



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE INGENIERÍA  
CENTRO INTERAMERICANO DE RECURSOS DEL AGUA

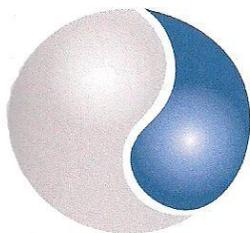
INDUCCIÓN DEL ABLANDAMIENTO EN AGUAS  
CARBONATADAS MEDIANTE PROCESOS  
FISICOQUÍMICOS DE DESGASIFICACIÓN DEL  
 $CO_2$  Y MECANISMOS DE SORCIÓN

## TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA CON ÉNFASIS EN CIENCIAS DEL AGUA

PRESENTA  
LUVINA BIBIANO CRUZ

DIRECTOR DE TESIS  
DR. JAIME MAX GÁRFIAS SOLÍZ



**CIRA**

TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO

DICIEMBRE DEL 2008



Universidad Autónoma del Estado de México  
Facultad de Ingeniería  
Cerro de Coatepec, s/n Ciudad Universitaria,  
Toluca, Méx. C.P. 50130  
Tel.: (01-722) 2 14 08 55 Fax: 2 15 45 12

Ciudad Universitaria, Toluca, México, 05 de noviembre de 2008

M. EN C. A. LUVINA BIBIANO CRUZ.  
Presente.

A continuación transcribo el tema y capitulado aprobado por esta Institución para el desarrollo de su tesis dirigida por Dr. Jaime Gárfias Soliz del Doctorado en **Ingeniería**, siendo de la siguiente manera:

**"INDUCCIÓN DEL ABLANDAMIENTO DE AGUAS CARBONATADAS MEDIANTE PROCESOS FÍSICOQUÍMICOS DE DESGASIFICACIÓN DEL CO<sub>2</sub> Y MECANISMOS DE SORCIÓN"**

	Resumen
	Abstract
Capítulo I	Introducción
Capítulo II	Calidad del agua en acuicultura
Capítulo III	Origen y remoción de la dureza del agua
Capítulo IV	Procesos experimentales de ablandamiento aplicados a la caracterización de un sitio Kárstico
Capítulo V	Resultados y discusión
Capítulo VI	Conclusiones y recomendaciones
	Bibliografía

Asimismo, para la aprobación de la tesis y demás trámites deberá sujetarse al reglamento respectivo de la Institución.

ATENTAMENTE  
PATRIA, CIENCIA Y TRABAJO

"El hombre pasa, pero la obra queda, Adolfo López Mateos, Presidente de México (1958-1964)"

DR. MARTIN CARLOS VERA ESTRADA  
DIRECTOR

FACULTAD DE INGENIERIA  
U.A.E.M.

La universidad pública construye el futuro



2005 - 2009

# AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento al  
Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT, y al  
Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología COMECyT  
Por todas las facilidades académicas y administrativas brindadas,  
especialmente por la distinción otorgada con el  
financiamiento de esta investigación.

Así mismo, deseo expresar mi mayor  
reconocimiento a la experiencia y profesionalismo del  
Ph. D. Jaime M. Gárfias Solíz  
por su valiosa dirección y contribución para la  
realización de este proyecto, pero sobre todo  
por su amistad verdadera y su confianza.  
Muchas gracias

A todos mis profesores y personal del CIRA  
que colaboraron desinteresadamente durante mi  
trayectoria académica en la consecución de este  
importante objetivo, mi respeto.

Especialmente a los integrantes del jurado:

Dr. Carlos Solís Morelos  
Dr. Marcos J. Solache Ríos  
Dra. Elizabet T. Romero Guzmán  
Dra. María V. Esteller

*Con amor para mis hijos*

*Xiomara y Axel*

*Ávidos transeúntes  
del túnel del tiempo,  
facultados natos para volar  
con los pies en la tierra,  
mi ventura, mi alter ego.*

*Gracias Jorge por tu amor y por estar  
siempre a mi lado.*

*La complacencia por la vida se la debo a mis  
mis padres y a mi hermano.  
Con gratitud*

## RESUMEN

El agua que emerge de manantiales kársticos contiene altas concentraciones de dureza causadas por la disolución de formaciones geológicas carbonatadas. Estas características son particularmente limitantes cuando la utilización de este recurso está destinada a una actividad distinta al uso doméstico e industrial, como es el caso de la acuicultura. En esta investigación, un enfoque experimental sustentado en la combinación de procesos fisicoquímicos de desgasificación del  $CO_2$  y mecanismos de sorción, fue adoptado para inducir el ablandamiento del agua en condiciones cercanas a la neutralidad. La consecución de este objetivo partió de una caracterización espacio-temporal del agua que posibilitó la preparación de soluciones sintéticas, de composición equiparable al agua natural del sitio, con las cuales se estableció una serie de pruebas experimentales en el laboratorio dirigidas a la simulación y optimación de los mecanismos naturales de ablandamiento dados por los efectos de aireación, y a la evaluación del proceso de sorción mediante pruebas batch y de columna con clinoptilolita. La conjunción de los resultados obtenidos, en las etapas experimentales precedentes, sustentó el diseño y la implementación de un sistema de ablandamiento a escala piloto con el que se ejecutaron pruebas *in situ*. El agua del sitio de estudio se caracterizó cuantitativamente como de tipo *cálcica-bicarbonatada-clorurada* con fluctuaciones de dureza entre 208 a 273  $mg L^{-1}$  de  $CaCO_3$ , y cualitativamente como *muy dura*. El análisis de cuatro indicadores fisicoquímicos:  $pCO_2$ ,  $IS_C$ ,  $pH$  y dureza total, describieron la evolución espacio-temporal del agua identificando la ocurrencia de procesos naturales de ablandamiento asociados a los efectos físicos de aireación, velocidad y turbulencia, ocurridos durante su descanso, los cuales tienden a incrementar el  $pH$ , la interfase aire-agua (*IAA*) y el  $IS_C$ , con la consecuente reducción natural de la dureza en niveles que, desafortunadamente, no consiguen por sí mismos una reducción óptima de la dureza. Se demostró experimentalmente que la precipitación del  $CaCO_3$ , en la solución sintética, se logra con la ruptura del equilibrio químico de la solución que desgasifica el  $CO_2$  disuelto mediante el incremento de la *IAA*, así mismo, un mayor grado de incidencia del burbujeo sobre una interfase sólida (*ISA*) favorece la nucleación de los compuestos carbonatados disueltos sobre superficies minerales. Un análisis de la sorción con pruebas batch proporcionó capacidades de sorción para clinoptilolita natural (*CN*) de 11  $mg L^{-1}$  y 12  $mg L^{-1}$  en estado sódico (*CS*), contrastando con los obtenidos en las pruebas de columna de 15 (*CN*) y 19  $mg L^{-1}$  (*CS*), debidos las condiciones experimentales particularmente utilizadas. Para una concentración máxima 110  $mg L^{-1}$  a la salida de la columna con una  $C_0$  de 240  $mg L^{-1}$ , los puntos de ruptura fueron 150 *vp* (*CN*) y 200 *vp* (*CS*), y los puntos de agotamiento de 340 *vp* (*CN*) y 360 *vp* (*CS*). Los resultados condujeron al diseño de una combinación de procesos inductores del ablandamiento *in situ*, compuesto por una columna de aireación de película delgada (*APD*) asociada a un proceso de sorción con clinoptilolita. Esta combinación de procesos logró, en la fase *APD*, una desgasificación del 87% del  $CO_2$  y en la fase complementaria de sorción, una remoción del 90 al 98% de la naturaleza. El incremento en el  $pH$ , de 7.24 a 8.5 y en la alcalinidad de 120 a 188  $mg L^{-1}$  a la salida del sistema se situó dentro de los límites de tolerancia requeridos. La eficiencia de la implementación del proceso combinado de ablandamiento del agua *in situ* es consecuencia de una coordinación conveniente entre la investigación de campo, la simulación de los procesos naturales en el laboratorio y la implementación de pruebas a escala piloto.

## ABSTRACT

The water that emerges from karstic springs contains high concentrations of hardness caused by the dissolution of carbonate geological formations. These characteristics are particularly limiting when the use of this resource is intended for an activity other than domestic and industrial use, such as aquaculture. In this research, an experimental approach based on the combination of physicochemical processes of CO<sub>2</sub> degassing and sorption mechanisms, was adopted to induce the softening of water in conditions close to neutrality. The achievement of this objective was based on a spatio-temporal characterization of the water that enabled the preparation of synthetic solutions, of composition comparable to the natural water of the site, with which a series of experimental tests were established in the laboratory aimed at simulation and optimization of the natural mechanisms of softening given by the effects of aeration, and the evaluation of the sorption process by batch and column tests with clinoptilolite. The combination of the results obtained, in the previous experimental stages, supported the design and implementation of a pilot scale softening system with which tests were carried out in situ. The water at the study site was quantitatively characterized as calcium-bicarbonated-chloride type with fluctuations in hardness between 208 to 273 mg L<sup>-1</sup> of CaCO<sub>3</sub>, and qualitatively as very hard. The analysis of four physicochemical indicators: pCO<sub>2</sub>, ISC, pH and total hardness, described the spatio-temporal evolution of water, identifying the occurrence of natural softening processes associated with the physical effects of aeration, velocity and turbulence, which occurred during their rest, which tend to increase the pH, the air-water interface (IAA) and the ISC, with the consequent natural reduction of hardness at levels that, unfortunately, do not themselves achieve an optimum reduction in hardness. It was experimentally demonstrated that the precipitation of CaCO<sub>3</sub>, in the synthetic solution, is achieved with the breakdown of the chemical equilibrium of the solution that degasses the dissolved CO<sub>2</sub> by increasing the IAA, likewise, a higher degree of incidence of bubbling over an interface solida (ISA) promotes the nucleation of dissolved carbonate compounds on mineral surfaces. An analysis of sorption with batch tests provided sorption capacities for natural clinoptilolite (CN) of 11 mg L<sup>-1</sup> and 12 mg L<sup>-1</sup> in the sodium state (CS), contrasting with those obtained in the column tests of 15 (CN) ) and 19 mg L<sup>-1</sup> (CS), due to the experimental conditions particularly used. For a maximum concentration of 110 mg L<sup>-1</sup> at the exit of the column with a C<sub>0</sub> of 240 mg L<sup>-1</sup>, the breakpoints were 150 vp (CN) and 200 vp (CS), and the depletion points of 340 vp (CN) and 360 vp (CS). The results led to the design of a combination of induction softening processes in situ, composed of a thin film aeration column (APD) associated with a clinoptilolite sorption process. This combination of processes achieves, in the APD phase, a degassing of 87% of CO<sub>2</sub> and in the complementary phase of sorption, a 90 to 98% removal of nature. The increase in pH from 7.24 to 8.5 and in the alkalinity from 120 to 188 mg L<sup>-1</sup> at the exit from the system was within the tolerance limits required. The efficiency of the implementation of the combined process of softening the water in situ is a consequence of a convenient coordination between the field research, the simulation of the natural processes in the laboratory and the implementation of pilot scale tests.

# CONTENIDO

## CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN

1.1 Contexto de la investigación	1
1.2 Ablandamiento del agua kárstica en acuicultura	4
1.2 Objetivo y alcances	5
1.3 Organización de la tesis	7

## CAPÍTULO II CALIDAD DEL AGUA EN ACUICULTURA

2.1 Introducción	10
2.2 El cultivo del langostino <i>Macrobrachium rosenbergii</i>	12
2.3 Potencialidad del cultivo de langostino en zonas áridas	14
2.4 Parámetros de control en los sistemas acuícolas	16
2.5 Dureza del agua en acuicultura	19
2.6 Interacción entre <i>M. rosenbergii</i> y la dureza del agua	23

## CAPÍTULO III ORIGEN Y REMOCIÓN DE LA DUREZA DEL AGUA

3.1 Introducción	34
3.2 Sistemas kársticos	35
3.3 Procesos de disolución en los sistemas carbonatados	38
3.4 La dureza del agua en los acuíferos carbonatados	39

3.5	Procesos de ablandamiento	40
3.5.1	Procesos físicos	41
3.5.2	Procesos químicos	43
3.5.3	Procesos fisicoquímicos	44
3.5.4	Procesos de sorción en acuicultura	53
3.5.5	Ablandamiento natural	55
3.6	Análisis comparativo de los tratamientos	55

## CAPÍTULO IV

### **PROCESOS EXPERIMENTALES DE ABLANDAMIENTO APLICADOS A LA CARACTERIZACIÓN DE UN SITIO KÁRSTICO**

4.1	Introducción	59
4.2	Descripción general de la secuencia metodológica	60
4.3	Descripción general de la zona de estudio	62
4.4	Caracterización hidrogeoquímica del sitio kárstico	63
4.4.1	Selección de los sitios y períodos de muestreo	63
4.4.2	Sistemática del muestreo <i>in situ</i> y determinaciones de laboratorio	63
4.4.3	Evolución fisicoquímica	65
	<i>i)</i> Presión parcial de bióxido de carbono ( $pCO_2$ )	66
	<i>ii)</i> Índice de saturación de la calcita ( $IS_C$ )	66
	<i>iii)</i> Dureza total y ablandamiento natural	68
	<i>iv)</i> Evolución natural del pH	68
4.4.4	Procesos hidrogeoquímicos de la región de estudio	68
4.4.5	Análisis multivariado de componentes principales	69
4.5	Diseño de la solución sintética de alta dureza	70
4.5.1	Balance iónico del agua natural	71

4.5.2	Selección de sales inorgánicas	71
4.5.3	Preparación de las soluciones concentradas	72
4.6	Evaluación experimental de la aireación en el proceso de ablandamiento	73
4.6.1	Efecto de la interfase aire-agua ( <i>IAA</i> )	74
4.6.2	Efecto sobre la interfase sólido-agua ( <i>ISA</i> )	77
4.7	Evaluación de los procesos de sorción	82
4.7.1	Cinética de sorción	83
4.7.2	Isotermas de sorción	86
4.7.3	Pruebas de columna	89
4.7.4	Análisis y diseño del tratamiento	92
4.8	Aplicación de los procesos en pruebas a escala <i>piloto</i>	92
4.8.1	Aireación de película delgada ( <i>APD</i> )	93
4.8.2	Filtración con clinoptilolita natural	96
4.8.3	Combinación de procesos <i>in situ</i> a escala piloto	98

## CAPÍTULO V

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1	Introducción	101
5.2	Estructuración de los resultados	102
5.3	Descripción general de la zona de estudio	103
5.4	Caracterización hidrogeoquímica del sitio kárstico	108
5.4.1	Selección de los sitios y períodos de muestreo	108
5.4.2	Determinación de parámetros	112
5.4.3	Evolución fisicoquímica	112
	<i>i</i> ) Presión parcial de bióxido de carbono ( $pCO_2$ )	114
	<i>ii</i> ) Índice de saturación respecto a la calcita ( $IS_C$ )	118

iii) Dureza total y ablandamiento natural	120
iv) Evolución natural del pH	123
5.4.4 Procesos hidrogeoquímicos de la región de estudio	127
5.4.5 Análisis multivariado de componentes principales	131
5.5 Diseño de la solución sintética de alta dureza	137
5.5.1 Balance iónico del agua natural	139
5.5.2 Selección de sales inorgánicas	139
5.5.3 Preparación de las soluciones concentradas	143
5.6 Evaluación experimental de la aireación en el proceso de ablandamiento	146
5.6.1 Efecto de la interfase aire-agua (IAA)	147
5.6.2 Efecto sobre la interfase sólido-agua (ISA)	157
5.7 Evaluación de los procesos de sorción	164
5.7.1 Cinética de sorción	164
5.7.2 Isotermas de sorción	171
5.7.3 Pruebas de columna	179
5.8 Aplicación de los procesos en pruebas piloto	182
5.8.1 Aireación de película delgada	184
5.8.2 Filtración con clinoptilolita natural	191

<b>CAPÍTULO VI</b>	
<b>CONCLUSIONES</b>	199

<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	204
---------------------	-----

# LISTA DE FIGURAS

---

<b>FIGURA 2-1</b>	Producción de langostino en el Estado de México respecto al conjunto de entidades sin litoral, de 1990 a 2000. (SAGARPA, 2000).....	13
<b>FIGURA 2-2</b>	Clasificación del grado de dureza de las aguas naturales. Se señala el rango de dureza con el cual se obtiene una productividad fitoplanctónica idónea para la acuicultura. La productividad acuícola para cada rango se puede consultar en la tabla 2-2.....	22
<b>FIGURA 2-3</b>	Efecto del gradiente de $pH$ en el crecimiento del langostino en función de la disponibilidad iónica de $Ca^{2+}$ y $HCO_3^-$ , con lo que se lleva a cabo el proceso de mineralización cuticular.....	25
<b>FIGURA 2-4</b>	Frecuencia de muda ( $FM$ ) de <i>M. rosenbergii</i> para cuatro periodos de desarrollo en su ciclo de vida: a) estadíos larvarios en medio salobre, la $FM$ puede ocurrir de 2 a 3 veces al día; b) poslarva en medio dulceacuícola, la $FM$ ocurre cada 3 a 9 días, en esta fase inicia el período crítico de adaptación por el ingreso a los sistemas de cultivo; c) juvenil en engorda, la $FM$ ocurre cada 13 a 20 días; d) adulto, la $FM$ una vez alcanzada su maduración física y reproductiva ocurre cada 20 a 42 días. La $FM$ y los períodos de desarrollo varían según las condiciones del sistema de cultivo, tales como la densidad, calidad del agua y manejo, entre otros.....	27
<b>FIGURA 2-5</b>	Crecimiento de poslarvas de <i>Macrobrachium rosenbergii</i> en función de la dureza del agua. Se indica el rango óptimo de crecimiento. Modificado de Vazquez <i>et al.</i> , (1989).....	29
<b>FIGURA 2-6</b>	Efecto de las diferentes concentraciones de dureza del agua sobre el crecimiento y desarrollo del langostino. Resumen gráfico obtenido de la revisión del apartado 2.6, en la que se analiza y define, el rango ideal de dureza para la especie.....	31
<b>FIGURA 3-1</b>	Ilustración esquemática de un acuífero kárstico. Se indican en el diagrama los diferentes componentes cuya magnitud depende del grado de desarrollo de la karstificación, la cual es función directa de la disolución de las rocas carbonatadas.....	37
<b>FIGURA 3-2</b>	Diagrama conceptual del efecto de las cascadas en la reducción de la dureza del agua (Modificado de Zhang <i>et al.</i> , 2000).....	46
<b>FIGURA 3-3</b>	Transición del flujo de agua bajo condiciones de inmersión libre y flujo en pendiente. Modificado de Zhang <i>et al.</i> , 2001. Los efectos que conforman el proceso de aireación así como su repercusión en el ablandamiento natural se muestran con detalle en la figura 3-2.....	47
<b>FIGURA 4-1</b>	Diagrama de la columna experimental utilizada para la evaluación de las diferentes interfases aire-agua utilizando diferentes tipos de difusores y flujos de aire.....	76

<b>FIGURA 4-2</b>	Modelo experimental utilizado para la evaluación de la precipitación superficial de la dureza del agua sobre tabletas de calcita por efecto de las diferentes incidencias de las IAA. La ubicación de las tabletas de calcita respecto a la IAA es: incidencia directa (14 cm sobre la IAA), incidencia indirecta (7 cm sin contacto con la IAA) y sin incidencia (-7 cm respecto al difusor).....	80
<b>FIGURA 4-3</b>	Diagrama de la evaluación del proceso de sorción utilizando columnas empacadas con clinoptilolita. Se observan los diferentes puntos de muestreo: en la solución de entrada a la columna, en los puntos intermedios y a la salida de la reacción.....	91
<b>FIGURA 4-4</b>	Columna de desgasificación de película delgada diseñada para las pruebas piloto en el sitio de estudio. Las 6 charolas superiores que contienen pequeñas secciones de tubo de PE flexible distribuyen el flujo a través de las perforaciones realizadas en la base incrementando la IAA. En la figura: <i>a</i> ) entrada del caudal, <i>b</i> ) charolas de lámina galvanizada, <i>c</i> ) lecho de segmentos de polietileno, <i>d</i> ) charola de captación del flujo y <i>e</i> ) salida del agua. Se señalan dimensiones.....	95
<b>FIGURA 4-5</b>	Prototipo de filtración utilizado para las pruebas piloto de sorción. Se distinguen: (1) entrada del caudal, (2) prefiltración mecánica, (3) lecho de clinoptilolita y (4) descenso del agua por gravedad que conduce a la salida del filtro. Se indica la dirección de flujo y las dimensiones en metros.....	97
<b>FIGURA 4-6</b>	Secuencia combinada del ablandamiento en el sitio de estudio. Se indican los procesos naturales ocurridos en (a) manantial principal y (b) captación secundaria, además de los procesos inducidos con los modelos piloto de: (c) aireación de película delgada y (d) sorción con clinoptilolita. Se señalan algunas cotas de referencia y las profundidades de los piezómetros colocados en el lecho de filtrante.....	99
<b>FIGURA 5-1</b>	Localización de la zona de estudio, que por sus características climatológicas y de calidad del agua, se encuentra dentro de la región acuícola (a) potencial para el cultivo de langostino (INEGI, 1994). En el mapa geológico (b) se observa la extensión e incidencia del karst al sur de la entidad (IFOMEGEM, 2007).....	104
<b>FIGURA 5-2</b>	Fotografías de travertinos formados en el sitio de estudio. En las imágenes <i>a</i> ) corresponde a los conductos formados por la disolución de las rocas carbonatadas, y en <i>b</i> ) se aprecian los precipitados de $CaCO_3$ sobre la superficie de otros minerales presentes en estas formaciones.....	107
<b>FIGURA 5-3</b>	Ubicación de los diferentes puntos de muestreo y los diferentes componentes que integran la zona de estudio. En el plano (sin escala) se indican cada uno de los sitios de muestreo: (1) manantial principal, (2, 3 y 4) captaciones, (5) entrada del agua a la unidad acuícola, (6) efluente de la unidad y (7) río adyacente. Las características principales de cada sitio se muestran en la tabla 5-1.....	110
<b>FIGURA 5-4</b>	Esquematación de la evolución química del agua respecto a la $pCO_2$ en la zona de estudio influenciada por el descenso topográfico del terreno. El perfil del terreno (no a escala) ilustra los sitios de muestreo: manantial principal (1), captaciones (2, 3 y 4), entrada al sistema acuícola (5) y la salida de esta unidad (6), además del río adyacente (7). La ubicación en el plano de cada sitio se muestra en la figura 5-2 y la descripción general en la tabla 5-1.....	115

<b>FIGURA 5-5</b>	Evolución del índice de saturación de la calcita ( $IS_C$ ) a través del descenso del caudal del agua en el sitio de estudio. El perfil del terreno (no a escala) ilustra los sitios de muestreo: (1) manantial principal, (2, 3 y 4) captaciones, (5) agua que ingresa al sistema acuícola, (6) efluente de la unidad y (7) río adyacente. Se indica el rango de equilibrio del índice de saturación respecto a la calcita ( $IS_C = \pm 0.2$ ) considerado para el presente estudio. La ubicación de cada sitio en el plano horizontal se muestra en la figura 5-2 y las características generales de cada uno en la tabla 5-1.....	119
<b>FIGURA 5-6</b>	Evolución de la concentración de la dureza total en el descenso del caudal del agua en la zona de estudio. El perfil del terreno (no a escala) ilustra los sitios de muestreo: (1) manantial principal, (2, 3 y 4) captaciones, (5) agua que ingresa al sistema acuícola, (6) efluente de la unidad y (7) río adyacente. La ubicación de cada sitio en el plano horizontal se muestra en la figura 5-2 y las características generales de cada uno en la tabla 5-1.....	122
<b>FIGURA 5-7</b>	Evolución del pH durante el descenso del caudal en la zona de estudio. El perfil del terreno (no a escala) ilustra los sitios de muestreo: (1) manantial principal, (2, 3 y 4) captaciones, (5) agua que ingresa al sistema acuícola, (6) efluente de la unidad y (7) río adyacente. La ubicación de cada sitio en el plano horizontal se muestra en la figura 5-2 y las características generales de cada uno en la tabla 5-1.....	125
<b>FIGURA 5-8</b>	Porcentaje de especies carbonatadas en función del pH del agua. Se indica el rango dentro del cual fluctúa el pH del sitio de estudio. (Modificado de Hounslow, 1995).....	126
<b>FIGURA 5-9</b>	Diagrama de Piper para los tres períodos estacionales de muestreo establecidos en la zona de estudio. La flechas indican una mayor disolución iónica para la temporada lluviosa .....	129
<b>FIGURA 5-10</b>	Diagramas semi-logarítmicos de Schöeller de los muestreos realizados en cada período estacional: <i>a</i> ) lluvioso templado, <i>b</i> ) estiaje templado-frío y <i>c</i> ) estiaje cálido. Las líneas de colores identifican a cada sitio de muestreo, sin especificar a que sitio corresponde.....	130
<b>FIGURA 5-11</b>	Distribución de variables hidrogeoquímicas como resultado de la aplicación del análisis factorial mediante el método de componentes principales. El porcentaje de varianza explicada se muestra entre paréntesis para cada componente: (a) Componentes I y II y (b) Componentes I y III.....	134
<b>FIGURA 5-12</b>	Relación entre la alcalinidad y el contenido de (a) $Ca^{2+}$ y (b) $Mg^{2+}$ para los tres muestreos estacionales realizados en la zona de estudio. Las tendencias marcadas por las flechas ascendentes indican un mayor enriquecimiento del $CO_2$ disuelto para la temporada lluviosa. Un decremento de la alcalinidad aunada a un ligero incremento de los iones de $Ca^{2+}$ y $Mg^{2+}$ disueltos está asociado a procesos de dedolomitización.....	136
<b>FIGURA 5-13</b>	Concentraciones de sulfatos respecto a los siguientes parámetros hidroquímicos: (a) $Mg^{2+}$ , (b) pH, (c) $Ca^{2+}$ y (d) $Cl^-$ , para los diferentes muestreos realizados en la zona de estudio. En el grupo de puntos correspondiente a cada período estacional no se hace distinción individual de los sitios de muestreo.....	138
<b>FIGURA 5-14</b>	Columna experimental utilizada para la determinación de las diferentes interfases aire-agua en función del flujo de aire introducido y las características de los difusores. La fotografía muestra el ascenso de las burbujas en una de las pruebas para el cálculo de la IAA. Las dimensiones de la columna están especificadas en la figura 4-1.....	150

<b>FIGURA 5-15</b>	Obtención experimental de las IAA utilizando difusores de poro medio y poro fino en función del flujo de aire introducido. Los valores seleccionados de <i>a</i> )1370, <i>b</i> )3500 y <i>c</i> )4804 $cm^2$ , fueron utilizados para la simulación de los efectos de aireación en el laboratorio.....	151
<b>FIGURA 5-16</b>	Modelo experimental de laboratorio en operación durante las pruebas de aireación con la ISA. Se señala en la fotografía: <i>a</i> ) la columna de burbujeo producida por el difusor ( <i>b</i> ), la colocación de las tabletas de calcita respecto a las diferentes incidencias de la IAA, siendo <i>c</i> ) -7 <i>cm</i> debajo del difusor, <i>d</i> ) 7 <i>cm</i> sobre el difusor sin incidencia directa, <i>e</i> ) 14 <i>cm</i> sobre la columna de burbujeo y <i>f</i> ) los electrodos con los que se monitoreó la evolución fisicoquímica de la solución sintética de alta dureza. Las dimensiones se muestran en la figura 4-2.....	153
<b>FIGURA 5-17</b>	Evolución del pH, $CO_2$ disuelto, dureza total y conductividad eléctrica, durante las pruebas de aireación con ISA en función del tiempo utilizando solución sintética en el contenedor y las interfases aire-agua (IAA) de 193, 490 y 673 $cm^2$ .....	155
<b>FIGURA 5-18</b>	Tabletas de calcita de distintos orígenes utilizadas en las pruebas experimentales de aireación. <i>a</i> ) calcita óptica de Zacatecas, <i>b</i> ) calcita óptica del País Vasco, <i>c</i> ) calcita dolomítica del País Vasco y <i>d</i> ) roca caliza de San Luis Potosí.....	158
<b>FIGURA 5-19</b>	Efecto de la precipitación de la dureza sobre tabletas de calcita durante las pruebas de aireación en laboratorio. En el eje X se identifican las diferentes interfases aire agua IAA utilizadas: 673, 490 y 193 $cm^2$ , así como el origen de las tabletas de calcita: C1 y C2 (calcita óptica de Zacatecas); C3 (calcita óptica del País Vasco); C4 (calcita dolomítica del País Vasco); C5(roca caliza de SLP) y C6 (calcita óptica de Zacatecas reutilizada). La incidencia de aireación sobre las tabletas dada por la ubicación de las tabletas respecto al difusor, se muestra en la figura 4-2. El peso de las tabletas osciló entre los 14 y 18 g.....	161
<b>FIGURA 5-20</b>	Modificaciones en las propiedades ópticas de la calcita al término de las pruebas de aireación utilizando una IAA de 673 $cm^2$ . Se observa una reducción notable en la transparencia y la doble refracción del cristal respecto a cada tipo de incidencia de aireación sobre la superficie de las tabletas: ( <i>a</i> ) sin incidencia de aireación, ( <i>b</i> ) con incidencia indirecta y ( <i>c</i> ) con incidencia directa. La ubicación de las tabletas en las pruebas de ISA se describen en el apartado 4.5.2 y del proceso experimental utilizado en la figura 4-2.....	165
<b>FIGURA 5-21</b>	Efecto de la precipitación superficial del $CaCO_3$ de la solución sintética sobre tabletas de calcita óptica en las pruebas de ISA respecto a la incidencia de aireación. Las fotografías 40X muestran en ( <i>a</i> ) superficie antes de la prueba, ( <i>b</i> ) tableta sin incidencia de aireación con algunos precipitados sobre las vetas de corte, ( <i>c</i> ) disminución de la transparencia en calcita con incidencia indirecta de aireación y ( <i>d</i> ) cobertura total de precipitados de $CaCO_3$ en tableta con incidencia directa de aireación al término de las pruebas.....	166
<b>FIGURA 5-22</b>	Capacidad de sorción de la dureza de la solución sintética utilizando clinoptilolita natural y clinoptilolita homoionizada a fase sódica. El ajuste presentado corresponde a los modelos de ( <i>a</i> ) primer orden de Lagergren y ( <i>b</i> ) pseudo-segundo orden de Ho .....	168
<b>FIGURA 5-23</b>	Mecanismos limitantes en la cinética de sorción de la dureza utilizando ( <i>a</i> ) clinoptilolita natural y ( <i>b</i> ) clinoptilolita homoionizada a estado sódico. Se muestra en ambas gráficas la capacidad de sorción de dureza total ( $q_t$ ) de los minerales en función de la raíz del tiempo de contacto ( $t^{1/2}$ ) para distinguir el tipo de difusión predominante.....	170

<b>FIGURA 5-24</b>	Concentración remanente de dureza total en función de la cantidad de mineral sorbente utilizado durante las pruebas batch. La línea punteada indica la concentración ideal de dureza requerida al final de la reacción ( $110 \pm 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ), así mismo, el área azul señala la cantidad de clinoptilolita necesaria para conseguir el ablandamiento requerido en estas condiciones experimentales.....	173
<b>FIGURA 5-25</b>	Capacidad de sorción de dureza ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) en pruebas batch para la clinoptilolita natural, natural reutilizada, sódica y sódica reutilizada, en función de la cantidad de mineral sorbente.....	174
<b>FIGURA 5-26</b>	Comparación de isotermas de Langmuir y Freundlich obtenidas de los resultados experimentales en las pruebas batch para: a) clinoptilolita natural, b) clinoptilolita natural reutilizada, c) clinoptilolita sódica y d) clinoptilolita sódica reutilizada.....	176
<b>FIGURA 5-27</b>	Funcionamiento de la columna durante las pruebas de sorción utilizando solución sintética de alta dureza en contacto con clinoptilolita natural (CN) y clinoptilolita sódica (CS), en función de los volúmenes poro. $C_0 = 240 \pm 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ como $\text{CaCO}_3$ . Se indican los puntos de ruptura para a) CN y b) CS, los puntos de agotamiento c) CN y d) CS, así como los recesos en la operación de la columna: e) 3 días y f) 10 días.....	180
<b>FIGURA 5-28</b>	Secuencia de procesos de ablandamiento ocurridos en el sitio de estudio donde se implementaron las pruebas piloto de aireación de película delgada y sorción con clinoptilolita. Se indican los sitios de muestreo: (1) manantial <i>La Hacienda</i> ; (2) salida de derivación del caudal; (3) entrada a la columna de aireación; (4) salida de la columna; (5-10) piezómetros colocados a distintas alturas en la celda de filtración con clinoptilolita y (11) salida del filtro de sorción. El período de muestreo se realizó cada 2 h .....	185
<b>FIGURA 5-29</b>	Evolución temporal de conductividad eléctrica, alcalinidad, $\text{CO}_2$ disuelto y pH en función del tiempo de reacción. Los parámetros permanecen constantes para A) manantial principal y B) entrada a la columna de aireación y C) salida de la columna de aireación. Los tiempos correspondientes a las 2, 4, 6 y 8 h, fueron determinados a la salida de la filtración con clinoptilolita marcada en la figura 5- 29 como sitio 11 .....	186
<b>FIGURA 5-30</b>	Comparación de la eficiencia de desgasificación del $\text{CO}_2$ entre el proceso natural y el inducido con APD, para determinaciones realizadas en temporadas de estiaje templado ET y cálido lluvioso CLL. Se indican los diferentes efectos de aireación que influyeron en la evolución química del agua.....	190
<b>FIGURA 5-31</b>	Pruebas de ablandamiento <i>in situ</i> mediante la implementación de los modelos a escala piloto: columna de aireación de película delgada y filtro de sorción con clinoptilolita. Se muestran algunos aspectos operativos .....	198

# LISTA DE TABLAS

---

<b>TABLA 2-1</b>	Rangos y valores cualitativos de tolerancia de los principales parámetros fisicoquímicos para el cultivo del langostino <i>Macrobrachium rosenbergii</i> .....	18
<b>TABLA 2-2</b>	Clasificación del grado de dureza de las aguas naturales. Se señala el rango de dureza con el cual se obtiene una productividad fitoplanctónica idónea para la acuicultura. La productividad para cada rango se puede consultar en la tabla 2-2.....	20
<b>TABLA 3-1</b>	Clasificación y análisis comparativo de la eficiencia de los procesos de ablandamiento.....	58
<b>TABLA 4-1</b>	Parámetros de control determinados para la caracterización del agua procedente de los diferentes puntos de muestreo en la zona de estudio.....	64
<b>TABLA 4-2</b>	Origen y características físicas generales de las tabletas de calcita utilizadas en las pruebas experimentales de aireación.....	79
<b>TABLA 4-3</b>	Listado de propiedades físicas y químicas de la clinoptilolita granular utilizada en las pruebas experimentales batch y de columna, en el que se incluyen algunos valores de referencia para clinoptilolita similar.....	84
<b>TABLA 5-1</b>	Características físicas e hidrodinámicas de los puntos de muestreo ubicados en el sitio de estudio. Las captaciones 1 a 4 confluyen a la unidad acuícola.....	111
<b>TABLA 5-2</b>	Composición fisicoquímica del agua del sitio de estudio, resumen de parámetros obtenidos para tres períodos estacionales de muestreo. La ubicación en el plano de cada sitio se presenta en la figura 5-3.....	113
<b>TABLA 5-3</b>	Matriz de correlación de las variables hidroquímicas, determinadas en las diferentes campañas de muestreo, para la obtención del análisis factorial de componentes principales.....	133
<b>TABLA 5-4</b>	Caracterización del agua del sitio manantial la Hacienda, utilizada como modelo para la preparación de soluciones sintéticas de alta dureza.....	140
<b>TABLA 5-5</b>	Composición iónica mayoritaria del agua natural tomada como solución patrón. Se indican las concentraciones determinadas en el muestreo y el ajuste realizado para la obtención del balance iónico exacto.....	141
<b>TABLA 5-6</b>	Matriz de sales utilizadas que resumen el balance de iones mayoritarios para la preparación de agua de alta dureza. Los valores están dados en $\mu eq L^{-1}$ .....	142
<b>TABLA 5-7</b>	Listado de sales inorgánicas utilizadas para la preparación de las soluciones concentradas de acuerdo a los iones disueltos que debe contener la solución sintética final.....	144

<b>TABLA 5-8</b>	Descripción para la preparación de la solución sintética de alta dureza de acuerdo al balance de la muestra del agua del manantial <i>La Hacienda</i> . Se indican las sales inorgánicas, la masa de sal a disolver por litro de agua desionizada y el factor de concentración.....	145
<b>TABLA 5-9</b>	Factores de dilución para la preparación de una solución sintética a partir de las cuatro soluciones concentradas.....	146
<b>TABLA 5-10</b>	Parámetros experimentales de aireación utilizados para el cálculo de la interfase aire-agua en pruebas de burbujeo en columna introduciendo flujos de aire variables.....	149
<b>TABLA 5-11</b>	Parámetros en las isothermas de equilibrio utilizando clinoptilolita natural, clinoptilolita natural reutilizada, clinoptilolita sódica y clinoptilolita sódica reutilizada en contacto con soluciones sintéticas de alta dureza.....	178
<b>TABLA 5-12</b>	Comparación de la desgasificación natural del $CO_2$ dada por los saltos en el perfil del terreno, respecto a la desgasificación de $CO_2$ inducida con la columna de aireación de película delgada.....	188
<b>TABLA 5-13</b>	Parámetros experimentales que condujeron al diseño del filtro de sorción con clinoptilolita para las pruebas piloto <i>in situ</i> .....	192
<b>TABLA 5-14</b>	Resumen de las características operativas del sistema de ablandamiento <i>in situ</i> , expresadas en términos cualitativos y cuantitativos.....	197

---

# CAPÍTULO I

---

## Introducción

### 1.1 Contexto de la investigación

La remoción de la dureza del agua constituye un importante campo de investigación, especialmente cuando la utilización de este recurso está destinada a una actividad distinta al uso doméstico o industrial. Tal es el caso del tratamiento del agua para la acuicultura, actividad que precisa, en ciertas fases de los cultivos, del control de diversos parámetros de calidad, entre los que destaca la dureza. En este sentido, la factibilidad del planteamiento de mecanismos de ablandamiento para el tratamiento del agua en esta actividad particular se ha sustentado, inicialmente, en la comprensión de los principios fundamentales acerca del origen y fluctuación natural de las altas concentraciones de iones disueltos, especialmente cuando el agua proviene de manantiales originados en acuíferos kársticos.

Aunque la presencia de altas concentraciones de dureza en el agua supone una característica inocua para la salud y el medio ambiente, esta condición ha propiciado numerosos estudios multidisciplinarios debido a su inconveniencia durante la conducción hidráulica, ya sea a nivel doméstico o industrial por la constante generación y acumulación de precipitados insolubles al interior de las tuberías. Sin embargo, un enfoque particular, que se ha visto relegado acerca de los efectos de la dureza en el agua, radica en la asociación que esta concentración tiene con la productividad natural en el medio acuático, así como los diferentes efectos biológicos que puede ocasionar sobre los organismos que habitan este entorno.

Desde el punto de vista de la acuicultura, la presencia de diferentes concentraciones de dureza disuelta tiene varias acepciones y efectos, los cuales repercuten principalmente sobre la fisiología de los organismos cultivados. En el medio acuático, los requerimientos y límites de tolerancia respecto a las concentraciones de dureza disuelta son variables, tanto para cada especie cultivada como para cada fase en el desarrollo de los organismos. Sin llegar a ser concluyente se podría definir, a partir de un análisis de diversas fuentes (Vazquez *et al.*, 1989; Brown, 1991; Stickney, 1994; Lee y Wickins, 1997; New y Valenti, 2000), que un rango aconsejable de dureza en el agua podría ubicarse, de acuerdo con una nomenclatura cualitativa, entre la clasificación denominada como *ligeramente dura* a la *moderadamente dura*, es decir alrededor de los 80 a 110  $mg \cdot L^{-1}$ . Este rango de concentración corresponde a las aguas con una alta productividad natural, por lo que puede aplicarse, salvo casos muy particulares, a la mayoría de las especies dulceacuícolas.

Una de las especies de alto valor económico cultivadas en el Estado de México es el langostino *Macrobrachium rosenbergii*, especie que requiere un conjunto estricto de parámetros fisicoquímicos del agua. En la zona geográfica, donde se cultiva esta especie, el suministro de agua dulce proviene de manantiales de origen kárstico, esta característica le confiere diversas ventajas a la utilización del recurso hídrico: el agua mantiene una temperatura relativamente constante, salvo excepciones, los caudales se encuentran libres de contaminantes, además de que carecen de patógenos y/o depredadores. Sin embargo, de acuerdo con Zweig *et al.*, 1999, el agua de estas fuentes generalmente carece de

oxigenación suficiente para la acuicultura, la disolución de gases potencialmente nocivos para los organismos en cultivo está presente y, especialmente, se tienen altas concentraciones de dureza disuelta.

El estudio de los sistemas kársticos ha sido tratado, por muchos años, dentro de criterios científicos singulares, eximiéndolos de sujetarse a las leyes normales de la hidrología hidrogeología y geomorfología (Leibundgut *et al.*, 1998). La complejidad de los sistemas hidrológicos kársticos ha mermado en muchos casos el entendimiento de este tipo de estructuras naturales, situación que ha derivado en problemas ambientales y de desarrollo inadecuados, por lo que el interés en la actualidad ha sido creciente. Un 25 % de la población mundial depende de los recursos hídricos originados en acuíferos kársticos para uso potable, agrícola e industrial (Leibundgut *et al.*, 1998; Chandler y Bisogni, 1999), siendo, frecuentemente, el agua kárstica a escala regional el único recurso hídrico disponible.

La presente investigación se sitúa dentro de un contexto que involucra, por una parte, el componente biológico citado anteriormente, aunado al análisis de la diferente gama de procesos de ablandamiento aplicables a la acuicultura. Esta relación se ha asociado a un componente fundamental dado por la comprensión de los principios esenciales acerca del origen de la dureza del agua. Considerando que se cuenta con una amplia gama de operaciones unitarias aplicables al ablandamiento de aguas de origen kárstico, una aplicación específica de estos mecanismos en acuicultura conlleva un grado de complejidad en el que deben considerarse simultáneamente diversos aspectos, entre los que se incluyen: las variaciones espacio-temporales en la disolución iónica, las reacciones fisicoquímicas en el agua por efecto de los mecanismos naturales o inducidos del ablandamiento, la interacción del conjunto de parámetros fisicoquímicos del medio con los requerimientos biológicos de las especies en cultivo, así como la viabilidad técnica y económica de la implementación de estos procesos.

## 1.1 Ablandamiento del agua kárstica en acuicultura

En materia de remoción de dureza, la investigación tiende generalmente a la reducción en los costos de inversión y operación respecto a una extensa gama de procesos unitarios bien desarrollados. La implementación de procesos de ablandamiento en el agua destinada a la acuicultura, para el caso particular abordado en la presente investigación, se encuentra limitada por aspectos biológicos, relativos a la sensibilidad de la especie a los cambios ocurridos en la composición del medio acuoso, así como del factor económico asociado al tratamiento. Estos aspectos reducen significativamente la aplicación práctica de los importantes avances en la investigación teórica surgida en esta materia, por lo que algunas técnicas altamente sofisticadas exhiben un notable desfase entre el desarrollo tecnológico propuesto respecto a su aplicación a sistemas concretos. Así, la investigación presentada dentro de este contexto se ha dirigido esencialmente al planteamiento de una combinación de mecanismos, naturales e inducidos, reductores de la dureza del agua utilizada en acuicultura, la cual, en este caso particular, tiene su origen en un sistema kárstico.

El planteamiento integral de una aplicación factible de procesos de ablandamiento del agua ha considerado la revisión de diferentes mecanismos, entre los que se encuentran los métodos físicos, principalmente realizados con procesos de adsorción (Ramakrishna y Viraraghavan, 1997; Meshko *et al.*, 2001) y membranas (Adham *et al.*, 1996; Chellam *et al.*, 1998) los métodos fisicoquímicos dados por reacciones de precipitación (McCafferty *et al.*, 2000; Chao y Westerhoff, 2002), la aireación (Zhang *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2004) y el intercambio iónico (Faust y Aly, 1999; Cinar y Beler-Baikal, 2005 ) y, aunque no es propiamente la inducción de un mecanismo de ablandamiento, existe también el proceso biológico dado por el efecto de la actividad fitoplanctónica (Droste, 1997). Todas las operaciones unitarias anteriormente citadas se rigen por una serie de mecanismos muy variables, que dan como resultado diferentes eficiencias para la remoción de dureza.

El proceso selectivo, a partir de la extensa gama de metodologías disponibles, mencionadas con antelación, en materia de reducción de la dureza del agua, está acotado por tres factores principales: en primer lugar, la sensibilidad de las especies en cultivo a las altas

concentraciones de dureza disuelta, lo cual delimita el rango de concentración que debe alcanzarse con la aplicación de los procesos de ablandamiento; un segundo aspecto es relativo a las restricciones marcadas por la especie en cultivo a las modificaciones colaterales que pudieran ocurrir sobre algunos parámetros vitales, por ejemplo el pH, por efectos del tratamiento del agua, y, finalmente, hay que destacar el costo que implica la implementación de los procesos y su manejo, debido a la necesaria rentabilidad que exigen este tipo de actividades productivas. Estos razonamientos orientaron la tendencia experimental de la presente investigación hacia el aprovechamiento y optimización de los mecanismos naturales de ablandamiento, considerando la efectividad de la interacción de diferentes procesos viables y la economía en el diseño.

Un aspecto fundamental, sobre el cual se ha cimentado la secuencia experimental de la presente investigación, es el estudio de la interacción de los diferentes componentes físicos propios de un sistema kárstico, sus variaciones hidrodinámicas espacio-temporales, los procesos geoquímicos dominantes en esta zona y su influencia en el ablandamiento natural del agua (Zhang *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2004). De esta manera, a partir de la comprensión de los mecanismos preferenciales que ocurren durante la reducción natural de la dureza del agua en el sitio de estudio, se definieron las diferentes fases experimentales que posibilitaron la simulación en el laboratorio de los diferentes procesos y su posterior aplicación en el campo dirigida a solventar la problemática expuesta.

## **1.2 Objetivo y alcances**

El objetivo principal de esta investigación está dirigido al desarrollo y adecuación de distintas metodologías para la reducción de la dureza del agua, las cuales se han fundamentado en el aprovechamiento y optimización de los mecanismos naturales de ablandamiento, propiciados por la ruptura del equilibrio químico del agua de origen kárstico, a partir del incremento de la interfase aire-agua y la turbulencia, en combinación con procesos de sorción, integrando las diferentes reacciones en condiciones cercanas a la neutralidad del pH.

La consecución de este objetivo se estructura de cuatro componentes principales: (a) una caracterización hidrogeoquímica espacio-temporal de la zona kárstica, (b) la simulación experimental de varios efectos naturales de ablandamiento (c) la ejecución de procesos de sorción y (d) la verificación de los resultados obtenidos mediante la implementación de un esquema comparativo de pruebas compuesto por modelos piloto.

A partir de una extensa revisión acerca de los niveles de adaptación de *Macrobrachium rosenbergii*, respecto a diferentes concentraciones de dureza del agua, se expone una apreciación global de la influencia fisiológica de este parámetro, a la vez que se establecen rangos de estos valores para la obtención de tasas óptimas de crecimiento y sobrevivencia de la especie. Paralelamente, la realización de un análisis comparativo acerca de la extensa tecnología desarrollada para la remoción de la dureza del agua evidencia la posibilidad de modificar la composición de este parámetro mediante la aplicación de operaciones unitarias específicas. La concertación de ambas vertientes ha sido referida con amplitud en el artículo *Sistemas de ablandamiento del agua y su influencia en la respuesta fisiológica del langostino Macrobrachium rosenbergii* (Bibiano *et al.*, 2005), en donde se expone el análisis que conlleva a inducir la viabilidad de combinar procesos caracterizados por la neutralidad de sus reacciones químicas, mediante la aplicación de mecanismos de aireación y sorción, con los que se da un especial énfasis a la importancia que tienen los efectos físicos ocurridos en el medio natural, capaces de modificar el equilibrio químico del agua originada en los sistemas carbonatados, propiciando un ablandamiento apropiado de acuerdo con el enfoque particular dado en esta publicación.

El empleo de diferentes procedimientos analíticos para determinar la caracterización de las aguas asociadas a una formación carbonatada, haciendo énfasis en la importancia de determinados indicadores que permiten conocer los procesos de ablandamiento natural de las aguas, ha posibilitado la interpretación de sus modificaciones espacio-temporales debidas a los diferentes elementos fisiográficos e hidrogeoquímicos que intervienen desde su captación hasta su utilización final en una unidad de producción acuícola. La elaboración de diagramas convencionales asociados al análisis multivariado, por un lado, y el análisis gráfico de la evolución espacio-temporal de los parámetros de control, por otro,

han proporcionado información precisa sobre las características de las aguas procedentes del acuífero kárstico en cuestión, así como elementos para establecer una descripción de su evolución hidrogeoquímica posterior, siendo estos aspectos útiles a considerar cuando la composición química del agua tenga que someterse a modificaciones de acuerdo a los requerimientos particulares para su utilización. Así mismo, la caracterización hidrogeoquímica espacio-temporal en la zona kárstica bajo estudio permitió un planteamiento metodológico en condiciones reales.

La implementación de un esquema experimental para el ablandamiento del agua basado en dos técnicas fisicoquímicas fundamentales: la aireación que incrementa la interfase aire-agua, y los procesos de sorción mediante la utilización de clinoptilolita natural, sustentó la hipótesis para combinar mecanismos de ablandamiento que integraran procesos fisicoquímicos dados por la aireación y la sorción. Bajo estas condiciones, se procedió al diseño de dos prototipos para analizar con mayor detalle estos mecanismos de ablandamiento a partir de una metodología sistemática que comprende la obtención experimental de parámetros de diseño, condiciones de operación y mecanismos esenciales que permitieran la remoción factible de la dureza del agua.

### **1.3 Organización de la tesis**

La tesis se encuentra organizada en 5 capítulos que comprenden cada uno de los rubros esenciales que sustentan la problemática expuesta, el planteamiento de la metodología experimental y los resultados obtenidos de acuerdo con el objetivo central de la presente investigación.

El *Capítulo 2* expone la problemática asociada a la calidad del agua en acuicultura, enfocada al cultivo del langostino *Macrobrachium rosenbergii*, analizando la importancia de los parámetros fisicoquímicos del medio acuático que condicionan el desarrollo de los organismos cultivados, así como una revisión extensa del efecto de la dureza del agua en el desarrollo del langostino. A partir de la consideración de las características del agua de la zona de estudio, situada en una zona kárstica y semiárida, en la que predominan las altas

concentraciones de dureza, se argumenta la importancia que pueden tener estas zonas desde el punto de vista de la acuicultura, especialmente con el cultivo de este crustáceo.

El **Capítulo 3** refiere las generalidades relativas al origen de la dureza del agua en los sistemas kársticos, así como las reacciones involucradas en los procesos de disolución de minerales que ocurren al interior de este tipo de formaciones carbonatadas. Este apartado se complementa con un resumen, logrado a partir de una revisión extensa en la literatura de los diferentes procesos que logran el ablandamiento, los cuales incluyen las operaciones unitarias preexistentes y los procesos naturales de reducción de la dureza. Se incluye, así mismo, un análisis comparativo de los distintos procesos.

El **Capítulo 4** describe la secuencia metodológica que condujo a la comprensión de los mecanismos preferenciales ocurridos durante la reducción de las concentraciones de dureza del agua. Se integra de cinco rubros experimentales: (i) una caracterización hidrogeoquímica del sitio kárstico en estudio, (ii) la preparación de soluciones sintéticas de composición equiparable con el agua natural caracterizada, (iii) el diseño de un modelo experimental para evaluar los efectos físicos de la aireación como precursores del ablandamiento del agua, (iv) la ejecución de pruebas de sorción estática tipo batch y dinámica en columna utilizando clinoptilolita natural para cuantificar la capacidad de este mineral reactivo identificando la importancia de las reacciones de adsorción como mecanismos potenciales en el tratamiento y (v) la implementación de modelos en el laboratorio para la evaluación, a nivel piloto, del ablandamiento logrado con los diferentes procesos experimentales previos.

El **Capítulo 5** presenta el análisis y la discusión de los resultados obtenidos con la aplicación de procesos de ablandamiento mediante la simulación experimental de mecanismos, naturales e inducidos, reductores de las altas concentraciones de dureza del agua de origen kárstico. Los resultados que incorporaron las cinco vertientes experimentales del planteamiento metodológico previo fueron integrados para sustentar, en una última etapa, la aplicabilidad de los mecanismos experimentales de ablandamiento probados mediante una simulación con pruebas piloto.

La parte fundamental de este capítulo expone la verificación de los resultados obtenidos a partir de la aplicación de los mecanismos precedentes, con la implementación en el sitio de estudio de modelos piloto que demostraron la influencia de los diversos parámetros operativos observados en las pruebas de laboratorio, sus restricciones y recomendaciones, a futuro, para la implementación a escala real de estos procesos empíricos. La aplicabilidad de los mecanismos de ablandamiento, con modelos piloto en el campo, demostró la factibilidad para llevar a cabo eficientemente la reducción de la dureza del agua, dadas las condiciones hidroquímicas de los sitios kársticos.

El apartado final de la presente investigación resume los resultados de los capítulos anteriores y los alcances logrados dentro el contexto del ablandamiento del agua de origen kárstico. En esta sección de *Conclusiones* se integra el análisis de los diferentes resultados, y el planteamiento de una reflexión acerca de las ventajas y limitaciones que pueden tenerse con los modelos piloto utilizados y las recomendaciones para mejorar o ampliar la investigación en este sentido.

---

# CAPÍTULO II

---

## Calidad del agua en acuicultura

### 2.1 Introducción

El aumento de los costos de operación, captura y procesamiento de las pesquerías, sitúan a la acuicultura como una actividad prometedora para incrementar a futuro la producción acuícola. Esta solución aunque dista de ser inmediata, cuenta con una biotecnología capaz de colaborar en buena medida a satisfacer este objetivo. En México el sector acuícola es pequeño, contribuyendo con menos del 15% del total de la producción pesquera y con menos del 1% de la producción agrícola y de las exportaciones, sin embargo, ofrece un importante potencial para el crecimiento sustentado en la abundancia de recursos naturales y un marco normativo atractivo.

En los sistemas costeros se encuentran los llamados langostinos o acamayas, pertenecientes al género *Macrobrachium*, especie introducida a México desde 1973 para su cultivo intensivo (New, 1990), sin embargo a la fecha la producción no ha presentado los resultados esperados, situación que ha motivado la diversificación a nivel experimental con especies endémicas como *Macrobrachium acanthurus*, *Macrobrachium carcinus* y *Macrobrachium americanum*. En general, se considera que el problema crucial a resolver radica en la reducción del costo de producción que compita con la captura obtenida en los medios naturales. La especie depende de un conjunto específico de parámetros de calidad del agua, donde es común que en los sistemas de producción acuícola el abastecimiento de este recurso no se encuentre dentro del rango óptimo de calidad. Esta situación puede atribuirse a la interacción de diversos factores: la composición variable del medio acuático, los parámetros fisicoquímicos y biológicos, las reacciones químicas de los productos metabólicos disueltos (Wu *et al.*, 1999), especialmente en la acuicultura intensiva (Gillibrand y Turrell, 1997) y al efecto de factores antropogénicos (Chin y Ong, 1997), por citar a los más representativos.

De acuerdo con New y Singholka (1985), el suministro de agua dulce con características ideales para esta especie debe tener preferentemente origen subterráneo (manantiales y pozos). Particularmente, los manantiales originados en formaciones geológicas fracturadas y kársticas aportan, desde el punto de vista operativo, numerosas ventajas, ya que se prescinde del bombeo, así como por sus propiedades fisicoquímicas y biológicas poseen una mayor estabilidad en comparación con las aguas superficiales. Así mismo, mantienen una temperatura constante, salvo excepciones se encuentran libres de contaminantes y carecen de patógenos y/o depredadores, aunque por su naturaleza también pueden presentar tres inconvenientes o desventajas determinantes (Zweig *et al.*, 1999): la carencia de oxigenación, la disolución de gases nocivos y, especialmente, la presencia de altas concentraciones de dureza.

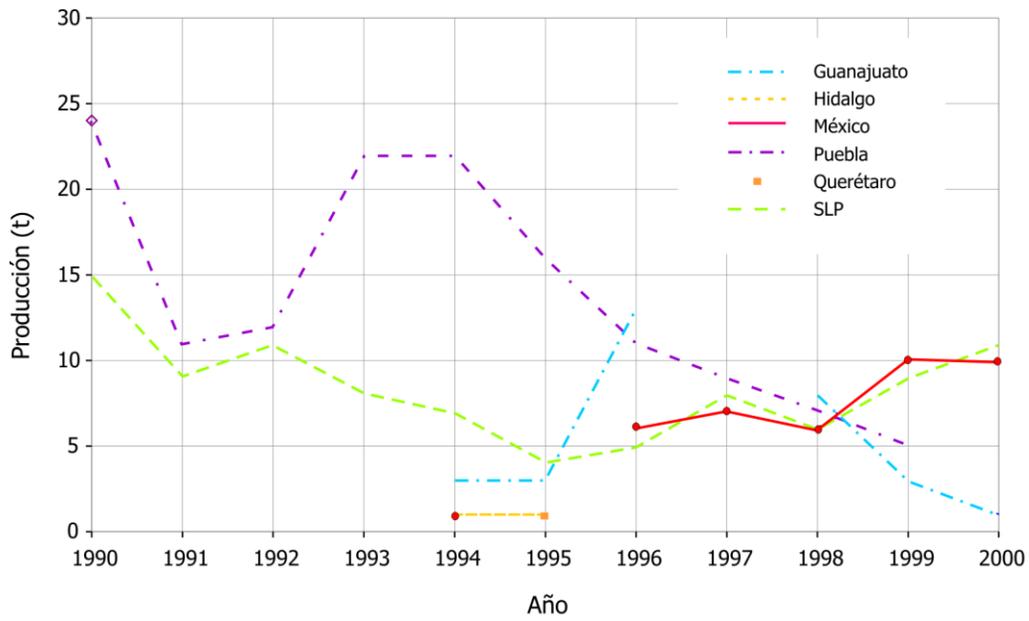
Estas características particulares atenúan ciertas ventajas que se tendrían con la explotación de los recursos hídricos provenientes de manantiales de origen kárstico, al propiciar una respuesta particular sobre el cultivo del langostino que ahí se desarrolle. En este sentido, es

posible modificar los parámetros fisicoquímicos del agua que abastece a las unidades acuícolas, cuando posea características no adecuadas, mediante la utilización de operaciones unitarias avanzadas.

## **2.2 El cultivo del langostino *Macrobrachium rosenbergii***

El langostino *Macrobrachium rosenbergii* es una de las especies de alto valor comercial cultivadas en nuestro país, y su amplia aceptación ha generado una expansión en el número de unidades de producción de este crustáceo. La **figura 2-1** muestra la evolución histórica de la producción de langostino en peso vivo para algunas Entidades Federativas sin litoral, en donde destaca cómo la producción del Estado de México ha tenido una tendencia creciente de 1996 al 2000, compartiendo el primer lugar con el Estado de San Luis Potosí. De esta forma, el Estado de México contribuye aproximadamente con un 50% respecto al total de la producción nacional correspondiente al conjunto de entidades sin litoral (SAGARPA, 2000). Es necesario destacar, que aunque el aporte es mínimo respecto al producto global que incluye a las entidades costeras, esta actividad tiende a un crecimiento constante, multiplicando diez veces su volumen en la entidad.

Es fundamental la comprensión del ciclo de vida de este crustáceo dentro de los sistemas de cultivo en un contexto de calidad del agua. Inicia en un medio acuático salobre donde los huevos eclosionados atraviesan por varios estadios larvarios planctónicos (zoea), hasta alcanzar la metamorfosis a poslarva. Una vez alcanzado dicho estadio, las poslarvas son trasladadas al agua dulce donde concluyen su desarrollo (crecimiento y engorda). Estos organismos dependen de un conjunto de parámetros fisicoquímicos específicos, aunque el abastecimiento del agua en los sistemas de producción acuícola es común que algunos de ellos no se encuentren dentro del rango óptimo de calidad. Esta situación puede atribuirse a la interacción de diversos factores: la composición variable del medio acuoso, los parámetros fisicoquímicos y biológicos, las reacciones químicas de los productos metabólicos disueltos (Wu *et al.*, 1999), especialmente en la acuicultura intensiva (Gillibrand y Turrell, 1997), así como a la intrusión de factores antropogénicos (Chin y Ong, 1997), por citar a los más representativos.



**FIGURA 2-1** *Producción de langostino en el Estado de México respecto al conjunto de entidades sin litoral, de 1990 a 2000 (SAGARPA, 2000).*

### **2.3 Potencialidad del cultivo de langostino en zonas áridas**

La conveniencia de la integración productiva de la agricultura de riego con la acuicultura, podría constituir una estrategia económica para incrementar la rentabilidad del sector agropecuario, especialmente en las regiones áridas (Brooks and Kimball, 1983; Fitzsimmons, 1988, 1992; Budhabhatti and Maughan, 1993; Brooks 1998; D'Silva and Maughan, 1994). Considerando que la importancia del agua en estas zonas es fundamental, su uso eficiente incrementa dramáticamente la productividad del campo debido a la utilización dual de este recurso. La fusión de la economía de las granjas, a escala y las de subsistencia, podría reducir significativamente los costos unitarios de la producción acuícola, de tal modo que se incremente el mercado y la competitividad, así mismo, se disminuirían los costos de la producción agrícola, tomando en cuenta que el agua residual generada en acuicultura puede llegar a tener, de acuerdo al grado de intensidad de los cultivos, concentraciones elevadas de nitrógeno, lo cual permite reducir los requerimientos adicionales de fertilizantes para los campos agrícolas.

Este objetivo puede lograrse con el establecimiento de distintas modalidades de infraestructura acuícola, por ejemplo, estanques, canales, canales de corriente rápida o diques, que posteriormente destinen el agua hacia las actividades agrícolas. Con esta modalidad, de acuerdo con D'Silva y Maughan (1994), las técnicas de cultivo en las granjas acuícolas sólo necesitarán adecuarse a las prácticas agrícolas, a diferencia de la prioridad que guardaba la adecuación exclusiva de las prácticas acuícolas a los requerimientos de las especies cultivadas.

