa se aplica una presión para vencer la presión osmótica, que es una propiedad coligativa producida por diferencias de potencial químico del solvente, un parámetro termodinámico. La ósmosis inversa puede eliminar muchos tipos de elementos suspendidos en el agua, incluyendo bacterias, y está utilizada tanto en procesos industriales como para la producción de agua potable. El resultado es que la disolución es retenida del lado presurizado de la membrana y el solvente puro puede pasar al otro lado. Para lograr la «selectividad», esta membrana no debe dejar pasar iones o moléculas grandes a través de sus poros (o agujeros), pero debe dejar pasar libremente componentes más pequeños de la solución (como las moléculas solventes).

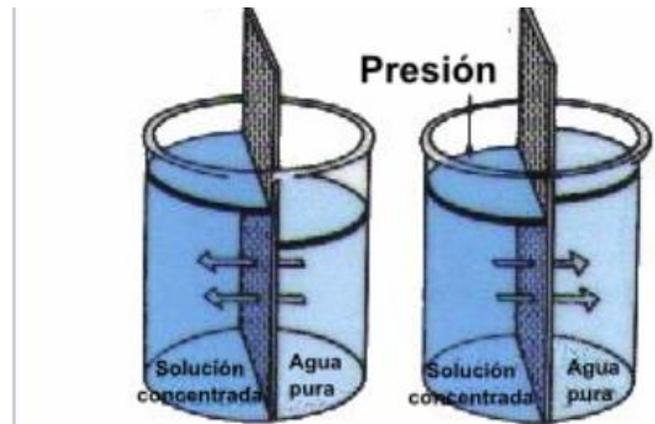


Imagen 2.5 Ósmosis Inversa 1

f) Magnetización

La magnetización del agua es un proceso pseudocientífico que busca alterar las propiedades del agua, y en concreto reducir su dureza, mediante un campo magnético, sin

emplear los agentes químicos que se usan habitualmente, como resinas de intercambio iónico ni procesos físicos como la destilación o la precipitación de la cal por calentamiento.)

El agua sometida a la acción de los campos magnéticos tiene la capacidad de limpiar los depósitos de sales que se forman en todo tipo de conductos, su empleo en la agricultura ha probado acelerar la velocidad de crecimiento de los cultivos, se ha comprobado que esta agua mezclada con el cemento para la construcción, brinda como resultado una mayor resistencia en el material resultante de dicha mezcla

2.6 Consecuencias del consumo de aguas duras para la salud humana

Diversos estudios consideran que la dureza del agua tiene la capacidad de afectar a la salud, como por ejemplo, pequeñas asperezas en la piel, provocar el endurecimiento del cabello, aumentar la incidencia de ataques cardíacos, anomalías en el sistema nervioso, varios tipos de cáncer, etc.

Otros estudios han demostrado que existe una pequeña relación inversa entre las enfermedades cardiovasculares en los hombres y la dureza del agua, cuando ésta se encuentra por encima del nivel de 170 mg/L CaCO_3 en el agua.

Sin embargo, según La OMS (Organización Mundial de la Salud) ha revisado las evidencias, y concluyó que los resultados eran inadecuados para recomendar un nivel adecuado de la dureza.

La aceptación del grado de dureza por parte del consumidor es variable según el lugar en el que te encuentres, y, su sensibilidad depende de lo que esté acostumbrado.

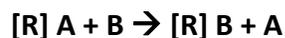
3. RESINAS

3.1 Introducción. Proceso de intercambio iónico

Las resinas de intercambio iónico tienen la capacidad de eliminar de forma selectiva los iones disueltos de una solución acuosa, fijarlos a partir de una combinación química durante un cierto intervalo de tiempo, y cederlos más tarde por la acción de una solución altamente concentrada de regenerante. Este ciclo es el que se conoce como proceso de intercambio iónico.

El comportamiento de las resinas es parecido al de cualquier electrolito, pero con la particularidad de que los grupos reactivos se encuentran unidos a un polímero insoluble que forma el cuerpo central de la resina.

De tal forma si se denomina [R] a la resina, A y B a dos tipos de iones diferentes, se puede escribir que:



Y aplicando la ley de acción de masas se obtiene que:

Ecuación 2.1. Coeficiente de Actividad

$$K = \frac{A * [R] B}{[R] A . B}$$

Siendo K , un coeficiente de selectividad que no es exactamente una constante, sino que depende de las condiciones experimentales.

Este coeficiente de selectividad presenta un significado práctico en el sentido de que, siendo la reacción de intercambio iónico reversible, cuando la resina toma a los iones A preferentemente respecto de B, se invertiría la tendencia del intercambio si se aumentase la concentración de los iones B muy por encima de la de los iones A.

En los procesos de intercambio puede establecerse, de forma general, que:

- ✚ Las resinas tienen una actuación selectiva
- ✚ Se mantiene siempre una neutralidad electroquímica en la reacción, es decir, un ion simple se intercambia por un ion divalente y por otro simple, y necesita de dos iones monovalentes para intercambiarse.

Puede establecerse de forma general que los tratamientos de intercambio iónico presentan las siguientes ventajas:

- Son fácilmente adaptables a las necesidades que presentan las aguas, cuyas concentraciones de impurezas iónicas son relativamente bajas.
- Actualmente se dispone de resinas con un alto poder de intercambio, un tiempo de vida largo y una buena capacidad de regeneración.
- Las instalaciones de intercambio iónico permiten su automatización sin tener un coste elevado.

Se puede definir la capacidad teórica de una resina como la cantidad de grupos ionogénicos por unidad de peso o unidad de volumen. Como las resinas se hinchan o se

contraen según sea su forma iónica, es mucho más útil relacionar la capacidad respecto al peso. No obstante, se suele utilizar la referencia respecto al volumen totalmente hinchado, y se expresada como mes/l.

3.2 Resinas

Las resinas de intercambio iónico son polímeros que son capaces de intercambiar iones dentro del polímero con iones en una solución que se pasa a través de ellos. Esta cualidad también podemos verlas en diferentes sistemas naturales, como las células vivas y los suelos.

En la actualidad, la mayoría de las resinas que se utilizan son sintéticas, y están basadas en un polímero de estireno-divinilbenceno, el cual, se trata para añadirle los grupos funcionales según vaya a ser su aplicación, de forma que las resinas catiónicas se darán por una sulfonación, y las resinas aniónicas por una aminación.

En la purificación del agua, el objetivo suele ser suavizar el agua o eliminar el contenido mineral por completo. El agua se ablanda con el uso de una resina que contiene cationes Na^+ pero que se une a Ca^{2+} y Mg^{2+} con mayor intensidad que el Na^+ . Conforme el agua pasa a través de la resina, ésta absorbe Mg^{2+} y Ca^{2+} y libera Na^+ para obtener agua "más suave". Si el agua necesita tener el contenido mineral eliminado completamente, se pasa a través de una resina que contiene H^+ (que reemplaza todos los cationes) y después a través de una segunda resina que contiene OH^- (que reemplaza a todos los aniones). El H^+ y OH^- reaccionan luego juntos para dar más agua.

El proceso presenta algunas *desventajas* ya que hay sustancias que se encuentran en el agua (como la materia orgánica o los iones Fe_3^+) que pueden ensuciar la resina, pero en

general *las ventajas* (mantenimiento económico, larga vida útil de las resinas, etc.) superan las desventajas. Además, el proceso es muy respetuoso con el medio ambiente al tratar solo con sustancias que se encuentran en el agua.

Los materiales de intercambio iónico, son sustancias insolubles que contienen iones flojos que pueden ser intercambiados con otros iones en soluciones que entran en contacto con ellos. Estos intercambios ocurren sin ninguna alteración física del material de intercambio iónico.

Los intercambiadores de iones, son bases insolubles o ácidos que tienen sales que también son insolubles, y esto les permite intercambiar iones cargados negativamente (*intercambiadores de aniones*) o iones cargados positivamente (*intercambiadores de cationes*).

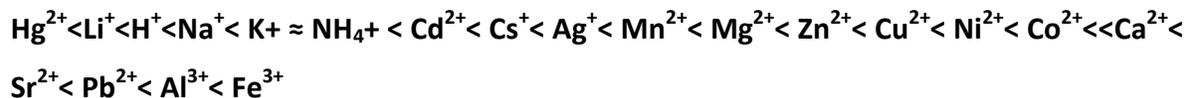
Las resinas sintéticas de intercambio iónico, son pequeñas sustancias granuladas insolubles, basadas en una matriz polimérica reticulada por la acción de un agente entrecruzante, que contiene grupos inorgánicos que actúan como grupos funcionales; el entrecruzamiento proporciona a la resina resistencia mecánica y estabilidad, además de insolubilidad.

Respecto al **grado de entrecruzamiento** cabe destacar que es un factor importante de controlar, ya que no sólo determina las propiedades mecánicas de la resina, sino también, su capacidad de hincharse y de absorber agua. El hinchado del polímero se produce cuando el disolvente penetra en los poros de la estructura polimérica, ensanchándolos y abriendo la estructura. El proceso de hinchamiento favorece la permeabilidad de iones en la matriz de la resina y mejora la accesibilidad a los grupos funcionales. (7)

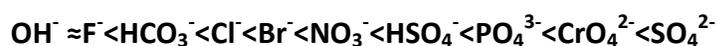
3.3 ¿Cómo funcionan las resinas de intercambio iónico?

Las resinas se suelen representar como perlas esféricas, cuyos diámetros se encuentran entre 0,5 a 1,0 mm. Si utilizamos un microscopio para observarlas, veremos que tienen la apariencia de sólidos, sin embargo, a escala molecular la estructura es mucho más abierta. Es decir, una solución que pasa por un lecho de resina, puede fluir a través del polímero reticulado, poniéndolo en contacto íntimo con los sitios de intercambio. La afinidad que tienen por los cationes de las resinas de ácido sulfónico difiere según la carga del catión y el tamaño iónico. Por lo general, la afinidad es mayor para iones grandes con alta valencia.

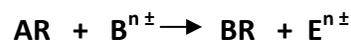
El orden de afinidad de los cationes más comunes para disoluciones diluidas es:



Si queremos realizar un orden para intercambiadores de aniones a base de aminas es:



En un caso hipotético en el que una resina presente una mayor afinidad por el ion B que por el ion A podríamos explicar este suceso. Suponiendo que la resina contiene ion A y el ion B se disuelve en el agua que pasa a través de ella, ocurre el siguiente intercambio, dando lugar a la reacción de la derecha (R representa la resina). (2)



Cuando la capacidad de intercambio de la resina se aproxima al agotamiento, se encontrará principalmente en forma de BR.

Se aplica una relación de acción masiva donde las entidades entre corchetes representan concentraciones:

Ecuación 3. Equilibrio

$$\frac{[BR][A]}{[AR][B]} = Q$$

Q es el cociente de equilibrio, y es una constante específica para el tipo de resinas y el par de iones. Esta expresión indica, que cuando una solución concentrada que contiene el ion **A** atraviesa el lecho agotado, la resina se regenerará en la forma **AR** preparada ya para su reutilización, mientras que el ion **B** se eluirá en el agua. Todas las aplicaciones a gran escala para resinas de intercambio iónico envuelven tales ciclos de regeneración y agotamiento. (2)

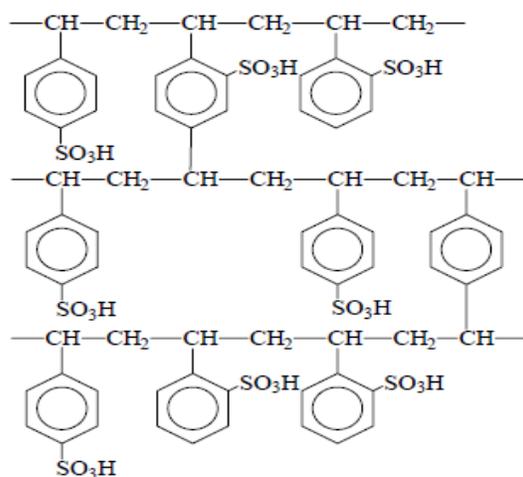


Imagen 3.3.1. Una resina de intercambio catiónico de poliestireno sulfonado fuertemente ácida

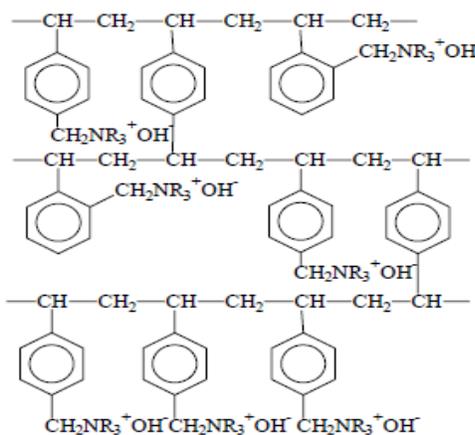


Imagen 3.3. 2. Una resina de intercambio de aniones de amonio cuaternario fuertemente básica.

3.3.1 Aplicaciones Resinas:

Las resinas de cationes fuertes en forma de hidrógeno se usan sobre todo en la hidrólisis de almidón y sacarosa.

Además, las resinas también se emplean mucho en el laboratorio. Se suelen usar para acabar con los iones interferentes durante el análisis, o para acumular iones de soluciones diluidas después de que se puedan concentrar en un pequeño volumen por elución.

Otra utilidad de la resina catiónica en forma de hidrógeno, es la determinación de la concentración total de iones en una mezcla de sales. La muestra que atraviesa una columna se convierte en la cantidad que se encuentra fácilmente por valoración y en la cantidad equivalente de ácido.

Una de las primeras aplicaciones en las que participó el intercambio iónico, fue durante la década de 1940, que consistió en la separación de elementos de tierras raras. Estos metales se producen de forma natural como mezclas, y tienen casi las mismas propiedades químicas. Se encontró que para la resina catiónica, los contenidos de equilibrio varían lo suficiente para que la separación se logre cromatográficamente adicionando una solución de la mezcla a una columna de resina y eluyendo los metales con un lavado con ácido.

Gracias a este estudio, se pudo descubrir el Prometio (elemento 61) y posteriormente, se descubrieron cinco nuevos elementos en la serie de los actínidos.

3.4 Empleo de Resinas en el Tratamiento de Aguas

Se emplea mucha más resina en la purificación de agua que para cualquier otro propósito, por lo que es apropiado analizar ejemplos de tratamiento del agua al proyectar la aplicación de los principios de la tecnología de intercambio iónico. Las unidades industriales de intercambio iónico ocurren en tamaños que difieren desde unos pocos litros hasta varias toneladas de resina que se almacenan en recipientes. El servicio que se ejecuta entre las regeneraciones suele ocurrir entre 48 y 12 horas.

Los principales tipos de tratamiento aplicados al agua son dos, **el ablandamiento del agua** (sustitución de iones duros como Mg^{2+} y Ca^{2+} , por Na^+) y **la desmineralización** (la completa eliminación de los minerales disueltos). Ambos tratamientos se describen a continuación.

➤ **Ablandamiento del agua**

Se conoce como **descalcificación, ablandamiento o desendurecimiento**, al proceso de intercambio iónico que utiliza una resina catiónica en forma de Na^+ para eliminar los iones metálicos duros (Mg^{+2} y Ca^{+2}) del H_2O junto con trazas que den problemas del manganeso y del hierro, que comúnmente están presentes. Estos iones se reemplazan por una cantidad equivalente de Na^+ , de modo que el contenido total de sólidos disueltos del H_2O permanecen sin modificaciones al igual que el contenido aniónico y el pH. El proceso consiste en un intercambio de iones que ocurre cuando el H_2O pasa a través de un tanque lleno de pequeñas esferas hechas de un polímero orgánico insoluble, conocidas como **resina de intercambio iónico**. Las esferas que contienen una carga eléctrica negativa van

atrayendo a los iones de Mg^{+2} , Ca^{+2} presentes en el agua. La capacidad de captación de hierro o manganeso, a pesar de que existe, no se suele considerar en estos tratamientos.

A intervalos regulares de tiempo se limpia la resina. Esto obliga a que pase agua influente a través de ésta para acabar con los sólidos en suspensión, pasando una solución regenerante por la resina para cambiar los iones que se le han unido, y más tarde, enjuagar de nuevo con agua para eliminar la solución regenerante. El regenerante en el ablandamiento del agua, es una solución fuerte de NaCl.

El proceso de captación de iones de Mg^{+2} y Ca^{+} continúa tanto como la resina sea capaz de almacenarlos, es decir, hasta llegar al punto de **saturación de la resina o límite de su capacidad de intercambio**.

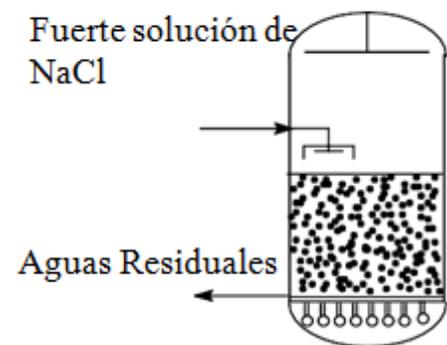


Imagen 1. Regeneración

➤ Desmineralización

La mayor parte de la materia disuelta en el suministro de agua natural está en forma de iones cargados. La desionización completa también conocida como **desmineralización**, se puede lograr utilizando dos resinas. El agua circula primero a través de un lecho de resina de intercambio catiónico retenido en un recipiente, ésta se encuentra en la forma de iones de hidrógeno provocada por el uso de un ácido fuerte regenerante (ya sea sulfúrico o clorhídrico).

Durante la fase de servicio, la resina absorbe cationes en el H_2O mientras se liberan iones de hidrógeno. De esta forma, el efluente consiste en una mezcla muy débil de ácidos. El H_2O , pasa a continuación a través de un segundo recipiente que contiene resina de intercambio aniónico en forma de hidróxido para la cual se usa NaOH como el regenerante. En este instante, los aniones se intercambian por iones de OH^- , que reaccionan con los iones de hidrógeno para formar H_2O .

Con cantidades más grandes, se suele pasar agua que sale de la unidad de cationes a través de una torre de desgasificación. Esto acaba con la mayor parte del H_2CO_3 producido a partir de CO_2 y el bicarbonato en el agua de alimentación. Sin desgasificación, el H_2CO_3 sería absorbido por el lecho de aniones después de la conversión a CO_3^{2-} .

Si lo que se quiere es una desmineralización completa, se consigue haciendo pasar el efluente de lecho doble a través de un tercer recipiente que contiene la resina catiónica en forma de hidrógeno, o un lecho de **resina mixta** que consiste en *resina catiónica y aniónica* que se ha combinado íntimamente.

La resina mixta es un desmineralizador muy eficiente y puede dar agua con niveles mucho más bajos de material disuelto de lo que se consigue por destilación.

3.5 Detección de agotamiento de resina

Se dice que una resina está agotada o saturada cuando los iones en la resina han sido mayormente reemplazados por los iones que se eliminan de la solución. El agotamiento del desmineralizador se detecta normalmente mediante una *celda de conductividad eléctrica* instalada en la salida.

Cuando la **conductividad aumenta** para indicar la ruptura iónica, el ciclo de regeneración puede iniciarse automáticamente para volver a poner en funcionamiento la resina.

Utilizando pequeñas unidades, se puede incorporar también un indicador de pH en la resina aniónica de un cartucho de lecho mixto. (3)

3.6 Regeneración de una Resina de Intercambio Iónico.

Una vez que se ha llegado a agotar la capacidad de captación de la resina, se hace preciso regenerarla para poder reiniciar el ciclo de captación. Durante la regeneración, la resina capta iones sodio que son intercambiadores por los de calcio que habían sido retenidos del agua a tratar.

Denominado **fase de servicio** al periodo de captación de los iones de calcio y magnesio, y fase de regeneración al proceso inverso, el esquema de la imagen 3.6.2 representa el funcionamiento de un intercambiador iónico, de ciclo sodio-calcio, utilizado en descalcificadores de agua. (3)

Ilustración 1.Servicio

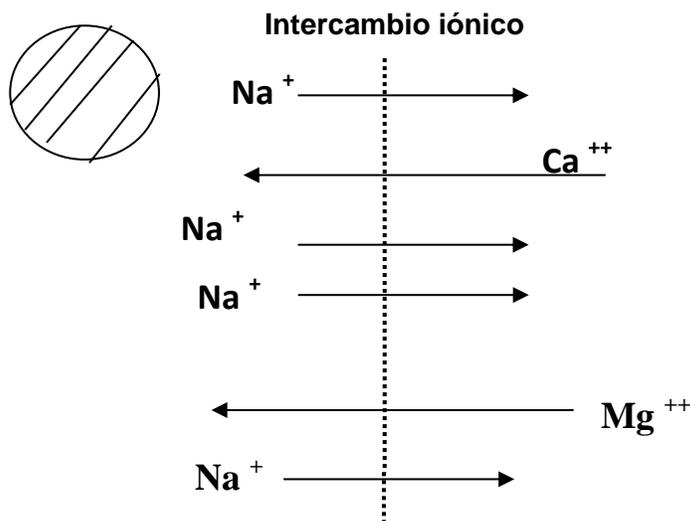
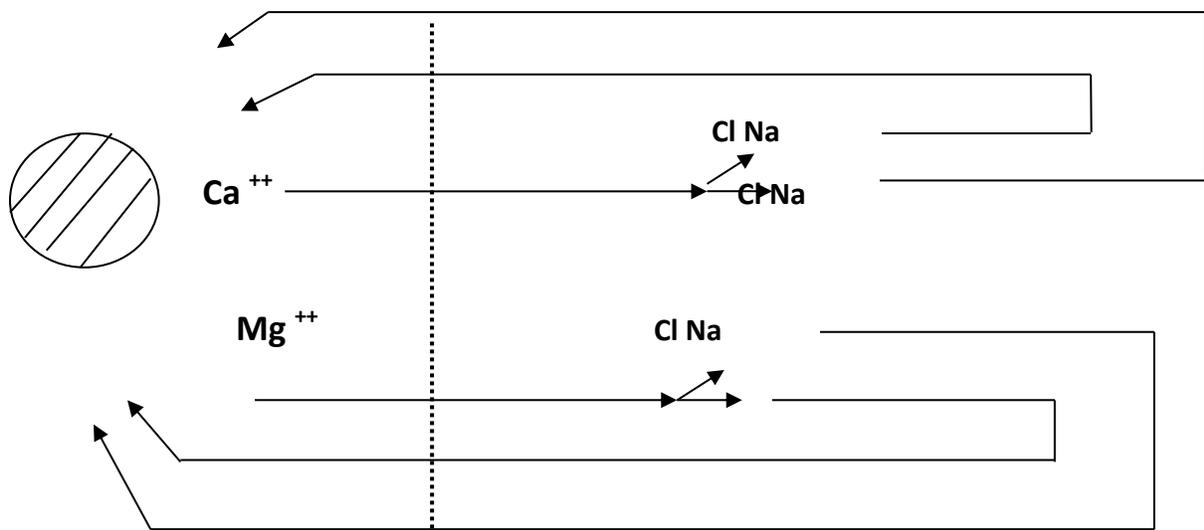
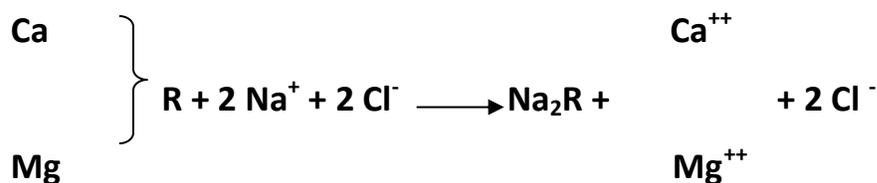


Ilustración 2. Regeneración



De acuerdo con las ecuaciones de intercambio iónico establecidas anteriormente, durante la fase de regeneración se podría escribir:



En la práctica se utilizan equipos comerciales, los descalcificadores, que efectúan los procesos de fase de servicio- fase de regeneración, de forma automática. (3)



Una vez agotado el ciclo de trabajo, se interrumpe la entrada de agua dura y la salida de agua descalcificada, introduciéndose a continuación una disolución saturada de cloruro sódico (salmuera). Una vez regenerada la resina se vuelve al principio del ciclo. (3)

Como se indicó anteriormente, una resina de intercambio iónico en uso industrial, se suele regenerar de 12 a 48 horas.

Dependiendo del uso que le demos a la resina existen diferentes métodos, cada uno con sus propias desventajas y ventajas, dependiendo de los factores económicos y químicos.

La regeneración es importante ya que la disminución del nivel de regeneración reduce la calidad del agua al dejar que una pequeña proporción de los iones que absorbe la resina se deslice sin modificarse.

En el caso de los desionizadores de lecho doble, la regeneración incompleta de la resina de catión a la forma de hidrógeno permite la fuga de algo de Na^+ al agua que se incorpora al recipiente de intercambio aniónico. Como consecuencia, el agua que abandona la unidad del anión aún contiene este Na^+ en forma de soluciones de NaOH , normalmente con un pH de 8 a 9. Sin embargo, las cantidades excesivas de regenerante necesarias para la regeneración completa hacen que no sea muy viable.

En la práctica se suele llegar a un compromiso, y las resinas se suelen regenerar aproximadamente dos tercios de su capacidad total. Además, para muchas de sus utilidades no es necesaria la purificación total. (3)

Por ello, se efectúan las siguientes operaciones que llamaremos **ciclos de lavado** (retrolavado, regeneración, lavado lento, y lavado rápido).

➤ **Retrolavado:**

EL retrolavado es el primer paso de la regeneración, encargado de introducir agua cruda por la parte inferior del lecho para remover el material que se encuentra suspendido y aflojar el lecho de resina. Generalmente dura 10 minutos, o cuando el agua tratada se convierte en clara. El flujo de agua de retrolavado debe producir una expansión del lecho no mayor del 50% de su volumen para evitar pérdidas de resina.

Este proceso tiene la finalidad de redistribuir el lecho de resina y evitar que ésta se compacte, dando lugar a canalizaciones en el agua que fluye, y disminuye la eficiencia y capacidad del filtro.

➤ **Etapas de Regeneración**

En esta etapa, conocida como la etapa de regeneración, consiste en hacer circular el regenerante por la parte superior del lecho, a un flujo de 0.5 a 1.0 GPM/ pie³ (galones por minuto/ pie cúbicos) de resina y al 10% de concentración para asegurarse un tiempo adecuado de eficiencia y contacto de la regeneración.

La regeneración presenta dos inconvenientes importantes:

- ✓ *El gasto económico en regenerante.* Puede reducirse reutilizándolo hasta que pierda su eficiencia, aunque esta opción no es del todo económica ya que para su almacenaje implica establecer unas condiciones.

- ✓ *La generación de residuos*, ya que una vez se ha regenerado la resina, en el intercambiador se obtienen disoluciones altamente ácidas o básicas normalmente muy concentradas en metales que deben ser eliminadas o tratadas.

- **Lavado**

Tiene como objetivo eliminar toda la solución de salado que contiene una alta concentración de dureza (magnesio y calcio). Se puede dividir en dos partes:

- **Lavado Lento:** el agua deja desplazar parte de la salmuera hacia la parte inferior del lecho al mismo flujo de la regeneración. Esto da pie a una completa regeneración porque asegura el contacto con la parte inferior del lecho.
- **Lavado Rápido:** una vez terminado el *lavado lento* se inicia el lavado rápido para remover el residuo de sal del lecho. Por lo general, la unidad retorna a la fase de servicio cuando el influente es igual al contenido de cloruro del efluente.

La frecuencia con la que se realiza la regeneración depende *del contenido de magnesio y calcio en el agua cruda, del caudal de agua suavizada, de la cantidad de sal usada por regeneración y de la cantidad de resina empleada.*

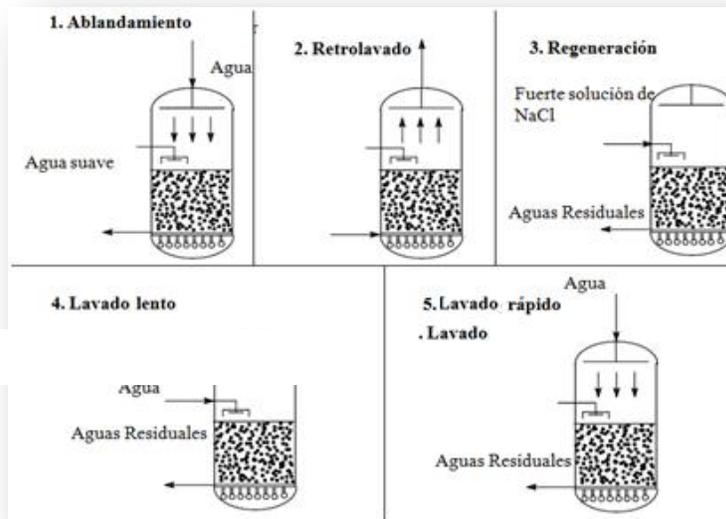


Imagen 2. Uso y limpieza de un sistema de intercambio

3.6.1 Etapa de Carga

En esta etapa tiene lugar el intercambio de iones entre la disolución a tratar y la resina. La disolución a tratar se introduce en la columna y fluye gradualmente a través de la resina. Las condiciones de operación (velocidad de flujo, pH de la disolución, otros) dependerán del tipo utilizada y es importante optimizarlas para obtener un buen rendimiento en cuanto a capacidad y selectividad.

Cuando la resina comienza a estar saturada con los iones de la disolución que entra, se observa un *aumento de la concentración de dichos iones* en la disolución que sale de la columna. Esta descarga de iones se conoce como **punto de ruptura** e indica que el tratamiento de la disolución por la resina ya no es efectivo.

Una vez que la concentración de estos iones en la disolución de salida iguala a la de la concentración de entrada, la resina ha agotado toda su capacidad de intercambio en las condiciones de operación. (2)

3.6.2 Determinación de la Capacidad de la Resina

Se define como *capacidad de la resina* al valor de la concentración de iones que pueden ser retenidos por una unidad de peso de resina. Suele expresarse como **meq de soluto retenidos/g resina seca**. Es un parámetro fundamental para la selección del intercambiador ya que generalmente se requieren capacidades altas para la separación o purificación a realizar. (1)

La determinación de la capacidad máxima de una resina catiónica se realiza intercambiando ésta con una disolución básica, se produce una reacción irreversible entre el catión saliente de la resina con los iones OH^- de la disolución de tal forma que si existe suficiente concentración de soluto llega a agotarse la capacidad total de la resina.

Se hace preciso conocer la capacidad de captación de la resina hasta su agotamiento, para poder programar a la unidad de mando. Hay que indicar que cualquier descalcificador proporciona siempre agua a una dureza de 0°F , las aplicaciones de los equipos a otros valores de dureza se consiguen actuando sobre una válvula que mezcla el agua descalcificada a 0°F , con una parte de agua bruta de alimentación. (3)

Cuando se tiene que elegir el equipo de descalcificación adecuado para una instalación se deben conocer, como mínimo dos parámetros:

- El tipo de resina a utilizar
- La dureza total del agua bruta

El segundo parámetro, la dureza total, nos sirve para conocer la cantidad total de magnesio y calcio que se quiere eliminar. Sabiendo el tipo de resina a utilizar, se conoce el factor K_r de la misma, es decir, los gramos de sal necesarios, por litro de resina, para proceder a la regeneración de la misma.

