

PRECIPITACIÓN QUÍMICA ABLANDAMIENTO DEL AGUA

M. ESPIGARES GARCÍA y J.A. PÉREZ LÓPEZ

INTRODUCCIÓN

Como ya se ha señalado al hacer referencia a la calidad de las aguas de consumo, la dureza no es de los componentes de mayor importancia sanitaria. No obstante, por sus implicaciones económicas y las molestias y el rechazo que ocasiona en la población, el ablandamiento del agua es una de las operaciones que se realiza con bastante frecuencia. Denominamos *ablandamiento del agua* al conjunto de operaciones que tienen por finalidad reducir las concentraciones de calcio y magnesio, es decir, eliminar dureza del agua. La eliminación de estas sustancias se puede realizar por dos procedimientos:

- Desmineralización.
- Ablandamiento químico.

La desmineralización, tal como se ha descrito en el Capítulo correspondiente, no es específica para la eliminación de dureza, aunque se reduce el contenido de calcio y magnesio conjuntamente con otros iones. Es un proceso mejor que el ablandamiento químico, pero también es mucho más caro.

ABLANDAMIENTO QUIMICO

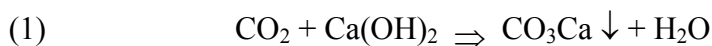
Consiste en la adición de sustancias al agua que reaccionan con los iones calcio y magnesio, transformándolos en compuestos insolubles, que son separados del agua por procedimientos físicos convencionales (decantación y filtración).

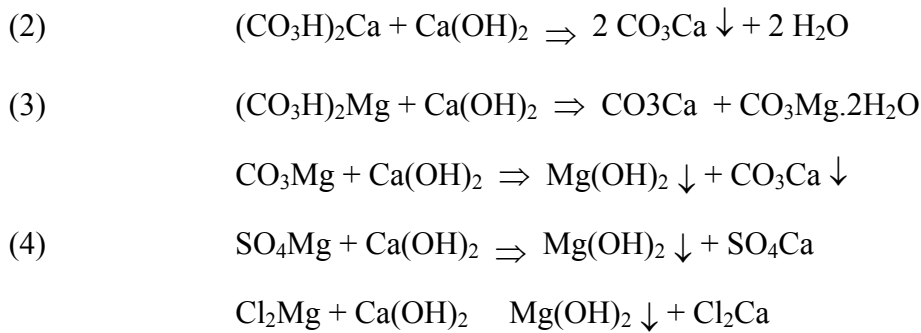
Existen varios procedimientos para realizar el ablandamiento del agua:

- Con cal.
- Con carbonato sódico y cal.
- Con sosa cáustica (hidróxido sódico).

Ablandamiento con cal

Cuando a un agua se añade cal (hidróxido cálcico), tienen lugar las siguientes reacciones con la dureza:





En estas reacciones se puede observar que:

- El calcio será eliminado del agua en forma de carbonato cálcico, CO_3Ca , y el magnesio en forma de hidróxido de magnesio, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ambos compuestos insolubles en agua.
- El anhídrido carbónico influye en la dosis de cal necesaria para el tratamiento, no porque afecte a la dureza, sino porque representa un consumo adicional de cal independientemente de la dureza.
- La tercera reacción formulada es doble, ya que el carbonato de magnesio no es suficientemente insoluble, siendo necesaria su transformación en hidróxido de magnesio.
- Como puede observarse en las reacciones (4), mediante el tratamiento con cal se elimina únicamente dureza temporal, es decir, dureza en forma de bicarbonatos, ya que la dureza magnésica se transforma en dureza cálcica. Esto quiere decir que el ablandamiento con cal podrá ser aplicado a aquellas aguas que presenten un contenido suficiente de bicarbonatos.

Práctica del ablandamiento con cal

El ablandamiento con cal es el utilizado habitualmente, debido a que las aguas destinadas al consumo humano suelen contener un nivel de bicarbonatos suficiente.