La acuicultura en México desarrollada a partir del extensionismo rural, con énfasis en el repoblamiento de embalses, ha mostrado también importantes avances cuando se ha realizado a nivel industrial de alto rendimiento, de esta manera, se ha incrementado la productividad de las aguas continentales con diversas especies dulceacuícolas entre las que se encuentra el langostino *Macrobrachium rosenbergii*.

En la **figura 2-1** se muestra la evolución histórica de la producción de esta especie en peso vivo para algunas Entidades Federativas sin litoral (SAGARPA, 2000), en la que se destaca como la producción del Estado de México ha presentado una tendencia creciente que desde 1996 al 2000 ha multiplicado diez veces su volumen.

Es en el sur del Estado de México, donde predominan las zonas áridas kársticas en las que paradójicamente existen condiciones hidrológicas y climatológicas propicias para el cultivo del langostino, lo cual representa un potencial técnico y económico para integrar la acuicultura a las actividades agrícolas, especialmente en los casos donde existe la posibilidad de acceder al riego agrícola con pocas restricciones. Sin embargo, algunos intentos para la introducción de esta especie no han logrado plenamente su objetivo debido a la carencia de un suministro confiable y rentable de poslarvas, así como del entendimiento del manejo del proceso productivo. De igual manera, sólo una minoría de productores ha tomado el desafío de integrar la acuicultura y la agricultura dentro de sus actividades productivas, debido posiblemente a la percepción de una retribución económica no proporcional al esfuerzo que implica esta modalidad.

Sin embargo, considerando el contexto económico que padece actualmente el sector rural, en el cual imperan modalidades de producción extensiva de bajo rendimiento o de subsistencia, debería considerarse la inclusión de cultivos de mayor rentabilidad, con lo que aparte de diversificar la producción se generaría una retribución significativa a la inversión realizada. En este contexto, la introducción del cultivo de especies con alto valor económico, como es el caso del langostino, asociada a la agricultura sustentada en sistemas de riego, podría repercutir favorablemente en el ingreso de los productores agrícolas de zonas áridas, como es el caso de la región sur del Estado de México, pudiendo constituir una industria potencial basada en la adaptación de la tecnología disponible aplicada a estos entornos geográficos particulares, considerando el contexto socioeconómico de la población y la infraestructura disponible en la zona.

El agua en el medio rural de esta región, catalogada como una zona árida, es utilizada principalmente para la agricultura y la ganadería extensiva, sin embargo, existe un creciente interés en las actividades acuícolas, lo cual podría significar un incremento en la demanda de este recurso hídrico. Aunque existen algunos sitios en donde se ha implementado la acuicultura, se ha observado que los requerimientos de calidad del agua distan, en algunos parámetros, de cumplir las condiciones óptimas requeridas por determinadas especies acuícolas, por lo que impera la necesidad de llevar a cabo algún acondicionamiento que mejore su productividad.

Se trata esencialmente de una zona típicamente kárstica caracterizada por la presencia de manantiales y algunas surgencias menores asociadas a estas formaciones geológicas, las cuales generan pequeñas escorrentías, que son canalizadas, en el mejor de los casos, hacia las unidades acuícolas, encontrando el resto del recurso su cauce en las partes más bajas de la topografía hacia pequeños ríos. Dadas las características particulares de la composición del agua de origen kárstico, la implementación de algunos cultivos acuícolas se encuentra limitada a la introducción de especies con un amplio margen de tolerancia al agua con altas concentraciones de dureza, y generalmente en sistemas extensivos. No obstante, la intención de lograr una introducción exitosa de especies con mayor rentabilidad requiere del acondicionamiento previo del abastecimiento de este recurso hídrico a fin de cubrir una serie de requerimientos particulares de calidad del agua, dados por una serie de parámetros fisicoquímicos específicos requeridos por las especies a introducir.

## **2.4 Parámetros de control en los sistemas acuícolas**

Los parámetros fisicoquímicos, que caracterizan al medio acuático, definen la dinámica y el entorno biológico de los sistemas acuícolas. En términos generales, el conjunto comprende: temperatura, pH, alcalinidad, dureza, conductividad, sólidos disueltos, oxígeno disuelto ( $O_2$ ), bióxido de carbono ( $CO_2$ ), y los iones calcio ( $Ca^{2+}$ ), magnesio ( $Mg^{2+}$ ), sodio ( $Na^+$ ), potasio ( $K^+$ ), cloruros ( $Cl^-$ ), nitritos ( $NO_2^-$ ), nitratos ( $NO_3^-$ ), sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ), fosfatos ( $PO_4^{3-}$ ), hierro ( $Fe^{2+}$ ) y amonio ( $NH_4^+$ ) (New y Valenti, 2000; Tiwari y Quireshi, 1997). Estas variables condicionan la respuesta fisiológica de los organismos en cultivo debido a

sus propias interacciones individuales (Wheaton, 1982), definiendo el crecimiento, la resistencia a las enfermedades, la reproducción y la tolerancia a condiciones ambientales extremas. Algunos parámetros son fundamentales, y muy pocos pueden ser controlados efectivamente dentro de un sistema de cultivo. Así, Zimmermann (1998) simplifica los índices de calidad del agua para el control de la acuicultura intensiva a los siguientes: temperatura, alcalinidad, dureza, amonio, oxígeno disuelto y pH.

Diversos parámetros se encuentran relacionados con el metabolismo del langostino. La **tabla 2-1** muestra una relación de parámetros fisicoquímicos para *M. rosenbergii*, los cuales en el medio natural son índices de su abundancia y/o desarrollo. En sistemas de cultivo intensivo, los valores establecidos para la especie interaccionan de manera compleja con la producción acuícola, y aunque varios parámetros son rutinariamente evaluados y controlados muy pocos pueden ser efectivamente controlados dentro de un sistema de cultivo. El grupo general de parámetros fisicoquímicos de control en acuicultura está conformado por: temperatura, pH,  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ , P, y Fe (New y Valenti, 2000), aunque cabe mencionar que para la selección de un conjunto simplificado de rangos ideales que determinen el manejo de la calidad del agua en acuicultura, Zimmermann (1998) considera fundamentales a la temperatura, transparencia, alcalinidad, dureza,  $NH_4^+$ ,  $O_2$  y pH. Las diferentes variables de calidad del agua permiten que los organismos lleven a cabo óptimamente sus funciones fisiológicas, principalmente el crecimiento, la resistencia a las enfermedades, la reproducción y la tolerancia a condiciones ambientales extremas (New y Valenti, 2000).

Entre los diversos parámetros de control mencionados para el desarrollo de la especie destacan la alcalinidad y la dureza del agua. Por definición, la alcalinidad debida principalmente por la presencia de bicarbonatos ( $HCO_3^-$ ), carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ) e hidróxidos ( $OH^-$ ), es la capacidad que tiene el agua para neutralizar los ácidos; en cambio, la dureza, representa la concentración de cationes divalentes disueltos, principalmente de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  (Zimmermann, 1998 y Brown, 1991), aunque también pueden contribuir significativamente el  $Mn^{2+}$  y el  $Fe^{2+}$  (Vazquez *et al.*, 1989). Desde el punto de vista fisiológico, el  $Ca^{2+}$  involucra diversas funciones enzimáticas y simultáneamente el  $Mg^{2+}$  está relacionado con la

**TABLA 2-1** Rangos y valores cualitativos de tolerancia de los principales parámetros fisicoquímicos para el cultivo del langostino *Macrobrachium rosenbergii*.

Parámetro	Rango	Unidad	Valor cualitativo
Temperatura	26 - 30	°C	Óptimo <sup>3</sup>
	18 - 34	°C	Permisible <sup>3</sup>
	< 14 - >35	°C	Letal <sup>3</sup>
	18 - 22	°C	Predisposición a necrosis idiopática <sup>3</sup>
Salinidad	12	‰	Óptimo para huevos y estadíos larvarios <sup>6</sup>
	0.5	‰	Óptimo para poslarvas <sup>6</sup>
Oxígeno	4.5 - 7	mg L <sup>-1</sup>	Óptimo <sup>3,5</sup>
	> 70	% saturación	Óptimo <sup>2,3</sup>
Transparencia	25 - 40	cm	Ideal <sup>5</sup>
pH	6.5 - 8.5		Permisible <sup>2</sup>
	7.0 - 8.0		Óptimo <sup>3</sup>
Amoníaco	< 0.1	mg L <sup>-1</sup>	Óptimo <sup>3</sup>
Nitritos	< 0.1	mg L <sup>-1</sup>	Óptimo <sup>3</sup>
Nitratos	< 20	mg L <sup>-1</sup>	Óptimo <sup>3</sup>
Alcalinidad como CaCO <sub>3</sub>	20 - 60	mg L <sup>-1</sup>	Ideal <sup>5</sup>
Dureza total como CaCO <sub>3</sub>	20 - 200	mg L <sup>-1</sup>	Permisible <sup>4</sup>
	< 100	mg L <sup>-1</sup>	Óptimo <sup>3</sup>
	15 - 150	mg L <sup>-1</sup>	Aceptable <sup>2</sup>
	30 - 150	mg L <sup>-1</sup>	Dureza de calcio <sup>5</sup>
Sulfatos	3.8	mg L <sup>-1</sup>	Permisible <sup>3</sup>
Cadmio	0.1	mg L <sup>-1</sup>	Máximo <sup>1</sup>
Cobre	0.057	mg L <sup>-1</sup>	Máximo <sup>1</sup>
Zinc	2.97	mg L <sup>-1</sup>	Máximo <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Chan *et al.*, (1992); <sup>2</sup> D'Abramo y Brunson (1996); <sup>3</sup> New y Valenti (2000); <sup>4</sup> Vázquez *et al.*, (1989); <sup>5</sup> Zimmermann, (1998); <sup>6</sup> Zweig *et al.*, (1999).

energía de transmisión neuromuscular, y a procesos fisiológicos que ocurren durante el crecimiento del langostino (Brown, 1991).

La dureza del agua no es considerada un parámetro nocivo, sin embargo, cuando ésta concentración se encuentra en niveles no óptimos puede ser un factor limitante en determinadas etapas del desarrollo de algunos organismos acuáticos. Como el crecimiento adecuado de los organismos cultivados es multifactorial (New y Valenti, 2000) debe también contemplarse el monitoreo integral de los parámetros de calidad del agua, la influencia de la densidad poblacional y la alimentación.

## 2.5 Dureza del agua en acuicultura

En general, las aguas naturales pueden clasificarse de acuerdo a su grado de dureza (expresado subsecuentemente como  $mg \cdot L^{-1}$  de  $CaCO_3$ ). Por ejemplo, desde el punto de vista de su potencial productivo (fitoplanctónico y béntico), las aguas con alcalinidad y dureza extremadamente baja, no son tan productivas como las aguas duras. De acuerdo con la clasificación de la dureza del agua propuesta por Boyd (1974), se pueden determinar los efectos de esta concentración en acuicultura o en medios acuáticos naturales (**tabla 2-2**). Los valores extremos se sitúan de 0 a  $10 mg \cdot L^{-1}$ , para aguas pobres poco piscícolas, y  $> 500 mg \cdot L^{-1}$  para las aguas extremadamente duras. Así, dentro de esta clasificación, las aguas medianamente duras con rangos de dureza de 80 a  $110 mg \cdot L^{-1}$  están catalogadas como aguas piscícolas muy productivas (Blanco 1984). El rango de dureza para acuicultura definido por Boyd (1974) es menor al proporcionado por Piper *et al.* (1982), por lo que se induce una mayor precisión en el primer planteamiento, aunque probablemente los supuestos del segundo enfoque se deban a la inclusión de especies que requieren altos niveles de dureza, o que presentan una amplia tolerancia a las concentraciones variables de este parámetro.

**TABLA 2-2** Clasificación general de la dureza del agua en función de la productividad natural del agua en acuicultura.

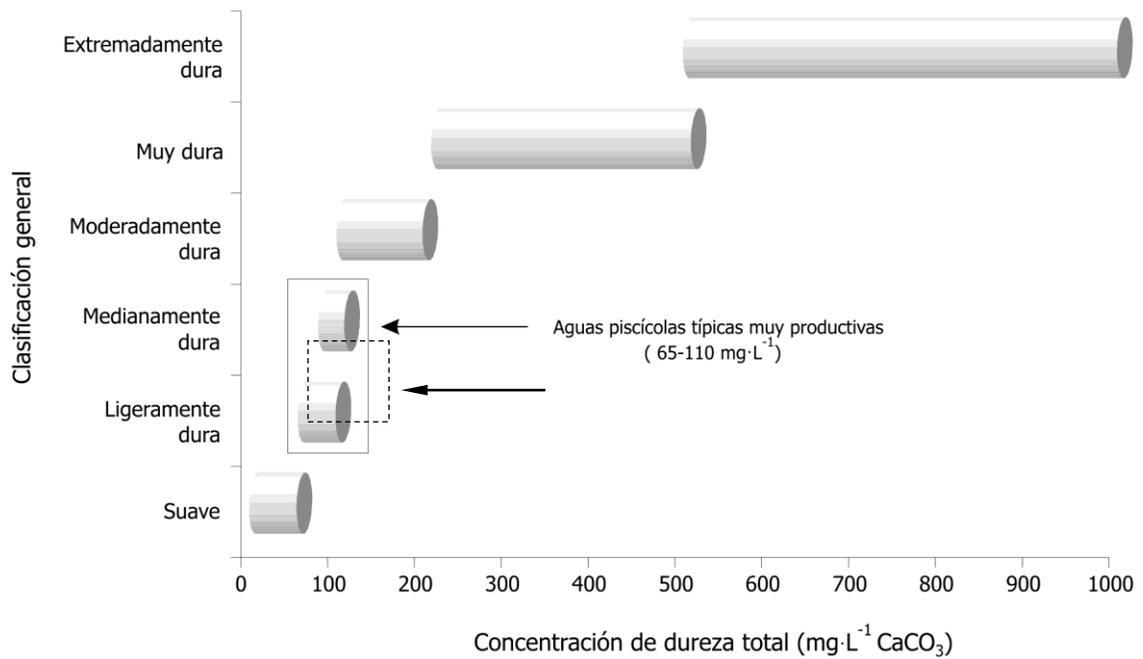
<b>Clase</b>	<b>Rango de dureza</b> ( $mg L^{-1}$ como $CaCO_3$ )	<b>Productividad<sup>2</sup></b>
Suave <sup>3,4</sup>	0 - 10	Aguas pobres poco piscícolas
	10 - 20	Productividad muy baja
	20 - 40	Productividad baja
	0 - 55	
	40 - 80	Productividad media
Ligeramente dura <sup>3,4</sup>	56 - 100	
Medianamente dura <sup>1</sup>	75 - 125	
	80 - 110	Aguas piscícolas típicas muy productivas
Moderadamente dura <sup>3,4</sup>	101 - 200	
	110 - 150	Aguas duras
	> 150	Aguas incrustantes
Muy dura <sup>3,4</sup>	201 - 500	
Extremadamente dura <sup>3,4</sup>	> 500	

<sup>1</sup> Alabaster y Lloyd (1980), <sup>2</sup> Blanco (1984), <sup>3</sup> Stickney (1994), <sup>4</sup> Wheaton (1982).

Una estimación de las concentraciones de dureza en el agua, permite anticipar el rendimiento de la producción esperada, considerando que la sensibilidad de los organismos se encuentra directamente relacionada a las condiciones del medio acuático. Stickney (1979), estableció para la mayoría de los peces de agua dulce un buen crecimiento a concentraciones de dureza  $\geq 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , aunque Piper *et al.* (1982) lo sitúan en un rango superior y más amplio que va de 120 a  $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

La clasificación de las aguas naturales de acuerdo a las concentraciones disueltas de dureza determina su carácter productivo. En la **figura 2-2** se puede identificar gráficamente que el rango aconsejable de dureza en el medio acuático, con enfoque especial a la acuicultura, se encuentra situado entre los  $80$  y  $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Esta característica corresponde a las aguas piscícolas típicas muy productivas y se localiza entre las aguas ligeramente y moderadamente duras, por lo que en términos generales este rango se aplica, salvo casos particulares, a la mayoría de las especies dulceacuícolas.

En el medio acuático, los requerimientos de las concentraciones de dureza son variables para cada especie, pues tienen un efecto distinto en la fisiología de cada organismo, por ejemplo, cuando se trata de bajas concentraciones, generalmente en soluciones carentes de cationes divalentes, el proceso de osmorregulación no se lleva a cabo de manera eficiente, lo que sucede en crustáceos y peces eurihalinos como *Sciaenops ocellatus*, quienes presentan una pobre sobrevivencia, al ser los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , esenciales en su metabolismo, y absorbidos directamente del agua o alimento, reducen las pérdidas de las sales de sodio y potasio del fluido corporal (Brown, 1991). En otras especies, son necesarias altas concentraciones de dureza durante determinadas fases de su desarrollo, tal es el caso de la carpa plateada (*Hypophthalmichthys molitrix*), en donde la dureza juega un papel importante requiriéndose entre  $300$  y  $500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para evitar un exceso de absorción de agua en los huevos fecundados. Un efecto contrario de la dureza del agua se da en la incubación de huevos de salmónidos como el del Atlántico (*Salmo salar*), la trucha arco iris (*Oncorhynchus mykiss*) y la trucha café (*Salvelinus fontinalis*), en donde un exceso de dureza causa severas mortalidades, principalmente durante las primeras horas posteriores a la fertilización (Stickney, 1994).



**FIGURA 2-2** Clasificación del grado de dureza de las aguas naturales. Se señala el rango de dureza con el cual se obtiene una productividad fitoplanctónica idónea para la acuicultura. La productividad acuícola para cada rango se puede consultar en la tabla 2-2.

El langostino presenta una sensibilidad importante a la dureza del agua, esta concentración suele ser crítica especialmente durante la etapa de adaptación de las poslarvas a las unidades de producción, por ser la ocasión en la que los organismos se habitúan al medio dulceacuícola. Estudios realizados por Smitherman *et al.* (1967), con pruebas de laboratorio en la que evaluaron alimentos suplementarios y niveles de fertilización del agua, condujeron a atribuir la gran variabilidad en los resultados obtenidos, al efecto que tiene la dureza del agua.

## **2.6 Interacción entre *M. rosenbergii* y la dureza del agua**

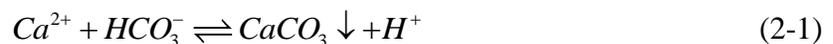
El crecimiento del langostino está determinado por la renovación periódica del exoesqueleto, resultando el desarrollo somático de este tejido (New y Valenti, 2000). Este proceso se denomina indistintamente *ecdisis* o *muda* y requiere fuentes exógenas de cationes particularmente de  $Ca^{2+}$ , de esta manera, la dureza del agua constituye un factor determinante para completar la mineralización externa (Brown, 1991; Lee y Wickins, 1997). Este parámetro forma parte de los factores principales del medio acuoso que determinan o modifican el proceso de muda, asociado a la temperatura, el fotoperíodo, la alcalinidad y el tipo de alimento (Chang, 1995).

De acuerdo con Skinner (1985), el ciclo de muda está compuesto por cuatro diferentes fases fisiológicas:

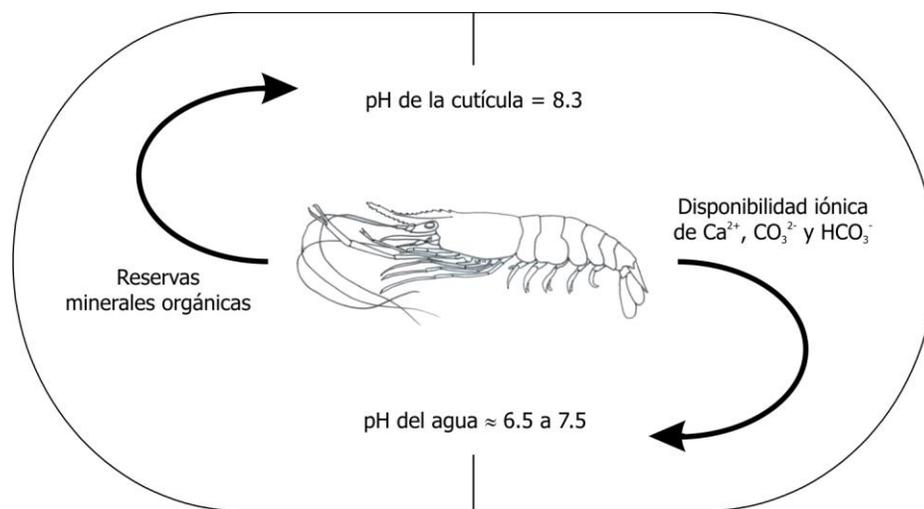
- I. Premuda: El calcio y otros elementos son reabsorbidos del caparazón anterior promoviendo su degradación dando inicio a la formación interior de un nuevo exoesqueleto.
- II. Muda: El organismo emerge de su exoesqueleto sintetizando uno nuevo y flexible.

- III. Posmuda: La deposición de calcio del medio acuático y otros materiales da como resultado el endurecimiento del exoesqueleto.
- IV. Intermuda: Período entre mudas, en el cual el agua absorbida durante la muda es gradualmente reemplazada por tejido nuevo almacenándose reservas minerales y orgánicas.

Durante la muda, el exoesqueleto recientemente formado contiene bajas concentraciones de  $Ca^{2+}$  y  $HCO_3^-$ , posteriormente, dos o tres horas después, da inicio el endurecimiento cuticular mediante la formación de proteína y el depósito de calcio en combinación con los iones bicarbonato sobre la cutícula, hasta el restablecimiento de las concentraciones a los niveles normales de intermuda. En la **ecuación 2-1** se observa que el proceso de mineralización química del exoesqueleto se debe a la precipitación del  $CaCO_3$  sobre la cutícula del organismo.



La reacción es reversible y está determinada por el alto valor del  $pH$  del fluido cuticular que se tiene en el exoesqueleto ( $pH$  8.2), lo que favorece la deposición del carbonato de calcio presente en el medio acuático (Perry *et al.*, 2001). Una interpretación gráfica del conjunto de elementos involucrados en la fisiología del crecimiento se resume esquemáticamente en la **figura 2-3**, en la cual se muestra que el proceso de mineralización del langostino ocurre fundamentalmente por el gradiente que existe entre el  $pH$  de la cutícula del langostino de 8.2 y el  $pH$  que puede tener el medio acuático, que generalmente se encuentra cercano a la neutralidad, en función de la disponibilidad iónica de  $Ca^{2+}$  y  $HCO_3^-$ .

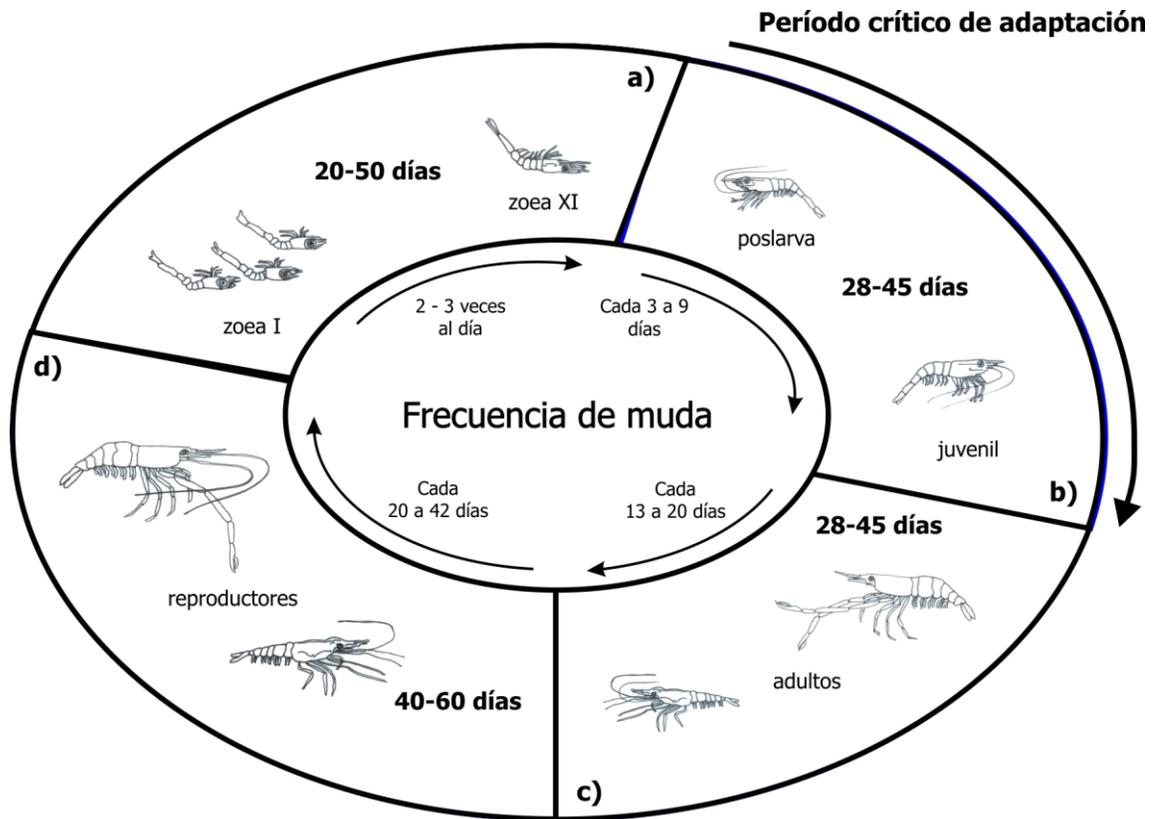


**FIGURA 2-3** Efecto del gradiente de pH en el crecimiento del langostino en función de la disponibilidad iónica de Ca<sup>2+</sup> y HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, con lo que se lleva a cabo el proceso de mineralización cuticular.

La frecuencia de muda es un proceso fisiológico que ocurre inversamente proporcional a la edad y/o fase de desarrollo de los organismos, siendo determinado principalmente por la interacción que tienen los organismos con los factores externos como la temperatura del agua, su composición química, la cantidad y calidad del alimento, el sexo y su condición fisiológica. La **figura 2-4** sintetiza gráficamente el proceso de desarrollo de *M. rosenbergii* durante el lapso que normalmente corresponde a su cultivo comercial. A partir de una extensa revisión documental de este proceso, se propone la división en cuatro períodos de duración similar, en los que destaca la variabilidad de la frecuencia de muda para cada fase o estadio. Puede observarse en esta gráfica como durante la fase larvaria, en la que habitan agua salobre, la frecuencia de muda puede ocurrir de 2 a 3 veces diarias, disminuyendo conforme tiene lugar la metamorfosis al estadio de poslarva en el que se lleva a cabo la transferencia a un hábitat de agua dulce, durante todo este lapso pueden ocurrir desde 5 hasta 15 veces el proceso de muda hasta alcanzar los organismos su etapa *juvenil*.

En la fase adulta solo mudan una vez cada 10 a 40 días; incluso, se ha observado que los adultos mayores pueden mudar cada dos o tres años (Lee y Wickins, 1997 y Sandifer *et al.*, 1985). Cabe mencionar que el período crítico de adaptación, señalado en la **figura 2-4**, es consecuencia de la vulnerabilidad que presentan las poslarvas transportadas a los sistemas de cultivo, debido a la intervención de diversos factores como el manejo de los organismos, la tolerancia a la calidad del agua del nuevo hábitat y a las condiciones generales del cultivo entre otros.

El langostino que habita en agua blanda deposita durante la muda una mayor cantidad de calcio en el caparazón, en comparación a los organismos que crecieron en medios de alta dureza. Así, cuando la dureza es muy baja, el calcio es activamente conservado, reduciéndose la tasa de muda que es índice de un menor crecimiento (Brown, 1991). Desde el punto de vista metabólico, estos crustáceos tienen la capacidad para discriminar fuertemente  $Mg^{2+}$  respecto al  $Ca^{2+}$  del medio acuático y de disminuir el calcio de los caparazones durante su crecimiento (Brown, 1991).

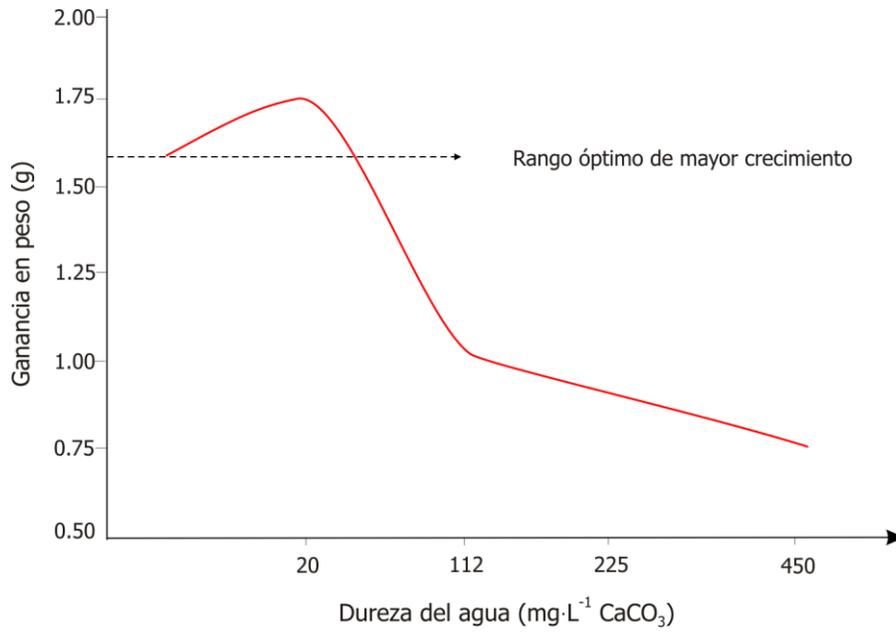


**FIGURA 2-4** Frecuencia de muda (FM) de *M. rosenbergii* para cuatro períodos de desarrollo en su ciclo de vida: a) estadios larvarios en medio salobre, la FM puede ocurrir de 2 a 3 veces al día; b) poslarva en medio dulceacuícola, la FM ocurre cada 3 a 9 días, en esta fase inicia el período crítico de adaptación por el ingreso a los sistemas de cultivo; c) juvenil en engorda, la FM ocurre cada 13 a 20 días; d) adulto, la FM una vez alcanzada su maduración física y reproductiva ocurre cada 20 a 42 días. La FM y los períodos de desarrollo varían según las condiciones del sistema de cultivo, tales como la densidad, calidad del agua y manejo, entre otros.

El calcio se encuentra relacionado con la excesiva mineralización del exoesqueleto, sin embargo, la presencia de altos contenidos de  $Ca^{2+}$  (concentraciones de  $1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) pueden no inhibir el crecimiento mientras que el contenido de carbonatos sea bajo (Bartlett y Enkerlin, 1983). Un valor bajo de dureza (expresada como  $CaCO_3$ ) puede ser índice de una baja concentración de calcio, aunque no la determina necesariamente (Wurts y Durborow, 1992). En este sentido, debe tenerse en cuenta que la alcalinidad debida a la presencia de aniones (bicarbonato y carbonato) está directamente relacionada con la dureza del agua, y que su presencia a concentraciones altas puede resultar en el precipitado de los carbonatos, especialmente cuando las concentraciones de los cationes de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  son suficientes para reaccionar con los  $CO_3^{2-}$  y  $HCO_3^-$  (Stickney, 1994).

Los langostinos que habitan aguas muy alcalinas presentan una muda más frecuente, aunque no implica necesariamente un incremento en el tamaño (Latif *et al.*, 1994). De la misma manera, si habitan en aguas extremadamente blandas ( $5$  a  $7\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $CaCO_3$ ) se tiene como resultado el ablandamiento del caparazón que impide su crecimiento (Vazquez *et al.*, 1989).

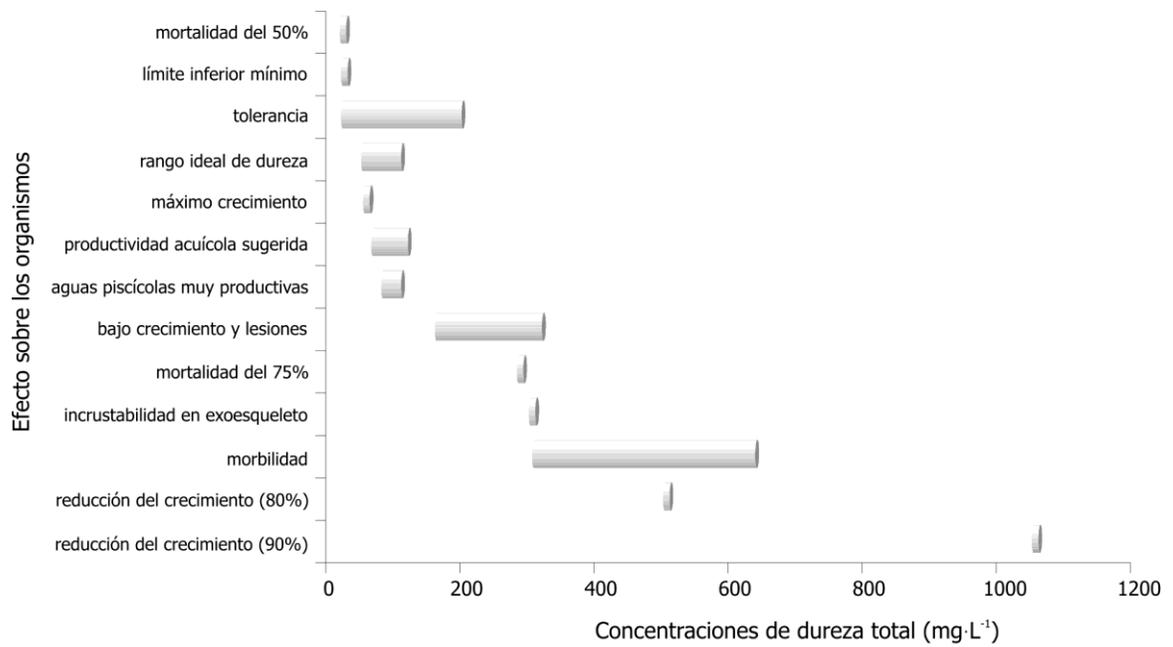
El regular o bajo crecimiento del langostino (*M. rosenbergii*) está asociado a la presencia de concentraciones extremas de dureza del agua, cuando en el medio se tienen menos de  $50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  los crustáceos muestran un pobre crecimiento. Bretonne *et al.* (1969) en forma general estableció como óptimo un intervalo entre  $50$  y  $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Posteriormente, Vazquez *et al.* (1989), al realizar pruebas con poslarvas utilizando rangos de dureza de  $20$  a  $450\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , encontraron que el crecimiento es retardado cuando las concentraciones son menores a  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  o mayores de  $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (**figura 2-5**), lo que demuestra que las concentraciones extremas de dureza no conducen a un óptimo crecimiento del langostino. Varios autores (Brown, 1991; Cripps y Nakamura, 1979; D´Abramo *et al.*, 1998; New y Singholka, 1985) coinciden con un rango “aceptable” de la concentración de la dureza del agua para la especie entre  $20$  y  $200\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .



**FIGURA 2-5** Crecimiento de poslarvas de *Macrobrachium rosenbergii* en función de la dureza del agua. Se indica el rango óptimo de crecimiento. Modificado de Vazquez et al., (1989).

La **figura 2-6** concentra gráficamente la amplia gama de efectos sobre la fisiología del langostino que se han sido observados respecto a las diferentes concentraciones de dureza del medio acuático. En los resultados obtenidos por Vazquez *et al.* (1989), puede observarse que un mayor crecimiento ocurre dentro de un rango de dureza localizado entre los 20 y 120  $mg \cdot L^{-1}$ , por lo que podría considerarse realmente como el rango óptimo. Esta aseveración coincide con lo reportado por Brown (1991), quienes determinaron que durante los estadios larvales más jóvenes, la tolerancia a la dureza del agua es significativamente baja, ocurriendo un crecimiento máximo cuando las concentraciones son menores a 53  $mg \cdot L^{-1}$ ; así, la ganancia en peso y talla va declinando a concentraciones superiores, ya que la deposición de calcita en el caparazón durante el proceso de muda es inversamente proporcional a la concentración de la dureza del medio acuático. Siddiqui y Al Hinty (1993), realizaron pruebas durante 175 días con juveniles expuestos a niveles de dureza de 1050  $mg \cdot L^{-1}$ , reportando una ganancia en peso de apenas 6 gramos, es decir, de menos del 10 % del crecimiento estimado para condiciones normales dentro de los límites permisibles, tomando en cuenta que el lapso experimental hubiera sido suficiente para alcanzar una talla comercial. Así mismo, los langostinos adultos que tienen una tolerancia aparentemente mayor, expuestos a concentraciones de dureza de 500  $mg \cdot L^{-1}$  registraron un crecimiento cinco veces menor respecto a los que permanecieron en agua ligeramente dura a 65  $mg \cdot L^{-1}$ , con una consecuente extensión del proceso de muda (Cripps y Nakamura, 1979).

Asimismo, altas concentraciones de dureza del agua además de tener implicaciones directas con la velocidad de crecimiento, también repercuten en grandes mortalidades asociadas con la adaptación de los organismos al medio. En el estadio de poslarva, donde los organismos se caracterizan por tener un aspecto de adultos en miniatura con longitud de 7 a 10 *mm* y peso de 6 a 9 *mg* (D'Abramo *et al.*, 1998), se ha observado como la supervivencia decrece de un 51.4 % a 26 % cuando la dureza del agua se eleva de 18 a 300  $mg \cdot L^{-1}$  (Sukadi, 1991).



**FIGURA 2-6** *Efecto de las diferentes concentraciones de dureza del agua sobre el crecimiento y desarrollo del langostino. Resumen gráfico obtenido de la revisión del apartado 2.6, en la que se analiza y define, el rango ideal de dureza para la especie.*

Por lo anteriormente expuesto, en aguas duras mayores a  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , la permanencia de *M. rosenbergii* no es recomendada, ya que además de reducirse el crecimiento, como se ha mencionado anteriormente, se ha detectado la presencia de incrustaciones calcáreas en el exoesqueleto (Vazquez *et al.*, 1989; D´Abramo *et al.*, 1998). Fisiológicamente, los niveles elevados de cationes minerales predisponen a los organismos a contraer enfermedades epicuticulares. Se tiene registrado que la exposición en adultos a concentraciones de dureza entre  $160$  y  $320 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ocasiona un bajo crecimiento y lesiones significativas en el exoesqueleto, y cuando la exposición ocurre a concentraciones entre los  $305$  a  $638 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , se inhibe el crecimiento y se incrementa la susceptibilidad de los organismos a infecciones bacterianas o parasitarias complejas, presentándose incrustaciones frecuentes con ectoparásitos del género *Bryzoa sp.* y *Epystilis sp.* (Cripps y Nakamura, 1979; Tonguthai, 1997).

El análisis de las anteriores investigaciones pone de manifiesto que la dureza del agua juega un rol importante en el cultivo de langostino, destacando como uno de los parámetros determinantes en materia de calidad del agua. Los rangos aceptables de dureza sugeridos por varios autores son muy amplios, sin embargo, es importante hacer énfasis en que el valor mínimo, definido por Siddiqui y Al Hinty (1993), de  $65 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  se considera óptimo en las condiciones de este estudio. Este límite inferior parece ser más adecuado que el obtenido por Vazquez *et al.* (1989), quienes coinciden con varios autores en que el límite inferior sea de  $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (Brown, 1991; Cripps y Nakamura, 1979; D´Abramo *et al.*, 1998; New y Singholka, 1985).

De la misma revisión se puede inducir que para el caso del cultivo de langostino, un valor más realista parece ser el propuesto por Bretonne *et al.* (1969) de  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e incluso el de Alabaster y Lloyd (1980) con  $80 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , para agua clasificada como medianamente dura que también corresponde al tipo de aguas piscícolas muy productivas. Respecto al rango superior, Vazquez *et al.* (1989) sugieren una concentración de dureza de  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , que resulta muy elevada si se compara con los valores propuestos por Bretonne *et al.* (1969) de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , o el de Alabaster y Lloyd (1980) con  $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . En este caso un valor de  $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  parece ser más consistente cuando se compara con otras investigaciones.

El resumen gráfico del aporte dado por los diferentes autores presentado en la **figura 2-6**, respecto al efecto de la dureza del agua sobre el crecimiento y desarrollo del langostino, conlleva a considerar como idóneo para la especie, un rango en la dureza del agua situado entre 65 y 110  $mg \cdot L^{-1}$ , tomando en cuenta la óptima productividad natural en el medio acuático dada para estas concentraciones en combinación con la mejor respuesta fisiológica de los organismos a las diferentes concentraciones de dureza. De esta manera, en términos de calidad del agua, puede concluirse la pertinencia de prever que los valores de dureza se encuentren comprendidos en este rango, de lo contrario, puede significar la necesidad de establecer mecanismos que permitan modificar esta composición.

---

# CAPÍTULO III

---

## Origen y remoción de la dureza del agua

### 3.1 Introducción

El estudio de los acuíferos carbonatados requiere del entendimiento de la química del carbono para distinguir los diferentes procesos que ocurren al interior de estas formaciones geológicas. En teoría, debido a que el contacto del agua subterránea con los minerales al interior de la matriz del acuífero ocurre por un tiempo de residencia muy prolongado, ésta alcanza altos niveles de saturación con respecto a distintos minerales, especialmente los carbonatados.

Un hecho incuestionable aplicable generalmente a los acuíferos kársticos, es que el agua que emerge de sus manantiales contiene altas concentraciones de iones, especialmente los que le confieren la dureza, causada por la disolución de las formaciones geológicas de naturaleza carbonatada, por ello, en la actualidad muchos de los estudios están orientados a la comprensión de los principios fundamentales acerca del origen de la misma y de sus procesos de ablandamiento.

### **3.2 Sistemas kársticos**

El término karst es un topónimo de origen austrohúngaro *kras* que designa una región geográfica con características rocosas, las cuales están generalmente relacionadas a las litologías carbonatadas en las que se encuentran particulares formas superficiales o *exokarst* y subterráneas o *endokarst*. La definición internacionalmente admitida del significado del término karst es la de un territorio dotado de peculiares características morfológicas e hidrológicas derivadas de la combinación entre la alta solubilidad de la roca y una bien desarrollada porosidad secundaria de la misma (Jennings, 1985; Ford y Williams, 1989). Desde el punto de vista hidrodinámico se afirma que el origen del karst se manifiesta fundamentalmente en la organización de corrientes hídricas subterráneas (Mangin 1974), las cuales conforman unidades de drenaje que pueden ser estudiados bajo una metodología fundamentada en el análisis de sistemas.

En el sentido amplio, el karst puede considerarse como un conjunto de formas geológicas superficiales y subterráneas creadas a partir de procesos de disolución de minerales, particularmente los de naturaleza carbonatada. En efecto, la disolución de las series carbonatadas por parte de las aguas agresivas procedentes de la precipitación pluvial precisa, principalmente, la incorporación del anhídrido carbónico del suelo y de la atmósfera, así como de condiciones necesarias de presión y temperatura, que en conjunto posibiliten el desarrollo de las reacciones que tienen lugar en el proceso de karstificación. De esta manera, los sistemas kársticos se caracterizan por su heterogeneidad debido a la presencia de fracturas y redes de drenaje que son resultado de la disolución de carbonatos y del gradiente hidráulico (Pinault *et al.*, 2004). Estos mecanismos generan una serie de

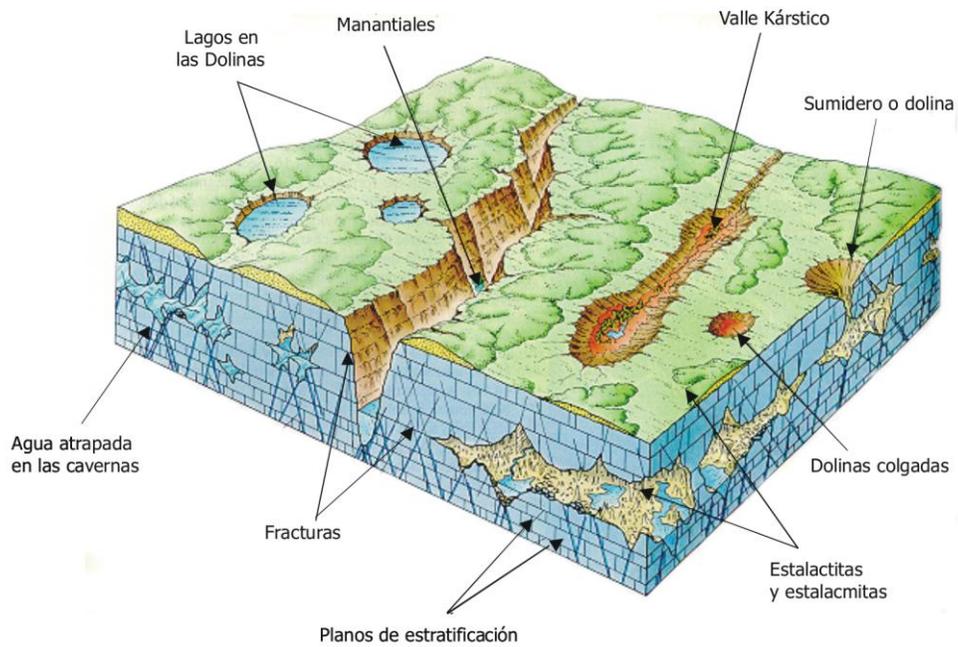
componentes (**figura 3-1**), entre los que destacan las cavernas, fracturas, fisuras, dolinas, y principalmente los manantiales.

Una característica particular en el agua proveniente de los sistemas kársticos, particularmente los ubicados en las regiones tropicales y subtropicales, es el contenido de altas concentraciones de dureza. Esta condición es resultado de la disolución de formaciones geológicas que contienen principalmente calcio, magnesio y sílice. El  $Ca^{2+}$  y el  $Mg^{2+}$  son los principales cationes divalentes presentes en las rocas sedimentarias como especies carbonatadas, que por efecto de disolución pueden sobresaturar al agua respecto a su composición original (Hem, 1992; Zhang *et al.*, 2000; Faust y Aly, 1999), afectando significativamente la calidad, uso y formas de tratamiento (Batchelor *et al.*, 1991).

La **ecuación 3-1** muestra la reacción de disolución de la calcita a  $25^{\circ}C$ , que es el caso típico que ocurre en aguas donde la presencia de los aniones  $HCO_3^-$  y  $CO_3^{2-}$  predominan sobre los aniones  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$ , siendo estas condiciones las que le atribuyen al agua características incrustantes.



La asociación de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  a los diferentes componentes aniónicos disueltos de las aguas naturales tales como  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  y  $NO_3^-$ , define el tipo de dureza predominante, la cual, se denomina temporal cuando los cationes se asocian a los carbonatos y bicarbonatos, por ejemplo  $CaCO_3$  y  $Ca(HCO_3)_2$ , en cambio, se denomina permanente si la unión de los cationes se da con los aniones sulfatos, cloruros o nitratos, por ejemplo  $CaSO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $CaCl_2$ , entre otros (Faust y Aly, 1999).



**FIGURA 3-1** Ilustración esquemática de un acuífero kárstico. Se indican en el diagrama los diferentes componentes cuya magnitud depende del grado de desarrollo de la karstificación, la cual es función directa de la disolución de las rocas carbonatadas.

### 3.3 Procesos de disolución en los sistemas carbonatados

El componente fundamental del subsuelo que determina el grado de disolución de las calizas que conforman el karst, es la fase gaseosa del anhídrido carbónico expresada como  $pCO_2$ . En este sentido, el grado de interacción ocurrido al interior de las formaciones kársticas, entre la  $pCO_2$  de la zona no saturada y el agua del subsuelo, podría explicar la ocurrencia de variaciones estacionales en la concentración de la dureza, la cual puede determinarse en los manantiales asociados a estas formaciones. Cabe destacar que aunque el agua que fluye en las zonas kársticas tiene permanentemente altas concentraciones de dureza, en estos sistemas pueden ocurrir fluctuaciones estacionales respecto a su concentración y en su nivel de variación.

La variabilidad en la composición del agua de los manantiales puede ser indicativa del tipo de sistema acuífero al que pertenecen, especialmente cuando se trata de sistemas abiertos o cerrados. En la práctica, de acuerdo con Atkinson (1977), la concentración de equilibrio alcanzada por una solución particular puede depender del grado de intercambio del gas  $CO_2$  y la fase líquida durante la disolución de la calcita. Se pueden identificar dos casos extremos: en un *sistema abierto* con respecto al  $CO_2$  gaseoso, en donde el gas y la fase líquida permanecen en contacto como solución de calcita, permitiendo el constante reabastecimiento de  $CO_2^0$  y  $H_2CO_3$  hasta que el equilibrio se alcanza entre las tres fases, sólida líquida y gaseosa. En cambio, para un *sistema cerrado*, el agua pura alcanza primero el equilibrio con el  $CO_2$  gaseoso en ausencia de calcita sólida, lo cual le permite reaccionar con el sólido en ausencia de la fase gaseosa, hasta que el equilibrio interno es alcanzado entre las especies disueltas. Con una presión parcial dada de  $CO_2$ , un sistema abierto tendrá una mayor concentración de equilibrio de calcita disuelta respecto a un sistema cerrado.

La principal fuente de  $CO_2$  que disuelve a la calcita en los sistemas naturales se encuentra integrada en el subsuelo (Atkinson, 1977), de esta manera, las fluctuaciones estacionales en la dureza del acuífero tienen origen en la interacción de este gas con el gran cuerpo de agua subterránea de la recarga, es decir, antes de que el agua alcance a los manantiales. Este efecto puede notarse en algunas áreas, en las que existe una correspondencia estacional del

rango de dureza del agua proveniente de manantiales que drenan de calcitas no dolomíticas. Atkinson (1977) analizó la recopilación de datos de manantiales de zonas templadas, acotando en ese caso particular, en sistemas abiertos un rango en la dureza del agua entre 210 a 290 *ppm CaCO<sub>3</sub>* y en el caso de los sistemas cerrados, un rango entre 50 y 120 *ppm CaCO<sub>3</sub>*.

Pitty (1968) ha sugerido que las fluctuaciones en la dureza del agua se deben definitivamente a las variaciones estacionales del *CO<sub>2</sub>* en el subsuelo, de tal manera que este componente gaseoso en la atmósfera de la zona no saturada ejerce un control importante en las concentraciones de dureza. La mayor disolución de calcita en sitios kársticos parece ocurrir preferentemente en condiciones de sistema abierto. Sin embargo, la disolución en un sistema cerrado podría implicar la percolación del agua que pasa rápidamente a través de la zona no saturada, lo cual provee una porción de la disolución total de calcita (Atkinson, 1977).

### **3.4 La dureza del agua en los acuíferos carbonatados**

Las variaciones temporales en las concentraciones del *CaCO<sub>3</sub>*, disuelto en el agua de los manantiales situados en zonas calcáreas, proveen uno de los mejores índices de la tasa de circulación del agua a través de los acuíferos carbonatados, así como del modo en que se realiza la recarga, la cual puede tener origen en corrientes alogénicas, que fluyen desde estratos de poca permeabilidad hacia niveles superiores, o por percolación difusa (Ternan, 1972).

En la recarga de fuentes puntuales el agua pasa rápidamente a través de grietas al interior de estas formaciones de roca caliza, lo cual está asociado a una alta variabilidad en la dureza de calcio. En contraste, la tasa de recarga en los acuíferos que reciben percolación difusa es mucho más lenta, debido al mayor contacto entre el agua circulante y el lecho rocoso.

La **ecuación 3-2** muestra la utilización de la dureza de calcio como índice de variabilidad en el estudio de acuíferos carbonatados propuesta por Ternan (1972), en la que se considera la fluctuación de las concentraciones de dureza de calcio, expresada en términos del coeficiente de variación ( $C_V$ ).

$$C_V = \sigma / \bar{x} \times 100 \quad (3-2)$$

en donde  $\sigma$  es la desviación estándar y  $\bar{x}$  es la media aritmética de las concentraciones de dureza. Con esta relación simple, el análisis de concentraciones de dureza del agua realizado por el autor a un conjunto numeroso de manantiales, en términos del coeficiente de variación de dureza de calcio, le permitió deducir ciertas características de la recarga, las cuales se atribuyen a altos valores del  $C_V$  a diferencia de que se obtendría en cubiertas profundas de suelo. Un bajo valor de en este coeficiente podría indicar para estos sistemas un elemento importante de recarga de fuentes difusas. Contrariamente un alto valor del  $C_V$  puede relacionarse a la rápida circulación del agua subterránea a través de conductos abiertos, en los cuales comparativamente existe un pequeño contacto entre el movimiento del agua y el material rocoso. Sin restricciones estrictas, en el análisis realizado por Ternan (1972), se ha observado que los valores del  $C_V$  alrededor del 10 % corresponden a sistemas difusos o a sistemas que reciben una recarga importante proveniente de fuentes difusas. En el caso contrario, una determinación de valores del  $C_V$  alrededor de 15 a 20 % o mayor puede obtenerse del agua proveniente de manantiales que emergen de lechos de calizas.

### **3.5 Procesos de ablandamiento**

El tratamiento general, para remover la dureza del agua de origen kárstico, requiere un conjunto de operaciones avanzadas denominado sistema complejo convencional (Pianta *et al.*, 2000) que utiliza diferentes procesos avanzados entre los que pueden incluirse, de acuerdo a los requerimientos finales de calidad, procesos de floculación, prefiltración, ozonación avanzada, filtración fina con arena, filtración con carbón activado granular y desinfección secundaria con  $Cl_2$ .

Para llevar a cabo el ablandamiento del agua existe una gama de operaciones que pueden seleccionarse de acuerdo a la finalidad del caudal tratado. Estos requerimientos han inducido al uso de diferentes tratamientos especializados (Slokar y LeMarechal, 1998), los cuales incluyen a los métodos físicos, principalmente con procesos de adsorción (Knappe *et al.*, 1992; McCafferty *et al.*, 2000; McKay, 1982; Meshko *et al.*, 2001; Servais *et al.*, 1991) y membranas (Adham *et al.*, 1996; Chellam *et al.*, 1998; Schaep *et al.*, 1998; Sethi y Wiesner, 2000 a y b; Wiesner *et al.*, 1994; Clifford *et al.*, 1986 y Conlon y McClellan, 1989), los métodos químicos, mediante la precipitación (Benefield y Morgan, 1990; Faust y Aly, 1999; Hammer y Hammer, 1996), los métodos fisicoquímicos, como la aireación (Boyd, 1998; Chao y Westerhoff, 2002; Zhang *et al.*, 2000) y el intercambio iónico (Jama y Yücel, 1990; Liao y Lin, 1981; Marking y Bills, 1982; McLaren y Farquhar, 1973; Mumaw *et al.*, 1981; Smith *et al.*, 1981), y, aunque no es propiamente un mecanismo de ablandamiento, los procesos biológicos, dado por el efecto de la actividad fitoplanctónica (Droste, 1997). Todos los procesos anteriormente citados se encuentran regidos por diversos principios fundamentales, que dan como resultado diferentes eficiencias para la remoción de dureza.

### 3.5.1 Procesos físicos

Dentro de los diferentes procesos físicos, utilizados en los sistemas de tratamiento del agua, sobresale el mecanismo de adsorción, que es el más comúnmente utilizado. Este proceso tiene la capacidad de remover sustancias solubles presentes en medios acuosos, lo que le permite tener una diversidad de aplicaciones. La remoción de la dureza con este mecanismo se debe a la acumulación de los carbonatos sobre la superficie de diferentes tipos de adsorbentes entre los se encuentra el carbón activado granular (CAG), que es el material generalmente utilizado por su capacidad y versatilidad para remover, entre otras sustancias, carbono orgánico disuelto, plaguicidas, componentes que ocasionen sabor, olor y color al agua, así como la dureza; por lo que ha sido exitosamente utilizado por muchos años en el tratamiento de aguas residuales industriales (Servais *et al.*, 1991).

El CAG se produce por deshidratación, carbonización y activación de materiales carbonosos, que resultan en un material altamente poroso y de gran área superficial. Estas características le confieren el principal atributo para utilizarlo como adsorbente (Metcalf y Eddy, 1991). Knappe *et al.* (1992) han destacado que la gran capacidad de adsorción de este material se debe a que posee sitios de nucleación propensos a la deposición o precipitación de los compuestos carbonatados, además de tener la capacidad de operar con altos flujos, particularmente en aguas duras. Sin embargo, aun cuando el CAG es el adsorbente más utilizado (McKay, 1982), desafortunadamente para el tratamiento de grandes volúmenes de agua el costo del material y su regeneración son elevados (McKay *et al.*, 1982, 1984).

La capacidad de adsorción de varios materiales puede representarse con la isoterma de Langmuir, lo cual supone que el soluto se adsorbe como película monomolecular en la superficie del adsorbente (El-Geundi 1991). Bajo este principio, y considerando las limitaciones que se tienen con los materiales adsorbentes de alto costo como es el caso del CAG, otros trabajos de investigación, para la remoción de color, han considerado la utilización de adsorbentes como la cáscara de maíz, la quitina (McKay, 1982), el sílica-gel (McKay *et al.*, 1980), las arcillas naturales (El-Geundi 1991, 1993 a,b), el bagazo (McKay *et al.*, 1980), la turba hortícola, la corteza de fresno y residuos vegetales (Ramakrishna y Viraraghavan, 1997), por citar a algunos. Una descripción amplia de adsorbentes de bajo costo para el tratamiento de aguas residuales ha sido presentada por Pollard *et al.* (1992). De ahí que exista la necesidad de disponer de técnicas más económicas, expandiendo la investigación al uso de otro tipo de materiales.

Existen tecnologías físicas capaces de remover la dureza en forma eficiente y que adicionalmente proporcionan una desinfección adecuada como la filtración con membranas, por ejemplo la ósmosis inversa (OI) y la ultrafiltración (UF). Ambas son excesivamente costosas para la remoción de dureza, además de que la UF se encuentra aún en fase de desarrollo. Actualmente se tienen resultados prometedores para utilizarse con caudales relativamente elevados, o cuando no se tiene la posibilidad de utilizar otra técnica. Los procesos de membrana tienen la facultad de remover cationes de dureza como el  $Ca^{2+}$  y

$Mg^{2+}$ , algunos iones contaminantes y la mayor parte de sólidos totales disueltos (STD), con la ventaja de presentar una relativa insensibilidad al flujo, obteniéndose bajas concentraciones de iones en el efluente (Clifford *et al.*, 1986). Las desventajas se atribuyen a los altos costos de capital y operación, además de requerir un alto nivel de pretratamiento del agua, ya que las membranas saturadas pueden rechazar del 20% al 90% del caudal de alimentación.

En la literatura, no hay mucha información sobre filtración mediante membranas para agua de manantiales kársticos, debido probablemente a la importancia marginal de las aguas kársticas en el contexto mundial, además de la relativa reciente aplicación de tecnología de membranas para el tratamiento de agua potable. Se han reportado costos de tratamiento utilizando membranas a nivel experimental y piloto con diferentes sistemas (Wiesner *et al.*, 1994; Adham *et al.*, 1996; Chellam *et al.*, 1998; Sethi y Wiesner, 2000 a y b), aunque se encuentra limitada la publicación de experiencias con modelos a gran escala (Gere, 1997; Lipp y Baldauf, 2000).

### 3.5.2 Procesos químicos

Del conjunto de operaciones existentes para la remoción de la dureza del agua, el ablandamiento químico es el proceso menos costoso y tradicionalmente utilizado (Benefield y Morgan, 1990). Este proceso requiere la adición de cal ( $CaO$ ) y carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ) (Droste, 1997; Faust y Aly, 1999; Chao y Westerhoff, 2002; Nurdogan *et al.*, 1998) que da lugar a la formación de hidróxido de calcio  $Ca(OH)_2$ , el cual incrementa el pH por la presencia de los iones  $OH^-$ , disminuyendo la solubilidad de la calcita  $CaCO_{3(s)}$ , la cual precipita. Adicionalmente, el  $Na_2CO_3$  es también una fuente de carbonato que acomplejada al calcio de la solución inicial y a la cal adicionada permite su precipitación en forma de  $CaCO_3$ .

En general, la remoción de calcio y de magnesio, mediante el ablandamiento químico denominado cal-soda ( $CaO-Na_2CO_3$ ), se lleva a cabo en un rango de pH de 10.5 a 11.5, estos valores propician la disminución de la solubilidad de la calcita ( $CaCO_{3(s)}$ ) (Faust y

Aly, 1999) durante tiempos de reacción entre 30 y 60 minutos para que se lleve a cabo la nucleación o la agregación de partículas. Respecto al magnesio ( $MgOH_{2(s)}$ ) no se alcanza una solubilidad mínima asintótica, en cambio con el silicio ( $SiOH$ ), la disolución puede ocurrir a un  $pH$  superior a 11. Así mismo, el magnesio en forma de óxido, sulfato o cloruro se puede adicionar para remover sílice durante el ablandamiento (Spear y Matson, 1984).

En principio, el nivel deseado para la remoción de dureza durante la precipitación química determina el nivel del incremento de  $pH$ , por lo que se requiere de un proceso posterior de acidificación o recarbonatación (Droste, 1997; Faust y Aly, 1999), para prevenir la post-precipitación del  $CaCO_3$  y  $Mg(OH)_2$ . Esta estabilización se obtiene mediante el burbujeo de  $CO_2$  o la adición de  $H_2SO_4$ , siendo el primero más seguro y menos costoso, ya que evita el manejo de sustancias peligrosas (Hammer y Hammer, 1996).

Los métodos químicos del ablandamiento, al precisar de cal y soda para favorecer la precipitación de la dureza, finalizan con procesos de sedimentación y filtración debido a la producción significativa de lodos, aspecto que representa una desventaja importante, ya que da lugar a un factor de disposición en el proceso de potabilización del agua.