Así, podemos ser capaces de calcular el **rendimiento** a partir de la siguiente ecuación:

Ecuación 4. Rendimiento

$$\mu = \frac{C}{D}$$

Siendo:
 C = la capacidad de intercambio
 D = La dureza que hay que eliminar del agua dura

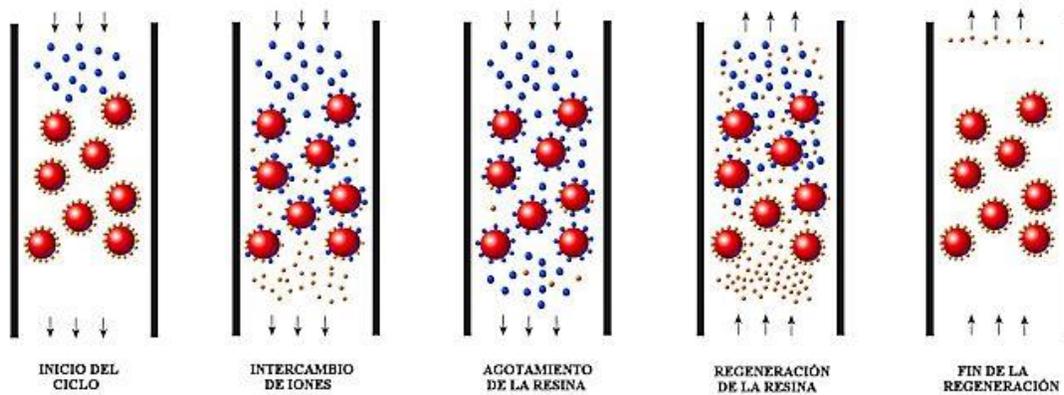


Imagen 3. Etapas del funcionamiento de un Resina de intercambio iónico

3.7 Modos de operación de intercambio Iónico de la columna

En los procesos de intercambio iónico en columna podemos trabajar de dos modos:

- Las disoluciones de regeneración y de carga se añaden siempre por la parte superior de la columna (imagen 3.71)

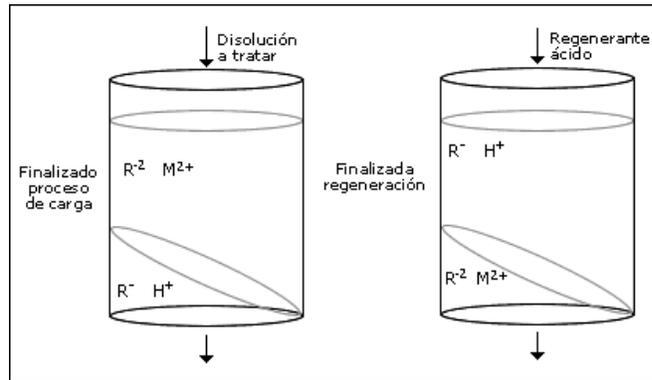


Imagen 4. Esquema de las entradas de carga y regenerantes

- El regenerante se incorpora en dirección opuesta a la disolución de carga, dicho de otra forma, por la parte inferior de la columna. Proceso conocido como proceso a **contracorriente**.

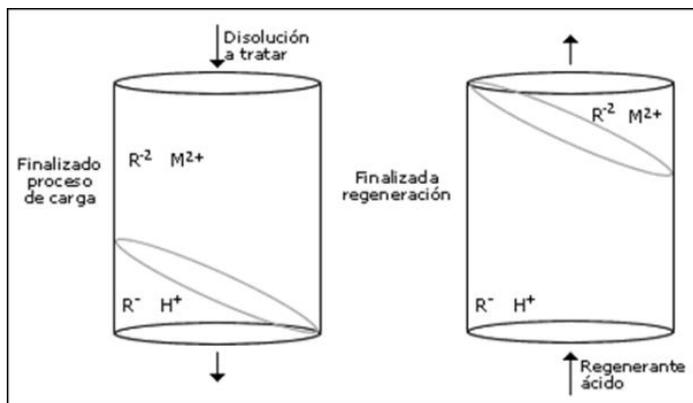


Imagen 5. Regeneración a contracorriente

El procedimiento más habitual **es el primero**, ya que económicamente es más barato. Sin embargo, este modo de operación emplea el regenerante de forma menos eficiente que el proceso a contracorriente. En éste, al introducirse el regenerante de abajo hacia arriba, se fluidiza el lecho de intercambiador, de manera que se aumenta la superficie de contacto, la regeneración es más rápida y se necesita menos volumen de regenerante (7).

La operación de intercambio iónico suele realizarse normalmente en semicontinuo, en un lecho de resina fijo a través del cual fluye una disolución. **El régimen de funcionamiento** no es estacionario, ya que se va modificando continuamente la concentración de los iones en cada punto del sistema.

Las instalaciones constan generalmente de dos lechos idénticos de forma que sí por uno de ellos circula la disolución que contiene los iones que se desea intercambiar, el otro se está regenerando. (8)

La región donde ocurre la mayor parte del cambio de concentración es la llamada **zona de transferencia de materia**, esta zona separa la zona virgen de la resina y la de saturación. (8)

Conforme progresa el intercambio iónico, la zona de transferencia de materia se mueve en el lecho hasta situarse en su extremo inferior (Imagen 6), momento a partir del cual la disolución de salida presentará las cantidades crecientes de los iones que se quiere intercambiar.

El tiempo transcurrido desde el inicio de la operación en el lecho hasta que los iones de la disolución surgen en la corriente de salida, o más exacto, cuando se logra la concentración máxima permisible en el efluente, se denomina **tiempo de ruptura (tr)**. En este instante, la corriente se bifurca a un segundo lecho, comenzando el proceso de regeneración del primero. La curva que manifiesta la evolución de la concentración del efluente que deja el lecho recibe el nombre **de curva de ruptura** (imagen 7).

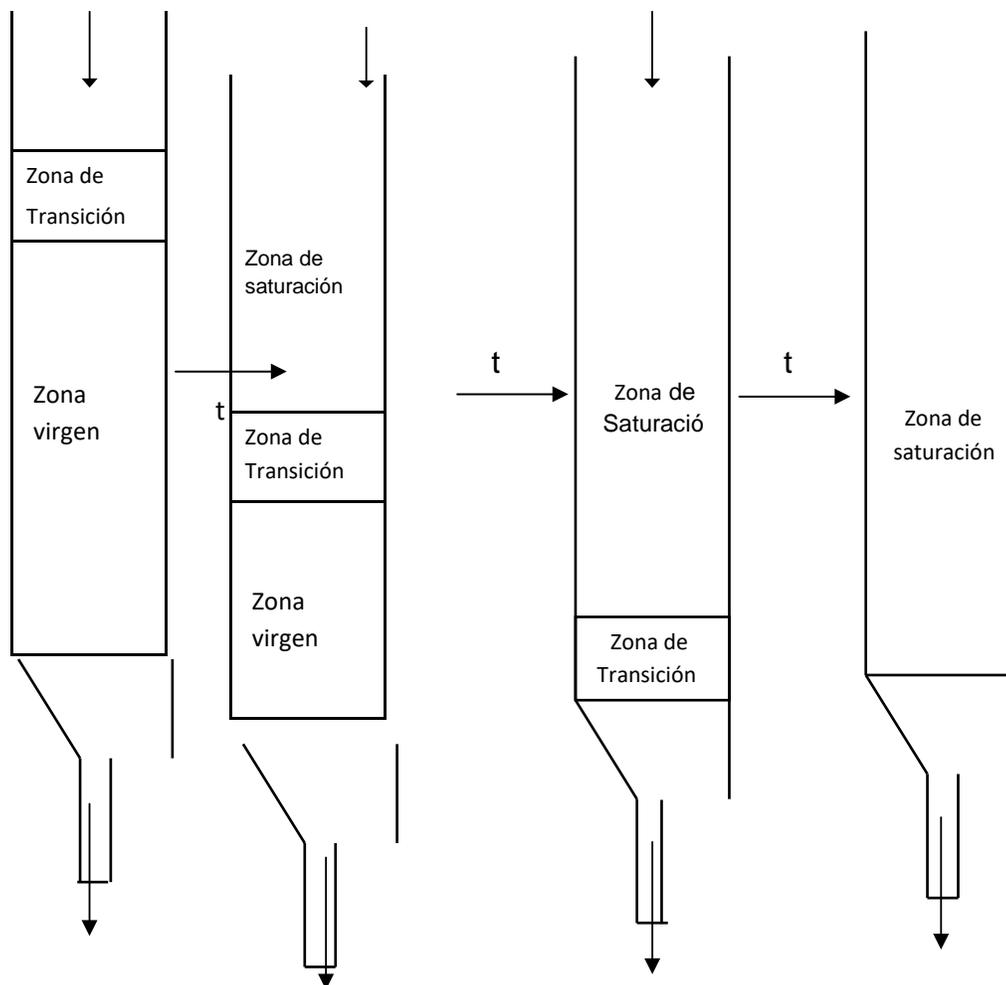


Imagen 6. Evolución de la concentración en un lecho de intercambio iónico

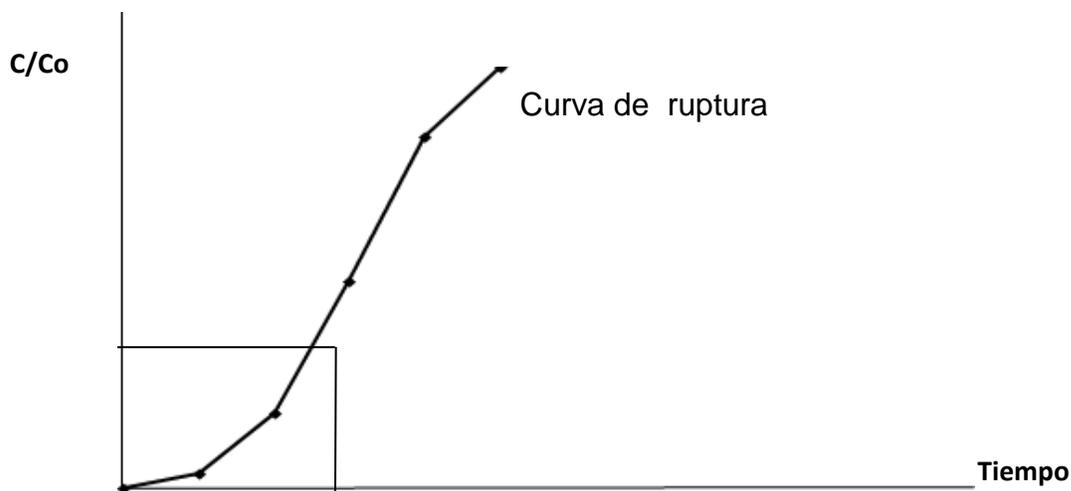


Imagen 7. Diagrama concentración efluente-tiempo iónico.

3.8 Ventajas y desventajas en el uso de Resinas de Ion-Intercambio

Una de las ventajas que presentan los procesos de intercambio iónico es el bajo coste de funcionamiento. Se requiere muy poca energía, los productos químicos regenerantes son muy económicos y los lechos de resina bien cuidados pueden durar muchos años antes de tener que reemplazarse. A pesar de eso, existen una serie de limitaciones que hay que tener muy en cuenta durante las etapas de diseño.

Cuando se describen estas limitaciones, puede parecer que los métodos de intercambio iónico podrían tener demasiados inconvenientes para ser útiles en la práctica. Sin embargo, este no es el caso ya que las ventajas mencionadas anteriormente compensan las desventajas.

➤ **Ensuciamiento con Sulfato de Calcio**

El H_2SO_4 se utiliza en desmineralizadores, ya que es el regenerante de resina catiónica más barato utilizado y se emplea cuando es posible. Algunos suministros de agua contienen una gran proporción de Ca^{+2} y cuando se usa este ácido, se pueden formar precipitados $CaSO_4$ durante la regeneración. Esto provoca el ensuciamiento de la resina y bloquea las tuberías de drenaje con una acumulación de sarro. En dichas circunstancias el HCL debe ser sustituido.

➤ **Incrustaciones de hierro**

Las perforaciones que provocan agua anaeróbica de suministros subterráneos contienen casi siempre Fe^{2+} . Pequeñas de estas cantidades son eliminadas fácilmente por los

ablandadores de ciclo de sodio, sin embargo, se debe tener cuidado y no mantener el contacto con el aire antes del tratamiento. La aireación da lugar a la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y la consiguiente precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ que evita el intercambio iónico y obstruye las perlas de resina.

➤ **Adsorción de materia orgánica**

Uno de los problemas más usuales es la presencia de materia orgánica en los suministros de agua. El agua no tratada de los ríos y lagos contiene normalmente *materia orgánica disuelta* que proviene de la vegetación en descomposición. Estas sustancias pueden adsorberse irreversiblemente dentro del anión, reduciendo la calidad del agua tratada y disminuyendo su capacidad de intercambio.

La eliminación de compuestos orgánicos antes de la desmineralización se logra generalmente mediante sales férricas o floculación con alumbre, seguido de filtración que elimina los compuestos orgánicos coprecipitados y el floculo de hidróxido metálico.

Este tratamiento también termina con cualquier sedimento fino que refleje otra fuente de incrustaciones de resina. La completa eliminación de impurezas es rara y el rendimiento de la resina suele sufrir después de la incrustación.

➤ **Contaminación orgánica de la resina**

Las propias resinas pueden ser una fuente de contaminación orgánica no ionizada. Habitualmente, la nueva resina de calidad comercial contiene restos orgánicos que quedan una vez ocurrida la fabricación, mientras que una resina muy antigua arrojará fragmentos orgánicos conforme la estructura del polímero se abre muy lentamente

(desarticulación). Esta contaminación puede no tenerse en cuenta en muchos usos, pero cuando se necesita la eliminación, el agua desmineralizada se puede pasar a través de una membrana de ultrafiltración.

➤ **Contaminación bacteriana**

Los lechos de resina no se comportan como filtros para acabar con otros microorganismos o bacterias. Habitualmente, tienden a empeorar dicha contaminación, ya que los rastros de materia orgánica que se acumulan constituyen una fuente de nutrientes. Cuando se necesita agua estéril, se puede conseguir tratando el agua desmineralizada con medios no químicos como radiación (ultravioleta o filtración muy fina) o calor. Los lechos de resina pueden descontaminarse con desinfectantes (formaldehído), pero éstos no deberían ser oxidantes (ej. Cloro) ni aportar calor, ya que dañan y perjudican las resinas.

➤ **Contaminación por cloro**

Como se indicó anteriormente, el cloro afecta las resinas de forma negativa. Esto quiere decir que, incluso el suministro de agua de una ciudad es un alimento desmineralizador no adecuado por la cantidad de cloro que contiene.

➤ **Implicaciones Ambientales:**

Las aguas residuales para su eliminación después de la regeneración, contienen todos los minerales extraídos del agua más sal de los regenerantes usados. Estos se concentran en un volumen equivalente al 1-5% del rendimiento del agua tratada. La eliminación no suele

ser un problema ya que la carga en los sistemas de tratamiento de residuos es baja en comparación con otros procesos industriales. (3)

3.9 Clasificación de las resinas en función de:

- **Estructura de la red polimérica**
- **Tipo de grupo funcional**

3.9.1 Según su Estructura de la red polimérica

3.9.1.1 Microporosas o Tipo Gel

Son resinas convencionales originadas a partir de la polimerización del divinilbenceno y el estireno. Los grupos de intercambio están distribuidos estadísticamente en la partícula, es muy difícil describir la porosidad ya que la distancia entre los enlaces cruzados y las cadenas varía considerablemente (6) y (5).

3.9.1.2 Macroporosas o Macroreticulares

Son resinas formadas por el polímero de poliestireno y divinilbenceno, como las de tipo gel, pero su apariencia es diferente a las de gel (5) ya que durante la síntesis de esta resina se utiliza un co-solvente que actúa interponiéndose entre las cadenas poliméricas creando grandes superficies internas. Este disolvente se elimina una vez formada la estructura rígida del polímero.

Las perlas tienen una relación área/volumen mayor que las de tipo gel siendo mayor la capacidad de intercambio favoreciendo la difusión de los iones y mejorando por lo tanto la cinética de intercambio. (6) y (7)

3.9.1.3 Isoporosas

Se caracterizan por tener un tamaño de poro uniforme con lo que aumenta la permeabilidad de los iones en el interior de la red; son resinas de alta capacidad, regeneración eficiente y un costo más bajo que las resinas macroporosas (7) y (6).

3.9.2 Según su grupo activo

Según el grupo activo, y por tanto, el tipo de ion que intercambian, las resinas se clasifican en catiónicas y aniónicas, es decir las agruparemos según sus grupos funcionales (3):

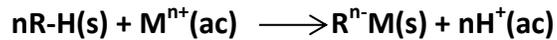
- A) Catiónica Fuerte
- B) Catiónica Débil
- C) Aniónica Fuerte
- D) Aniónica Débil
- E) Catiónica aniónica

Las resinas fuertes operan a cualquier valor de pH, pero su capacidad de intercambio está muy limitada, su regeneración no es muy eficaz e implica un alto costo de regenerante.

Las resinas débiles tienen, por el contrario, un mayor poder de intercambio y su regeneración es casi estequiometría (con un mínimo exceso de regenerante), sin embargo, operan en un rango de pH limitado y no captan todos los iones. (3)

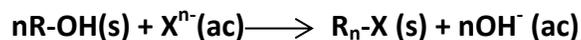
Las reacciones de intercambio pueden escribirse de la siguiente forma según **el tipo de resina**:

1. *Resina catiónica* en forma ácida, es decir, cargada con H:



Los cationes del agua M^{n+} se intercambian con una cantidad equivalente de iones H^+ de la resina.

2. *Resina aniónica* en forma hidroxilada, es decir, cargada con OH^- :



Los aniones del agua X^{n-} se intercambian con una cantidad equivalente de iones OH^- de la resina.

Resinas catiónicas de ácido fuerte:

- Intercambian iones positivos (cationes). Funcionan a cualquier pH.
- Es la destinada a aplicaciones de suavizado de agua, como primera columna de desionización en los desmineralizadores o para lechos mixtos. Elimina los cationes del agua y necesitan una gran cantidad de regenerante, normalmente ácido clorhídrico (HCl).
- Tienen menor capacidad de intercambio. (3)

Resinas catiónicas de ácido débil:

Captan el calcio y el magnesio de la alcalinidad bicarbonatada, liberando a su vez ácido carbónico que puede ser eliminado mediante una desgasificación por aireación

- No son funcionales a pH bajos ya que no son operativas a valores de pH inferiores a 7, necesitando una acción tampón.
- Elevado hinchamiento y contracción lo que hace aumentar las pérdidas de carga o provocar roturas en las botellas cuando no cuentan con suficiente espacio en su interior.
- Se trata de una resina muy eficiente, requiere menos ácido para su regeneración, aunque trabajan a flujos menores que las de ácido fuerte. Es habitual regenerarlas con el ácido de desecho procedente de las de ácido fuerte. (3)

Resinas aniónicas de base fuerte:

Al igual que sus equivalentes catiónicas, son capaces de captar la totalidad de los aniones de los ácidos fuertes o débiles, en cualquier rango de pH. Son mucho más selectivas para los aniones divalentes que para los monovalentes, pero son menos estables que sus equivalentes catiónicas, ya que absorben de forma inevitable los ácidos húmicos, se hace imprescindible la instalación de un paso previo de resina aniónica débil o carbón activo.(3)

- Intercambian iones negativos (aniones).

- Es la destinada a aplicaciones de suavizado de agua, como segunda columna de desionización en los desmineralizadores o para lechos mixtos. Elimina los aniones del agua y necesitan una gran cantidad de regenerante, normalmente sosa (NaOH). (3)

Resinas aniónicas de base débil:

Eliminan los aniones de los ácidos fuertes, SO_4^{-2} , NO_3^{-} , y Cl^{-} , pero no captan los de los ácidos débiles, SiO_3H^- , CO_3^{-2} y CO_3H^- , estando además limitadas para trabajar a valores de pH por encima de 6. Respecto a la aniónicas tienen una capacidad doble.

- Resina muy eficiente, requiere menos sosa para su regeneración.
- No se puede utilizar a pH altos.
- Pueden sufrir problemas de oxidación o ensuciamiento. (3)

Resinas mixtas(Catiónica aniónica)

Este tipo de resina es el que se ha utilizado durante el estudio (Amberlite MB9L). Las resinas mixtas son aquellas que presentan los dos tipos de resinas (catiónicas y aniónicas) es decir, intercambian cationes por hidrógeno (H^+) y aniones por hidroxilo (OH^-), además, no es regenerable, luego cuando se han agotado necesitan ser cambiadas por otras sin poder regenerarse. (3)

3.10 Vida útil de las resinas de intercambio iónico

Después de una serie de ciclos de intercambio iónico las resinas de intercambio iónico sufren la pérdida de sitios de intercambio activo o sufren la rotura de los enlaces transversales de la resina, disminuyendo su capacidad de intercambio. (13)

Las resinas catiónicas fuertes primero pierden su capacidad de intercambio para captar cationes asociados a los ácidos fuertes y las resinas aniónicas fuertes disminuyen su capacidad de captar aniones débiles a baja concentración, tales como los carbonatos y silicatos.

Es importante hablar de los agentes que pueden disminuir la eficiencia de las resinas catiónicas y aniónicas y que a veces puede llegar a obstruir los lechos de una unidad desmineralizada. (13)

Los agentes que atacan las resinas con mayor regularidad son los óxidos hidratados de hierro, manganeso, cobre, aluminio, magnesio, sulfato de calcio, aceites y materia orgánica en suspensión. La contaminación de las resinas aniónicas es causada generalmente por la sílice.

Adicionalmente, en aquellos casos raros donde un intercambiador aniónico es el primer elemento en el sistema de intercambiadores, la contaminación por materia en suspensión y óxidos metálicos también puede ocurrir. (13)

La mayoría de autores de la especialidad asignan una vida útil esperada de las resinas de intercambio iónico entre los 5 y los 10 años, las resinas aniónicas tienen una vida útil teórica de 70 a 300 m³ de agua tratada por litro de resina y las resinas catiónicas de 200 a

1500 m³ de agua tratada por litro de resinas; en ambos casos dependerá de la calidad del agua a tratar. (13)

3.11. Correcto empleo de la Resina

3.11.1 Introducción

Durante el proceso de intercambio iónico, la capacidad de la resina comienza a decrecer, debido a que posee una capacidad limitada para la remoción de iones de las soluciones y debido a esto, en un momento dado cederá la mayoría de sus iones de sustitución y se producirá un cierto pase de iones indeseables en el agua producida.

Debido a esto, en los **descalcificadores domésticos**, se suele haber diseñado la columna de **intercambio iónico con una concentración máxima admisible** de iones a priori, a la salida del proceso. Cuando se llega a la concentración preestablecida, se debe proceder a regenerar la resina, y de esta forma podremos utilizarla en un nuevo ciclo. (13)

3.11.2 Factores que afectan a las operaciones de intercambio iónico durante el proceso de descalcificación

Regeneraciones inadecuadas: Existen factores que pueden modificar y perjudicar las operaciones de intercambio iónico, algunas de ellas las siguientes:

- Regenerantes de mala calidad (se realizarán análisis cuando sea necesario hacer la reposición de estos regenerantes: ácido sulfúrico o ácido clorhídrico analizar fierro, en el caso de la soda cáustica, determinar su concentración).
- Cambios en la calidad del agua a ser tratada

- Canalizaciones en los lechos de las resinas
- Falta de purgas de aire y gases o mala operación de estas.
- Presencia de gases oxidantes: oxígeno, cloro, ozono...
- Cambios bruscos de temperatura, concentraciones y/o gastos inadecuados.
- Mala distribución del flujo, en la producción y/o en la regeneración.

Respecto a las características que presenta *una resina*, otros factores que pueden afectar las operaciones de intercambio iónico son:

- Rotura de las resinas
- Despolimerización por oxidantes y por lo tanto hinchamiento (se vuelve ligera de densidad y se pierde durante los lavados)
- Envejecimiento de los grupos funcionales, dando lugar a una adsorción irreversible.
- Pérdidas de resinas, por ser demasiado pequeñas o por baja densidad.

Si nos centramos en la selección adecuada de resinas de intercambio iónico, se debe tener en cuenta lo siguiente:

- Tipo de material
- Grados de los enlaces cruzados
- Tamaño de las resinas
- Grupo funcional
- Facilidad de regeneración
- Capacidad de intercambio en operación
- Porosidad (superficie activa total)
- Estabilidad a contaminantes
- Vida efectiva

3.11.3 Elección de la resina en un descalcificador doméstico.

Factores que debemos tener en cuenta a la hora de elegir una resina adecuada: *el tipo de vivienda, la dureza del agua y la cantidad de personas que residen en la misma.*

- ❖ **El tipo de vivienda:** Factor importante ya que depende del consumo de agua de cada vivienda. El uso de la resina se verá menos afectado en una casa o piso con 1 baño que en otra que haya más de uno, debido a que los diámetros de tuberías también pueden variar. Cada diámetro ofrece un caudal de litros horas muy distinto.

En el caso de que en una torre pongamos un descalcificador con conexiones de $\frac{3}{4}$ ", tendremos menos presión de agua.

- ❖ **La Dureza del Agua:** Posiblemente el dato más necesario. En el caso de que el agua provenga de un pozo, la cantidad de cal es mayor que el agua de red. Aunque lo importante es saber la cantidad de dureza presente en el agua, ya que **un litro de resina puede eliminar 6 hFº por metro cubico de agua**, es decir, es lo que comúnmente se conoce como poder de intercambio.

- ❖ **Número de personas que residen o consumo de agua diario.** Se suele calcular 100 Litros por persona y día y, como mínimo, el descalcificador debe realizar una regeneración cada semana, a pesar de que lo ideal sería cada dos semanas. Normalmente se añade 1000 litros más de excedencia.

3.12 Cinética de intercambio de iones en una solución

La cinética de transferencia de materia normalmente juega un papel importante en determinar el rendimiento de una planta. *La velocidad de transferencia* depende de su coeficiente de difusión, y de las relaciones de equilibrio de los iones que se distribuyen entre la solución de la resina.

La velocidad del líquido relativa, que se usa en un proceso, determina el caudal de alimentación del ion que se va a intercambiar y para un buen rendimiento éste se tiene que equilibrar con el potencial de intercambio de iones que tiene el lecho de resina con el líquido. Es decir, si yo tengo un lecho de resina con un velocidad de intercambio rápida, puedo hacer que el agua pase rápido, si yo tengo un lecho de resina con una cinética más lenta, necesito que el agua pase más despacio. Los valores habituales de velocidad superficial del líquido usados en lechos fijos es de 0,2 a 0,6 m/h (equivalente $\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$)

El amplio rango de estas velocidades es el resultado de la variación en la cinética de transferencia.

El proceso de difusión en solución es difícil de modelar ya que la presencia de iones móviles cargados (tanto positivos como negativos), afectan al flujo, y a las condiciones hidrodinámicas que no pueden ser descritas con precisión.

❖ Ecuaciones de velocidad para transferencia de masa en solución

Los iones son transportados por *procesos moleculares difusionales y convencionales bajo la influencia de los gradientes de concentración.*

En solución tenemos según la ley de Fick, difusión, un flujo debido a las cargas eléctricas que en función de las cargas se desplazan más o menos y un gradiente de concentraciones. (15)

3.12.1 Cinética de intercambio de iones en el lecho de una resina

En soluciones concentradas, los iones se suministran rápidamente a la superficie y la difusión más lenta en las velocidades, a menudo controla la velocidad del intercambio iónico.

El interior de un lecho de resina no es totalmente accesible para la difusión de iones ni es espacialmente uniforme en su estructura. El obstáculo ofrecido al movimiento, significa que los coeficientes de difusión de la resina son más pequeños que los de la solución.

La ecuación de difusión de Nernst-Planck se aplica debido al contraflujo de los espacios cargados, pero el papel de las especies de carga opuesta es diferente en la resina porque están fijados en la matriz de ésta y no son móviles como en la solución. (15)

Para fines de cálculo, se supone que la resina es homogénea y que la concentración de iones en ésta es despreciable debido a la repulsión tipo Donnan (excepto cuando se produce una reacción de fase de resina para dar un grupo fijo no disociado en ella).

La aplicación de teorías a materiales de intercambio de iones inorgánicos no se considera válida a menos que se tenga en cuenta la no idealidad, utilizando el gradiente de coeficientes de actividad. Los coeficientes de difusión dependen de la temperatura y esto puede ser importante si es posible un rango de temperatura de 20-30 C. Las energías de activación son de aproximadamente 20 kJ/mol para el 8 por ciento de resina catiónica

reticulada y 30 kJ/mol para el 16 por ciento de reticulación. Usando la ecuación de Arrhenius:

$$D = A \exp [-E/RT]$$

Ecuación 5. Arrhenius

Las velocidades de transferencia de materia dentro de un lecho dependen del tiempo debido a la esfericidad, la relativa pequeñez del lecho y la gran utilización fraccionaria de la capacidad de intercambio. Si se ignora el gradiente de potencial eléctrico, entonces podría utilizarse la segunda ley de Fick. Así:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2}$$

Ecuación 6. Segunda ley de Fick

Esta ecuación predice la forma en que la difusión causa que la concentración cambie con el tiempo.

Siendo:

- ϕ es la concentración en dimensiones de cantidad de sustancia longitud (mol/m⁻³)
- t es tiempo [s]
- D es el coeficiente de difusión en dimensiones de longitud² tiempo⁻¹
- X es la posición [longitud, por ejemplo m]

Debe notarse que cuando $\gamma_A \ll \gamma_B$, $D_{AB} \sim D_A$ y cuando $\gamma_A \gg \gamma_B$, $D_{AB} = D_B$. Así, cuando una resina en forma de B se convierte a la forma A, la velocidad se controla inicialmente por el coeficiente de difusión de A y luego, a medida que avanza la conversión, la velocidad se vuelve controlada por el coeficiente de difusión de B. Esto demuestra *la dependencia de concentración de resina*. Puede haber una diferencia notable en las velocidades entre la

conversión de la forma B a A y viceversa. Este hecho observado experimentalmente muestra claramente las limitaciones de la ley de Fick que no predice tales variaciones de velocidad. (15)

3.13 Difusión de poros

Es mejor considerar que las resinas macroporosas contienen poros grandes y la velocidad de difusión de los iones en la solución puede afectar a la cinética general.

Las resinas de tipo de geles y macroporosas difieren en gran medida en la estructura y necesitan diferentes modelos para la descripción precisa del comportamiento. Se puede proponer la difusión de poros *solo*, *poros paralelos más difusión matricial*, o *poros en serie más difusión de matriz*. (La difusión en la matriz se puede considerar como difusión en la estructura fina de las microesferas o como difusión superficial).