La reacción de la cal con la dureza es muy lenta en ausencia de gérmenes de cristalización. Por el contrario, en contacto con una masa suficiente de cristales de carbonato cálcico ya formados, la reacción transcurre en varios minutos. Como la precipitación se efectúa sobre los cristales, éstos tienden a aumentar su volumen, con lo que aumenta la velocidad de sedimentación. Esto ocurre si la superficie de los cristales de CO_3Ca se encuentra suficientemente limpia. Por ello, la presencia de sustancias orgánicas coloidales puede impedir la cristalización, siendo una de las razones por las que se realiza simultáneamente una coagulación-floculación.

Si el carbonato cálcico se encuentra solo, tiene tendencia a formar agrupaciones de cristales que sedimentan a gran velocidad, mientras que el hidróxido de magnesio, si se encuentra solo, forma flóculos muy ligeros. Si la proporción de hidróxido de magnesio en relación al carbonato cálcico es pequeña, se ocluye dentro del precipitado cálcico, pero si su proporción es grande, no pueden obtenerse precipitados densos, siendo mucho menor la velocidad de sedimentación.

La realización en la práctica del proceso de ablandamiento con resultados satisfactorios, implicará un conocimiento adecuado de las siguientes variables:

Caudal de agua que va a ser tratada: la medida exacta del caudal de agua que se va a tratar es imprescindible para adecuar el tratamiento, ya que la dosificación de reactivos se hará en función del caudal. Además, el flujo de agua debe ser continuamente vigilado, ya que habitualmente se producen variaciones importantes en todas las fuentes de captación.

Características químicas del agua: antes de realizar el ablandamiento de un agua es imprescindible conocer su composición. Sobre todo, será necesario determinar su dureza para evaluar la conveniencia o no del tratamiento. M mismo tiempo, conviene determinar cuantos parámetros estén relacionados con el tratamiento, tales como alcalinidad, pH, conductividad, etc.

Dosificación de reactivos: es necesario determinar la cantidad de cal necesaria para realizar el tratamiento adecuado. Para ello se expone a continuación un método muy sencillo de cálculo que permite obtener la demanda aproximada de cal.

Este método simplificado, al llevarlo a la práctica, ofrece un menor rendimiento que el calculado, ya que factores tales como el contenido en CO₂, grado de pureza de los reactivos, cal consumida por la dureza permanente, etc., no se tendrán en cuenta, pero será muy orientativo a la hora de plantear el tratamiento.

Consideremos que el calcio a eliminar se encuentra todo en forma de bicarbonatos, que correspondería a la reacción (2). De acuerdo con esta reacción, la eliminación de un mol de calcio (40 g), en forma de bicarbonato, requiere un aporte de un mol de hidróxido cálcico (74 g). La eliminación de una determinada concentración de calcio (C_{Ca}), se producirá con la siguiente cantidad de hidróxido cálcico (HC_{Ca}):

$$HC_{Ca} = \frac{C_{Ca} \cdot 74}{40} = 1.85 \cdot C_{Ca}$$

La eliminación de un mol de magnesio (24.3 g) en forma de bicarbonatos, requiere dos moles de cal, ya que se necesita un mol para su transformación en carbonato de magnesio y otro mol para convertir éste en hidróxido de magnesio, de acuerdo con las reacciones (3). Por tanto, la eliminación de una determinada concentración del exceso de magnesio del agua (C_{Mg}), se producirá con la siguiente cantidad de hidróxido cálcico (HC_{Mg}):

$$HC_{Mg} = \frac{C_{Mg} \cdot (2 \cdot 74)}{24.3} = 6.1 \cdot C_{Mg}$$

Se puede, a partir de ahora, simplificar los cálculos considerando que todo el calcio y magnesio del agua se encuentra en forma de bicarbonatos, y sin tener en cuenta que el CO₂ del agua y la dureza permanente consumirán parte de la cal. De esta forma puede obtenerse un valor aproximado para realizar la prueba del vaso mediante la siguiente expresión:

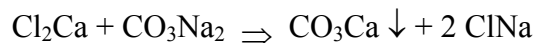
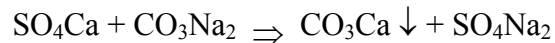
$$HC_T = HC_{Ca} + HC_{Mg} = 1.85 \cdot C_{Ca} + 6.1 \cdot C_{Mg}$$

en donde, HC_T es el aporte de cal calculado para el tratamiento (en mg/l), C_{Ca} la concentración de calcio que se pretende eliminar del agua (en mg/l), y C_{Mg} la concentración de magnesio que se desea eliminar del agua (en mg/l).