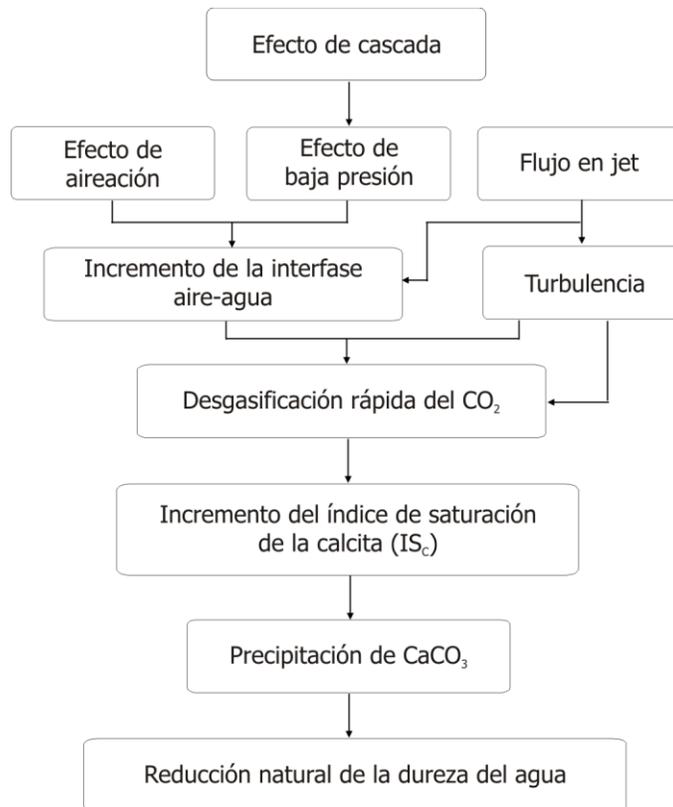
Con un mayor alcance, la adición de hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) es también un proceso de precipitación química capaz de remover la dureza temporal, o la de tipo permanente, dosificando el reactivo. Este es un procedimiento de excelente eficiencia y, al mismo tiempo, resulta ser un bajo productor de lodos, aunque implica la desventaja de requerir la utilización de un reactivo de alto costo y peligroso en su manejo (Faust y Aly, 1999).

### 3.5.3 Procesos fisicoquímicos

Los procesos de transferencia de gases se aplican en diversos sistemas de tratamiento de agua potable y aguas residuales. En este caso, los suministros de agua pueden airearse para remover gases disueltos y/o sustancias inorgánicas disueltas como el  $Ca$  y  $Mg$ . Estudios recientes realizados en cascadas y saltos (Zhang *et al.*, 2000) sobre el curso de corrientes, con altas concentraciones de dureza, han demostrado la presencia de depósitos de  $CaCO_3$  al

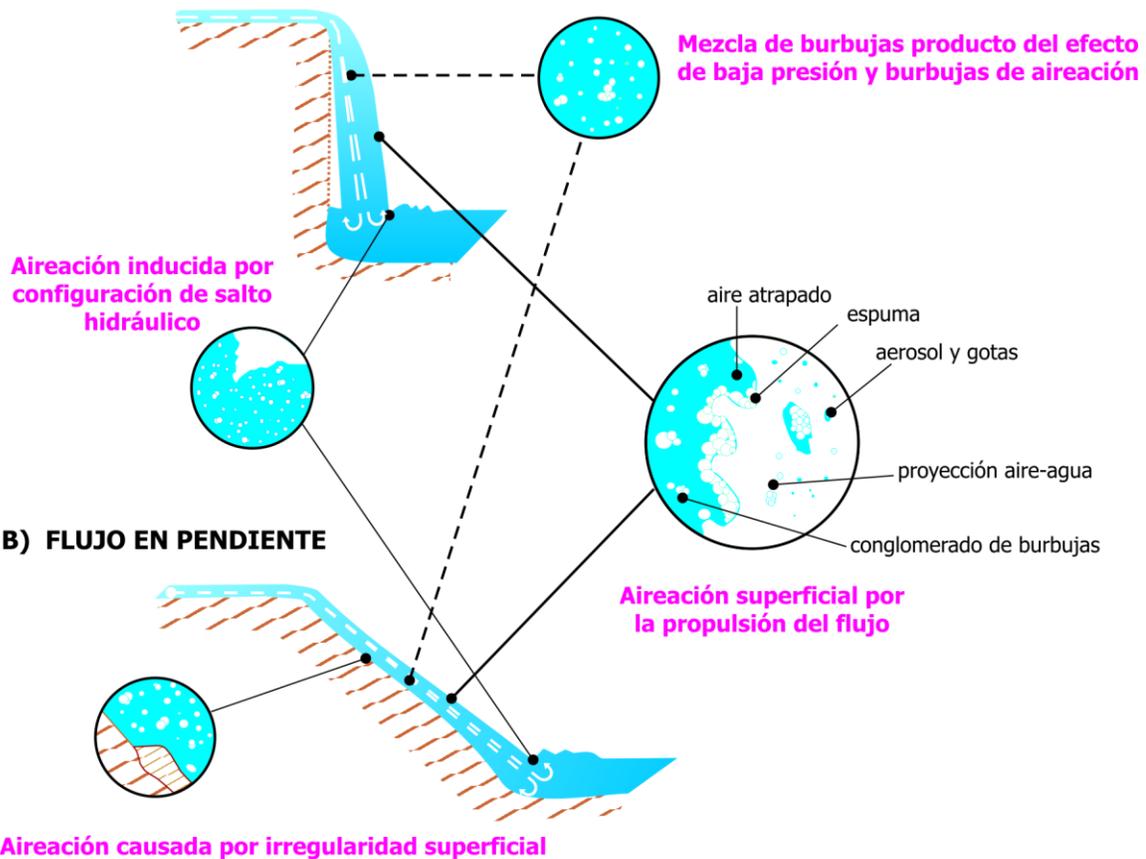
pie de estas cascadas, esta característica ha orientado la investigación al estudio de la evolución química del agua y al análisis de los modelos de deposición de la calcita. Zhang *et al.* (2000) han descrito con detalle como de forma natural, en los ríos originados en áreas kársticas, la reducción natural de la dureza del agua es resultado de las caídas en cascada durante su curso, ocurriendo para este efecto tres procesos fundamentales: aireación, flujo-jet y efectos de baja presión (**figura 3-2**). Estos efectos de cascada ocasionan dos cambios físicos en el caudal: el incremento en la interfase aire-agua y la turbulencia, los cuales tienen la facultad de reducir rápidamente por precipitación hasta un 30% del  $CaCO_3$  disuelto, acumulándose posteriormente en forma de tufa o travertinos en la base de las caídas. Un diagrama de la transición del flujo del agua en el medio natural (**figura 3-3**,) muestra el proceso de aireación para dos condiciones en el perfil del terreno: (a) inmersión libre del flujo y (b) flujo en pendiente. Se observa que el flujo rápido y las caídas del agua no producen únicamente aireación, sino también la ruptura del flujo en pequeñas gotas, pequeñas corrientes y aerosoles, con lo que sobreviene la perturbación superficial como resultado de la turbulencia y las fuerzas externas de la atmósfera que lo rodea.

El proceso natural de ablandamiento se describe con la **ecuación 3-1**, y debe su efecto a la rápida desgasificación de las altas concentraciones de  $CO_2$  inorgánico disuelto, típicamente encontradas en las aguas subterráneas de tipo kárstico. La presión parcial de este gas ( $pCO_2$ ) puede ser hasta 100 veces superior, en aguas de origen kárstico, respecto a la  $pCO_2$  atmosférica (Hounslow, 1995), alterando el equilibrio químico de un sistema complejo compuesto de tres fases, líquida, sólida y gaseosa:



**FIGURA 3-2** Diagrama conceptual del efecto de las cascadas en la reducción de la dureza del agua (Modificado de Zhang et al., 2000)

**A) INMERSIÓN LIBRE DEL FLUJO**



**FIGURA 3-3** Transición del flujo de agua bajo condiciones de inmersión libre y flujo en pendiente. Modificado de Zhang et al., 2001. Los efectos que conforman el proceso de aireación así como su repercusión en el ablandamiento natural se muestran con detalle en la figura 3-2.

Durante la aireación, la desgasificación del  $CO_2$  disuelto en el agua subterránea incrementa el pH sobresaturando la concentración de la calcita. Este proceso primario es el responsable de la remoción de la dureza de calcio, aumentando su eficiencia en aguas sobresaturadas con este gas, como es el caso de las aguas subterráneas (Chao y Westerhoff, 2002). Determinado por la Ley de Henry, la sobresaturación de la calcita es resultado de la desgasificación de la  $pCO_2$  que tiende a equilibrarse al emerger al ambiente atmosférico donde la presión es menor. En estas circunstancias ocurre la precipitación de la calcita, aunque no de manera inmediata, pues se ha observado que debe alcanzarse un grado crítico de sobresaturación, el cual es atribuido a numerosas razones: tiempo de residencia, energía libre para crear nuevas áreas de superficie, disponibilidad de calcita reactiva para actuar como sitios de nucleación (Snoeyink y Jenkins, 1996), así como a la ausencia de otros iones mayoritarios y componentes orgánicos disueltos.

El conjunto de reacciones mostrado en la **figura 3-3** se ha denominado también “fenómeno de agua blanca”, el cual ocurre al pie de todas las cascadas. Este proceso en el que interviene la aireación, debido al incremento de la interfase aire-agua, es ocasionado por las ondas que atrapan e integran pequeñas burbujas dentro del agua para crear burbujas de mayor tamaño, así como por el efecto de *flujo jet* donde el caudal se rompe en pequeñas gotas, pequeñas corrientes y dispersión de un líquido en una corriente de gas. Por otro lado, de acuerdo con el efecto Bernoulli, la baja presión es propiciada por la rápida caída del flujo de agua. Así, los gases disueltos en el agua pueden desprenderse como burbujas de gas de baja presión de acuerdo a la Ley de Henry. En cuanto a la turbulencia, ésta se debe a los rápidos flujos de agua que pueden causar una colisión de iones disueltos que aceleren las reacciones químicas, reduciendo los límites de las interfases sólido-agua y aire-agua, que pueden acelerar la transferencia de masa en ambas interfases (Zhang *et al.*, 2000).

Los procesos de aireación han sido aplicados en tratamientos de agua para la remoción de gases disueltos indeseables y iones específicos; sin embargo, el incremento de la interfase aire-agua no ha sido aplicado para el ablandamiento a pesar de ser un proceso económico y relativamente sencillo, que además presenta grandes ventajas respecto a los métodos tradicionales que suelen ser más costosos. De forma general, el estudio del conjunto de mecanismos causante de cambios físicos en el flujo de agua al pie de las cascadas, parece ser complejo, lo que da pie a futuras investigaciones en este campo.

En el medio natural la aireación puede estar dada por las condiciones fisiográficas que modifican el recorrido de los caudales de agua; sin embargo, en acuicultura se recurre a la aireación de tipo mecánico con la finalidad de incrementar la producción a través del mejoramiento de la calidad del agua. El suministro de la aireación está regido por el tipo de cultivo, la especie y la calidad del agua y, por citar un ejemplo, se aplican desde 1 hasta 20  $KW ha^{-1}$  en cultivos intensivos particularmente de crustáceos.

Una aireación moderada mejora la calidad del agua y posibilita una mayor producción. Se recurre frecuentemente a este proceso para incrementar el suministro de oxígeno disuelto (*OD*) en los estanques, especialmente para prevenir estrés o mortalidad de peces y crustáceos (Boyd, 1998). La compensación del decaimiento en la concentración de *OD* requiere de recambios parciales de agua de la estanquería, la adición de agua de pozo u otra fuente, la fertilización que favorezca la fotosíntesis fitoplanctónica o de macrofitas, la adición de compuestos que desprenden oxígeno a través de reacciones químicas (utilizando  $KMnO_4$ ), el burbujeo de  $O_2$  puro dentro de los estanques, así como la aireación con equipos mecánicos que agitan o burbujean aire dentro del agua. Este último procedimiento es el más usual y efectivo, e incrementa las concentraciones de *OD* en los estanques, mezclando las aguas superficiales sobresaturadas con *OD* con las aguas profundas de baja concentración de *OD*. Los aireadores mecánicos ocasionan el mismo efecto físico que las cascadas: incrementan la turbulencia y la interfase aire-agua (Boyd, 1998).

Los aireadores pueden ser de varios tipos: bombas verticales, bombas difusoras, bombas propulentes-aspiradoras, aireadores de paletas, sistemas difusores de aire y aireadores mecánicos, cada uno con diferentes propósitos y eficiencias determinadas por la infraestructura del sistema de cultivo.

Otro proceso fisicoquímico fundamental es el intercambio iónico, en el cual los iones mantenidos por fuerzas electrostáticas a grupos funcionales cargados situados en la superficie de un sólido, son cambiados por iones disueltos de carga similar, en la cual el sólido está inmerso. Los materiales deben ser de tipo catiónico, ya sea de origen natural o sintético (Weber, 1972). Estos materiales tienen una amplia gama de aplicaciones, por ejemplo, desmineralización, desalinización, remoción de amonio, remoción de metales pesados, tratamiento de desechos radiactivos y, principalmente, para eliminar la dureza producida por los iones  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  en los suministros de agua subterráneas (Tsitsishvili *et al.*, 1992).

Las resinas sintéticas tienen una elevada capacidad, excelente estabilidad y particularmente una alta selectividad para  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ . Actualmente las resinas sintéticas tienen una gran diversidad de aplicaciones que precisan procesos de intercambio iónico, lo que ha diversificado la variedad de materiales utilizados. La **ecuación 3-4** muestra la reacción típica que describe el intercambio iónico utilizando resina sódica, el grupo funcional de este material homoionizado, en este caso con  $Na^+$ , no tiende a producir componentes insolubles y se sustituye por los iones de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  disueltos que son los principales componentes de la dureza del agua. En esta ecuación  $R$  corresponde a la resina natural o sintética. Cuando la superficie del mineral intercambiador se satura completamente, una solución salina concentrada, generalmente de  $NaCl$ , es puesta en contacto con el material para su regeneración. La **ecuación 3-5** corresponde a la reacción de regeneración



Las razones que conducen a la aplicación de procesos de intercambio iónico en las fuentes de abastecimiento de agua son diversas, sin embargo debe estar presente que en la utilización de las resinas se considere lo siguiente: que las especies iónicas a separar se encuentren en bajas concentraciones, que la superficie de intercambio iónico tenga una alta capacidad y selectividad específica, de acuerdo a un determinado orden de preferencia y, por último, que estos materiales sean estables y fácilmente regenerables. Bajo estas premisas, los procesos de intercambio iónico cuentan con muchas ventajas: la posibilidad de un desarrollo avanzado en cuanto diseño y tecnología, la existencia de modelos y sistemas de intercambio iónico a costos competitivos, la posibilidad de operar en un amplio rango de temperatura (0 a 35°C) (McLaren y Farquhar, 1973) y, adicionalmente, es posible la aplicación en instalaciones de diversas dimensiones, incluso a nivel doméstico para el ablandamiento del agua (Faust y Aly, 1999).

Las zeolitas naturales se encuentran entre los materiales intercambiadores más utilizados, por ejemplo, la clinoptilolita ha recibido mucha atención por su selectividad, para diferentes iones en presencia de cationes comúnmente encontrados en las aguas residuales, además de de gran disponibilidad y bajo costo. La clinoptilolita es un aluminosilicato de alta pureza encontrada en depósitos sedimentarios de muchas partes del mundo (Mumpton, 1976), cuya utilización ha estado dirigida principalmente a la remoción de amonio en el agua. Con esta aplicación particular, se ha observado que su selectividad puede modificarse por diversos factores. En un estudio realizado por Marking y Bills (1982) se encontró que la remoción de  $N-NH_4$  es interferida por la presencia de concentraciones de dureza entre 170 y 300  $mg \cdot L^{-1}$ , lo cual es índice de la alta preferencia que tiene por los iones de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  presentes en las aguas duras. De igual forma, Smith *et al.* (1981) reportaron que las partículas no regeneradas de clinoptilolita disminuyen la dureza total del agua especialmente la concentración de  $Ca^{2+}$ , aun cuando la selectividad de la clinoptilolita es mayor para iones amonio que para calcio y magnesio (Jama y Yücel, 1990).

Se ha determinado que la clinoptilolita procedente de yacimientos situados en el estado de Guerrero, tiene capacidad para remover en condiciones específicas de contacto hasta 8  $mg \cdot L^{-1}$  de dureza por gramo de mineral (Bibiano, 1999b), compitiendo en nivel preferencial

con la remoción de iones amonio. Sin embargo, Tsitsishvili *et al.* (1992) mencionaron que se puede alcanzar una capacidad de hasta  $12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  (12000 g de dureza por  $\text{m}^3$ ) interfiriendo el proceso de intercambio con la remoción de amonio.

Los filtros de clinoptilolita tienen numerosas aplicaciones prácticas en sistemas de recirculación en acuicultura, ya que pueden disminuir a niveles aceptables las concentraciones de amonio, a la vez que actúan como filtro biológico, constituyendo un sustrato para el crecimiento de bacterias nitrificadoras (Mumaw *et al.*, 1981). Liao y Lin (1981), hicieron una revisión interesante de los resultados obtenidos en plantas de tratamiento a nivel piloto en las que se utilizaron sistemas de intercambio iónico con filtros de clinoptilolita. Estos sistemas de recirculación se aplicaron en criaderos de peces siendo el objetivo primario la remoción de amonio. En este estudio se discuten las propiedades físicas y químicas de los materiales de intercambio iónico, los resultados de las pruebas en plantas piloto, los criterios de ingeniería de diseño y aplicación, así como una comparación económica respecto a otros sistemas. Así, los sistemas de intercambio iónico parecen ser una alternativa viable para la remoción de cationes del agua de sistemas en acuicultura, por lo que se requiere llevar a cabo estudios más profundos para un diseño y operación óptimos, haciendo especial énfasis en la optimización de la carga hidráulica, en la minimización del tiempo de residencia, la investigación acerca de la regeneración y reutilización de las sales recuperadas, así como la reducción en los costos de operación y mantenimiento.

Un enfoque distinto fue el desarrollado por Kralj y Vdovic (2000), en donde se estudió la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  polimórfico (calcita, aragonita, vaterita) influenciada por la adición de partículas minerales suspendidas (cuarzo, caolinita y bentonita). Utilizando un sistema con concentraciones iniciales de  $\text{Ca}^{2+}$ , especies carbonatadas y  $\text{NaCl}$  similares a las del agua de mar, se encontró que el cuarzo no influye en la precipitación, sin embargo, la caolinita la inhibe parcialmente. En cambio, la adición de la bentonita (montmorillonita) ocasionó la precipitación instantánea de la calcita, en donde la sobresaturación de  $\text{CaCO}_3$  polimórfico disuelto favorece la adsorción /absorción de los iones de  $\text{Ca}^{2+}$  sobre las partículas de la arcilla, la cual tiene una alta capacidad de intercambio catiónico (Stumm y

Morgan, 1981). Hay que destacar que este proceso se lleva a cabo por la nucleación heterogénea, en el cual la similitud que existe entre la red cristalina de un sustrato y la fase que se acumula sobre él, es más importante que la afinidad puramente química entre ambas fases, lo que propicia que la montmorillonita sea un sustrato conveniente para la acumulación de este compuesto polimórfico.

#### 3.5.4 Procesos de sorción en acuicultura

La información acerca de la capacidad de la clinoptilolita en procesos de intercambio iónico para la remoción de calcio, y por ende de la dureza en agua natural, es muy limitada, especialmente en términos de datos cuantitativos (Cinar y Beler-Baykal, 2005). Se han generado resultados importantes acerca de estos procesos de intercambio para la remoción de nitrógeno amoniacal ( $NH_4^+$ ) mediante la utilización de zeolitas naturales (Cinar y Beler Baykal, 2005; Hedstrom, 2001; Inan y Beler-Baykal, 2005; McVeigh y Weatherley, 1999), quedando demostrado que constituyen una buena alternativa de tratamiento para el control de picos amoniacales sobre una amplia gama de aguas residuales y potables con distinto grado de contaminación.

En acuicultura, los antecedentes de la utilización de clinoptilolita se han destinado al control del mismo parámetro (Johnson y Sieburth, 1974; Mumaw *et al.*, 1981; Liao y Lin, 1981; Bower y Turner, 1982 y Amend *et al.*, 1982), generando muy buenos resultados para la remoción de amonio a nivel laboratorio y en plantas piloto, sin embargo, la actividad de este mineral, en las diversas condiciones experimentales utilizadas, fue afectada por la dureza del agua, aún sin ser un parámetro significativo de la calidad del agua sujeta a tratamiento.

En pruebas de retención de nitrógeno amoniacal (Johnson y Sieburth, 1974; Mumaw *et al.*, 1981; Liao y Lin, 1981; Bower y Turner, 1982 y Amend *et al.*, 1982) observaron que una limitante para la capacidad de esta zeolita natural es la interferencia de los iones de calcio presentes en el agua, aún cuando en el orden de preferencia para el intercambio iónico éste ion divalente ocupa el octavo lugar respecto al ion amonio que se encuentra cuarto sitio.

Koon y Kauffman (1975), determinaron que la selectividad de la clinoptilolita para varios cationes en concentraciones comparables lleva el siguiente orden:  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$ .

Bibiano (1999) al realizar experimentos con agua natural proveniente de la piscicultura, encontró que la capacidad de la clinoptilolita para la remoción de nitrógeno amoniacal se redujo un 64% respecto a los resultados obtenidos en el laboratorio con soluciones sintéticas preparadas con  $NH_4^+$  como único ion intercambiable. En pruebas de recirculación de soluciones amoniacaes, a través de lechos de clinoptilolita, utilizó una solución preparada con agua natural con  $3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $NH_4^+$  y  $34\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de dureza como  $CaCO_3$ ; se retuvieron 1% del amonio presente y 23% de la dureza total. Así, la capacidad de retención de la dureza por parte del mineral fue de  $8\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . El resto de los iones mayoritarios del agua natural no mostraron una variación significativa. Klieve y Semmens (1980), realizaron pruebas similares encontrando una reducción del 72% de la capacidad de sorción de amonio con una solución residual sintética y clinoptilolita. Esta respuesta del material sugiere un nuevo enfoque al uso de la clinoptilolita como ablandador del agua. Cinar y Beler-Baykal, (2005) realizaron pruebas de ablandamiento en agua potable con diferentes concentraciones de dureza ( $0\text{-}220\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), encontrando capacidades de retención de la dureza de  $11\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , observándose además un efecto invariable de retención de concentraciones de amonio, con valores iniciales entre  $1\text{-}10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , durante la remoción de iones de calcio.

Los iones de dureza, esencialmente los iones de calcio, compiten con los iones preferenciales para el intercambio iónico debido a que en aguas naturales se presenta en cantidades excesivas en comparación con el resto de los iones disponibles (Cinar y Beler-Baykal, 2005), modificando de cierta manera el orden preferencial debido a las concentraciones existentes en el medio acuoso.

### 3.5.5 Ablandamiento natural

El ablandamiento natural es un mecanismo biológico determinado por la presencia fitoplanctónica, la cual al disponer del  $CO_2$  disuelto durante la fotosíntesis propicia el incremento del  $pH$  en el medio acuático. Esta alcalinización favorece la disminución de la solubilidad del producto de  $Ca^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$  dando lugar a la precipitación de  $CaCO_3$ . Aunque estrictamente no es considerado como un proceso para la remoción de dureza, este mecanismo se encuentra delimitado por una interrelación compleja de diversos parámetros fisicoquímicos y biológicos. Su actuación no es permanente, ya que una reacción inversa ocurre con la redisolución de los precipitados de  $CaCO_3$  en cuanto disminuye el  $pH$ , generalmente durante la noche y las primeras horas de la mañana, producto de la respiración fitoplanctónica, y otros organismos, generando  $CO_2$  aunado a las propias fluctuaciones naturales de los parámetros del medio acuático (Droste, 1997).

## 3.6 Análisis comparativo de los tratamientos

El estado actual del conocimiento en el campo de la remoción de dureza permite constatar que el esfuerzo de la investigación está dirigido, esencialmente, a reducir los costos de inversión y operación de los procesos, evitando cambios drásticos en algunos parámetros de control, por ejemplo el  $pH$ , debido a que, particularmente en acuicultura, valores de  $pH > 9$  limitan drásticamente la vida acuática. Este aspecto reduce la aplicación práctica de algunas técnicas, por lo que a pesar de representar importantes avances en la investigación teórica su aplicación práctica dista de ser significativa, existiendo un notable desfase en el desarrollo de estas técnicas, algunas de ellas altamente sofisticadas desde el punto de vista teórico y su aplicación a sistemas concretos.

El análisis de esta especial situación, en un contexto de tratamiento del agua de origen kárstico, ha alentado diferentes iniciativas de investigación con la finalidad de mejorar la calidad del agua e incentivar el adecuado aprovechamiento de este recurso. La revisión bibliográfica expone múltiples procesos factibles para el ablandamiento del agua, los cuales

comprenden los procesos físicos, fisicoquímicos, químicos y biológicos, además de la posibilidad de sus combinaciones.

En el rubro de los procesos físicos, que comprenden los mecanismos de adsorción y membranas, la eficiencia dada por la calidad de los materiales utilizados se encuentra limitada en la mayoría de los casos por su costo, el cual se incrementa con el volumen de tratamiento y con la regeneración de sus componentes. A pesar de los esfuerzos experimentales realizados con materiales asequibles, su efectividad no ha sido demostrada plenamente, a diferencia de las membranas que constituyen un tratamiento terciario óptimo ampliamente utilizado en aguas superficiales o subterráneas. En resumen, las limitaciones de estos procesos sofisticados se basan en los altos costos operativos y la rapidez con que los materiales alcanzan niveles de saturación, requiriéndose la implementación de operaciones de pretratamiento.

Los métodos de precipitación empleados comúnmente en las plantas de tratamiento precisan tratamientos posteriores para equilibrar el *pH*. Suponiendo que este método anteciedera la utilización del agua con fines acuícolas, las variaciones dadas en el transcurso del proceso representarían un riesgo debido a la sensibilidad de diferentes organismos a mínimos cambios en el *pH*. Por ejemplo, en aguas ácidas, aún dentro del rango de tolerancia, los crustáceos y los peces sufren un crecimiento retardado y deformaciones en el esqueleto (Chen y Kou, 1998), por lo que este aspecto debe ser escrupulosamente cuidado. Todos los mecanismos de ablandamiento modifican en diferente grado el *pH* del agua al final del proceso, por ejemplo, en el caso de la precipitación química el *pH* final alcanza un valor aproximado de 10.5 (Chao y Westerhoff, 2002), en cambio, con el proceso de aireación, los valores de *pH* fluctúan entre 7 y 8.85. En este último tratamiento, el gradiente de *pH* es suficiente para lograr la precipitación de la calcita, obteniéndose al final de la reacción valores tolerables en acuicultura (*pH* < 9).

Chao y Westerhoff (2002), determinaron que el proceso de ablandamiento tradicionalmente utilizado, mediante precipitación química, puede ser eficientemente superado con la combinación de procesos fisicoquímicos, tal es el caso de la aireación, con la cual se reduce

o elimina la adición de cal y carbonato de sodio. Este proceso, basado en el incremento de la interfase aire-agua y la turbulencia, produce una rápida desgasificación de la  $pCO_2$  del agua subterránea, que de acuerdo a la Ley de Henry, tiende al equilibrio al emerger al ambiente atmosférico donde la presión y concentración es mucho menor.

En la **tabla 3-1**, se muestra una síntesis de la clasificación de los diferentes procesos de ablandamiento (Bibiano *et al.*, 2005), sus generalidades y un análisis comparativo de su eficiencia. De acuerdo con este resumen, los niveles de eficiencia de algunos procesos de ablandamiento, y en muchos casos su aplicabilidad, está limitada por distintos factores. Con este razonamiento se induce a la búsqueda de mejores directrices que definan con mayor claridad la interacción de los diferentes procesos, condicionando la economía del diseño.

En síntesis, el amplio espectro de aplicaciones que ofrecen las diferentes investigaciones en materia de ablandamiento del agua describe, en la mayoría de los casos, las ventajas de los procesos de manera individual, y salvo excepciones, establece esquemas de comparación limitados, resultando distante del verdadero campo investigador que analice la posibilidad de establecer una combinación de los mecanismos de ablandamiento, con lo que se consolida un campo fértil de investigación en el futuro. En este sentido, es de esperar que las nuevas actuaciones que aborden este propósito permitan tener un conocimiento cada vez más preciso de la metodología adecuada y de la diversidad de su aplicación a problemáticas reales.

**TABLA 3-1 Clasificación y análisis comparativo de la eficiencia de los procesos de ablandamiento.**

Proceso	Tratamiento	Eficiencia*	Reacciones químicas	Comentario
<b>Físicos</b>	Adsorción <sup>2</sup>	Bueno		El adsorbente requiere regeneración, que implica un costo adicional al del material utilizado.
	Membrana <sup>2</sup>	Excelente		Alto costo de capital y operación. Se requiere un pretratamiento del agua para evitar la saturación de las membranas.
<b>Fisicoquímicos</b>	Aireación <sup>1</sup>	Suficiente		Requiere una alta inversión de capital y operación.
	Natural: cascadas y saltos <sup>6</sup>	Suficiente	$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightleftharpoons CaCO_3 + H_2O + CO_2$	Requiere un mínimo costo de operación si las condiciones naturales lo permiten.
	Intercambio catiónico	Buena	$Ca^{2+} + 2Na\cdot R \rightleftharpoons Ca\cdot R + 2Na^+$	Son materiales de bajo costo y fácil disponibilidad, que requieren procesos de regeneración.
	Mecánica <sup>1</sup>	Suficiente		
	Montmorillonita <sup>3</sup>	Buena		
<b>Químicos</b>	Precipitación química <sup>4</sup>	Excelentes	$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + H_2O$ $Ca^{2+} + Na_2CO_3 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2Na^+$	Precisan altos costos de operación por los materiales reactivos, genera una alta producción de lodos y requiere un control minucioso del pH.
	Hidróxido de sodio <sup>4</sup>	Excelente	$Ca^{2+} + 2HCO_3^- + 2NaOH \rightleftharpoons CaCO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2O$	
	Precipitación del CaCO <sub>3</sub>	Pobre	$CaCO_3 + CO_2(\text{biológico}) + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$	Las reacciones gobernadas por el consumo y producción de CO <sub>2</sub> (que modifican el pH), son reversibles en el transcurso del día.

\*Eficiencia de remoción: Pobre (0- 20%), Suficiente (20 a 60%), Bueno (60 a 90%), Excelente (90 a 100%).

<sup>1</sup> Boyd, 1998; <sup>2</sup> Droste (1997); <sup>3</sup> Kralj y Vdovic (2000); <sup>4</sup> Faust y Aly (1999); <sup>5</sup> Tsitsishvili (1992); <sup>6</sup> Zhang et al. (2000)

---

# CAPÍTULO IV

---

## **Procesos experimentales de ablandamiento aplicados a la caracterización de un sitio kárstico**

### **4.1 Introducción**

El planteamiento metodológico de la presente investigación está compuesto por una secuencia de procedimientos analíticos de campo y pruebas experimentales de laboratorio, los cuales a partir de una caracterización hidrogeoquímica integral de una zona acuícola, compuesta por una serie de manantiales localizados al sur del Estado de México, condujeron al estudio de la interacción de los diferentes componentes físicos propios de un sistema kárstico, sus variaciones hidrodinámicas espacio-temporales, los procesos geoquímicos dominantes en esta zona, y su influencia en el ablandamiento natural del agua.

La comprensión de los mecanismos preferenciales, que ocurren durante la reducción natural de la dureza del agua, constituyó la base del planteamiento experimental que posibilitó la simulación en el laboratorio de los diferentes procesos de ablandamiento y su posterior aplicación en el campo dirigida a solventar la problemática expuesta.

## **4.2 Descripción general de la secuencia metodológica**

La concreción de los alcances de la presente investigación está integrada por cinco rubros experimentales fundamentales. En primera instancia, bajo la premisa de que una caracterización detallada sustenta el entendimiento de los procesos inorgánicos que controlan químicamente la composición del agua, se realizaron los análisis detallados de su composición fisicoquímica con el objeto de analizar las relaciones existentes entre las distintas variables fisicoquímicas, su distribución espacial y la evolución hidrogeoquímica temporal. La identificación y determinación de estas variables, *in situ* y en el laboratorio, permitieron definir, además de la geología local, un estudio amplio de este recurso hídrico en la zona de estudio para describir su evolución hidroquímica espacio-temporal susceptible de ser aprovechada y optimizada hacia ciertos requerimientos de calidad del agua. En este sentido, la interpretación de la química de los compuestos carbonatados se realizó mediante la elaboración de los perfiles de las escorrentías y captaciones bajo estudio, enfatizando la variación de tres indicadores fisicoquímicos relacionados con el ablandamiento natural del agua:  $pCO_2$ ,  $IS_C$  y la dureza total, con los que se expresaron gráficamente los mecanismos naturales de ablandamiento.

En segundo término, para que los resultados de la parte experimental subsiguiente, realizada en el laboratorio tuvieran sustento y aplicabilidad, fue necesaria la utilización de soluciones sintéticas con una composición muy aproximada a la del agua natural caracterizada con antelación. En este proceso se aseguró que la composición iónica de las soluciones mostrara una estabilidad a la sobresaturación, que corresponde a las aguas con altas concentraciones de dureza. La preparación combinó procedimientos de modelación experimental y de equilibrio químico, dando como resultado soluciones sintéticas de composición iónica y fuerza iónica similar a la de su contraparte natural, a partir de la

disolución de distintas sales inorgánicas especialmente las naturalmente insolubles, evitando la producción de efectos iónicos comunes o sobresaturación que dieran lugar a alguna precipitación no deseada.

La tercera vertiente experimental estuvo dirigida al estudio de los procesos naturales de ablandamiento, los cuales están supeditados a los cambios repentinos en la hidrodinámica de las corrientes de agua. En este sentido, se llevó a cabo una simulación en el laboratorio diseñada en función de los efectos físicos que ocurren al pie de las cascadas, entre los cuales se destaca la aireación. Estas modificaciones aceleran de manera importante la desgasificación del  $CO_2$  disuelto en equilibrio que repercute en la sobresaturación del agua respecto a la calcita, con lo que sobreviene la precipitación de este mineral disuelto, dando lugar al ablandamiento natural del agua. Con la simulación en el laboratorio de estas condiciones hidrológicas, se evaluaron los efectos de la desgasificación del  $CO_2$  con la variación en las interfases aire-agua (*IAA*), mediante la utilización de diferentes tasas de aireación y las interfases sólido-agua (*ISA*) para evaluar el efecto de la aireación en la nucleación de la calcita sobre la superficie de tabletas de calcita pura.

Dentro de esta misma sección, tomando como base la consideración de que un incremento en la interfase sólido-agua acelera la precipitación de la calcita, se evaluaron en el campo las tasas de precipitación de  $CaCO_3$  controladas geoquímicamente por la desgasificación del  $CO_2$ . Posteriormente se realizó un análisis comparativo entre los resultados obtenidos en el campo y los resultados experimentales obtenidos con las distintas *IAA* en el laboratorio, evaluando las tasas de precipitación de la calcita en el medio natural colocadas estratégicamente en diferentes sitios sobre el perfil de las escorrentías y captaciones en el sitio de estudio, para demostrar que la *IAA* puede controlar el ablandamiento natural dando lugar a la evolución química del agua.

La cuarta parte experimental se dirigió a la evaluación, en escala de laboratorio, de la factibilidad de utilizar un mineral sorbente, en este caso de la clinoptilolita natural, como medio reactivo de bajo costo para el ablandamiento del agua. Para lograr este objetivo se llevó a cabo la ejecución de pruebas batch y de columna con la finalidad de evaluar la capacidad reactiva del mineral y las características de las sorción, especialmente el cálculo

del volumen poro, el punto de ruptura y agotamiento, así como las capacidades de sorción de la dureza para estas condiciones experimentales de sorción dinámica...

La última etapa expone la consolidación del sustento experimental anteriormente descrito, mediante la implementación de dos modelos de ablandamiento, para ser aplicados *in situ* a nivel piloto. La operación de cada uno ha sido representativa de los procesos de ablandamiento analizados con anterioridad en las pruebas de laboratorio, es decir, provienen del estudio del proceso de aireación que propicia la desgasificación del  $CO_2$  disuelto desestabilizando el equilibrio químico de la composición del agua natural, siendo esta fase continuada por un proceso de sorción mediante clinoptilolita natural, siendo el proceso complementario llevar a cabo la remoción de las concentraciones de dureza disuelta. La combinación de ambos procesos permitió estudiar en condiciones reales los efectos físicos estudiados.

### **4.3 Definición de la zona de estudio**

Con la finalidad de deducir ciertas características de recarga del acuífero kárstico bajo estudio, se ha determinado el índice de variabilidad ( $V$ ) de la dureza de calcio, debido a que es precisamente este parámetro el que sustenta la problemática expuesta con anterioridad. Este índice ha sido utilizado para el estudio de acuíferos carbonatados, y se obtiene de la relación propuesta por Ternan (1972) presentada en la **ecuación 3-2**. La variable utilizada en el cálculo de este índice fue la concentración de dureza total, la cual fue determinada en las diferentes campañas de muestreo para todos los sitios, sin embargo en este caso solo se tomaron en cuenta los valores del agua que emergía de los manantiales, es decir, que no experimentara cambios físicos previos tales como la aireación o turbulencia.

## 4.4 Caracterización hidrogeoquímica del sitio kárstico

Para lograr obtener un estudio integral confiable del sitio kárstico, se procedió a la caracterización hidrogeoquímica de los manantiales y las escorrentías superficiales, la cual fue estudiada desde el punto de vista de su distribución espacial, de las relaciones existentes entre las distintas variables fisicoquímicas y la evolución hidrogeoquímica temporal. En este apartado se describe cada uno de los procedimientos utilizados.

### 4.4.1 Selección de los sitios y períodos de muestreo

La sistemática del muestreo en el sitio de estudio centró su atención en las altas concentraciones de dureza del agua, propias del sitio kárstico bajo estudio. Los criterios tomados en cuenta para la ubicación de cada uno de los sitios de muestreo fueron la relación que tienen con el abastecimiento de agua de la unidad acuícola, sus características físicas particulares y la representatividad espacial de las muestras obtenidas. La selección de los diferentes puntos de muestreo consideró la información previa existente de las distintas captaciones, las características de los manantiales, su ubicación en el perfil del terreno y la ocurrencia de saltos y canalizaciones del agua.

Con la definición de estos sitios, la caracterización hidrogeoquímica se enfatizó al análisis del efecto del descenso del agua de los manantiales y las diferentes captaciones a través del relieve del terreno, especialmente respecto a la reducción natural de la dureza. Los periodos de muestreo se apegaron a la variación climática regional.

### 4.4.2 Sistemática del muestreo *in situ* y determinaciones de laboratorio

Los parámetros de control definidos para la caracterización del agua del sitio de estudio se muestran en la **tabla 4-1**. Las determinaciones *in situ* de los parámetros fisicoquímicos se realizaron con equipos portátiles. Se utilizó un equipo de campo HACH FF-2 para la determinación de la temperatura ambiental y del agua, alcalinidad y dureza total; un conductivímetro YSI 6010FT para la conductividad eléctrica y un potenciómetro YSI

**TABLA 4-1** *Parámetros de control determinados para la caracterización del agua procedente de los diferentes puntos de muestreo en la zona de estudio.*

<b>Parámetros de control</b>		
<b>Fisicoquímicos</b>	<b>Físicos</b>	<b>Iones</b>
Alcalinidad	Temperatura ambiental	$Na^+$
Dureza total	Temperatura del agua	$Mg^{2+}$
pH	Sólidos totales disueltos	$K^+$
	Conductividad eléctrica	$Ca^{2+}$
		$Fe^{2+}$
		$Cl^-$
		$SO_4^{2-}$
		$NO_3^-$
		$HCO_3^{-(*)}$

(\*) Calculado a partir de la alcalinidad y el pH

3010FT para las determinaciones de pH. En el caso de las determinaciones químicas de laboratorio, las muestras obtenidas en los sitios de muestreo se almacenaron en contenedores de polietileno con doble tapón de 500 y 1000 ml, sin burbujas de aire, conservadas en refrigeración y al resguardo de la luz. La determinación de la composición iónica del agua incluyó los cationes mayoritarios  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  y  $K^+$ , determinados mediante espectrofotometría de absorción atómica con un equipo Spectra 600, y los aniones mayoritarios  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  y  $PO_4^-$  determinados por espectrofotometría UV/VIS en el Laboratorio de Calidad del Agua del Centro Interamericano de Recursos del Agua (CIRA). Todos los procedimientos de muestreo y analíticos se apegan a las normas APHA-AWWA-WPCF (1992).

La precisión en los análisis fue estimada por su condición de electroneutralidad (**ecuación 4-1**), expresando las concentraciones de aniones y cationes en  $meq L^{-1}$ , considerando solo los análisis que hayan resultado con un error en el balance menor al  $\pm 10\%$ , siendo este un margen aceptable para el propósito de este estudio (Güler *et al.*, 2002).

$$EN(\%) = \left[ \frac{(\sum cationes + \sum aniones)}{(\sum cationes - \sum aniones)} \right] \times 100 \quad (4-1)$$

#### 4.4.3 Evolución fisicoquímica

La valoración de los cambios hidroquímicos, ocurridos a través del descenso del agua en el medio natural, fue clave para el diseño de las simulaciones experimentales de ablandamiento en el laboratorio. El cambio más significativo estuvo dado por la aireación natural que propicia la desgasificación del  $CO_2$  disuelto precipitando la calcita, logrando con este efecto el ablandamiento del agua (Chen *et al.*, 2004; Dreybrodt *et al.*, 1992; Lu *et al.*, 2000). Bajo esta consideración, los parámetros de control en los diferentes puntos de muestreo fueron: el cálculo de la presión parcial del bióxido de carbono ( $pCO_2$ ), el índice de saturación de la calcita ( $IS_C$ ) y la determinación de la dureza total.

**i) Presión parcial de bióxido de carbono ( $pCO_2$ )**

Con el cálculo de la  $pCO_2$  se determinó el proceso de desgasificación del  $CO_2$  en el agua del manantial y las diferentes captaciones durante el descenso a través del perfil del terreno, debido a la exposición del agua a la atmósfera que le confiere a esta fase una condición de equilibrio. En el agua subterránea la concentración de carbono inorgánico se encuentra en función del  $pH$ , la temperatura y la presión parcial en equilibrio del  $CO_2$  gaseoso.

La relación entre estas propiedades mostrada en la **ecuación 4-2** posibilita la determinación de  $pCO_2$  en equilibrio, a partir de las mediciones de  $pH$ , alcalinidad y el cálculo del coeficiente de actividad del ión carbonato  $\gamma_{CO_3^{2-}}$ , la cual de acuerdo con Deutsch (1997) debe encontrarse entre 0.6 y 1.0:

$$pCO_2 = \frac{(\gamma_{CO_3^{2-}})(10^{-pH}) \text{alcalinidad } d(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCO}_3)}{(10^{-8.2}) \left( 2 + \frac{10^{-pH}}{10^{-10.3}} \right) (5 \times 10^4)}, \quad (4-2)$$

**ii) Índice de saturación respecto a la calcita ( $IS_C$ )**

Los aniones y cationes provenientes de la disolución de un mineral determinado tienen una concentración específica, siendo la sumatoria de estos iones equivalente a su solubilidad. El producto de estas concentraciones se denomina producto de solubilidad  $K$  el cual específicamente para la calcita se denomina ( $K_C$ ). A partir de la determinación de las concentraciones de estos iones se obtiene el producto de actividad iónica ( $PAI$ ). La obtención de este valor puede compararse con el producto de solubilidad del mineral en estudio, en este caso de la calcita, que es denominado índice de saturación respecto a la calcita ( $IS_C$ ). Si el  $IS_C$  es igual a cero entonces el valor del  $PAI = K_C$  con lo que el agua estaría justamente saturada o en equilibrio con la calcita; si el  $IS_C$  es positivo o  $PAI > K_C$ , entonces existe una sobresaturación respecto a esta fase y tenderá a precipitar, en cambio si el  $IS_C$  es negativo o  $PAI < K_C$  entonces el agua se encuentra subsaturada respecto a esta fase

mineral y tenderá a disolverla si está presente. La obtención de este índice (**ecuación 4-3**), proviene del cálculo de la fuerza iónica  $I$ , el cual se relaciona con el coeficiente de actividad para el ion carbonato  $\gamma CO_3^{2-}$  utilizando la teoría electrostática de Debye-Hückel (Appelo y Postma, 1999):

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2, \quad (4-3)$$

donde la fuerza iónica  $I$  define numéricamente las cargas eléctricas presentes en solución,  $m_i$  está dado en  $mol L^{-1}$  y  $z_i$  es la carga del ion  $i$ . El valor de  $I$  para agua dulce es generalmente menor a 0.02, sin embargo para derivar el coeficiente de actividad a partir de la fuerza iónica se aplica generalmente la ecuación de Davies (**ecuación 4-4**) (Stumm y Morgan, 1981), válida cuando  $I \approx 0.5$ :

$$\log \gamma = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right), \quad (4-4)$$

en esta relación  $A$  es el coeficiente dependiente de la temperatura (0.5085 a 25°C) (Appelo y Postma, 1999) e  $I$  es la fuerza iónica determinada. La determinación de las actividades de los iones en solución, en este caso para  $Ca^{2+}$  y  $CO_3^{2-}$ , se denomina producto de la actividad iónica ( $PAI$ ) calculada para la fase mineral definida inicialmente (**ecuación 4-5**), siendo la calcita, para el caso particular de esta investigación, la fase de interés a evaluar.

$$AIP = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \quad (4-5)$$

Una comparación del producto de solubilidad  $K_{sp}$  con el análogo de la actividad iónica del producto derivado del análisis anterior, conlleva, como se muestra a continuación, a la determinación del índice de saturación respecto a la calcita  $IS_C$  (**ecuación 4-6**)

$$IS_C = \log AIP / K_{sat}, \quad (4-6)$$

en donde  $K_{sp}$  es la constante de disolución para la calcita pura. El equilibrio del agua respecto a la calcita ( $IS_C$ ) está definido por su índice de saturación igual a 0 (Appelo y Postma, 1999).

### **iii) Dureza total y ablandamiento natural**

El ablandamiento natural se cuantificó midiendo *in situ* las concentraciones de dureza total en los diferentes sitios de muestreo. Las determinaciones se valoraron por titulometría con un equipo de campo HACH FF-2. Estas mediciones interrelacionan los efectos de la evolución de la  $pCO_2$  y el  $IS_C$ , aportando elementos para describir el ablandamiento natural que ocurre en el sitio de estudio.

### **iv) Evolución natural del pH**

Los cambios en el pH fueron cuantificados *in situ* con un equipo de campo YSI 3010FT. Este parámetro es fundamental para la interpretación objetiva de la interrelación entre  $pCO_2$  y el  $IS_C$ , y el ablandamiento del agua en el sitio de estudio.

#### **4.4.4 Procesos hidrogeoquímicos de la región de estudio**

Los resultados obtenidos se analizaron gráficamente y estadísticamente mediante diagramas de Piper y Schöeller, para interpretar las interacciones complejas ocurridas en el agua de la región bajo estudio, identificando además las reacciones de disolución y precipitación que denotan el origen litológico de los diferentes iones disueltos, que en conjunto integran una caracterización precisa del agua. Para concretar este objetivo se utilizó el modelo AquaChem v.3.7 (Waterloo Hydrogeologic, Inc., 1999).

#### 4.4.5 Análisis multivariado de componentes principales

Para tratar de comparar las técnicas de estudio precedentes, y comprender integralmente la química de las muestras de agua, se ha aplicado el análisis multivariado de componentes principales. En este análisis la inclusión de los constituyentes disueltos y los parámetros fisicoquímicos permitieron representar en un espacio de pequeña dimensión las relaciones existentes entre ellos, lo que ayuda a generar hipótesis relativas a los procesos hidrogeoquímicos.

En la presente investigación se ha utilizado la técnica del análisis factorial, esta técnica es un método estadístico cuyo propósito es encontrar la manera de condensar la información contenida en un conjunto original de variables a un grupo pequeño formado por las dimensiones de las nuevas variables (factores) con un mínimo de información. Las técnicas de análisis factorial pueden satisfacer dos objetivos: identificar la estructura para resumir los datos y la reducción de ellos (Hair *et al.*, 1998).

Estas técnicas se han empleado con éxito para caracterizar las aguas subterráneas de varias regiones (Herrera, 2001; Subbarao *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 2001; Usunoff, 1989; Jeong, 2001), con la ventaja, sobre otros métodos, de que las variables más correlacionadas se agrupan en un primer factor, en un segundo factor sucede lo mismo una vez que se han eliminado las del primer factor y así, sucesivamente. De esta manera las variables se reducen a unos cuantos factores simplificando el análisis. Al término del procedimiento analítico, los factores resultantes se relacionan con las variables que les dieron origen, obteniendo así una caracterización más precisa del agua subterránea con la ventaja de que se puede tener en una misma base de datos, valores de  $pH$ , conductividad eléctrica, iones disueltos y sólidos disueltos, entre otros, independientemente de la diferencia de unidades, siendo lo más importante la correlación entre los datos disponibles. La aplicación de esta técnica se hizo mediante el software Statistical Package for the Social Sciences (SPSS), seleccionando en primera instancia las variables que intervendrían en el análisis. Los parámetros seleccionados en este proceso fueron los iones mayoritarios,  $pH$ ,  $IS_c$  y la  $pCO_2$ , así mismo se creó la base de datos para generar la matriz de correlación de coeficientes

aplicando las pruebas de Kaiser-Meyer-Olkin y Bartlett (Hair *et al.*, 1998), seleccionando el método de extracción de componentes principales o eigenvalores, así como el número de factores para analizar la matriz de correlación; los valores de los factores se calcularon con la técnica de rotación Varimax.

#### **4.5 Diseño de la solución sintética de alta dureza**

La ejecución de las diferentes pruebas experimentales de ablandamiento, requeridas en el desarrollo de la presente investigación, precisó la utilización de soluciones sintéticas de alta dureza que emularan una composición casi exacta a la del agua natural bajo estudio. Este procedimiento permite realizar las simulaciones experimentales, evitando posibles interferencias asociadas al uso del agua natural debido a la posible presencia de componentes naturales no deseados, tales como elementos traza, coloides y sustancias orgánicas (Smith *et al.*, 2002) que afectarían el procedimiento y los resultados de los análisis químicos a realizar.

La complejidad para la preparación de esta solución sintética de alta dureza radica en la moderada solubilidad de las diferentes sales utilizadas, especialmente del  $CaCO_3$ , además de que debe asegurarse básicamente que los componentes iónicos preparados en las diferentes soluciones concentradas no formen sales insolubles y que el comportamiento de la sobresaturación del carbonato de calcio permanezca en equilibrio.

La preparación de este tipo de soluciones se llevó a cabo de acuerdo a reacciones cuidadosamente diseñadas y probadas, combinando la modelación experimental y el equilibrio de acuerdo a la metodología propuesta por Smith *et al.* (2002) para producir sustitutos sintéticos de composición catiónica, aniónica y fuerza iónica semejante a la de su contraparte natural. En este sentido, la producción del sustituto inorgánico sintético de agua dulce de alta dureza requirió la disolución de varias sales, las cuales juntas tienden a producir efectos iónicos comunes que ocurren cuando la disolución de alguna sal ocasiona que la solución adquiera una sobresaturación respecto a otra, dando lugar a la precipitación de diferentes compuestos sólidos.

#### 4.5.1 Balance iónico del agua natural

El procedimiento de preparación de la solución sintética de alta dureza precisó de un análisis químico preciso de la composición del agua natural bajo estudio, desarrollado en la etapa metodológica precedente, con la finalidad de definir las diferentes sales requeridas en la preparación de las distintas soluciones que componen la solución final.

Con el balance iónico del agua natural, para cada uno de los diferentes puntos de muestreo, se seleccionó la composición del agua proveniente del manantial *La Hacienda* para llevar a cabo la preparación de la solución sintética de alta dureza que se utilizaría en todas las pruebas experimentales posteriores, los valores se presentan en la **tabla 4-2**. Esta determinación se tomó considerando que el agua en ese punto, el más alto del perfil topográfico en el sitio de estudio, es la principal fuente de abastecimiento con mayor caudal, carece de interacción biológica o antropogénica, y no experimenta ningún efecto físico por ejemplo turbulencia o aireación que pudieran modificar sus características originales.

Se identificó la composición iónica mayoritaria del agua natural, considerando para este caso como aniones principales a  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$ , y como cationes principales  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  y  $K^+$ , verificando el balance de carga, para procurar la electroneutralidad de la solución.

#### 4.5.2 Selección de sales inorgánicas

Una vez que los principales constituyentes del agua natural fueron balanceados, se procedió al cálculo de la composición de las diferentes sales a utilizar. Un aspecto básico en la preparación de disoluciones de varios componentes es la prevención de solubidades incongruentes, por lo que la selección de los reactivos requeridos tuvo en cuenta la clasificación de la distinta solubilidad de las sales obtenida en Lide (1998), evitando el uso de reactivos de baja solubilidad, por ejemplo el  $CaSO_3$  o el  $MgCO_3$ , que pudieran precipitar en la solución.

Para evitar la incongruencia en la solubilidad de las sales, se prepararon soluciones concentradas por separado con una composición y solubilidad compatible, las cuales posteriormente fueron mezcladas en distintas proporciones para reproducir la composición del agua natural, dando como resultado una solución sintética preparada de acuerdo al cálculo descrito con anterioridad. Para la preparación de estas soluciones concentradas se utilizaron reactivos grado analítico. Este procedimiento se dividió en dos partes: la preparación de la solución concentrada de  $CaCO_3$  denominada H-1, y la preparación de tres soluciones concentradas con sales de solubilidad y composición iónica compatible, la H-2 compuesta de sales de calcio, la H-3 con sales de sodio y potasio y la H-4 con sales de magnesio.

#### 4.5.3 Preparación de las soluciones concentradas

El principal problema para la preparación de la solución de carbonato de calcio radica en la baja solubilidad de este compuesto, que solamente ocurre en condiciones específicas de temperatura y  $pCO_2$ . Aunque se puede propiciar la disolución burbujeando aire, sin embargo, la reacción es mucho más lenta y poco eficiente. Pingitore *et al.*, (1993) han realizado numerosos estudios acerca de la cinética de disolución del  $CaCO_3$  con solventes comunes en el laboratorio, concluyendo que de las diferentes opciones la más eficiente y rápida se logra mediante el incremento de la  $pCO_2$  en la solución a una temperatura constante de 25 °C.

Para la preparación de la solución H-1 se colocaron en un matraz 5 L de agua desionizada con un burbujeo vigoroso de 10  $L \text{ min}^{-1}$  de  $CO_2$  durante 10 minutos para facilitar la disolución del  $CaCO_3$  grado analítico en polvo fino. Este burbujeo de  $CO_2$  se mantuvo por 2 h con un flujo continuo del gas de 5  $L \text{ min}^{-1}$  hasta obtener la total disolución del  $CaCO_3$ . El matraz colocado sobre una parrilla con una temperatura fija de 25° tuvo en su interior un agitador magnético a la máxima velocidad para favorecer el proceso de disolución.

El gas  $CO_2$  se burbujeó a través de un difusor de polietileno poroso de alta densidad con diámetro de poro de  $35 \mu m$ . Una vez transcurrido el tiempo, los  $5 L$  de solución de  $CaCO_3$  fueron transferidos a un contenedor de polietileno de alta densidad para llevar a cabo la preparación correspondiente con las otras tres soluciones concentradas. Esta solución H-1 tuvo un factor de concentración de 1.1.

De acuerdo con la **tabla 4-2**, los reactivos pesados fueron separados en sus correspondientes grupos para la preparación de cada solución en matraces volumétricos de  $1 L$  y agua desionizada. Cada una de estas tres soluciones concentradas H-2, H-3 y H-4 se preparó con un factor de concentración de 100. Smith *et al.*, (2002) han reportado que las soluciones de composición compatible, preparadas de acuerdo con esta metodología, permanecen inalterables indefinidamente mientras estén almacenadas en un lugar fresco y alejado de la luz solar. Quevauviller y Maier (1999) ha corroborado que la estabilidad de estas soluciones puede permanecer prácticamente estable hasta doce meses. La excepción es la solución H-1 que debió ser preparada justo antes de utilizarse, ya que el  $CaCO_3$  disuelto tiende a precipitar en cuanto la  $pCO_2$  va equilibrándose con la atmósfera.

#### **4.6 Evaluación experimental de la aireación en el proceso de ablandamiento**

Se definieron dos vertientes experimentales para el estudio de la precipitación inorgánica del  $CaCO_3$  contenido en soluciones sintéticas sobresaturadas de calcita. Esta evaluación consideró el efecto de la desgasificación del contenido de  $CO_2$  disuelto en estas soluciones, a través del proceso de aireación. En primera instancia, se estimó cuantitativamente el efecto del incremento de la *IAA* logrado con la aireación y, posteriormente, se evaluó este efecto respecto a la tasa de precipitación superficial de la calcita disuelta sobre diferentes interfaces sólido-agua (*ISA*) en tabletas de calcita pura, lo cual constituye un mecanismo importante para el ablandamiento del agua.

#### 4.6.1 Efecto de la interfase aire-agua (IAA)

El concepto de interfase aire-agua (IAA) puede definirse como el área superficial que un determinado volumen de aire, en forma de burbujas, tiene contacto con un medio acuoso en una columna de agua. La IAA vista como uno de los resultados del efecto de aireación, acelera de manera importante la desgasificación del  $CO_2$  disuelto, ocasionando con esto una sobresaturación importante del agua con respecto a la calcita, propiciando su precipitación (Chen *et al.*, 2004). El mayor efecto producido por la desgasificación del  $CO_2$  es la reducción de la concentración del carbonato de calcio disuelto, pudiéndose concluir que la tasa de desgasificación del  $CO_2$  determina la tasa de ablandamiento natural del agua (Zhang *et al.*, 2000).

Estimar cuantitativamente la influencia de la IAA en la precipitación de la calcita de una solución sintética, y su consecuente ablandamiento, requiere de la simulación en laboratorio del efecto de aireación que ocurre normalmente en los sitios naturales. La determinación experimental de la IAA (**ecuación 4-7**) se ha definido por los siguientes parámetros:

$$IAA = \frac{v_a}{v_b} \cdot a_b, \quad (4-7)$$

en esta relación la IAA está dada  $cm^2$ ,  $v_a$  es el volumen de aire en 1 m de columna ( $cm^3$ ),  $v_b$  es el volumen de 1 burbuja ( $cm^3$ ),  $a_b$  es el área superficial de 1 burbuja ( $cm^2$ ). La relación que determina el volumen de aire en la interfase está dada en la **ecuación 4-8**, donde  $v_a$  es el volumen de aire ( $cm^3$ ),  $f_a$  es el flujo de aire ( $cm^3 \cdot s^{-1}$ ) y  $t_a$  es el tiempo de ascenso de la burbuja en 1 m de columna ( $s^{-1}$ ):

$$v_a = f_a \cdot t_a, \quad (4-8)$$

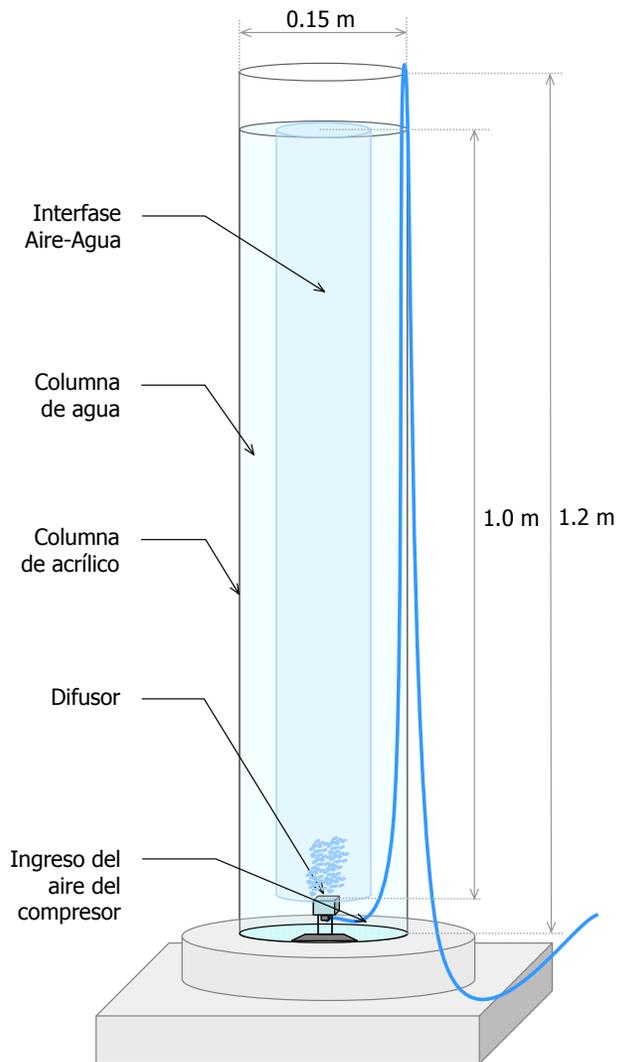
La determinación precisa del valor de las IAA se obtuvo a partir de la variación del flujo de aire proveniente de un compresor conducido a los difusores seleccionados. El cálculo del área superficial, y el volumen de las burbujas producidas, se realizó a partir de las

especificaciones de los difusores proporcionadas por el fabricante. Se utilizaron dos tipos de difusores catalogados por el fabricante como de *poro fino* y de *poro medio* tipo *Heat bonded silica 2000°F*. El difusor de poro fino con  $\emptyset$  de poro de  $80 \mu m$  generador de burbujas con  $\emptyset$  de  $0.5 - 2 mm$  y el de poro medio con  $\emptyset$  de poro de  $150 \mu m$  que genera burbujas con  $\emptyset$  de  $1 a 3 mm$ .

En las pruebas experimentales de aireación se utilizó un pequeño compresor de aire *MáximaR Hagen*, con capacidad para suministrar un volumen de aire de  $2286 a 7964 cm^3 \cdot min^{-1}$  a una presión de  $3.0 psi$ . Con el objeto de evaluar con precisión la operación de este compresor, se calibró el volumen de aire generado para cada posición del selector, con lo que se obtuvieron los parámetros para calcular experimentalmente las diferentes *IAA*. De esta manera, el cálculo del flujo de aire producido, para cada una de las diferentes posiciones de apertura de las válvulas del compresor, se obtuvo midiendo el tiempo requerido por los diferentes volúmenes de aire producidos para desplazar un volumen de agua determinado de un contenedor lleno colocado en posición inversa.

Una vez establecidos estos parámetros de aireación, se construyó una columna de acrílico de  $1.2 m$  de altura con diámetro interno de  $0.15 m$  colocada sobre una base para mantener su equilibrio, diseñada expresamente para el cálculo de las diferentes *IAA*. Dentro de la columna se colocó un dispositivo para sujetar el difusor seleccionado, el cual fue conectado a su vez al compresor con una manguera de silicón (**figura 4-1**). La altura de la columna de agua se ajustó a  $100 cm$  (de la parte superior del difusor hasta la superficie).

