



Memoria del proyecto:

Efecto del electromagnetismo sobre la dureza del agua

Nuria Boluda Botella

Profesora titular de Ingeniería Química
Instituto del Agua y de las Ciencias Ambientales
Universidad de Alicante

David Verdú Sellés

Ingeniero Químico
Instituto del Agua y de las Ciencias Ambientales
Universidad de Alicante.

Septiembre de 2016.

Índice

	Página
1.- Resumen - Abstract	2
2.- Palabras clave - Keywords	3
3.- Introducción	4
4.- Materiales y montaje experimental	7
5.- Resultados	9
6.- Conclusiones y líneas de investigación	17
7.- Bibliografía	19
8.- Anexo 1	20
9.- Anexo 2	22
10.- Anexo 3	25
11.- Anexo 4	27
12.- Anexo 5	28

1

Resumen

La formación de cal en conducciones y sistemas por los que circula el agua puede llegar a producir incrustaciones de calcita en las paredes, hasta que el sistema pueda encontrarse finalmente obstruido. Las incrustaciones pueden aparecer tanto en sistemas domésticos (lavavajillas, lavadoras, duchas...), como en industriales (calderas, intercambiadores de calor, bombas...), originando grandes pérdidas económicas y de tiempo.

El exceso de carbonato cálcico es dañino para estos sistemas por las incrustaciones que produce, pero la eliminación del CaCO_3 puede ocasionar que el agua sea corrosiva.

Para evitar la formación de incrustaciones de calcita, se creó el sistema **Antical RF**, que provoca la formación de aragonito mediante pulsos electromagnéticos. Esta estructura del CaCO_3 , no ocasiona incrustaciones, pero es más inestable, con lo que al cabo del tiempo su formación revierte a calcita, estructura más estable.

En este trabajo se estudiará la formación de aragonito en un montaje experimental que consta de un sistema Antical RF, junto con una bomba para impulsar el fluido a razón de 22 L/min de caudal, un filtro de seguridad de tamaño de poro de micras, válvula de paso, dos depósitos de PVC de 50 L, un sistema de control de la temperatura y una resistencia.

Para la determinación de la formación de aragonito se han empleado 2 técnicas: el test de Meigen, el cual da un resultado cualitativo casi instantáneo y las analíticas por medio del SEM (Microscopía Electrónica de Barrido), que permite diferenciar la estructura molecular y es capaz de dar resultados cualitativos y cuantitativos.

Los resultados obtenidos demuestran que el tiempo en que revierte la formación del aragonito en calcita son 3 días. Además, el estudio a diferentes temperaturas (25, 50 y 75 °C) demuestra que a menores temperaturas, el **Antical RF** proporciona los mismos resultados, mientras que para la temperatura más alta no consigue transformar tanta calcita en aragonito.

Abstract

Limescale in pipes and systems by circulating water can produce scale of calcite on the walls, until the system can finally be obstructed. These inlays can occur both in home systems (dishwashers, washing machines, showers ...) and industrial (boilers, heat exchangers, pumps ...), causing huge economic losses and time.

While it is true that an excess of calcium carbonate is harmful to the system by scaling, a lack of it is too, as water becomes soft and can become corrosive. In order not to remove the CaCO_3 , the **RF Descaling** created, this system inhibits the formation of calcite by electromagnetic pulses. Instead aragonite is formed, another structure of CaCO_3 that is not encrusting, but more unstable, which over time reverts to calcite formation, more stable structure.

In this work the formation of aragonite in an experimental setup consisting of a Antical RF system will be studied, along with a pump to drive the fluid at a rate of 22 L / min flow rate, a safety filter pore size of microns, stopcock, two tanks 50L PVC, a control system to temperature and a resistance.

For the determination of the formation of aragonite they have been used two techniques: the Meigen's test, which gives an almost instantaneous qualitative result and analytics through SEM (Scanning Electron Microscopy), which differentiates the molecular structure, this being finally a method capable of qualitative and quantitative results.

The results show that the time reverses the formation of aragonite calcite are 3 days. In addition, the study at different temperatures (25, 50 and 75 °C) shows that for the first two temperatures the **RF Descaling** works the same, but the third fails to transform much calcite than aragonite.