Se supone que el gradiente de concentración a lo largo de un trayecto poroso describe la velocidad de difusión de la misma manera que en una partícula esférica. (15)

3.14 Funcionamiento de una resina

El agua puede entrar en la estructura porosa de la resina, y dependiendo de la facilidad de disociación, los protones de este grupo con los iones cloruro existentes se convierten en iones móviles en el agua. Sin embargo, están restringidos a permanecer dentro de la resina debido a la atracción de los grupos fijos, que contienen una parte catiónica en la matriz de la resina y una atracción electrostática existente que hace que permanezcan allí.

El agua, fuera del lecho de la resina contiene iones, y esto hace posible que los iones móviles de la misma carga se muevan entre la solución acuosa que rodea y la solución acuosa interna. El lecho de la resina y el agua contenida en ella debe ser estrictamente neutra, de lo contrario, cualquier carga neta se repelerá o atraerá iones para restaurar el equilibrio.

Cuando un lecho de resina que contiene un ion móvil se coloca en agua que contiene un ion diferente del mismo signo de carga, se logrará una situación de equilibrio cuando el potencial químico termodinámico para cada ion es el mismo dentro y fuera de la resina.

Una gran cantidad de factores determinan el estado de equilibrio y la predicción. Desde el principio, no es fácil porque las actividades de los iones en el entorno relativamente concentrado en la estructura de la resina no pueden predecirse con precisión. La naturaleza física de la estructura de la resina, el grado de reticulación y homogeneidad, la concentración, tipo y grado de disociación del grupo funcional son factores bajo el control del fabricante de la resina que determina la distribución del equilibrio. (15)

3.15 Cálculo del rendimiento del lecho fijo

3.15.1 Desarrollo de las curvas de lecho fluidizado fijo

Si un lecho de resina es fluido, la mezcla axial de ambas fases aumentan y el área interfacial del lecho de la resina por unidad de volumen disminuye. Estas son unas serias desventajas porque el desarrollo de las curvas se distorsionan de forma desventajosa. Sin embargo, el tratamiento de líquidos que contienen materia sólida difícil o costosa de quitar por la filtración es posible en la extracción de productos de caldos de fermentación. Si el equilibrio es favorable, el uso industrial de lechos fluidizados es posible.

La mezcla axial de líquido se puede reducir de dos maneras: Primero usando una serie de placas perforadas horizontales o los bafles o los recipientes separados para restringir dispersión longitudinal, turbinal o en segundo lugar mediante el uso de una multiplicidad de lechos profundos de pequeños diámetros, conseguido empleando las bafles verticales.

En el primer caso, el líquido que pasa hacia arriba tendrá una velocidad más alta a través de los agujeros perforados y una barrera de atrás mezclada, es creada entre etapas.

La parte posterior del líquido que se mezcla dentro de una etapa, todavía existirá, y la extensión de esto puede ser estimada usando las ecuaciones para la mezcla de coeficientes axial. (15)

3.15.2 Patrón constante y comportamiento proporcional del patrón en curvas de lecho fluidizado

La naturaleza de la relación de equilibrio tiene un efecto importante que ayuda a definir dos tipos básicos de curvas de avance de carga para isothermas favorables y desfavorables. Si el equilibrio es favorable (B en solución preferida por la resina de forma A), cualquier ion B en solución se elimina fácilmente por la resina en forma A que se acerca al frente de la solución progresiva y evita que se mueva mucho.

Cualquier ion A en resina detrás de la solución es fácilmente desplazado por iones B en solución y, por lo tanto, los iones A no se encuentran en cantidad detrás del frente de la curva. El límite entre las concentraciones altas y bajas de la solución C es, por lo tanto, nítido, el gradiente de concentración en la dirección del flujo es pronunciado, y la curva de avance se dice que se autoafila. La velocidad de aproximación al equilibrio, la dispersión axial (con flujos de mezcla hacia adelante y hacia atrás) y las anomalías del flujo, como la canalización, afectan el proceso de afilado, sin embargo una condición equilibrada se

aborda de cerca en algún punto a lo largo de la columna. La forma de la curva de avance se vuelve fija.

La asunción de las condiciones constantes del patrón hace las ecuaciones del diseño mucho más fácil de resolver.

La curva puede ser influenciada por la cinética de la concentración baja de la película líquida y por la difusión de resina para concentraciones cercanas a la de la alimentación. El punto de avance se verá afectado en cierto grado por la cinética de todas las condiciones de carga de la resina. Si el equilibrio es desfavorable, la situación se invierte. Los iones B avanzados antes del frente progresivo (curva) no son absorbidos por la resina en forma de A así que avanza sin dificultad. Los iones A en la resina detrás del frente no son desplazados, así que los iones B pueden seguir lejos. Los límites de las regiones de alta y baja concentración se separan aún más y la curva de avance no se agudiza.

3.15. 3 Procesos de elución

La Elución procesa los valores del coeficiente de difusión, por lo que la generación de rendimiento no es muy significativa para una industria.

En general, se usa una solución relativamente concentrada para eliminar iones de la resina y las relaciones de equilibrio a menudo son casi lineales (por ejemplo, las resinas $K_B^A Q / C$ n son del orden de 1). Sin embargo, para que los iones B se eluyan de la resina con una solución de iones A, α_B^A es con frecuencia menor que 1, por lo que es totalmente desfavorable al proceso de elución. Mayores concentraciones de solución de A pueden aumentar α_B^A , pero pueden surgir problemas prácticos (contracción y choque osmótico, disminución del coeficiente de, aumento del agua de enjuague por viscosidad aumentada, pequeño número de volúmenes de lecho utilizado con los consiguientes problemas de



desplazamiento). Para procesos desfavorables, el avance está dominado por el equilibrio, no por las velocidades de intercambio.

La elución completa de un lecho generalmente requiere una cantidad de eluyente químico muy superior al estequiométrico requerido, por lo que la elución parcial es normal. El lecho no se encuentra entonces en una condición uniforme inicial y la operación de carga subsiguiente y la capacidad total de la resina, Q , no estará disponible para su uso.

4. MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD

4.1 Introducción

La conductividad eléctrica se ha medido en la práctica por más de 100 años y sigue siendo un importante método analítico hoy en día.

La sensibilidad, la alta confiabilidad, el coste relativamente bajo del equipo y la respuesta rápida, hacen de esta medida una herramienta valiosa y fácil de utilizar para el control de calidad.

Además, no es un parámetro específico de suma de todas las especies iónicas disueltas (sales, ácidos, bases y algunas sustancias orgánicas) en una solución. Es decir, que esta técnica no es capaz de diferenciar entre diversos tipos de iones.

El modo de lectura es proporcional al efecto combinado de todos los iones en la muestra. Por lo tanto, es una herramienta importante para el monitoreo y la vigilancia de una amplia gama de diferentes tipos de agua como puede ser el agua potable, el agua pura, el agua natural, agua de proceso y otros disolventes. También se utiliza para determinar las concentraciones de productos químicos conductivos. (16)

4.2 Conductividad Eléctrica:

La conductividad eléctrica se puede explicar como la capacidad de un material de transportar una corriente eléctrica. El paso de la electricidad a través de la materia requiere siempre la presencia de partículas cargadas. Los conductores se pueden clasificar

en dos grupos principales basándose en la naturaleza de la partícula cargada. Los conductores en el primer grupo consisten en un enrejado de átomos con una capa externa de electrones. Estos electrones pueden disociarse libremente de su átomo y llevar la electricidad a través del entramado y por tanto también a través del material.

Los conductores del segundo grupo son los conocidos como *conductores iónicos*. Comparándolos con los conductores del primer grupo, el flujo actual no es provocado por los electrones libremente móviles sino por los iones. De este modo, la transferencia de carga en electrólitos se une siempre al transporte de la materia.

Los conductores del segundo grupo se basan en iones móviles y eléctricamente cargados llamados electrólitos. La ionización ocurre al disolverse en un disolvente polar (ejemplo el agua) o a través de la fusión.

➤ Ecuaciones:

Según la ley de Ohm (Ecuación 4.2) el voltaje (V) a través de una solución es proporcional a la corriente que fluye (I):

$$V = I \times R \quad \text{Ecuación 7. Ley de Ohm}$$

R = resistencia (ohm, Ω)

V = voltaje (volt, V)

I = corriente (amperios, A)

La resistencia (R) se define como una constante de proporcionalidad y puede calcularse con el caudal de corriente medido si se aplica un voltaje conocido:

$$R = \frac{V}{I}$$

Ecuación 8. Conductancia

La conductancia (G) es la inversa de la resistencia

$$G = \frac{1}{R}$$

Ecuación 9. Conductancia

G = conductancia (Siemens, S).

Para medir la conductancia o la resistencia de una muestra, se necesita una célula de medición. La célula de medición tiene por lo menos dos polos con la carga opuesta. El término de electrodo se usa como sinónimo de polo, y los polos juntos forman una célula de medición. La célula y el cuerpo aislante que lo sostiene se conocen como sensor.

La lectura depende de la geometría de la célula de medición, que se define con la constante de la célula (K). Esta es la relación entre la distancia (l) y el área (A) de los polos:

$$K = \frac{l}{A} \quad \text{Ecuación 10. Geometría célula de medición}$$

K = constante de la célula (cm^{-1})

L = distancia entre los electrodos (cm)

A = área seccionada transversalmente eficaz del electrólito entre los electrodos de los electrodos (cm^2)

La conductancia se puede transformar en la conductividad estandarizada (k), que es independiente de la disposición de la célula que mide. Esto se hace multiplicando la conductancia por la constante de la célula: (16)

$$k = Gx \frac{L}{A} = Gx K \quad \text{Ecuación 11. Conductividad Estandarizada}$$

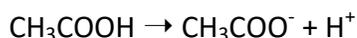
k = conductividad (S/cm)

4.3 Conductividad en Disoluciones

Los solventes puros no conducen y por lo tanto tienen una conductividad próxima a cero. Únicamente los sólidos disueltos con enlaces iónicos o muy polares permiten que la solución conduzca electricidad. También el agua absolutamente pura contiene algunos iones, y por tanto, conduce electricidad. Este efecto se debe a la Autoionización del agua.

4.3.1 Iones Disueltos

La formación de iones y la disolución de sólidos se conocen como *disociación electrolítica*. Es un requisito previo el hecho de que la electricidad pueda ser conducida en el disolvente. Algunos ejemplos de disociación electrolítica son los siguientes:



Se hace una distinción entre los electrolitos fuertes y débiles. Los electrolitos fuertes (ej. el cloruro de sodio), se disocian totalmente para formar los iones del sodio y del cloruro. Sin embargo, *los débiles* (ej. el ácido acético) no se disocian de forma completa. Esto quiere decir que la solución electrolítica contiene protones (H^+) y acetato iónico (CH_3COO^-), además de ácido acético no iónico (CH_3COOH).

La disociación es fuertemente dependiente de la temperatura y se puede cuantificar con la constante de disociación. Sólo las partes iónicas disociadas son relevantes para la conductividad.

La contribución de un ion a la conductividad depende de su movilidad, de su concentración, de su carga. La conductividad de una muestra puede expresarse en función de sus propiedades electroquímicas y de las concentraciones de iones disueltos:

$$K = \sum c_j Z_j \lambda_j \quad \text{Ecuación 12. Conductividad de una muestra}$$

c = concentración [mol/L]

Z = número de carga

λ = conductancia equivalente [$\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$]

La conductancia equivalente es un atributo específico de todo tipo de iones. No sólo depende del tipo iónico, sino también de la temperatura y de la concentración.

Tabla 3. Equivalencia Conductancia

Equivalencia conductancia(25 °, en agua, Dilución muy alta)			
Cationes	S*cm ² /mol	Aniones	S*cm ² /mol
H ⁺	349.8	OH ⁻	198.6
Li ⁺	38.7	Cl ⁻	76.4
Na ⁺	50.1	HCO ₃ ⁻	44.5
NH ₄ ⁺	73.4	½CO ₃	69.3
½Mg ²⁺	53.1	NO ₃ ⁻	71.5
½ Ca ²⁺	59.5	½SO ₄	80.0

La conductancia equivalente aumenta con el número de carga y disminuye con el tamaño. Los valores que se esperan pueden diferir de los valores medidos que se enumeran en la tabla anterior.

Un ion más pequeño y altamente cargado puede atraer más moléculas de agua y construir una capa de solvatación más grande que una de mayor tamaño y menos cargado iónicamente.

La elevada conductancia de un hidróxido (OH⁻) y de un protón (H⁺) también destaca. El mecanismo de transporte de dichos iones no se basa en la migración iónica. Los protones se transfieren fácilmente desde el hidronio (H₃O⁺) al H₂O circundante o del H₂O a hidróxido (OH⁻). La carga es transportada por el rápido intercambio de electrones y no a través de la lenta migración de los iones. (16)

➤ Conductancia equivalente

Como ya se comentó, la conductancia equivalente no tiene un valor fijo. Al aumentar la concentración, la conductancia equivalente disminuye, debido a que hay una interferencia creciente de iones en movimiento contrario.

La **conductividad de una solución** varía según los diferentes parámetros que actúan entre sí de diversas maneras.

Los parámetros más importantes de la conductividad son:

- Tipo de electrolito disuelto (carga iónica, radio iónico, movilidad iónica)
- Concentración del electrolito disuelto
- Grado de disociación del electrolito
- Disolvente (viscosidad, permisividad)
- Temperatura

4.3.2 Autoionización de agua

Las partes iónicas en un solvente que aumentan la conductividad de una solución no son siempre sustancias externas. Incluso, pueden ser provocados por el solvente en sí mismo.

Un claro ejemplo es el del agua pura sin impurezas, que presenta una conductividad de 55 mS/cm. Dicha conductividad es debida al hidróxido (OH^-) y al ion hidronio (H_3O^+) que se crean a través de la autoionización del agua. El equilibrio de esta reacción está inclinado en el lado del agua, y solo dos de mil millones de moléculas de agua están en configuración iónica.

La influencia de la autoionización es muy pequeña, pero debe tenerse en cuenta para las mediciones de agua pura. (16)

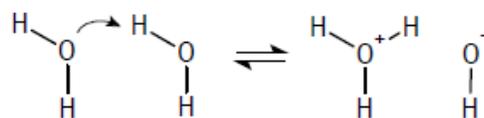


Imagen 8. Autoionización del Agua (15)

4.4 Principio de Medición:

Una celda de medición de conductividad consiste en un par de electrodos, conocidos como polos, a los que se les aplica un voltaje. El medidor calcula la conductividad y mide la corriente de flujo.

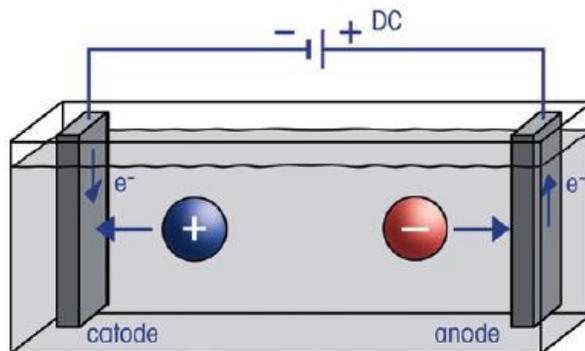


Figura 4.4.1. Configuración de una celda de medición de conductividad (15)

Cuando aplicamos CC (corriente continua) a los electrodos, los cationes migran al cátodo. De forma análoga a esto, los aniones se mueven en la dirección inversa al ánodo.

Esto puede conducir a reacciones químicas y a una acumulación de iones cerca de la superficie del electrodo. Esta electrólisis actúa sobre la composición de la solución y por lo tanto también a la conductividad.

Para no tener problemas en las reacciones de electrólisis, la CA (corriente alterna) se utiliza para la conductividad de medición. Con dicha corriente, los iones no se desplazan en una dirección, oscilan con el ritmo de la frecuencia aplicada sobre sus posiciones.

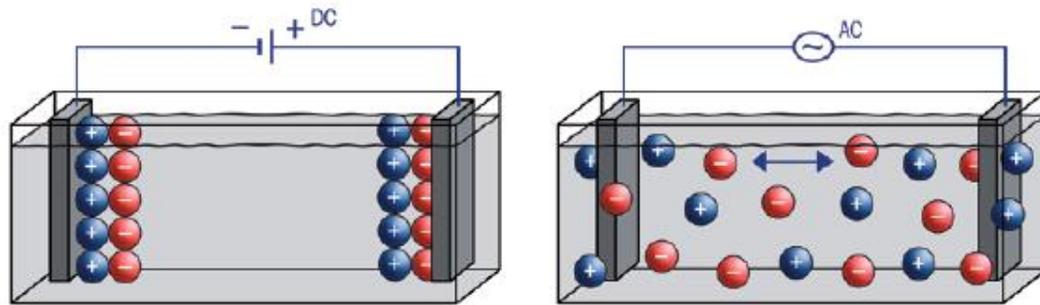


Imagen 9. Diferente migración de iones cuando DC o AC se aplica a la celda de medición (16)

Incluso cuando se usa AC, la acumulación de los iones no se acaba por completo. Todos los efectos que ocurren en la solución cuando se aplica una corriente y en la superficie límite del sensor, se resume como **polarización**.

La principal causa es la creación de una doble capa que afecta a la movilidad de los iones. Esta capa tiene el mismo efecto debido a la contaminación de la superficie del electrodo y causa una resistencia adicional.

Los efectos de la polarización perjudican en la medida de las muestras con una concentración de electrolito de media a alta, y condiciona la linealidad en el extremo superior de la escala.

Los efectos de polarización pueden ser reducidos por:

- *Ajuste de la frecuencia de medición*, ya que cuanto mayor sea la frecuencia de medición, más corto será el tiempo para que los iones se agrupen en un electrodo para construir una doble capa. Usando una frecuencia de medición alta, se minimizan la influencia de los efectos de polarización.

- *Optimización de la superficie del electrodo* aumentando el área de la superficie de dicho electrodo, la densidad de corriente se reduce y, así, también los efectos de la polarización.
- *Uso de una celda de conductividad de 4 polos*: este tipo de celda de conductividad no está influenciado por los efectos de polarización.

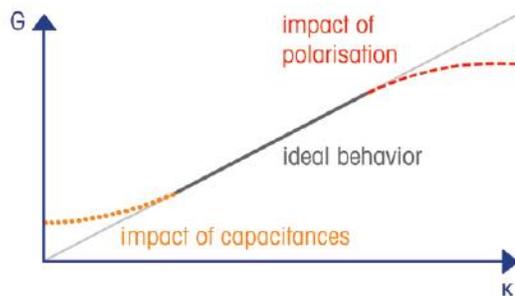


Imagen 10. Impacto negativo de polarización y capacitancias en la lectura de conductividad (16)

La linealidad en el otro extremo de la escala está limitada por el impacto de las capacitancias. (16)

4.5 Sensor de Conductividad

Dada la diversidad de las aplicaciones, no es sorprendente que no haya una única tecnología de medición ideal para cada situación.

Las siguientes tres tecnologías son las más utilizadas en el mercado:

- Celda de conductividad de 2 polos
- Célula de conductividad de 4 polos
- Célula de medición de conductividad inductiva

Las celdas de medición inductiva se utilizan principalmente para la medición en línea de procesos de control en plantas industriales.

Por eso solo las celdas de 2 y las de 4 polos se reflejarán en los siguientes apartados.

4.5.1 2- polos, celda de conductividad

Las celdas clásicas de conductividad de 2 polos consisten en dos placas. Por lo general, las placas están rodeadas de un tubo exterior que reduce los errores causados por los efectos de campo y las protege del daño mecánico.

Estos sensores están fabricados de materiales robustos, (Acero inoxidable o titanio) y son mucho menos sensibles al daño mecánico.

La fácil configuración de la celda de 2 polos permite que las células de medición sean construidas. Estos microsensores además permiten la medición de pequeñas cantidades de muestras. (16)

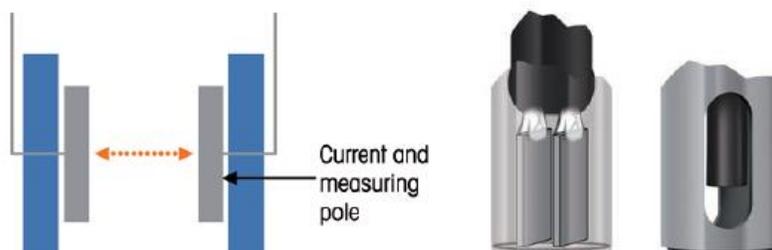


Imagen 11. Esquema de una celda de conductividad de 2- polos (15)

La resistencia de la celda de conductividad de 2 polos mide la baja conductividad con alta precisión. Un rango de medición típico va desde $0.001 \mu\text{S} / \text{cm}$ hasta $1000 \mu\text{S} / \text{cm}$.

Las principales aplicaciones de una célula de 2 polos son: *La medida de la conductividad del agua pura, acuosa altamente diluida soluciones y soluciones no acuosas. (16)*

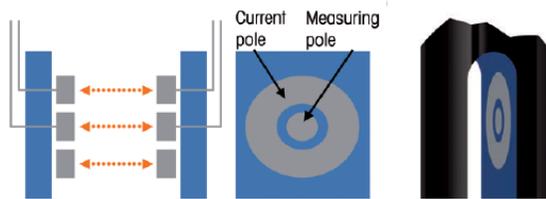


Imagen 12. Esquema de una celda de conductividad de 4-polos

4.5.2 4- polos, celda de conductividad:

El desarrollo adicional de la celda de conductividad funciona con un par de electrodos. Existen diferentes diseños para una célula de 4 polos, pero el principio funcional es siempre el mismo. *Los polos exteriores* son los polos actuales a los que se aplica una CA. Ellos se manejan de igual forma que el sensor de 2 polos. *Los polos de medición internos* se colocan dentro del campo eléctrico de los polos actuales y miden la tensión utilizando un amplificador de alta impedancia.

La corriente que fluye a través de los polos exteriores y la solución se pueden medir con precisión por el circuito. Si el voltaje en los polos internos y la corriente es conocida, la resistencia y la conductancia se pueden calcular. Para obtener la conductividad, la conductancia se debe multiplicar por la constante de celda de los polos internos.

La ventaja del sensor de 4- polos reside en el hecho de que hay poca corriente que fluye en los polos interiores donde se toma la medida.

Tabla 4. Características de las celdas de 2 y 4 polos

Celda 2- polos	Celda 4-polos
<ul style="list-style-type: none"> Alta precisión a bajas conductividades 	<ul style="list-style-type: none"> Los efectos de la polarización no influyen en la medición de muestras de alta conductividad, por lo tanto es adecuado para las mediciones de alta conductividad
<ul style="list-style-type: none"> La sencilla configuración de la celda permite construir una celda miniaturizada para medir también pequeñas cantidades de muestras 	<ul style="list-style-type: none"> Buena linealidad sobre un amplio rango de conductividades Menos influenciados por la contaminación de la superficie

De este modo, no se producen efectos de polarización que influyan en la medición. La celda de conductividad de 4 polos también es menos sensible a los errores de medición a través de incrustaciones.

La resistencia de una celda de conductividad de cuatro polos mide la conductividad en un rango amplio de medición ($10 \mu\text{S}/\text{cm}$ - $1000 \text{ mS}/\text{cm}$) con una linealidad excelente.

Las principales aplicaciones de este tipo de sensor son: las mediciones sobre la conductividad de gama media ampliada que se encuentran en agua de mar, aguas residuales o ácidos o bases diluidos.

4.5.3 Materiales

A la hora de construir las celdas de conductividad se pueden utilizar diferentes materiales, por ejemplo: el platino, grafito, acero inoxidable y titanio. Son materiales óptimos para los electrodos, mientras que el vidrio y el epoxi se usan normalmente como material del eje. Con acero y titanio, también se puede producir el eje y los electrodos en una pieza.

Las características más importantes de los materiales utilizados son:

- Resistencia química
- Resistencia mecánica
- Resistencia a la polarización
- Efecto de arrastre

Las reacciones químicas que tienen lugar entre el material del sensor (especialmente los electrodos) y las muestras son altamente indeseables, porque esto conduce a mediciones incorrectas y a un cambio permanente de la celda. La celda puede ser destruida por influencias mecánicas. Los electrodos que están formados por un material de una baja resistencia mecánica (platino o grafito) suelen estar rodeados de un material más robusto que hace que el electrodo sea menos sensible al daño mecánico.

La textura que tiene la superficie del electrodo tiene una influencia sobre la resistencia a la polarización. Las superficies que son rugosas o porosas, tienen una menor resistencia de interfaz y, por consiguiente, un efecto de polarización menor.

Los electrodos de platino que no están recubiertos, tienen una resistencia muy alta; sin embargo, los electrodos de platino platinizado tienen una resistencia menor.

Las capas porosas (platino platinizado o el grafito) son capaces de adsorber partes de la muestra, que conducen a un efecto de arrastre y un tiempo de respuesta más largo si se miden soluciones con diferentes concentraciones.

Estos efectos son opuestos a la resistencia de polarización del material del electrodo. En función de los requisitos, se puede elegir un material de electrodo con gran efecto de arrastre, baja resistencia a la polarización y mayor tiempo de respuesta, o un material de electrodo con un menor efecto de arrastre, con alta resistencia a la polarización, y un corto tiempo de respuesta. (16)

4.5.4 Seleccionar el Sensor correcto

Elegir el sensor de conductividad correcto es un factor decisivo para obtener resultados precisos y confiables. Como se ha mencionado en apartados anteriores, los diversos tipos de construcción y materiales utilizados conducen a sensores con variedad de debilidades y fortalezas. Por tanto, no se debe hablar de malos o buenos sensores. El sensor correcto es el que se ajusta mejor a las necesidades de la aplicación.

Un requisito básico es que no se produzcan reacciones químicas entre la muestra y el sensor. Para muestras químicamente reactivas, platino y vidrio son a menudo la opción mejor, porque tienen la mejor resistencia química de todos los materiales celulares que se usan normalmente.

Para aplicaciones de campo y para las de laboratorio, la estabilidad mecánica del sensor es un factor más importante. Frecuentemente se utiliza un sensor de conductividad con

electrodos de grafito y un cuerpo epoxi, ya que se ha demostrado que tienen larga duración y buena resistencia química. (16)

El siguiente aspecto que se tiene que considerar para elegir un óptimo sensor es la constante de celda y el tipo de construcción. Una constante de celda adecuada se correlaciona con la conductividad de la muestra. Cuanto menor sea la conductividad que se espera en la muestra, menor será la constante de celda del sensor.

Para tomar una decisión entre una celda de 2 polos y una celda de 4 polos, se puede utilizar la siguiente regla aproximada: para mediciones de baja conductividad, se debe usar una celda de 2 polos. Para mediciones de conductividad medias a altas, se prefiere una celda de 4 polos, especialmente para mediciones en un amplio rango de conductividad. (16)

4.6 Efectos de la Temperatura

Las medidas de conductividad dependen fuertemente de la temperatura. Debido a que la temperatura de una muestra aumenta, la viscosidad de la muestra disminuye lo que conlleva a una mayor movilidad de los iones. Por tanto, la conductividad observada de la muestra aumenta también a pesar de que la concentración del ion no varía quedándose constante. Cada resultado de conductividad debe especificarse con una temperatura o de lo contrario, no presenta valor.

Las lecturas que se muestran se refieren a una referencia de temperatura, lo que hace que los resultados sean comparables. Dicha referencia de temperatura es normalmente de 25 ° C. A veces se usa también se usa 20 ° C. (16)

- **No todas las correcciones de temperatura son las mismas.**

En una medición de conductividad, el valor de conductividad que se muestra es la conductividad calculada para la temperatura de referencia.

No es efectivo ajustar la temperatura de todas las muestras a la temperatura de referencia con un costoso sistema de control de temperatura. Por ello, en la práctica, el medidor de conductividad mide a la temperatura actual, y convierte el valor de medición con algoritmos de corrección de temperatura ajustables por el usuario en la referencia de temperatura deseada.

Ya que la temperatura juega un papel clave en la determinación de la conductividad medida, es importante saber la dependencia de la temperatura (cambio en la conductividad por ° C) de la muestra medida. Esta dependencia de la temperatura de cada una de las muestras es diferente, y puede variar bastante a diferentes concentraciones de iones o a diferentes temperaturas.

Para simplificar la compleja relación entre conductividad, la concentración y la temperatura de iones, se han desarrollado diferentes métodos de corrección de temperatura para acomodar a los usuarios:

- Lineal
- No lineal
- Agua pura
- Ninguna.

Según la muestra en la que se mide la conductividad, se selecciona uno de los métodos enumerados anteriormente. Para soluciones de *conducción media a fuerte*, se utiliza un modo de corrección de temperatura lineal. El agua natural tiene una mayor dependencia de la temperatura y se aconseja el empleo de la corrección no lineal. (16)

4.7 Aplicaciones

Las medidas conductimétricas se utilizan rara vez para medir la concentración de un determinado electrolito. Sin embargo, son muy útiles para medir la concentración total de electrolitos. Algunas de sus aplicaciones son:

➤ **Los contaminantes físicos del agua:**

- a) Establecer el grado de mineralización para evaluar el efecto total de la concentración iónica, el efecto fisiológico en plantas o animales, corrosión, etc.
- b) Evaluar el grado de mineralización del agua destilada y agua desionizada.
- c) Evaluar la variación de la concentración de mineral disuelto de agua cruda o residual.
- d) Estimar la cantidad de sólidos disueltos en una muestra, multiplicando la conductividad por un factor empírico. Este factor puede variar de 0,55 a 0,9 dependiendo de los componentes solubles del agua y en la temperatura de medición.

➤ **Importancia sanitaria de la conductividad:**

- a) Para comprobar la pureza de un agua destilada o desionizada: se ha aceptado un alto grado de dureza de agua destilada la que contenga una resistencia específica de 500 mil ohms, es decir, $2.0 \mu\text{mho/cm} / 25^\circ\text{C}$.
- b) Para dar una idea de las concentraciones de los minerales disueltos en muestras de agua y agua residual. Sin embargo, como la conductividad depende del tamaño,

número de iones, carga de los mismos y viscosidad, no es posible comparar los resultados iguales de diferentes aguas residuales.

Tabla 5. Purezas del agua en función de su conductividad

Grado de pureza	Conductividad máxima ($\mu\text{mho/cm}$)	Concentración aproximada de electrolito (mg/l)
Pura	10	2-5
Muy pura	1	0,2-0,5
Ultra pura	0,1	0,01-0,02
Teóricamente pura	0,055	0,00

Es importante conocer el valor de la conductividad, ya que al aumentar ésta, aumenta la presión osmótica lo que ocasiona una disminución de la respiración de las plantas.

En la tabla siguiente se muestra el criterio de la conductividad de aguas de riego a 25°C.

Tabla 6. Calidad del Agua en función de la conductividad

Calidad del agua	Conductividad ($\mu\text{mho/cm/cm}$)
Excelente	<250
Buena	250-750
Permisible	750-2000
Dudosa	2000<3000
Inservible	>3000

En general, la medida de conductividad es una forma rápida y sencilla de determinar la fuerza iónica de una disolución.

Su principal inconveniente es que es una *técnica no específica*.