En la columna, después de operar el compresor con el difusor seleccionado (poro medio o poro fino) durante unos segundos se cerró inmediatamente el flujo de aire, midiendo con un cronómetro el tiempo de ascenso de la última burbuja a la superficie del agua. Este procedimiento se repitió varias veces hasta obtener un valor promedio confiable para cada tipo de difusor, es decir, de poro medio y de poro fino. En cada prueba, se completó la serie de parámetros necesarios para la evaluación de las diferentes *IAA*.



**FIGURA 4-1** Diagrama de la columna experimental utilizada para la evaluación de las diferentes interfases aire-agua utilizando diferentes tipos de difusores y flujos de aire.

#### 4.6.2 Efecto sobre la interfase sólido-agua (*ISA*)

Con la finalidad de evaluar cuantitativamente la influencia de la interfase sólido-agua (*ISA*) en la precipitación del  $CaCO_3$ , en función de la influencia de determinadas interfases aire-agua, se llevaron a cabo una serie de experimentos en el laboratorio que permitieron determinar las tasas de precipitación del  $CaCO_3$  disuelto sobre tabletas de calcita, considerando su origen y composición.

La cuantificación de esta reacción se efectuó mediante cálculos de balance de masa, para obtener la tasa de precipitación del  $CaCO_3$  en forma de cristales sobre el área superficial de las tabletas de calcita. El procedimiento experimental requirió la utilización de soluciones sintéticas de alta dureza, preparadas de acuerdo con el procedimiento metodológico del apartado 4.5, las cuales tuvieron características equivalentes a las del agua del sitio de estudio (**tabla 4-2**). Este proceso se complementó con la utilización de varios lotes de tabletas de calcita de distintos orígenes con la finalidad de observar las reacciones dadas por sus diferentes características físicas y su composición mineralógica.

La calcita utilizada en las pruebas de *ISA* provino de distintos yacimientos: roca caliza de San Luis Potosí proporcionada por CTC Apasco, México, calcita óptica de Zacatecas, México y calcita óptica y dolomítica del País Vasco. Este mineral fue cortado bajo procedimientos especiales en tabletas rectangulares de aproximadamente 2-3 *cm* de largo, de 1 a 1.5 *cm* de ancho y 1 *cm* de espesor en el Laboratorio de Paleontología de la Facultad de Ciencias de la Tierra en la Universidad Autónoma del Estado de Nuevo León. Se obtuvieron tabletas de dimensión variable debido a que el proceso de corte estuvo basado en la forma y posición de los cristales además de la fragilidad del mineral para estos procedimientos. Posteriormente se realizó la estimación geométrica del área superficial de cristalización para cada tableta mediante la utilización de un vernier. Las áreas variaron entre 10 y 25  $cm^2$  y sus pesos entre 1 y 20 *g*.

Las características físicas de cada uno de estos minerales se describen en la **tabla 4-3**. Los lotes de tabletas fueron denominados con fines experimentales como: *a*) calcita óptica de Zacatecas (*C1* y *C2*), *b*) calcita óptica del País Vasco (*C3*), *c*) calcita dolomítica del País Vasco (*C4*), *d*) roca caliza de San Luis Potosí (*C5*) y *e*) calcita óptica de Zacatecas reutilizada (*C6*) en pruebas preliminares.

La **figura 4-2** muestra el un modelo experimental diseñado para llevar a cabo la evaluación de dos efectos importantes de la aireación en el ablandamiento de agua: el ablandamiento producto de la desgasificación del  $CO_2$  por efecto del incremento de la *IAA* en la solución, así como el efecto sobre tabletas de calcita, es decir del efecto en la *ISA*, ubicadas en distintos puntos de incidencia del burbujeo de la *IAA*. Este modelo es una variación al esquema propuesto por Zhang *et al.* (2000), al que se le ha modificado el volumen de la solución, la altura de la columna de agua y la ubicación de tabletas adicionales de referencia en sitios con diferentes incidencias de burbujeo.

Para la ejecución de las diferentes pruebas de *ISA* se requirió de un contenedor de acrílico de 15 L de capacidad, en el que fueron colocados 14 L de la solución sintética recién preparada (**figura 4-2**). La temperatura utilizada durante la reacción se mantuvo constante a 25°C, utilizando un calentador sumergible con termostato marca *Hagen* de 100 W. Al fondo del contenedor se colocó un dispositivo de aireación utilizando dos tipos de difusores *Heat bonded silica 2000°F*: con *poro medio* de 150  $\mu m$  de  $\emptyset$  para producir burbujas con  $\emptyset$  de 1 a 3 mm y con *poro fino* de 80  $\mu m$  de  $\emptyset$  para producir burbujas con  $\emptyset$  de 0.5 a 2 mm. A partir de la obtención experimental de las diferentes *IAA* en la columna de aireación (**figura 4-1**), se seleccionaron los valores que fueran significativos para ser aplicados en las pruebas de *ISA*, adecuando estos parámetros a las dimensiones del contenedor utilizado (**figura 4-2**).

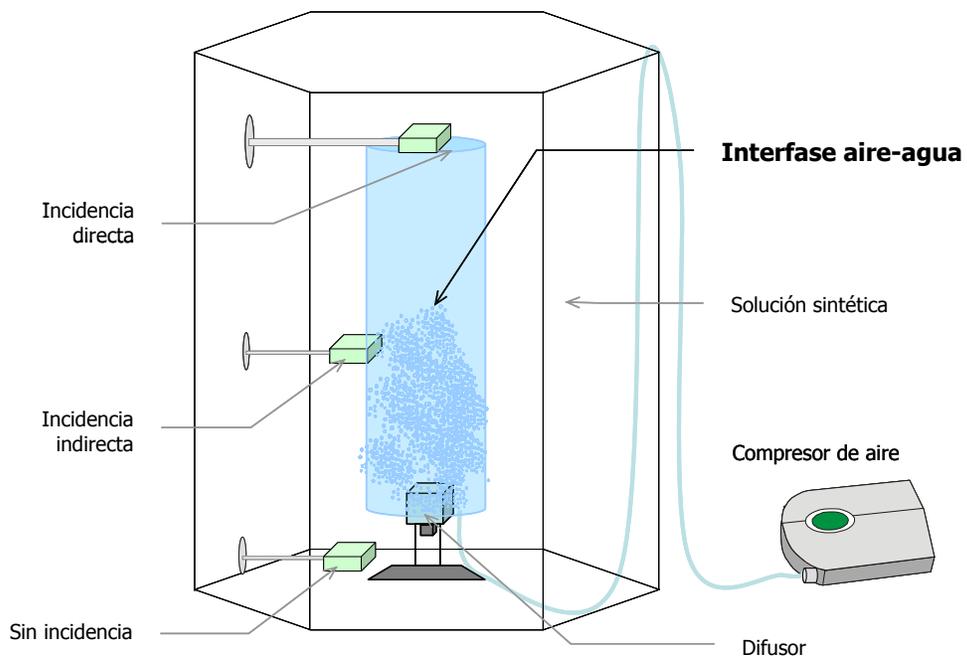
**TABLA 4-2** Origen y características físicas generales de las tabletas de calcita utilizadas en las pruebas experimentales de aireación.

---

<b>Tipo y procedencia del mineral</b>	
<b>Calcita óptica de Zacatecas, Méx.</b>	Tiene una estructura cristalina hexagonal y transparente denominada también <i>Espato de Islandia</i> . Muestra un doble fenómeno de refracción debido a la posición aérea de los cristales romboédricos aplanados. Es un mineral incoloro con un mínimo de impurezas, compuesto principalmente por carbonato de calcio ( $CaCO_3$ ) siendo el único estado de calcita pura que se encuentra en la naturaleza.
<b>Roca caliza S.L.P., Méx.</b>	Roca calcárea, materia prima para la preparación de la cal, que expuesta a calentamiento alrededor de $900^{\circ}C$ sufre una descomposición térmica de los carbonatos, con pérdida del anhídrido carbónico y formación de óxido de calcio, llamada cal viva, la cual al contacto con el agua se transforma en hidróxido de calcio.
<b>Calcita óptica del País Vasco</b>	Mineral incoloro compuesto principalmente por $CaCO_3$ , que integra en su estructura impurezas que disminuyen su transparencia afectando la observación del doble fenómeno de refracción característico
<b>Calcita dolomítica del País Vasco</b>	Cristal complejo, claro, vítreo semimate. Presenta en su parte interior zonación de cristales rómbicos de tonalidad amarillo-anaranjada, debida posiblemente a depósitos de óxidos por la circulación de fluidos ricos en hierro.

---

<sup>1</sup>Panczner (1986); <sup>2</sup>Komov *et al.* (1987)



**FIGURA 4-2** Modelo experimental utilizado para la evaluación de la precipitación superficial de la dureza del agua sobre tabletas de calcita por efecto de las diferentes incidencias de las IAA. La ubicación de las tabletas de calcita respecto a la IAA es: incidencia directa (14 cm sobre la IAA), incidencia indirecta (7 cm sin contacto con la IAA) y sin incidencia (-7 cm respecto al difusor).

Con la finalidad de evaluar la tasa de precipitación sobre las tabletas minerales, se estimó la diferencia de peso en las tabletas de calcita, en esta evaluación se considera, de acuerdo a Snoeyink y Jenkins, (1996), la ocurrencia de un mecanismo de precipitación dado por la nucleación de una fase disuelta sobre una fase sólida, en este caso, del  $CaCO_3$  disuelto sobre las tabletas de calcita, debido a la afinidad química entre ambas. Esta modalidad de evaluación experimental se ha combinado con el aporte dado por Zhang *et al.* (2000), fundamentado en la influencia de las diferentes *IAA* para la precipitación de la dureza del agua, lo cual puede ser determinado sobre una interfase sólida *ISA*.

Bajo esta consideración, se colocaron las tabletas de calcita por duplicado en diferentes sitios del contenedor respecto a la incidencia del burbujeo proveniente del difusor. Las tabletas *A* colocadas a 14 cm sobre el difusor tuvo una incidencia directa de la aireación sobre su superficie; las tabletas *B* colocadas a una altura intermedia (7 cm sobre el difusor) pero fuera de la columna de burbujas, en cambio las tabletas *C* fueron colocadas a -7 cm, debajo del difusor, en el fondo del contenedor, de manera que no tuviera contacto alguno con el burbujeo. Las tabletas se sujetaron con pequeños arneses de polietileno, los cuales tuvieron un contacto mínimo sobre los vértices de estos prismas minerales.

Los parámetros de control que definieron la evolución de la solución sintética de alta dureza en las pruebas de *ISA* fueron: dureza total, *pH* y conductividad eléctrica. Considerando que con este procedimiento experimental se trata de simular en el laboratorio los efectos de la *IAA* que ocurren en el medio natural, se omitió el monitoreo de la composición iónica mayoritaria de la solución sintética, debido a que no se esperaban cambios no significativos en la concentración de estos iones. Dreybrodt *et al* (1992) ha observado, en estudios de evolución química a través de corrientes provenientes de manantiales sobresaturados de calcita, que las concentraciones de  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$  permanecieron sin alteración a lo largo de su curso.

## 4.7 Evaluación de los procesos de sorción

El término sorción, utilizado en esta investigación, se refiere a la retención selectiva y almacenamiento de especies disueltas sobre un medio sorbente determinado. Las formas de sorción más comunes respecto al transporte de solutos son la adsorción, la quimisorción y el intercambio iónico. En el proceso de adsorción ocurre una concentración superficial de solutos sobre partículas sorbentes, esta forma tiende a ser débil y menos específica que cuando se trata de una sorción química. En cambio cuando se trata del intercambio iónico, la carga iónica de los solutos propicia el intercambio con los iones de las partículas del material sorbente (Travis y Etnier, 1981).

La determinación de la relación existente entre la capacidad de sorción de la clinoptilolita y la concentración de equilibrio de la fase líquida del soluto, se realizó mediante la aplicación de pruebas batch y pruebas de columna, con las que se pudo cuantificar la capacidad potencial de tratamiento con estos materiales reactivos, así como la determinación de las reacciones de adsorción y precipitación como mecanismos esenciales (Baker *et al.*, 1998; Blowes *et al.*, 1997) que describen la distribución de equilibrio de un soluto entre una fase sólida y una líquida (Cinar y Beler-Baykal, 2005).

La realización de pruebas batch es relativamente rápida, simple y prácticamente económica en relación a las pruebas de columna, permitiendo una comparación rápida de parámetros diversos en los resultados experimentales (Powell *et al.*, 1995). Las pruebas batch generalmente requieren pequeñas proporciones de material reactivo en contacto con la fase líquida, en relación a las pruebas de columna que suelen ser más complejas. Con los resultados obtenidos, se puede ver que la escala de laboratorio bajo la cual se han realizado estos procesos de sorción, es decir en batch y columna, aportan datos teóricos que dan una idea de los procesos ocurridos, por lo que debe tenerse especial precaución cuando estos resultados del laboratorio deban ser extrapolados a sistemas de mayor escala ya que se podría sobredimensionar el sistema de tratamiento en el campo (EPA, 1998).

La clinoptilolita utilizada en las pruebas experimentales proviene de yacimientos de Tehuacan, Puebla, México. En la **tabla 4-4** se presenta la información de las características físicas y químicas de este mineral. La preparación del mineral consistió en la trituration y tamizado de la zeolita para la obtención de partículas con un diámetro promedio que corresponde al tamaño de malla 4x8 (entre 2.4 y 4.8 *mm*), este material se lavó con agua desionizada hasta la eliminación total de finos y fue secado en una estufa a 100°C durante 24 *h* estabilizándolo al ambiente durante 72 *h*. El procedimiento utilizado para el acondicionamiento a estado homoiónico con *NaCl* está descrito por Bibiano (1999b), y es el resultado óptimo para la obtención eficiente de un mineral en estado sódico en un tiempo relativamente corto. Para este proceso, la clinoptilolita se puso en contacto con una solución de *NaCl* 1M durante 24 *h*, para posteriormente lavarla con agua desionizada. La eliminación de los cloruros presentes en la solución de lavado se corroboró visualmente con la ausencia total de precipitados, lo cual se determinó mediante la prueba argentométrica, adicionando 3 gotas de *AgNO*<sub>3</sub> al 5% a una muestra de 10 *ml* de la solución de lavado. Una vez concluido el lavado, el mineral se secó en la estufa a 100 °C y se estabilizó al medio ambiente durante 72 *h*.

#### 4.7.1 Cinética de sorción

El análisis del proceso de sorción de la dureza disuelta en la solución sintética, se realizó en términos de la cinética en función del tiempo de contacto entre ambas fases. Esta prueba tuvo la finalidad de determinar, para las condiciones experimentales previstas, el tiempo en el cual se alcanza el equilibrio en el proceso y las capacidades máximas de sorción. La obtención de los resultados corresponde a las restricciones impuestas por las condiciones experimentales, es decir, la naturaleza física del sorbente y la concentración de la dureza de la solución sintética.

La evaluación de la cinética para la remoción de dureza con clinoptilolita natural y clinoptilolita acondicionada a estado sódico se determinó colocando, para cada uno de tiempos seleccionados en la reacción, 1 g del mineral en contacto con 100 *mL* de solución sintética de alta dureza preparada de acuerdo a la metodología descrita en el apartado 4.4.1.

**TABLA 4-3** Listado de propiedades físicas y químicas de la clinoptilolita granular, utilizada en las pruebas experimentales batch y de columna, en el que se incluyen algunos valores de referencia para clinoptilolita similar.

Propiedades	Valor	Unidades
Color	Verde grisáceo	
Diámetro de partícula	4 x 8	Mallas
	2.4 - 4.8	mm
Dureza <sup>1</sup>	3.5 - 4	Mohs
Humedad <sup>1</sup>	8	% máximo
Volumen de poro	0.325 <sup>1</sup> - 0.34 <sup>2</sup>	
Densidad específica <sup>1</sup>	2.12 <sup>2</sup> - 2.16 <sup>1</sup>	g·cm <sup>-3</sup>
Densidad de partícula <sup>2</sup>	1.43	g·cm <sup>-3</sup>
Densidad aparente <sup>1</sup>	0.85 - 1.1	g·cm <sup>-3</sup>
Estabilidad térmica <sup>1</sup>	> 500	°C
Estabilidad a la alcalinidad <sup>1</sup>	7 - 11	pH
Estabilidad a la acidez <sup>1</sup>	2 - 7	pH
Capacidad de intercambio catiónico <sup>1</sup>	150	meq 100 g <sup>-1</sup>
Conductividad hidráulica <sup>3</sup>	0.31	K (cm·s <sup>-1</sup> )

<sup>1</sup>Park et. al. (2002). <sup>2</sup>Meshko et al., 2001. <sup>3</sup>Cantrell, 1996.

Ambas fases fueron colocadas en matraces de 200 mL con agitación a 200 rpm en un aparato Big Bill Digital, manteniéndose una temperatura ambiental relativamente constante de  $20 \pm 2$  °C. Los tiempos de contacto seleccionados para la evaluación de la reacción fueron 5, 15, 30 y 60 min y, posteriormente, a las 3, 6, 12, 18 y 24 h. Al término de cada periodo se determinó, en las alícuotas correspondientes, la concentración de la dureza total. Cada uno de los experimentos se realizó por duplicado. El equilibrio en la sorción se establece cuando la concentración de un sorbato en solución se encuentra en balance dinámico con la interface. Bajo esta consideración, con el análisis del equilibrio se obtuvo la información que permite evaluar la afinidad y la capacidad de la clinoptilolita para retener, en su estructura cristalina, la dureza del agua.

Los datos experimentales obtenidos de las pruebas de cinética fueron ajustados a dos modelos empíricos utilizados para la obtención de parámetros cinéticos que describen el comportamiento de la fase sorbente durante el proceso del ablandamiento. El primer modelo (**ecuación 4-9**) es el de Lagergren (Mathialagan y Viraraghavan, 2003), consistente en una ecuación de pseudo-primer orden basada en una reacción superficial representada por:

$$q_t = q_e (1 - e^{-K_L t}), \quad (4-9)$$

donde  $K_L$  es la constante de velocidad de sorción de Lagergren ( $h^{-1}$ ),  $q_e$  es la concentración de la dureza en el equilibrio ( $mg \cdot g^{-1}$ ) y  $q_t$  es la concentración de la dureza en función del tiempo de contacto  $t$  ( $mg \cdot g^{-1}$ ).

El segundo modelo, que también describe la cinética de sorción, corresponde al la ecuación propuesta por Ho *et al.* (2001) basado en una ecuación de pseudo-segundo orden (**ecuación 4-10**), representada en su forma lineal por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{Kq_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (4-10)$$

reordenando los elementos:

$$qt = \frac{Kq_e^2 t}{1 + 2Kq_e^2 t}, \quad (4-11)$$

donde  $K$  es la constante de pseudo segundo orden para la sorción ( $g \cdot mg^{-1} \cdot h^{-1}$ ),  $q_e$  es la concentración sorbida en equilibrio ( $mg \cdot l^{-1}$ ) y  $q_t$  es la concentración sorbida a un tiempo dado  $t$  ( $mg \cdot l^{-1}$ ). Este modelo está basado en la consideración de que la tasa limitante puede ser la sorción química que involucra fuerzas de valencia a través de la distribución o intercambio de electrones entre el sorbente y el sorbato (Ho *et al.*, 1999). Los datos experimentales fueron ajustados a estas ecuaciones por análisis de regresión no lineal, utilizando el software SPSS Statistics 13.0 para Windows.

#### 4.7.2 Isotermas de sorción

El procedimiento general para evaluar la capacidad sorbente de una fase sólida respecto a distintas concentraciones de soluto en el medio acuoso se ha documentado por numerosos autores (Lee *et al.*, 2004; Meshko *et al.*, 2001 y Rabideau *et al.*, 2005, entre otros), sin embargo, puede lograrse también una evaluación adecuada del proceso de sorción a partir de una reacción en la que diferentes cantidades de material sorbente permanezcan en contacto con una concentración fija del soluto. Faust y Aly (1999) mostraron el procedimiento detallado para la obtención de las isotermas de adsorción de acuerdo a los modelos de Langmuir y Freundlich, en donde las condiciones experimentales para la ejecución de las pruebas batch se establecieron para distintas cantidades de carbón activado granular en contacto con un volumen determinado de soluto con concentración fija. De manera similar Mendez *et al.* (2002) y Rivas *et al.* (2006), utilizaron diferentes cantidades de masa adsorbente en la realización de pruebas de adsorción de lixiviados con CAG, determinando las reacciones de cinética y equilibrio. Cabe destacar el aporte dado por Rivas *et al.* (2006), quienes utilizaron este procedimiento experimental para la realización de las pruebas batch, para exponer una revisión exhaustiva de los resultados haciendo un análisis comparativo de los modelos de Freundlich, Langmuir, Redlich-Peterson, Temkin,

Dubinin-Radushkevich, Toth y Sips, mostrando las ventajas e inconveniencias de la obtención de cada modelo de isoterma.

La evaluación de la capacidad de sorción de la clinoptilolita se realizó respecto a cuatro modalidades de material sorbente: clinoptilolita natural, clinoptilolita natural reutilizada, clinoptilolita acondicionada a estado homoiónico con *NaCl 1M* y clinoptilolita sódica reutilizada. Los materiales reutilizados son procedentes de pruebas anteriores, homogenizados, lavados y secados para ser empleados en una nueva serie experimental. Las pruebas batch se realizaron por duplicado, en matraces Erlenmeyer de 250 mL, colocando diferentes cantidades de clinoptilolita granulada de acuerdo a la vértice experimental definida anteriormente (0.5, 1, 3, 5, 10, 20 y 30 g), en contacto con 200 mL de solución sintética de alta dureza, cuya composición iónica fue preparada de acuerdo con la caracterización del agua natural (apartado 4.4). Los matraces conteniendo las dos fases se mantuvieron en agitación a 200 rpm en un aparato Big Bill Digital Thermolyne durante 24 h a temperatura ambiente relativamente constante ( $20 \pm 1$  °C). El tiempo máximo de reacción para todas las pruebas batch se limitó a 24 h. A la obtención y filtración de una alícuota, se le determinó la dureza total con un equipo portátil HACH, y el pH con equipo portátil Termo Orion 1230.

Con estas pruebas se cuantificó la capacidad potencial de tratamiento con materiales reactivos y se determinó la importancia de las reacciones de adsorción y precipitación como mecanismos potenciales (Baker *et al.*, 1998; Blowes *et al.*, 1997). Los modelos utilizados fueron los de Langmuir y Freundlich (Meshko *et al.*, 2001) por ser las relaciones matemáticas más comunes que describen la distribución de equilibrio entre una fase sólida y una líquida (Cinar y Beler-Baykal, 2005).

El modelo de Langmuir (**ecuación 4-12**) asume que la superficie de la fase sólida posee un número finito de sitios de adsorción (Meshko *et al.*, 2001; Rivas *et al.*, 2006; Travis y Etnier, 1981), este modelo referencia el concepto de un límite superior de adsorción que ocurre cuando la superficie del sólido es cubierta por una capa molecular del sorbato. Aplicando el modelo de Langmuir ofrece la posibilidad de determinar teóricamente la

concentración de equilibrio a partir de una concentración inicial en la solución y una cantidad de material sorbente conocida, o viceversa, conocer la cantidad de material sorbente requerido para reducir la concentración inicial determinada a una concentración final requerida. La forma estandarizada para expresar el modelo de isoterma de Langmuir se muestra a continuación:

$$Q_e = \frac{X_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4-12)$$

$Q_e$  define la cantidad de soluto adsorbido en la superficie de la fase sólida ( $x$ ) por unidad de peso del adsorbente ( $m$ ),  $C_e$  es la concentración en la fase líquida ( $mg \cdot l^{-1}$ ) después de haberse completado el proceso de adsorción,  $X_m$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente en la monocapa ( $mg \cdot g^{-1}$ ) y  $b$  es la cantidad máxima del soluto adsorbido por la matriz del sorbente ( $\mu g \cdot g^{-1}$ ) (Travis y Etnier, 1981). Con el modelo de Freundlich (Meshko *et al.*, 2001; Rivas *et al.*, 2006) la isoterma (**ecuación 4-12**) define una relación no lineal:

$$Q_e = K C_e^{1/n} \quad (4-13)$$

En esta ecuación,  $Q_e$  equivale a  $x/m$ , donde  $x$  es la cantidad de soluto adsorbido,  $m$  es el peso del adsorbente,  $C_e$  es la concentración del soluto en el equilibrio y  $K$  y  $n$  son constantes. Aún cuando la utilización de este modelo no garantiza precisión en la extrapolación de los datos, y no determina la capacidad máxima de adsorción en la fase sólida permitirá como lo sugiere Hemwall (1957), considerar la caracterización de una precipitación, además de ser un modelo flexible ya que las dos constantes facilitan el ajuste de la curva (Travis y Etnier, 1981; Rivas *et al.*, 2006).

La aplicación de los diferentes modelos de isotermas tiene la finalidad de encontrar el mejor ajuste de los datos experimentales además de considerar la información derivada de los parámetros estimados por ejemplo la naturaleza de la sorción o la heterogeneidad superficial del sorbente (Rivas *et al.*, 2006).

Los resultados obtenidos permiten determinar la efectividad y capacidad del material utilizado, tomando en cuenta las diferentes capacidades de sorción y el efecto del mineral sobre los diferentes parámetros fisicoquímicos involucrados (Powell *et al.*, 1995). La información experimental obtenida a partir de las pruebas batch, describió cuantitativamente las modificaciones ocurridas en las soluciones en función de la cantidad de material sorbente, así mismo, se determinó gráficamente el comportamiento del mineral para las diferentes condiciones de contacto, su capacidad de sorción en función del tiempo y la cantidad de mineral que propicia el ablandamiento más eficiente, lo cual, conduce a elaborar un planteamiento más adecuado para el diseño del adsorbedor de lecho fijo considerando las condiciones mas favorables.

#### 4.7.3 Pruebas de columna

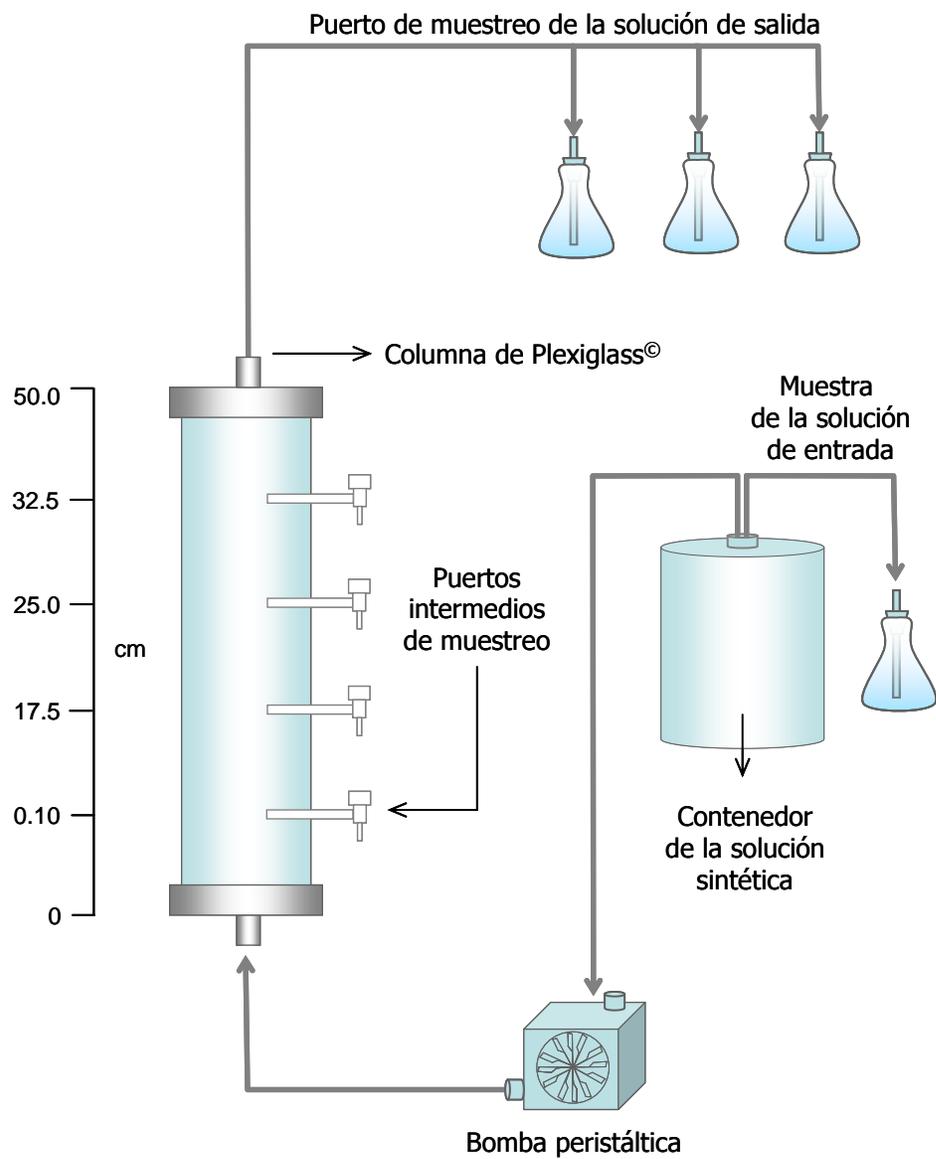
La estimación de la efectividad de la clinoptilolita como medio reactivo bajo condiciones dinámicas de flujo, así como la estimación de la masa de material reactivo requerida para remover la dureza en solución hasta obtener una concentración deseada, requirió la ejecución de experimentos de columna utilizando solución sintética de alta dureza. Este tipo de pruebas, aunque resulta más costoso y requiere mayor tiempo experimental que las pruebas batch, proporcionó información considerable acerca del rendimiento del material utilizado, permitiendo determinar desde un punto de vista práctico y con mayor aproximación, las tasas de remoción a las que podría operar un sistema de ablandamiento aplicable en el campo (EPA, 1998).

La ejecución de estas pruebas se realizó con equipo suministrado por el Departamento de Ciencias de la Tierra de la Universidad de Waterloo. Las columnas de Plexiglass<sup>®</sup>, de 50 *cm* de altura y diámetro interior de 5 *cm*, son similares a las citadas por Powell *et al.* (1995), Méndez *et al.* (2002). Con la finalidad de diferenciar la capacidad de sorción de la clinoptilolita en estado natural respecto a la homoionizada a estado sódico y poder establecer una comparación respecto a los resultados de las pruebas de sorción estática, se utilizaron en estas pruebas de columna ambos materiales.

El llenado requirió 1122.5 g del mineral en partículas graduadas de 2.4 a 4.8 mm diámetro, considerando que la evaluación de sorción con este tamaño de partícula facilita el manejo del material, considerando la aplicación práctica que pretende realizarse (Bibiano, 1998). Mediante la utilización de una bomba peristáltica ISMATEC, se mantuvo un flujo ascendente dentro de la columna de  $14 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  de solución sintética de alta dureza (**figura 4-3**). Considerando que la selección de la velocidad de flujo depende de la velocidad esperada en un tratamiento a mayor escala en el campo (EPA, 1998), se tomó un valor para la operación de las columnas similar a los utilizados por Cinar y Beler-Baykal, (2005) de entre 10 y  $15 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  para evaluar la retención de calcio. Los parámetros de control fueron la dureza total, la conductividad eléctrica y el pH. Los muestreos se realizaron a los 1, 3, 5, 10, 20 y posteriormente cada 20 volúmenes poro ( $vp$ ). Este parámetro dado por  $nVt$  es un volumen poro en donde  $n$  es el volumen de poro efectivo  $vp$  calculado experimentalmente y  $Vt$  es el volumen total de la columna. De esta manera el transporte de soluto a través de cada columna se expresó como la concentración normalizada ( $C/C_0$ ) contra el tiempo normalizado dado por el número de volúmenes poro ( $vp$ ), en donde  $C$  es la concentración del efluente, y  $C_0$  es el promedio de la concentración de la solución a la entrada a la columna.

La inclusión de una serie de condiciones experimentales dadas por la tasa de flujo y los tiempos de residencia requeridos para el contacto en solución en el medio reactivo, permitieron conocer la capacidad reactiva del material y calcular en condiciones controladas y uniformes, el punto de ruptura y el límite para el agotamiento de la clinoptilolita (Faust y Aly, 1999).

La interpretación de los resultados de las pruebas en columna se efectuó, evaluando la relación existente entre el volumen poro de la columna y la concentración relativa registrada a la salida. Esta forma de evaluación tomada de Baker *et al.* (1998) para el desarrollo de barreras reactivas, resultó muy útil por su procedimiento simplificado, además de que la implementación a nivel experimental en el laboratorio durante tiempos prolongados, permitió prever posibles fallas en el manejo del sistema, evaluando las limitaciones potenciales para la implementación a nivel piloto o en el campo.



**FIGURA 4-3** Diagrama de la evaluación del proceso de sorción utilizando columnas empacadas con clinoptilolita. Se observan los diferentes puertos de muestreo: en la solución de entrada a la columna, en los puntos intermedios y a la salida de la reacción.

Los resultados obtenidos con estas pruebas de columna en el laboratorio se utilizaron en el diseño del modelo piloto de sorción para la remoción de la dureza del agua en el sitio de estudio, lo cual será tratado en secciones posteriores de este capítulo.

#### **4.7.4 Análisis y diseño del tratamiento**

Los parámetros obtenidos con la aplicación de los modelos de Langmuir y Freundlich fueron utilizados para predecir las capacidades de adsorción de la clinoptilolita utilizada, así como para incorporar la relación de transferencia de masa en el posterior diseño del modelo de contacto. Así, la obtención de las isothermas y las curvas de cinética sustentaron las adecuaciones con propósitos de diseño, de tal manera que la implementación prevista del modelo de sorción a escala piloto, se aproximara a la representación de los resultados obtenidos en el laboratorio.

Los parámetros experimentales fundamentales, obtenidos con las pruebas batch y de columna, fueron la capacidad máxima de sorción, la eficacia del ablandamiento con los procesos utilizados, el tiempo de residencia de la solución sintética en la columna, así como los puntos de ruptura y del agotamiento del mineral, que en conjunto soportaron las especificaciones para el diseño y operación de los modelos a utilizarse en el sitio de estudio.

#### **4.8 Aplicación de los procesos en pruebas a escala *piloto***

El análisis integral de los resultados experimentales obtenidos en las pruebas de laboratorio, sustentó la implementación, en *escala piloto*, de los mecanismos de ablandamiento que presentan mayor viabilidad para abordar la problemática del agua con altas concentraciones de dureza, destinada a la acuicultura. Las características de los prototipos inductores del ablandamiento utilizados en las pruebas a escala piloto fueron deducidas a partir del estudio integral de la dureza del agua, el cual consideró básicamente el origen, la evolución espacio-temporal del parámetro y las condiciones geoquímicas en el sitio de estudio.

El diseño y la implementación *in situ* de las pruebas a escala piloto se sustentaron en las dos vertientes involucradas con el ablandamiento natural del agua: los procesos de aireación, dados por la determinación de los mecanismos naturales de ablandamiento, y los procesos de sorción, a partir de la evaluación de la capacidad de la clinoptilolita natural como material reactivo. Adicionalmente, las condiciones de mayor importancia que fueron consideradas para la obtención de la calidad del agua requerida, independientemente de la combinación de los métodos adoptados, fueron el mínimo consumo energético y las reacciones para la remoción de la dureza cercanas a la neutralidad. En el entendido de que un incremento en las exigencias de calidad del agua requerida es proporcional al incremento de los costos técnicos y económicos en el proceso de ablandamiento, el análisis de estos indicadores delimitó el las características tecnológicas más viables.

#### 4.8.1 Aireación de *película delgada*

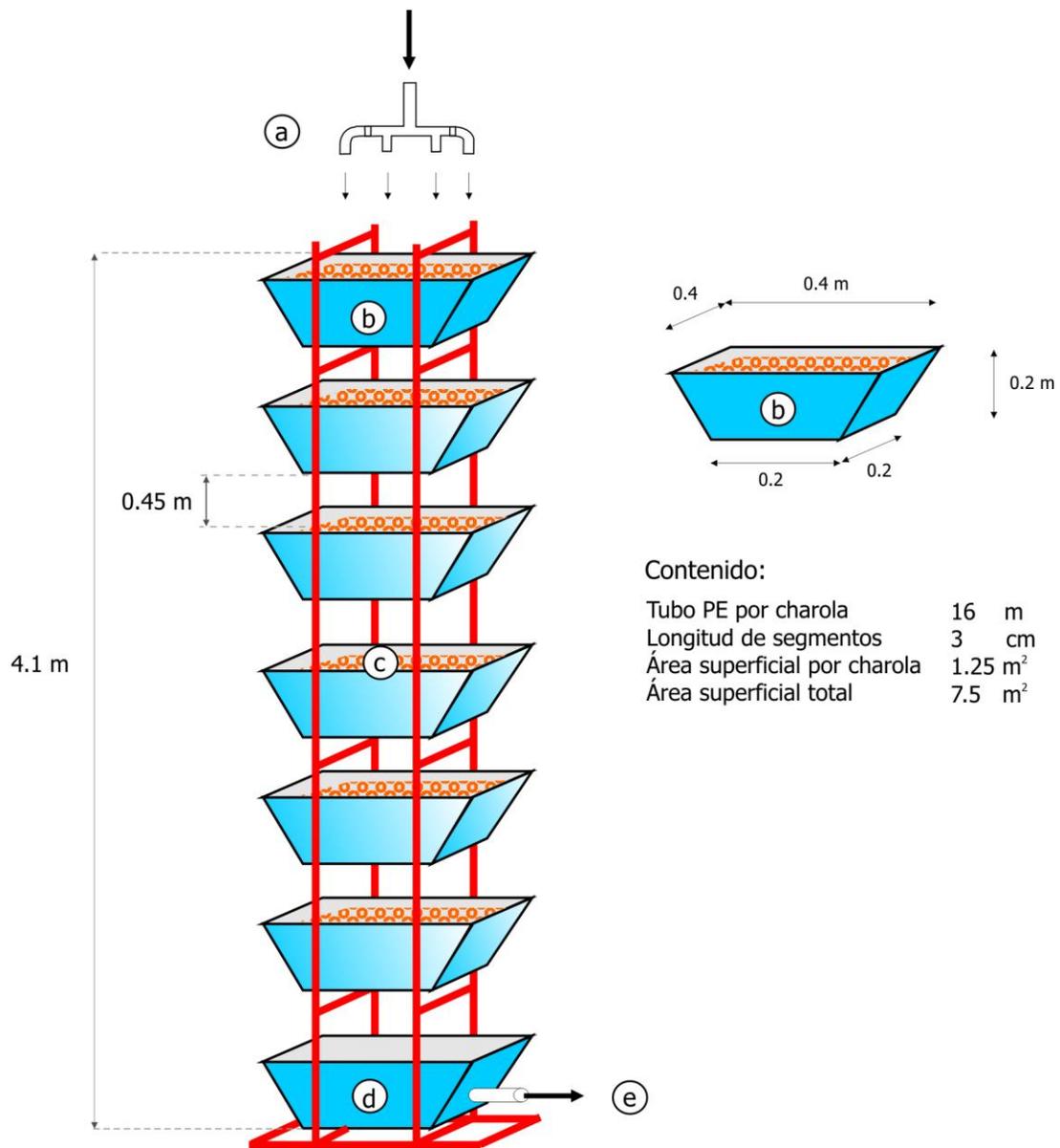
La reacción fundamental que describe el efecto de la ruptura del equilibrio químico (**ecuación 3-3**), asociada a la desgasificación de las altas concentraciones de  $CO_2$  inorgánico disuelto existentes en el agua kárstica, sustenta el diseño de la columna de Aireación de Película Delgada (*APD*) como primer mecanismo de ablandamiento. La operación de este mecanismo favorece la tendencia al equilibrio de las presiones parciales de este componente gaseoso en el agua, con la presión atmosférica, dando como resultado un incremento en el  $IS_C$  que será propenso a precipitar.

La metodología utilizada en esta fase es una modificación de un sistema de aireación de *película delgada* descrito por Piña *et al.* (2003), para la eliminación del gas carbónico durante la potabilización del agua, en el que utilizaron una serie vertical de charolas perforadas contenedoras de materiales pétreos graduados para incrementar la transferencia gaseosa de la capa líquida deslizada por el área superficial de los minerales.

Con este mecanismo, el proceso de aireación se logra mediante la distribución homogénea del agua desde la parte superior de la columna de charolas, que desciende por gravedad a través de cada nivel, con lo que se simula una caída en cascada. Al final de la serie, el agua se acumula en el último contenedor, pudiéndose analizar la reacción y/o destinarla hacia un proceso complementario.

La **figura 4-4** muestra el diagrama de los distintos componentes de la columna *APD* que se construyó para esta fase experimental. Este mecanismo se compone de siete charolas de metal galvanizado: una de distribución, seis intermedias de aireación y una en la base para la recuperación del agua, las cuales tuvieron dimensiones de 40×40 *cm* en la parte superior, 20×20 *cm* en el fondo y una profundidad de 20 *cm*. Las charolas fueron colocadas en una estructura que les permitiera tener una separación en el eje vertical de 45 *cm* entre cada una. Estas características fueron adecuaciones a los rangos dados por Piña *et al.* (2003), en donde se especifica la utilización de 3 a 9 charolas separadas entre 30 y 76 *cm*.

En la base de cada una de las charolas 1 a 6 se perforaron 20 orificios de 1/8" para permitir el escurrimiento vertical del agua, colocándose al interior de cada contenedor, un lecho de 15 *cm* de altura compuesto por segmentos de poliducto flexible de polietileno tipo A corrugado de 0.5" de diámetro, cortado en secciones de 3 *cm*. Este material sustituye con muchas ventajas a los materiales pétreos debido a que es inerte, no absorbe de agua, es muy ligero y ofrece una mayor área superficial de contacto para la película de agua. Esta columna se abasteció con agua derivada del manantial principal (Sitio 1), ingresando por la parte superior un caudal de 2 *L·min<sup>-1</sup>*. Los parámetros de control para la evaluación del proceso de aireación determinados en el agua captada en la charola 7 fueron: conductividad eléctrica, *pH*, dureza total y *CO<sub>2</sub>* disuelto. La frecuencia del muestreo se realizó cada 2 *h*.



**FIGURA 4-4** Columna de desgasificación de película delgada diseñada para las pruebas piloto en el sitio de estudio. Los 6 charolas superiores que contienen los segmentos de tubo de PE flexible distribuyen el flujo a través de las perforaciones realizadas en la base incrementando la IAA. En la figura: a) entrada del caudal, b) charolas de lámina galvanizada, c) lecho de segmentos de polietileno d) charola de captación del flujo y e) salida del agua. Se señalan las dimensiones.

#### 4.8.2 Filtración con clinoptilolita natural

Con el antecedente de que el efecto a producir con la columna *APD* es el equilibrio de las presiones parciales entre el  $CO_2$ , y la atmósfera, se determinó que el proceso complementario, para la prueba piloto, fuera la sorción con clinoptilolita, bajo la premisa de que a partir de estas condiciones de desequilibrio en el agua natural que incrementa el  $IS_C$ , se favorecerán la nucleación del  $CaCO_3$  y los procesos de sorción en la estructura del mineral, condicionando con esto un ablandamiento más eficiente.

Para evaluar este proceso se diseñó un modelo que permitiera el paso del agua en forma ascendente a través de un lecho de clinoptilolita colocado al interior (**figura 4-5**). Se utilizó una estructura de perfiles de acero y paredes de acrílico de 6 mm de espesor, con dimensiones de 0.95 x 0.475 x 0.43 m, el cual se dividió en tres celdas, en la primera se realizaron 11 perforaciones de 1/4" a 1 cm de la base para permitir que el flujo de agua ascendiera a la segunda celda contenedora de la clinoptilolita. En la pared de la segunda celda se realizó el mismo número de perforaciones, en la parte superior, que permitieran la salida del agua hacia la tercera celda. De esta sección se captó el caudal ya filtrado mediante una válvula de PVC de 1/2". El caudal de entrada ingresó a través de una tubería de suministro de PVC de 1/2". En la primera celda se colocó, en la parte superior, un conjunto de membranas de polietileno para retener partículas grandes como hojas o material fino que pudiera acarrear el caudal de entrada. El volumen interior de la celda central fue de 112.3 L, con una capacidad de almacenamiento de 151.605 kg de partículas de clinoptilolita con diámetro que fluctuó entre 0.5 mm a 1.5 cm. El caudal utilizado fue de  $2 L \cdot min^{-1}$ , ya que esta condición fue utilizada también en las pruebas de columna.

En la celda central de este prototipo de filtración que fue llenada con clinoptilolita, se colocaron, al interior del lecho filtrante, 6 piezómetros construidos con PVC de 1/2", los cuales tuvieron 12 perforaciones de 1/8" en la base hasta una altura de 2.5 cm (**figura 4-5**).

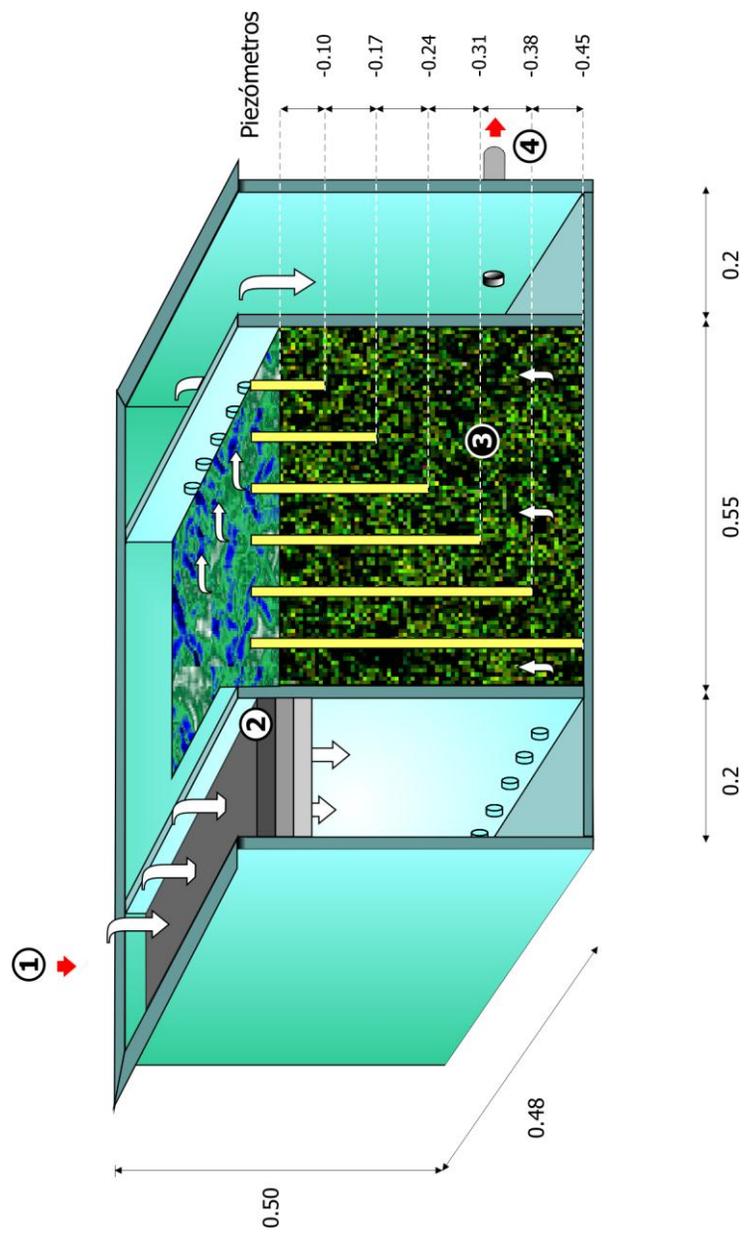


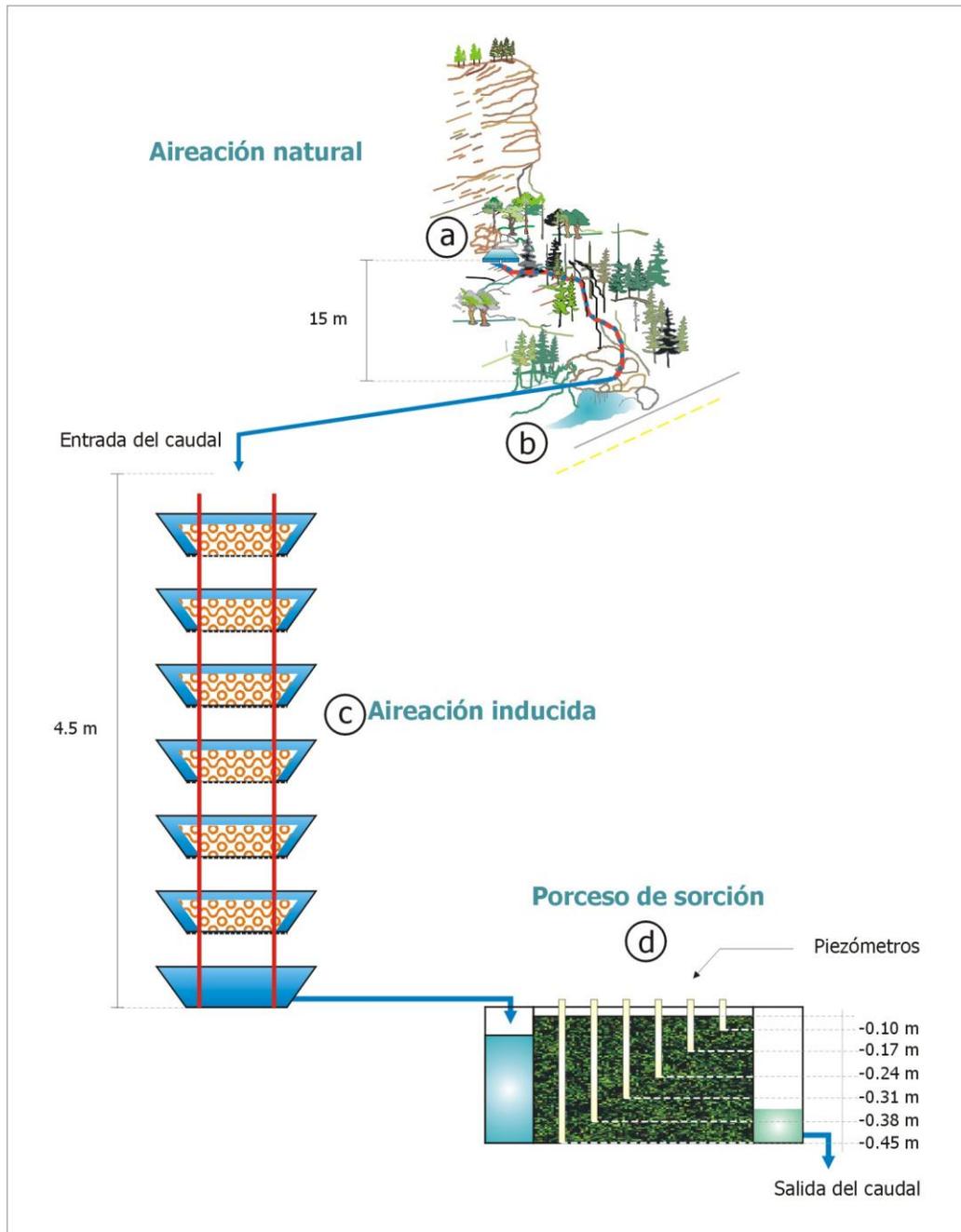
FIGURA 4-5 Prototipo de filtración utilizado para las pruebas piloto de sorción. Se distinguen: (1) entrada del caudal, (2) prefiltración mecánica, (3) lecho de clinoptilolita y (4) descenso del agua por gravedad que conduce a la salida del filtro. Se indica la dirección del flujo y las dimensiones en metros.

El segmento perforado del tubo se recubrió con malla de PE para retener los finos liberados por el lecho mineral. Estos pequeños piezómetros se situaron a diferentes profundidades en el orden de la dirección horizontal del flujo: 0.45, 0.38, 0.31, 0.24, 0.17 y 0.10 *m*. La utilización de estos dispositivos permitió realizar con facilidad el monitoreo de la reacción del flujo ascendente en función de la sección transversal del lecho filtrante. La muestra se obtuvo por sifoneo introduciendo una manguera de silicón de ¼” al interior de cada piezómetro. El parámetro de control determinado en cada uno de los puntos de la celda filtrante, fue la dureza total en períodos de 2 *h* hasta completar 8 *h* de reacción. En la primera y última celdas del prototipo se muestrearon además, en los mismos tiempos, la conductividad y el *pH*.

#### 4.8.3 Combinación de procesos *in situ* en escala piloto

La etapa final de la investigación integra la evaluación de los procesos naturales de ablandamiento que ocurren en el sitio de estudio, en combinación con los mecanismos inductores del ablandamiento, dados por los prototipos, elaborados a escala piloto, de aireación y sorción. A partir de la combinación de los resultados experimentales previamente obtenidos, se generaron parámetros valiosos que permitieron integrar una secuencia lógica para la implementación de los mecanismos reductores de la dureza del agua *in situ*, con la finalidad de definir las condiciones operativas del sistema.

Los mecanismos, de aireación y sorción descrito en las secciones 4.8.1 y 4.8.2, fueron dispuestos de tal manera que completaran la secuencia de procesos de ablandamiento natural e inducido en el sitio de estudio, como se muestra en la **figura 4-6**. El manantial principal (*sitio a*) se encuentra dentro de la zona de influencia de los procesos naturales dados por la desgasificación natural del agua que ahí emana al tener contacto con la atmósfera, siendo este el efecto que le confiere propiedades cercanas a la neutralidad. El caudal aproximado en este punto fue de 100  $L \cdot s^{-1}$ .



**FIGURA 4-6** *Secuencia combinada del ablandamiento en el sitio de estudio. Se indican los procesos naturales ocurridos en (a) manantial principal y (b) captación secundaria, además de los procesos inducidos con los modelos piloto de (c) aireación de película delgada y (d) sorción con clinoptilolita. Se señalan algunas cotas de referencia y las profundidades de los piezómetros colocados en el lecho filtrante.*

En la misma zona de influencia se encuentra el *sitio b*, que corresponde a una captación secundaria derivada del manantial principal, la cual ha recorrido aproximadamente 30 m hasta el área donde se instalaron los procesos inducidos de ablandamiento. Esta toma se realizó mediante una tubería flexible de PE de 3" de diámetro, que permitió obtener un caudal aproximado de  $3.5 L \cdot s^{-1}$ . Al interior de esta tubería, el agua tuvo un incremento de la velocidad de flujo y la turbulencia por el descenso, a través del perfil del terreno, de aproximadamente 15 m. De este punto se derivó un pequeño caudal de  $2 L \cdot min^{-1}$  para ser destinados a la siguiente etapa.

Los mecanismos inducidos de ablandamiento que siguen la secuencia son, el *sitio c* que corresponde al proceso de APD y, el *sitio d* que es el proceso de sorción con clinoptilolita. En este último punto, la colocación de los piezómetros al interior del lecho filtrante permitió conocer con detalle la evolución espacio-temporal del ablandamiento del agua en la sección transversal. En los puntos *a*, *b*, *c* y *d*, se determinaron los siguientes parámetros de control: pH,  $CO_2$  disuelto, conductividad eléctrica, alcalinidad y dureza total, mientras que en los piezómetros del filtro de clinoptilolita, para simplificar el muestreo, sólo se determinó la concentración de dureza disuelta.

---

# CAPÍTULO V

---

## Resultados y discusión

### 5.1 Introducción

La caracterización hidroquímica del agua de sitios kársticos determinada desde el punto de vista de las relaciones entre las distintas variables fisicoquímicas, su distribución espacial y la evolución hidrogeoquímica temporal, ha proporcionado elementos sólidos para interpretar la hidrodinámica del conjunto de captaciones y manantiales que componen el área de estudio.

Estas fuentes experimentan una serie de efectos físicos durante su descenso por el perfil del terreno dados por la presencia de pequeñas cascadas, canalizaciones y entubamiento de las captaciones que abastecen a la unidad acuícola. Estos efectos repercuten primordialmente en el incremento de la velocidad del agua, la turbulencia, la aireación, la desgasificación del  $CO_2$  disuelto y la precipitación natural de la calcita, dando lugar a una evolución hidroquímica gradual, siendo de particular interés, en la presente investigación, la reducción natural de las concentraciones de dureza.

Dado el interés primordial por los mecanismos de ablandamiento aplicables a la problemática bajo estudio, los resultados provenientes de la simulación experimental de los principales efectos físicos que reducen las concentraciones de dureza del agua, fueron asociados con los resultados obtenidos de la evaluación experimental de procesos de sorción utilizando clinoptilolita como mineral sorbente.

A partir la observación de los resultados experimentales obtenidos en las pruebas tipo batch y de columna en el laboratorio, se diseñaron modelos de ablandamiento a mayor escala ejecutando una serie de pruebas *in situ* bajo las condiciones que imperan en el medio natural, con la finalidad de estimar factores de diseño aplicables al desarrollo de sistemas inductores del ablandamiento, en modelos de mayor dimensión.

## **5.2 Estructuración de los resultados**

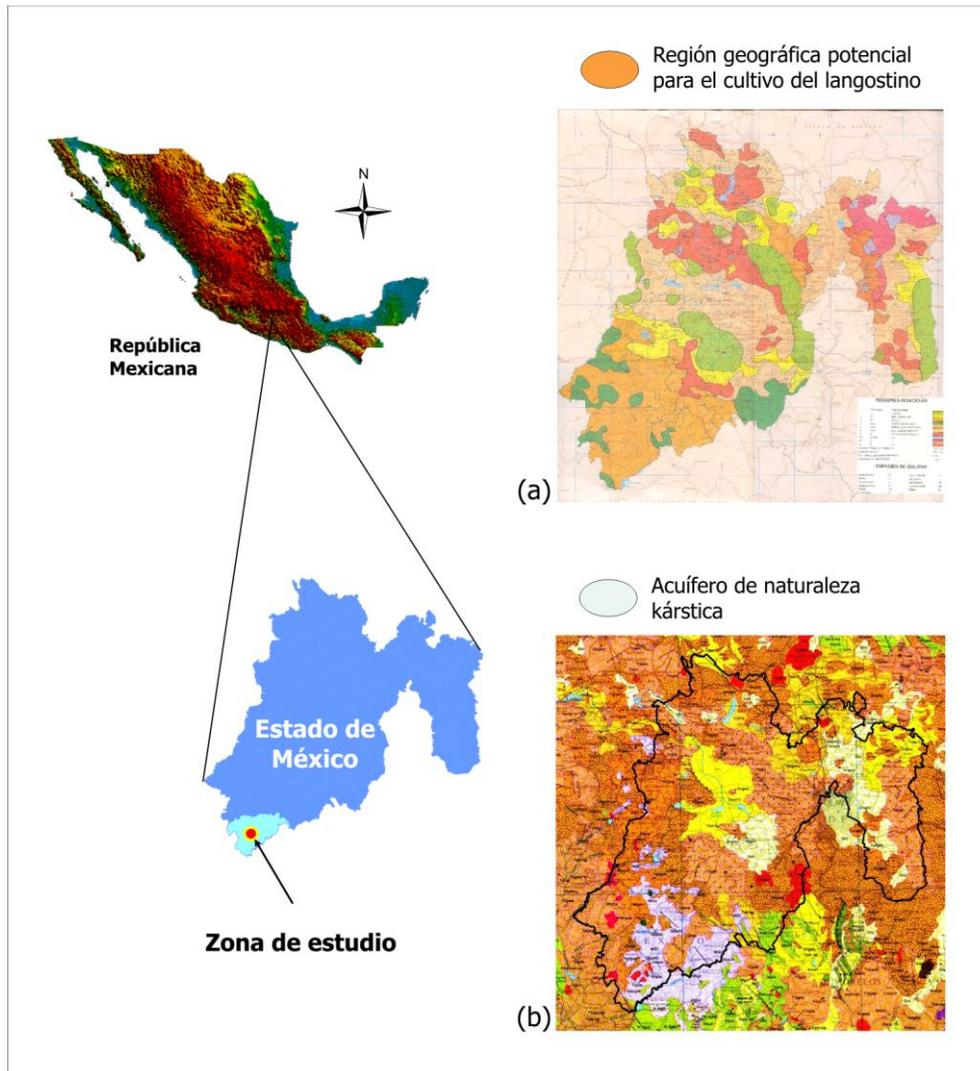
Los resultados obtenidos del planteamiento inicial se exponen en cinco rubros principales, la primera sección muestra los resultados correspondientes a la caracterización hidrogeoquímica de la zona de estudio, en la cual se analizan los factores que contribuyen a la evolución del agua con un enfoque especial en el ablandamiento natural. El segundo rubro, establece los fundamentos a considerar para una ejecución objetiva de diferentes pruebas experimentales de ablandamiento, evidenciando la utilidad de la preparación de soluciones sintéticas a partir del análisis detallado de la caracterización del agua natural. El tercer apartado, muestra los resultados del conjunto de pruebas experimentales que sustentaron en gran medida las bases del ablandamiento del agua, mediante el efecto de

aireación. Estas pruebas se conforman por dos vertientes principales: las pruebas de aireación en las que se evaluó el efecto de las diferentes interfases aire-agua sobre soluciones sintéticas de alta dureza, así como el efecto de la aireación sobre las interfases sólido-agua, ambas pruebas ejecutadas en el laboratorio. En el cuarto apartado enfatiza la importancia de la clinoptilolita para la sorción de dureza. En este sentido, se llevaron a cabo una serie de pruebas tipo batch y de columna con la finalidad de identificar la importancia de la sorción como mecanismos potenciales en el tratamiento. Finalmente, los modelos experimentales diseñados expresamente para ejecutar, a nivel piloto, una serie de pruebas de ablandamiento con agua natural, en la zona de estudio. Los datos obtenidos condujeron a la estimación de factores de diseño útiles para el desarrollo de sistemas inductores del ablandamiento sustentados en procesos fisicoquímicos naturales y de sorción previendo en la operación del tratamiento, condiciones cercanas a la neutralidad.

### **5.3 Definición general de la zona de estudio**

La zona de estudio se localiza en la comunidad de Santa Ana Zicatecoyan, Municipio de Tlatlaya, Estado de México (**figura 5-1**) a 160 Km de la ciudad de Toluca. Geográficamente se sitúa en las coordenadas  $100^{\circ}4'7''$  latitud norte y  $18^{\circ}21'57''$  longitud oeste, a una elevación aproximada de 600 *msnm*. Colinda al norte con el municipio de Amatepec y al sur, este y oeste con el Estado de Guerrero. Este sitio tiene un clima cálido subhúmedo con una temperatura media anual de 24 °C; la incidencia máxima de temperatura es de 40 °C y la mínima de 7.3 °C. Esta zona está ubicada dentro de una región subtropical, e integra en su extensión pequeños manantiales y escurrimientos de origen kárstico.