2

Palabras clave - keywords

Antical, calcita, aragonito,
temperatura, test de Meigen,
SEM.

Descaling, calcite, aragonite,
temperature, Meigen's test,
SEM.

3

Introducción

El objeto principal de este trabajo es estudiar la conversión de los alótropos del carbonato cálcico (CaCO_3), calcita y aragonito, cuando se encuentran en disolución acuosa y varía la temperatura del medio.

Los problemas derivados de la dureza del agua han sido ampliamente estudiados. La formación de precipitados está mayoritariamente relacionada con las sales de magnesio y calcio, siendo en forma de carbonato cálcico la más usual en las aguas corrientes (www.facs.com). A continuación (Figura 1) se presentan ejemplos de depósitos de calcita que pueden llegar a originarse:

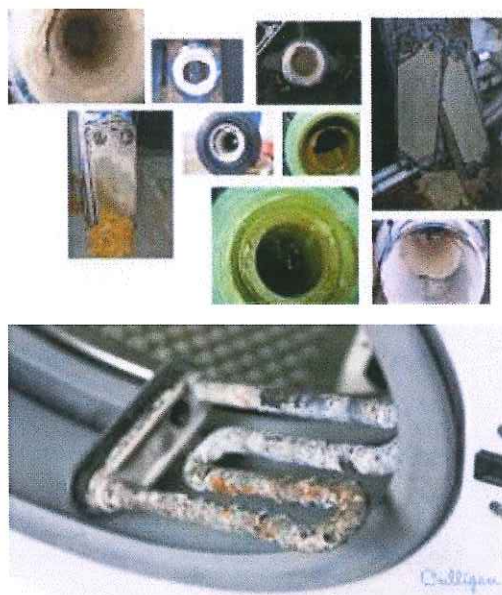


FIGURA 1.- INCRUSTACIONES DEBIDAS A LA DUREZA DEL AGUA.

Numerosos estudios avalan la necesidad de dichas sales para el organismo humano (Catli, 2009) y la OMS no establece ningún límite para este parámetro explícitamente, aunque su regulación se relaciona mediante el ISL.

Con el objetivo de utilizar aguas con elevada dureza y poder prevenir estas condiciones adversas y por tanto, obtener así más horas de funcionamiento de los equipos, se pensó en un dispositivo que no eliminara el CaCO_3 , pero sí que lo transformara en otro elemento que no presentara la capacidad de incrustación que tiene la calcita.

De este modo apareció la tecnología de la resonancia magnética aplicada en las conducciones de agua, para inhibir la formación de la calcita y que se formara el aragonito.

Como se ha comentado antes, la calcita y el aragonito son alótropos del carbonato cálcico, es decir, comparten la misma fórmula molecular, pero poseen estructuras diferentes. Mientras que la calcita presenta una estructura hexagonal-romboédrica, la del aragonito será ortorrómbica. En la Figura 2 y 3 se muestra un esquema de las dos estructuras.

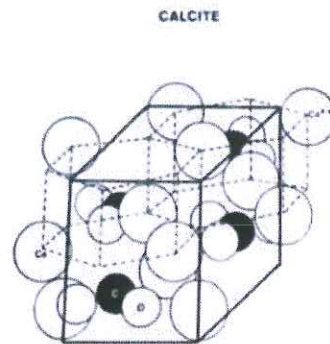


FIGURA 2.- ESTRUCTURA DE LA CALCITA. FUENTE: CATLI, 2009.

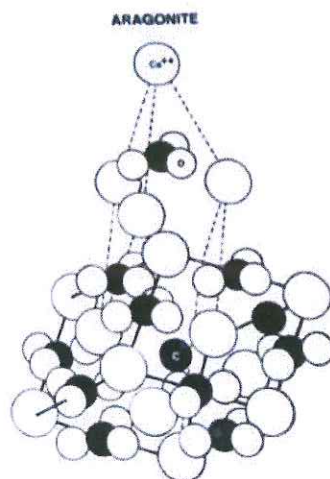


FIGURA 3.- ESTRUCTURA DEL ARAGONITO. FUENTE: CATLI, 2009.