Aunque generalmente al determinar la dureza, se analizan los cationes expuestos antes, es necesario plantearse dos puntualizaciones. Dentro de la pequeña concentración de



sales disueltas de las aguas (menor de 1 g/l), los iones de Ca^{+2} y Mg^{+2} son macroconstituyentes, siendo mínima la de los otros (cuando están presentes), por lo que cuando se valore este parámetro, lo que tenemos en realidad es la de la suma de estos dos cationes, y cuando se quiera encontrar la de los otros, se hará según técnicas analíticas independientes.

No obstante si interesa la concentración de cada uno de estos iones, se analizarán por sus técnicas específicas. En consecuencia al hablar de dureza nos referimos a dureza de calcio más la dureza del magnesio. (16)

CAPÍTULO 3- FASE EXPERIMENTAL

5. Materiales y Método:

5.1.1 Conductivímetro

Gracias a este aparato (*Conductivímetro Metter Toledo Seven2Go*) que mide los parámetros de conductividad, TDS, resistencia específica, salinidad, cenizas conductimétricas y temperatura, se ha podido tomar las muestras de conductividad del agua necesaria para nuestro proyecto.

Antes de ello, tuvimos que calibrar el dispositivo con las disoluciones de conductividad estándar correspondientes, **de 12, 88 ms/cm y 1423 μ s/cm.**



Imagen 13. Conductivímetro Metter Toledo Seven2Go

5.1.1 a) Conductividad y TDS (Sólidos Disueltos Totales - Total dissolved solids)

Las medidas de conductividad y el TDS están muy relacionadas.

Los TDS (*Sólidos Disueltos Totales - Total dissolved solids*), son la suma de las sales, minerales, aniones o cationes disueltos en el agua. Es decir cualquier elemento que se encuentre en el agua que no sea la molécula *de agua pura* (H_2O) y *sólidos en suspensión*.

Los sólidos en suspensión son sustancias o partículas que ni se asientan en el agua ni se disuelven en ella.

Normalmente, la concentración de sólidos disueltos totales es la suma de los aniones (carga negativa) y de los cationes (positiva) en el agua.

El total de sólidos disueltos es una medida del contenido combinado con todas las sustancias orgánicas e inorgánicas contenidas en un líquido en forma molecular, ionizada o en forma de suspensión micro-granular.

Los compuestos químicos más comunes en los TDS son el *calcio*, *fosfatos*, *nitratos*, *sodio*, *potasio* y *cloruro*, que se encuentran en la escorrentía de aguas pluviales.

Los sólidos disueltos totales se diferencian de los sólidos **suspendidos totales (SST)**, en que este último no puede pasar a través de un tamiz de dos micrómetros y todavía están suspendidos indefinidamente en solución.

Para medir los TDS es necesario basarse en la **conductividad eléctrica (CE)** del agua. En el caso del agua pura, como ya hemos comentado en apartados anteriores, presenta una

conductividad de cero. Generalmente, la conductividad se encuentra entre valores cerca de 100 veces el total de cationes o aniones expresados como equivalentes.

A la hora de utilizar los medidores de TDS, se hace el cálculo mediante la conversión de la Conductividad eléctrica (CE) por un factor de 0,5 a 1,0 veces la CE, dependiendo de los niveles. Normalmente, **cuanto mayor sea el nivel de CE, mayor es el factor de conversión para determinar el TDS**. Es decir, la lectura de conductividad puede convertirse a TDS al multiplicarla por un factor de TDS. Para obtener resultados fiables, deben tenerse en cuenta dos puntos importantes:

- ❖ Solo los sólidos que producen iones al disolverse en agua pueden generar conductividad. *Los sólidos que no producen iones, no afectan a la conductividad, pero sí al valor real de TDS de una solución.*
- ❖ Los pesos similares de distintos sólidos iónicos producen valores de conductividad diferentes

Tabla 7. Equivalente de conductividad y factor de TDS de diferentes sales

Sal	Equivalente de conductividad	Factor de TDS
NaCl	1 mg/L TDS = 2,04 μ S/cm	0,49
Na ₂ SO ₄	1 mg/L TDS = 1,49 μ S/cm	0,67
CaSO ₄	1 mg/L TDS = 1,36 μ S/cm	0,74
NaHCO ₃	1 mg/L TDS = 1,06 μ S/cm	0,91

Por estos motivos las mediciones de TDS fiables con el conductímetro, solo son posibles cuando la parte principal del sólido disuelto es iónica. Esto es lo que se tiene en cuenta cuando se trabaja con el agua natural y el agua tratada. Además, las mediciones de TDS

son exactas siempre que la composición de las muestras varíe solo un poco. A la hora de utilizar el Conductímetro, hemos tenido que definir el factor de TDS usado.

Normalmente, el factor de TDS para agua natural se encuentra entre $0,50$ y $0,70$. El conductímetro que usamos, el factor de conversión fue de $0,50$ programado manualmente.

La medición de la dureza del agua con conductímetros o medidores de sólidos disueltos (TDS) debe realizarse antes de los tratamientos de descalcificación del agua.

Durante los procesos de descalcificación de agua, los carbonatos son sustituidos por sodio, lo que no altera la concentración total de sólidos disueltos pero disminuye la dureza del agua. La conductividad es directamente proporcional a la concentración total de sólidos.

5.1.3 Equipo “ÄKTAprime plus”

El equipo AKTA prime plus (Figura 5.5) es un equipo de cromatografía a baja presión (hasta 10 bares, 145 psi o 1 MPa), que permite trabajar con caudales de 0.1 a 50 ml/min. Utiliza hasta cuatro disoluciones de elución, y monitoriza la conductividad del efluente de salida de la columna utilizando el software PrimeView 5.0.

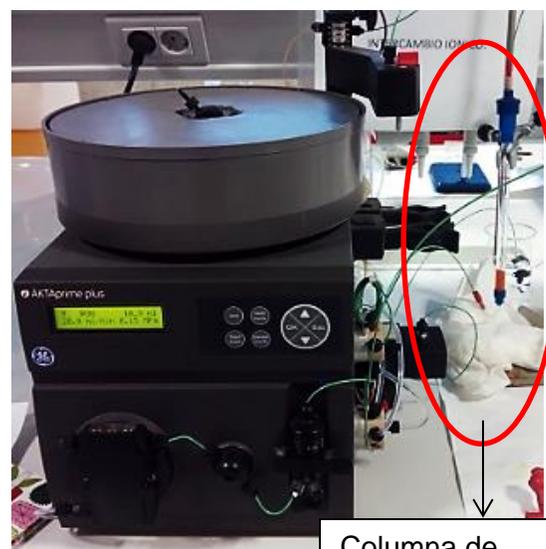


Imagen 14. Máquina ÄKTAprime plus

Columna de cromatografía líquida con la resina

Así, el equipo AKTA prime está conectado a un ordenador que debe encenderse y ponerse en marcha la aplicación de monitorización.

El AktaPrime se opera seleccionando las diferentes opciones del menú de navegación atendiendo a la pantalla del equipo. Se monitorizará la conductividad del efluente de la columna. Los valores se representan en el ordenador, para lo cual se seleccionará "Cond" (rojo) que hace referencia a conductividad y así se mostrarán estos valores en el eje y.

ÄKTAprime plus contiene:

- una bomba de sistema.
- un colector de fracciones y monitores de UV.
- conductividad y pH (opcional).
- Válvulas para selección de buffer, inyección de muestra, formación de gradiente y desviación de flujo.

Como podemos ver en la imagen, se conectó dicha máquina a la columna de cromatografía líquida, de forma que la parte de arriba de la columna es por donde se introduce el agua, y la parte de abajo donde se encuentra la resina, es la zona de salida del agua intercambiada a la máquina. El dispositivo cuenta con una salida al desagüe una vez ocurrido el proceso de intercambio iónico.

Cuando la bomba se pone en marcha se empieza a monitorizar en el ordenador la conductividad en función del parámetro seleccionado. Además, te deja programar la escala de visualización de dichos valores.



Imagen 15. Ordenador conectado a la máquina ÄKTAprime

5.1.4 Columna de cromatografía líquida

La configuración que hemos utilizado ha sido Luer-Lock, sin camisa, que contiene tapones de polipropileno fijos, soportes del lecho de polietileno y accesorios de entrada y salida Luer-Lock, de dimensiones I.D. \times L = 1.0 cm \times 20 cm, volumen del lecho 16 ml.

Esta columna está fabricada con vidrio de borosilicato y tienen una presión máxima de 15 psi (1 bar)

Se tuvieron que poner dos columnas conectadas con un bypass en forma de T, una de ellas con agua del grifo y la otra con agua que contenía la resina.



Imagen 16. Columnas de cromatografía líquida Luer Lock

5.1.5 Resinas Utilizadas

5.1.5.1 Resina AMBERLITE™ MB9L

La resina AMBERLITE MB9L es una mezcla homogénea de un intercambiador de cationes fuertemente ácido en la forma H⁺, con un intercambiador de aniones fuertemente alcalino en la forma OH⁻. Se caracteriza principalmente por su capacidad altamente catiónica. La resina AMBERLITE MB9L no contiene ningún marcador



Imagen 17. AMBERLITE™ MB9L

de color para mostrar el agotamiento de la resina, por lo que es necesario el uso de un conductímetro para controlar la calidad del agua tratada y el punto de su agotamiento. La resina AMBERLITE MB9L está específicamente diseñada para la desmineralización parcial del agua cuando el ratio de alcalinidad y acidez mineral libre es más alto que 1, y se requiere eliminar completamente los cationes y la acidez, sin necesidad de eliminar completamente el CO₂ y el sílice.

5.1.5.2 Resina AMBERLITE IR120 Na

La resina AMBERLITE IR120 Na es una resina de intercambio catiónico fuertemente ácida de tipo gel de poliestireno sulfonado. Se utiliza para el ablandamiento del agua (en forma de Na⁺) y para la desmineralización del agua (en forma H⁺) en unidades regeneradas de flujo compartido. La resina AMBERLITE IR120 Na es una excelente resina de intercambio catiónico de uso general que se puede utilizar para una amplia variedad de aplicaciones de tratamiento de aguas industriales, que incluyen ablandamiento y desmineralización.



Imagen 18. AMBERLITE IR120

5.2 Fórmula para calcular la capacidad de la resina que debe tener un equipo de descalcificador.

$$L_{resina} = V \text{ (m}^3\text{)} \times \text{Dureza Total (F}^\circ\text{)}: 6$$

Ecuación 13. Capacidad de la resina que debe tener un descalcificador

Siendo:

V = volumen y seis una constante.

Para verlo de forma gráfica, se pone el ejemplo de 3 personas que viven en Cartagena (Murcia)

Familia Cartagena (Murcia):

Siendo 3 personas en dicha familia, es decir 300 Litros de consumo diario, a la semana consumen 2.100 Litros de agua + 1000 Litros de excedencia = 3.100 Litros (3,1 m³) y cada 2 semanas 4.200 Litros de agua + 1000 Litros de excedencia (5,2 m³).

La dureza en Cartagena, como podemos observar es de Agua dura, es decir, oscila entre 25 y 60 °F. Usaremos **35** para nuestro problema.

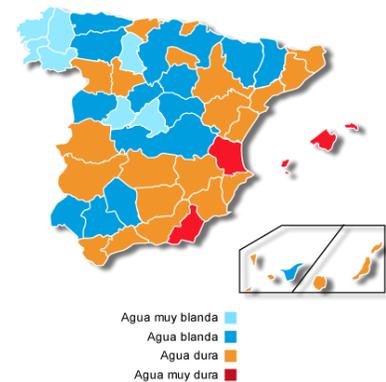


Imagen 19. Dureza del agua por provincias en España

Realizaremos dos operaciones para saber la cantidad mínima de resina y la ideal.

Litros de resina mínima:

3,1 m³ x 35° F: 6 = 18, 083 Litros.

Litros de resina ideal:

5,2 m³ x 35°F: 6 = 30,33 Litros.

Como podemos comprobar, este método no es fiable, ya que como se comentó en el apartado 3.11.3, los consumos de agua son orientativos, y depende de muchos factores que deberían estudiarse y no generalizarse.

En este trabajo nos hemos centrado en el estudio de las regeneraciones inadecuadas de las resinas, y en conseguir la regeneración óptima, o su sustitución en el caso de ser desechable, cuando sea necesario, y no de forma automatizada como suelen trabajar las descalcificadoras domésticas. En los apartados siguientes se procederá a la evaluación de la resina y la de los diferentes parámetros por los que se ve afectada, mediante diferentes ensayos.

5.3 Capacidad de funcionamiento y capacidad total

Según el destino de las resinas y las necesidades que deben tener, su capacidad difiere. La capacidad total de una resina es una representación del número total de sitios de intercambio incorporados en la resina. (14)

En la vida real, nunca se alcanzará la capacidad total porque representa una resina regenerada al 100 por ciento que está siendo utilizada hasta quedar totalmente agotada.

Gráficamente, se puede observar en la **Figura 1. El valor representado desde la línea A-B** muestra la dureza en la solución de alimentación.

La curva roja corresponde a la dureza residual (**dureza** no carbónica o permanente) en el agua del producto. Las aguas que presentan este tipo de dureza se pueden ablandar.

A medida que comienza la operación, la columna se va enjuagando hacia el fondo de la zona coloreada de amarillo, donde cruza la línea de máxima calidad de dureza. Como se puede ver en la gráfica, el proceso no elimina el 100 por ciento del desafío iónico. (14)

Si continuamos con el proceso, el nivel de eliminación de la dureza va progresando hasta que nos aproximamos **al punto C donde la curva comienza a crecer ligeramente y corresponde con la fase de agotamiento de la resina.**

La línea horizontal en la intersección representa el máximo permiso admisible de calidad del agua (línea de límites de calidad) y define la capacidad operativa (la línea x-y). (14)

A medida que avanzamos, **la fuga o el progreso continúa subiendo después del punto C hasta que el efluente y el influente son iguales (punto G).** La columna está totalmente agotada en este punto, **y el área total de la parte amarilla, representada por el segmento que va de la línea D-C al punto G por encima de la curva roja es la capacidad total.** La zona amarilla representada por el rectángulo CDEF es la capacidad de funcionamiento. (14)

La capacidad total será el mismo valor independientemente de los iones de desafío porque representa el total de todos los sitios de intercambio en la resina. **La capacidad de funcionamiento** de la resina será específica a las condiciones de prueba, flujo, nivel de desafío, grado de regeneración, etc., para la instalación destinada. (14)

Esta gráfica muestra la **capacidad total** para la resina completamente regenerada o nueva, mientras que **la capacidad de funcionamiento** muestra lo que se puede esperar después de varios ciclos de servicio continuo. (14)

* La capacidad de funcionamiento de una resina suavizante variará dependiendo de la relación entre la dureza del calcio y la dureza del magnesio debido a que la relación de selectividad entre Ca y Na es mayor que la de Mg contra Na. La capacidad total se determina realmente en base a una resina seca como meq/gm seco y se convierte a valores húmedos (meq/ml) basado en el contenido de humedad de la resina. (14)

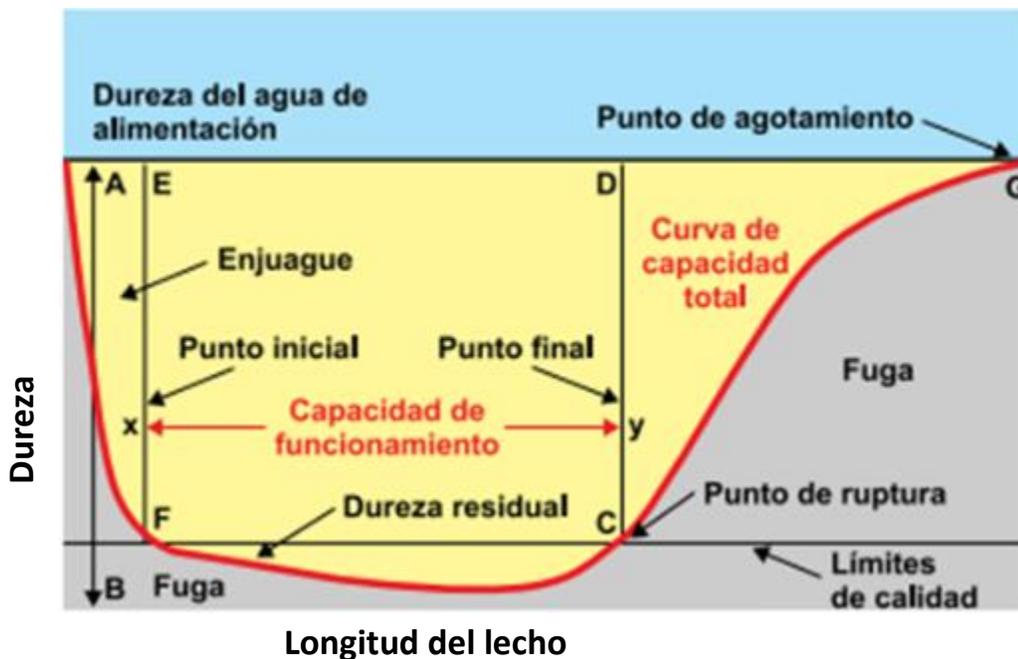


Imagen 20. Representación de capacidad

Éste será el método a seguir que desarrollaremos para determinar la relación existente entre la dureza y la conductividad de la resina estudiada.

5.4 Toma de datos

5.4.1 Ensayo en solución con un Agitador. Garantizar Rango de saturación de la Resina.

Este ensayo se realizó para determinar si la resina tenía un comportamiento lineal en función de los gramos de resina utilizados durante el proceso. Cabe destacar que la resina utilizada fue una mixta no regenerable (es una mezcla homogénea de un intercambiador de cationes fuertemente ácido en la forma H^+ , con un intercambiador de aniones fuertemente alcalino en la forma OH^-). La ficha técnica la podemos encontrar al final del trabajo, en los anexos.

Se realizaron varias pruebas (0,5 gramos de resina con 200 ml de agua, 0,5 gramos de resina con 100 ml de agua y 2 gramos de resina con 200 ml de agua) en las que se estuvo midiendo la evolución de la conductividad del agua en un vaso de precipitado con la cantidad de resina correspondiente al ensayo, sobre el cual había un agitador a una velocidad de 250 revoluciones/minuto programado previamente. Dicho agitador fue de plástico para evitar que los iones que desprenden los de hierro o cualquier otro material similar, pudiera interferir en el proceso de intercambio.

Estos ensayos fueron realizados a una determinada velocidad, y es posible que si hubiéramos aumentado o disminuido dicho parámetro nos hubiera influido en los resultados obtenidos.

Finalmente, el único ensayo en el que se pudo observar que la conductividad permanecía estable y por tanto, indicaba que la resina estaría próxima a su saturación fue la de 0,5 gramos de resina y 100 ml de agua.

Tabla 8. Ensayos con 1 gramo de resina y 200 ml de disolución

Tiempo (min)	Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Ensayos
0	628,2	1
0	617,8	2
0	672,4	3
70	149,5	1
70	107,8	2
70	249,4	3

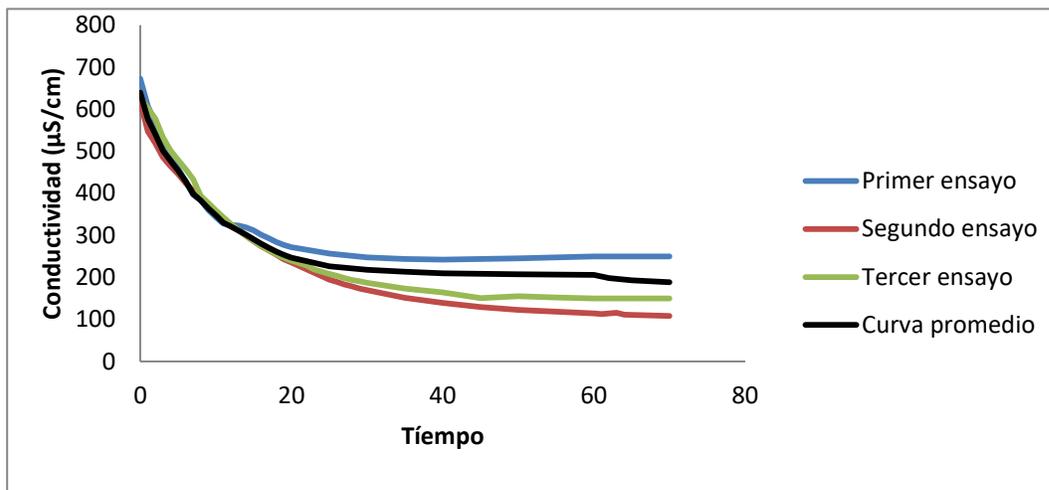
Se hizo el ensayo 3 veces, para establecer un promedio de los resultados obtenidos, trazando sus curvas y observando así las condiciones de saturación de la resina.

Se fueron tomando datos cada minuto, hasta el minuto 70 en el que se podría decir que la resina ya estaba estabilizada y no disminuía más la conductividad. Los resultados obtenidos fueron los vistos en la tabla anterior.

A continuación se representó los valores y se trazó la curva promedio de las 3, siendo los datos obtenidos los siguientes:

Tabla 9. Valores promedio de conductividad de los 3 ensayos representados

Tiempo(min)	Conductividad ($\mu\text{S/cm}$)
0	639,46
70	188,4



Gráfica 1. Curva promedio de los 3 ensayos, a 1 gramo de resina y 200 ml de disolución

Así, a partir de la fórmula $t = \frac{V}{Q}$ se podrá extrapolar los resultados obtenidas a gran escala, es decir, según los datos obtenidos, 1 g de resina se satura en 200 ml, luego si la resina tiene un comportamiento lineal, al realizar un ensayo de 10 gramos, la resina se debería saturar en 2000 ml (2 litros) en un tiempo de:

$$t = \frac{2000}{50} = 40 \text{ min}$$

En el caso de que usemos 2 gramos de resina:

$$t = \frac{400}{50} = 8 \text{ min}$$

Realizamos ensayos que estudien el comportamiento de la resina mixta y ver si sigue un comportamiento lineal o no. Para ello, colocamos dos columnas de cromatografía líquidas conectadas a la máquina ÄKTAprime plus. Una contiene la resina y la otra contiene agua del grifo a tratar, conectadas mediante una válvula.

5.4.2 Toma de muestras con dos columnas de cromatografía líquidas

Una vez planteado cómo se pretende conseguir el objetivo del proyecto, nos disponemos a la toma de datos en el laboratorio.

Para ello, hemos utilizado dos columnas de cromatografía líquida, en la que hemos introducido la resina en una de ellas.

Estas columnas estaban conectadas a la máquina “**ÄKTAprime plus**”, la cual se ha ido programando los diferentes caudales de operación con los que se han tomado los datos de conductividad, en función del tiempo y también del volumen.

Esta máquina dispone de un sensor de conductividad que permite determinar dicha conductividad del agua durante todo el proceso, además de una salida para el agua desionizada de la columna. Antes de comenzar cada ensayo, se midió la conductividad del agua de partida, y como se vio en el apartado 5.3, cuando la resina llegue al punto en el que la conductividad inicial del agua es igual a la conductividad final del agua que se está tratando (conductividad del agua desionizada que sale de la columna), podremos afirmar que la resina está saturada o agotada).

El ensayo consiste en dos columnas de cromatografía líquida puestas en paralelo y conectadas por un bypass. De forma que al inicio del proceso, estará abierta la válvula que

contiene el agua del grifo a tratar, y la máquina ÄKTAprime plus tomará los datos de conductividad inicial sin estar en contacto con la resina. Seguidamente, una vez que haya tomado los primeros datos, se cierra la válvula que permite dicho paso del agua y se abre la otra que deja pasar la que está en contacto con la resina.

Podremos observar como los instantes primeros de abrir la nueva válvula, no habrá ningún cambio en la conductividad, ya que las primeras muestras serán del agua sin tratar que se han quedado retenidas. Con forme pase el tiempo se apreciará un descenso de dicha conductividad hasta que se sature.

Se toma como referencia **0,30 ms/cm, 0,20 ms/cm, 0,40 ms/cm y 0,51 ms/cm** de conductividad para considerar que pasados estos valores, la resina está saturada, y así analizar si se comporta de forma lineal

El procedimiento para realizar el ensayo fue el siguiente:

- 1º.** Pesar en la báscula la cantidad de resina deseada.
- 2º.** Seleccionar en la máquina el caudal de operación deseado.
- 3º.** Comprobar que la válvula de la columna que contiene la resina está completamente cerrada y que únicamente está abierta la columna que contiene el agua a tratar. De esta forma la conductividad del de partida que presenta el agua se queda registrada en la máquina, y sabremos que la resina está totalmente agotada cuando la conductividad inicial es igual a la final.
- 4º.** Cuando haya pasado un cierto tiempo (en el ensayo se esperó 3 minutos para que el agua que circulaba no fuera agua de ensayos anteriores o que pudiera estar

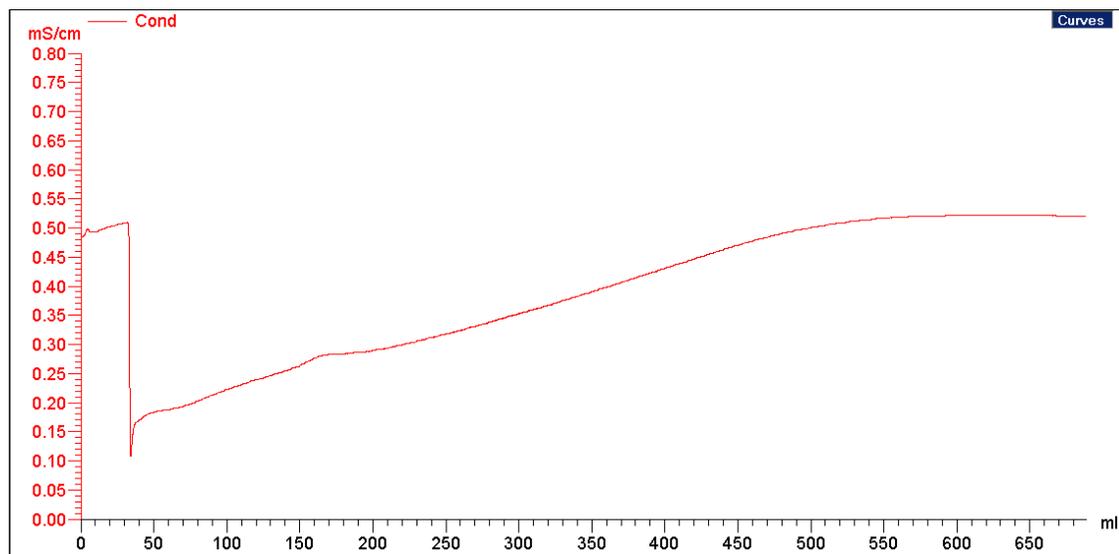
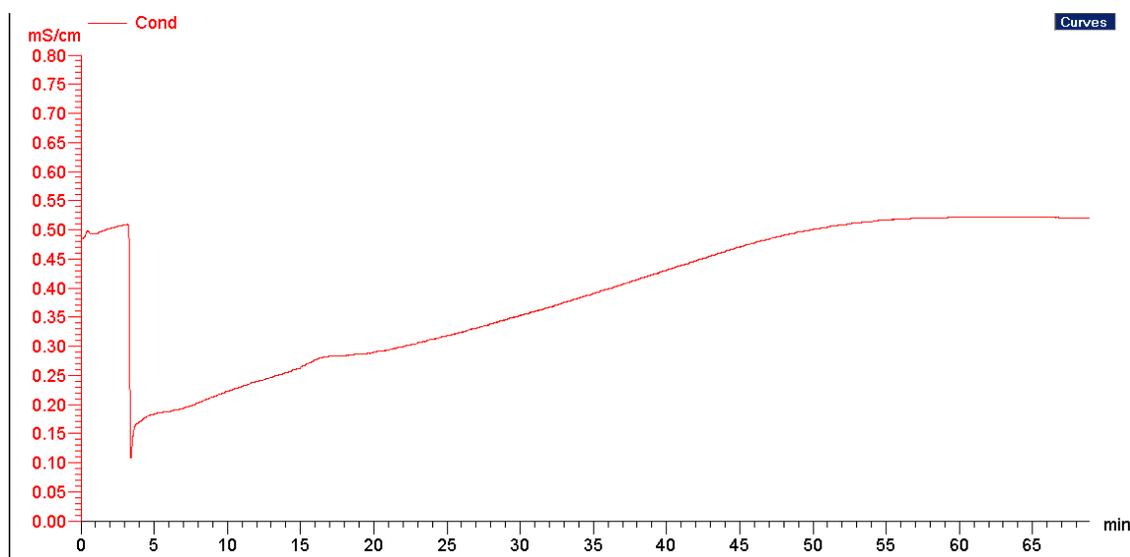
contaminada), habrá que cerrar la válvula de la columna que contiene el agua y abrir la de aquella que contiene la resina. Se puede apreciar en la gráfica, como una vez que la resina comienza a intercambiar iones, la conductividad baja de golpe hasta un valor en el que se mantiene estable y de nuevo, comienza a subir empezando la etapa que se ha explicado anteriormente conocida como etapa de carga.

5º. Tomar muestras de agua en la zona estable de funcionamiento de la resina, una vez comenzada la etapa de carga y finalizado el ensayo cuando la resina está completamente agotada. A notar a su vez la conductividad en este intervalo, y así se analizará en el laboratorio la dureza de dichas muestras y podremos establecer una relación entre la conductividad y la dureza.