Ablandamiento con carbonato sódico y cal

Cuando es necesario eliminar dureza permanente del agua, las reacciones anteriormente formuladas con la cal no son suficientes, siendo necesario hacer un tratamiento con carbonato sódico y cal.

En este tratamiento, a las reacciones formuladas con la cal, previamente descritas, se añaden las siguientes:



Estas reacciones representan la eliminación de dureza permanente correspondiente a los sulfatos y cloruros respectivamente, y completarían las reacciones (4) formuladas en el tratamiento con cal.

El tratamiento con carbonato sódico no es muy efectivo, no pudiéndose eliminar más de 4 °H en los casos más favorables.

Ablandamiento con sosa cáustica

Se puede considerar como una variante del proceso de ablandamiento con carbonato sódico y cal. La reacción básica del proceso es la siguiente:



Se produce la precipitación del carbonato cálcico y la formación de carbonato sódico, que reaccionará con la dureza permanente, de acuerdo con las reacciones formuladas anteriormente.

CONTROL DEL EQUILIBRIO CARBÓNICO

El equilibrio dióxido de carbono-bicarbonatos-carbonatos da lugar a reacciones químicas de disolución o precipitación.

Existe un pH de equilibrio o pH de saturación (pH_s) para el cual el agua se comporta como inerte, por lo que el pH del agua debe ser lo más próximo a pH_s . La diferencia entre el pH del agua y el pH_s se denomina índice de saturación, y expresa el comportamiento del agua.

Teniendo en cuenta la importancia del control del equilibrio carbónico en los tratamientos de las aguas, que puede dar lugar a que se comporten como incrustantes, agresivos o inertes, se expone a continuación uno de los métodos de cálculo del pH de saturación (pH_2) y del índice de saturación (IS), mediante la determinación de los siguientes parámetros:

- Conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

- Alcalinidad (mg CO₃Ca/l)
- pH
- Calcio (mg Ca⁺⁺/l)
- Temperatura analítica de la muestra (°C)

El cálculo IS y pH_S se realiza mediante las siguientes expresiones:

$$IS = pH - pH_S$$

$$pH_S = pK_2 - PK_S + p[Ca] + p[Alk] + 5 pf_m$$

$$pK_2 = 10.5886 - (0.01 \cdot T_{°C})$$

$$pK_S = 8.3586 + (0.005 \cdot T_{°C})$$

$$pK_w = 14.88 - (0.035 \cdot T_{°C})$$

$$A = 0.48929 + (0.00086429 \cdot T_{°C})$$

$$I = 1.6 \cdot 10^{-5} \cdot C$$

$$pf_m = A \cdot [I^{1/2} / (1 + I^{1/2})] - 0.3 \cdot I$$

$$p[Alk] = -\log \left\{ \left[\frac{Alk}{50000} \right] + 10^{pf_m - pH} - 10^{pH + pf_m - pK_w} / \left(1 + 0.5 \cdot 10^{pH + pf_m - pK_w} \right) \right\}$$

$$p[Ca] = -\log (Ca/40000)$$

siendo T_{°C}: la temperatura del agua en el momento de realizar el análisis; C: conductividad del agua en μS/cm; Alk: alcalinidad en mg de CO₃Ca/l; Ca: concentración de calcio en mg/l.