Debido a las características climatológicas e hidráulicas particulares predominantes en esta región del estado, la zona tiene potencial, de acuerdo con el mapa acuícola publicado por INEGI (1994), para la acuicultura de cíclidos y crustáceos (**figura 5-1 a**). Por otro lado, en la configuración hidrogeológica regional (IFOMEGEN, 2007), se puede apreciar la dominancia de los acuíferos de naturaleza kárstica (**figura 5-1 b**).



**FIGURA 5-1** Localización de la zona de estudio, que por sus características climatológicas y de calidad del agua, se encuentra dentro de la región acuícola (a) potencial para el cultivo de langostino (INEGI, 1994). En el mapa geológico (b) se observa la extensión e incidencia del karst al sur de la entidad (IFOMEGEM, 2007).

Esta zona se encuentra asociada a una unidad estructural de orden mayor conocida regionalmente como Eje Neovolcánico Transmexicano (Demant, 1981; Ferrari, 2000), compuesto básicamente por una cadena de montañas que cruza México de este a oeste desde el océano Pacífico al Golfo de México. A menor escala aparece integrada en la cuenca del río Balsas. En esta región, el suelo tiene una textura arcillo-arenosa, con manto rocoso localizado entre los 30-60 cm, de consistencia fina y porosa, plasticidad media y permeabilidad ligeramente alta (Ramos, 1981).

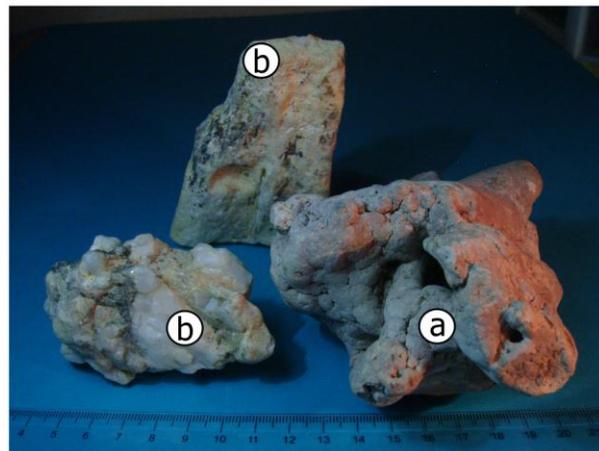
Se trata de una unidad hidrológica de 119.000 km<sup>2</sup> caracterizada por la existencia de una gran diversidad de formaciones de desigual litología y edad, entre las que resalta las rocas carbonatadas, de suma importancia para el desarrollo socioeconómico de la región. Éstas, mayormente de naturaleza brechoide, se intercalan lateralmente con otros materiales, pudiendo reconocerse diferentes tipos litológicos que varían desde limolitas calcáreas y areniscas de grano fino, a niveles de calizas arcillosas y calizas dolomitizadas, éstas últimas por lo general predominantes hacia el techo de las secuencias estratigráficas. Las calizas determinan un moderado número de sistemas hidrogeológicos localmente de gran interés que dan lugar a numerosas manantiales, cuyos caudales muestran una elevada regularidad interanual (Ramos, 1981).

El acuífero regional se compone principalmente por calizas y dolomías del Cretácico, altamente karstificadas. La red de drenaje de estas formaciones es muy compleja debido a los amplios rangos de permeabilidad de las rocas y por las numerosas estructuras tectónicas; comúnmente las corrientes se pierden en las cavidades de las calizas y reaparecen como manantiales. Las calizas o dolomías, predominantes en esta área, tienen un espesor aproximado de 2,800 m y consisten en una secuencia alternada de calizas arcillosas. La porosidad y permeabilidad son principalmente secundarias, debido al fracturamiento y a la disolución (Ramos, 1981).

La obtención de un índice de variabilidad (V) en la dureza de calcio del 24 % determinada a partir de la información de los muestreos realizados al agua de los manantiales que no experimentaron reacciones físicas tales como la aireación o los flujos turbulentos, permite

deducir, de acuerdo con Atkinson (1977), ciertas características de la recarga en el acuífero kárstico ubicado en la zona de estudio. Es posible que por el amplio margen de variabilidad estacional en las concentraciones de dureza del agua, dado por el rango de las concentraciones determinadas entre 208 y 273  $mg \cdot L^{-1}$ , en este sistema carbonatado imperen las condiciones para un sistema abierto. Esta tendencia podría estar asociada a una marcada fluctuación estacional en la concentración de  $CO_2$  del subsuelo. Así mismo, existe la posibilidad que las fluctuaciones estacionales en la dureza de la recarga del acuífero estén amortiguadas por una mezcla al interior de un extenso cuerpo de agua subterránea antes de que esta emerja en los manantiales.

La actividad kárstica en la zona de estudio se pudo determinar a partir de la observación de muestras de tufa recolectadas en la zona de estudio. Estos depósitos tienen su origen en el agua que, infiltrada al interior del acuífero, se mezcla con el  $CO_2$  del subsuelo, el cual puede tener origen biogénico y/o geológico (Andreo *et al.*, 1999), dando origen a la disolución de los carbonatos y otros minerales, continuando las reacciones de precipitación hacia los manantiales. La precipitación del  $CaCO_3$  por el efecto del ion común parece protagonizar la formación de tufa, sin embargo, esta precipitación carbonatada también ocurre por efecto de la desgasificación natural (Andreo *et al.*, 1999). La **figura 5-2** presenta algunas muestras de formaciones de travertinos recolectadas en el sitio de estudio. Los señalamientos en las fotografías permiten distinguir la génesis particular de los travertinos para esta zona en particular, (a) corresponde a un conjunto de conductos cilíndricos irregulares agrupados paralelamente, los cuales están formados por depósitos carbonatados en forma de agregados porosos, la configuración de estos precipitados, puede atribuirse al efecto del ion común, dado por el incremento del contenido de  $Ca^{2+}$  por la disolución de los principales minerales que integran la litología del acuífero como son la calcita y la dolomita. En (b) se señalan los precipitados acumulados sobre la superficie rocosa de otros minerales recolectados en el curso de las escorrentías superficiales, especialmente en los sitios que experimentaban turbulencia y saltos. La morfología de estos depósitos de  $CaCO_3$  puede atribuirse a los efectos de desgasificación del agua. Ambos procesos de precipitación sustentan suficientemente la presencia de la formación de los travertinos y consolidan la definición al área de estudio como zona kárstica.



**FIGURA 5-2** Fotografías de travertinos formados en el sitio de estudio. En las imágenes a) corresponde a los conductos formados por la disolución de las rocas carbonatadas, y en b) se aprecian los precipitados de  $\text{CaCO}_3$  sobre la superficie de otros minerales presentes en estas formaciones.

## 5.4 Caracterización hidrogeoquímica del sitio kárstico

De acuerdo con el planteamiento metodológico descrito en la sección 4.2, en esta sección se muestran los resultados de la caracterización hidrogeoquímica de la zona kárstica bajo estudio. Las determinaciones comprendieron la evaluación de las variaciones hidrodinámicas espacio-temporales y los procesos geoquímicos dominantes, a través de la serie de puntos de muestreo previamente seleccionados. Adicionalmente se expone un análisis particular de las interacciones ocurridas entre tres indicadores fisicoquímicos relacionados con el ablandamiento natural del agua:  $pCO_2$ ,  $IS_C$  y la dureza total, los cuales se han considerado determinantes, en este caso en particular, para la interpretación de la química de los compuestos carbonatados en sistemas acuosos. La selección de este conjunto de elementos facilitó la comprensión de los mecanismos involucrados en el ablandamiento natural, especialmente los ocurridos durante el descenso del agua en el sitio de estudio, con la finalidad de poder realizar posteriormente, un planteamiento experimental acorde con el análisis de los efectos observados *in situ*, lo cual condujera con mayor certeza al ablandamiento del agua kárstica de acuerdo a las especificaciones requeridas en acuicultura.

### 5.4.1 Selección de los sitios y períodos de muestreo

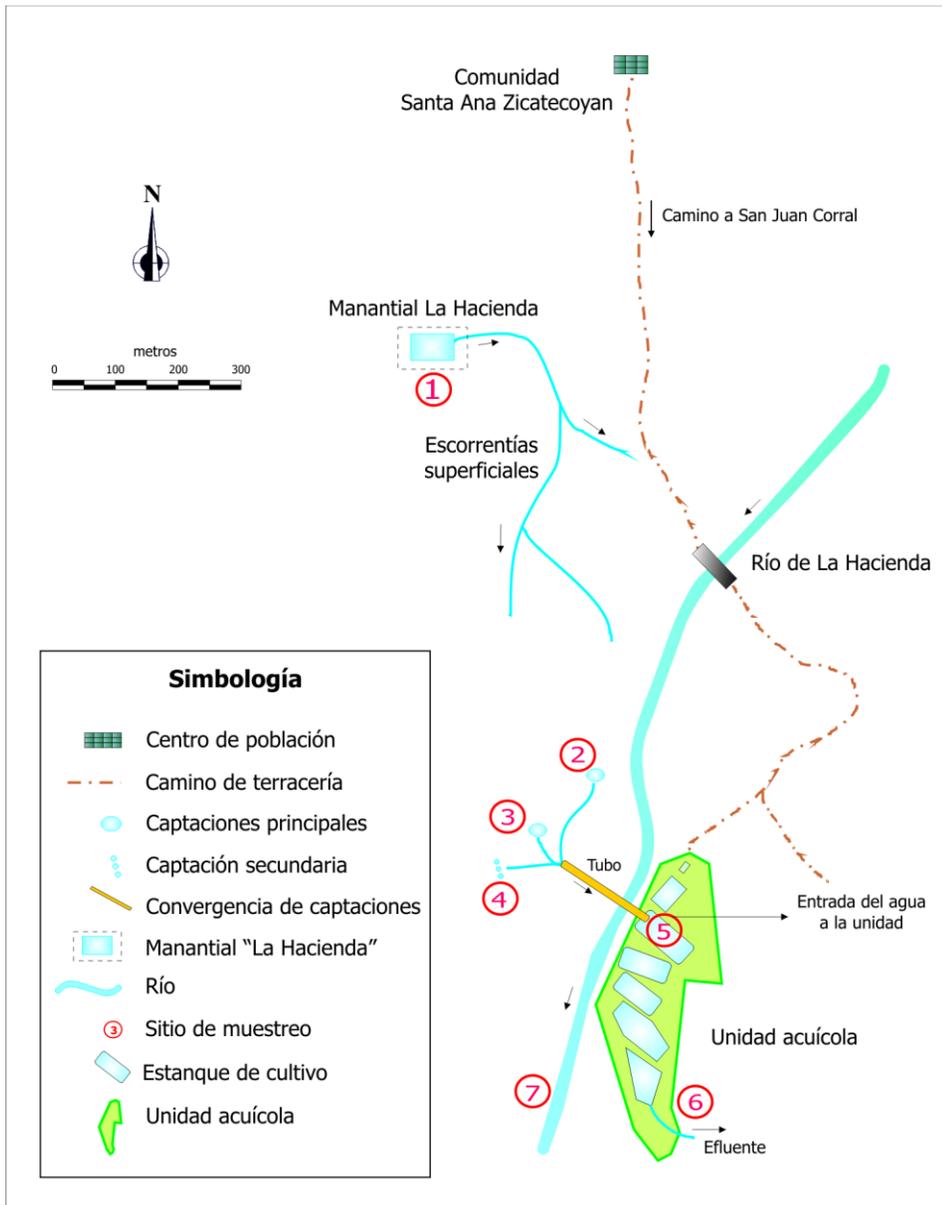
De acuerdo con la descripción dada en la sección 5.3, la existencia regional de manantiales origen kárstico ha sido determinante para la creación de unidades de producción acuícola en la región, sin embargo, la implantación de procesos de karstificación en la zona ha resultado en elevadas concentraciones de dureza en el agua, característica que limita su óptimo uso en acuicultura.

Tomando como base la información hidrometeorológica disponible de la zona kárstica bajo estudio se ubicaron, a partir de su importancia o por su particular régimen de descarga, siete puntos de muestreo originados en manantiales y escurrimientos superficiales (**figura 5-3**), sobre los cuales se realizó, en primera instancia, una caracterización hidroquímica espacio-temporal y, posteriormente se valoró la influencia que tienen los diferentes aspectos físicos

presentes en el perfil del terreno, sobre la composición del agua de los manantiales y escorrentías superficiales seleccionadas, que dan lugar a procesos naturales de ablandamiento.

La extensión que abarca la zona de estudio tiene aproximadamente 20 *ha* con una superficie irregular y pendientes pronunciadas. En esta zona, se identificaron diversas características particulares que le confirieran singularidad a los sitios de muestreo. De esta manera mediante la ubicación y monitoreo de manantiales, escorrentías superficiales, saltos y entubamiento del agua, se evaluó espacio-temporalmente el agua de esta zona. Los sitios seleccionados, interrelacionados entre sí, además de estar vinculados al manantial principal de gran caudal denominado *La Hacienda* localizado al pie de una formación kárstica, abastecen a la unidad de producción acuícola que ahí se encuentra. El sitio 1 corresponde a dicho manantial; el sitio 2 es un surgimiento pequeño en el que se mezcla una parte de la escorrentía superficial proveniente del sitio 1, con un salto aproximado de 1.2 *m* de altura; el sitio 3 es una surgimiento pequeño que se conduce hacia la entrada de la unidad acuícola, el sitio 4 es una captación en la que convergen escurrimientos superficiales y surgimientos vinculados al manantial principal.

En general las captaciones secundarias cuentan con gastos pequeños, variables estacionalmente ( $\approx 1.5$  a  $4 L \cdot s^{-1}$  cada uno) los cuales se conducen a la unidad acuícola a través de una tubería de polipropileno de 5" de diametro; en el sitio 5 convergen las captaciones de los sitios 2, 3 y 4 para abastecer a la unidad acuícola compuesta por una serie de 7 estanques interconectados en desnivel; el sitio 6 es el efluente de la unidad acuícola, y el sitio 7 corresponde al escurrimiento de un río permanente adyacente a esta unidad que atraviesa a lo largo la zona de estudio. En la **tabla 5-1** se describen las características físicas particulares de cada uno de estos sitios y su caudal aproximado.



**FIGURA 5-3** Ubicación de los diferentes puntos de muestreo y los diferentes componentes que integran la zona de estudio. En el plano (sin escala) se indican cada uno de los sitios de muestreo: (1) manantial principal, (2, 3 y 4) captaciones, (5) entrada del agua a la unidad acuícola, (6) efluente de la unidad y (7) río adyacente. Las características principales de cada sitio se muestran en la tabla 5-1.

**TABLA 5-1** *Características físicas e hidrodinámicas de los puntos de muestreo ubicados en el sitio de estudio. Las captaciones 1 a 4 confluyen a la unidad acuícola.*

<b>Descripción general</b>		
<b>Sitio de muestreo</b>	<b>Aforo aproximado</b> <i>L · s<sup>-1</sup></i>	<b>Características físicas principales</b>
1 Manantial La Hacienda	100	Gran manantial sin influencia biológica o antropogénica. Caudal permanente.
2 Captación principal 1	2 - 5	Combinación de escurrimientos superficiales con manantiales en la base de pequeñas cascadas.
3 Captación principal 2	2 - 5	Escurrimiento superficial de caudal variable estacionalmente.
4 Captación secundaria	1 - 3	Manantial pequeño derivado del manantial principal (sitio 1). Caudal variable estacionalmente.
5 Entrada del sistema	6 - 15	Canalización de las captaciones (sitios 2, 3 y 4) hacia la unidad de producción acuícola.
6 Salida del sistema	6 - 15	Salida del agua que ha sido utilizada en la unidad de producción acuícola.
7 Río adyacente	250	Caudal de referencia que rodea a los diferentes puntos seleccionados. Recibe un pequeño aporte de agua del manantial principal (sitio 1) de manera intermitente y vertidos residuales de uso doméstico y/o ganadero de pequeña escala.

La definición de los períodos de muestreo se asoció a la ocurrencia de cambios climáticos estacionales que incidieron en las variaciones del caudal de abastecimiento a la unidad acuícola. Con este criterio, se puntualizaron tres períodos: temporada de estiaje con clima cálido (marzo-mayo) (*EC*), temporada de lluvias con clima cálido (junio-agosto) (*LLC*), temporada de lluvias con clima templado (septiembre-noviembre) (*LLT*). La **tabla 5-2** presenta una relación concentrada de los parámetros obtenidos en los diferentes muestreos realizados en la zona de estudio.

#### 5.4.2 Determinación de parámetros

La disponibilidad de información previa de calidad del agua para este sitio particular estuvo limitada, sin embargo, se contó con resultados de algunos muestreos efectuados con antelación en diferentes períodos: octubre de 1995, abril de 1999 y octubre del 2000. Se registraron concentraciones de dureza total para el manantial *La Hacienda* situadas en 240, 228 y 265  $mg \cdot L^{-1}$  como  $CaCO_3$ , respectivamente, ubicando cualitativamente el agua, dentro del rango de moderadamente dura a muy dura, de acuerdo con la clasificación propuesta por Stickney (1994) y Wheaton (1982), lo cual induce ciertas limitaciones en términos de la capacidad productiva de las unidades acuícolas. Para cada muestreo, el promedio de los márgenes de error en el balance iónico se encontró entre un 4 y 7%, este rango se consideró aceptable para el propósito de este estudio por ser menor al  $\pm 10\%$  (Güler *et al.*, 2002). El análisis particular de los resultados obtenidos se muestra en los apartados siguientes.

#### 5.4.3 Evolución fisicoquímica

La composición del agua del manantial principal en el sitio 1 y las diferentes captaciones (sitios 2 a 5) experimenta cambios significativos conforme desciende, ya sea superficialmente o a través de la tubería hacia la unidad acuícola. Estas condiciones continúan modificándose durante su trayecto por la unidad acuícola a través de la serie de estanques en desnivel.

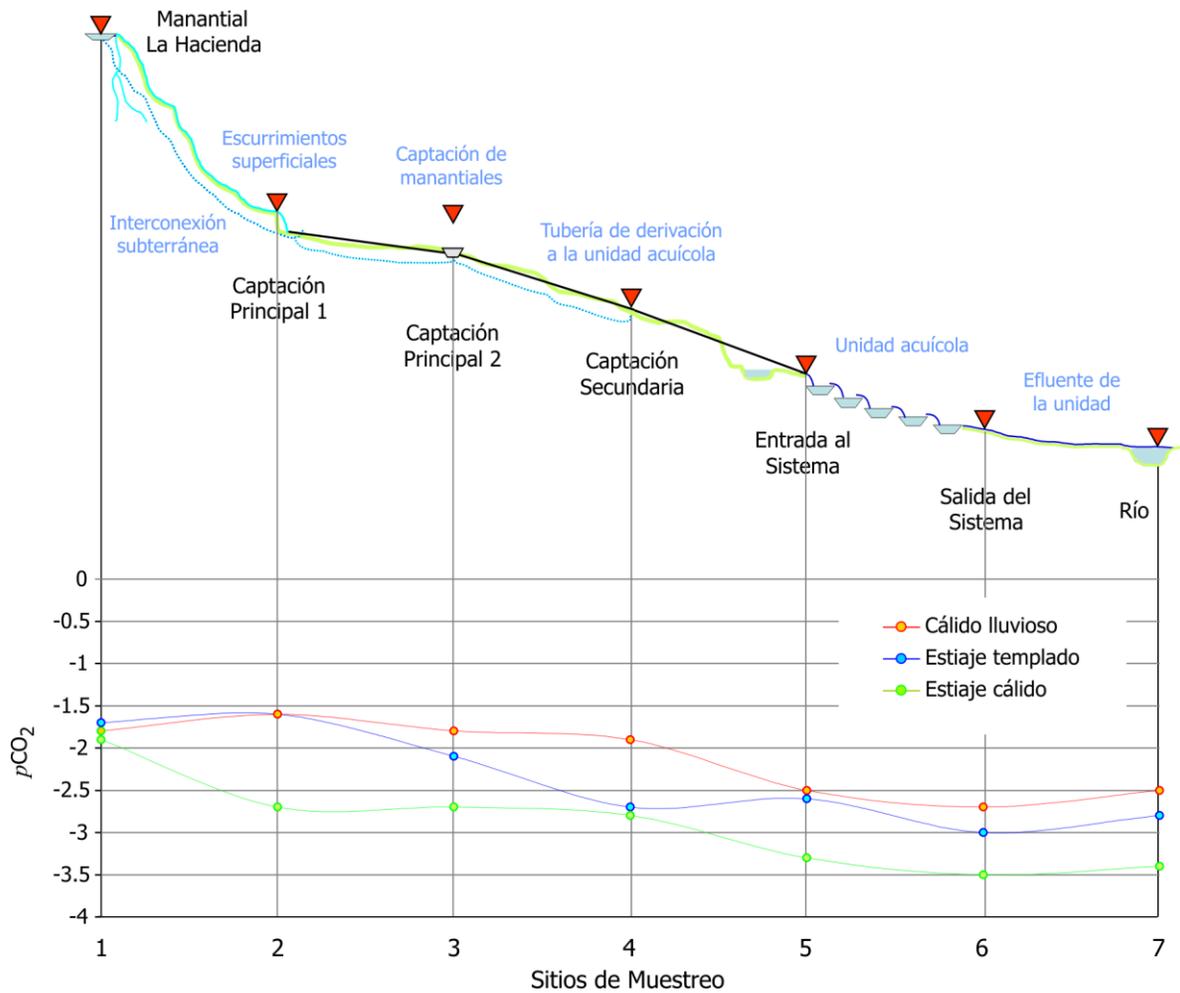
**TABLA 5-2** Composición fisicoquímica del agua del sitio de estudio, resumen de parámetros obtenidos para tres periodos de muestreo. La ubicación física de cada sitio se presenta en la figura 5-3.

Sitio de muestreo	M		T °C	pCO <sub>2</sub> atm	C μS cm- l	pH	IS <sub>c</sub>	OD	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
	M1	M2	25.6	-1.7	651	7.2	0.151	5.0	94.5	7.2	47.1	5.4	217.6	0.36	154.4	2.0	27.3
<b>Manantial Hacienda</b>	M2	M3	25.9	-1.7	676	7.0	-0.009	5.3	99.0	7.1	92.4	10.2	211.8	0.25	168.0	1.9	24.3
	M1	M2	25.8	-1.8	664	7.1	0.112	5.6	94.0	6.1	55.2	5.6	223.7	0.32	97.3	1.3	22.8
	M1	M2	24.5	-1.6	646	6.9	-0.155	5.3	96.9	7.0	54.3	6.1	195.8	0.17	148.0	2.0	30.4
<b>Captación principal 1</b>	M2	M3	24.0	-1.9	685	7.2	0.113	5.1	94.9	7.4	58.0	6.2	186.7	0.33	165.0	2.3	29.4
	M1	M2	23.5	-1.6	694	7.0	-0.001	5.2	86.9	5.8	77.7	6.3	236.7	0.27	97.1	0.6	24.5
	M1	M2	25.6	-1.5	679	7.2	0.141	5.6	114.0	7.7	67.9	4.5	191.7	0.30	152.0	1.1	29.9
<b>Captación secundaria</b>	M2	M3	23.2	-2.0	670	7.1	0.118	5.3	104.0	7.1	80.3	7.7	249.7	0.31	130.0	1.7	22.8
	M1	M2	23.7	-1.9	665	6.9	-0.116	5.1	90.2	5.9	68.9	4.5	229.8	0.20	96.2	0.5	23.9
	M1	M2	25.2	-1.6	680	7.1	0.019	5.2	96.9	7.4	56.0	6.9	184.7	0.26	150.0	1.2	31.0
<b>Captación principal 2</b>	M2	M3	25.0	-1.6	644	7.3	0.194	5.7	96.9	7.9	58.0	4.5	174.6	0.39	152.0	0.5	32.5
	M1	M2	24.5	-1.8	678	7.4	0.331	5.4	90.1	6.0	68.1	5.1	222.4	0.56	94.9	0.9	21.2
	M1	M2	27.6	-2.3	683	7.8	0.670	7.6	97.1	7.0	54.0	6.3	174.8	1.15	145.8	1.9	28.2
<b>Entrada al sistema</b>	M2	M3	22.1	-2.6	680	7.9	0.823	7.2	107.3	7.2	76.0	7.3	189.4	1.54	149.0	1.5	23.5
	M1	M2	27.6	-2.5	781	7.7	0.675	7.3	92.0	5.5	60.8	5.5	235.8	1.21	91.8	1.4	25.7
	M1	M2	33.4	-2.5	716	8.0	0.887	7.3	92.9	6.9	56.7	5.9	183.0	2.01	168.0	2.9	28.1
<b>Salida del sistema</b>	M2	M3	22.5	-3.0	741	8.2	1.040	7.5	95.5	7.5	79.9	8.2	161.1	2.80	153.0	2.5	27.2
	M1	M2	29.0	-2.7	793	7.9	0.776	7.9	76.9	7.7	95.8	8.1	231.6	1.88	124.0	2.2	39.1
	M1	M2	32.1	-3.4	701	7.9	0.863	-	92.0	6.4	81.0	7.2	217.0	1.93	143.0	3.3	26.0
<b>Río adyacente</b>	M2	M3	23.6	-2.8	695	8.1	1.027	-	97.1	7.6	89.8	9.5	192.2	2.72	150.0	3.0	23.6
	M1	M2	24.8	-2.5	731	7.7	0.724	-	95.6	6.1	52.7	5.4	229.7	1.29	71.3	2.9	26.3

La evolución del agua en estas circunstancias está dada principalmente por la desgasificación natural del alto contenido de  $CO_2$  disuelto en el agua característico de los sistemas kársticos (Cardenal *et al.*, 1994; López-Chicano *et al.*, 2001; Wicks y Engeln, 1997; Zhang *et al.*, 2001), así como por la turbulencia y saltos que experimentan durante el recorrido, acelerando el equilibrio de este gas con el ambiente atmosférico (Herman y Lorah, 1987). A continuación se presenta la cuantificación de la desgasificación natural del  $CO_2$  producto de los diferentes efectos físicos de aireación, durante el desplazamiento del agua, la obtención de la presión parcial de bióxido de carbono ( $pCO_2$ ) calculada a partir de los datos de pH y alcalinidad (apartado 4.2.3).

#### **i) Presión parcial de bióxido de carbono ( $pCO_2$ )**

La determinación del  $CO_2$  disuelto, expresado como  $pCO_2$ , define la evolución química del agua en los diferentes de sitios de muestreo. En efecto, en el momento en que el agua emerge de un sistema cerrado en el subsuelo hacia un sistema abierto, es decir en contacto con la atmósfera, la aproximación de esta presión parcial tiende a un estado de equilibrio (Jacobson y Usdowsky, 1975; Herman y Lorah 1987; Liu *et al.*, 1995; Zhang *et al.*, 2001) ocurriendo una rápida desgasificación del  $CO_2$ , la cual continúa incrementándose por distintos efectos físicos conforme se desplaza a través del perfil del terreno. En el agua del manantial principal y las surgimientos secundarios, la  $pCO_2$  se situó entre  $10^{-1.5}$  hasta  $10^{-1.9}$  atm (**tabla 5-2**), siendo un valor aproximadamente 100 veces mayor que el atmosférico de  $10^{-3.5}$  atm. Esta proporción coincide con lo reportado por Ford y Williams (1989), donde la  $pCO_2$  en el agua alcanza valores 100 veces mayores respecto a la  $pCO_2$  atmosférica para regiones con presencia de calcita. Este indicador va presentando posteriormente un comportamiento variable. En la **figura 5-4** se esquematiza la evolución de los valores de  $pCO_2$  en relación a su ubicación dentro del perfil del terreno, en donde se puede apreciar un contraste entre la  $pCO_2$  del manantial (sitio 1) y las captaciones (sitios 2, 3 y 4) respecto a la  $pCO_2$  de las partes más bajas (sitios 5 y 6), significando claramente la existencia de una pérdida gradual del gas carbónico liberado hacia la atmósfera, conforme el agua se expone a las condiciones superficiales, así mismo se observa una tendencia a alcanzar espacial y temporalmente un estado de equilibrio.



**FIGURA 5-4** Evolución química del agua respecto a la  $pCO_2$  en la zona de estudio influenciada por el descenso topográfico del terreno. El perfil del terreno (no a escala) ilustra los sitios de muestreo: manantial principal (1), captaciones (2, 3 y 4), entrada al sistema acuícola (5) y la salida de esta unidad (6), además del río adyacente (7). La ubicación en el plano de cada sitio se muestra en la figura 5-2 y la descripción general en la tabla 5-1

Las ligeras variaciones de los valores de  $pCO_2$  entre el agua del manantial principal (sitio 1) y las captaciones (sitios 2 a 4) se deben principalmente a las características físicas heterogéneas de cada sitio (**tabla 5-1**). En los diferentes muestreos estacionales, el agua proveniente del subsuelo, es decir de manantial (sitios 1 y 3), presenta una mayor estabilidad en este valor respecto la dispersión de los valores de las captaciones provenientes de escurrimientos superficiales (sitios 2 y 4).

Temporalmente para el manantial principal (sitio 1), debido a su gran caudal y dimensiones, ocurre un incremento ligero de la  $pCO_2$  durante la época de lluvias (**figura 5-4**), aunque prácticamente permanece estable. Esta situación puede atribuirse a una mayor disolución del  $CO_2$  en el subsuelo dada por un incremento en la infiltración de la precipitación pluvial. Este efecto es notable cuando se comparan los resultados entre estaciones climáticas. Para todos los sitios los resultados obtenidos durante la época de estiaje guardan cierta similitud respecto a los obtenidos en la época de lluvia, en donde la  $pCO_2$  se incrementa ligeramente, excepto en el río adyacente (sitio 7), en el que para la época lluviosa, se refleja una disminución significativa de la  $pCO_2$ , debido a que su caudal se incrementa al máximo captando los escurrimientos superficiales de la precipitación pluvial de toda la región.

La brusca disminución de la  $pCO_2$  entre los sitios 4 y 5 (**figura 5-4**), en promedio a  $10^{-0.7}$ , se atribuye a la suma del efecto de turbulencia dado por el entubamiento de las captaciones provenientes de los sitios 2, 3 y 4 que abastecen a la unidad acuícola, así como al efecto de cascada producido deliberadamente a la entrada de la unidad con un salto del agua aproximado de 1.5 m. El efecto de la desgasificación por el descenso es también muy claro en el trayecto en el que el agua va descendiendo a través de la estanquería de uso acuícola interconectada en serie. La distancia que recorre el agua dentro de la unidad acuícola es de aproximadamente 400 m entre tuberías y estanques, con un desnivel entre la entrada del agua que abastece a la unidad (sitio 5) y la salida del agua del último estanque (sitio 6) de 13 m.

Dentro de la unidad acuícola, el promedio de la  $pCO_2$  para la época de estiaje va de  $10^{-2.5}$  en la entrada (sitio 5) a  $10^{-2.8}$  a la salida de los estanques (sitio 6); en cuanto a la época lluviosa, este valor va de  $10^{-2.3}$  en la entrada a  $10^{-2.6}$  a la salida. Estos valores muestran una disminución importante, en promedio para las dos estaciones, de una  $pCO_2$  de  $10^{-0.3}$  por efecto del descenso. Los resultados obtenidos permiten entender los cambios hidrológicos que ocurren a través del desplazamiento del agua y las caídas en los diferentes puntos del sitio de estudio. Los cambios súbitos en las condiciones de flujo, por ejemplo los saltos, permiten la entrada de aire propiciando la aireación natural (Kobus, 1991), este efecto ocurre de manera suave en los sitios 2 y 4 (**figura 5-4**). La convergencia de las captaciones, hacia la tubería que se dirige hacia la unidad acuícola, propició que dentro del conducto se succionara aire atrapado al interior del caudal, incrementándose la velocidad de flujo y la presión del agua generando un fuerte burbujeo semejante al efecto venturi (Chanson y Quiao, 1994; Chanson y Cummings, 1996; Chanson y Toombes, 2003), forzando a una aireación natural que se refleja en el cambio abrupto de la  $pCO_2$  entre los puntos 4 y 5. Se puede ver incluso que en esa sección ocurre un cambio mayor respecto a los demás sitios.

Analizando los resultados se puede ver que los efectos hidrológicos más importantes, que propiciaron en mayor o menor grado la desgasificación del  $CO_2$ , en los diferentes sitios fueron: el incremento de la interfase aire-agua para los saltos y las pequeñas corrientes superficiales, así como el incremento de la velocidad del flujo al interior de la tubería de polipropileno para la captación del agua. Cabe destacar que la importancia de estos dos efectos físicos coincide con lo propuesto por Chen *et al.* (2004), siendo estas variables un aspecto interesante a determinar *in situ* para explicar en términos cuantitativos la evolución química de manantiales y escorrentías de origen kárstico.

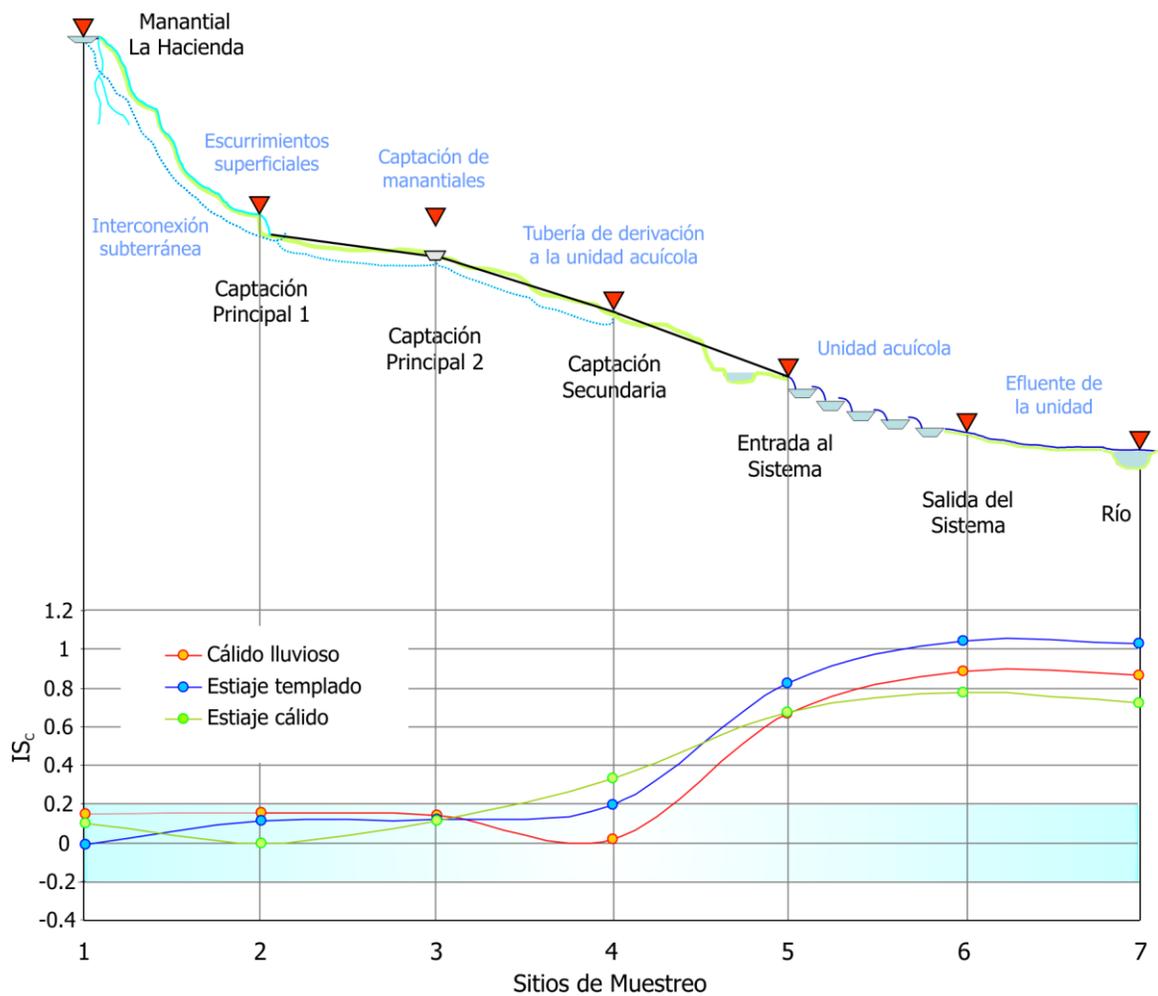
Las tendencias de la evolución de la  $pCO_2$  encontradas en el presente estudio, coinciden con las reportadas en numerosas investigaciones en las que se determinaron los procesos dominantes que favorecen la desgasificación del  $CO_2$  y la posterior precipitación del  $CaCO_3$  para ríos y corrientes subtropicales con altas concentraciones de dureza las cuales se encuentran sobresaturadas, principalmente, con respecto a la calcita. Jacobson y Uzdowsky (1975), Herman y Lorah (1987); Liu *et al.* (1995) y Zhang *et al.* (2001), han

demostrado la disminución gradual de la  $pCO_2$  desde que el agua emerge de los manantiales, especialmente al descender las escorrentías por los perfiles del terreno, en los que la presencia de saltos, cascadas y sitios de alta turbulencia influyen en el grado de esta desgasificación.

## ii) Índice de saturación respecto a la calcita ( $IS_C$ )

Aunque teóricamente el equilibrio está dado por un  $IS_C = 0$  (Hounslow, 1995; Deusch, 1997), en la presente investigación se estableció que el rango de equilibrio del  $IS_C$  tuviera un margen de  $\pm 0.2$ . De esta manera, para valores superiores a 0.2 se considera que existe una sobresaturación y para valores inferiores a -0.2, una subsaturación respecto a esta fase mineral (**figura 5-5**). Este rango definido para el presente estudio, es un valor intermedio dentro de la consideración que otros autores han tomado para ampliar el punto de equilibrio pudiendo ir de  $IS_C \pm 0.1$  (Langmuir, 1971; López-Chicano, 2001) hasta de  $IS_C \pm 0.5$  (Herrera, 2001). Este margen trata de compensar ciertos errores que se dan en el proceso de muestreo y en las determinaciones analíticas, que conllevan a un balance iónico preciso, para flexibilizar la interpretación de los resultados.

Al experimentar el agua una pérdida de  $CO_2$ , se alcanza un alto grado de sobresaturación respecto a la calcita (Zhang *et al.*, 2000). En la **figura 5-5** se muestra la evolución de los  $IS_C$  en el sitio de estudio, relacionado los índices de saturación respecto a la calcita ( $IS_C$ ), con el perfil del terreno a través del cual desciende el caudal. En la gráfica se puede ver claramente como debido al proceso de desgasificación, la concentración de  $CO_2$  disminuye en el descenso del caudal con el consecuente incremento del  $IS_C$ . Los valores de  $IS_C$  para el manantial y las captaciones (sitios 1, 2, 3 y 4) se encuentran dentro de la zona de equilibrio para todos los muestreos estacionales, con un promedio de  $IS_C=0.12$ . Este estado se rompe durante el recorrido que el agua realiza a través del entubamiento de las captaciones (sitio 4) hasta la entrada del sistema (sitio 5), llegando a un  $IS_C=0.70$ . Posteriormente, en el trayecto que recorre el agua a través de los diferentes estanques en desnivel hasta la tubería que lo conduce a la entrada de la unidad acuícola, este índice se incrementa en promedio hasta  $IS_C=0.99$ .



**FIGURA 5-5** Evolución del índice de saturación de la calcita ( $IsC$ ) a través del descenso del caudal del agua en el sitio de estudio. El perfil del terreno (no a escala) ilustra los sitios de muestreo: (1) manantial principal, (2, 3 y 4) captaciones, (5) agua que ingresa al sistema acuícola, (6) efluente de la unidad y (7) río adyacente. Se indica el rango de equilibrio del índice de saturación respecto a la calcita ( $ISC = \pm 0.2$ ) considerado para el presente estudio. La ubicación de cada sitio en el plano horizontal se muestra en la figura 5-2 y las características generales de cada uno en la tabla 5-1

Sin embargo, en el trayecto en el que el agua desciende de las captaciones (sitio 4) hacia la entrada de la unidad acuícola (sitio 5) se modifica claramente esta condición, encontrándose el agua sobresaturada respecto a la calcita. Este cambio abrupto se presenta entre estos dos sitios (4 y 5) para todos los muestreos, infiriéndose que se ha experimentado una pérdida de  $CO_2$  debido principalmente a un incremento en la velocidad del flujo, la turbulencia a través de la tubería y al efecto de aireación en el salto que el agua hace hacia la entrada de la unidad acuícola.

Al igual que en la evolución de la  $pCO_2$ , descrita en el apartado anterior, la modificación más importante del  $IS_C$  ocurre en el trayecto del sitio 4 al sitio 5, siendo en menor intensidad el cambio en el trayecto que realiza a través de la estanquería (del sitio 5 al 6). En el río adyacente (sitio 7) las condiciones son similares (**Figura 5-5**), se tiene el  $IS_C$  más alto, ya que en el río se experimentan varios efectos físicos como la aireación, los saltos y la turbulencia, que incrementan la desgasificación del  $CO_2$  (Zhang *et al.*, 2000) aumentando consecuentemente el  $IS_C$ . Esto puede corroborarse pues para el sitio 7 la  $pCO_2$  de este gas no es muy alta.

En general los valores de  $IS_C$  para los dos muestreos en temporada de estiaje guardan cierta similitud, incluso resultan paralelos en comparación con los  $IS_C$  de la temporada lluviosa. Especialmente los  $IS_C$  del manantial principal y las captaciones (sitios 1, 2, 3 y 4) son muy parecidos y se encuentran cercanos al equilibrio. Cuando se comparan los valores del  $IS_C$  de la temporada de estiaje con los  $IS_C$  de la temporada lluviosa, el  $IS_C$  disminuye notablemente. Con este efecto se puede inferir una mayor disolución de  $CO_2$  al interior del acuífero en la temporada de lluvias que repercute en un menor  $IS_C$  del agua.

### **iii) Dureza total y ablandamiento natural**

Como resultado de la desgasificación del agua a través del descenso, uno de los parámetros que experimenta un cambio radical es el de la dureza del agua, la cual se va reduciendo paulatinamente de forma natural. La secuencia de mayores concentraciones de dureza por temporadas de muestreo es: estiaje-cálido > estiaje-templado > lluvias-cálido (**tabla 5-2**).

En la **figura 5-6** pueden apreciarse, para todos los muestreos realizados, que las mayores concentraciones de dureza corresponden a los sitios más altos en el perfil del terreno, es decir, en el manantial y las captaciones secundarias (sitios 1, 2, 3 y 4). De todas las muestras obtenidas, la máxima concentración de dureza total ( $mg \cdot L^{-1}$  como  $CaCO_3$ ) se determinó en el manantial principal (sitio 1) con  $273 mg \cdot L^{-1}$  para la época de estiaje cálido, disminuyendo a  $230 mg \cdot L^{-1}$  para la época de lluvias.

Un aspecto a destacar es que aunque las concentraciones de dureza en los sitios más altos (sitios 1 a 4) llegan a presentar ligeras variaciones espaciales, éstas no se consideran significativas ya que las características físicas de los sitios en los que se ubican las surgencias son heterogéneas (**tabla 5-1**), pudiendo atribuirse estos cambios a la presencia de pequeños saltos y escurrimientos superficiales como los presentes entre los sitios 2 y 4. El ablandamiento natural se comienza a distinguirse a partir del punto 4, en el cual la convergencia de las captaciones se canaliza hacia la unidad acuícola. Para evaluar los efectos físicos asociados a la reducción de la dureza en forma natural, influenciada por la travesía del caudal que desciende hacia el sistema acuícola, se precisó de una caracterización fisicoquímica completa.

Se puede ver marcadamente una diferencia promedio entre las concentraciones del grupo formado por el manantial respecto a las captaciones de la parte alta (sitios 1 a 4) con  $230 mg \cdot L^{-1}$ , respecto al agua que entra a la unidad acuícola (sitio 5) con un promedio de  $201 mg \cdot L^{-1}$  y la que sale de este sistema de estanques con un promedio  $169 mg \cdot L^{-1}$  (**figura 5-6**), lo cual se atribuye al ablandamiento natural producto de la aireación y la turbulencia que el caudal experimenta en su recorrido. Sin embargo, aún cuando ocurren reacciones que propician el ablandamiento de forma natural, lo cual se refleja en la variación de las concentraciones, la clasificación cualitativa del agua continúa inconvenientemente dentro del rango denominado como *moderadamente dura*.

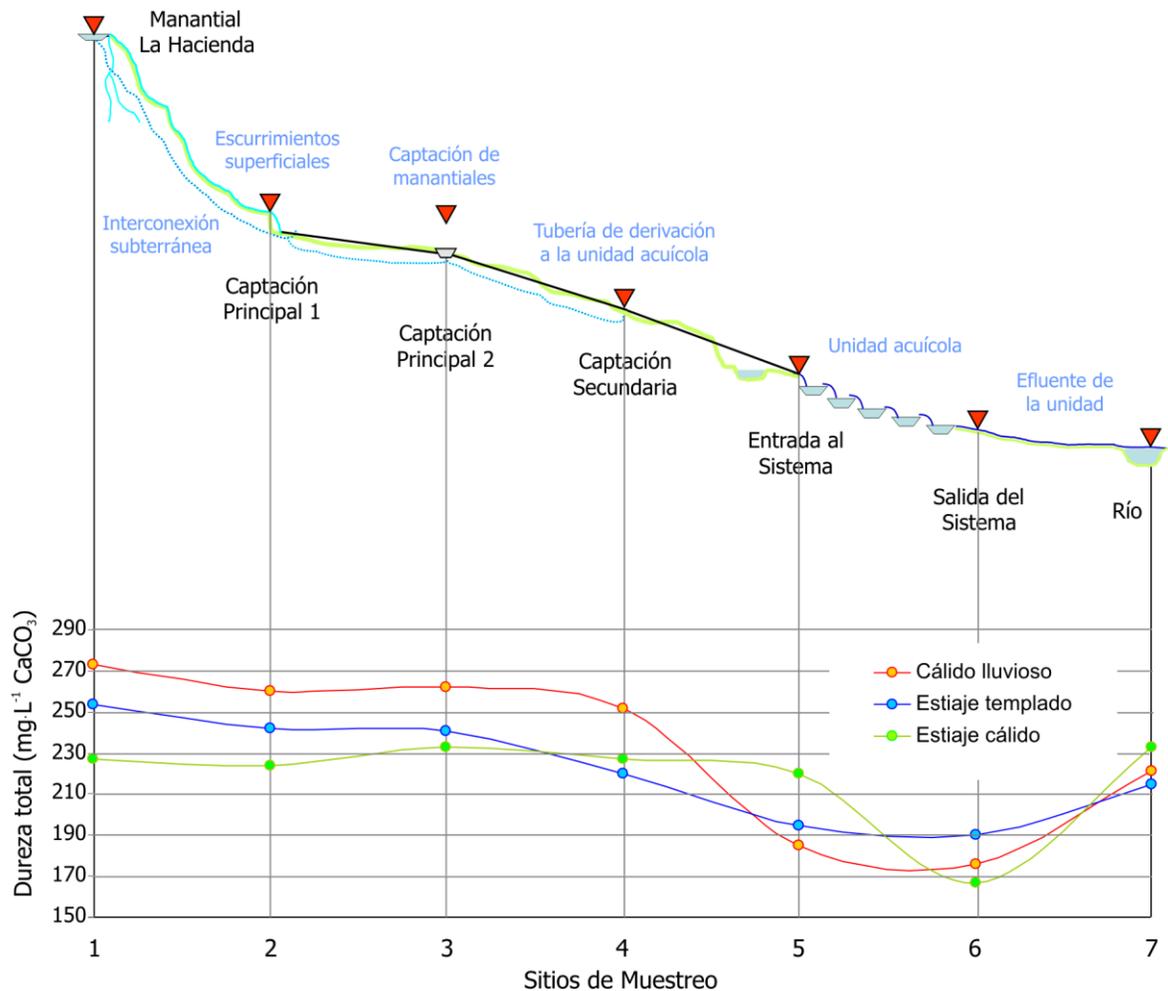


FIGURA 5-6 Evolución de la concentración de la dureza total en el descenso del caudal del agua en la zona de estudio. El perfil del terreno (no a escala) ilustra los sitios de muestreo: (1) manantial principal, (2, 3 y 4) captaciones, (5) agua que ingresa al sistema acuícola, (6) efluente de la unidad y (7) río adyacente. La ubicación de cada sitio en el plano horizontal se muestra en la figura 5-2 y sus características generales en la tabla 5-1.

La reducción de la dureza del agua que ocurre entre la convergencia de las captaciones (sitios 1-4) y el punto de entrada del caudal al sistema acuícola (sitio 5), es del 12%. Posteriormente, el recorrido del agua a través de la batería de 7 estanques en desnivel que parte de la entrada del sistema acuícola (sitio 5) hacia la salida (sitio 6), se observa una reducción adicional del 14%. Estas modificaciones dan como resultado una reducción global de la dureza desde su captación hasta la salida del sistema de un 26%.

Los valores fisicoquímicos del río adyacente (sitio 7) sólo constituyen una referencia, por lo que ciertas variaciones incongruentes se deben a la exposición que tiene este curso de agua a recibir vertidos residuales intermitentes provenientes del uso doméstico y ganadero de pequeña escala, mezclados con un pequeño aporte del manantial *La Hacienda*. Cabe destacar que el manantial principal, y las captaciones que convergen hacia la unidad acuícola, no reciben vertido algún de origen antropogénico.

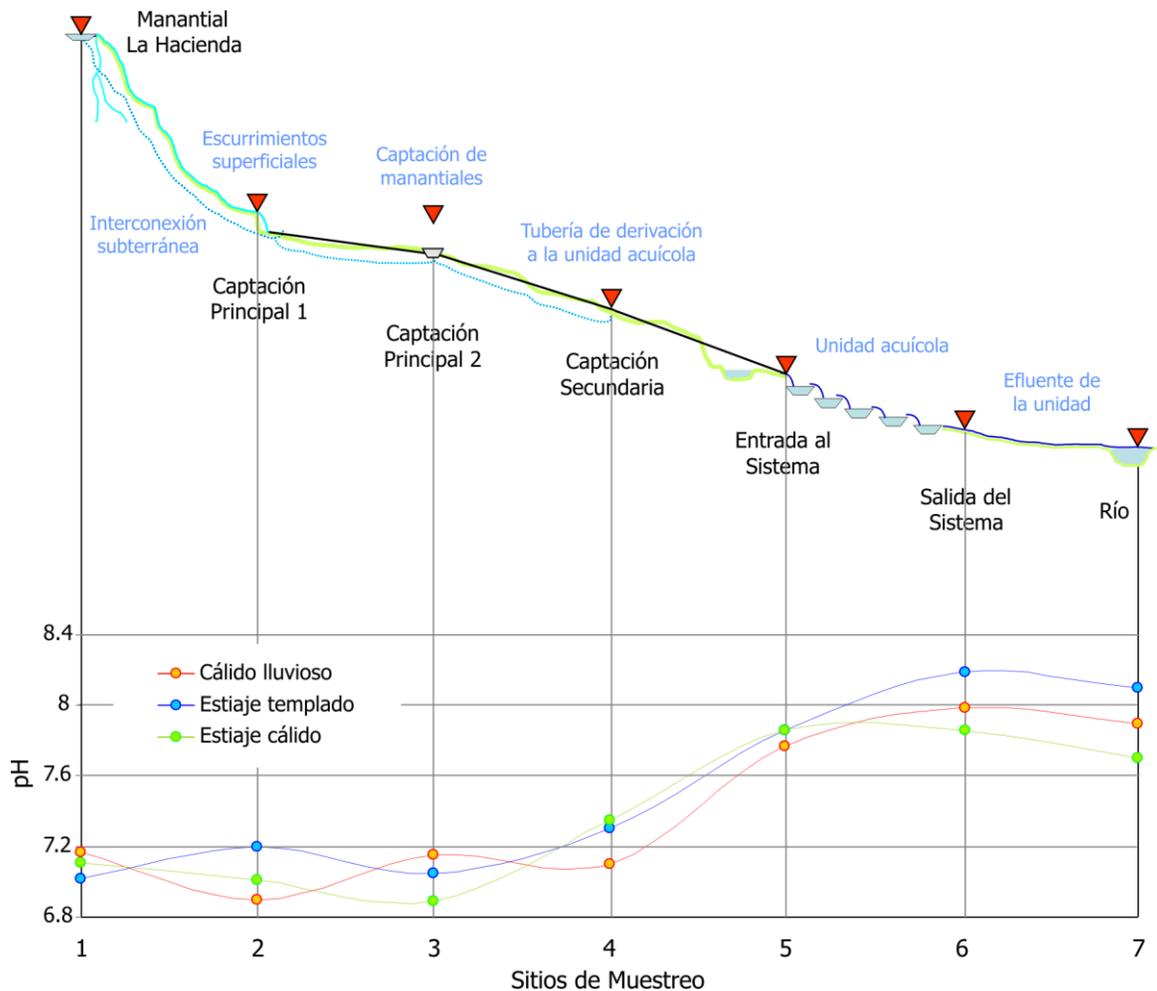
#### *iv) Evolución natural del pH*

Uno de los cambios a observar durante la evolución de la composición del agua en los diferentes puntos de muestreo fue precisamente la modificación del *pH*. A partir de la reacción de equilibrio dada para la disolución de la calcita mostrado en la **ecuación 3.3**, el proceso reversible dado por la desgasificación de la  $pCO_2$  que tiende al equilibrio al emerger al ambiente atmosférico donde la presión es menor, repercute en el incremento del *pH*, siendo estas condiciones las que disminuyen la solubilidad de la calcita, dando como resultado un incremento en el  $IS_C$ . Con esta reacción sobreviene la precipitación del  $CaCO_3$  disuelto, es decir, el ablandamiento natural de la dureza del agua. De acuerdo con Chao y Westerhoff (2002), este proceso primario de ablandamiento es mayor cuando se trata de aguas sobresaturadas con esta fase gaseosa, como es el caso de las aguas de origen kárstico.

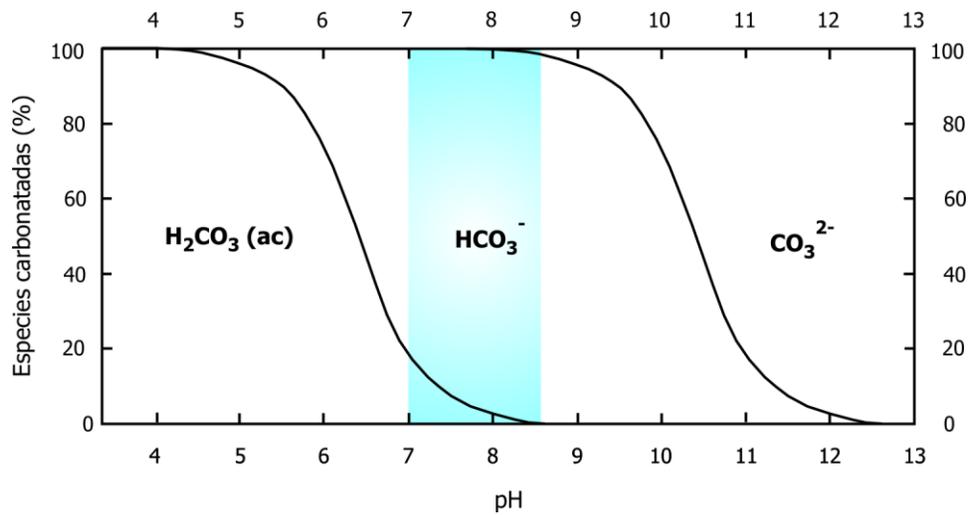
En la **figura 5-7** se pueden apreciar gráficamente estos cambios. La evolución del  $pH$  del agua, tendiente a la neutralidad de los manantiales (sitios 1 a 4) con valores de  $pH$  entre 6.9 a 7.2, sube ligeramente a partir del sitio 5, es decir, una vez que ha experimentado un incremento en la velocidad de flujo y la turbulencia al interior del entubamiento que canaliza el agua hacia la entrada de la unidad acuícola. En este punto (sitio 5), el  $pH$  se ubica entonces entre 7.1 a 7.4. Posteriormente, el desplazamiento del agua a través de la batería de estanques en desnivel que incrementa la aireación y la turbulencia hasta la salida del sistema (sitio 6), favorece aún más el equilibrio de la  $pCO_2$  con la atmósfera, lo cual se ve reflejado en un incremento del  $pH$  entre 7.8 a 8.2. Estos valores son comúnmente observados durante la evolución geoquímica en corrientes kársticas sobresaturadas respecto al  $IS_C$ , Wicks (1997) encontró valores de  $pH$  entre 8.26 a 8.34 en corrientes superficiales proveniente de acuíferos kársticos; Chen *et al.* (2004) observaron que el  $pH$  en las corrientes sobresaturadas respecto a la  $IS_C$  podía aumentar hasta 8.1, Herman y Lorah (1987) reportaron  $pH$  de 8.17 a 8.43 en estudios de precipitación de la calcita debidos a la desgasificación del  $CO_2$ .

La proporción de las especies carbonatadas disueltas en el agua, ha sido descrita ampliamente por Hem (1992) y Hounslow (1992), quienes destacan la importancia de la participación de estas especies en las reacciones que controlan el  $pH$  de las aguas naturales (**figura 5-8**). En la representación gráfica mostrada en la **figura 5-7** puede observarse como para los valores de  $pH$  que corresponderían a los puntos (1 a 4), aproximadamente el 75 % de las especies carbonatadas corresponde a los  $HCO_3^-$ , mientras que para el  $pH$  alcanzado después del recorrido por el perfil del terreno y la serie de estanques, la proporción de las especies carbonatadas que corresponde a los  $HCO_3^-$  se eleva al 100%.

La evaluación de los cambios en el  $pH$  del medio acuoso puede describir con precisión los procesos de ablandamiento (**figura 5-6**) de las aguas naturales como se ha discutido con antelación, al mismo tiempo, la inclusión de los indicadores correspondientes a la evolución de la  $pCO_2$  (**figura 5-4**) y la evolución del  $IS_C$  (**figura 5-5**), resulta de gran utilidad en el aspecto analítico de estos sistemas kársticos.



**FIGURA 5-7** Evolución del pH durante el descenso del caudal en la zona de estudio. El perfil del terreno (no a escala) ilustra los sitios de muestreo: (1) manantial principal, (2, 3 y 4) captaciones, (5) agua que ingresa al sistema acuícola, (6) efluente de la unidad y (7) río adyacente. La ubicación de cada sitio en el plano horizontal se muestra en la figura 5-2 y las características generales de cada uno en la tabla 5-1.



**FIGURA 5-8** Porcentaje de especies carbonatadas en función del pH del agua. Se indica el rango dentro del cual fluctúa el pH de agua en el sitio de estudio. (Modificado de Hounslow, 1995)

En síntesis, para lograr un entendimiento integral de los procesos de ablandamiento natural debe tener presente que la precipitación natural de la calcita disuelta en las circunstancias mencionadas no es inmediata debido a que debe alcanzarse un grado crítico de sobresaturación, en este proceso se ven involucradas otras variables tales como el tiempo de residencia, la presencia de energía libre para crear nuevas áreas de superficie y la disponibilidad de minerales de calcita reactiva para actuar como sitios de nucleación (Snoeyink y Jenkins, 1996). Los diferentes grados de eficiencia en la reducción natural de la dureza del agua en el sitio de estudio, pueden atribuirse además a los tiempos de residencia del agua originada en los manantiales, tomados para transitar hasta la salida del sistema pasando por el sistema de estanques, que pudiera no ser suficiente como para que pudiera alcanzarse un equilibrio químico con el lecho del terreno (Wicks 1997).

#### 5.4.4 Procesos hidrogeoquímicos de la región de estudio

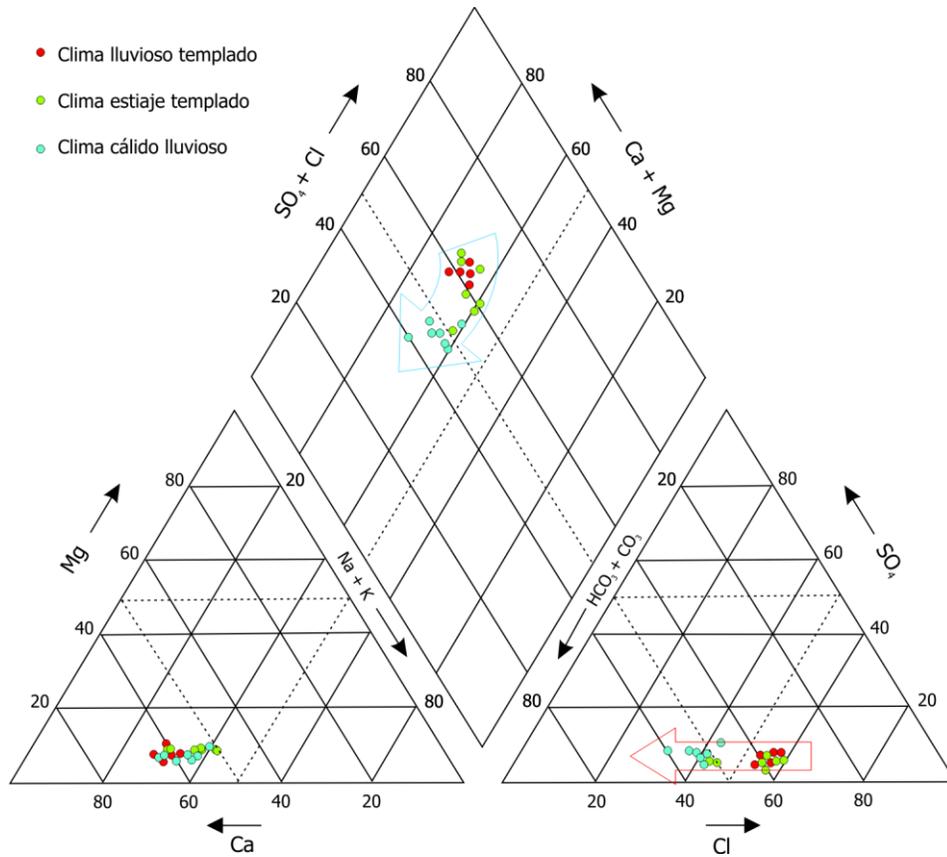
La expresión gráfica de las tendencias resultantes de los análisis utilizando el diagrama de Piper permite conocer los procesos hidrogeoquímicos que ocurren en el agua, de manera que puede ser utilizado para hacer una conclusión tentativa de su origen. Para la interpretación hay cuatro conclusiones básicas que pueden derivarse de este diagrama trilinear. Estas son: el tipo de agua, la presencia de reacciones de precipitación o solución, mezcla e intercambio iónico. Por las características del sitio de estudio, resultan de mayor interés la determinación del tipo de agua para identificar las fases hidrogeoquímicas y las reacciones de precipitación o disolución.