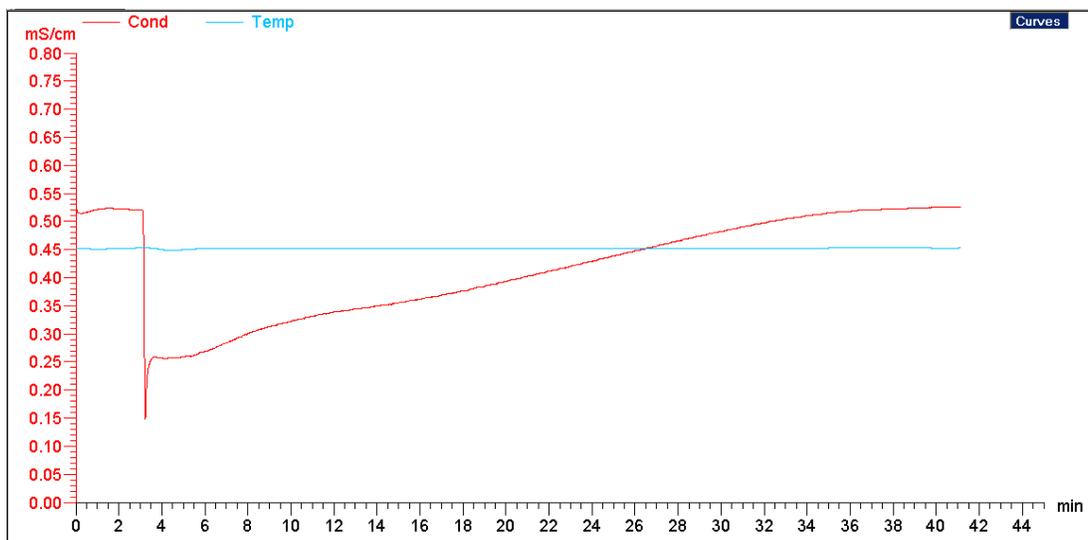
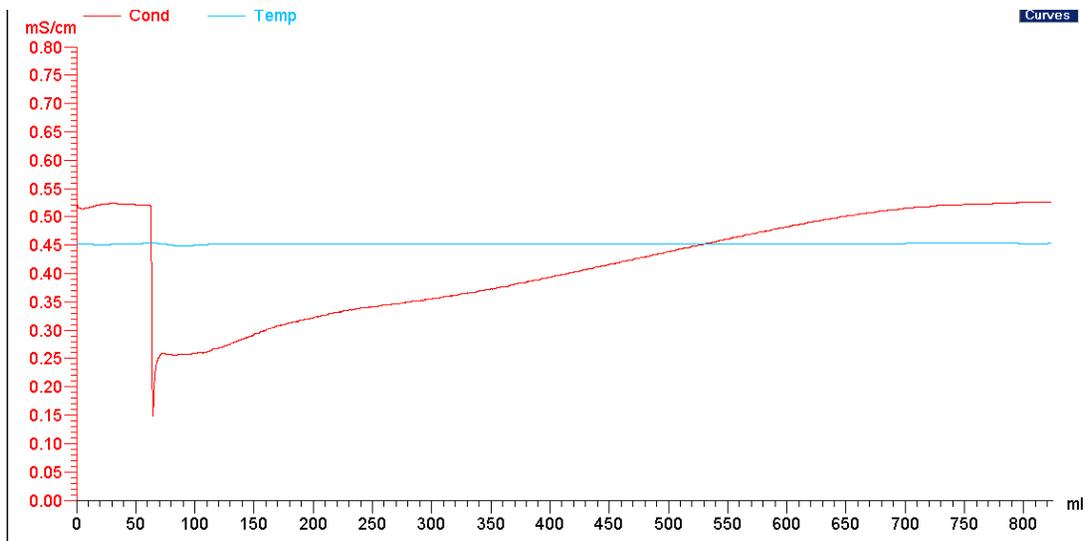
Para los primeros ensayos hemos utilizado 1 gramo de resina y el agua a tratar presentaba una conductividad de **600 $\mu\text{s}/\text{cm}$** . Hemos medido a caudales de operación de 10, 20, 30, 40 y 50 ml/min. Para los ensayos posteriores el agua de partida seguía teniendo prácticamente la misma conductividad y los caudales de operación fueron siempre los mismos.

6. Resultados

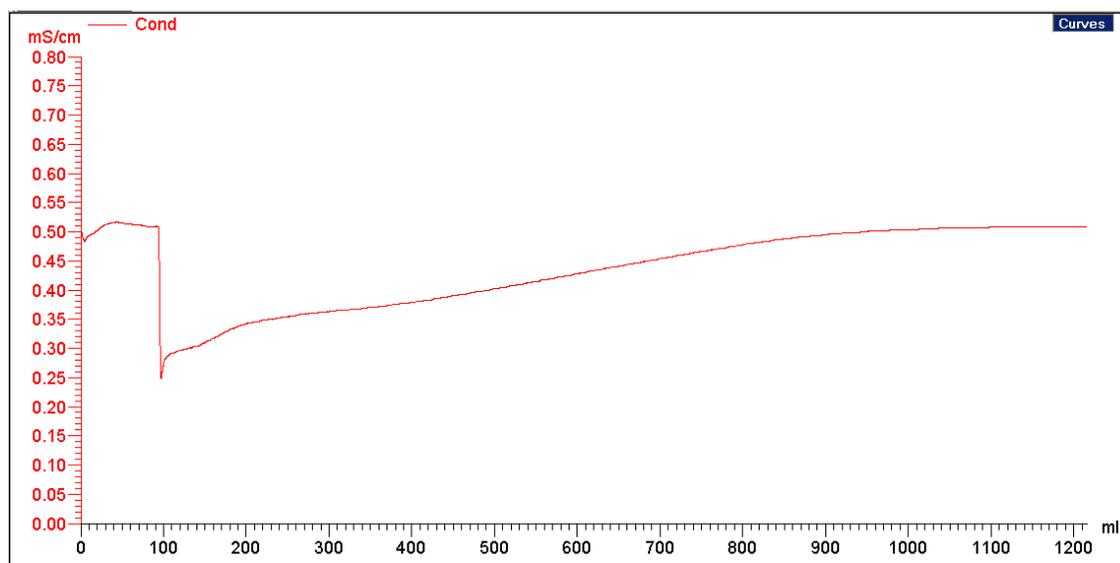
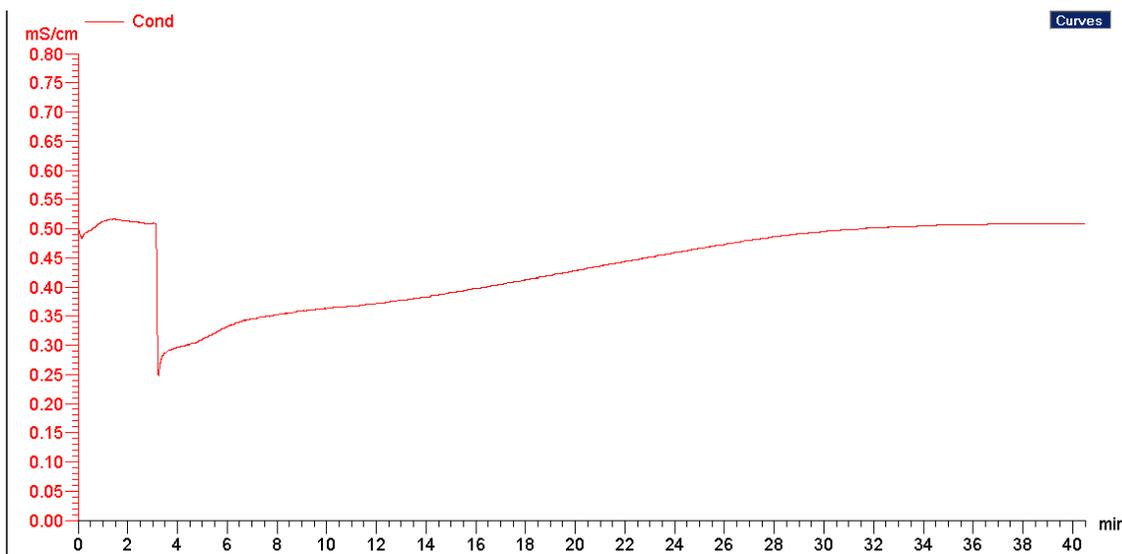
- Ensayo 1, con 1 gramo de resina y un caudal de 10 ml/min



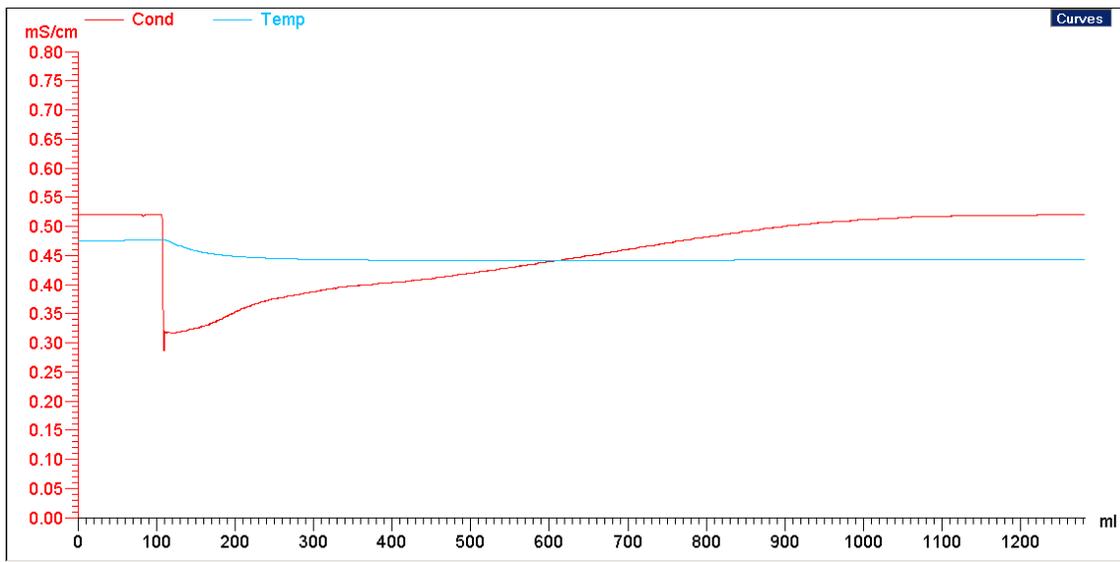
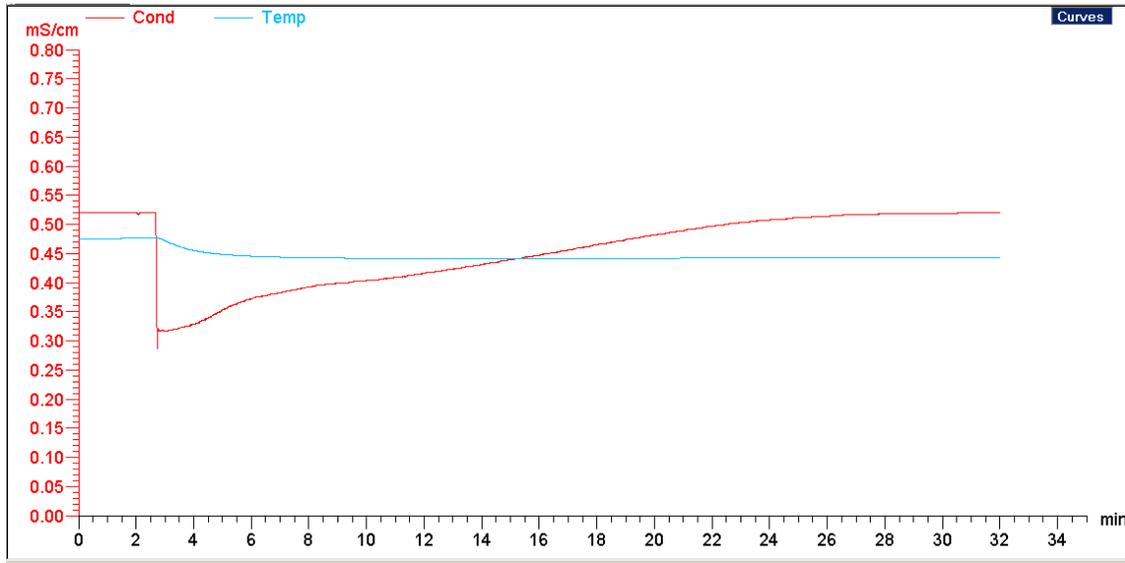
- **Ensayo 2, con 1gramo de resina y un caudal de 20 ml/min**



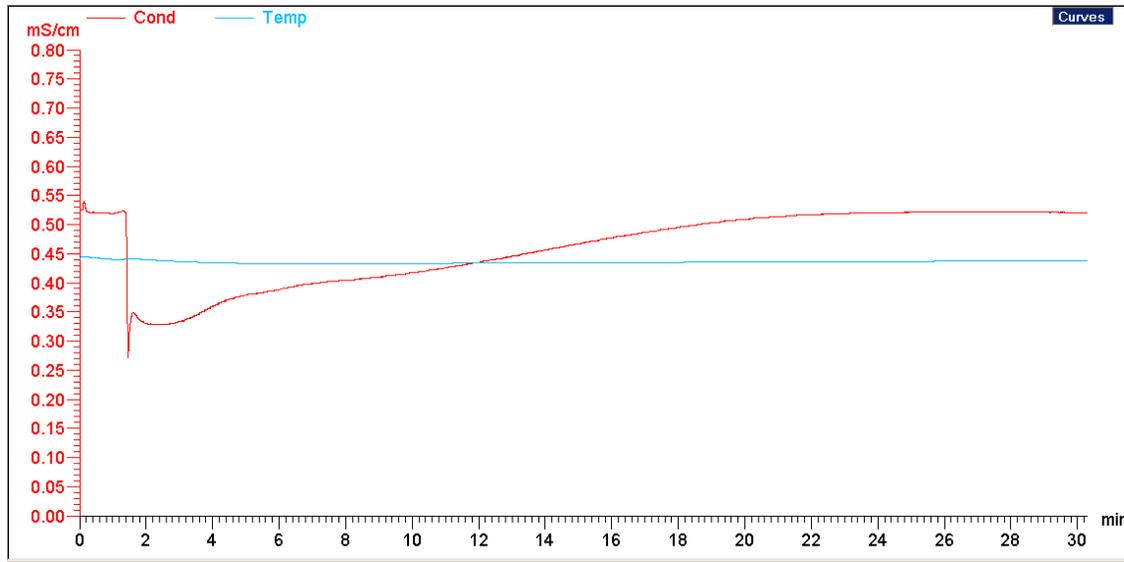
- **Ensayo 3, con 1 gramo de resina y un caudal 30 ml/min**



- **Ensayo 4, con 1 gramo de resina, y un caudal de operación 40 ml/min**



- **Ensayo 5, con 1 gramo de resina y un caudal de 50 ml/min**



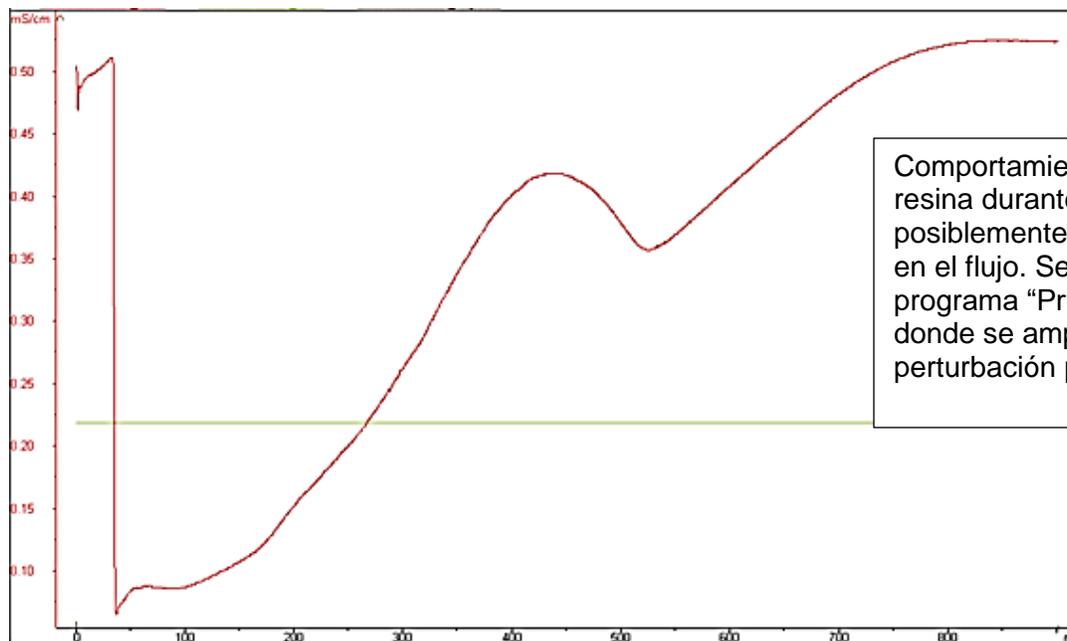
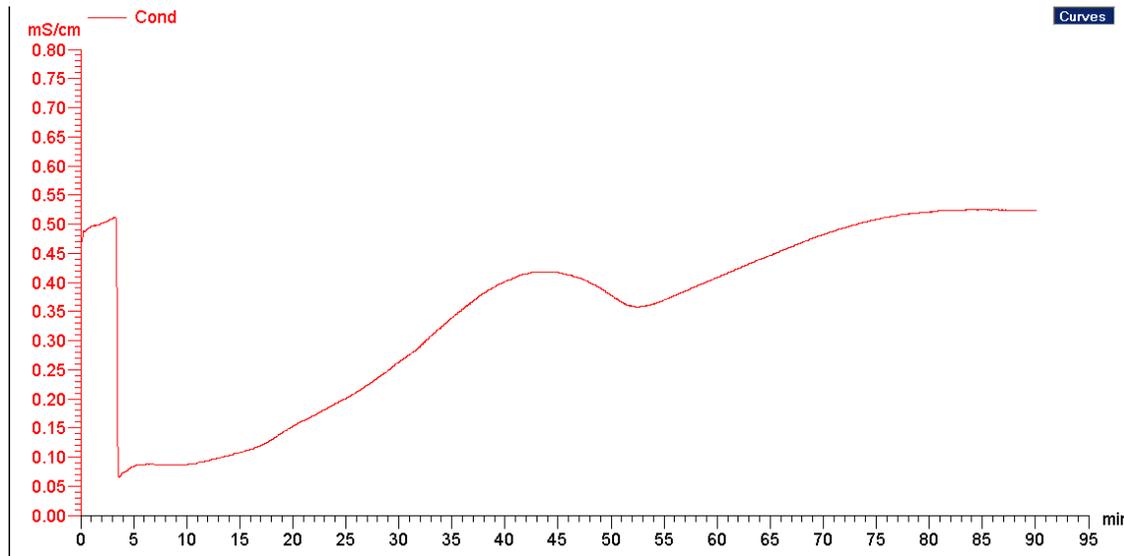
6.1 Influencia de la concentración de la resina en el volumen de saturación

Una vez estudiado el comportamiento de la resina a 1 gramo con los distintos caudales de operación, vamos a realizar los mismos ensayos, pero esta vez variando la concentración de la resina, aumentándola a **2 g** y a **3 g**.

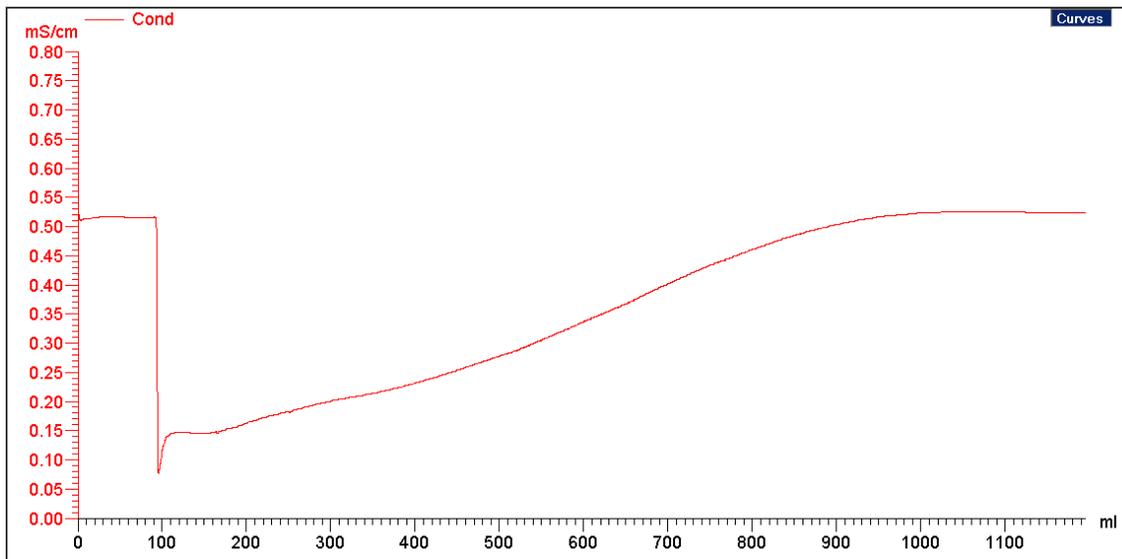
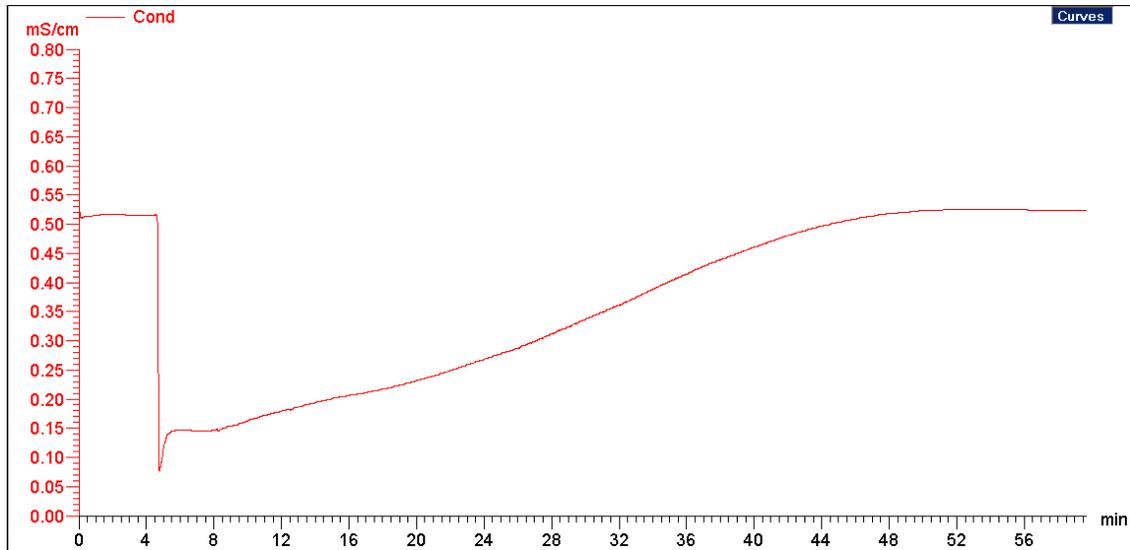
De esta forma se podrá analizar si influye la concentración en el volumen de saturación de la resina y el tiempo que tarda en agotarse.

6.1.1 Ensayos con 2 gramos de Resina

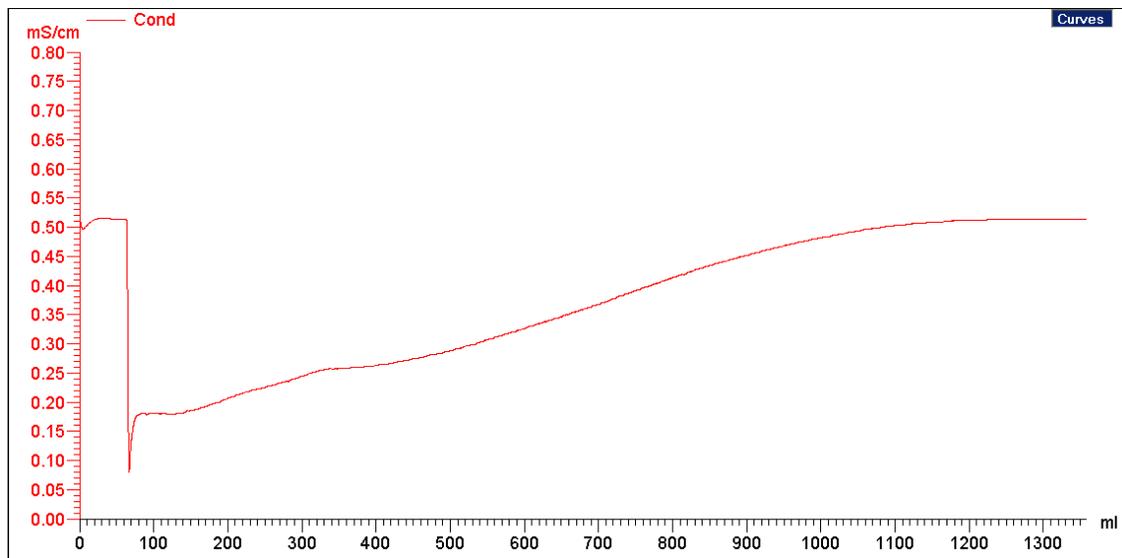
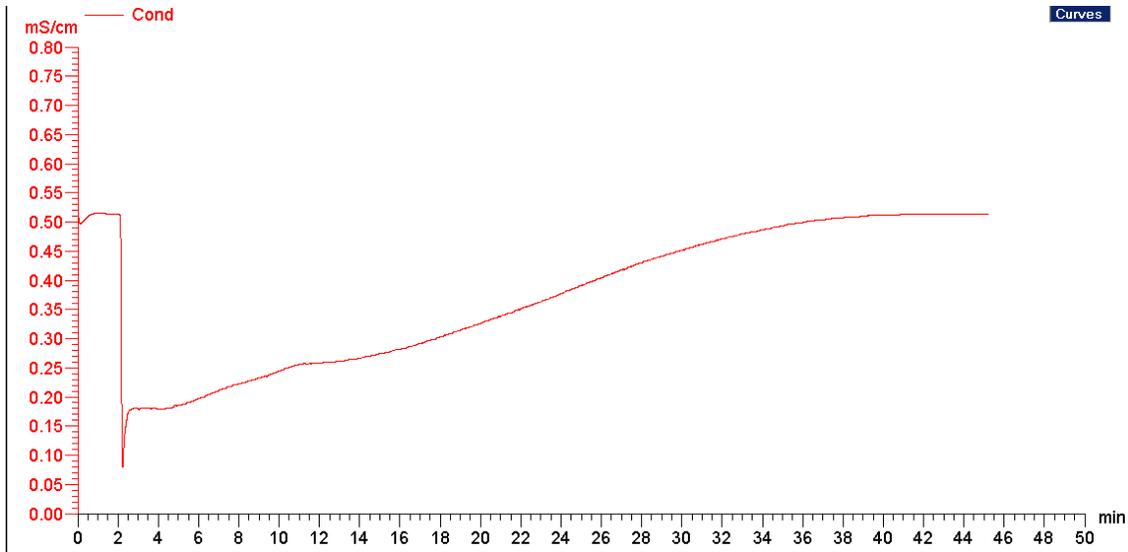
- Ensayo 6, con 2 gramos de resina y un caudal de 10 ml/min



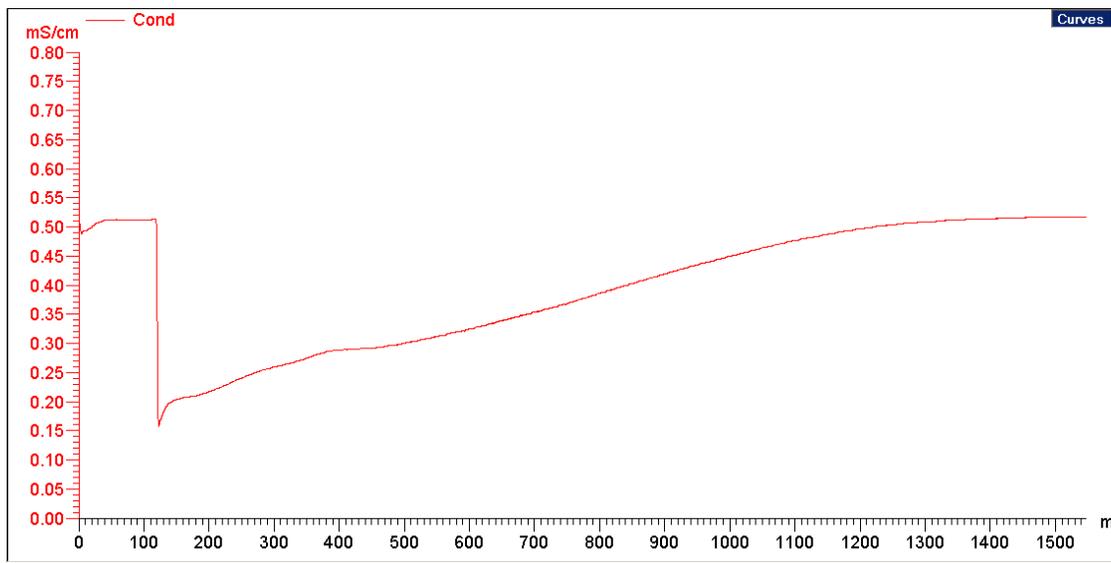
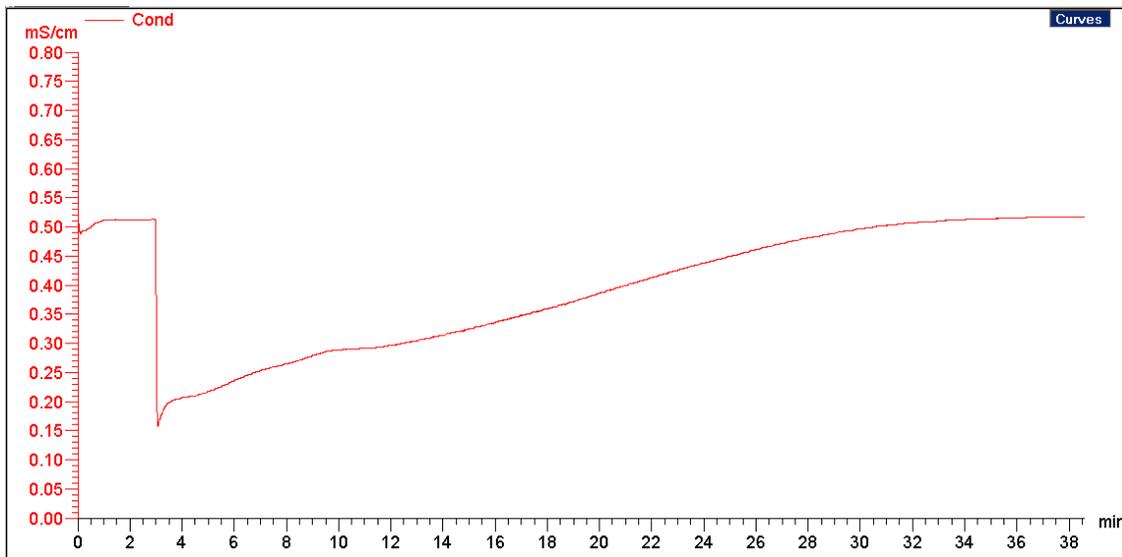
- **Ensayo 7, con 2 gramos de resina, y un caudal de operación 20 ml/min**