El valor de IS nos indicará el comportamiento del agua:

IS > 0 Incrustante

IS < 0 Agresiva

IS = 0 Equilibrio

OTROS TRATAMIENTOS DE PRECIPITACIÓN QUÍMICA

Al igual que los tratamientos de ablandamiento descritos, otros procedimientos de precipitación química constituyen aplicaciones de la ley de Berthollet, de forma que añadiendo al agua un reactivo soluble que por permutación o combinación con los iones indeseables en el agua bruta, se produzca la precipitación del producto hasta su límite de solubilidad.

La limitación, desde el punto de vista sanitario, de los procesos de precipitación química es la

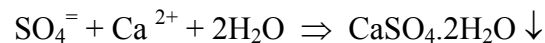
toxicidad del producto añadido, que en parte podría quedar en forma soluble en el agua, constituyendo así un riesgo para la salud.

Además de los tratamientos de ablandamiento descritos, podemos señalar otros tratamientos de precipitación química:

Precipitación química de sulfatos

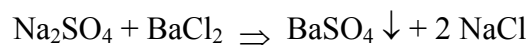
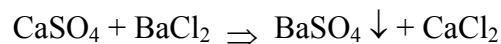
Se pueden utilizar dos procedimientos para la precipitación de sulfatos:

Precipitación en forma de yeso: se realiza mediante la adición de calcio (Ca^{2+}) a las aguas con alto contenido en sulfatos (SO_4^{2-}), formándose yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Si las aguas son ácidas se suele adicionar el calcio en forma de cal, mientras que en aguas con fuerte contenido salino se suele adicionar en forma de cloruro cálcico (CaCl_2).



La precipitación en forma de cristales es muy lenta, por lo que para evitar sobresaturaciones y precipitaciones posteriores, la reacción debe efectuarse en presencia de una gran concentración de gérmenes cristalinos.

Precipitación con cloruro de bario: Al adicionar cloruro de bario (BaCl_2) se forma sulfato de bario (BaSO_4) insoluble, de acuerdo con las siguientes reacciones, que sirven de ejemplo:

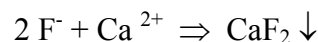


Este procedimiento es más caro, además de que no tiene aplicación en las aguas de consumo, por la toxicidad del bario soluble.

Precipitación química de fluoruros

El ablandamiento con cal puede eliminar fluoruros del agua por formación de un precipitado insoluble y por coprecipitación con hidróxido de magnesio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]. Además de la cal, se puede añadir CaCl_2 para mejorar el rendimiento del tratamiento.

Las reacciones se podrían esquematizar de la siguiente forma:



La coprecipitación ocurre por la adsorción del flúor en el hidróxido magnésico que se forma en el ablandamiento con cal. Si el agua no contiene suficiente magnesio, es necesario enriquecerla, añadiendo sulfato magnésico o cal dolomítica. Se ha desarrollado una ecuación teórica para calcular el magnesio necesario para reducir el nivel de fluoruro hasta un valor dado:

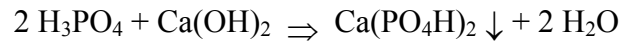
$$F_{\text{residual}} = F_{\text{inicial}} - (0.07 \cdot F_{\text{inicial}} \cdot \downarrow \text{Mg})$$

en la que se expresan todas las concentraciones en mg/l. En la práctica se estima que son necesarios 50 mg/l de magnesio para eliminar 1 mg/l de flúor.

Precipitación química de fosfatos

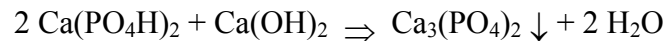
Se puede realizar mediante precipitación con cal, que presenta la ventaja de que ocurre simultáneamente al ablandamiento. Se producen dos tipos de reacciones en función del pH:

- Precipitación de hidrogenofosfato cálcico: ocurre a un pH óptimo de 6 a 7 de acuerdo con la siguiente reacción:



Este compuesto decanta rápidamente, aunque presenta una solubilidad residual elevada, de hasta 300 mg/l (en P_2O_5).

- Precipitación de fosfato tricálcico: se produce a pH entre 9 y 12.



El fosfato tricálcico presenta una baja solubilidad residual, en forma coloidal, precipitando lentamente sin la adición de un floculante.