La representación proporcional de los valores analíticos de iones mayoritarios disueltos en el agua del sitio de estudio, que comprende el manantial principal, las captaciones, la unidad acuícola y el río adyacente, se muestra en el diagrama de Piper (Honslow, 1995) (**figura 5-9**). No se muestran los sitios individualmente, sin embargo se hace la distinción para cada temporada de muestreo. Este diagrama permite definir gráficamente la caracterización hidrogeoquímica de la zona de estudio.

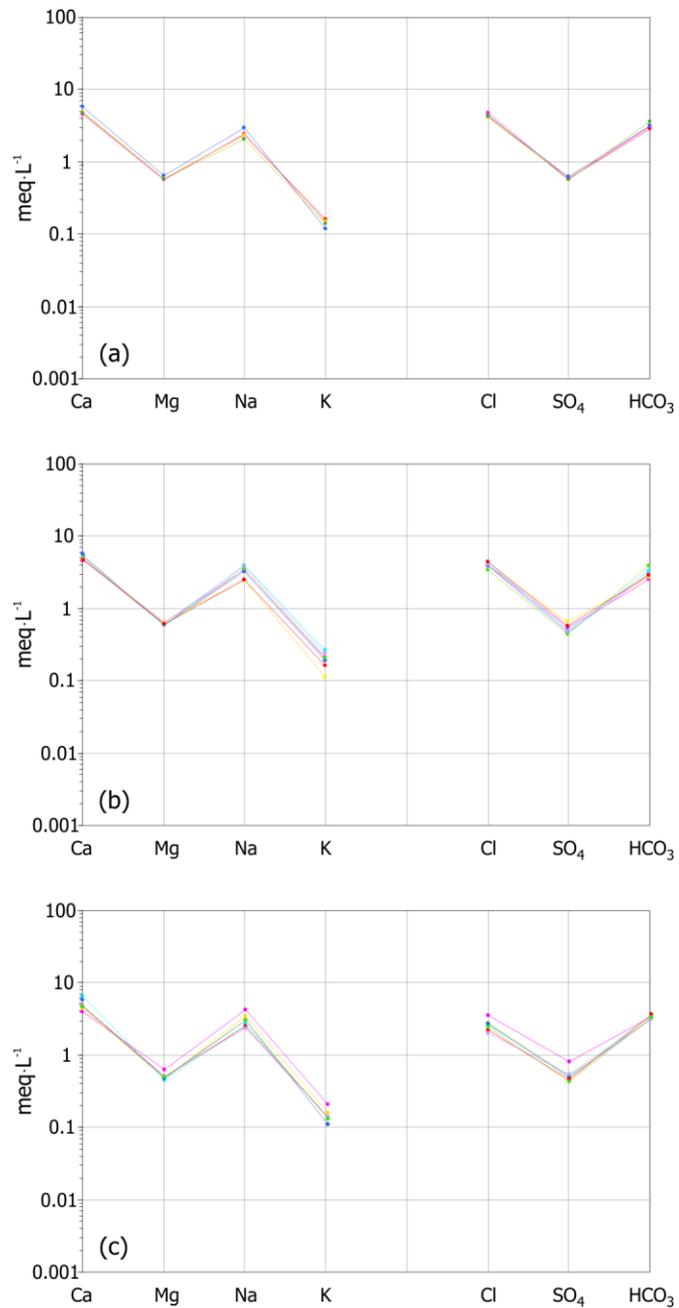
Los resultados obtenidos en el conjunto de puntos de muestreo caracterizan al agua como de naturaleza *cálcica clorurada*, con un contenido de bicarbonatos importante, por lo que genéricamente puede clasificarse como *cálcica bicarbonatada clorurada*. Así mismo, de acuerdo con Scanlon (1989), la relación Mg/Ca consigna al agua de la zona de estudio dentro del subtipo *Ca*. Para la época lluviosa cálida, la ubicación de los puntos se desplaza preferentemente hacia el área *cálcica bicarbonatada*, dentro de la zona de *dureza temporal* dada por la disolución de carbonatos y bicarbonatos que se incrementa con la época lluviosa (flecha azul). En general, para todos los puntos de muestreo en las diferentes estaciones climáticas, la fase predominante es *Ca-HCO<sub>3</sub>-Cl*. Esta característica parece estar asociada a la litología presente en el sitio de estudio, típica de los sistemas kársticos, dentro del que se encuentran diseminadas la calcita y la halita.

La tendencia de los muestreos realizados sobre el diagrama de Piper muestra la posibilidad de que ocurra una adición de calcio en la época cálida de lluvias, debido a una mayor disolución de las rocas carbonatadas presentes en el sitio. Así mismo en los compuestos aniónicos, ocurre un ligero incremento de las concentraciones de cloruros para la temporada cálida lluviosa (flecha roja), por la intensificación de la recarga que desplaza agua subterránea de mayor mineralización.

Los diagramas de Schöeller (**Figura 5-10**) muestran las concentraciones de los principales constituyentes del agua de los sitios para las diferentes estaciones climáticas. En general los niveles mantienen su proporción, aunque puede observarse una ligera dispersión de las concentraciones de los cationes  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  en la temporada de estiaje cálido (*c*) y  $K^+$  para estiaje cálido y templado (*b* y *c*). Los aniones  $Cl^-$  y  $SO_4^{2-}$  llegan a dispersarse ligeramente para la temporada de estiaje (*c*). Comparando las concentraciones de aniones y cationes mayoritarios entre los diferentes sitios de muestreo, la mayor dispersión se nota en la temporada de estiaje cálido (*c*), aunque, aun con estas variaciones ligeras, puede concluirse que no existe una diferencia importante en la composición química del agua entre los sitios de muestreo, ni entre estaciones climáticas.



**FIGURA 5-9** Diagrama de Piper para los tres períodos estacionales de muestreo establecidos en la zona de estudio. Las flechas indican una mayor disolución iónica para la temporada lluviosa.



**FIGURA 5-10** Diagramas semi-logarítmicos de Schöeller de los muestreos realizados en cada período estacional: a) lluvioso templado, b) estiaje templado-frío y c) estiaje cálido. Las líneas de colores identifican los valores para cada sitio de muestreo, sin especificar a que sitio corresponde.

Los resultados hidroquímicos obtenidos en los diferentes muestreos en la zona de estudio, así como con la exploración física de la región, permiten descartar la intrusión de factores antropogénicos que pudieran modificar las condiciones naturales del agua cuando menos para los sitios que incluyen al manantial principal (sitio 1) y las diferentes captaciones (sitios 2 a 4), por lo que se descarta la interferencia, en el balance iónico, de componentes ajenos a la química natural del agua. En los sitios 5 y 6, los parámetros fisicoquímicos y biológicos del agua son modificados por las distintas reacciones asociadas al cultivo de langostino en la unidad acuícola, siendo integrados, a su composición, productos metabólicos disueltos y sólidos suspendidos debido a las actividades acuícolas, aunque no generan un impacto significativo debido a que no se trata de una unidad de cultivo intensivo. En el río adyacente (sitio 7), el origen de las variaciones se atribuye a los vertidos domésticos intermitentes que recibe a lo largo de su curso.

#### 5.4.5 Análisis multivariado de componentes principales

La geología regional del sitio de estudio determina la variabilidad en la composición variable de la química del agua subterránea que emerge en los manantiales. A partir del análisis de las determinaciones del contenido iónico en el agua, se puede inferir el origen de ciertas concentraciones de iones que deben su presencia a la litología del subsuelo. En general, dado que el interés de esta investigación está dirigido principalmente al acuífero carbonatado, las reacciones químicas más comunes a lo largo de las líneas de flujo son por efecto de la disolución de calizas y dolomías, por consecuencia, responsables de las fases  $Ca-HCO_3-Cl$  que predominan en la región de estudio. No obstante ello, la litología del acuífero carbonatado favorece la ocurrencia de procesos de disolución de halita y evaporitas. La existencia de estos procesos principales ha sido descrita de manera general en la interpretación del diagrama de Piper (apartado 5.2.3).

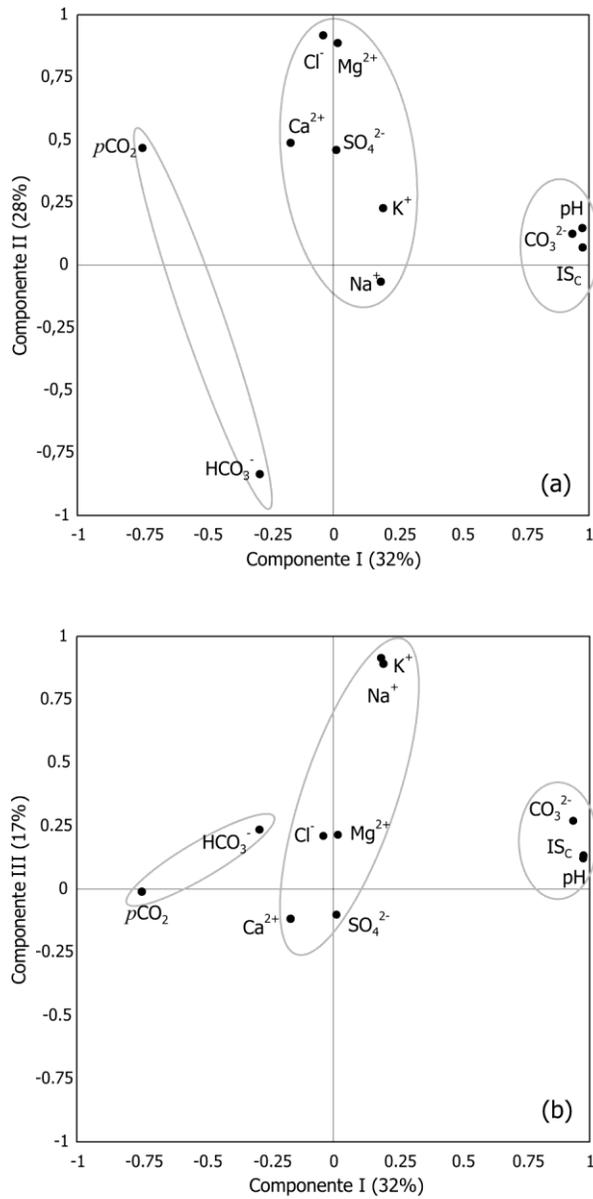
El conjunto de datos hidrogeoquímicos obtenidos en el sitio de estudio se caracteriza por presentar la información mediante múltiples variables, por lo que el análisis factorial es uno de los métodos estadísticos más útiles para el tratamiento de esta información y la interpretación más relevante. Como primer resultado de la aplicación del análisis factorial a todos los datos hidrogeoquímicos de las tres campañas de muestreo efectuadas en la zona

de estudio, se obtuvo la matriz de correlación (**tabla 5-3**) En la **figura 5-11** se muestra la distribución de variables iónicas. Este procedimiento estadístico permite entender el origen de los distintos compuestos e inferir la existencia de ciertos procesos hidrogeoquímicos que afectan el sistema acuífero, tanto espacialmente, como temporalmente (Melloul y Collin, 1992). De este modo, en los resultados se observa, en primer término, que el  $pCO_2$  y el  $HCO_3^-$  presentan una correlación inversa con respecto al pH,  $IS_C$  y al  $CO_3^{2-}$ , indicando que el agua que emerge en los manantiales tiende a ser menos alcalina y rica en  $CO_2$  disuelto. Así mismo, se observa que existe una fuerte correlación entre las relaciones  $Cl^-$ - $Mg$ ,  $Ca$ - $SO_4$  y entre el  $Na$ - $K$ . Una explicación de estas relaciones y el enriquecimiento de estas iones está estrechamente ligada a la disolución de otros minerales que integran la litología del acuífero.

Para el caso del  $Cl^-$ ,  $Mg^{2+}$  y  $Na^+$ , su origen está asociado a la disolución de halita y dolomías, aunque el  $SO_4^{2-}$ , podría tener origen en la disolución de evaporitas presentes en el substrato del acuífero, así mismo, de los valores de correlación, se puede inducir que el  $Ca^{2+}$  y el  $SO_4^{2-}$  tienen el mismo origen. Un aspecto que llama la atención es la falta de correlación entre el  $Mg$ - $SO_4$  y el  $HCO_3^-$ , lo cual sugiere un origen litológico distinto de ambos, pudiendo atribuirse la disolución de evaporitas para el  $SO_4^{2-}$ , y calizas y dolomías para el  $HCO_3^-$ , así como a la existencia de procesos hidrogeoquímicos de dedolomitización que selectivamente modifican las concentraciones de  $Mg^{2+}$  y  $HCO_3^-$  a lo largo de las líneas de flujo (**figura 5-12**). En consecuencia, la disolución de las evaporitas sobre las líneas de flujo puede provocar una disolución incongruente de dolomías asociada a una tendencia de precipitación de calcita, lo que normalmente se conoce como dedolomitización.

**TABLA 4-3** Matriz de correlación de las variables hidroquímicas determinadas en las diferentes campañas de muestreo, cuya información permite la obtención del análisis factorial de componentes principales

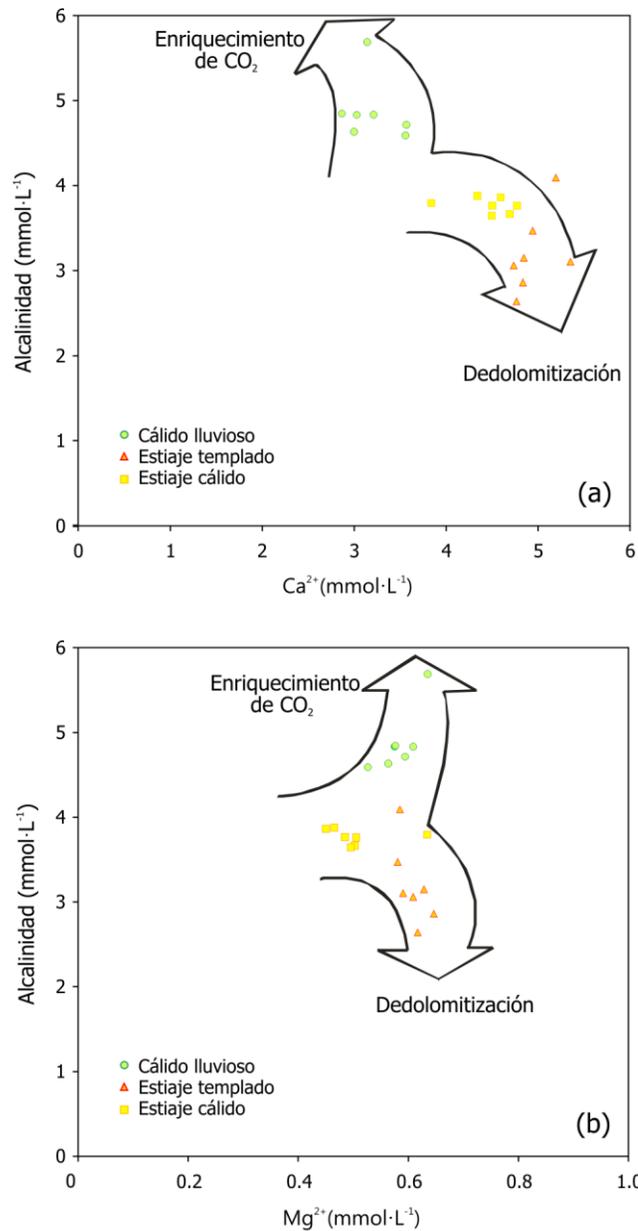
Correlación de las variables											
I	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cl	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	pH	IS <sub>C</sub>	pCO <sub>2</sub>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.000										
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	-0.302	1.000									
Cl	-0.702	0.144	1.000								
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0.303	0.068	0.323	1.000							
Ca <sup>2+</sup>	-0.349	-0.181	0.381	-0.271	1.000						
Mg <sup>2+</sup>	-0.623	0.182	0.782	0.569	0.340	1.000					
Na <sup>+</sup>	0.198	0.401	0.094	-0.046	-0.142	0.183	1.000				
K <sup>+</sup>	-0.072	0.450	0.388	-0.050	-0.031	0.340	0.737	1.000			
pH	-0.348	0.963	0.135	0.102	-0.137	0.175	0.269	0.335	1.000		
IS <sub>C</sub>	-0.258	0.955	0.065	0.039	-0.121	0.111	0.282	0.326	0.993	1.000	
pCO <sub>2</sub>	-0.189	-0.617	0.517	-0.083	0.493	0.275	-0.266	0.012	-0.644	-0.669	1.000



**FIGURA 5-11** Distribución de variables hidrogeoquímicas como resultado de la aplicación del análisis factorial mediante el método de componentes principales. El porcentaje de varianza explicada se muestra entre paréntesis para cada componente: (a) Componentes I y II y (b) Componentes I y III.

El incremento en la concentración de  $Ca^{2+}$  en el agua, causada por la disolución de las evaporitas, provoca una precipitación de calcita por el equilibrio iónico. Como una consecuencia, la concentración de  $HCO_3^-$  en el agua disminuye y decrece el pH, produciendo una subsaturación de dolomías que contribuyen a una disolución adicional de estas, lo cual está asociado con un incremento en la concentración de  $Mg^{2+}$  en el agua.

La **figura 5-12** ilustra la relación que existe entre la alcalinidad y el contenido de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$  en los tres muestreos estacionales realizados en la zona de estudio. Se han definido gráficamente los cambios que presentan las concentraciones de acuerdo a la estación climática, así, para los muestreos realizados en la época de estiaje se observa una tendencia a la dedolomitización marcada por una ligera caída en las concentraciones de la alcalinidad. Este comportamiento es opuesto para la época de lluvias, en donde la alcalinidad se incrementa, lo cual, podría ser un indicador de que se está llevando a cabo una disolución adicional de calcita y/o dolomita debido posiblemente a un enriquecimiento en el contenido de  $CO_2$  (Cardenal *et al.*, 1994). Es muy probable que estos procesos ocurran considerando que para la época de lluvias se justificaría una mayor disolución de  $CO_2$  atmosférico y del subsuelo, lo cual incrementará la alcalinidad. Como consecuencia, se observa una ligera disminución de las concentraciones de  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ .

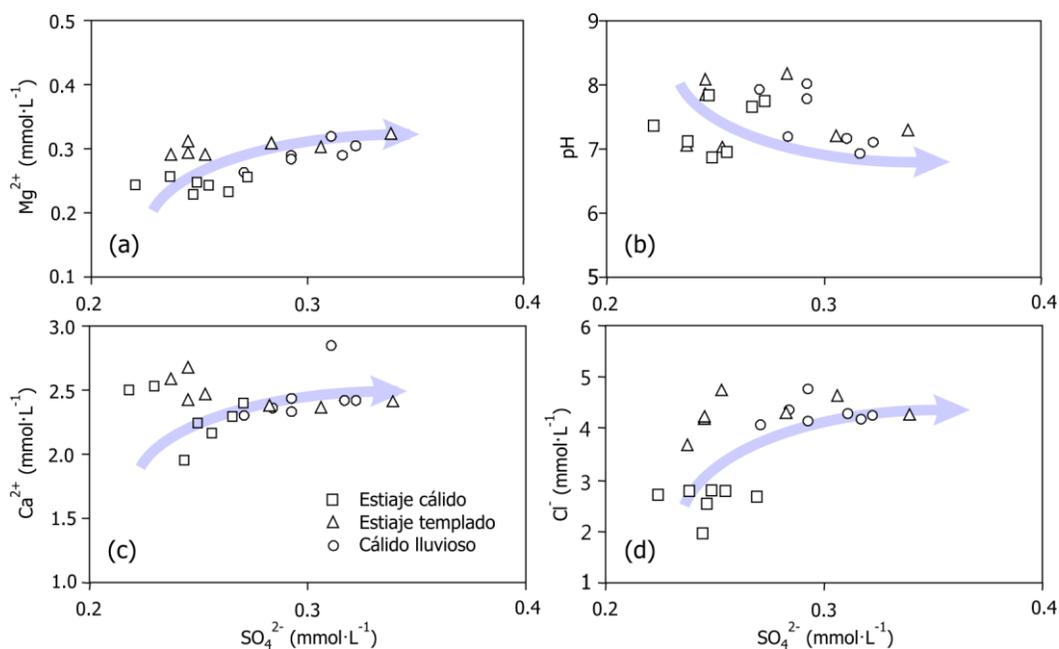


**FIGURA 5-12** Relación entre la alcalinidad y el contenido de (a) Ca<sup>2+</sup> y (b) Mg<sup>2+</sup> para los tres muestreos estacionales realizados en la zona de estudio. Las tendencias marcadas por las flechas ascendentes indican un mayor enriquecimiento del CO<sub>2</sub> disuelto para la temporada lluviosa. Un decremento de la alcalinidad aunada a un ligero incremento de los iones de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup> disueltos está asociado a procesos de dedolomitización.

Las relaciones iónicas asociadas al proceso de dedolomitización mostradas anteriormente se han descrito ampliamente por Plummer *et al.*, (1990) y Cardenal *et al.*, (1994), quienes atribuyen este efecto, a la presencia de soluciones con un contenido significativo de  $Ca-SO_4$ , que podría atribuirse a la disolución de evaporitas (López-Chicano *et al.*, 2001). La presunción de una mayor mineralización puede corroborarse con un claro incremento en la concentración de los cloruros hacia la estación cálido-lluviosa debido a un incremento en la infiltración pluvial, esta tendencia también se puede corroborarse en la **figura 5-13**. En este sentido, la mineralización puede explicarse por la asociación del contenido de sulfatos disueltos respecto a la presencia de iones importantes como son el  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , estas proporciones iónicas repercuten en una ligera disminución del  $pH$ , como puede verse en esta figura. La disolución de minerales se origina en la recarga de agua cercana a la saturación respecto a la calcita y la dolomita, en donde la posible disolución adicional de anhidrita tiende a incrementar las concentraciones de calcio en el agua subterránea, lo cual explica la disminución del  $pH$ , por la liberación de iones  $H^+$  del  $HCO_3^-$  durante la incorporación del  $CO_3^{2-}$  en la calcita. Esta disminución en el  $pH$  incrementa la proporción de  $H_2CO_3$  en solución se refleja en altas  $pCO_2$ . Una descripción amplia de las variaciones de  $pCO_2$  se mencionó con más detalle en el apartado 5.2.2.

## **5.5 Diseño de la solución sintética de alta dureza**

Este apartado hace un especial énfasis descriptivo del procedimiento de preparación de la solución sintética, ya que esta fase se considera fundamental para el desarrollo de las pruebas experimentales que se realizaron posteriormente. La preparación de soluciones sintéticas, equivalentes con la composición del agua natural en el sitio de estudio, le confirió a los resultados de las pruebas experimentales en el laboratorio una mayor aproximación al comportamiento real de los efectos físicos simulados y de los materiales utilizados.



**FIGURA 5-13** Concentraciones de sulfatos respecto a cuatro parámetros hidroquímicos: (a)  $\text{Mg}^{2+}$ , (b) pH, (c)  $\text{Ca}^{2+}$  y (d)  $\text{Cl}^-$ , para los diferentes muestreos realizados en la zona de estudio. En el grupo de puntos correspondiente a cada período estacional no se hace distinción individual de los sitios de muestreo.

### 5.5.1 Balance iónico del agua natural

La determinación de los iones mayoritarios que sustentaron la composición de la solución sintética se presenta en la **tabla 5-4**. Como la determinación de la composición del agua natural suele no ser exactamente balanceado, por imprecisiones derivadas del muestreo o de las determinaciones analíticas, se realizaron pequeños ajustes para lograr un balance perfecto. En este caso, a partir de la obtención de una  $\Sigma C^{Z+}=7925$  y de  $\Sigma A^{Z-}= 8053 \mu eq \cdot L^{-1}$ , se calculó un ajuste proporcional a la presencia mayoritaria o minoritaria de los componentes iónicos de tal manera que  $\Sigma C^{Z+}=\Sigma A^{Z-} = 7989 \mu eq \cdot L^{-1}$ . La **tabla 5-5** muestra el balance iónico a partir de la caracterización del agua natural, ajustado a partir de un error de 0.8 %, para obtener la concentración exacta de cationes y aniones a reproducir en la solución sintética.

El procedimiento general se apegó al descrito por Smith *et al.* (2002) para la preparación de soluciones sintéticas de alta dureza, en el que obtuvieron los códigos de especiación de equilibrio utilizando el MINTEQA2 v3.11. Como resultado se obtuvo un modelo de salida que precisó la necesidad de preparar 4 soluciones de alta concentración denominadas en este trabajo como H-1, H-2, H-3 y H-4, las cuales una vez preparadas por separado fueron mezcladas en diferentes proporciones con la finalidad de evitar solubidades incongruentes o reacciones de precipitación que afectaran la composición final requerida de concentraciones iónicas en solución dadas por el balance del agua natural.

### 5.5.2 Selección de sales inorgánicas

Para la selección de las sales a utilizar en la preparación de las soluciones concentradas se construyó una matriz (**tabla 5-4**), en la que se colocaron las concentraciones de los diferentes cationes y aniones mayoritarios provenientes del ajuste anterior. En esta relación  $C_T$  denota la suma de compuestos carbonatados ( $HCO_3^- + CO_3^{2-}$ ). De acuerdo a la propuesta de Smith *et al.* (2002), la preparación de soluciones sintéticas de alta dureza debe considerar, a partir del resultado obtenido en la matriz de sales, evitar el empleo de reactivos que pudieran precipitar, descomponerse o resultar insolubles.

**TABLA 5-4** Caracterización del agua del sitio manantial La Hacienda, utilizada como modelo para la preparación de soluciones sintéticas de alta dureza (SCS)

<b>Composición mayoritaria</b>	
<b>Iones</b>	<b>Concentración</b>
	<i>meq·L<sup>-1</sup></i>
$HCO_3^-$	3.2122
$NO_3^-$	0.0329
$Cl^-$	4.1749
$SO_4^{2-}$	0.6331
$Ca^{2+}$	4.8343
$Mg^{2+}$	0.5751
$Na^+$	2.3606
$K^+$	0.1547

**TABLA 5-5** Composición iónica mayoritaria del agua natural tomada como solución patrón. Se indican las concentraciones determinadas en el muestreo y el ajuste realizado para la obtención del balance iónico exacto.

<b>Balance modelo para el manantial La Hacienda</b>				
<b>Iones mayoritarios</b>	<b>Concentraciones determinadas</b>		<b>Ajuste</b>	<b>Balance</b>
	$\mu\text{mol L}^{-1}$	$\mu\text{eq L}^{-1}$	$\mu\text{eq L}^{-1}$	$\mu\text{eq L}^{-1}$
Na <sup>+</sup>	2361	2361	+19	2380
Ca <sup>2+</sup>	2417	4834	+39	4873
Mg <sup>2+</sup>	287	575	+5	580
K <sup>+</sup>	155	155	+1	156
<b><math>\Sigma C^{Z+}</math></b>		<b>7925</b>		<b>7989</b>
Cl <sup>-</sup>	4175	4175	-33	4142
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	33	33		33
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	316	633	-5	628
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3212	3212	-25	3187
<b><math>\Sigma A^{Z-}</math></b>		<b>8053</b>		<b>7989</b>

**TABLA 5-6** Matriz de sales utilizadas que resumen el balance de iones mayoritarios para la preparación de agua de alta dureza. Los valores están dados en  $\mu\text{eq L}^{-1}$ .

<b>Concentraciones iónicas balanceadas</b>					
<b>Ion</b>	<b>Cl</b>	<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>C<sub>T</sub></b>	<b>ΣC<sup>Z+</sup></b>
Na <sup>+</sup>			48	2331	2380
Ca <sup>2+</sup>	4142	33		699	4873
Mg <sup>2+</sup>			580		580
K <sup>+</sup>				156	156
ΣA <sup>Z-</sup>	4142		628	3187	7989

C<sub>T</sub> indica la suma de compuestos carbonatados (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

Las intersecciones en la matriz de sales, de las concentraciones iónicas en la matriz, equivalen a los diferentes iones que se tendrán en la solución final, al mismo tiempo que se define la sal de la que provendrán. Por ejemplo,  $4142 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ . Como resultado se obtuvo una relación completa de las diferentes sales a utilizar (tabla 5-5) para la preparación de las cuatro soluciones concentradas preparadas de acuerdo a la composición iónica mayoritaria del agua natural.

### 5.5.3 Preparación de las soluciones concentradas

El volumen básico de preparación de la solución sintética de alta dureza fue de 5 L. Para el requerimiento de un volumen mayor se utilizaron múltiplos de 5, ya que es la cantidad mínima que se puede preparar con este procedimiento. A partir de la relación de sales requeridas (**tabla 5-7**) para la preparación de las soluciones concentradas, se definieron las siguientes combinaciones para la disolución: H-1 ( $\text{CaCO}_3$ ), H-2 ( $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ), H-3 ( $\text{KHCO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y H-4 ( $\text{MgSO}_4$ ) (**tabla 5-8**). En esta tabla se identifican las concentraciones en  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de las diferentes sales requeridas para balancear cada ión de la composición original del agua natural, así como la cantidad de reactivo requerido para la preparación del volumen apropiado de cada una de las 4 soluciones concentradas. Cabe destacar que se mantuvo un ajuste del balance inicial donde  $\Sigma C^{\text{Z}+} = \Sigma A^{\text{Z}-} = 7989 \mu\text{eq}\cdot\text{L}^{-1}$ . Una componente en la mezcla de las diferentes soluciones concentradas fue la adición de agua desionizada para completar el volumen básico de 5 L.

Debido a la menor solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  para preparar la solución concentrada H-1 se utilizó un factor de concentración de 1.1 y en el resto de las soluciones de 100. En la **tabla 5-9** se muestran los factores de dilución y los volúmenes de solución conjuntados para preparar el volumen básico de 5 L de solución sintética de alta dureza.

**TABLA 5-7** *Listado de sales inorgánicas utilizadas para la preparación de las soluciones concentradas de acuerdo a los iones disueltos que debe contener la solución sintética final.*

<b>Origen iónico</b>	
<b>Iones mayoritarios</b>	<b>Sal inorgánica</b>
$Mg^{2+}$	$MgSO_4$
$Cl^-$	$CaCl_2$
$NO_3^-$	$Ca(NO_3)_2$
$Ca^{2+}$	$CaCO_3$
$K^+$	$KHCO_3$
$SO_4^{2-}$	$Na_2SO_4$
$Na^+$	$NaHCO_3$

**TABLA 5-8** Descripción para la preparación de la solución sintética de alta dureza de acuerdo al balance de la muestra del agua del manantial La Hacienda. Se indican las sales inorgánicas, la masa de sal a disolver por litro de agua desionizada y el factor de concentración.

Solución sintética de alta dureza					
Composición de la solución concentrada		Concentración final requerida		Sal a disolver	Factor de concentración
Sal inorgánica	( $\mu\text{eq L}^{-1}$ )	( $\text{mg L}^{-1}$ )		( $\text{g L}^{-1}$ )	
		$C^{Z+}$	$A^{Z-}$		
<b>H-1</b>				5L	x 1.1
$\text{CaCO}_3$	699	14.01		0.192	
<b>H-2</b>				1 L	x 100
$\text{CaCl}_2$	4142	83	146.82	22.982	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	33	0.65	2.02	0.385	
<b>H-3</b>				1L	x 100
$\text{KHCO}_3$	156	6.09		1.562	
$\text{NaHCO}_3$	2331	53.59		19.586	
$\text{NaSO}_4$	48	1.11	2.32	0.343	
<b>H-4</b>				1L	x 100
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	580	7.04	27.84	7.145	
$\Sigma C^{Z+} + \Sigma A^{Z-}$	<b>7989</b>				

**TABLA 5-9** Factores de dilución para la preparación de una solución sintética a partir de las cuatro soluciones concentradas.

<b>Relación de soluciones concentradas</b>		
<b>Sales inorgánicas</b>	<b>Volumen</b>	<b>Factor de dilución</b>
	<i>(ml)</i>	
H-1 ( $CaCO_3$ )	4545	1/1.1
H-2 ( $CaCl_2 + Ca(NO_3)_2$ )	50	1/100
H-3 ( $KHCO_3 + NaHCO_3 + Na_2SO_4$ )	50	1/100
H-4 ( $MgSO_4$ )	50	1/100
$H_2O$ desionizada	305	-

Al final de la preparación se corroboró el proceso de cálculo y la metodología en la elaboración de la solución sintética realizando a partir de la determinación de las concentraciones de cationes y aniones disueltos. La solución estuvo preparada de acuerdo con los valores calculados en estos parámetros. Así mismo se determinó la dureza, alcalinidad y el *pH* para confirmar que se encontraba dentro de la composición requerida. El factor de error en el balance fue de <0.5%, en cambio para la obtención final de las concentraciones de dureza se obtuvo un valor máximo del 2%.

## **5.6 Evaluación experimental de la aireación en el proceso de ablandamiento**

Está plenamente identificado que la reducción de la dureza del agua ocurre naturalmente al pie de las cascadas en los cursos de agua que drenan en las áreas kársticas, estos efectos han sido descritos ampliamente de forma cualitativa y cuantitativa (Chen *et al.*, 2004, Zhang *et al.*, 2000, 2001) quienes evaluaron en diferentes sitios, la ocurrencia de cambios químicos que dan origen a la formación de depósitos de  $CaCO_3$  en forma de tufa o travertinos. Estos autores han determinado que los cambios fisicoquímicos que favorecen la precipitación de la calcita en las cascadas son resultado de la turbulencia o del incremento en la velocidad del flujo de agua, sin embargo, la complejidad de esta interpretación abarca también otras interacciones.

La aireación en el medio natural es uno de los principales efectos que ocurren cuando la caída del agua atrapa y succiona aire al interior de la corriente generando un fuerte burbujeo que incrementa la interfase aire-agua (*IAA*), adicionalmente, se ha identificado también el efecto de flujo jet, dado por la rápida caída del flujo de agua formando aerosol y pequeñas corrientes, el cual contribuye a incrementar esta interfase (Zhang *et al.*, 2000, 2001). Una descripción más amplia de los efectos físicos, que ocurren en las cascadas y corrientes de agua, han sido mencionados con mayor amplitud en el apartado 3.2.3, especialmente en las **figuras 3-2 y 3-3** que condensan los elementos involucrados que determinan el ablandamiento natural del agua.

A continuación, se muestran los resultados de la evaluación experimental de los efectos de aireación. Dada la importancia del incremento de la *IAA* en los mecanismos de ablandamiento se presentan, en primera instancia, las condiciones experimentales para la obtención de diferentes *IAA* en el laboratorio, posteriormente se aplicaron en un modelo experimental para la evaluación del efecto de las *IAA* en la evolución fisicoquímica del agua y posteriormente sobre la denominada interfase sólido-agua (*ISA*) de acuerdo al grado de incidencia del burbujeo en tabletas de calcita.

### 5.6.1 Efecto de la interfase aire-agua (*IAA*)

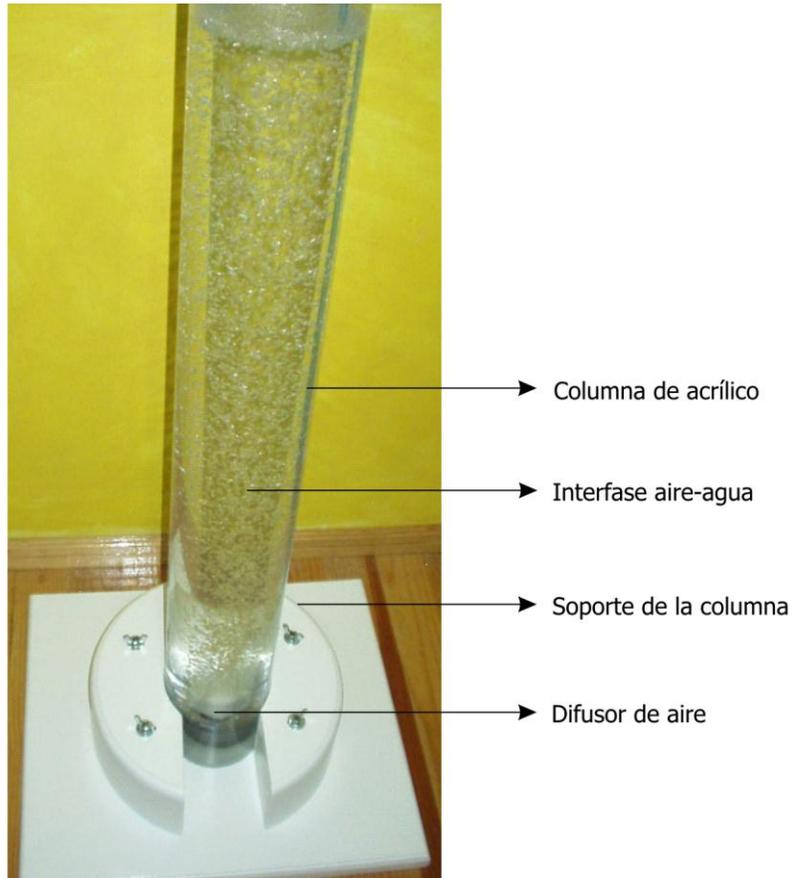
El resultado de este procedimiento permitió obtener las condiciones de operación del modelo experimental para generar diferentes *IAA*, de acuerdo al volumen de aire introducido en el compresor, el tipo de difusor y la altura de la columna de agua en la cual ocurría la aireación. Los parámetros que intervinieron en el cálculo de la *IAA* se muestran en la **tabla 5-10**. Las áreas y volúmenes de las burbujas producidas por cada tipo de difusor utilizado se obtuvieron de las especificaciones del fabricante. Con estas variables y el proceso de cálculo mostrado en la sección 4.4.1, se obtuvieron gráficamente las diferentes *IAA* a partir de las cuales se seleccionaron las condiciones experimentales para llevar a cabo la simulación de efectos de aireación. Es importante mencionar que los valores de las diferentes *IAA* obtenidas experimentalmente corresponden a una altura de columna de 1 m (**figura 5-14**), de esta manera, para las pruebas de aireación en contenedores de diferente dimensión se ajustó el valor de la *IAA* entre la altura de la columna de agua correspondiente.

La altura de la columna de acrílico del modelo experimental utilizado permitió medir la velocidad de ascenso de los diferentes tamaños de burbuja **figura 5-14**. Los resultados obtenidos se muestran en la **figura 5-15**. En esta gráfica se distinguen las interfases aire-agua obtenidas para cada tipo de difusor, siendo mayores las *IAA* obtenidas con el difusor de poro fino que fueron, de acuerdo a los flujos de aire introducidos, de 1379 a 4804  $cm^2$ , en cuanto al difusor de poro medio, las interfases fueron de 650 a 2266  $cm^2$ .

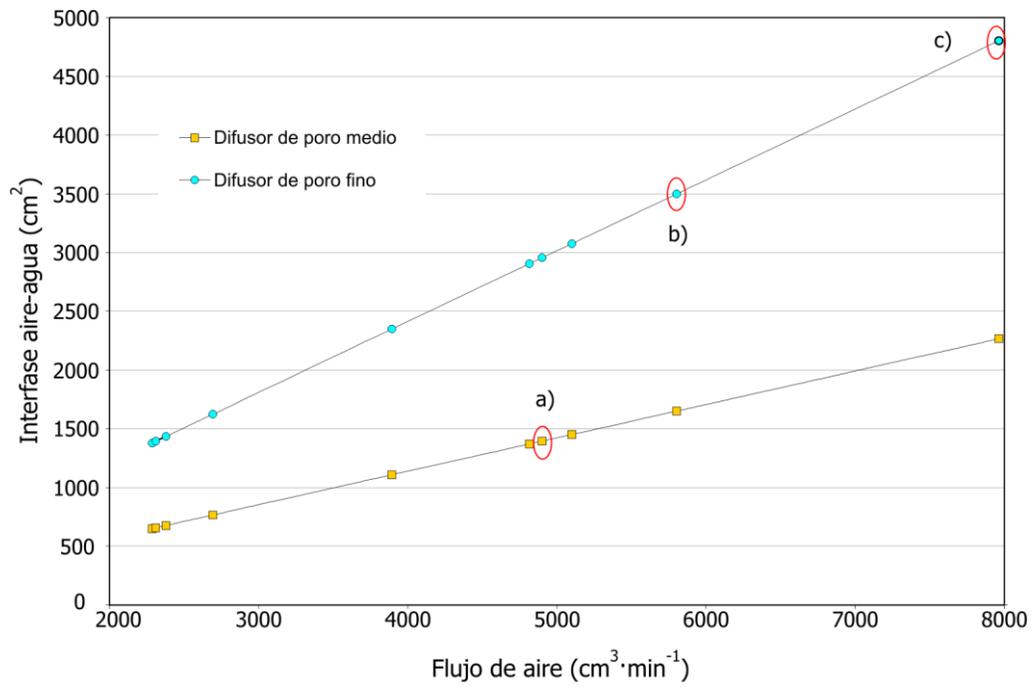
**TABLA 5-10** *Parámetros experimentales de aireación utilizados para el cálculo de la interfase aire-agua en pruebas de burbujeo en columna introduciendo flujos de aire variables.*

<b>Cálculo de la IAA</b>			
<b>Parámetros</b>	<b>Unidad</b>	<b>Tipo de difusor</b>	
		<b>Poroso medio</b>	<b>Poroso fino</b>
Área unitaria de burbuja	$cm^2$	0.1257	0.0491
Volumen unitario de burbuja	$cm^3$	0.0419	0.0102
Tiempo de ascenso de la burbuja	$s$	5.69	7.54
Velocidad de ascenso de la burbuja	$cm\ s^{-1}$	17.57	13.26
Volumen de aire en la columna	$cm^3$	217 <sup>a</sup>	287 <sup>a</sup>
		755 <sup>b</sup>	1001 <sup>b</sup>
Burbujas en la columna	<i>número</i>	5175 <sup>a</sup>	28091 <sup>a</sup>
		18030 <sup>b</sup>	97864 <sup>b</sup>

Utilizando flujo de aire de: (a)  $38\ cm^3\ s^{-1}$  y (b)  $65\ cm^3\ s^{-1}$ .



**FIGURA 5-14** Columna experimental utilizada para la determinación de las diferentes interfases aire-agua en función del flujo de aire introducido y las características de los difusores. La fotografía muestra el ascenso de las burbujas en una de las pruebas para el cálculo de la IAA. Las dimensiones de la columna están especificadas en la figura 4-1.

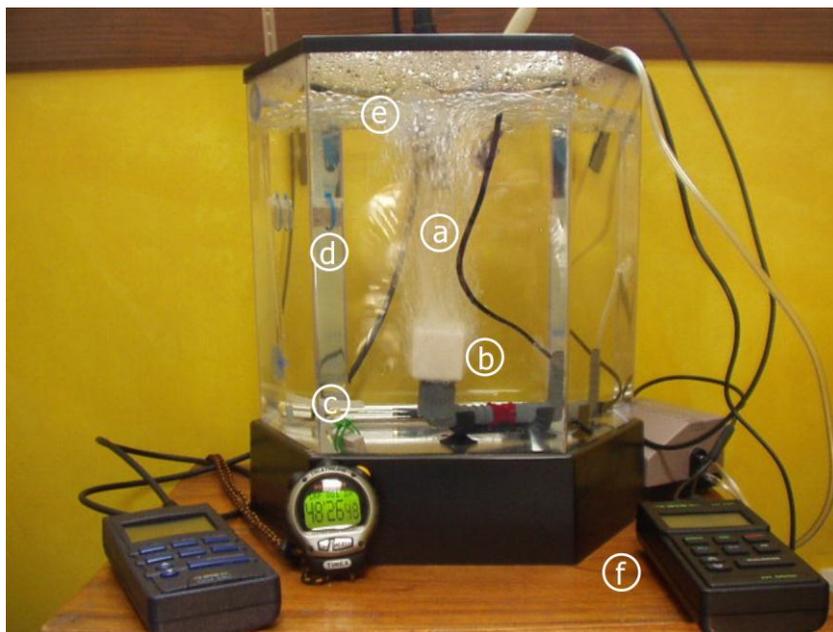


**FIGURA 5-15** Obtención experimental de las IAA utilizando difusores de poro medio y poro fino en función del flujo de aire introducido. Los valores seleccionados de a) 1370, b) 3500 y c) 4804 cm<sup>2</sup>, fueron utilizados para la simulación de los efectos de aireación en el laboratorio.

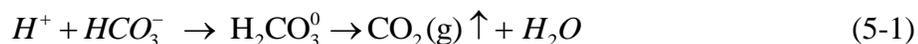
A partir de los resultados obtenidos se seleccionaron tres diferentes interfases para llevar a cabo el segundo objetivo de las pruebas de aireación. Para la columna de agua de 1 m de altura, una IAA de  $1370 \text{ cm}^2$ , por ser el valor intermedio obtenido con la utilización del difusor de poro medio introduciendo un flujo de aire de  $4800 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ , además de unas IAA de  $3500$  y  $4804 \text{ cm}^2$  por ser las mayores interfases obtenidas en el difusor de poro fino introduciendo flujos de aire de  $5800$  y  $8000 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ . El traslado de las condiciones operativas en la columna de aireación (**figura 5-14**), correspondió en el segundo modelo experimental utilizado para el estudio de la evolución de la solución sintética con aireación (**figura 5-16**) a las IAA de  $193$ ,  $490$  y  $673 \text{ cm}^2$ , considerando el burbujeo en una columna de agua para este contenedor de  $14 \text{ cm}$ .

La simulación en el laboratorio del efecto de aireación durante  $24 \text{ h}$ , en la solución sintética de alta dureza permitió examinar el efecto de las diferentes IAA en la composición del medio acuoso. Analizando el proceso experimental de aireación llevado a cabo en el laboratorio en condiciones de temperatura constante en función de las tres IAA seleccionadas, se puede observar cómo después de  $30 \text{ min}$  de reacción, la solución sintética comienza una tendencia a alcanzar el equilibrio, respecto a los indicadores de pH, conductividad y dureza del agua (**figura 5-16**).

De acuerdo con Zhang *et al.* (2001), se pueden identificar en la evolución de la química del agua, en la cual se han inducido procesos de aireación, tres etapas fundamentales: la desgasificación rápida, la precipitación rápida y la tendencia al equilibrio. La etapa inicial de *desgasificación rápida*, que en las pruebas realizadas, que ocurre desde que tiene inicio del proceso de aireación hasta aproximadamente  $30 \text{ min}$ , en este lapso, queda demostrada la gran diferencia que existe entre la  $p\text{CO}_2$  de la solución sintética y la  $p\text{CO}_2$  atmosférica que tiende a equilibrarse. En este lapso, la rápida disminución en la concentración de bicarbonatos y el incremento del pH, demuestran cómo la difusión del  $\text{CO}_2$ , que fue utilizado en la preparación de la solución sintética, incrementa el  $IS_C$ , dado por la sobresaturación de la calcita disuelta con respecto al  $\text{CO}_2$  disuelto en el agua. La reacción que explica estos cambios se presenta en la **ecuación 5-1**.



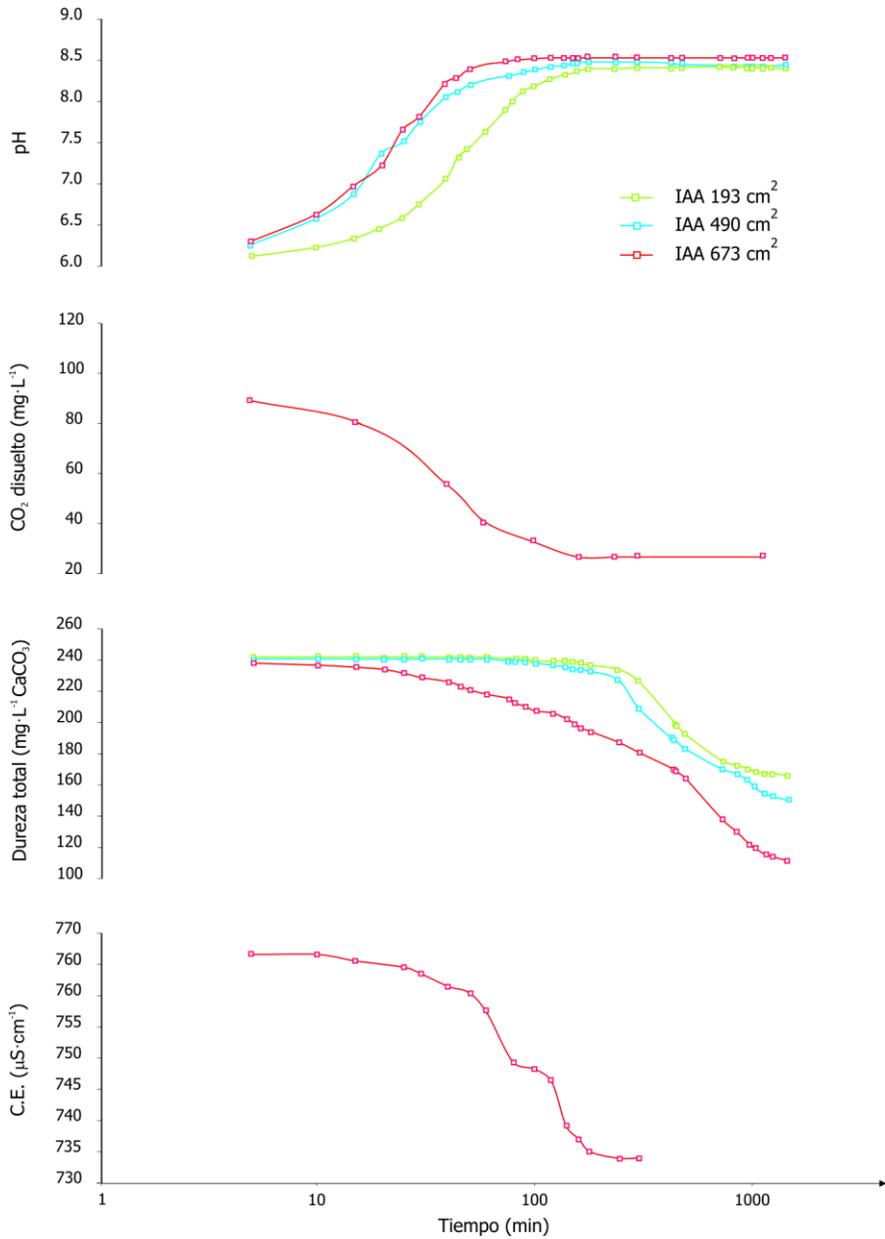
**FIGURA 5-16** *Modelo experimental de laboratorio en operación durante las pruebas de aireación con la ISA. Se señala en la fotografía: a) la columna de burbujeo producida por el difusor (b), la colocación de las tabletas de calcita respecto a las diferentes incidencias de la IAA, siendo c)-7cm debajo del difusor , d) 7 cm sobre el difusor sin incidencia directa, e)14 cm sobre la columna de burbujeo y f) los electrodos con los que se monitoreó la evolución fisicoquímica de la solución sintética de alta dureza. Las dimensiones se muestran en la figura 4.2.*



En las pruebas de aireación realizadas, un indicador fundamental en la evolución química de la solución sintética fue el *pH* (**figura 5-17**). Aunque este parámetro tiene un comportamiento muy semejante para las tres *IAA* seleccionadas, destaca el obtenido con interfaces de 490 y 673  $cm^2$ , con las cuales el equilibrio comienza alcanzarse a partir de los 30 a 40 *min*. Y para la interfase de 193  $cm^2$ , ésta reacción es un poco más lenta, mostrando una tendencia a la estabilización a partir de los 60-70 *min*. La evolución de este parámetro tiene semejanza con el encontrado por Zhang *et al.* (2001), quienes en condiciones similares identificaron un lapso de 20 *min* para la etapa rápida de desgasificación.

La segunda etapa, que corresponde a la *precipitación rápida*, es la que muestra el cambio más significativo, y puede observarse en la disminución progresiva de la conductividad eléctrica (**figura 5-17**). Aunque este parámetro solo pudo determinarse para la *IAA* intermedia de 490  $cm^2$  para los primeros 500 *min*, se considera indicativo de que la precipitación de la calcita tiene lugar. El alto contenido de  $H^+$  disminuye (Zhang *et al.*, 2001), lo cual se refleja en los valores de *pH*, que cambia de poco menos de 6, debido al intenso burbujeo del gas  $CO_2$  que permitiera la disolución total del  $CaCO_3$  en la preparación de la solución sintética, hasta aproximadamente 8.2 hacia los primeros 60 minutos de reacción. En este punto, debido a una rápida pérdida de  $HCO_3^-$  y  $H^+$ , sobreviene un alto nivel de sobresaturación que da inicio a la precipitación de la calcita. Este comportamiento muestra como al inicio de esta etapa, con la rápida precipitación de la calcita se liberan iones  $H^+$  en la solución de tal manera que disminuye el *pH*. La presencia de estos iones no desaparece inmediatamente debido a que la conversión relativamente lenta de  $HCO_3^-$  y  $H^+$  a  $CO_2$ . Dreybrodt *et al.* (1997) ha descrito que esta conversión lenta controla la tasa de deposición del  $CaCO_3$ . Este proceso se muestra en la **ecuación 5-2**. Así el final de esta etapa, el bicarbonato liberado y los iones  $H^+$  se convierten en  $CO_2$  y  $H_2O$  hasta que el valor de *pH* nuevamente se incrementa.





**FIGURA 5-17** Evolución del pH, CO<sub>2</sub> disuelto, dureza total y conductividad eléctrica, durante las pruebas de aireación con ISA en función del tiempo utilizando solución sintética en el contenedor y las interfaces aire-agua (IAA) de 193, 490 y 673 cm<sup>2</sup>.

En la última fase denominada *aproximación al equilibrio*, las tasas de desgasificación y de precipitación de la calcita disminuyen, debido a que la diferencia entre la  $pCO_2$  contenida en la solución y la  $pCO_2$  de la atmósfera se va reduciendo gradualmente. La disminución en esta tasa de desgasificación de  $CO_2$  alcanza el equilibrio y finalmente se estabiliza justo debajo del grado crítico de precipitación, lo cual indica que existe un estado de sobresaturación mucho mayor que la saturación en equilibrio (Stumm y Morgan, 1996). Este punto, de acuerdo con la evolución del pH y los valores disponibles de conductividad eléctrica, inicia para las diferentes IAA, aproximadamente a los 60 *min* (**figura 5-17**).

Los resultados experimentales obtenidos con la utilización de diferentes interfases aire agua conducen a dos conclusiones importantes: en primer lugar, el incremento de la IAA acelera la tasa deposición de la calcita, lo cual puede observarse en la disminución de la concentración de dureza mostrada la **figura 5-17**. En esta gráfica, la remoción de la dureza es mayor y más rápida para las IAA de 490 y 673  $cm^2$  que para la IAA de 193  $cm^2$ , sin embargo, la tendencia al equilibrio en el ablandamiento a partir de los 250 *min* ocurre para las tres IAA, después de los cuales la disminución de la dureza es más lenta.

La segunda conclusión está dirigida al tiempo en el cual se alcanza un estado de equilibrio con la aireación del agua, respecto al que se obtendría con un estado estacionario. Un incremento de de la IAA además de acelerar la precipitación de la calcita, reduce el tiempo para que la solución alcance el equilibrio, lo cual ha sido observado por Chen et al. (2004), quienes encontraron un coeficiente alto de correlación entre la IAA y la tasa de precipitación de la calcita. Aunque para las IAA de 193 y 490  $cm^2$  se tiene un comportamiento paralelo (**figura 5-17**), el equilibrio comienza a verse a partir de los 500 *min*, lo cual se refleja directamente en la reducción de las concentraciones de dureza disuelta que prácticamente no muestran cambios significativos después de ese tiempo. Con la utilización de una IAA de 673  $cm^2$ , aunque el ablandamiento no inicia de inmediato, la tendencia al equilibrio ocurre de manera más rápida, pudiendo identificarse cambios importantes a partir de los 250 *min*, con una tendencia a la estabilización a partir de los 750 *min*. La utilización de una IAA de 673  $cm^2$ , produce una reducción de las concentraciones de dureza mucho mayor, aproximadamente del 16% en la primera fase para una totalidad

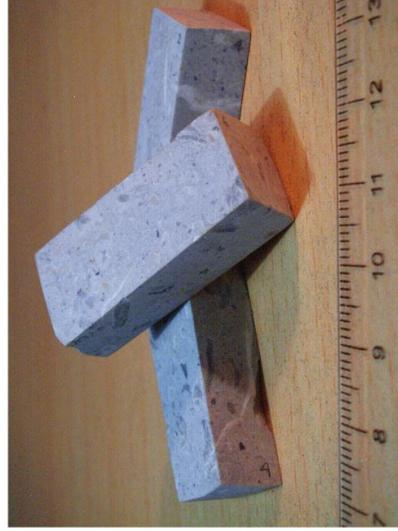
de un 32% al final de la reacción. Sin embargo con la utilización de *IAA* menores, en este caso de  $193\text{ cm}^2$ , el ablandamiento comienza a verse a partir de los  $250\text{ min}$ , alcanzándose una reducción en la concentración de dureza aproximadamente del 10% hasta los  $500\text{ min}$ , con lo que inicia la tendencia al equilibrio en donde se logra una reducción adicional de la dureza, alcanzando el 25%.

Dentro del contexto de las reacciones anteriormente citadas, los períodos de tiempo dentro los cuales se lleva a cabo el ablandamiento del agua para las diferentes *IAA* utilizadas, tiene su explicación en la etapa denominada *precipitación rápida* citada anteriormente, en la cual, la conversión lenta de los bicarbonatos, descrita por Dreybrodt (1997), controla la tasa de deposición del  $\text{CaCO}_3$ . Este aspecto es importante para comprender el proceso de ablandamiento *in situ* y en las posteriores pruebas piloto de ablandamiento.

### 5.6.2 Efecto sobre la interfase sólido-agua (*ISA*)

La parte complementaria de la simulación en el laboratorio del efecto de aireación utilizando una solución sintética de alta dureza, permitió examinar el efecto de la *IAA* sobre interfases sólido-agua (*ISA*) para estimar la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  disuelto esta solución, en función del grado de incidencia del burbujeo.

En la **figura 5-16** se pueden apreciar los diferentes componentes del modelo experimental utilizado: la ubicación de las tabletas de calcita respecto a las incidencias de la *IAA* en la columna de aireación, el calentador con termostato que mantuvo la temperatura constante de la solución a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , así como los electrodos inmersos con los que se dio seguimiento a los parámetros de control en la reacción, en este caso del *pH*, la conductividad eléctrica y la dureza de la solución. Las características físicas generales de las tabletas minerales utilizadas ya fueron descritas en la **tabla 4-3**, y pueden apreciarse en las imágenes de la **figura 5-18**, en donde destaca a simple vista una distinta composición mineralógica. La variabilidad en la composición de estos minerales se reflejó en los diferentes resultados obtenidos con las pruebas de aireación.



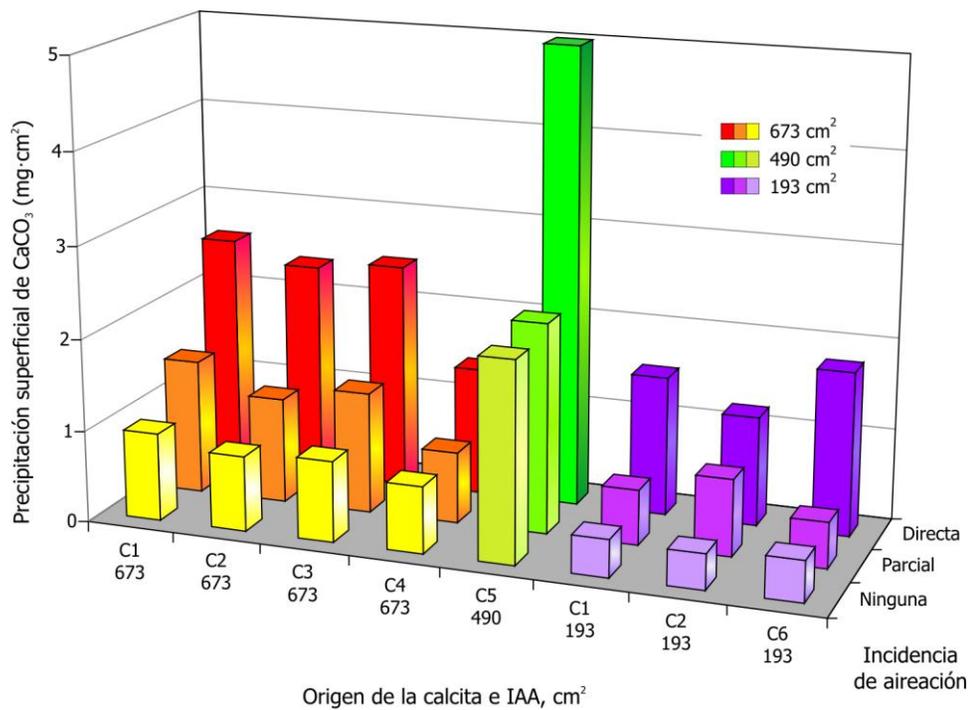
*FIGURA 5-18* Tabletas de calcita de distintos orígenes utilizadas en las pruebas experimentales de aireación. a) calcita óptica de Zacatecas, b) calcita óptica del País Vasco, c) calcita dolomítica del País Vasco y d) roca caliza de San Luis Potosí.

La revisión de varias investigaciones acerca del estudio de la precipitación de la calcita en corrientes de agua debido al proceso de desgasificación del  $CO_2$  realizada por Chen *et al.* (2004), Zhang *et al.* (2000), Jacobson y Usdowski (1975), Michaelis *et al.* (1984), Usdowski *et al.* (1979) y Zhang *et al.* (2001), concuerda en términos generales en que la reducción natural de la dureza del agua, en aguas naturales o soluciones sintéticas sobresaturadas respecto al  $IS_C$ , es resultado de los efectos de cascada o aireación, respectivamente, que aceleran el equilibrio de la  $pCO_2$  con la atmósfera. Herman y Lorah, (1986) incursionaron en el campo de investigación de las tasas de precipitación de la calcita a partir de *a*) la evaluación de las tasas de precipitación de la calcita utilizando una combinación de modelos de transferencia de masa y mediciones hidrológicas, *b*) el cálculo de las tasas de precipitación obtenidas a partir de la diferencia de la masa de tabletas de calcita colocadas sobre la corriente agua en función del tiempo, lo cual se atribuye a la nucleación de cristales de  $CaCO_3$  y *c*) la obtención teórica de las tasas de precipitación de calcita en el laboratorio. El enfoque particular de sus resultados se dirigió a la evolución química de las corrientes de agua que da lugar a una desgasificación gradual, a lo largo de la corriente, del  $CO_2$  atmosférico, lo cual ocasiona un incremento en el  $IS_C$ .