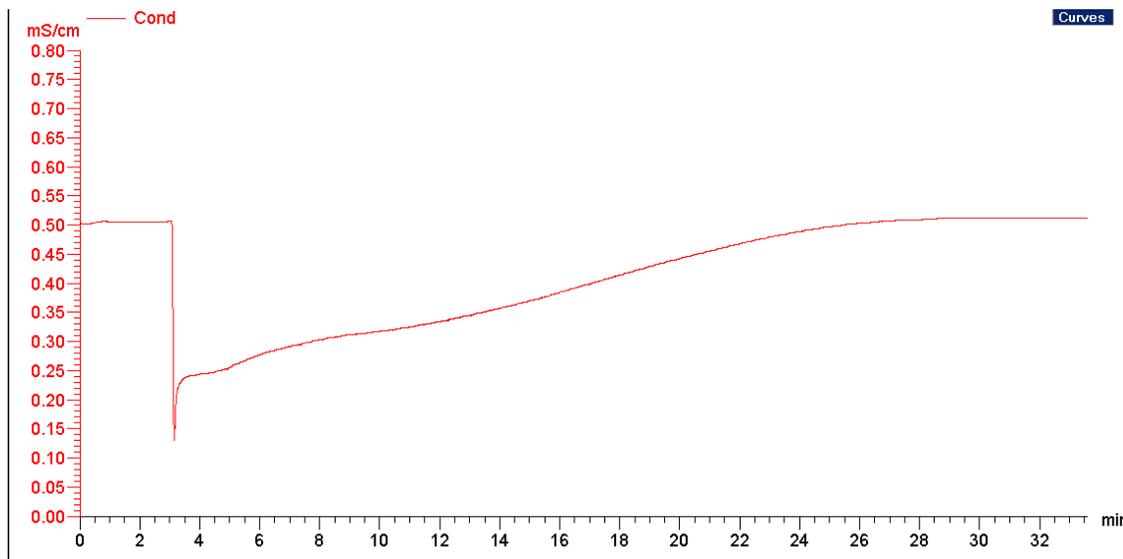
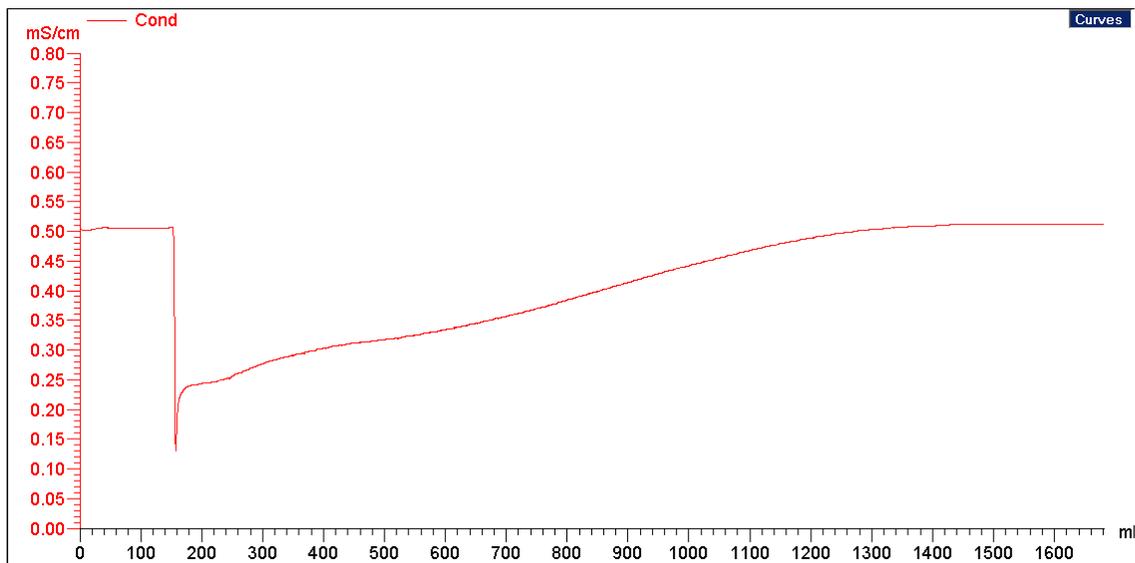
- **Ensayo 8, con 2 gramos de resina y un caudal de 30 ml/min**



- **Ensayo 9, con 2 gramos de resina y un caudal 40 ml/min**

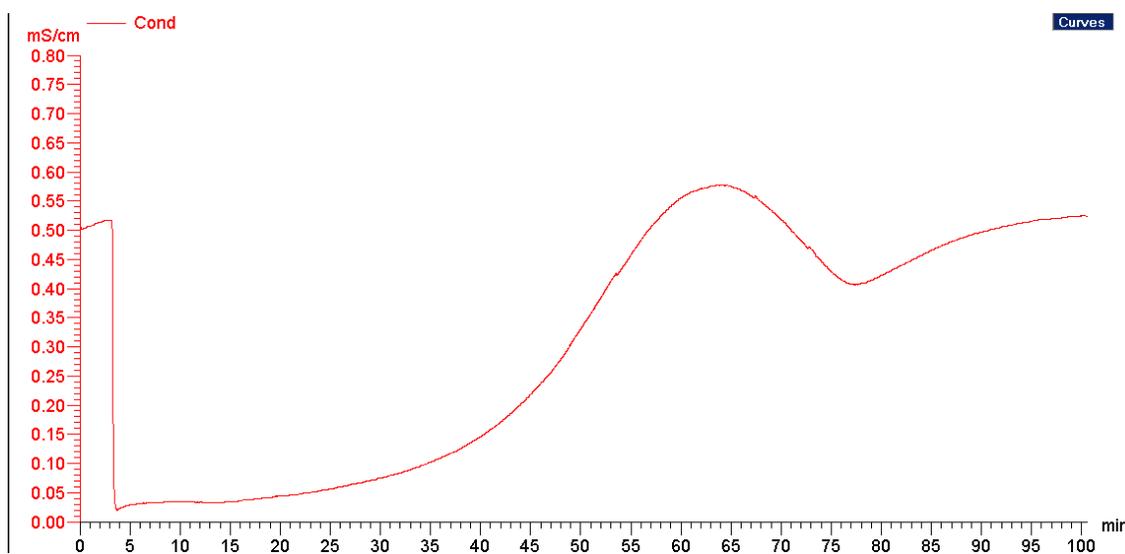
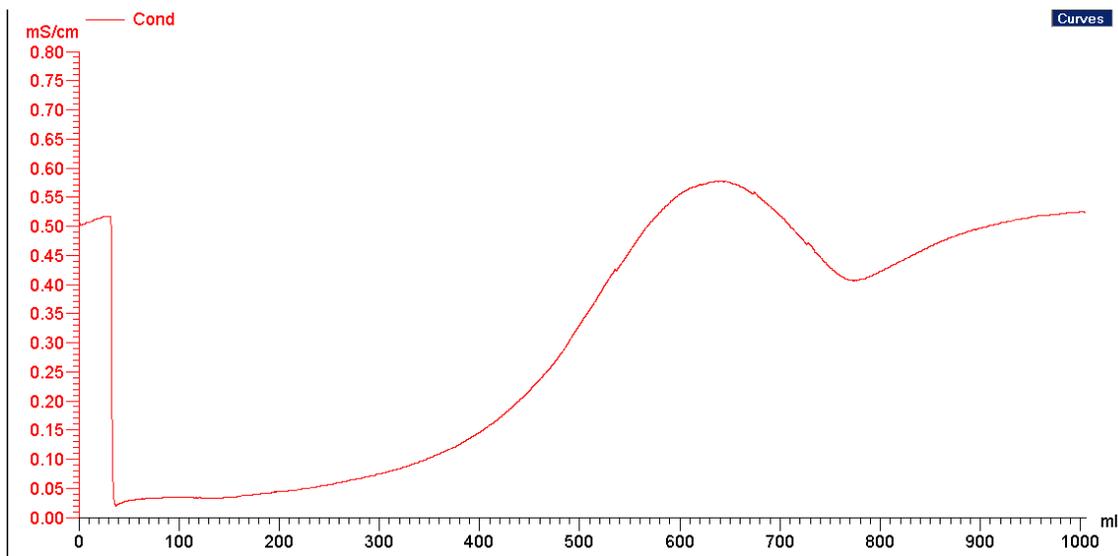


- **Ensayo 10, con 2 gramos de resina y un caudal de 50 ml/min**

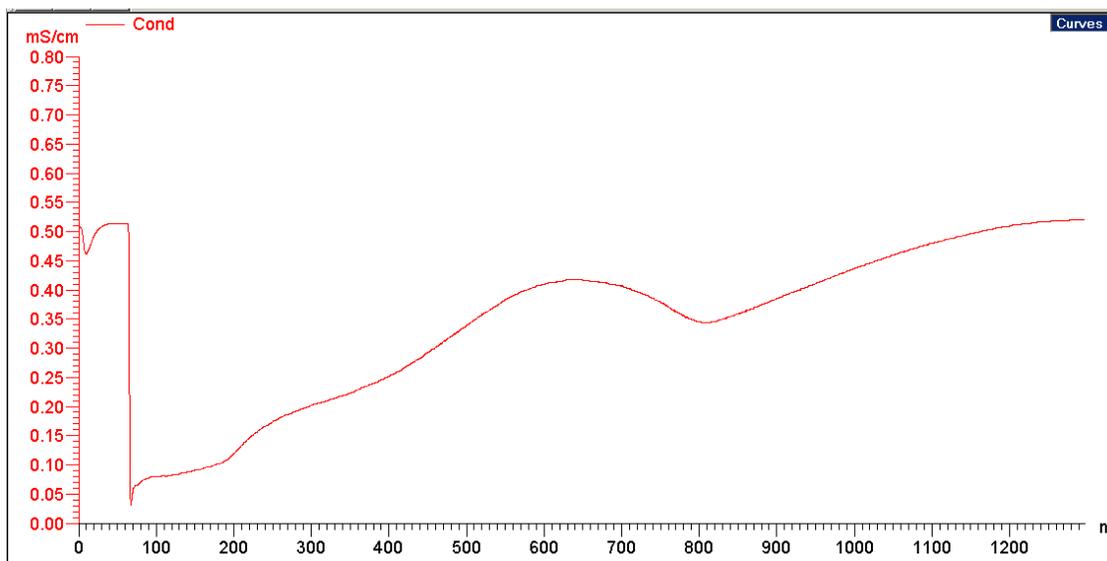
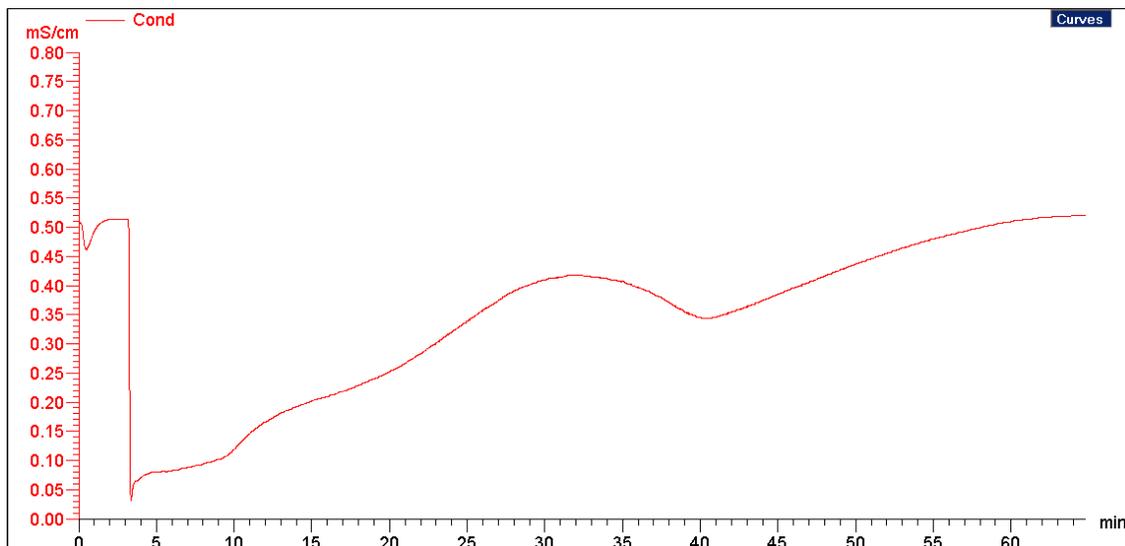


6.2 Ensayos con 3 gramos de Resina

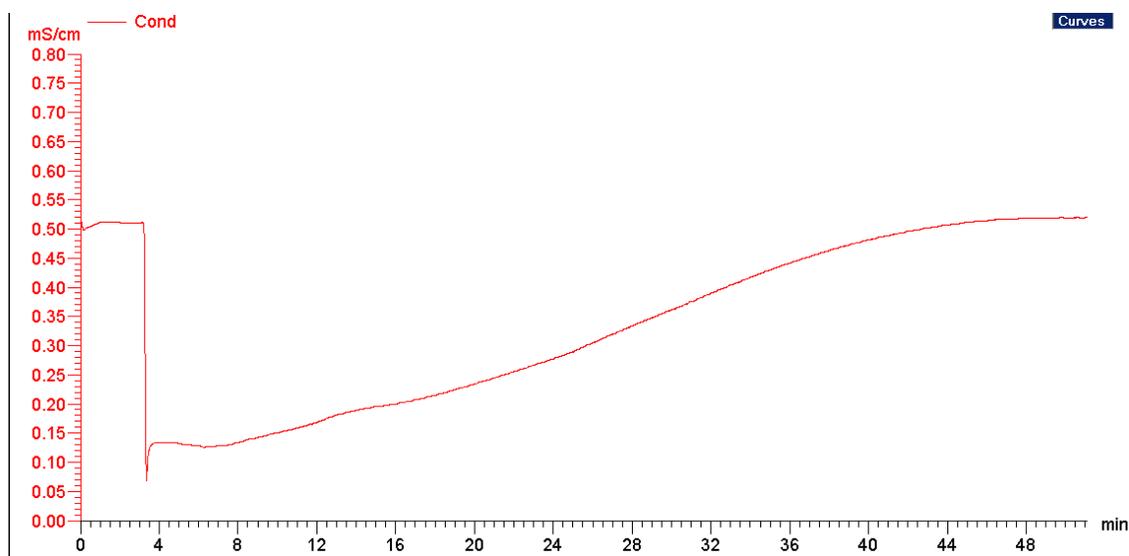
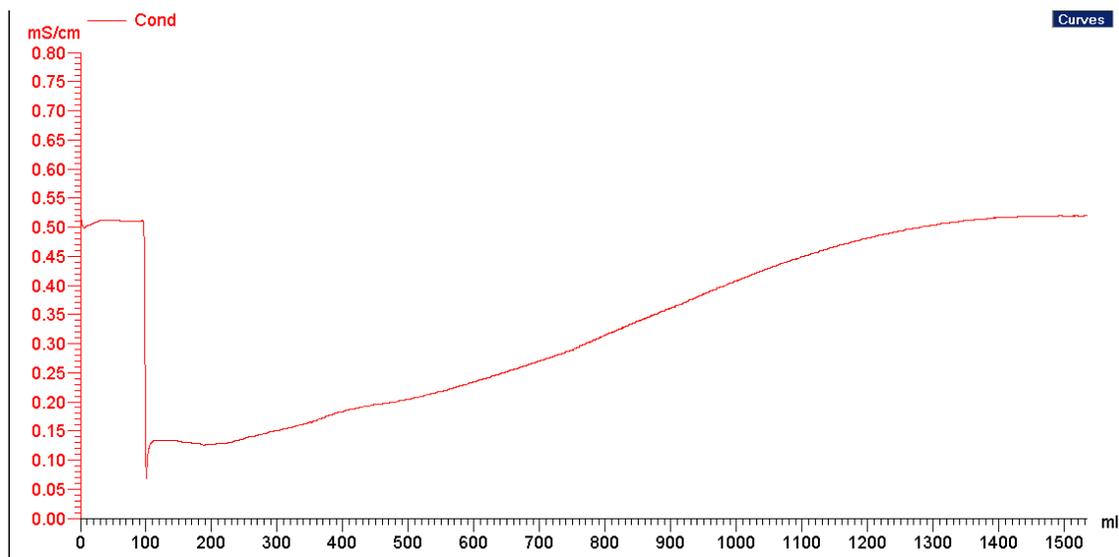
- Ensayo 11, con 3 gramos de resina y un caudal de 10 ml/min



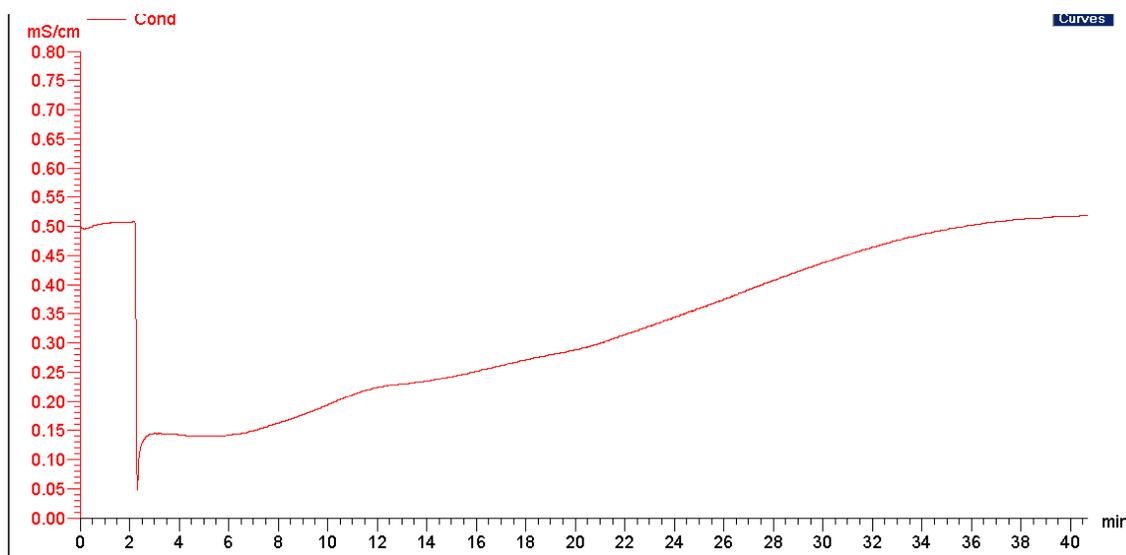
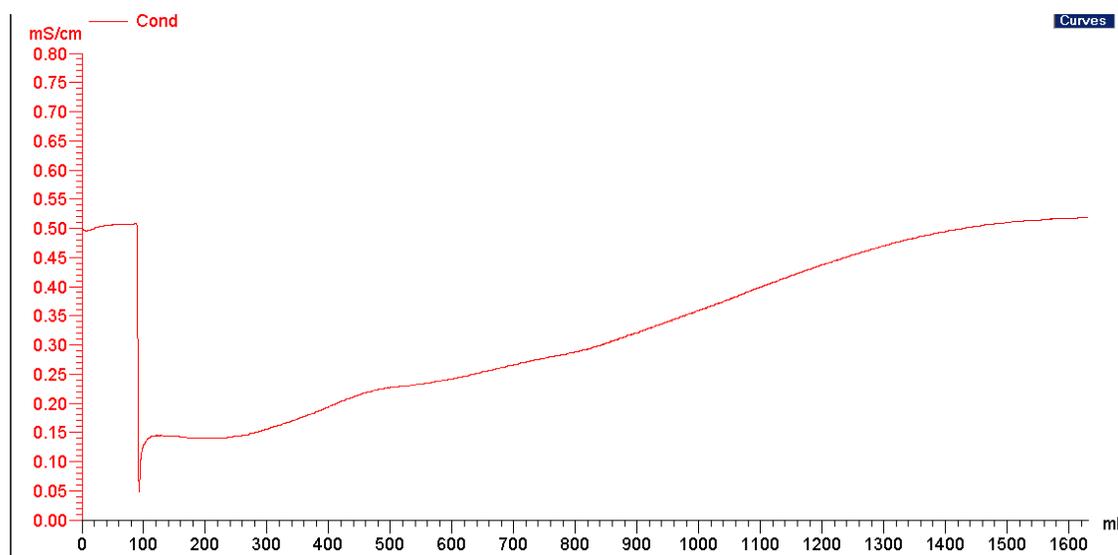
- **Ensayo 12, con 3 gramos de resina y un caudal de 20 ml/min**



- **Ensayo 13, con 3 gramos de resina y un caudal de 30 ml/min**



- **Ensayo 14, con 3 gramos de resina y un caudal de 40 ml/min**



- **Ensayo 15, con 3 gramos de resina y un caudal de 50 ml/ min**

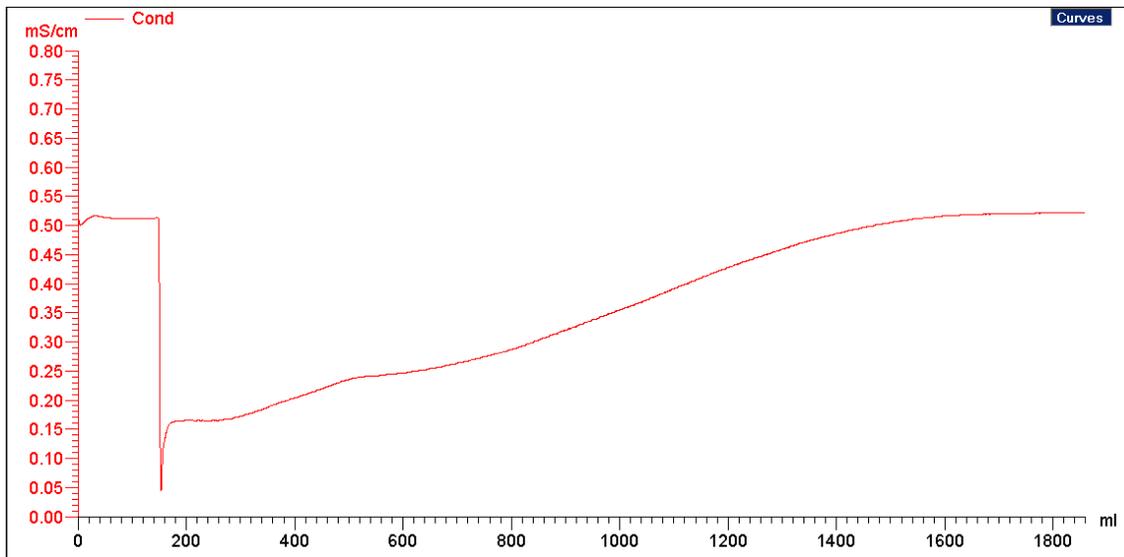
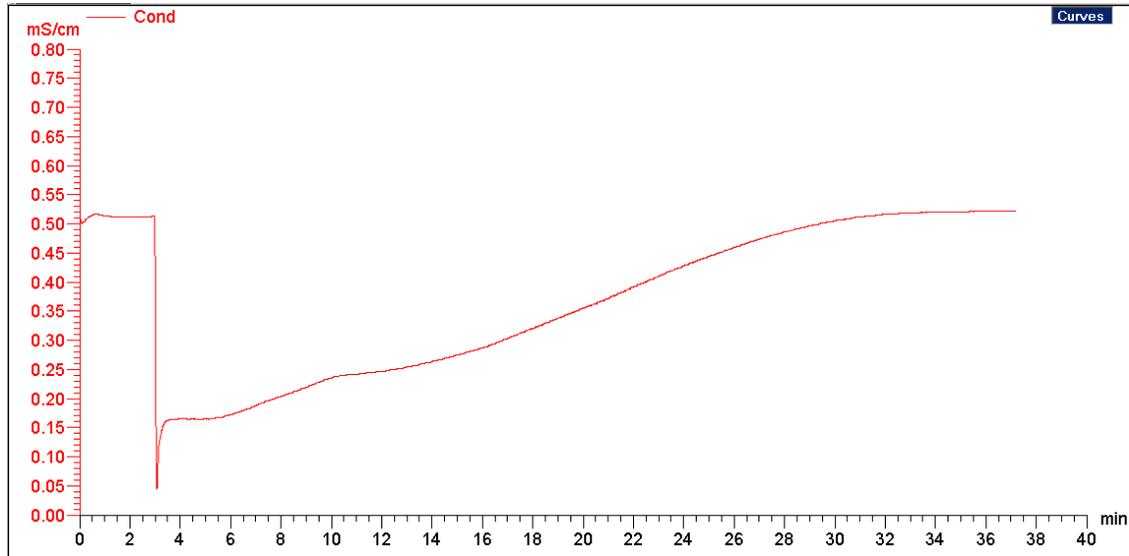


Tabla 10. Resumen de los datos obtenidos en los ensayos

Caudales (ml/min)	Tiempo de saturación (min)			Volumen de saturación (ml)		
	1 gramo	2 gramos	3 Gramos	1 gramo	2 gramos	3 gramos
10	65	90	100	650	900	1100
20	40	55	65	800	1100	1300
30	38	45	49	1100	1500	1500
40	30	38	40	1100	1500	1650
50	25	30	38	1100	1500	1500

Una vez superpuestas las gráficas obtenidas a diferentes caudales de alimentación, observamos que la resina tarda mucho **más tiempo en saturarse a caudales pequeños**, lo cual es consistente con el mayor tiempo necesario para agotar la capacidad de intercambio de una cantidad fija de resina.

1. Se observa que la variación de la conductividad en el periodo transitorio al inicio del proceso es mayor a caudales pequeño y a mayor concentración de resina, lo que confirma que la cinética del proceso de intercambio es lo suficientemente elevada como para no condicionar la velocidad global del proceso.

Tabla 2. Variación de la conductividad en el periodo transitorio al inicio del proceso

Caudales (ml/min)	1 gramo	2 gramos	3 gramos
	Volumen consumido (ml)		
10	3,75	10	4,33
20	8,25	10,25	6,66
30	9,75	10,5	12
40	4	3,33	5
50	4,48	7,5	8,33

2. Una vez que el lecho de resina se encuentra en la fase estacionaria, la conductividad se mantiene constante, dependiendo su valor de la velocidad de intercambio en el lecho, y manteniéndose hasta que se satura completamente la resina.

Tabla 11. Volumen consumido en la fase estacionaria y conductividad constante durante el tramo

	1 gramo	2 gramos	3 gramos	1 gramo	2 gramos	3 gramos
Caudales (ml/min)	Volumen consumido a conductividad constante (ml)			Conductividad (ms/cm)		
10	28,49	99,98	256,68	0,19	0,09	0,03
20	58,67	120,5	114,66	0,26	0,15	0,06
30	170,63	99,01	97,51	0,3	0,18	0,13
40	77,33	72,27	230	0,32	0,17	0,14
50	81,54	74,99	145,81	0,33	0,24	0,15

3. Finalmente, una vez saturada la resina, el lecho deja de realizar su función de intercambio y se recuperan los valores de conductividad iniciales.

Tabla 12- Volumen consumido una vez agotada la resina

	1 gramo	2 gramos	3 gramos
Caudales (ml/min)	Volumen consumido (ml)		
10	470,21	687,88	652,01
20	527,99	649,74	961,29
30	977,75	880,32	880,52
40	679,91	994,41	1075,01
50	740,56	986,11	1133,19

Además, en las gráficas con caudal de alimentación de 10 ml/min con 2 y 3 gramos de resina, y con 3 gramos a un caudal de 20 ml/min, podemos observar como la conductividad sube hasta lo que parece su máximo en la curva de ruptura, sin embargo, vuelve producirse el intercambiando de iones en el que disminuye su conductividad hasta que finalmente se agota. Este suceso puede ser debido a lo comentado en el apartado 3.12, donde al principio del proceso, el agua entra en contacto con la suficiente resina mixta, de modo que el agua efluente alcanza el equilibrio con ésta y se ablanda bien.

A medida que transcurre el tiempo, cada vez más resina se carga con los iones Calcio y Magnesio, (y demás iones presentes en el agua) y el agua tiene menos tiempo de contacto para llegar al equilibrio con la resina. Sin embargo, si el lecho es bastante grande, la mayor parte del mismo puede llegar a cargarse con los iones Ca^{+2} y Mg^{+2} antes de que se alcance el punto en el que el agua de salida no llegue al equilibrio con la composición inicial de la resina, como podría ocurrir en los ensayos con mayor cantidad de ésta.

Recordemos que la curva puede estar influenciada por la cinética de la baja concentración de la película líquida y por la difusión de resina para concentraciones cercanas a la de la alimentación.(3.12) Además, debido a los diversos factores como: el equilibrio resina-

agua, las velocidades de transferencia de materia entre las fases fluida y sólida (*dependientes del tiempo debido a la esfericidad, la pequeñez del lecho y la utilización fraccionaria de la capacidad de intercambio*) y a la dispersión (variaciones locales en el flujo, difusión...), podrían haber creado esos comportamientos anómalos.

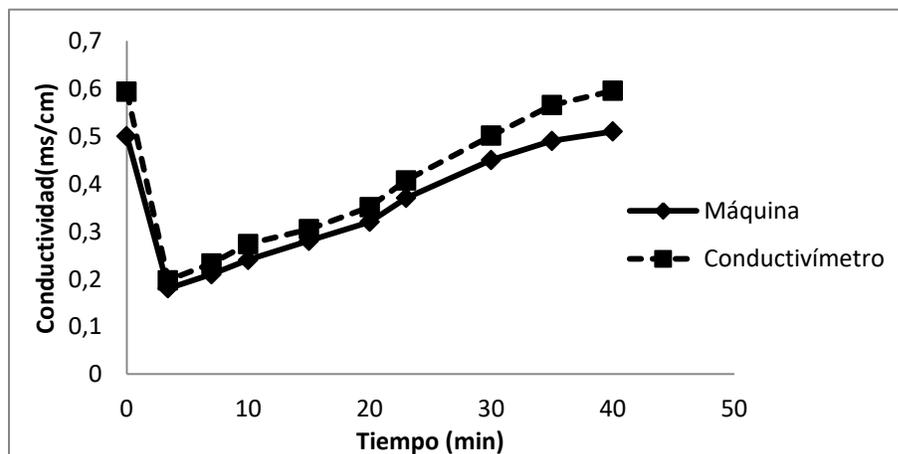
6.3. Error de la máquina

Una vez realizados todos los ensayos, se observó que los valores de conductividad que se mostraban en la pantalla de la máquina no coincidían exactamente con los valores de conductividad que marcaba el conductímetro en la toma de muestras. Se procedió por tanto a calcular el porcentaje de error con el que se trabajó durante el ensayo.

El error se calculó a partir de dos ensayos realizados a caudal 30 ml/min, en los que se midió la conductividad del agua en distintos puntos, apuntando cada resultado y comparando el valor real con el mostrado por pantalla.