El modelo de precipitación de la calcita producto de los efectos de cascada mostrado en la **figura 3-2** identifica, para el medio natural, los tres efectos físicos fundamentales involucrados en el ablandamiento del agua: la aireación, la baja presión y el flujo jet, que en conjunto causan dos cambios físicos en el agua: la turbulencia y el incremento de la IAA, dando lugar a la desgasificación del  $CO_2$  disuelto para inducir precipitación de los iones de  $Ca^{2+}$  en forma de  $CaCO_3$  (Zhang *et al.* 2000, 2001). En las pruebas de laboratorio, la reproducción de estos efectos físicos logra básicamente los mismos resultados. Debido a la desgasificación de la  $pCO_2$  de la solución sintética, el incremento en el  $IS_C$  da pie a la nucleación del  $CaCO_3$  sobre la superficie mineral de las tabletas. Este tipo de nucleación suele llamarse nucleación homogénea y está dada por la afinidad de la composición del mineral con la fase disuelta que va a precipitar al romperse el equilibrio químico en la solución (Snoeyink y Jenkins, 1996).

El enfoque experimental complementario a la evaluación de las IAA, se sustentó en las reacciones anteriormente citadas. La inclusión de diferentes ISA interactuando con las IAA en función de la incidencia de aireación, permitió evaluar y cuantificar estos efectos, de acuerdo con una adaptación a la metodología utilizada por Dian *et al.* (2000) para la simulación experimental, en el laboratorio y el campo, de los efectos físicos ocurridos en los ríos de aguas kársticas, para la evaluación de las tasas de precipitación de  $CaCO_3$ . La utilización de tabletas minerales de distinta composición, fue de gran utilidad para determinar el efecto de precipitación superficial del  $CaCO_3$ , contenido en la solución sintética, en función de la incidencia del burbujeo para las diferentes IAA.

La **figura 5-19** muestra el balance de los resultados obtenidos con las pruebas de precipitación de la calcita sobre las tabletas de diferentes orígenes de acuerdo con el grado de incidencia de aireación utilizando tres IAA distintas. La ubicación de las tabletas de calcita respecto a esta incidencia de aireación, genera una diferencia notable entre los resultados de la deposición superficial de cristales de  $CaCO_3$  sobre las superficies minerales, siendo mayor en todos los casos, para las tabletas colocadas sobre la columna de burbujeo, es decir, con una incidencia directa, y menor para las tabletas colocadas por debajo del difusor, es decir, sin incidencia de aireación que prácticamente no experimentaron cambios superficiales. Un aspecto que puede destacarse en esta gráfica, es que las tabletas de calcita óptica de Zacatecas y las de calcita óptica y calcita dolomítica procedentes del País Vasco que recibieron una IAA de  $673\text{ cm}^2$  no presentan un incremento proporcional en la precipitación superficial de  $CaCO_3$  respecto a las otras IAA aplicadas, efecto que podría esperarse superior a los resultados obtenidos con la IAA de 490, lo cual denota que una IAA demasiado vigorosa termina por evitar la nucleación del soluto sobre la fase mineral Snoeyink y Jenkins, (1996). Este aspecto puede observarse claramente en la falta de proporcionalidad en las tasas de precipitación superficial de  $CaCO_3$  en tabletas respecto al incremento de las IAA.



**FIGURA 5-19** Efecto de la precipitación de la dureza sobre tabletas de calcita durante las pruebas de aireación en laboratorio. En el eje X se identifican las diferentes interfaces aire agua IAA utilizadas: 673, 490 y 193 cm<sup>2</sup>, así como el origen de las tabletas de calcita: C1 y C2 (calcita óptica de Zacatecas); C3 (calcita óptica del País Vasco); C4 (calcita dolomítica del País Vasco); C5 (roca caliza de SLP) y C6 (calcita óptica de Zacatecas reutilizada). La incidencia de aireación sobre las tabletas dada por la ubicación de las tabletas respecto al difusor, se muestra en la figura 4-2. El peso de las tabletas osciló entre los 14 y 18 g.

En teoría, con la utilización de las IAA altas, se esperaría una mayor deposición superficial por el efecto de turbulencia que desgasifica con mayor eficiencia al  $CO_2$  disuelto, sin embargo, en la serie de pruebas realizadas, puede inferirse que la inducción del efecto físico de la turbulencia limita la nucleación de los precipitados de  $CaCO_3$  sobre la superficie de las tabletas de calcita, es decir, bajo estas condiciones experimentales no pueden evaluarse eficientemente las tasas de superficiales de precipitación de  $CaCO_3$ . Este efecto también fue considerado por Dreybrodt *et al.* (1992), quienes evaluaron la precipitación de la calcita por efecto de la desgasificación del  $CO_2$  sobre el curso de corrientes de agua en el medio natural. Sus resultados fueron evaluados a partir del incremento del peso en tabletas de calcita sumergidas en distintos puntos de las corrientes de agua, concluyendo que el flujo turbulento representaba una resistencia difusiva a la precipitación superficial.

Los resultados logrados en el laboratorio, consolidan el sustento de que la modificación de los gradientes de concentración por efecto de las condiciones de flujo que naturalmente aceleran la pérdida de  $CO_2$ , inducen la sobresaturación de la calcita, aunque la variabilidad en la tasa de precipitación superficial se atribuye, de acuerdo con Snoeyink y Jenkins (1996), a la influencia de la intensidad de la aireación que interfiere con la nucleación del soluto sobre la fase mineral, en esta caso las tabletas, y a la resistencia difusiva a la precipitación superficial de la calcita disuelta en presencia de flujo turbulento (Dreybrodt *et al.*, 1992), ambas restricciones aplican igualmente en el medio natural.

La cuantificación de las tasas de precipitación de  $CaCO_3$ , para todas las pruebas, se ubicó en un rango aproximado de 0.4 a 5.0  $mg \cdot cm^{-2}$  (**figura 5-19**). La tasa de deposición más alta sobre las tabletas de calcita se obtuvo con la aplicación de una IAA de 490  $cm^2$ , donde la incidencia directa del burbujeo resultó en una tasa de precipitación de 5  $mg \cdot cm^{-2}$ . En las tabletas con incidencia indirecta del burbujeo, la máxima tasa fue de 2.3  $mg \cdot cm^{-2}$ , en cambio, para el sitio en el cual las tabletas no recibieron ninguna incidencia de aireación, es decir que fueron colocadas por debajo del difusor, la tasa máxima fue apenas de 0.4 a 1.0  $mg \cdot cm^{-2}$ . Cabe mencionar que todos los resultados corresponden a un tiempo de reacción de 24 h.

Los resultados obtenidos en estas pruebas de *ISA* pueden compararse con tasas de deposición sobre tabletas minerales obtenidas en condiciones experimentales semejantes: *Zhang et. al.* (2001) obtuvo una tasa de  $1.8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  sobre tabletas de piedra caliza sin incidencia de aireación y de  $8.7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$  con incidencia de una *IAA* de  $376 \text{ cm}^2$ , para 24 horas de reacción. Cabe mencionar que se utilizó solución sobresaturada respecto a la calcita elaborada con agua destilada, calcita pura granulada y  $\text{CO}_2$ . Una mayor deposición superficial en esas pruebas puede atribuirse a dos factores principales, la composición homogénea en el contenido iónico de la solución y la baja *IAA* utilizada. Los valores obtenidos en el laboratorio contrastan con los obtenidos por *Zhang et. al.* (2001) en el medio natural, en donde una serie de pruebas realizadas con tabletas de roca caliza colocadas en el curso de corrientes de agua de manantiales kársticos con incidencia de efectos de cascada, fueron de 0.011 hasta  $0.059 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{día}^{-1}$ .

Un aspecto a destacar es que independientemente de la variabilidad de las tasas de deposición observadas sobre las tabletas de calcita en las pruebas de *ISA* realizadas en el laboratorio, la capacidad reactiva del efecto de aireación en la solución fue evidente. La reducción de la dureza lograda con estas pruebas sobre la solución sintética fue del 7% después de 60 *min* de aireación, 20% después de 14 *h* y hasta 40% después de 24 *h*, lo cual pudo corroborarse con la presencia de una capa de precipitados al fondo del contenedor, una vez concluido el tiempo experimental.

Se puede apreciar físicamente en la **figura 5-20**, el efecto de las diferentes incidencias de aireación sobre la superficie de las tabletas de calcita óptica utilizadas. Las tableta sin incidencia de aireación (*a*) conservan su transparencia y su efecto de doble refracción visible, las que recibieron una incidencia indirecta de aireación (*b*) muestran una pérdida ligera de transparencia que aún permite apreciar la doble refracción y (*c*) muestra una tableta que ha recibido una incidencia directa del burbujeo, de apariencia opaca cubierta totalmente de precipitados de  $\text{CaCO}_3$ . Una apreciación más evidente se presenta en la **figura 5-21** con fotografías 40X de la superficie de las tabletas de calcita óptica en estado natural y al término de las pruebas de aireación.

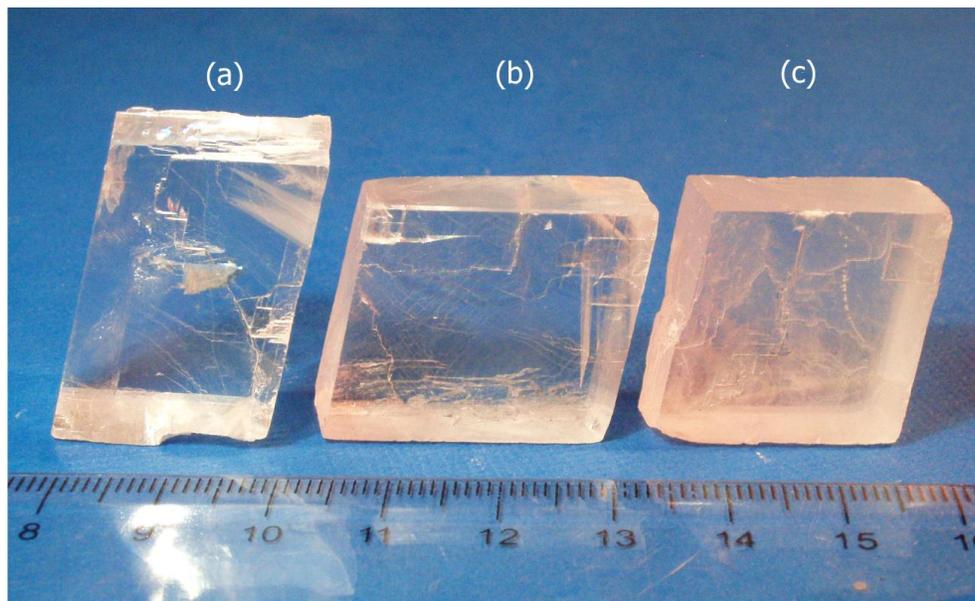
En la imagen (a) se observa la tersura superficial del mineral que no se ha sometido a las pruebas, en la cual apenas se distinguen algunas lisas vetas de corte. La imagen (b) muestra la superficie de la tableta sin incidencia de aireación, con incipientes depósitos carbonatados dispersos. La fotografía (c) de la tableta bajo incidencia indirecta presenta cúmulos significativos de precipitados carbonatados sobre las vetas de corte y por último, la imagen (c) muestra los cambios superficiales en la tableta que recibió la incidencia directa de la aireación, con una superficie rugosa totalmente cubierta de precipitados de  $\text{CaCO}_3$ . La consecuencia de la acumulación de estos depósitos podría reducir la capacidad del mineral para permitir la nucleación de los compuestos carbonatados disueltos, situación que también podría percibirse cuando se trata del uso de minerales sorbentes, sobre los cuales podría darse el caso de reducción de la capacidad adsorbente debido al enmascaramiento de su estructura porosa interna (McCafferty et al., 2000).

## 5.7 Evaluación de los procesos de sorción

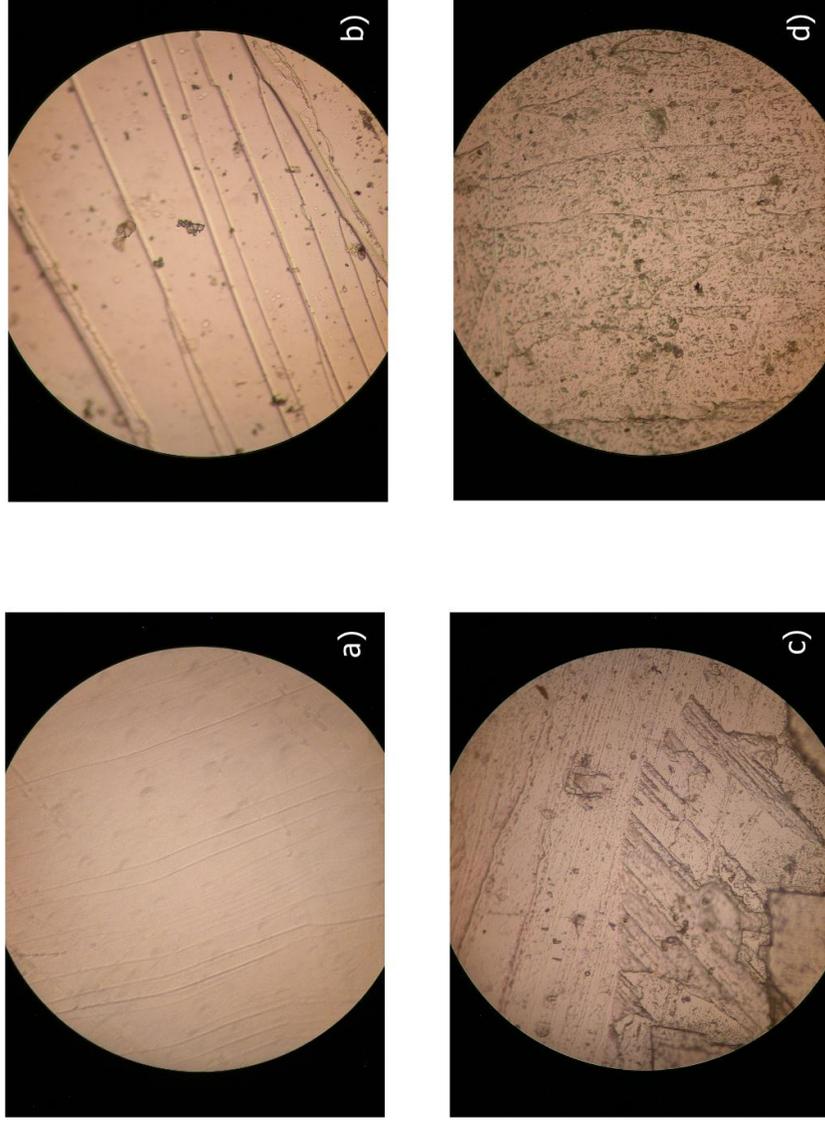
En esta sección se analiza el proceso de sorción en términos de las isothermas obtenidas, los coeficientes de distribución y las constantes de acuerdo a la aplicación de los modelos de Freundlich y Langmuir. Considerando que el equilibrio en la sorción se establece cuando la concentración de un sorbato en solución se encuentra en balance dinámico con la interfase, los análisis de equilibrio realizados proporcionaron información para evaluar la afinidad y capacidad del mineral sorbente utilizado para retener en su estructura cristalina la dureza en solución, en este caso con clinoptilolita en forma natural y en forma homoionizada a estado sódico.

### 5.7.1 Cinética de sorción

Los resultados de las pruebas de cinética con clinoptilolita natural y homoionizada sódica presentados en la **figura 5-22**, permiten apreciar que la sorción de la dureza, con ambos materiales, ocurre de manera más rápida durante los primeros 60 min de contacto. La cinética del proceso de sorción indica que el tiempo de adsorción mínimo para alcanzar las condiciones de equilibrio sería posterior a las 24 h de contacto entre las dos fases.



**FIGURA 5-20** *Modificaciones en las propiedades ópticas de la calcita al término de las pruebas de aireación utilizando una IAA de 673 cm<sup>2</sup>. Se observa una reducción notable en la transparencia y la doble refracción del cristal respecto a cada tipo de incidencia de aireación sobre la superficie de las tabletas : (a) sin incidencia de aireación, (b) con incidencia indirecta y (c) con incidencia directa. La ubicación de las tabletas en las prueba de ISA se describen en el apartado 4.5.2 y del proceso experimental utilizado en la figura 4-2.*

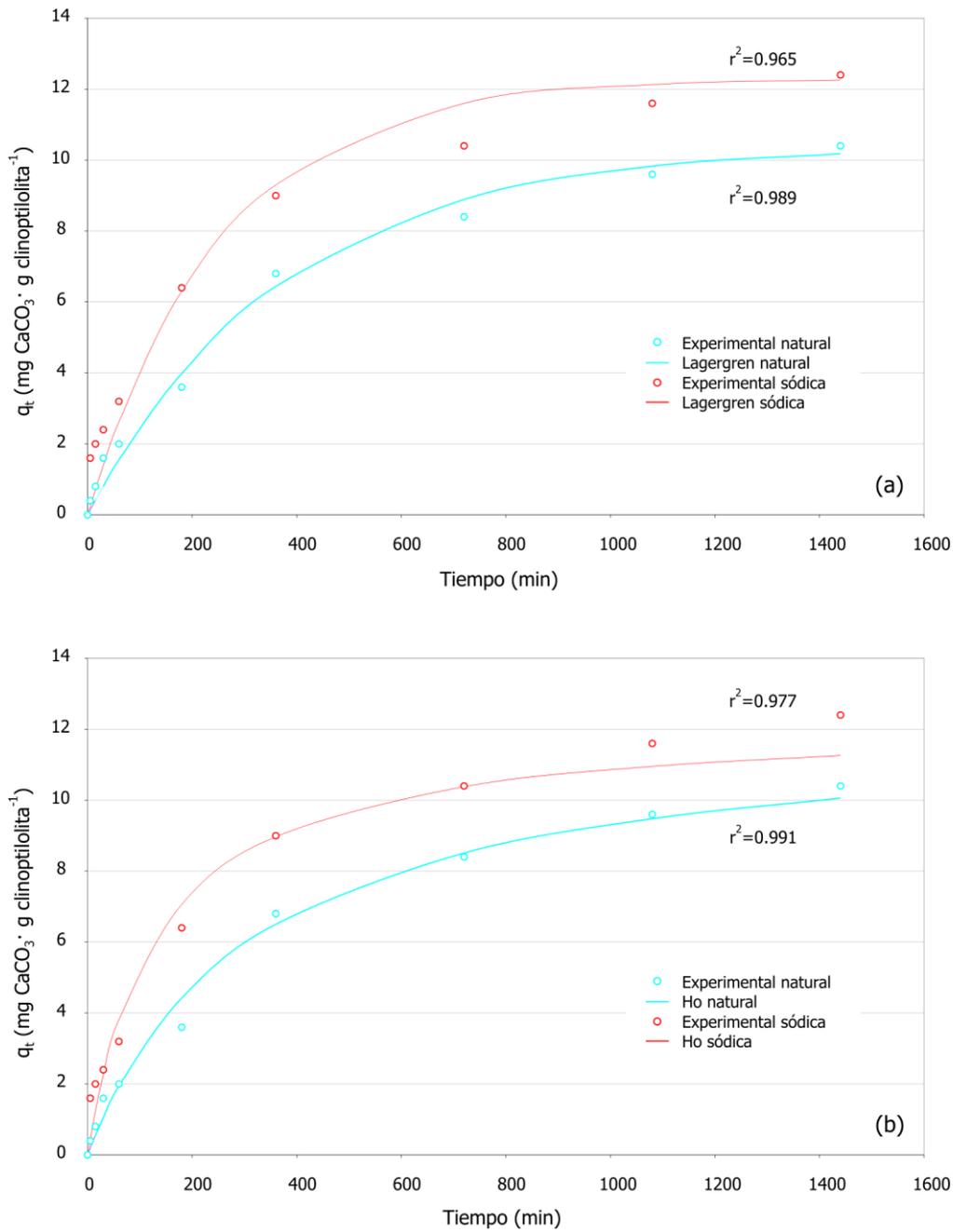


**FIGURA 5-21** Efecto de la precipitación superficial del  $\text{CaCO}_3$  de la solución sintética sobre tabletas de calcita óptica en las pruebas de ISA respecto a la incidencia de aireación. Las fotografías 40X muestran en (a) superficie antes de la prueba, (b) tableta sin incidencia de aireación con algunos precipitados sobre las vetas de corte, (c) disminución de la transparencia en calcita con incidencia indirecta de aireación y d) cobertura total de precipitados de  $\text{CaCO}_3$  en tableta con incidencia directa de aireación al término de las pruebas.

Debido a la aplicabilidad que se ha previsto para la utilización de la clinoptilolita como mineral sorbente para la retención de la dureza del agua en el sitio de estudio, es deseable que este material posea la capacidad de llevar a cabo la sorción de la dureza con cierta rapidez, por esta razón no se prolongó el tiempo experimental de las pruebas batch para la determinación de la cinética por más de 24 h para lograr un equilibrio del sistema, bajo las condiciones experimentales establecidas. Los datos obtenidos a partir de la realización de las pruebas de sorción, utilizando clinoptilolita natural y en estado sódico, mostraron una respuesta paralela en cuanto a la tendencia para alcanzar el equilibrio en función del tiempo, sin embargo, el mineral homoionizado sódico presentó una mayor capacidad de sorción, reteniendo  $12.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$  respecto a los  $10.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  de la clinoptilolita natural.

El ajuste de los datos experimentales obtenidos con las pruebas de cinética a partir de la aplicación de los modelos de primer orden de Lagergren y de pseudo-segundo orden propuesto por Ho *et al.* (2000), muestra que ambas relaciones numéricas describen adecuadamente la cinética de sorción con un nivel de confianza superior a 96%. En la **figura 5-22** se han incluido, para fines comparativos, los ajustes realizados a los datos experimentales, provenientes de las ecuaciones anteriormente citadas, respecto a la sorción con clinoptilolita natural y en estado sódico el modelo de pseudo-segundo orden de Ho *et al.* (2000) mostró una correlación ligeramente mayor en comparación con el modelo de primer orden de Lagergren, sin embargo, desde el punto de vista de la fase sorbente utilizada, la comparación de los valores de  $r^2$  para ambos modelos resulta en una mejor correlación de los datos experimentales para el mineral en estado natural.

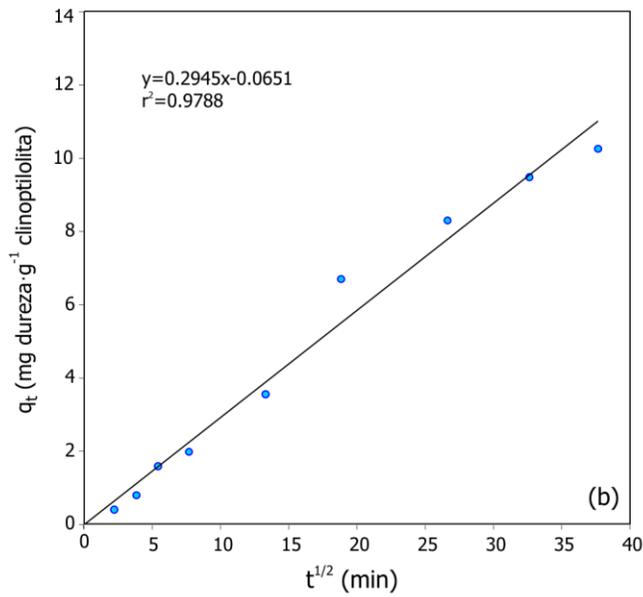
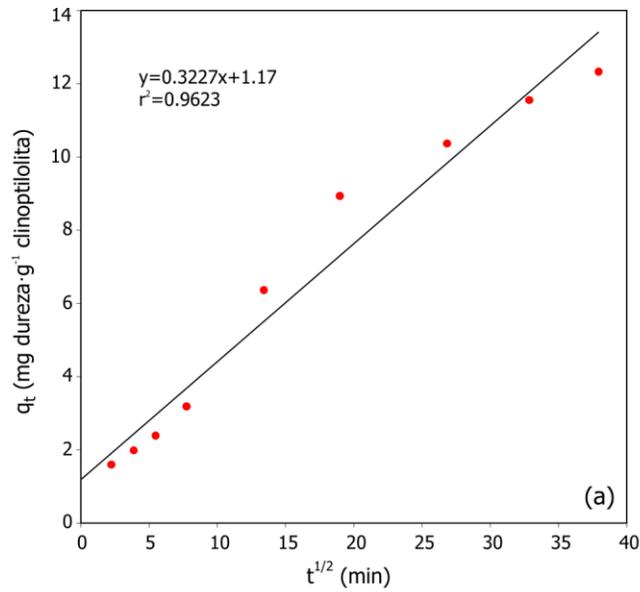
La rápida velocidad de sorción durante los primeros minutos de contacto entre las dos fases sugiere la posibilidad de que en los mecanismos de sorción ocurra una combinación de procesos de difusión (Ho *et al.*, 2000). Ho *et al.* (2000) han planteado que los procesos de sorción ocurren en cuatro pasos consecutivos: *a*) transporte de la solución a la masa; *b*) difusión a través de la película líquida que rodea a las partículas sorbentes; *c*) difusión particular del líquido contenido en los poros y del sorbato hacia las paredes porosas y *d*) sorción y desorción dentro de la partícula y en la superficie externa.



**FIGURA 5-22** Capacidad de sorción de la dureza de la solución sintética utilizando clinoptilolita natural y clinoptilolita homoionizada a fase sódica. El ajuste presentado corresponde a los modelos de (a) pseudo-primer orden de Lagergren y (b) pseudo segundo orden de Ho.

Para corroborar la posibilidad de la dominancia de la difusión *intraparticular* o la *interpelicular*, se examinaron, de acuerdo a Ho et al. (2000), los datos de la cinética de sorción graficando la concentración del componente adsorbido a un tiempo ( $q_t$ ) contra la raíz cuadrada del tiempo de contacto ( $t^{1/2}$ ). La **figura 5-23 (a)** correspondiente a los mecanismos limitantes de la cinética de sorción clinoptilolita natural tiene un coeficiente de correlación aceptable de  $r^2=0.9623$ , sin embargo, al extrapolar la recta obtenida, ésta no pasa por el origen, por lo que se puede inferir que existe una dominancia de la difusión en la película externa (Ho *et al.*, 2000), es decir, que el efecto de difusión tiende de la película adyacente a la partícula de adsorbente.

Esta tendencia contrasta con los resultados obtenidos para la clinoptilolita homoionizada sódica de la **figura 5-23 (b)**, en la cual en principio, se obtiene un mayor coeficiente de correlación de  $r^2=0.9788$ . En este caso, con el análisis gráfico del resultado, se puede inferir que el proceso de homoionización con *NaCl* en la clinoptilolita, favorece la difusión intraparticular en la reacción de sorción (Ho *et al.*, 2000), pues la extrapolación de la recta obtenida tiende al origen, lo que significa una mayor afinidad de la estructura interna por los iones de dureza disueltos. Ho *et al.* (2000) concluyeron que si la difusión pelicular es el mecanismo dominante, la constante de la ecuación variará inversamente con el tamaño de partícula y el espesor de la película. El caso contrario ocurre en las reacciones mostradas anteriormente, lo cual significa que la reacción está químicamente controlada, por lo que la constante es independiente del diámetro de partícula y la tasa de flujo dependiendo únicamente de la concentración de los iones disueltos y la temperatura.



**FIGURA 5-23** *Mecanismos limitantes en la cinética de sorción de la dureza utilizando (a) clinoptilolita natural y (b) clinoptilolita homoionizada a estado sódico. Se muestra en ambas gráficas la capacidad de sorción de dureza total ( $q_t$ ) de los minerales en función de la raíz del tiempo de contacto ( $t^{1/2}$ ) para distinguir el tipo de difusión predominante.*

### 5.7.2 Isotermas de sorción

El parámetro de control que definió la reacción de la clinoptilolita en contacto con el agua sintética fue la dureza total. La solución inicial utilizada en las pruebas batch tuvo una concentración de dureza de  $240 \pm 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  como  $\text{CaCO}_3$  y un  $\text{pH}$  ligeramente ácido ( $\text{pH}$  5.8-6.0), debido al proceso previo de disolución del  $\text{CaCO}_3$  con  $\text{CO}_2$  durante la preparación de la solución sintética. En este procedimiento experimental la concentración de dureza de la solución no fue considerada como una variable, debido a que este parámetro permanece estable en el medio natural salvo ligeras variaciones estacionales. Transcurrido el tiempo de la reacción, de 24 h, se tuvo una similitud en el desarrollo de la sorción, alcanzando remociones del 99% con clinoptilolita sódica, 94% con clinoptilolita natural, 92% clinoptilolita sódica reutilizada y por último 83% para clinoptilolita natural reutilizada. La máxima remoción de dureza se obtuvo con una proporción de 150 g de mineral por litro de solución sintética (**figura 5-24**).

Observando las concentraciones remanentes de la dureza en función de la cantidad de mineral sorbente para las pruebas batch realizadas, se puede apreciar en la **figura 5-24** que el proceso de sorción realizado bajo estas condiciones experimentales, permite alcanzar una concentración requerida de dureza en equilibrio de  $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  como  $\text{CaCO}_3$ , con aproximadamente de  $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de clinoptilolita de tipo sódica o natural respectivamente, aumentando la cantidad de mineral sorbente entre 20 y  $30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  si se trata de clinoptilolita reutilizada. Ya que la capacidad de sorción del mineral va disminuyendo conforme se va reutilizando el mineral, esta apreciación gráfica se podría extrapolar únicamente bajo las restricciones experimentales definidas para estas pruebas batch.

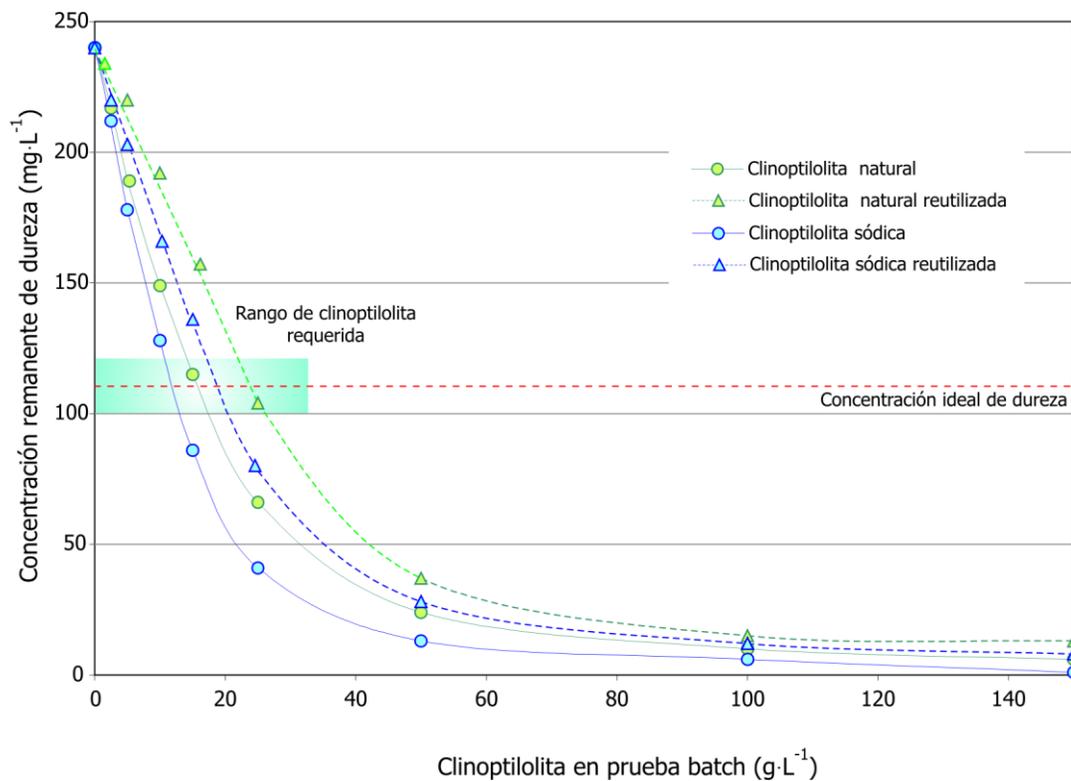
Una concentración de dureza de  $240 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , considerada alta para los fines a los que está destinada el agua en el sitio de estudio, puede ser reducida con gran eficiencia por la clinoptilolita. Las pruebas batch demostraron que la concentración inicial fija del soluto propicia una capacidad de adsorción variable de la clinoptilolita, en función de la cantidad de mineral presente (**figura 5-25**). La relación sorbato-sorbente con la que se obtuvo la máxima capacidad de sorción de dureza para la menor cantidad de mineral fue de  $2.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

para ambos tipos de mineral, resultando en  $11 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para la clinoptilolita natural y  $12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  y para la clinoptilolita sódica, sin embargo, se observa también una reducción del 27% en la capacidad de sorción del mineral en la posterior reutilización.

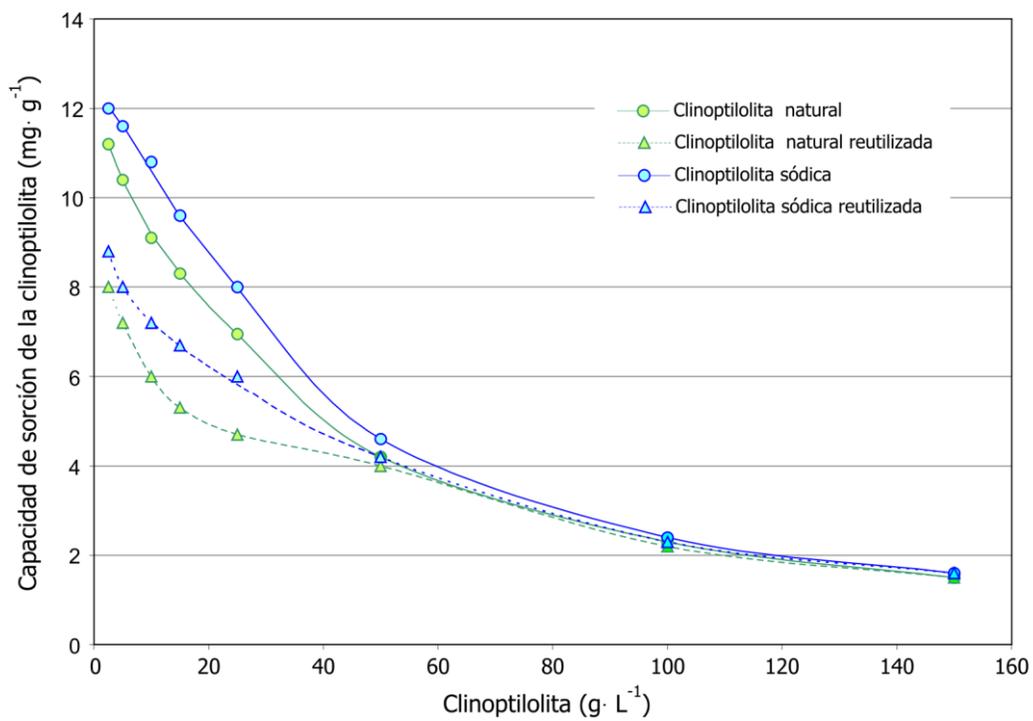
En términos generales la determinación de la capacidad de sorción de dureza disuelta, obtenida con las pruebas batch, sitúa a los resultados obtenidos experimentalmente en los límites superiores del rango establecido para zeolitas naturales que va de 7000 a 12000 g de dureza por  $\text{m}^3$  (Manual de tratamiento de aguas ASTM, 1996).

La **figura 5-25** muestra las diferentes capacidades de sorción que alcanza la clinoptilolita en las pruebas batch utilizando diferentes cantidades del mineral. En las pruebas realizadas, el ablandamiento se incrementa con la mayor cantidad de material presente en la reacción, sin embargo, el resultado aparenta una capacidad unitaria de sorción menor. Por ejemplo, la colocación de 2.5 g de clinoptilolita por litro de solución da como resultado una capacidad de sorción de la dureza entre 11 y  $12 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para clinoptilolita sódica y clinoptilolita natural respectivamente. Esta capacidad disminuye hasta 4 y  $5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  para clinoptilolita sódica y clinoptilolita natural respectivamente utilizando 50 g del mineral por litro de solución. Travis (1981) ha mencionado que la capacidad de sorción de un sólido para un soluto determinado tiende a incrementarse conforme la aumenta la concentración de la fase líquida del soluto, debido a una mayor competencia entre los iones del soluto por los sitios adyacentes del sorbente.

En la **figura 5-25** se puede observar como las diferentes curvas convergen a partir de los  $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  independientemente de las características de la clinoptilolita utilizada, dando como resultado capacidades de sorción similares, debido a que, a partir de estos puntos, la insuficiencia en la concentración del soluto es rebasada por la capacidad sorbente de la clinoptilolita.



**FIGURA 5-24** Concentración remanente de dureza total en función de la cantidad de mineral sorbente utilizado durante las pruebas batch. La línea punteada indica la concentración ideal de dureza requerida al final de la reacción ( $110 \pm 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCO}_3$ ), así mismo, el área azul señala la cantidad de clinoptilolita necesaria para conseguir el ablandamiento requerido en estas condiciones experimentales.

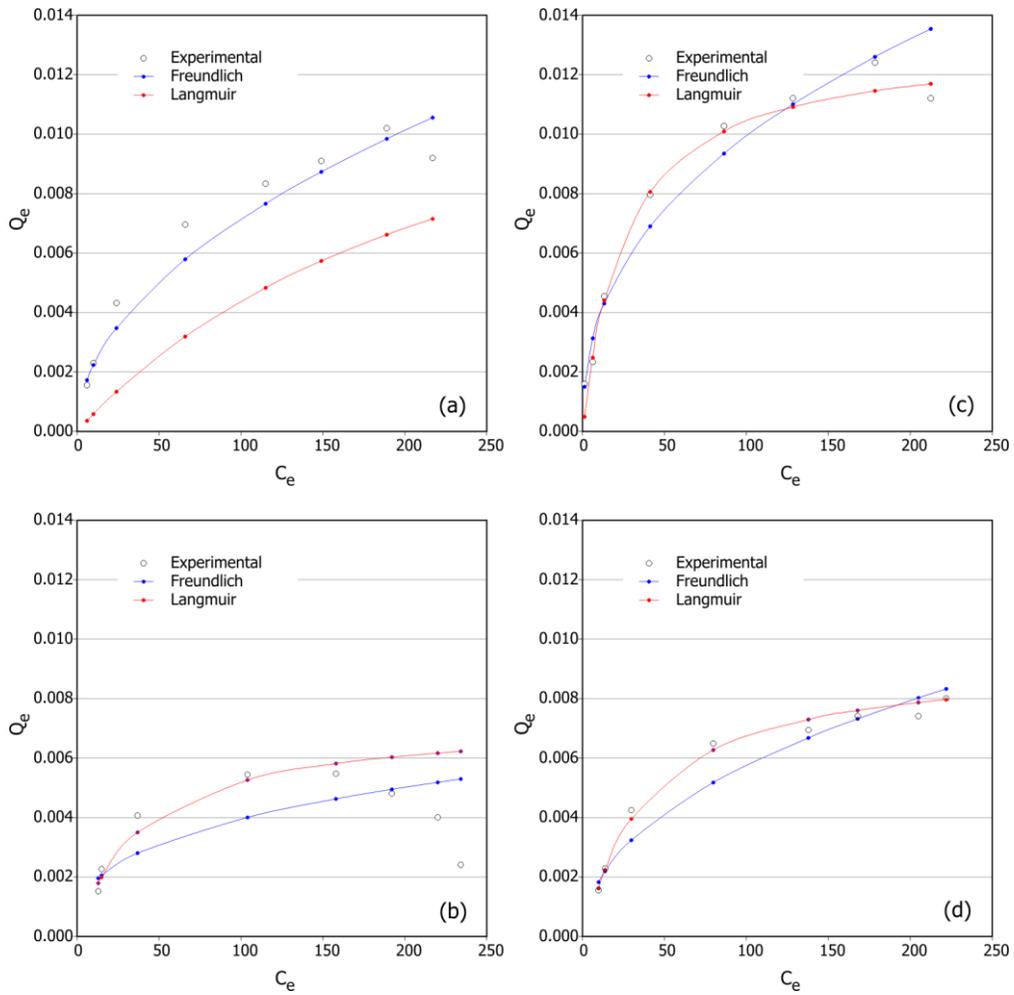


**FIGURA 5-25** Capacidad de sorción de dureza ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) en pruebas batch para la clinoptilolita natural, natural reutilizada, sódica y sódica reutilizada, en función de la cantidad de mineral sorbente.

La representación de las isothermas de adsorción permitió correlacionar adecuadamente los datos experimentales, independientemente de las limitaciones teóricas que presenta cada uno de los modelos utilizados. Las isothermas de adsorción, en general, representan la relación que existe entre la cantidad de soluto adsorbido y la cantidad de adsorbente utilizado (**figura 5-26**). De esta manera, la distribución de la dureza del agua entre el mineral sorbente y la solución sintética, cuando el sistema se encuentra en equilibrio, permite obtener la capacidad de la clinoptilolita granular para el ablandamiento del agua.

Los modelos de isothermas de Freundlich (**ecuación 4-11**) y Langmuir (**ecuación 4-12**) permitieron equilibrar y correlacionar los datos para la obtención de los parámetros correspondientes que, desde el punto de vista analítico, resultan de gran utilidad para predecir la capacidad reactiva de los minerales sorbentes a partir de la incorporación de los valores obtenidos a las relaciones de transferencia de masa en casos de diseño de reactores. Los parámetros calculados mediante regresión no lineal, a partir de los datos experimentales de equilibrio, se muestran en la **tabla 5-11**.

Tomando en consideración los valores de desviación  $\square$  en la correlación existente entre los datos calculados teóricamente y los datos obtenidos experimentalmente, se puede apreciar para las pruebas de sorción realizadas, un mejor ajuste para el modelo de Langmuir (**ecuación 4-11**) respecto al modelo de Freundlich (**ecuación 4-12**) para la sorción con clinoptilolita natural (**tabla 5-11**), lo cual puede atribuirse a la heterogeneidad superficial en la estructura de la mineral en estado natural, esta característica puede explicar que la fuerza de enlace entre la superficie del mineral y la dureza disuelta adsorbida no es la misma para todos los sitios (Meshko *et al.*, 2001), aunque en términos generales los valores de correlación son muy cercanos para ambos modelos. Ambos materiales presentan una gran afinidad para retener la dureza en solución, sin embargo, la capacidad es mayor para la clinoptilolita en estado sódico e incluso en forma sódica reutilizada.



**FIGURA 5-26** Comparación de isothermas de Langmuir y Freundlich obtenidas de los resultados experimentales en las pruebas batch para: a) clinoptilolita natural, b) clinoptilolita natural reutilizada, c) clinoptilolita sódica y d) clinoptilolita sódica reutilizada.

Analizando los datos experimentales para el modelo de Langmuir, se percibe que la capacidad de sorción de la clinoptilolita reutilizada ya sea en estado natural o en estado sódico disminuye de manera importante, aproximadamente un 30% cuando parte de un estado natural, y un 50% cuando proviene de un estado sódico (**tabla 5-11**). Este comportamiento demuestra que el acondicionamiento a estado sódico incrementa significativamente la capacidad de sorción del mineral, sin embargo, el mineral precisa de un nuevo acondicionamiento ante reutilizaciones posteriores ya que su capacidad de sorción muestra un mayor desfase, respecto al mineral natural. Un parámetro a destacar es la magnitud del exponente  $n$  correspondiente a la aplicación del modelo de Freundlich, que para los cuatro tipos de materiales utilizados va de 1.98 a 2.88. Situados dentro del rango establecido, para este modelo, de  $1 < n < 10$  (Meshko *et al.*, 2001), son índice de la naturaleza favorable del sistemas soluto-sorbente, sin embargo, estos valores no son contundentes para describir una tendencia lineal de las isothermas dado que el rango de  $n$ , en esta condición, debería encontrarse entre 1.1 a 1.4 (Rivas *et al.*, 2006).

La heterogeneidad superficial del mineral, el amplio rango en el tamaño de poro y las variadas propiedades superficiales, complican la realización de un análisis exhaustivo de los diferentes procesos de sorción que ocurren en la estructura cristalina de la clinoptilolita, tomando en cuenta las condiciones experimentales definidas para estas pruebas, lo cual hace necesario simplificar varias consideraciones, aceptando las limitaciones resultantes de la aplicación de estos modelos teóricos.

El análisis gráfico de las isothermas permite constatar el análisis precedente de la aplicación de ambos modelos de sorción, así mismo se pueden apreciar los ajustes obtenidos respecto a los datos experimentales. El modelo de Freundlich parece tener un mejor ajusta a los datos experimentales en comparación con el modelo de Langmuir (**figura 5-26**) para la clinoptilolita natural (gráfica *a*) y clinoptilolita sódica reutilizada (gráfica *d*), esta tendencia sin embargo, cuantifica para una  $Q_e$  finita conduciendo a resultados anormales, lo cual podría ser explicado por una capacidad monocapa extremadamente grande (Rivas *et al.*, 2006).

**TABLA 5-11** *Parámetros en las isothermas de equilibrio utilizando clinoptilolita natural, clinoptilolita natural reutilizada, clinoptilolita sódica y clinoptilolita sódica reutilizada en contacto con soluciones sintéticas de alta dureza.*

<b>Parámetros de las isothermas de equilibrio</b>				
<b>Langmuir</b>				
Parámetros	Clinoptilolita			
	Natural	Natural reutilizada	Sódica	Sódica reutilizada
$Q_e (mg \cdot g^{-1})$	15.6	7.2	13.1	9.3
$b (L \cdot mg^{-1})$	0.0039	0.0248	0.0389	0.0261
$\sigma$	1.0	1.5	0.5	0.3
<b>Freundlich</b>				
$K (mg \cdot g^{-1})$	0.7	0.8	1.5	0.7
$n$	1.98	2.88	2.43	2.17
$\sigma$	0.8	1.4	1.1	0.7

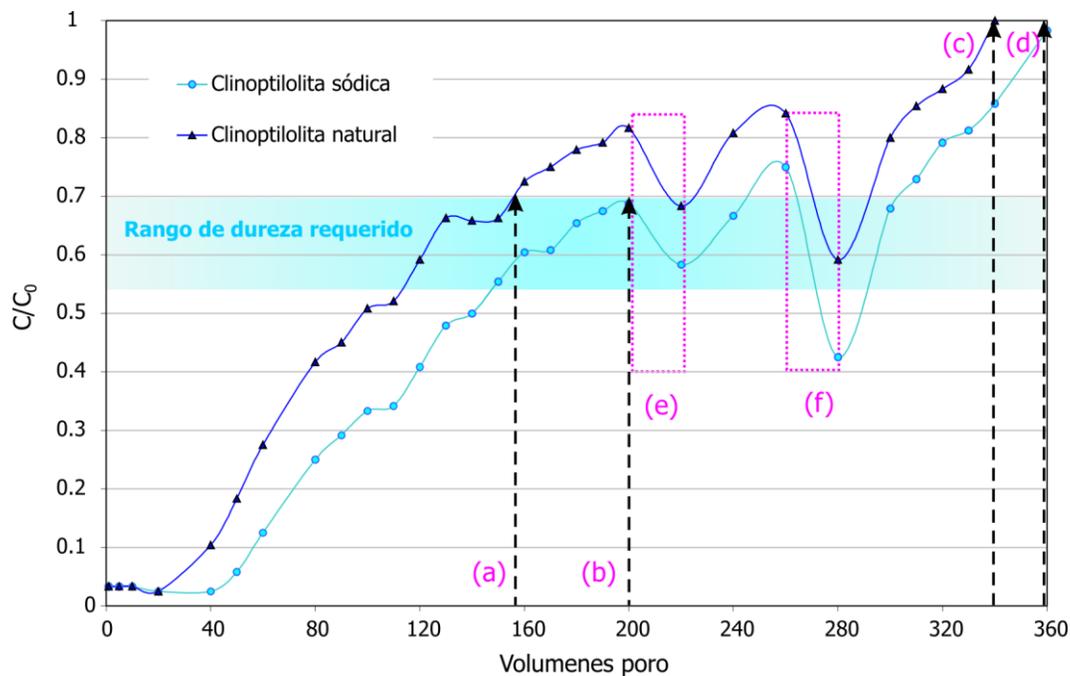
$$\sigma^2 = \sum_1^n (q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{calc}})^2 / f$$

De acuerdo con Travis y Etnier (1981), extrapolar los resultados por debajo de los puntos experimentales obtenidos con las isothermas de Freundlich no garantiza una precisión en los datos, así mismo, la limitación de esta isoterma es que como se trata de un modelo lineal no implica una capacidad máxima de adsorción, a diferencia de la isoterma de Langmuir, en la que al asumir que el material sorbente posee un número finito de sitios de adsorción, conduce de inmediato a un límite superior de su capacidad sorbente.

### 5.7.3 Pruebas de columna

El transporte del soluto en la columna expresado como una concentración normalizada ( $C/C_0$ ) versus el tiempo normalizado es mostrado en la **figura 5-27**. En ambos experimentos de columna realizados no ocurre, por las características de la solución de entrada, carente de sólidos suspendidos así como del tamaño de partículas utilizadas, una pérdida en la porosidad. Un  $vp$  equivale al volumen total de la solución que transita dentro de la columna empacada, siendo en estas condiciones de  $472 \text{ cm}^3$ , para un volumen de clinoptilolita de  $510 \text{ cm}^3$ . El  $vp$  en la columna fue de  $472 \text{ cm}^3$ , la tasa de flujo a través de la columna fue de  $2 \text{ vp}\cdot\text{h}^{-1}$  suministrándose hasta el final de la prueba  $170 \text{ L}$  de solución sintética de alta dureza durante  $180 \text{ h}$ . La **figura 5-27** muestra el funcionamiento de la adsorción de la dureza del agua utilizando clinoptilolita natural y clinoptilolita en estado sódico. En la medida en que ambas curvas alcanzan partes superiores de la columna, ocurre el punto de ruptura del contaminante, lo cual puede ser detectado en un incremento de la concentración de salida.

Este punto de ruptura es de  $155 \text{ vp}$  para la clinoptilolita natural y de  $200 \text{ vp}$  para la sódica (**figura 5-27 a y b** respectivamente), lo cual es índice de que el gradiente de la concentración de la dureza adsorbida ( $x/m$ ) en la columna respecto a la zona de transferencia de masa va ascendiendo en función de los  $vp$  introducidos. El comportamiento para cada tipo de empaque guardó cierto paralelismo teniendo una mayor eficiencia la clinoptilolita a acondicionada a estado sódico.



**FIGURA 5-27** Funcionamiento de la columna durante las pruebas de sorción utilizando solución sintética de alta dureza en contacto con clinoptilolita natural (CN) y clinoptilolita sódica (CS), en función de los volúmenes poro.  $C_0 = 240 \pm 4 \text{ mg/l}$  como  $\text{CaCO}_3$ . Se indican los recesos en la operación de la columna a) 3 días y b) 10 días; los puntos de ruptura para c) CN y d) CS, así como los puntos de agotamiento para e) CN y f) CS.

La operación de la columna hasta su agotamiento, es decir cuando alcanza la saturación de equilibrio ( $C_{entrada} = C_{salida}$ ) es de 340 *vp* para la clinoptilolita sódica y de 360 *vp* para la clinoptilolita sódica (**figura 5-27 c y d** respectivamente). En ambos casos de los diferentes materiales utilizados, el perfil de ruptura representado en la gráfica para la concentración de salida en el tiempo, tiene la clásica forma S controlada por la forma y longitud de la zona de transferencia de masa, con pendientes pronunciadas a partir del punto de ruptura, lo cual es índice de altos coeficientes de transferencia de película, altos coeficientes de difusión interna o incluso de presentar isotermas planas de adsorción con el modelo de Freundlich, dadas para  $1/n$  pequeños (tabla 5-9).

La apreciación de los resultados para la evaluación simplificada del proceso de sorción ha sido empleado por Baker *et al.* (1998) para el desarrollo de barreras reactivas, y resulta muy útil por su procedimiento simplificado, además de que la implementación a nivel experimental en el laboratorio durante tiempos prolongados, permitió prever posibles fallas en el manejo del sistema, evaluando las limitaciones potenciales para la implementación a nivel piloto o en el campo.

La influencia del tiempo de residencia de la solución al interior de las columnas se pudo observar en el intervalo en el que se detuvo su operación. Los dos lapsos de retención de 3 y 10 días (**figura 5-27 e y f** respectivamente), permitieron identificar algún posibles efectos adversos, tales como una posible desorción o saturación anticipada del material ante la posibilidad de un percance ya sea para la prueba piloto o durante la operación de un filtro a escala real.

En ambas pruebas la reducción de la dureza se mantiene constante hasta aproximadamente los 200 *vp*, a partir de este punto, se presentan variaciones identificadas en la gráfica con dos áreas denominadas *a* y *b*, las cuales corresponden a dos periodos de tiempo en los cuales, se detuvo la operación de las columnas. El periodo (*e*), que corresponde a la detención de la operación de las columnas por 3 días, da como resultado un incremento aproximado del 12% en la capacidad de sorción del material. Un segundo periodo marcado en la gráfica con el área (*f*), muestra el efecto de la detención de la prueba durante diez días, con el que se incrementa la capacidad de sorción aproximadamente un 30%.

En ambos casos, a partir del reinicio de la operación continua de ambas columnas se retoma la tendencia a la saturación transcurridos 40 *vp*. Estos resultados se atribuyen al mayor tiempo de residencia en ambos periodos.

Con una velocidad en el flujo ascendente de  $1.33 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  se logra una retención eficiente de la dureza disuelta. A partir del cálculo del área sobre la curva que corresponde cuantitativamente al sorbato retenido en el mineral, la capacidad de sorción de la dureza por parte de la clinoptilolita hasta alcanzar el punto de agotamiento fue de 15.1 mg·g<sup>-1</sup> para la clinoptilolita natural y de 19.3 mg·g<sup>-1</sup> para la clinoptilolita en estado sódico. La obtención de estos valores superiores a los obtenidos a las pruebas batch en donde alcanzo una capacidad de 11 y 12 mg·g<sup>-1</sup> respectivamente, se atribuye a las condiciones experimentales dadas en la sorción estática, en las que la variable fue la masa sorbente para una concentración no saturada de la solución. Los resultados obtenidos demuestran niveles efectivos de retención a largo plazo considerando las particulares condiciones de operativas de la sorción dadas por la velocidad del flujo y la granulometría del material del empaque.

## **5.8 Aplicación de los procesos en pruebas piloto**

La implementación de los modelos a escala piloto se ha fundamentado en la incorporación del análisis de los resultados correspondientes a la evolución fisicoquímica del agua en el sitio de estudio (apartado 5.4.3) así como de la evaluación experimental de los procesos inducidos de ablandamiento en el laboratorio (apartados 5.6 y 5.7).

Globalmente, la premisa que rige la combinación de los procesos inductores del ablandamiento se fundó, en primera instancia, en la importancia de la ruptura del equilibrio químico del agua dado por la desgasificación del CO<sub>2</sub> mediante aireación de película delgada (Hargreaves y Tucker, 1999; Piña et al., 2003; y, posteriormente, en la disposición de un sustrato que favoreciera la nucleación de los compuestos carbonatados en saturación (Snoeyink y Jenkins, 1996) y los procesos de sorción. De esta manera, la evaluación espacio-temporal del proceso del ablandamiento con la implementación del sistema piloto tuvo la finalidad de combinar en condiciones reales estas dos fases del tratamiento definidas como: i) proceso de aireación y ii) proceso de sorción, examinando los efectos de

la interfase aire-agua (*IAA*) para la desgasificación del  $CO_2$ , por ser este, el proceso iniciador a las diferentes reacciones que favorecen la precipitación del  $CaCO_3$  disuelto, y en la fase complementaria, la evaluación del mecanismo de sorción con clinoptilolita natural que conduce a la reducción efectiva de la dureza del agua. La ubicación y distribución de los puntos de muestreo se puede apreciar en la **figura 4-6**.

Con la determinación simultánea de las concentraciones de los parámetros de control para cada uno de los once sitios de muestreo se obtuvo un perfil interesante de la evolución del ablandamiento de agua, en el que se puede identificar la influencia que cada uno de los componentes físicos tiene dentro de esta secuencia. Dado que la reducción de la dureza del agua es el parámetro sobre el cual se ha centrado el objetivo de las pruebas piloto, se ha enfatizado la representación gráfica de la evolución de este parámetro en la **figura 5-28**.

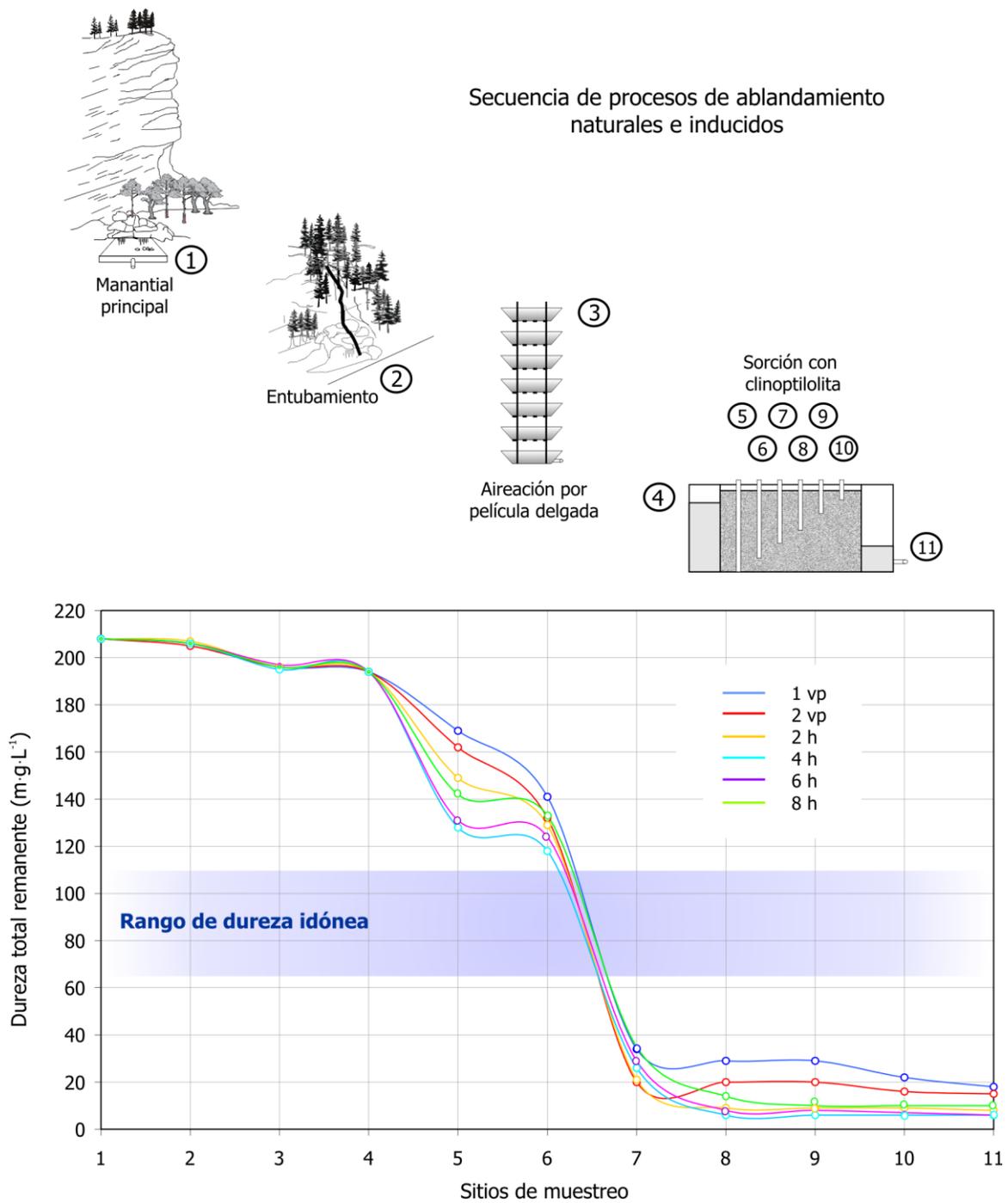
En la gráfica, las reacciones son producto de la combinación de los procesos naturales de ablandamiento (sitios 1 y 2) con los procesos inductores, dados por la aireación y la sorción (sitios 3 al 11). Para la primera modalidad, la concentración de la dureza del agua en el manantial principal se mantuvo constante, situada en  $208 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , posteriormente, con la derivación de un caudal parcial hasta el sitio donde se colocaron los modelos piloto (sitio 2), se incrementó la velocidad y la turbulencia del agua al interior de la tubería, sin embargo, los cambios generados por este efecto físico no se reflejaron significativamente en la concentración de la dureza, debido a que este proceso ocurría rápidamente, aún cuando el descenso se realizara en trayecto aproximado de unos  $100 \text{ m}$  de longitud y  $15 \text{ m}$  de altura. Este recorrido del agua logró apenas cambios incipientes en su composición debido a la ausencia, en estas condiciones, de la interacción con la fase gaseosa de la atmósfera, por lo que apenas se logró reducir la dureza en unos 2 a 3  $\text{mg}$  por litro. La evolución de los parámetros entre estos dos puntos se puede observar en la **figura 5-29**, en donde la concentración de  $CO_2$  disuelto,  $pH$ , conductividad eléctrica y alcalinidad total permanecen prácticamente sin modificaciones. En este punto de muestreo se instalaron los procesos inductores del ablandamiento, dados por la aireación de película delgada y la sorción. La evolución del agua en estas condiciones se describe a continuación.