Tabla 13. Datos de conductividad proporcionados por el conductímetro y por la máquina del ensayo de 2 gramos de resina, a un caudal de 30 ml/min

Ensayo con 2 g, 30 ml/min		Ensayo con 2 g , 30ml/min	
Valores conductímetro		Valores de la Máquina	
Tiempo (Min)	Conductividad (ms/cm)	Tiempo (min)	Conductividad (ms/cm)
0	0,594	0	0,5
3,4	0,197	3,4	0,18
7	0,23	7	0,21
10	0,27	10	0,24
15	0,30	15	0,28
20	0,35	20	0,32
23	0,40	23	0,37
30	0,50	30	0,45
35	0,56	35	0,49
40	0,59	40	0,51



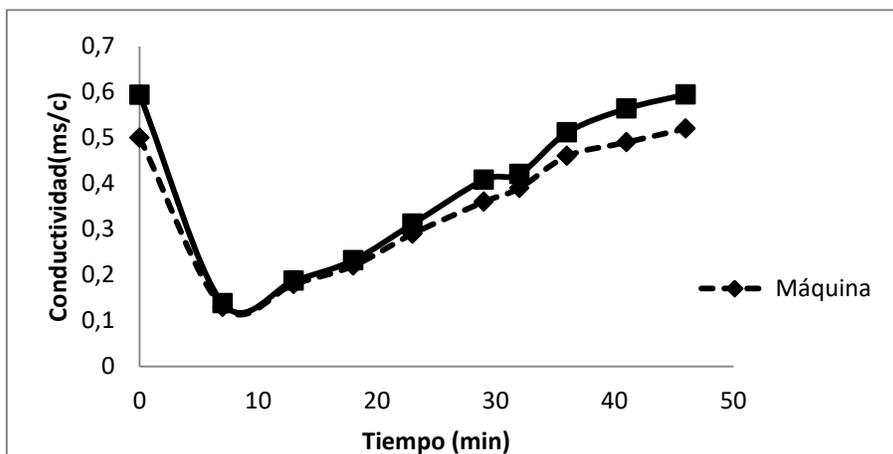
Gráfica 3. Ensayo de 2 gramos, a caudal de 30 ml/min

Error del ensayo de 2 gramos a caudal de 30 ml/min = 0,1449

Tabla 14. Datos proporcionados por el conductímetro y por la máquina, del ensayo de 3 gramos de resina a un caudal de 30 ml/min

Ensayo 3g, a caudal 30 ml/min	
Valores de la Máquina	
Tiempo (Min)	Conductividad (ms/cm)
0	0,5
7	0,13
13	0,18
18	0,22
23	0,29
29	0,36
32	0,39
36	0,46
41	0,49
46	0,52

Ensayo 3g, a caudal 30 ml/min	
Valores del conductímetro	
Realidad	Conductividad
0	0,59
7	0,14
13	0,19
18	0,23
23	0,31
29	0,40
32	0,42
36	0,51
41	0,56
46	0,59

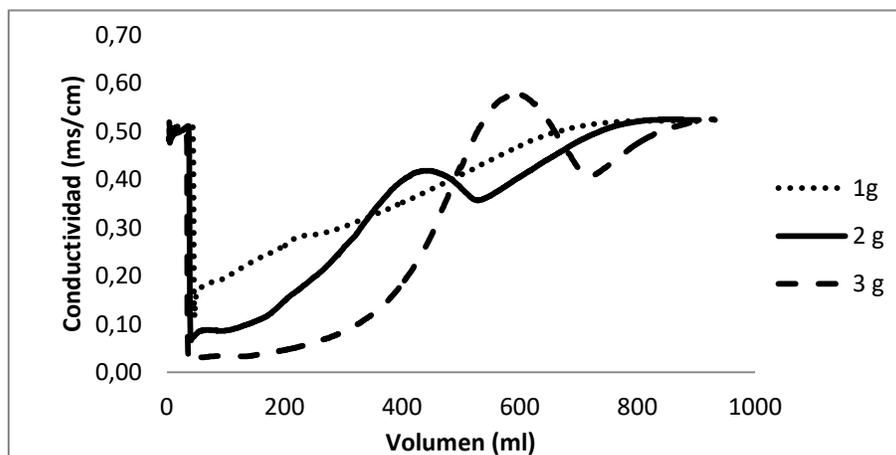


Gráfica 4. Ensayo de 3 gramos, a caudal 30 ml/min

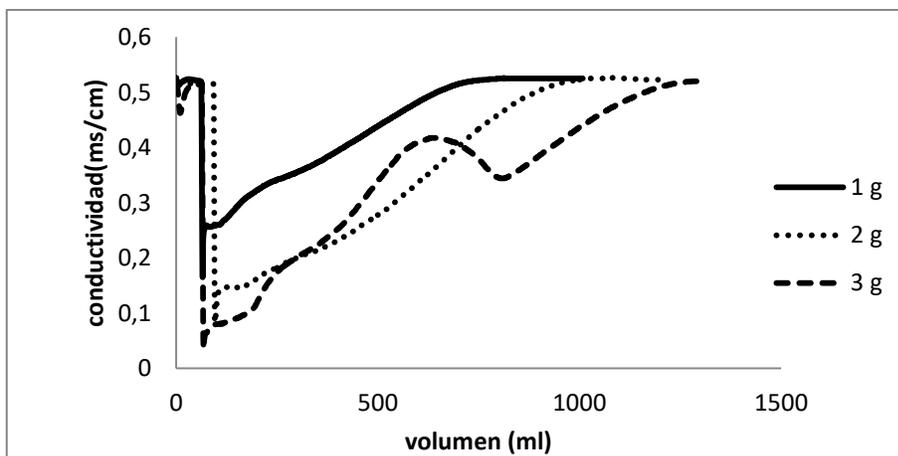
Error del ensayo a 3 gramos, a caudal 30 ml/min = 0,1510

Error promedio de la máquina = $\frac{0,1449+0,1510}{2} = 0,148 \rightarrow 14,8\%$

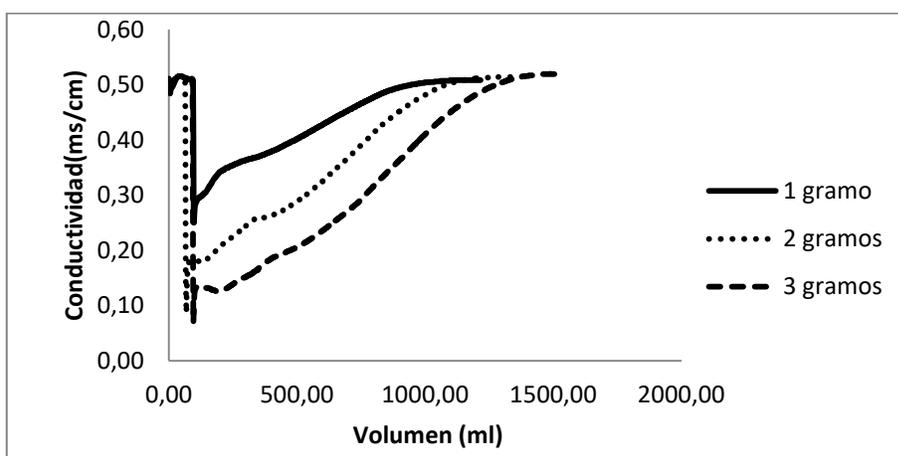
6.4 Evolución del comportamiento de la resina según el caudal y la concentración



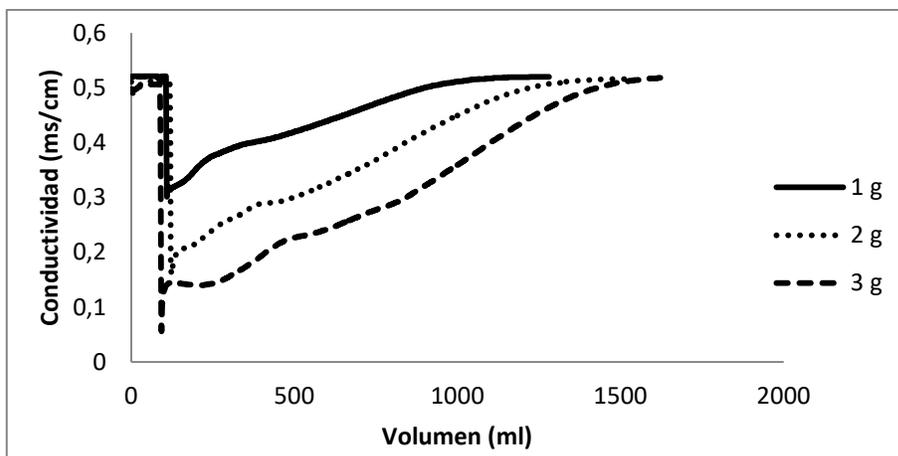
Gráfica 5. evolución del comportamiento de la resina a caudal de operación 10 ml/min



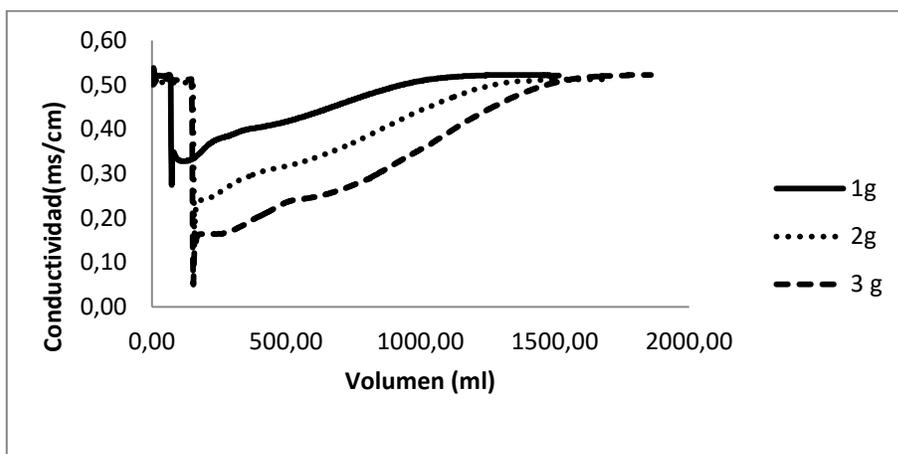
Gráfica 6. Evolución del comportamiento de la resina a caudal de operación 20 ml/min



Gráfica 7. Evolución del comportamiento de la resina a caudal de operación 30 ml/min



Gráfica 8. Evolución del comportamiento de la resina a caudal de operación 40 ml/min



Gráfica 9. Evolución del comportamiento de la resina a caudal de operación 50 ml/min

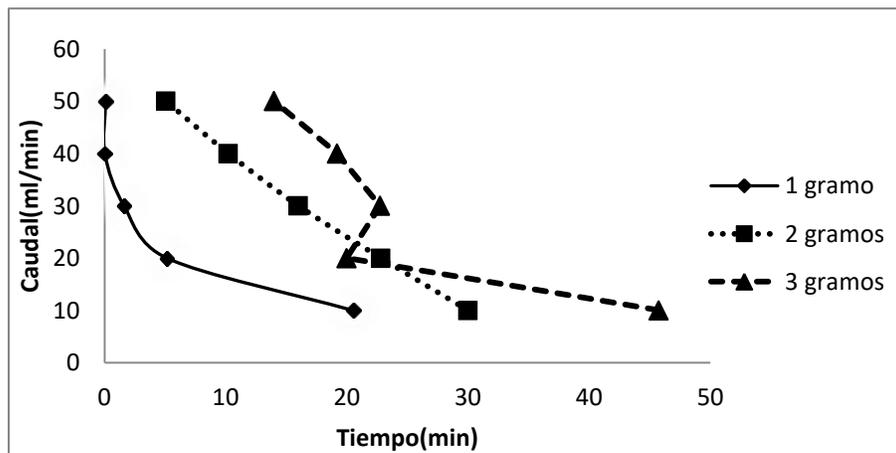
6.5 Saturación de la resina a Conductividad fija

Tomando como referencia que la resina se satura a partir de una conductividad de **0,3, 0,2, 0,4 y 0,51 ms/cm**, podremos demostrar que la resina estudiada no tiene un comportamiento lineal, aunque viendo el apartado anterior casi podríamos garantizar que no lo es. Estos fueron los resultados obtenidos, de tiempo y volumen en función del caudal y los gramos.

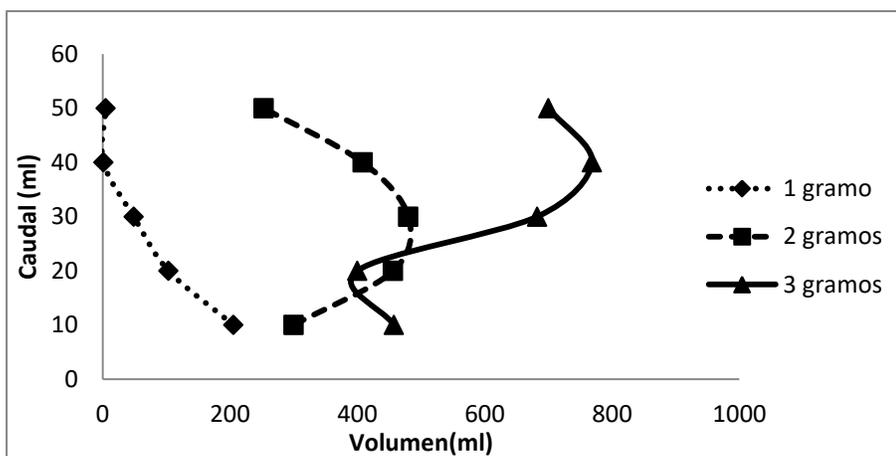
Tabla 15. Datos obtenidos fijando una conductividad fija de saturación 0,3 ms/cm

Conductividad 0,3(ms/cm)			
Tiempo(min)			
Caudal ml/min	1 gramo	2 gramos	3 gramos
10	20,54	30	45,75
20	5,179	22,81	19,99
30	1,625	16	22.75
40	0,033	10,208	19,2
50	0,0936	5,06	13,99

Conductividad 0,3 (ms/cm)			
Volumen (ml)			
Caudal ml/min	1 gramo	2 gramos	3 gramos
10	205,48	300	457,51
20	103,58	456,25	399,98
30	48,75	480,02	682,5
40	1,33	408,33	768,34
50	4,68	253,09	699,91



Gráfica 10. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,3 ms/cm en función del tiempo

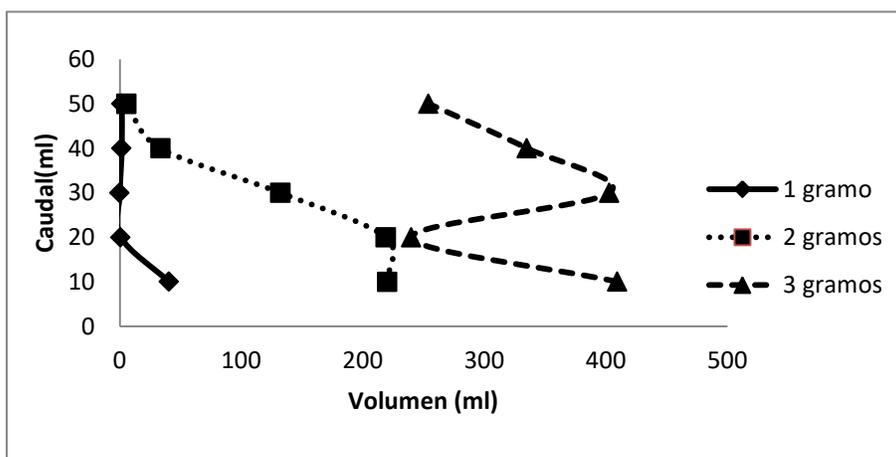


Gráfica 11. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,3 ms/cm en función del volumen

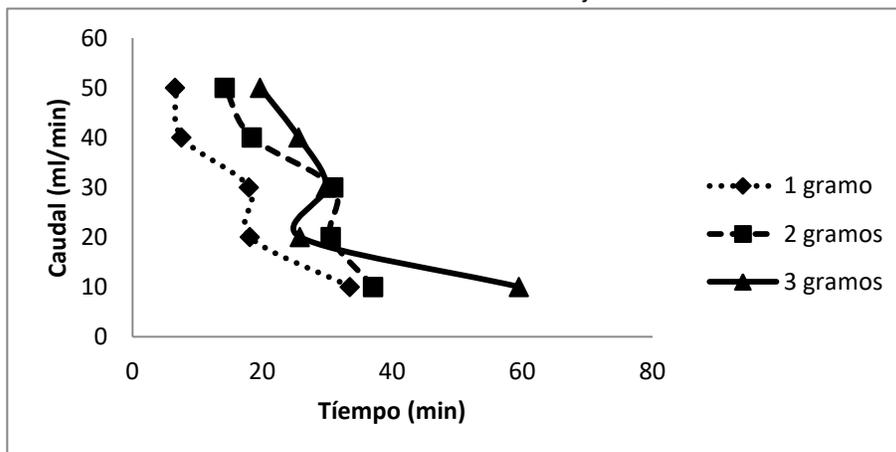
Tabla 16. Datos obtenidos fijando una conductividad fija de saturación 0,2 ms/cm

Conductividad 0,2 (ms/cm)			
Volumen (ml)			
Caudal (ml/min)	1 gramo	2 Gramos	3 gramos
10	40,49	219,96	409,41
20	0,9	218,75	240,02
30	0,1	132	403
40	1,65	33,34	335
50	1,7	5,4	254,14

Conductividad 0,2 (ms/cm)			
Tiempo (min)			
Caudal (ml/min)	1 gramo	2 gramos	3 gramos
10	4,049	21,996	40,941
20	0,045	10,9375	12,001
30	0,003333333	4,4	13,43333333
40	0,04125	0,8335	8,375
50	0,034	0,108	5,0828



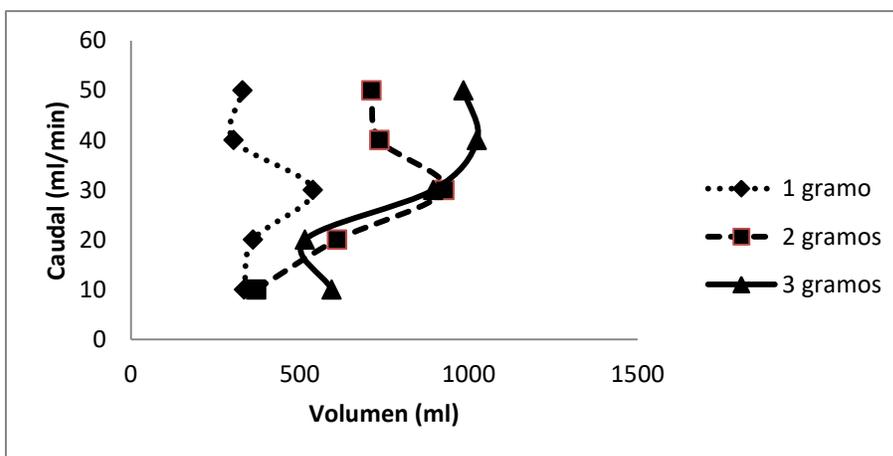
Gráfica 12. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,2 ms/cm en función del volumen



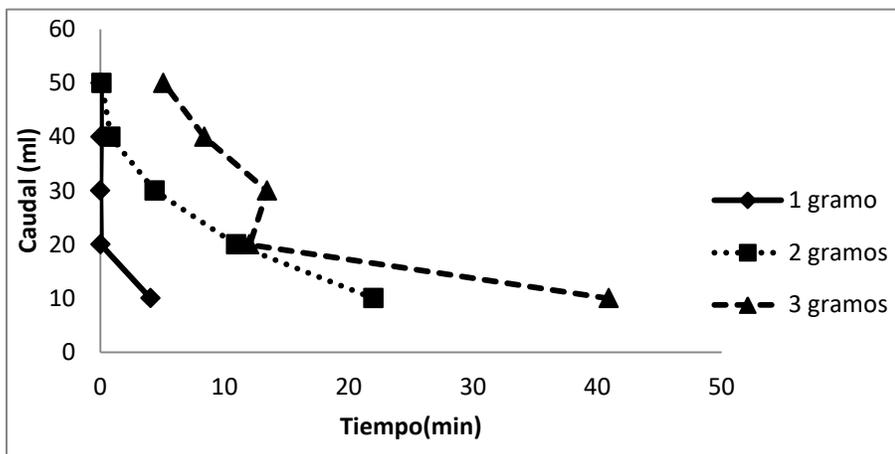
Gráfica 13. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,2 ms/cm en función del tiempo

Tabla 17. Datos obtenidos fijando una conductividad fija de saturación 0,4 ms/cm

Conductividad 0,4 ms/cm				Conductividad 0,4 ms/cm			
Volumen (ml)				Tiempo (min)			
Caudal (ml/min)	1 gramo	2 gramos	3 Gramos	Caudal ml/min)	1 gramo	2 Gramos	3 gramos
10	335,21	370,93	594,97	10	33,52	37,09	59,49
20	362,09	611,24	516,04	20	18,10	30,56	25,80
30	539,49	928,36	895,36	30	17,98	30,94	29,84
40	304,26	736,67	1025,01	40	7,60	18,41	25,62
50	331,21	712,40	985,29	50	6,62	14,25	19,70



Gráfica 14. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,4 ms/cm en función del volumen

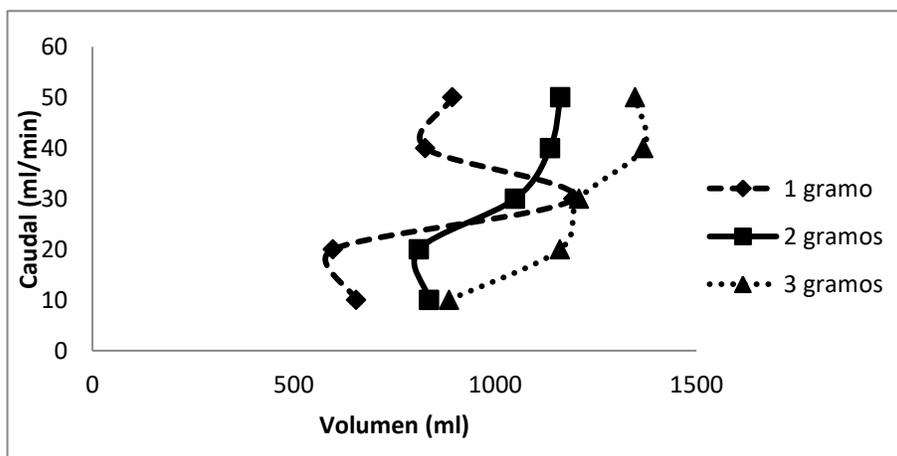


Gráfica 15. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,4 ms/cm en función del tiempo

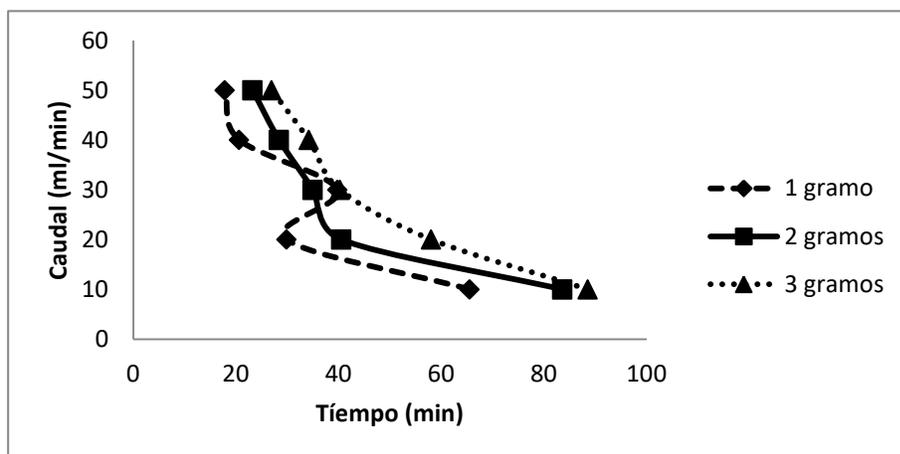
Tabla 18. Datos obtenidos fijando una conductividad fija de saturación 0,51 ms/cm (resina saturada)

Conductividad 0,51 ms/cm (resina agotada)			
Volumen (ml)			
Caudal ml/min	1 gramo	2 gramos	3 gramos
10	655,43	835,86	885,96
20	597,66	811,24	1161,30
30	1194,36	1050,03	1208,99
40	826,86	1136,69	1368,34
50	893,65	1162,34	1347,74

Conductividad 0,51 ms/cm (resina agotada)			
Tiempo (min)			
Caudal ml/min	1 gramo	2 gramos	3 gramos
10	65,54	83,58	88,59
20	29,88	40,56	58,065
30	39,81	35,001	40,29
40	20,67	28,41	34,20
50	17,87	23,24	26,95



Gráfica 16. Comportamiento de la resina a conductividad fija de 0,51 ms/cm en función del volumen



Gráfica 17. Saturación de la resina a conductividad fija de 0,51 ms/cm en función del tiempo

A la vista de los resultados obtenidos con varias concentraciones de resina mixta podemos afirmar que ésta no se comporta de manera lineal como se pretendía demostrar en el punto 6.3.1, sino que depende del caudal de operación y de la concentración de resina con la que se trabaja.

6.5 Conductividad del Agua en relación con la dureza

Durante los experimentos vistos en los apartados anteriores, se tomaron una serie de muestras de agua en los diferentes puntos de trabajo de la resina (estable, zona de carga y saturación o agotamiento). De esta forma se anotaron los valores de conductividad de dichas muestras y se llevaron a analizar la dureza que presentaban en dichos puntos, para poder relacionar la conductividad con la dureza.



Imagen 21. Toma de muestras

Tabla 19. Toma de muestras de 1 gramo de resina

1 gramo de resina, a caudal 20 ml/min		
Volumen (ml)	Conductividad (ms/cm)	Estado de la resina
130,00	0,302	Zona estable
372	0,44	Etapa de carga
800	0,641	Agotada
1 gramo de resina, a caudal 10 ml/min		
Volumen (ml)	Conductividad (ms/cm)	Estado de la resina
157,6	0,319	Zona estable
657,7	0,657	Agotada

Tabla 20. Toma de muestras de 3 gramos de resina

3 gramos de resina, a caudal 50 ml/min		
Volumen (ml)	Conductividad (ms/cm)	Estado de la resina
266	0,195	Zona Estable
1120	0,468	Etapa de Carga
1800	0,6	Agotada
3 gramos de resina, a caudal 10 ml/min		
Volumen (ml)	Conductividad (ms/cm)	Estado de la resina
119	0,033	Zona Estable
600	0,569	Etapa de Carga
3 gramos de resina, a caudal 20 ml/min		
volumen (ml)	Conductividad (ms/cm)	Estado de la resina
172	0,101	Zona Estable
796	0,489	Etapa de Carga
3 gramos de resina, a caudal 30 ml/min		
Volumen (ml)	Conductividad (ms/cm)	Estado de la resina
390	0,187	Zona Estable
690	0,311	Etapa de Carga
1230	0,564	Agotada

Tabla 21. Toma de muestras de 2 gramos de Resina

2 gramos de resina, a caudal 50 ml/min		
Volumen (ml)	Conductividad (ms/cm)	Estado de la resina
250	0,298	Zona Estable
940	0,493	Etapa de carga
2 gramos de resina, a caudal 10 ml/min		
Volumen (ml)	Conductividad (ms/cm)	Estado de la resina
62	0,094	Zona Estable
290	0,298	Etapa de carga
850	0,612	Agotada
2 gramos de resina, a caudal 20 ml/min		
Volumen (ml)	Conductividad (ms/cm)	Estado de la resina
168	0,165	Zona Estable
731,9	0,476	Etapa de carga
1084	0,625	Agotada
2 gramos de resina, a caudal 40 ml/min		
Volumen (ml)	Conductividad (ms/cm)	Estado de la resina
190	0,275	Zona Estable
788	0,49	Etapa de carga
1400	0,601	Agotada

A partir de la toma de muestras, hemos estudiado la capacidad de disminuir la conductividad que tiene la resina en cada tramo.

Para el cálculo de la capacidad de la resina hemos calculado el área de la gráfica de cada ensayo anterior, y así poder determinar en función de en qué etapa de trabajo de la resina nos encontremos (estable, zona de carga o saturada), la capacidad que tiene para disminuir dicha conductividad, y a partir de las muestras de agua analizadas, poder relacionarlo con la dureza.

Tabla 22. Capacidad de reducción de la conductividad de la resina

Caudales	Estable (eq/ml)			Etapa de carga (eq/ml)		
	1 gramo	2 gramos	3 gramos	1 gramo	2 gramos	3 gramos
10 ml/min	90,45	198,875	650,72	85,3	104,538	164,68
20 ml/min	151,18	298,13	380,16	105,05	220,48	239,57
30 ml/min	No muestra	No muestra	845,83	No muestra	No muestra	278
40 ml/min	No muestra	224,76	No muestra	No muestra	168,73	No muestra
50 ml/min	No muestra	188,27	748,08	No muestra	189,84	247,13

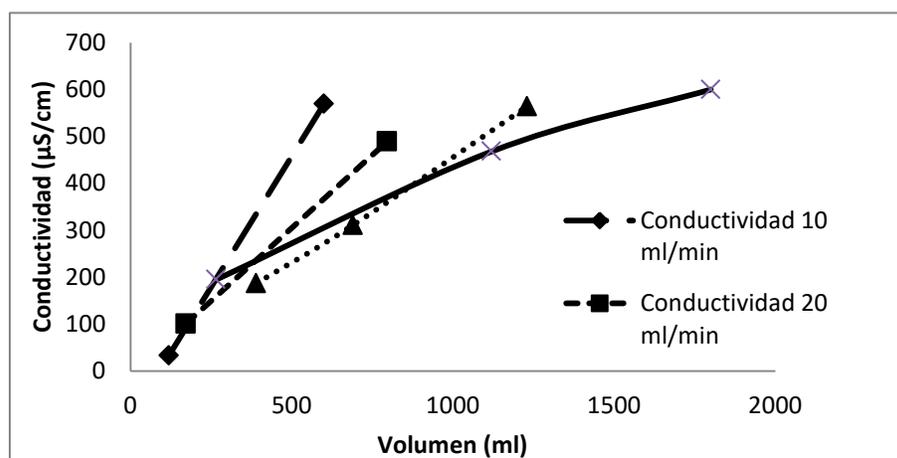
A la vista de los resultados podemos observar que la resina presenta una mayor capacidad de intercambio cuando trabaja a un caudal de operación de 30 ml/min, y con una concentración de 3 gramos. Además podemos ver que los valores obtenidos son muy similares, sin embargo podemos resaltar cómo, **cuánta más concentración de resina haya y mayor caudal**, por lo general, **mejor será la capacidad de intercambio**.

Una vez analizadas las muestras de agua de agua en el laboratorio, se obtuvieron las cantidades de Ca^{2+} y Mg^{2+} presentes en el agua analizada, así como otros aniones y cationes (F^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+). Los siete primeros se encontraban por debajo del límite de detección del método utilizado, y se vio reflejado en dichos analitos.

Nos hemos centrado en la concentración de Ca^{2+} y Mg^{2+} que son los causantes de la dureza del agua principalmente. Los valores estaban en las unidades de ppm (partes por millón o mg/l), sin embargo, se ha realizado la conversión a grados franceses y se ha trabajado en estas unidades.