### 5.8.1 Aireación de *película delgada*

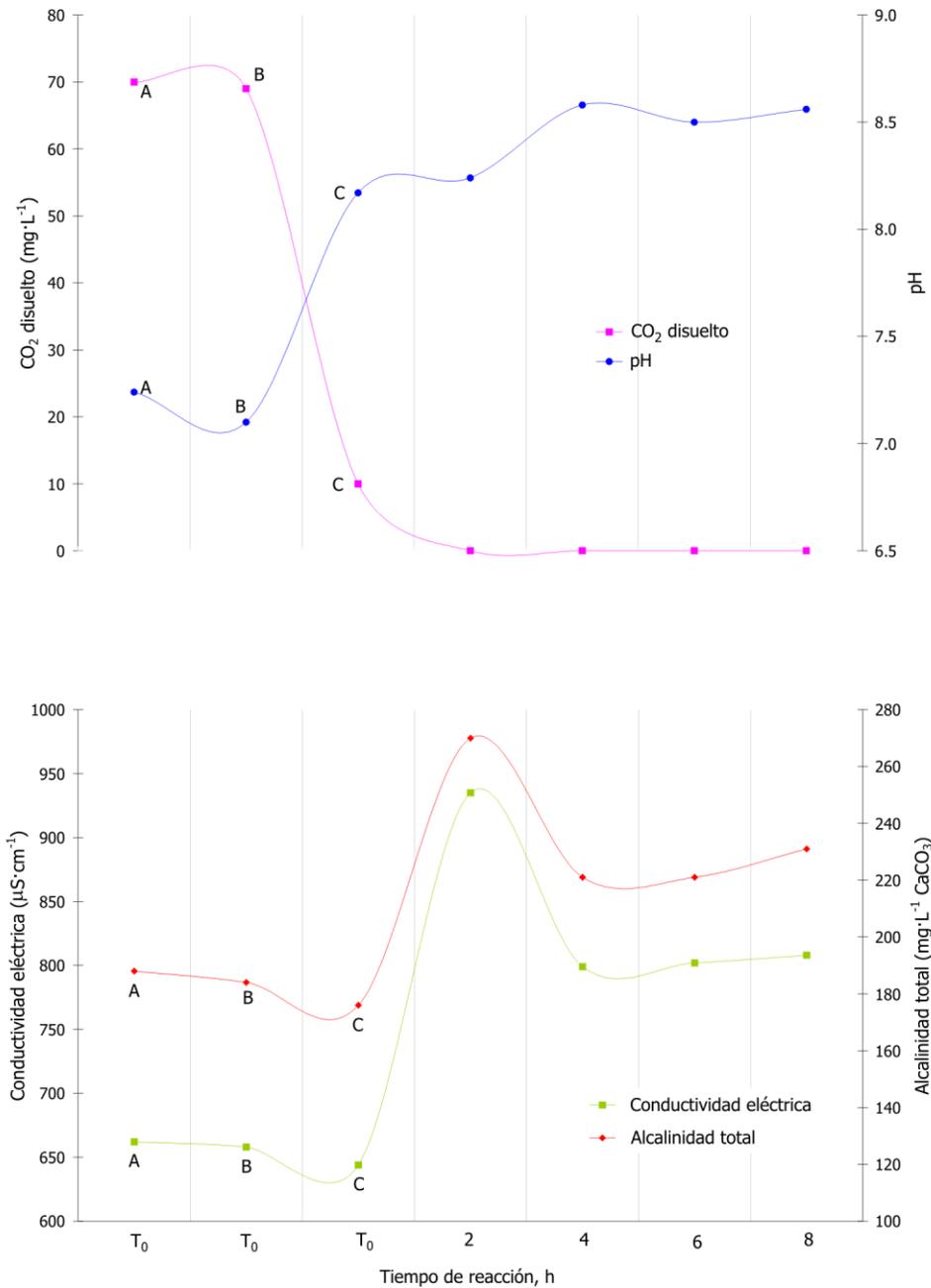
La operación de la columna de aireación de *película delgada* estuvo enfocada a la simulación de los efectos físicos dados por los saltos y caídas del agua ocurridos de manera natural en el sitio de estudio, es decir, lograr un incremento en la IAA que propiciara la transferencia del  $CO_2$  disuelto hacia la atmósfera, siendo este mecanismo favorecido por el fino vertido del agua a través de los orificios del fondo de cada uno de los contenedores que componen este sistema de aireación. Este proceso se acrecienta por la formación de una película de agua muy delgada sobre la superficie de los numerosos segmentos de polietileno dispuestos dentro de cada una de las charolas, con lo que se intensifica la exposición del agua a las condiciones ambientales.

Esta unidad de aireación es una adaptación a diferentes modelos propuestos por Piña et al. (2003) y Hargreaves y Tucker (1999), quienes los han aplicado en tratamientos potabilizadores de agua así como eliminación de gases nocivos y oxigenación para acuicultura, los cuales tienen la capacidad de tratar caudales hasta de  $1700 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^2$ . En el caso particular de la presente investigación, dadas las condiciones operativas de las pruebas de sorción en columnas en el laboratorio, el caudal utilizado para el modelo modificado fue de  $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . La utilización de este caudal tiene fundamento en la adecuación de los parámetros operativos de las pruebas de sorción en laboratorio (sección 5.8.2).

La utilización de segmentos de poliducto corrugado de PE para proveer la película delgada al interior de las charolas fue muy eficiente, Hargreaves y Tucker 1999 recomiendan para este componente, un volumen de vacíos aproximadamente del 90 %, de tal manera que el flujo de agua se rompa aleatoriamente en una película fina que descienda a través de la columna. La columna de aireación contó con un lecho de  $7.5 \text{ m}^2$  de área superficial en los segmentos de PE, y un volumen de vacíos del 98 %.



**FIGURA 5-28** *Secuencia de procesos de ablandamiento ocurridos en el sitio de estudio donde se implementaron las pruebas piloto de aireación de película delgada y sorción con clinoptilolita. Se indican los sitios de muestreo: (1) manantial La Hacienda; (2) salida de derivación del caudal; (3) entrada a la columna de aireación; (4) salida de la columna; (5-10) piezómetros colocados a distintas alturas (figuras 4-5 y 4-6) en la celda de filtración con clinoptilolita y (11) salida del filtro de sorción. El intervalo de muestreo se realizó cada 2 h.*



**FIGURA 5-29** Evolución temporal de conductividad eléctrica, alcalinidad, Co2 disuelto y pH en función del tiempo de reacción. Los parámetros permanecen constantes para A) manantial principal, B) entrada a la columna de aireación y C) salida de la columna de aireación. Los tiempos correspondientes a las 2, 4, 6 y 8 h, fueron determinados a la salida de la filtración con clinoptilolita marcada en la figura 5- 29 como sitio 11.

Mediante el paso del agua a través de la secuencia vertical de las charolas en la columna de aireación, se logró una desgasificación del  $CO_2$  disuelto del 87% (**figura 5-29**). Las reacciones que describen el proceso ocurrido en la columna de aireación se exponen ampliamente en el apartado 5.8. Los valores que definen la eficiencia de la aireación entre el medio natural y la aireación *in situ* se muestran en la **tabla 5-12**. En esta tabla se distingue que el mecanismo aireador utilizado supera efectivamente al proceso de desgasificación natural que ocurre en el sitio de estudio por influencia de las características fisiográficas del terreno, en donde los pequeños saltos y el entubamiento de las diferentes captaciones incrementan la velocidad y la turbulencia a través de un recorrido prolongado del caudal.

Haciendo un análisis comparativo de la obtención de estos resultados respecto a los generados por influencia de la desgasificación natural del  $CO_2$  (**tabla 5-12**), se puede distinguir que la desgasificación natural del gas carbónico del 43 % para las temporadas cálido-lluviosa (CLL) y de 38% para la temporada de estiaje-templado ET, es superada por un amplio margen con el APD, que logra una desgasificación del 87%. Este resultado es interesante ya que se asemeja al obtenido por Piña et al. (2003) quienes lograron una eficiencia en la desgasificación del  $CO_2$  en agua de pozo del 89%, tomando en cuenta que la concentración del  $CO_2$  a la entrada en su sistema fue de de 22 a 41  $mg \cdot L^{-1}$ , utilizando en la columna un caudal de 19  $L \cdot min^{-1}$

Con estos resultados se verifica que la eficiencia del proceso es independiente del caudal utilizado y de la concentración del gas carbónico disuelto a la entrada de la columna de aireación. Se puede inducir así mismo que la utilización del material contenido en las charolas contribuyó de manera importante a la obtención de un resultado satisfactorio equiparable, lo cual puede atribuirse a que el área superficial aproximada de 7  $m^2$  dada por los segmentos de polietileno distribuidos en las charolas de aireación, superaron significativamente al área superficial del material pétreo utilizado en el modelo propuesto por Piña *et al.* (2003), con lo que se logró una desgasificación más eficiente de la película de agua.

**TABLA 5-12.** Comparación de la desgasificación natural del CO<sub>2</sub> dada por los saltos en el perfil del terreno, respecto a la desgasificación de CO<sub>2</sub> inducida con la columna de aireación de película delgada.

Sitios y parámetros	Aireación natural		Aireación de película delgada
	CLL *	ET**	CLL*
<i>Manantial La Hacienda</i>	78 <sup>a</sup>	98 <sup>a</sup>	74 <sup>a</sup>
<i>Entrada a la unidad acuícola</i>	44 <sup>a</sup>	60 <sup>a</sup>	-
<i>Entrada a la columna de aireación</i>	-	-	9 <sup>a</sup>
Caudal (L·s <sup>-1</sup> )	10	10	2
Trayecto aproximado del agua (m)	100 <sup>b</sup>	100 <sup>b</sup>	20 <sup>c</sup>
Número de Saltos	2 <sup>d</sup>	2 <sup>d</sup>	6 <sup>e</sup>
Desgasificación del CO <sub>2</sub> (%)	43	38	87

\*CLL: Cálido lluvioso. \*\*ET: Estiaje templado.

a CO<sub>2</sub> (mg·L<sup>-1</sup>). b A la unidad acuícola. c A la columna de aireación. d Altura ~ 1.5 m c/u. e Altura 0.45 m c/u

Es posible comparar la desgasificación de la solución sintética de alta dureza, durante las pruebas de aireación en las que se evaluó la incidencia de la IAA sobre tabletas de calcita (apartado 5.6.2, **figura 5-17**) con los resultados obtenidos en el campo. En esas pruebas, con la utilización de la mayor IAA de  $490 \text{ cm}^2$ , y una  $C_0$  de  $\text{CO}_2$  de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , se tuvo una desgasificación muy lenta de este componente gaseoso, con una reducción de la concentración del  $\text{CO}_2$  de apenas el 20% después de 15 *min* de intenso burbujeo. La disminución progresiva de este gas se detiene después de los 160 *min*, situando la concentración de  $\text{CO}_2$  en  $26 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , con lo que se alcanza una reducción de la dureza bajo estas condiciones experimentales del 30% hasta las 24 *h* de reacción. La aplicación de una IAA para la desgasificación del  $\text{CO}_2$  en estas condiciones, precisaría de una gran inversión energética, por el requerimiento del bombeo de aire y difusores de porosidad fina, por lo que propiciar el desequilibrio químico en el agua no es viable desde el punto de vista operativo. Sin embargo la ejecución de estas pruebas de laboratorio resultó de gran utilidad para la evaluación de la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  sobre la interfase sólida y la influencia del burbujeo.

La **figura 5-30** muestra una comparación de los resultados obtenidos con la aireación natural respecto a la aireación inducida. Una vez que el agua sale del filtro de sorción con clinoptilolita (*sitio 4*), la concentración del  $\text{CO}_2$  se elimina totalmente desde el primer *vp*. La ausencia este gas disuelto a la salida del sistema se mantuvo durante todo el intervalo de prueba. Este valor permite deducir que la concentración remanente del  $\text{CO}_2$  de  $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  que entra al filtro de clinoptilolita (*sitio 4*), es liberada durante el proceso de sorción debido a la total ruptura del equilibrio químico del agua que ingresa sobresaturada respecto al  $IS_C$ , siendo retenidos en la red cristalina del mineral los iones de  $\text{Ca}^{2+}$ .



### 5.8.2 Filtración con clinoptilolita natural

El mecanismo complementario al proceso de desgasificación con la columna APD con el que se obtuvo el ablandamiento del agua corresponde al proceso de sorción. La implementación de este modelo tuvo presente, por un lado, el análisis global de los resultados obtenidos en la caracterización hidrogeoquímica del sitio kárstico bajo estudio (apartado 4.4) y, por otro, el estudio de los resultados obtenidos con las pruebas experimentales de ablandamiento en el laboratorio (apartado 4.7).

Las especificaciones para el diseño y construcción de la unidad de filtración con flujo ascendente empacado con clinoptilolita natural como material sorbente (**figura 4-5**), se cimentaron en algunos parámetros operativos observados en el laboratorio con las pruebas de sorción en columna (**tabla 5-13**). La decisión por la selección del mineral en estado natural, para el empaco de la celda filtrante, considero la conveniencia práctica y económica de evitar el pretratamiento del material requerido que implicaría la preparación de un gran volumen de solución de *NaCl* y de agua desionizada para el lavado posterior. Aun cuando en las pruebas de laboratorio se ha identificado una mayor capacidad de sorción de la clinoptilolita en estado sódico, pueden predecirse en un momento dado, tasas de sorción para esta modalidad, analizando los resultados obtenidos en el laboratorio. Las dimensiones de la celda de sorción se ajustaron de tal manera que se obtuvieran tiempos de residencia muy aproximados, siendo de 31 min para el modelo piloto, respecto a los 33 min obtenidos para la columna de sorción.

El volumen poro para el modelo piloto del 55% del volumen de la celda filtrante, guarda cierta similitud con el 48% del volumen poro de la columna de sorción en el laboratorio, considerando para este ajuste características diferentes en las partículas de clinoptilolita. Para la columna de sorción el diámetro utilizado fue de 2.4 a 4.8 *mm*, mientras que para el modelo piloto, por simplificación práctica, las partículas fueron mucho mayores y con un amplio rango en el diámetro, de 5 a 15 *mm*.

**TABLA 5-13** *Parámetros experimentales que condujeron al diseño del filtro de sorción con clinoptilolita para las pruebas piloto in situ*

<b>Parámetros de operación para la sorción</b>			
<b>Parámetros experimentales</b>	<b>Unidad</b>	<b>Columna de sorción</b>	<b>Filtro de sorción <i>in situ</i></b>
Altura del lecho	<i>cm</i>	50	43
Porosidad del mineral	%	48	55
Caudal	<i>L·min<sup>-1</sup></i>	0.014	2
Velocidad de ascenso	<i>cm·min<sup>-1</sup></i>	<b>1.33</b>	<b>1.44</b>
Tiempo de residencia	<i>min</i>	<b>30</b>	<b>31</b>

Estos tres aspectos se tomaron en cuenta para el cálculo de las dimensiones hasta lograr un ajuste que le confiriera al modelo piloto cierta proporcionalidad, en el aspecto operativo, respecto a las condiciones experimentales obtenidas con la columna de sorción en el laboratorio.

La colocación de los pequeños piezómetros al interior del lecho filtrante de clinoptilolita resultó de gran utilidad para conocer la evolución espacial de la sorción. Estos seis puntos de muestreo permitieron identificar el ablandamiento del agua en la sección transversal del lecho para la dirección del flujo ascendente, con lo que puede detectarse la evolución en la capacidad de sorción de los distintos estratos del lecho y la proporción del mineral que ha llegado a su fase de agotamiento (**figura 5-28**).

La capacidad de ablandamiento del lecho de clinoptilolita puede ser estimada en el tiempo respecto a la concentración inicial, a la salida del sistema o en los puntos intermedios, siendo este proceso facilitado por la colocación de los piezómetros al interior del lecho filtrante. Las concentraciones de dureza disuelta del agua natural registradas a la salida de este sistema de ablandamiento implementado son significativas. Para el primer *vp* se logró una reducción de la dureza del 90%, posteriormente este nivel se fue incrementando hasta lograr una capacidad de remoción del 98%. Hacia el final de las 8 horas de operación, esta capacidad se situó en un 95%. Siguiendo esta tendencia, el punto de ruptura del filtro de sorción podría alcanzarse aproximadamente alrededor de los 160 *vp*, y el punto de agotamiento hasta los 320 *vp* aproximadamente. Estos valores son muy similares a los encontrados en las pruebas de columna en el laboratorio, en donde se determinó un punto de ruptura para el mineral natural a los 155 *vp* y un punto de agotamiento a los 340 *vp*. Con esta comparación puede inducirse que la granulometría del mineral (2.4-4.8 *mm* en la columna vs. 0.5-15 *mm* para el modelo piloto), que es el parámetro experimental que difiere en ambas pruebas, no es determinante para la sorción eficiente de la dureza del agua, obteniéndose valores muy aproximados.

Es posible que al inicio de la operación del filtro, la gran cantidad de finos liberados a la solución tratada enmascaren la determinación de la capacidad real de tratamiento de la clinoptilolita, sin embargo, una vez que se logró estabilizar la turbiedad, se obtienen resultados importantes, de casi la total eliminación de la dureza del agua. Así mismo, puede observarse que al final de la prueba comienza disminuir ligeramente la capacidad del material, lo cual permite percibir la tendencia en el tratamiento con este mecanismo de sorción.

Uno de los parámetros de control monitoreados en este lapso cuya evolución que explica el proceso de ablandamiento es el *pH* (**figura 5-29**). El comportamiento de este parámetro durante el ablandamiento ya ha sido descrito ampliamente en el apartado 4.4.3-iv para el medio natural y en el 4.6.2 para el proceso de aireación en el laboratorio. El incremento en el *pH* que parte de 7.24 para el manantial principal *sitio A* es similar para el *sitio B*, a la entrada a la columna de aireación, sin embargo, para el *sitio C* que corresponde a la salida de este proceso, el valor sube a 8.17, lo cual es atribuido a la pérdida importante del  $CO_2$  disuelto. Aunque se advierte del desequilibrio químico ocurrido con este proceso, la concentración de dureza a la salida no muestra un cambio significativo, lo cual puede atribuirse a la ausencia de una fase que provea sitios de nucleación con los que diera inicio el proceso de precipitación del  $CaCO_3$ , y con ello la reducción de la dureza. Para el primer *vp*, el *pH* experimenta un incremento a 8,24 y posteriormente este indicador muestra en el agua a la salida del filtro un incremento paulatino hasta llegar a 8.5 para los siguientes *vp*.

Dos parámetros estrechamente relacionados con este parámetro son la conductividad eléctrica y la alcalinidad (**figura 5-29**). Para el manantial principal se tuvo una conductividad de  $662 \mu S \cdot cm^{-1}$  que cambió a 644 por efecto de la turbulencia y el incremento la velocidad del agua hasta antes de la entrada a la columna de aireación. Paralelamente, la alcalinidad total con una concentración de  $188 mg \cdot L^{-1}$  para el manantial principal se incremento a  $270 mg \cdot L^{-1}$  al final del primer *vp* de filtración con clinoptilolita, estabilizándose este valor en los subsecuentes *vp*, entre 220 y  $230 mg \cdot L^{-1}$ .

En las aguas naturales la alcalinidad es producida por la disolución de compuestos carbonatados dados por  $CO_3^{2-}$ ,  $CO_2$  y  $HCO_3^-$ , y los contribuyentes no carbonatados incluyen a los óxidos, silicatos y boratos, entre otros, sin embargo las especies carbonatadas son las participantes más importantes en las reacciones que controlan el pH de las aguas (Hounslow, 1995). Con la proporción de los compuestos carbonatados en función del pH de la **figura 5-8**, se puede determinar que son únicamente los bicarbonatos quienes le confieren una alta concentración a la alcalinidad después del proceso de sorción con clinoptilolita, lo cual resulta lógico analizando la ecuación de equilibrio para estas especies (**ecuación 3-1**).

Uno de los efectos producidos por la utilización del mineral en su estado natural, sin prelavado, fue el incremento de la turbiedad de agua a la salida del filtro de clinoptilolita, para los primeros volúmenes poro de la operación de este prototipo, lo cual eleva la conductividad eléctrica del agua (**figura 5-29**), dada por la liberación del material fino integrado a las partículas del mineral. De esta manera, puede inferirse un incremento en los SDT, ya que la conductividad eléctrica es un buen indicador de este contenido, ya que existe cierta proporcionalidad (Hounslow, 1995). Por razones prácticas, el gran volumen de este mineral no se lavó de acuerdo con el procedimiento utilizado en las pruebas de columna debido a la gran cantidad de agua desionizada que se requeriría para este proceso, así mismo, de la dificultad, tiempo y energía que implicaría el secado a temperatura ambiente o mediante una estufa. Una vez que la turbiedad del agua aminoro entre los 2 y los 6 *vp*, la conductividad eléctrica fue estabilizándose de las 4 a las 8 horas de reacción, manteniéndose en un valor promedio de  $220 \mu S \cdot cm^{-1}$ . Cabe mencionar que la temperatura del agua durante todo el proceso de pruebas piloto se mantuvo entre  $24.8^\circ$  y  $25.8^\circ C$ . La **figura 5-31** resume en imágenes algunas características y aspectos operativos de los modelos piloto implementados para la realización de las pruebas de ablandamiento en la zona de estudio y la **tabla 5-14** lista las especificaciones generales del sistema de ablandamiento.

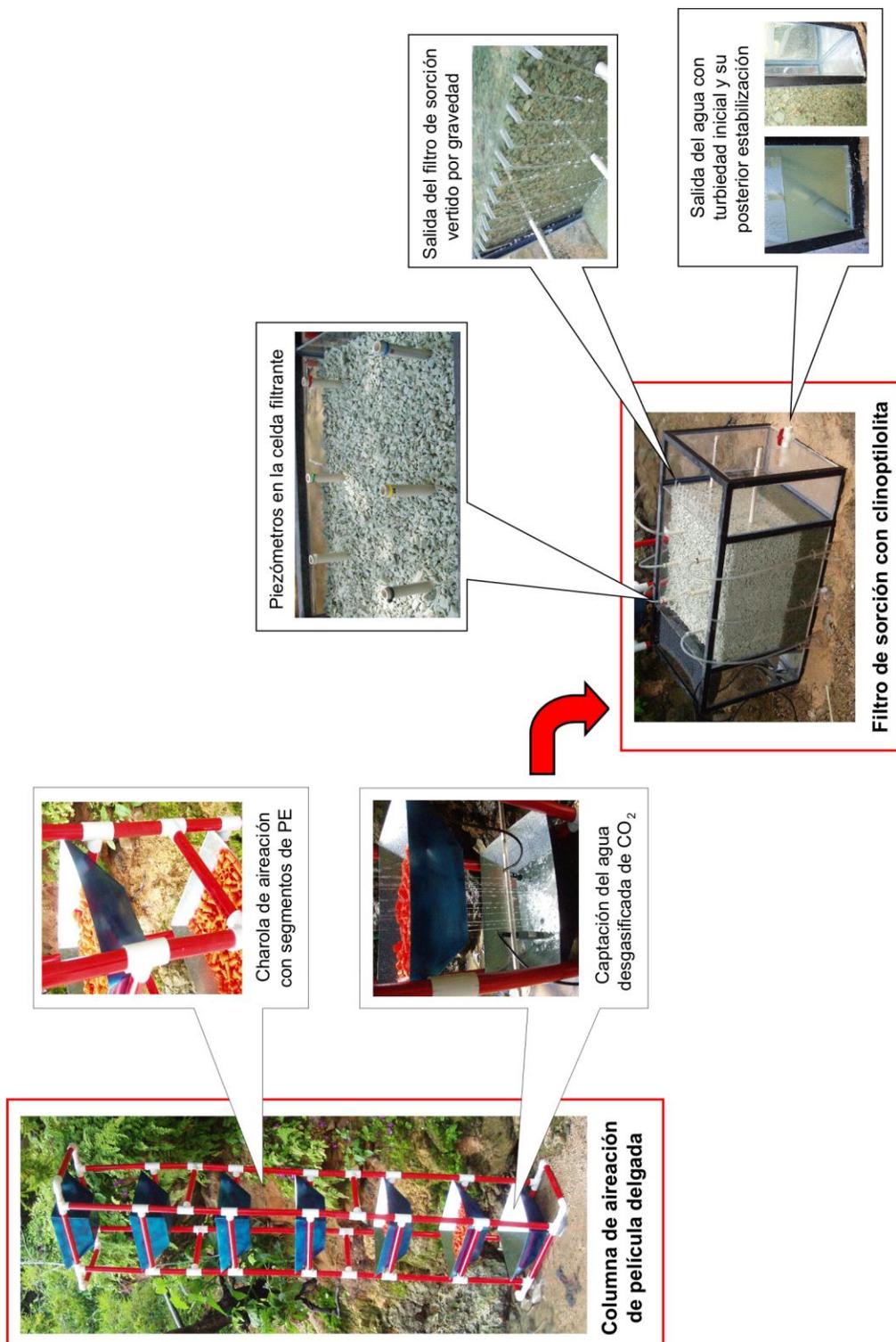
En resumen, al término de los procesos inductores del ablandamiento se observa que la evolución de los parámetros de control se mantiene dentro de los márgenes de tolerancia para el cultivo de crustáceos (**tabla 2-1**), con un particular énfasis en el *pH*, que para la especie es un parámetro limitante, por lo que su modificación debido a la implementación de los procesos inducidos de ablandamiento, lo mantienen en niveles que van de los denominados *óptimos* a los *permisibles*. Esta conclusión asegura la eficiencia del proceso, tal y como se había estipulado en el objetivo de la presente investigación.

En cuanto a la reducción de las concentraciones de dureza disuelta, la capacidad del sistema supera las expectativas para las concentraciones de salida, sin embargo, esta característica puede ser solventada mediante la mezcla de diferentes proporciones del agua tratada con agua natural del manantial. Las proporciones para obtener concentraciones específicas dependerán del nivel de eficiencia en el sistema de ablandamiento. Por ejemplo, para obtener la concentración de  $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en estas comisiones experimentales, se deberían mezclar agua tratada y agua natural al 50% cuando menos para el intervalo de tiempo empleado en las pruebas piloto.

En términos generales, los resultados presentados muestran que la viabilidad de la utilización del proceso de sorción con clinoptilolita natural, tiene una aplicación práctica en el tratamiento del agua destinada al cultivo de especies sensibles a las altas concentraciones de dureza y a las alteraciones en los parámetros fisicoquímicos ocasionadas por los métodos convencionales de ablandamiento.

**TABLA 5-14** Resumen de las características operativas del sistema de ablandamiento in situ, expresadas en términos cualitativos y cuantitativos.

CARACTERÍSTICAS	VALOR	UNIDAD
AGUA NATURAL		
Caudal de entrada	2	$L s^{-1}$
COLUMNA DE AIREACIÓN		
Altura	3.5	$m$
Sección transversal total	0.6	$m^2$
Material del lecho	Poliducto PE	-
Área superficial del lecho	7.5	$m^2$
Volumen de vacíos	98	%
FILTRO DE SORCIÓN		
Material del lecho filtrante	Clinoptilolita natural	-
Diámetro de partículas	0.5 – 1.5	$cm$
Área de la celda filtrante	0.261	$m^2$
Altura del lecho	0.43	$m$
Volumen de la celda filtrante	0.112	$m^3$
Volumen poro	61.76	$L$
Peso del lecho filtrante	151.6	$kg$
Velocidad de ascenso	1.4	$cm \cdot min^{-1}$
Tiempo de residencia	31	$min$



**FIGURA 5.31** Pruebas de ablandamiento in situ mediante la implementación de los modelos a escala piloto: columna de aireación de película delgada y filtro de sorción con clinoptilolita. Se muestran algunos aspectos operativos.

---

# CAPÍTULO VI

---

## **Conclusiones y recomendaciones**

A partir de la estimación espacio-temporal de los mecanismos naturales que reducen la dureza del agua, y del estudio integral de su calidad en relación con los requerimientos específicos para la acuicultura, se ha posibilitado la implementación de mecanismos inductores de ablandamiento del agua carbonatada in situ mediante una combinación de procesos fisicoquímicos de desgasificación del  $CO_2$  y procesos físicos dados por la sorción con minerales naturales.

El empleo de diferentes procedimientos analíticos para caracterizar el agua kárstica en el sitio de estudio, con un especial énfasis en los indicadores fisicoquímicos dados por la  $p\text{CO}_2$ , el  $IS_C$  y el  $p\text{H}$  y la dureza total, se determinó que el ablandamiento natural del agua, en el sitio de estudio, se encuentra determinado por los efectos físicos de la aireación, el incremento en la velocidad del agua y la turbulencia. Sin embargo, la ocurrencia de estos procesos naturales favorecidos por las características fisiográficas en el sitio de estudio, no consigue por sí mismos un mejoramiento de la calidad del agua de acuerdo a los requerimientos delimitados para la acuicultura. Una reducción global de la dureza del agua por influencia de los procesos naturales de ablandamiento que alcanza un valor del 26%, mantiene la clasificación cualitativa como agua dura. Estas condiciones restringen la implementación de la acuicultura para especies intolerantes a las altas concentraciones de dureza disuelta, lo cual ha propiciado un desarrollo incipiente regional de esta actividad productiva.

Un análisis de la evolución espacio-temporal del agua en el sitio de estudio, basado en los indicadores antes mencionados identifico que el incremento de la interfase aire-agua (IAA) y la mayor incidencia del burbujeo sobre una interfase sólida de composición químicamente compatible (ISA), dada por la superficie de las tabletas de calcita favorece la nucleación de los compuestos carbonatados disueltos en las soluciones sintéticas de composición equiparable con el agua natural preparadas para este fin experimental. La incidencia de la ISA adyacente a la columna de burbujas, reduce la precipitación superficial aproximadamente un 65%, disminuyendo a un 35% para una incidencia nula.

Con la ejecución de pruebas batch y de columna, dirigidas a la evaluación de la capacidad de sorción de la clinoptilolita, se generaron parámetros experimentales para el ablandamiento de las soluciones sintéticas de alta dureza en condiciones estáticas y dinámicas. La capacidad de sorción de la clinoptilolita natural fue de  $11 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  mientras que para la clinoptilolita en estado sódico fue de  $12 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  en condiciones estáticas. Con las pruebas de sorción dinámica, el transporte de la dureza expresado como una concentración normalizada  $C/C_0$  en función de los volúmenes poro, se identifican los

puntos de ruptura, de acuerdo con el rango de dureza establecido entre 65 y 110  $mg \cdot L^{-1}$ , de 150  $vp$  para la clinoptilolita natural y de 200  $vp$  para la clinoptilolita sódica, así mismo, puntos de agotamiento de 340 y 360  $vp$  respectivamente. Inusualmente, la capacidad de sorción de la clinoptilolita entre 15 y 19  $mg \cdot L^{-1}$  para las pruebas de columna, resultado mayor respecto a los resultados obtenidos con las pruebas batch, lo cual puede atribuirse a las condiciones experimentales particulares establecidas respecto a las concentraciones de dureza de la solución sintética y la relación sorbato-sorbente para las pruebas de sorción estática. Así mismo, puede inferirse que las condiciones dinámicas incrementan la difusión intraparticular de la dureza disuelta a la estructura cristalina de la clinoptilolita, siendo un resultado particularmente relevante que, bajo estas condiciones experimentales, las pruebas en columna hayan permitido apreciar con mayor realismo la capacidad de sorción de este mineral.

La implementación de los procesos inductores del ablandamiento fundamentados, en primera instancia, en la importancia de la ruptura del equilibrio químico mediante la desgasificación del  $CO_2$  y, posteriormente, de la aplicación de los procesos de sorción, dio origen al sistema piloto de pruebas. El sistema piloto de ablandamiento de película delgada implementado redujo el 87% del  $CO_2$  disuelto a una tasa de 2  $L \cdot min^{-1}$  para un desplazamiento del agua de 3.5  $m$ . Con este resultado quedó demostrada la eficiencia de este prototipo respecto a la desgasificación natural que puede fluctuar entre el 38 y 43% para un recorrido del agua superior a los 300  $m$ . La diferencia existente entre los dos modalidades de desgasificación radica en la gran área superficial que ofrece el APD respecto a las condiciones naturales del sitio de estudio.

A partir de una adecuación proporcional de varios parámetros obtenidos en las pruebas experimentales de columna, se obtuvo un comportamiento muy similar para la celda de sorción del modelo piloto correspondiente a la etapa complementaria de sorción in situ. Con un caudal de entrada de 2  $L \cdot min^{-1}$ , proveniente del proceso preliminar de desgasificación del  $CO_2$ , este modelo tuvo la capacidad de remover del 90 al 98% de la dureza disuelta en las primeras horas de operación. Considerando la similitud entre las

Pruebas de columna y las pruebas piloto, se puede prever que el punto de ruptura para este proceso podría darse aproximadamente entre los 160 *vp* y el punto de agotamiento hasta los 320 *vp* aproximadamente. Estos valores son muy similares a los encontrados en las pruebas de columna en el laboratorio, en donde se determinó un punto de ruptura para el mineral natural a los 155 *vp* y un punto de agotamiento a los 340 *vp*. Los parámetros que mostraron cambios significativos fueron el *pH*, que se incrementó de 7.24 a 8.5 y la alcalinidad de 120 a 188  $mg \cdot L^{-1}$ . No obstante el incremento de estas variables, éstas se encuentran dentro de los límites para la tolerancia de la especie.

Con base en los resultados de las diferentes opciones de ablandamiento analizadas, esta investigación demuestra que el proceso fisicoquímico de aireación basado en el incremento de la IAA, en conjunción con mecanismos de sorción con clinoptilolita, constituyen los mecanismos reductores de dureza más idóneos, dada su disponibilidad, versatilidad e inocuidad reactiva para la aplicación específica en acuicultura. Así el proceso complementario ideal para la ruptura del equilibrio químico en las aguas carbonatadas propiciado por la desgasificación del  $CO_2$  que incrementa el  $IS_C$ , reside en los mecanismos de sorción con clinoptilolita natural.

La estimación de la eficiencia de estos procesos, en el ablandamiento del agua, requiere de la combinación de la investigación de campo, la simulación de los procesos en el laboratorio y la implementación de pruebas piloto, con la finalidad de lograr el entendimiento de las interacciones complejas que existen en el entorno acuático de influentes de origen kárstico. Como conclusión general, y a tenor del planteamiento planteado en la presente investigación, se espera que estos resultados sean un catalizador y sirvan de utilidad en regiones similares donde los índices de dureza limiten el desarrollo de la acuicultura, dado que esta incipiente actividad productiva es potencial para el desarrollo regional de estas zonas áridas que adicionalmente se encuentra marginadas.

Los diferentes resultados que han sido obtenidos a lo largo de esta investigación permiten vislumbrar, así mismo, una amplia gama de frentes de investigación, los cuales pueden

dirigirse a la minimización del tiempo de residencia, la regeneración del mineral y la reducción en los costos de operación y mantenimiento, mediante la combinación de materiales reactivos y operaciones unitarias que incrementen la eficiencia del ablandamiento.

# BIBLIOGRAFÍA

---

- ADHAM S.S., JACANGELO J.G. y LAINÉ J.M. 1996. Characteristics and costs of MF and UF plants. *Journal AWWA*. **88**:22-31.
- ALABASTER J.S. y LLOYD R. 1980. *Water quality criteria for freshwater fish*. FAO-ONU. 297 p.
- AMEND D.F., CROY T.R., GOVEN B.A., JOHNSON K.A. y McCARTY D.H. 1982. Transportation of fish in closed systems: methods to control ammonia, carbon dioxide, pH and bacterial growth. *Trans. Am. Fish. Soc.* **111**:603-611.
- APHA-AWWA-WPCF. 1999. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20<sup>th</sup> Ed. New York.
- APPELO C.A.J. y POSTMA D. 1999. *Geochemistry groundwater and pollution*. Balkema Rotterdam. Netherlands. 536 p.
- ATKINSON T.C. 1977. Carbon dioxide in the atmosphere of the unsaturated zone: An important control of groundwater hardness in limestones. *Journal of Hydrology*. **35**:111-123.
- BAKER M.J., BLOWES D.W. y PTACEK C.J. 1998. Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorus from onsite wastewater disposal systems. *Environmental Science Technology* **32**:2308-2316.
- BARTLETT, P. y ENKERLIN E. 1983. Growth of the prawn *Macrobrachium rosenbergii* in asbestos asphalt ponds in hard water and a low protein diet. *Aquaculture*. **30**(1-4):353-356.
- BATCHELOR B., LASALA M.B., MCDEVITT M. y PEACOCK E. 1991. Technical and economic feasibility of ultra-high lime treatment of recycled cooling water. *J. Water Pollution Control Federation*. **63**(7):982-990.
- BENEFIELD L.D. y MORGAN J.M. 1990. *Chemical Precipitation. Water Quality and Treatment*. 4a Ed. New York: F.W. Pontius. Mc Graw Hill.
- BIBIANO C.L. 1999b. Evaluación de la zeolita clinoptilolita para la eliminación de amonio en acuicultura. Tesis de Maestría en Ciencias del Agua. Universidad Autónoma del Estado de México.
- BIBIANO C.L., ITURBE. G.J. y MARTÍNEZ M.V. 1998. Acondicionamiento de clinoptilolita a estado homoiónico. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Informe Técnico CB-010-98.
- BIBIANO L., GÁRFÍAS J. y LLANOS H. 2005. Sistemas de ablandamiento del agua y su influencia en la respuesta fisiológica del langostino *Macrobrachium rosenbergii*. *Est. Mus. Cienc. Nat. de Álava*. **20**:5-18.
- BLANCO C.M. 1984. *La trucha. Cría Industrial*. Ed. Mundiprensa. Madrid. 238 p.

- BLOWES D.W., PTACECK C.J. y JAMBOR J.L. 1997. *In situ* remediation of Cr(VI)- contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies. *Environmental Science and Technology*. **31**(12):3348-3357.
- BOWER C.E.y TURNER D.T. 1982. Ammonia removal by clinoptilolite in the transport ornamental freshwater fishes. *Prog. Fish. Cult.* **44**(1):19-23.
- BOYD C. E. 1974. Lime requirements of Alabama fish ponds: Auburn University *Agricultural Experiment Station Bulletin*. Alabama. USA. 459 p.
- BOYD C.E. 1998. Pond water aeration systems. *Aquacultural Engineering*. **18**:9-40.
- BRETTONE L., AVAULT J. y SMITHERMAN R. 1969. Effect of soil and water hardness on survival and growth of the red swamp crayfish *Procambarus clarkii* in plastic pools: Proceedings of the 23rd Annual Conference of the Southeastern Association of Game and Fish Commissioners. **23**:626-633.
- BROOKS G.B. 1998. The potential for *Macrobrachium rosenbergii* culture in arid regions. Tesis Ph. D. Wildlife and Fisheries Science. University of Arizona.
- BROOKS G.B. y KIMBALL G.B. 1983. Simulation of a low cost method for solar heating an aquaculture pond. *Energy in aquaculture*. **1**:281-285.
- BROWN J.H. 1991. Freshwater prawns. Production of aquatic animals. *World Animal Science C4*.
- BUDHABHATTI J. y MAUGHAN E. 1993. Production of channel catfish *Ictalurus punctatus* in flowing agricultural waters in Arizona. *Journal of the world aquaculture society*. **24**:493-498.
- CANTRELL, K. 1996. A permeable reactive wall composed of clinoptilolite for containment of Sr-90 in Hanford groundwater. *Proceedings of the International Topical Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management*. 1358-1365.
- CARDENAL J., BENAVENTE J. y SANJULIÁN-CRUZ J.J. 1994. Chemical evolution of groundwater in Triassic gypsum-bearing carbonate aquifers (Las Alpujarras, southern Spain). *J. Hydrology*. 161:3-30.
- CHAN K.Y., LAW A.T. y CHEAH S.H. 1992. Toxicity heavy metals to *Macrobrachium rosenbergii* eggs. *Abstracts of the 3rd Asian Fisheries Forum*. p. 63.
- CHANDLER D.G. y BISOGNI J.J. 1999. The use of alkalinity as a conservative tracer in a study of near-surface hydrologic change in tropical karst. *Journal of Hydrology*. 216: 172-182.
- CHANG E.S. 1995. Physiological and biochemical changes during the molt cycle in decapods crustaceans: an overview. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. **193**:1-14.
- CHANSON H. y TOOMBES, L. (2003): Strong interactions between free-surface aeration and turbulence in an open channel flow. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **27**: 525-535.
- CHAO P.F. y WESTERHOFF P. 2002. Assessment and optimization of chemical and physicochemical softening processes. *Journal AWWA*. **94**:109-119.
- CHELLAM S., SERRA C.A. y WIESNER M.R. 1998. Estimating costs for integrated membrane systems. *Journal AWWA*. **90**(11):96-104.
- CHEN J.C. y KOU T.T. 1998. Effects of temperature on oxygen consumption and nitrogenous excretion of juvenile *Macrobrachium rosenbergii*. *Aquaculture*. **145**(1-4):295-303.

- CHEN J., ZHANG D.D. WANG S., XIAO T. y HUANG R. 2004. Factors controlling tufa deposition in natural waters at waterfall sites. *Sedimentary Geology*. **166**:353-366.
- CHIN K.K. y ONG S.L. 1997. Water conservation and pollution control for intensive prawn farms. *Water Science and Technology*. **35**(8):77-81.
- CINAR S. y BELER-BAYKAL B. 2005. Ion exchange with natural zeolites: an alternative for water softening?. *Water Science and Technology*. **151**(11):71-77.
- CLIFFORD D., SUBRAMONIAN S. y SORG T.J. 1986. Removing dissolved inorganic contaminants from water. *Environ. Sci. Technol.* **20**(11):1072-1080.
- CONLON W.J. y MCCLELLAN S.A. 1989. Membrane Softening. *J. AWWA*. **81**(11):47.
- CRIPPS, M.C. y NAKAMURA R.M. 1979. Inhibition of growth of *Macrobrachium rosenbergii* by calcium carbonate water hardness. *Proc. Annu. Meet. World Maricult. Soc.* 575-580.
- D'ABRAMO L.R., DANIELS W.H., FONDREN M.W. y BRUNSON M.W. 1998. Management practices for culture of freshwater prawn *Macrobrachium rosenbergii* in temperate climates. Office of Agricultural Communications. Mississippi State University. 1-12.
- D'ABRAMO L. R. y BRUNSON M.W. 1996. Production of freshwater prawns in ponds. Southern Regional Aquaculture Center. No. 484.
- D'SILVA A.M. y MAUGHAN O.E. 1994. Multiple use of water integration of fish culture and tree growing. *Agroforestry Systems*. **26**:1-7.
- DEMANT, A. (1981): *L'axe néo-volcanique trans-mexican. Etude volcanologique et pétrographique. Signification géodynamique.* Thèse de Doctorat, Univ. Clermont-Ferrand II.
- DEUTSCH W.J. (1997). *Groundwater Geochemistry: fundamental and applications to contamination.* Lewis Publishers. 221 p.
- DREYBRODT W., ELSENLOHR L., MADRY B. y RINGER S. 1997. Precipitation kinetics of calcite in the system  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$ : the conversion to  $\text{CO}_2$  by slow process  $\text{H}^+\text{+HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  as rate limiting step. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **361**:3897-3904.
- DREYBRODT W., BUHMANN D., MICHAELIS J. y USDOWSKI E. 1992. Geochemically controlled calcite precipitation by  $\text{CO}_2$  outgassing: Field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions. *Chemical Geology*. **97**:285-294.
- DROSTE R.L. 1997. *Theory and practice of water and wastewater treatment.* John Wiley & Sons. Inc. 800 p.
- EL GEUNDI M. S. 1991. Homogeneous surface diffusion model for the adsorption of basic dyestuffs onto natural clay in batch adsorbers. *Adsorption Science Technology*. 217-225.
- EL-GEUNDI M. S. 1993a. Branched-pore kinetic model for basic dyestuff adsorption onto natural clay. *Adsorption Science Technology*. **9**:199-211.
- EL-GEUNDI M.S. 1993b. Pore diffusion model for the adsorption of basic dyestuffs onto natural clay in batch adsorbers. *Adsorption Science Technology*. **9**:120-129
- EPA. 1998. Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. EPA/600/R-98/125.
- FAUST S.D. y ALY O.M. 1999. *Chemistry of water treatment.* 2a Ed. USA. Lewis Publishers. 581 p.

- FITZSIMMONS K.M. 1988. Status of aquaculture in the State of Arizona. *GHC Bulletin*. **1**:23-24.
- FITZSIMMONS K.M. 1992. Extending the value of aquaculture effluents through sustainable agricultural practices. In Proceedings of the national workshop on livestock poultry and aquaculture waste management, Kansas City Missouri. 334-347.
- FORD D.C. y WILLIAMS P. 1989. *Karst geomorphology and hydrology*. London, Chapman & Hall. 601p.
- GERE A.R. 1997. Micro filtration operating costs. *J. American Water Works Association*. **89**:40-49.
- GILLIBRAND P.A. y TURRELL W.R. 1997. The use of simple models in the regulation of the impact of fish farms on water quality in Scottish sea lochs. *Aquaculture*. **159**:33-46.
- GÜLER C., THYNE G.D., MCCRAY J.E. y TURNER A.K. 2002. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. *Hydrogeology Journal*. **10**: 455-474.
- HAIR J.F., ANDERSON R.E., TATHAM R.L. y BLACK W.C. 1998. *Multivariate Data Analysis*, Fifth Edition. Prentice Hall. 750p.
- HAMMER, M.J. y HAMMER M.J. Jr. 1996. *Water and wastewater technology*. 3a Ed. Prentice Hall, Inc. 519 p.
- HARGREAVES J.A. y TUCKER C.S. 1999. Design and construction of degassing units for catfish hatcheries. *Southern Regional Aquaculture Center*. No. 191.
- HEDSTROM A. 2001. Ion exchange of ammonium in zeolites. A literature review. *J. of Environmental Engineering*. ASCE. **127**(8):673-681.
- HEM J.D. 1992. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. US Geological Survey. *Water Supply Paper 2254* USGS. Washington.
- HERMAN, J.S. y Lorah, M.M. (1987): CO<sub>2</sub> outgassing and calcite precipitation in Falling Spring Creek, Virginia USA. *Chemical Geology*, 62: 251-262.
- HERRERA L.C. 2001. Caracterización hidrogeoquímica del Macizo de Betancuria, Fuerteventura, Archipiélago de Canarias. Tesis de Doctorado. Universitat Politècnica de Catalunya.
- HOUNSLOW, A.W. (1995). *Water quality data: analysis and interpretation*. Lewis Publishers. 397 p.
- INAN H. y BELER-BAYKAL B. 2005. Clinoptilolite: a possible support material for nitrifying biofilms for effective control of ammonium effluent quality?. *Water Science and technology*. **51**(11):63-70.
- JAMA M.A. y YÜCEL H. 1990. Equilibrium studies of sodium-ammonium, potassium-ammonium and calcium-ammonium exchanges on clioptilolite zeolite. *Separation Science and Technology*. **24**(15):1393-1416.
- JEONG C.H. 2001. Effect of land use and urbanization on hydrochemistry and contamination of groundwater from Taejon area, Korea. *Journal of Hydrology*. **253**:194-210.
- JENNINGS J.N. 1985. *Karst geomorphology*. Oxford, U.K. Blakwell. 293 p.
- JOHNSON P.W. y SIEBURTH J. 1974. Ammonia removal by selective ion exchange, a backup system for microbiological filters in closed-system aquaculture. *Aquaculture*. **4**:61-68.
- KLIEVE J.R. y SEMMENS M.J. 1980. Pretreated natural zeolites. An evaluation of pretreated natural zeolites for ammonium removal. *Water Res.* **14**:161-168.

- KNAPPE D.R., SNOEYINK V.L., DAGOIS G. y DEWOLFE J.R. 1992. Effect of calcium on thermal regeneration of GAC. *J. AWWA*. p. 73-80.
- KOON J.H. y KAUFFMAN W.J. 1975. Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange. *Journal of Water Pollution Control Federation*. **47**(3):448-465.
- KRALJ D. y VDOVIC N. 2000. The influence of some naturally occurring minerals on the precipitation of calcium carbonate polymorphs. *Water Research*. **34**:179-184.
- LATIF M.A. AND BROWN, J.H. Y WICKINS J.F. 1994. Effects of environmental alkalinity on calcium-stimulated dephosphorilating enzyme activity in the gills of postmoult and intermoult giant freshwater prawns *Macrobrachium rosenbergii* (de Man). *Aquaculture*. **107A**:597-601.
- LEE D. O'C y WICKINS J.F. 1997. *Cultivo de crustáceos*. Ed. Acribia. Zaragoza España S.A. 448 p.
- LEIBUNDGUT C., GUNN J., y DASSARGUES A. 1997. Karst hydrology. Proceedings of Workshop W2 held at Rabath, Morocco. *IAHS Publ. No.* 247.
- LIAO P.B. y LIN S.S. 1981. Ion exchange systems for water recirculation. *J. Maricul. Soc.* **12**(1):32-39.
- LIDE D.R., 1998. Chemical rubber company handbook of chemistry and physics. Vol. 1. 79 Ed. FL:CRC Press.
- LIPP P. y BALDAUF G. 2000. Enhanced particle removal in drinking water treatment plants - case studies: *Water Science and Technology*. **41**:135-142.
- LU G., ZHENG C., DONAHOE R.J. y BERRY LYONS W. (2000). Controlling processes in CaCO<sub>3</sub> precipitating stream in Huanglong Natural Scenic District, Sichuan, China. *Journal of Hydrology*. **230**:35-54.
- MANGIN A. 1974. *Notion de systèmes karstiques*. Spelunca Mémoires, **8**:65-68.
- MARKING L.L. y BILLS T.D. 1982. Factors affecting the efficiency of clinoptilolite for removing ammonia from water. *Prog. Fish-Cult.* **44**(4):187-189.
- MENDEZ R., MEDINA E., QUINTAL C., CASTILLOBORGES y SAURI R. 2002. Tratamiento de lixiviados con carbón activado. *Ingeniería* 6(3):19-27.
- McCAFFERTY N.D., CALLOW M.E., HOGGETT L., HOLDEN B. y LEADBEATER B.S. 2000. Application of a method to quantify carbonate precipitated on granular activated carbon (GAC) used in potable water treatment. *Water Research*. **34**(8):2199-2206.
- McKAY G., OTTERBURN M.S. y SWEENEY A.G. 1980. The removal of color from effluent using various adsorbents-III. Silica: rate processes. *Water Research*. **14**:15-20.
- McKAY G. 1982. Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: Equilibrium and batch contact time studies. *Chemical Technology Biotechnology*. **32**:759-772.
- McKAY G. 1984. Two-resistance mass transfer models for the adsorption of dyestuffs from aqueous solutions using activated carbon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **34A**:294-310.
- McLAREN J.R. y FARQUAR G.J. 1973. Factors affecting ammonia removal by clinoptilolite. *J. Environ. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* **EE4**:29-46.

- McVEIGH R. y WEATHERLEY L. 1999. Ammonium ion removal from secondary effluent through ion exchange. The effect of biological activity and the presence of other cations. *Water Science and Technology*. **40**(2):143-149.
- Melloul, A. y Collin, M. (1992): The principal components statistical method as a complementary approach to geochemical methods in water-quality factor identification. Application to the coastal plain aquifer of Israel. *Journal of Hydrology*, 140: 49-73.
- MESHKO V., MARKOVSKA L., MINCHEVA M. Y RODRIGUES E. 2001. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. *Water Research*. **35**:3357-3366.
- METCALF & EDDY Inc. 1991. *Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse*. Mc Graw-Hill International Editions. 3a Ed.
- MUMAW L., BRUIN W. y NIGHTINGALE J. 1981. Evaluation of a recirculation freshwater salmon rearing facility using clinoptilolite for ammonia removal. *J. World Maricul.Soc.* **12**(1):40-47.
- MUMPTON F.A. 1976. *Natural zeolites occurrence properties and use*: New York. Pergamon. 449 p.
- NEW M.B. 1990. Freshwater prawn culture: a review. *Aquaculture*. **88**:99-143.
- NEW M.B. y Singholka S. 1985. *Freshwater prawn farming*. A manual for the culture of *Macrobrachium rosenbergii*. FAO Fish.Tech.Pap. No. 225. 118 p.
- NEW M.B. y VALENTI W.C. 2000. *Freshwater prawn culture*. Blackwell Science. 443 p.
- NURDOGAN y., GOLDMAN E. Y DAWES S.S. 1998. Optimizing chemical treatment of a power plant water softener. *Wat.Sci.Tech.* **38**:347-354.
- PARK J.B., LEE S.H. LEE J.W. Y LEE CH.Y. 2002. Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B). *Journal of Hazardous Materials* B95:65-79.
- PERRY H., TRIGG C., LARSEN K., FREEMAN J., ERICKSON M. y HENRY R. 2001. Calcium concentration in seawater and exoskeletal calcification in the blue crab *Callinectes sapidus*. *Aquaculture*. **198**:197-208.
- PIANTA R., BOLLER M., URFER D., CHAPPAZ A. y GMÜNDER A. 2000. Costs of conventional vs. membrane treatment for karstic spring water. *Desalination*. **131**:245-255.
- PINGITORE N.E.J., FRETZDORFF S.B., SEITZ B.P., ESTRADA L.Y., BORREGO P.M., CRAWFORD G.M. y LOVE K.M. 1993. Dissolution kinetics of CaCO<sub>3</sub> in common laboratory solvents. *J. Sediment. Petrol.* **63**(4):641-645.
- PINAULT J.L., DOERFLIGER N., LADOUCHE B. y BAKALOWICZ M. 2004. Characterizing a coastal karst aquifer using an inverse modeling approach: The saline springs of Thau, southern France. *Water Resources Research*. 40W08501:1-17.
- PIPER R.G., MCELWAIN I.B. ORME L.E. MCCRAREN J.P. FOWLER L.G. y LEONARD J.R. 1982. Fish hatchery management. United States Department of Interior, Fish and Wildlife Service Washington, D.C. USA.
- PITTY A.F. 1968. The scale and significance of solutional loss from the limestone tract of the southern Pennines. *Proc. Geol. Assoc.* **79**:153-177.

- Plummer, L.N., Jones, B.F. y Truesdell, A.H. (1984): WATEQF, a computer program for calculating chemical equilibrium in natural waters. *US. Geol. Surv. Water Resour. Invest.* Reston.
- POLLARD S.J., FOWLER G.D. SOLLARS C.J. y PERRY R. 1992. Low-cost adsorbents for waste and wastewater treatment: a review. *Sci. Total. Environ.* **116**:31-32.
- POWELL R.M., PULS R.W., HIGHTOWER S.K. y SABATINI D.A. 1995. Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation. *Environmental Science and Technology.* **29**:1913-1922.
- QUEVAUVILLER P. y MAIER E.A. *Interlaboratory studies and certified reference materials for environmental analysis-the BCR approach.* Amsterdam Elsevier 1999. 558 p.
- RABIDEAU A.J., BENSCHOTEN J.V., PATEL A. y BANDILLA K. 2005. Performance assessment of a zeolite treatment wall for removing Sr-90 from groundwater. *Journal of Contaminant Hydrology.* **79**:1-24.
- RAMAKRISHNA, K.R y VIRARAGHAVAN T. 1997. Dye removal using buy cost adsorbents. *Wat. Sci. Tech.,* **35**:189-196.
- RIVAS F.J., BELTRÁN F.J., GIMENO O., FRADES J y CARVALHO F. 2006. Adsorption of landfill leachates onto activated carbon. Equilibrium and kinetics. *J. Hazardous Materials.* **B131**:170-178.
- SANDIFER, P.A., SMITH T.I. y BAUER L.L. 1985. Economic comparisons of stocking and marketing strategies for aquaculture of prawns *Macrobrachium rosenbergii* (DeMan) in South Carolina USA. Proceedings of the Symposium of Coastal Aquaculture I: Prawn Culture. 88-97.
- SAGARPA. CONAPESCA. 2000. Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación.
- SCANLON, B. (1989): Physical controls on hydrochemical variability in the Inner Bluegrass karst region of central Kentucky. *Ground Water,* **27**: 639-646.
- SCHAEP J., BRUGGEN B. V., UYTTERHOEVEN S., CROUX R., VANDECASTEELE C., WILMS D. VAN HOUTE E. y VANLERBERGHE F. 1998. Removal of hardness from groundwater by nanofiltration. *Desalination.* **119**:295-302.
- SERVAIS P., BILLEN G. VENTRESQUE C. y BABLON G. 1991. Microbial activity in GAC filters at the Choisy-le-Roi treatment plant. *J. AWWA.* **83**:62-68.
- SETHI S. y WIESNER M.R. 2000a. Cost modeling and estimation of cross flow membrane filtration processes. *Environ Eng. Sci.* **17**(2):61-79.
- SETHI S. y WIESNER M.R. 2000b. Simulated cost comparisons of hollow-fiber and integrated nanofiltration configurations. *Wat. Res.* **34**(9):2589-2597.
- SIDDIQUI A.Q. y AL HINTY H.M. 1993. Feasibility of freshwater prawn, *Macrobrachium rosenbergii*, culture in the central region of Saudi Arabia. Effects of density growth, yield and population structure. Proceedings of the first international symposium on aquaculture technology and investment opportunities. 304-329.
- SKINNER D.M. 1985. *The biology of crustacea.* Integument, pigments and hormonal processes. Ed. D.E. Bliss & L.H. Mante. Academic Press. New York. p. 43-146.

- SLOKAR Y.M. y LeMARECHAL A. 1998. Methods of discoloration of textile waters. *Dyes and Pigments*. **37**:335-356.
- SMITH C.E., PIPER R.G. y TISHER R. 1981. The use of clinoptilolite and ion exchange as a method of ammonia removal in fish cultural systems. *Developments in fish culture U.S. Fish Wild L. Serv., Bozeman Inf. Leaflet*. **20**:17-29.
- SMITH E.J., DAVISON W. y TAYLOR H. 2002. Methods for preparing synthetic freshwaters. *Water Research*. **36**:1286-1296.
- SMITHERMAN R.O., AVAULT J.W., BRETONNE L.W. Y LOYACANO H.A. 1967. Effects of supplemental feed and fertilizers on production of red swamp crawfish, *Procambarus clarkii* in pools and ponds: Proceedings of the Southeastern Association of Game and Fish Commissioners. **21**:452-458.
- SNOEYINK V.L. y JENKINS D. 1996. *Química del Agua*. Limusa Editores. México. 508 p.
- STICKNEY R.R. 1979. *Principles of warm water aquaculture*. Wiley Interscience, N.Y. USA.
- STICKNEY R.R. 1994. *Principles of aquaculture*. John Wiley and Sons, Inc. 502 p.
- STUMM W. y MORGAN J.J. 1981. *Aquatic Chemistry*. 2a Ed. John Wiley and Sons.
- SUBBARAO C., SUBBARAO N.V. y CHANDU S.N. 1996. Characterization of groundwater contamination using factor analysis. *Journal Environmental Geology*. **28**:175-180.
- SUKADI, M.F. 1991. Responses of the freshwater prawn *Macrobrachium rosenbergii* to different levels of water hardness and dietary calcium. *Science and Engineering*. **51**(11):87.
- TAHA G.M. y ELMAGD K.A. 2004. Bentonite as a natural adsorbent for the sorption of iron from the ground water exploited from Aswan Area, Egypt. *Ground Water Monitoring and Remediation*. **24**(1):47-52.
- TERNAN J.L. 1972. Comments on the use of a calcium hardness variability index in the study of carbonate aquifers: with reference to the Central Pennines, England. *Journal of Hydrology*. **16**:317-321.
- TIWARI, R. y QURESHI T.A. 1997. Influence of ecological parameters on the abundance of *Macrobrachium rosenbergii* dayanum in the river Betwa at Vidisha, India. *J. Ecobiology*. **9**(4):289-297.
- TONGUTHAI K. 1997. Diseases of the freshwater prawn *Macrobrachium rosenbergii*. *AAHRI Newsletter Article*. **4**(2):9-17.
- TRAVIS C.C. y ETNIER E. 1981. A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil. *J. Environ. Qual.* **10**(1):8-17.
- TSITSISHVILI G.V., ANDRONIKASHVILI T.G. KIROV G.N. y FILIZOVA L.D. 1992. *Natural Zeolites*: Ellis Horwood Limited. 295 p.
- USUNOFF E.J. y GUZMÁN-GUZMÁN A. 1989. Multivariate analysis in hydrochemistry: an example of the use of factor and correspondence analyses. *Journal Groundwater*. **27**(1):27-34.
- VAZQUEZ O.E., ROUSE D.B. y ROGERS W.A. 1989. Growth response of *Macrobrachium rosenbergii* to different levels of hardness. *Journal of the World Aquaculture Society*. **20**:90-92.

- WANG Y., MA T. y LUO Z. 2001. Geostatistical and geochemical analysis of surface water leakage into groundwater on a regional scale: a case study in the Liulin Karst system, northeastern China. *Journal Hydrology*. **246**:223-234.
- WATERLOO HYDROGEOLOGIC, INC. 1999. AquaChem v.3.7
- WEBER W.J. 1972. Physicochemical processes for water quality control. New York. Wiley Interscience. USA.
- WHEATON F.W. 1982. *Acuicultura, Diseño y Construcción de Sistemas*. AGT Editor. 704 p.
- WIESNER M.R., HACKNEY J. SETHI S. JACANGELO J.G. y LAINÉ J.M. 1994. *J. AWWA*. **86**(12):33.
- WILLIAMS R.E. 1982. Statistical identification of hydraulic connections between the surface of a mountain and internal mineralized zones. *Groundwater*. 466-478.
- WU R.S., SHIN P.K., MACKAY D.W., MOLLOWNEY M. y JOHNSON D. 1999. Management of marine fish farming in the sub-tropical environment: a modeling approach. *Aquaculture*. **174**:279-298.
- WURTS W.A. y DURBOROW R.M. 1992. Interactions of pH, carbon dioxide, alkalinity and hardness in fish ponds. *Southern Regional Aquaculture Center*. Publication 464.
- ZHANG D.D., PEART M. ZHANG Y.J. ZHU A. y CHENG X. 2000. Natural water softening processes by waterfall effects in karst areas. *Desalination*. **129**:247-259.
- ZHANG D.D., Zhang Y., Zhu A. y Cheng X. 2001. Physical mechanisms of river waterfall tufa (travertine) formation. *J. Sedimentary Research*. **71**(1):205-216.
- ZIMMERMANN S. 1998. Manejo da fase de crescimento final. Carcinicultura de Água Doce: Tecnologia para Producao de Camaroes. Brasilia. Fundacao de Amparo a Pesquisa do Estado de Sao Paulo and Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos recursos Naturais Renováveis. 196 p.
- ZWEIG R.D., MORTON J. D. y STEWART M.M. 1999. Source water quality for aquaculture: a guide for assessment. Environmentally and Socially Sustainable Development. Rural Development. 62 p.