Tabla 23. Resultados de Dureza con 3 gramos de Resina

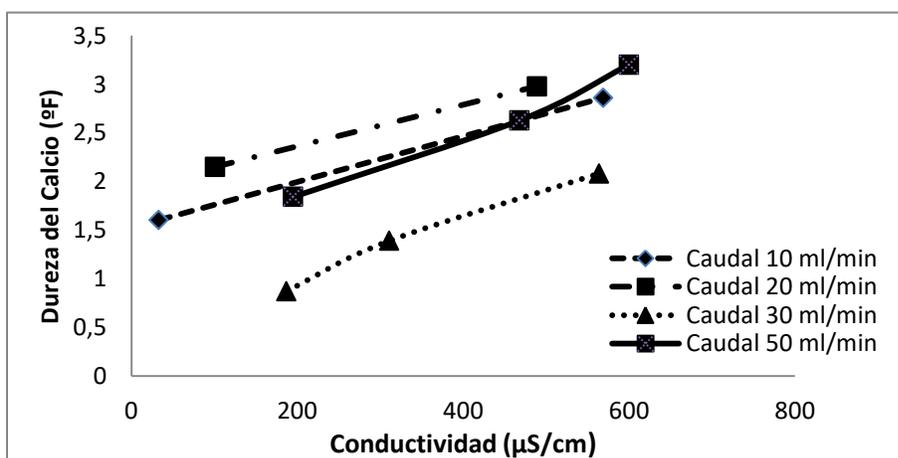
Muestra de agua con 3 gramos de resina					
°F (10 ppm)					$\mu\text{S}/\text{cm}$
Ca^{2+}	Mg^{2+}	Dureza	Estado de la Resina	Caudal	Conductividad
1,604	0,623	2,228	Estable	10 ml/min	33
2,861	1,173	4,034	Etapa de Carga	10 ml/min	569
2,151	0,934	3,086	Estable	20 ml/min	101
2,979	1,434	4,413	Etapa de Carga	20 ml/min	489
0,874	0,331	1,205	Estable	30 ml/min	187
1,391	0,617	2,008	Etapa de Carga	30 ml/min	311
2,082	0,987	3,069	Agotada	30 ml/min	564
1,842	0,824	2,666	Estable	50 ml/min	195
2,627	1,339	3,967	Etapa de Carga	50 ml/min	468
3,2	1,492	4,692	Agotada	50 ml/min	600



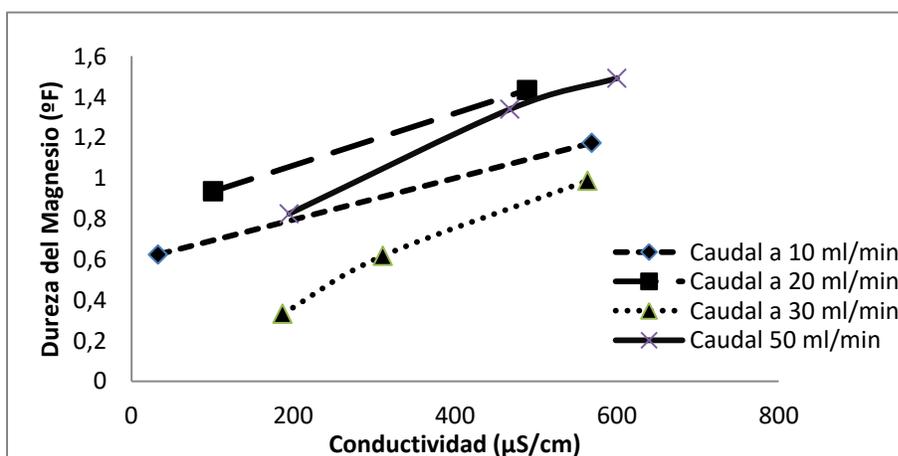
Gráfica 18. Evolución de la conductividad del ensayo de 3 gramos de resina

Observamos que la conductividad disminuye más en el ensayo en el que la resina ha trabajado a un caudal de 10 ml/min como hemos comentado en el apartado 6.2, ya que al pasar más despacio por la resina es capaz de intercambiar mejor los iones con el agua, y por tanto, el agua será más pura que en los ensayos posteriores. Es decir a menor caudal la resina es capaz de realizar el proceso de intercambio de forma más satisfactoria que en los demás casos.

A continuación, comparamos la influencia que tiene los iones calcio y los iones magnesio en la conductividad.

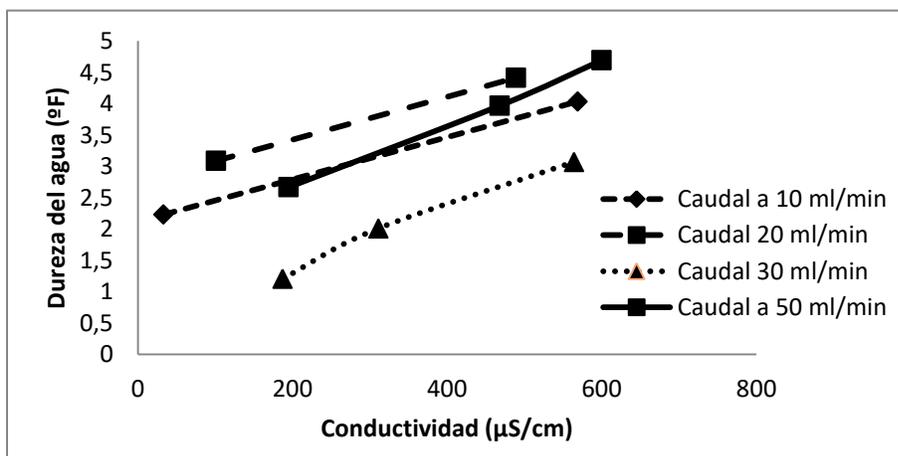


Gráfica 19 Influencia del Calcio en la Conductividad



Gráfica 20. Influencia del Magnesio en la Conductividad

Respecto a los datos de Calcio y Magnesio representados frente a la conductividad, podemos ver que los iones de Calcio influyen mucho más en dicho parámetro que el Magnesio, prácticamente el doble. Por lo tanto, a evolución de la conductividad durante el ensayo con la resina se ve más afectado por la concentración de Calcio que la de Magnesio.



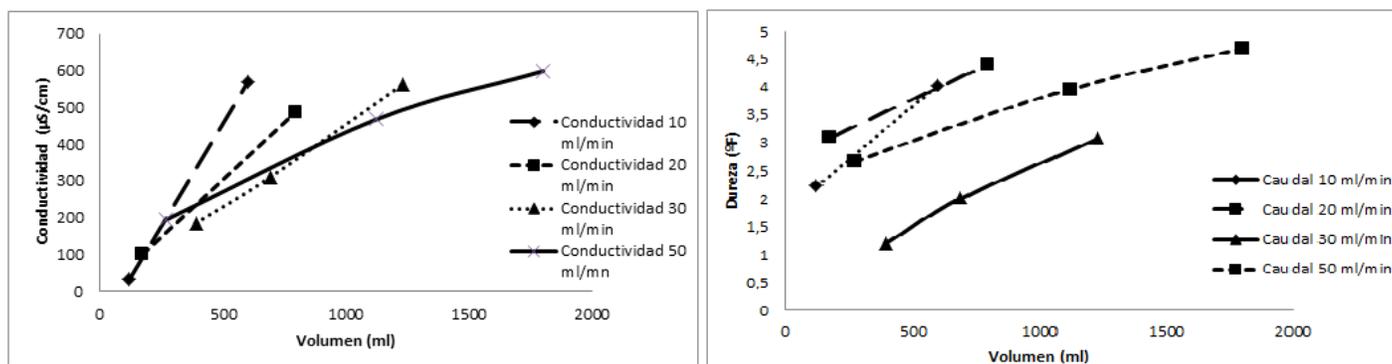
Gráfica 21. Correlación de la dureza del agua frente a la conductividad

Si analizamos ahora la evolución de la conductividad con la dureza del agua, (iones Magnesio y Calcio), podemos ver como tienen prácticamente la misma pendiente.

A simple vista puede parecer que existe una tendencia lineal entre la conductividad y la dureza. Sin embargo, esto ocurre únicamente teniendo en cuenta la dureza solo como Calcio y Magnesio para los valores representados, ya que puede darse el caso de que la concentración de Ca^{+2} sea muy pequeña y la conductividad siga siendo muy grande porque existan otros iones que interfieren en el proceso, como los mencionados anteriormente.

Esto se puede comprobar en las gráficas siguientes. Hemos representado la dureza con el volumen de agua tratada en cada parte del ensayo, y lo hemos comparado con la Gráfica 10, *Evolución de la conductividad del ensayo de 20 gramos de resina:*

Gráfica 22. Comparación de la dureza existente en el volumen de agua tratado, con la conductividad en dicho volumen



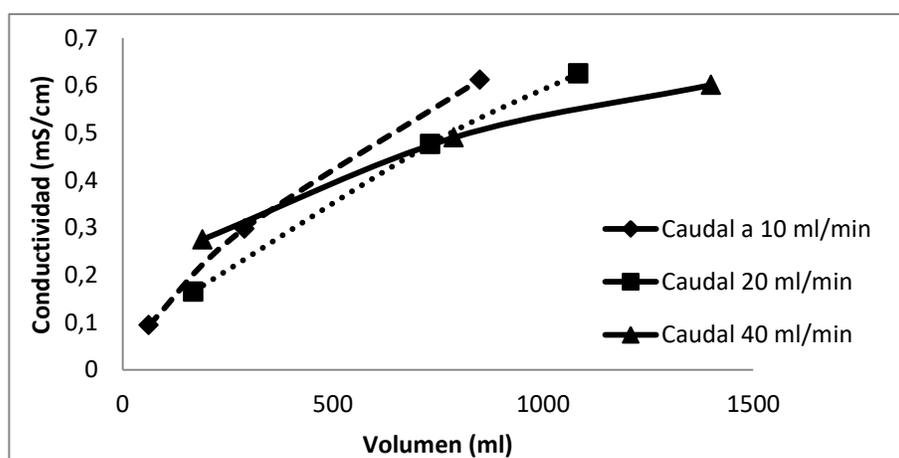
Comparando los valores representados, podemos resaltar lo explicado anteriormente. Si nos fijamos, a caudal de operación de 10 ml/min por ejemplo, presenta un valor de dureza muy grande en comparación con otros caudales, sin embargo, el valor de conductividad es el menor.

Realizamos el mismo ensayo para las muestras recogidas de 2 gramos.

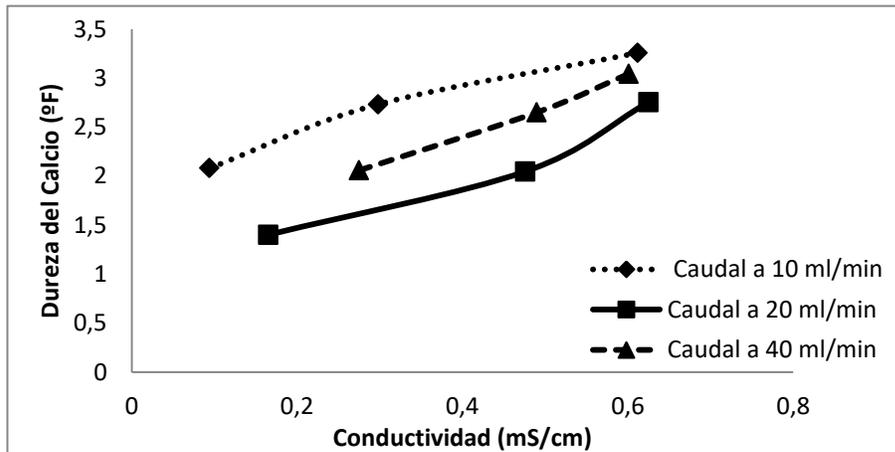
No hemos representado el ensayo a caudal de 50 ml/min, porque únicamente teníamos 2 muestras, frente a los demás caudales que teníamos 3.

Tabla 24. Resultados de Dureza con 2 gramos de Resina

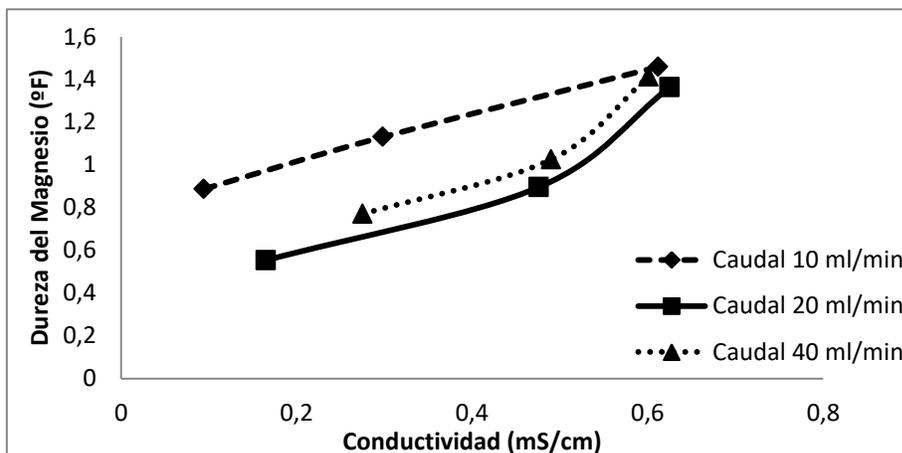
Muestra de agua con 2 gramos de resina					
°F (10 ppm)					mS/cm
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Dureza	Estado de la Resina	Caudal	Conductividad
2,081	0,887	2,968	Estable	10 ml/min	0,094
2,732	1,131	3,864	Etapa de carga	10 ml/min	0,298
3,257	1,459	4,717	Agotada	10 ml/min	0,612
1,401	0,553	1,955	Estable	20 ml/min	0,165
2,047	0,896	2,944	Etapa de carga	20 ml/min	0,476
2,754	1,363	4,118	Agotada	20 ml/min	0,625
2,059	0,770	2,829	Estable	40 ml/min	0,275
2,650	1,025	3,676	Etapa de Carga	40 ml/min	0,490
3,043	1,413	4,456	Agotada	40 ml/min	0,601
2,476	0,946	3,422	Estable	50 ml/min	0,298
2,967	1,342	4,309	Carga	50 ml/min	0,493

**Gráfica 23. Evolución de la conductividad del ensayo de 2 gramos de resina**

La evolución de la conductividad se asemeja a la evolución en el ensayo de 3 gramos de resina. La conductividad disminuye mucho más a caudales bajos que a caudales altos.

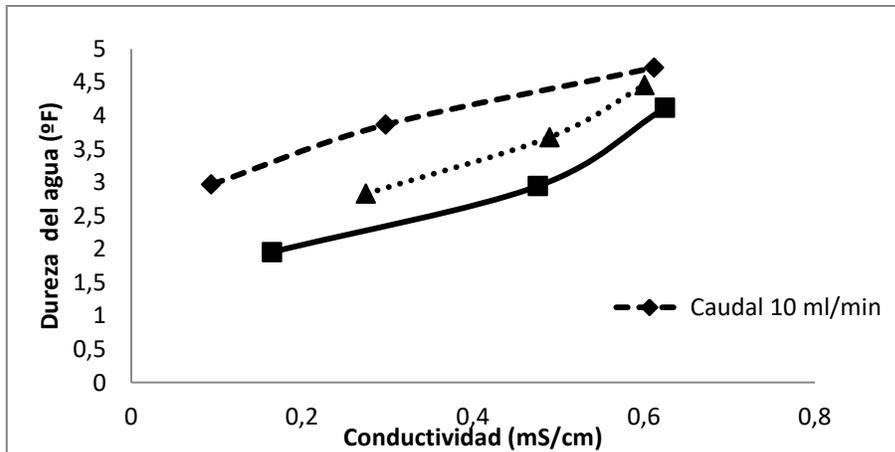


Gráfica 24. Influencia de la concentración del Calcio en la conductividad



Gráfica 25. Influencia de la concentración del Magnesio en la conductividad

Al igual que en el ensayo anterior, influye mucho más el Calcio en la conductividad, siendo prácticamente el doble la concentración que la de Magnesio.

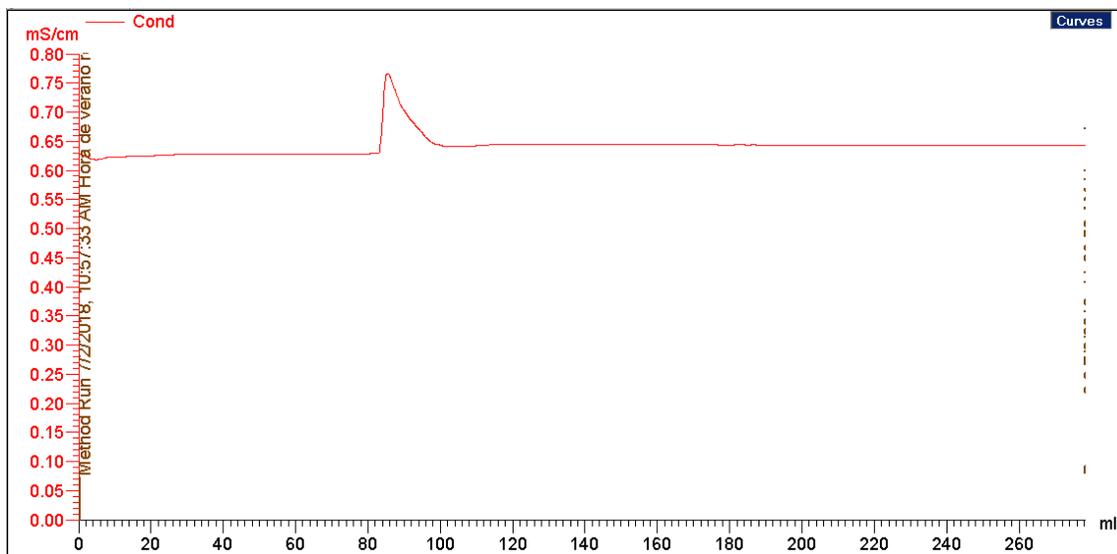


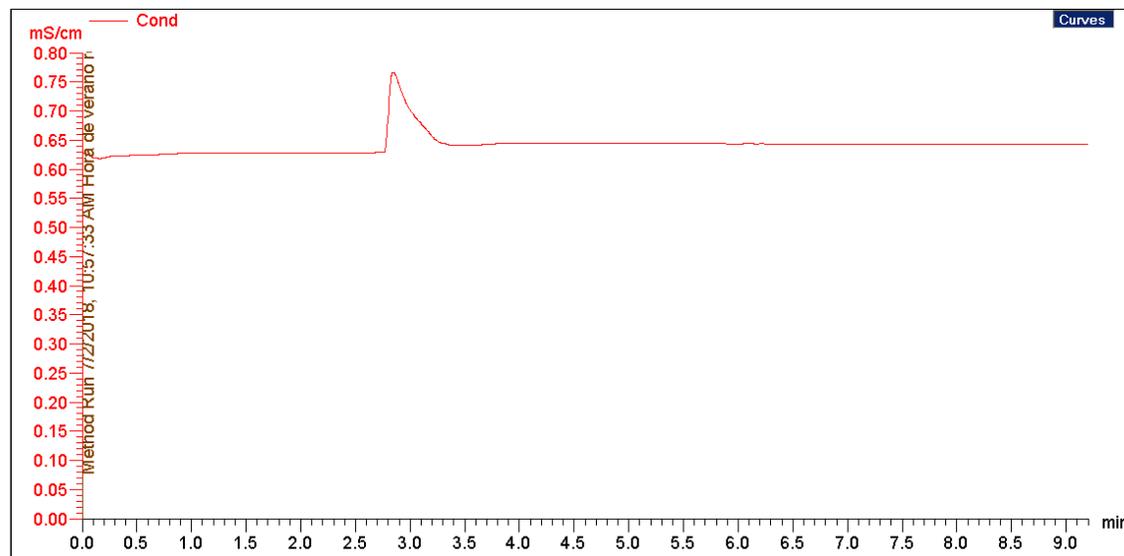
Gráfica 26. Correlación de la dureza del agua frente a la conductividad

6.6 Ensayos con la resina catiónica regenerable

Se sustituyó la resina mixta desechable, por la resina catiónica regenerable **Amberlite IR120Na**, para analizar si la conductividad evolucionaba de manera similar a la resina anterior, y estos fueron los resultados:

- **Ensayo 16, con 1 gramo de resina, y un caudal de 30 ml/min**





Las resinas regenerables (en nuestro caso se utilizó la **Amberlite IR120 Na⁺ form**, cuyas especificaciones se encuentran en los anexos) realizan un intercambio catiónico de iones Calcio y Magnesio por iones de Sodio, a diferencia de las resinas mixtas que realizan un intercambio catiónico (H⁺) e intercambios aniónicos (OH⁻).

A la vista de las gráficas se puede observar como el peso atómico de estos átomos debe ser muy parecido lo cual hace que la conductividad atómica sea la misma durante todo el proceso (el átomo queda con la misma carga electrónica). Por lo tanto, para este tipo de resinas, la conductividad no es operativa ya que no influye durante el proceso de intercambio

6.7 Funciones de Transferencia

Las relaciones obtenidas entre conductividad y volumen de agua hasta agotar la resina pueden describirse como una función de transferencia con una parte lineal (desde que comienza a funcionar la resina hasta que alcanza el volumen donde se satura) que es la que se puede relacionar como una función de transferencia de la propia resina. Es decir, se puede establecer que $y = ax + b$, donde y es la conductividad y x el volumen. Se han tomado como puntos de funcionamiento X_0 , el volumen inicial de agua que se ha tratado, una vez que se ha puesto en funcionamiento, y Y_0 la conductividad final una vez agotada la resina, siendo este valor para todos 0,6 ms/cm. Una vez obtenido los parámetros, se ha realizado la transformada de Laplace de $Y(s)$ entre $X(s)$ obteniendo la función de transferencia para cada gráfica $Y(s) = G(s) X(s)$

Ensayo de 1 gramo de resina, a caudal de 10 ml/min:

Puntos de funcionamiento: $X_0 = 33,75$ ml

$Y_0 = 0,6$ ms/cm

$Y = 0,0004X + 0,2471$ \longrightarrow $y(t) = 0,0004 x(t)$

$Y_0 A y(t) = 0,0004 X_0 A x(t)$ \longrightarrow sustituyendo los puntos de funcionamiento

$0,6 Y(s) = 0,0135 X(s)$ \longrightarrow $G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,0135 X(s)}$

Ensayo de 2 gramos de resina, a caudal de 10 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 35,99$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm

$$Y = 0,0005X + 0,1333 \longrightarrow y(t) = 0,0005 x(t)$$

 $Y_0 A y(t) = 0,0005 X_0 A x(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,01799 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,01799 X(s)}$$

Ensayo de 3 gramos de resina, a caudal de 10 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 33,66$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm

$$Y = 0,0006X + 0,0218 \longrightarrow y(t) = 0,0006 x(t)$$

 $Y_0 A y(t) = 0,0006 X_0 A x(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,0202 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,0202 X(s)}$$

Ensayo de 1 gramo de resina, a caudal de 20 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 64,17$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm

$$Y = 0,0002X + 0,3218 \longrightarrow y(t) = 0,0002 x(t)$$

 $Y_0 A y(t) = 0,0002 X_0 A x(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,01283 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,01283 X(s)}$$

Ensayo de 2 gramos de resina, a caudal de 20 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 93,75$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm $Y = 0,0003X + 0,2025 \longrightarrow y(t) = 0,0003 x(t)$ $Y_0 A y(t) = 0,0003 X_0 A x(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,028125 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,028125 X(s)}$$

Ensayo de 3 gramos de resina, a caudal de 20 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 66,66$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm $Y = 0,0003X + 0,1784 \longrightarrow y(t) = 0,0003 x(t)$ $Y_0 A y(t) = 0,0003 X_0 A x(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,01999 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,01999 X(s)}$$

Ensayo de 1 gramo de resina, a caudal de 30 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 96,24$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm $Y = 0,0001X + 0,3593 \longrightarrow y(t) = 0,0001 x(t)$ $Y_0 A y(t) = 0,0001 X_0 A x(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,009624 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,009624 X(s)}$$

Ensayo de 2 gramos de resina, a caudal de 30 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 66$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm

$$Y = 0,0002X + 0,2136 \longrightarrow y(t) = 0,0002 x(t)$$

 $Y_0 A y(t) = 0,0002 X_0 A x(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,0132 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,0132 X(s)}$$

Ensayo de 1 gramo de resina, a caudal de 30 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 96,24$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm

$$Y = 0,0001X + 0,3593 \longrightarrow y(t) = 0,0001 x(t)$$

 $Y_0 A y(t) = 0,0001 X_0 A x(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,009624 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,009624 X(s)}$$

Ensayo de 3 gramos de resina, a caudal de 30 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 99,12$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm

$$Y = 0,0002X + 0,2136 \longrightarrow y(t) = 0,0002 x(t)$$

 $Y_0 A y(t) = 0,0002 X_0 A x(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,01982 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,01982 X(s)}$$

Ensayo de 1 gramo de resina, a caudal de 40 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 109,32$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm

$$Y = 0,0001X + 0,3875 \longrightarrow y(t) = 0,0001 x(t)$$

 $Y_0 A y(t) = 0,0001 X_0 A x(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,010932 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,010932 X(s)}$$

Ensayo de 2 gramos de resina, a caudal de 40 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 121,67$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm

$$Y = 0,0002X + 0,2745 \longrightarrow y(t) = 0,0002 x(t)$$

 $Y_0 A y(t) = 0,0002 X_0 A x(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,0243 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,0243 X(s)}$$

Ensayo de 3 gramos de resina, a caudal de 40 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 91,67$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm

$$Y = 0,0002X + 0,1652 \longrightarrow y(t) = 0,0002 x(t)$$

 $Y_0 A y(t) = 0,0002 X_0 A x(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,01833 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,01833 X(s)}$$

Ensayo de 1 gramo de resina, a caudal de 50 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 71,87$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm

$$Y = 0,0004X + 0,01959 \longrightarrow y(t) = 0,0001 x(t)$$

 $Y_0 Ay(t) = 0,0002 X_0 Ax(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,01437 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,01437 X(s)}$$

Ensayo de 2 gramos de resina, a caudal de 50 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 155,60$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm

$$Y = 0,0001X + 0,3121 \longrightarrow y(t) = 0,0001 x(t)$$

 $Y_0 Ay(t) = 0,0002 X_0 Ax(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,01556 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,01556 X(s)}$$

Ensayo de 3 gramos de resina, a caudal de 50 ml/min:Puntos de funcionamiento: $X_0 = 152,06$ ml $Y_0 = 0,6$ ms/cm

$$Y = 0,0002X + 0,2209 \longrightarrow y(t) = 0,0002 x(t)$$

 $Y_0 Ay(t) = 0,0002 X_0 Ax(t) \longrightarrow$ sustituyendo los puntos de funcionamiento

$$0,6 Y(s) = 0,0304 X(s) \longrightarrow G(s) = \frac{0,6 Y(s)}{0,0304 X(s)}$$

7. Conclusiones

En este trabajo se ha pretendido mejorar el proceso de descalcificación, obteniendo parámetros que indiquen cuando la resina está en condiciones óptimas de ser utilizada.

Normalmente, se suele marcar un valor de dureza máximo, a partir del cual se considera que la resina está saturada o agotada, y por tanto no puede intervenir en el intercambio iónico en plenas condiciones.

Con el fin de garantizar el buen funcionamiento de la resina, se ha establecido una relación entre el comportamiento de ésta y la conductividad. Para lograr nuestro objetivo, se han realizado ensayos con una resina catiónica y con una resina mixta analizando dicha relación.

Se ha observado que el caudal influye en la actividad de la resina mixta, ya que a pequeños caudales, la resina tarda mucho más tiempo en saturarse y presenta un volumen de saturación menor que a caudales altos.

A partir de las muestras de dureza tomadas, y los ensayos en los que se ha analizado la evolución de la conductividad en los ensayos que contenían la resina Amberlite MB9L, podemos decir que existe una buena proporcionalidad entre la dureza y la conductividad, que tienden a la linealidad, donde un aumento de la conductividad indica un aumento de la dureza del agua.

Como consecuencia, podemos concluir que es factible utilizar la conductividad como la medición de la dureza en este tipo de resina mixta no regenerable únicamente cuando estemos trabajando a un caudal de alimentación constante, por lo tanto no se podría utilizar como un parámetro absoluto. Es decir, una vez representados los datos, al hacer

ensayos cambiando las condiciones (modificando caudal de alimentación), la dureza no es la misma a iguales valores de conductividad, ya que la resina no es selectiva en el intercambio e influyen otros iones (bromuros, cloruros, sulfatos...) que a determinados caudales no se intercambian y a otros sí.

La capacidad de intercambio de los iones que nos interesan (Ca^{+2} y Mg^{+2}) se mantiene constante con el caudal, pero en el momento que cambiamos las condiciones de alimentación, la resina intercambiará otros iones y el comportamiento es distinto con cada uno. Esto hará que la conductividad se modifique, pero la dureza (teniendo en cuenta el calcio y magnesio en valor absoluto) no tiene por qué coincidir.

Además, no podemos afirmarlo a ciencia cierta, ya que las muestras tomadas fueron muy escasas y no se puede generalizar, ya que habría sido necesario tomar más datos para corroborarlo.

Respecto a las resinas catiónicas, se ha demostrado que la conductividad no se puede considerar como un parámetro de medida del comportamiento de la resina, ya que al realizar el intercambio entre los iones Calcio y Magnesio, por los iones Sodio, su parecido peso molecular hace que la conductividad electrónica sea la misma y no haya alteración en dicho parámetro. Luego, la conductividad solo será determinante en resinas mixtas bajo las condiciones comentadas anteriormente.

8. Bibliografía

1. Aguilar A, Carreras C. *Ingeniería Química (Madrid)*.2002.34(394): 414-424
2. Alchin D. *XIII-Water-D-Ion Exchange Resins*. Service Chemist. Química del Agua. 2016. 1-7.
3. Aznar A. *Técnica de Aguas*. 2ª. España: Alción S.A; 2000
4. Choi D. *Improve plant water treatment. Hydrocarbon Processing*. (International edition). 2002. 81(7).42-46
5. CIDI. *Reuso de Aguas Industriales. Intercambio iónico*. En: CIDI, Reuso de Aguas Industriales. Intercambio iónico. 1999. p.20-27
6. FECYT. *Especial Resinas de Intercambio Iónico. Tecnociencia*. [Consultado 8 de mayo 2018]. Disponible en <http://www.fecyt.es/>
7. Grágeda M, Grágeda M. *Desarrollos actuales en tratamientos de riles por métodos electroquímicos*. 2006. 1-49
8. Guilarranz G. *Intercambio Iónico*. (2006). Universidad Autónoma de Madrid
9. Herrera M, Palomino G. *Resinas de intercambio iónico: Desarrollo tecnológico aplicado para la eliminación de olor del metanol puro*. Tecnol. Ciencia Ed. (IMIQ).2012. 27(1): 24-35
10. Hewson J. *Water in the Chemical and Allied Industries*. S.C.I. Monograph. 1ª. 1970
11. Hidalgo FE, Guaman MV. *Diseño y construcción de un Desmineralizador de lecho múltiple*. 2006
12. Medina JA. *Desalación de aguas salobres y de mar. Osmosis inversa*. 1ª Mundi-Prensa Libros, S.A.1999
13. McCallion J, N Kemmer F. *Manual del Agua: su naturaleza, tratamiento y aplicaciones*. 10ª. México: McGraw-Hill; 1996
14. Michaud C. *La Capacidad de la Resina de Intercambio Iónico*. WCP & International. 2017.1-3
15. Slater MJ. *The Principles of Ion Exchange Technology*. Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP. 1ª 1991
16. Toledo M. *Theory and Practice of Conductivity Applications*. Marketing pH Lab / MarCom Analytical;2013



ANEXOS