Esta diferencia de estructura les confiere propiedades físicas diferentes entre sí. En el caso del aragonito, el mineral es más denso y más duro que la calcita, por lo que el primero puede rayar al segundo. Pero quizás la propiedad más interesante en cuanto a este trabajo, se trate de que el aragonito no produce incrustaciones en las conducciones, ya que no se deposita en éstas (Catli, 2009). Además, si se han formado incrustaciones de calcita se podrían eliminar.

El aragonito se encuentra en la naturaleza en cuevas que contengan aguas cálidas con alta cantidad de calcio y carbonato, mientras que las aguas frías expuestas a bajas presiones favorecen la aparición de calcita. El aragonito se puede encontrar en fuentes de aguas calientes termales, o en rocas metamórficas, las cuales estuvieron expuestas a bajas temperaturas y altas

presiones. A continuación se presenta en la Figura 4, la relación entre la calcita y el aragonito en un diagrama P-T:

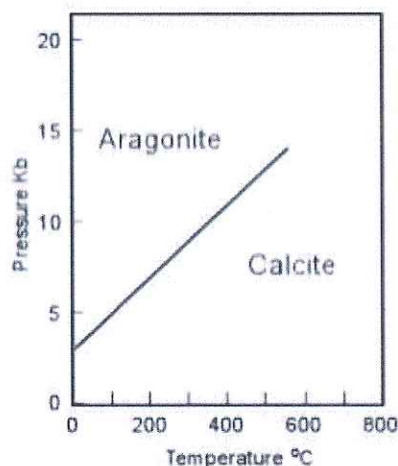


FIGURA 4.- DIAGRAMA P-T DEL ARAGONITO-CALCITA. FUENTE: CATLI, 2009.

En el diagrama anterior se puede ver que para la presión atmosférica de 1 bar, y en un rango de temperaturas normales de servicio del agua 15-80 °C, la calcita será el mineral que se encontrará. Además, con respecto a la reversibilidad de la reacción aunque se forme aragonito, será inestable a esta presión y temperaturas, por lo que volverá a su estado estable, la calcita.

El dispositivo encargado del cambio estructural citado anteriormente será el **Antical RF**, proporcionado por la empresa ESALTIA, S.L.

La parte experimental del presente trabajo será modificar la temperatura del agua y observar la formación del aragonito y su comportamiento. Se trabajará a 25, 50 y 75 °C. El estudio se realizará con agua de red de la población de San Vicente del Raspeig (Alicante), y con agua sintética, preparada con agua destilada y CaCO_3 .

Para determinar la formación de aragonito se empleará el test de Meigen (Ayan, 1965) explicado en el anexo 1. Este test nos proporciona una visión cualitativa de la formación, es decir, si hay presencia de aragonito o ausencia de éste, en un espacio relativamente corto de tiempo (1 día). Además, para mayor precisión, se empleará la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM (Kazuhiro et al., 2002), disponible en Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante. Con esta técnica es posible visualizar la estructura del mineral.

Por último, otro objetivo será comprobar la duración del aragonito antes de revertir en calcita.

4

Materiales y montaje experimental

Materiales:

Ácido clorhídrico, ácido nítrico, nitrato de cobalto y carbonato cálcico (Panreac), agua de abastecimiento y agua destilada.

Montaje experimental:

Para llevar a cabo el estudio, se ha instalado un circuito con los siguientes componentes (detallados en Anexo 4):

1. Bidón para el agua de alimentación al sistema (50 L)
2. Bomba capaz de impulsar un caudal de 22 L/min.
3. Filtro de seguridad de tamaño de poro de micras.
4. Válvula de paso.
5. Rotámetro.
6. Antical RF, de la empresa ESALTIA S.L.
7. Bidón de recogida del agua después de circular por el sistema (50 L).
8. Resistencia para calentar el agua.
9. Bomba pequeña para agitar en el bidón de alimentación.
10. Caja de control, para fijar la temperatura de consigna y del antical RF.

Con este dispositivo, se pretende conseguir un comportamiento similar a un reactor de flujo en pistón, asegurando así que toda el agua pase a través del antical RF, y tratando de evitar posibles zonas muertas.

A continuación se presenta en la Figura 5 el montaje real en el cual se llevó a cabo el experimento y en la Figura 6 un esquema del mismo:

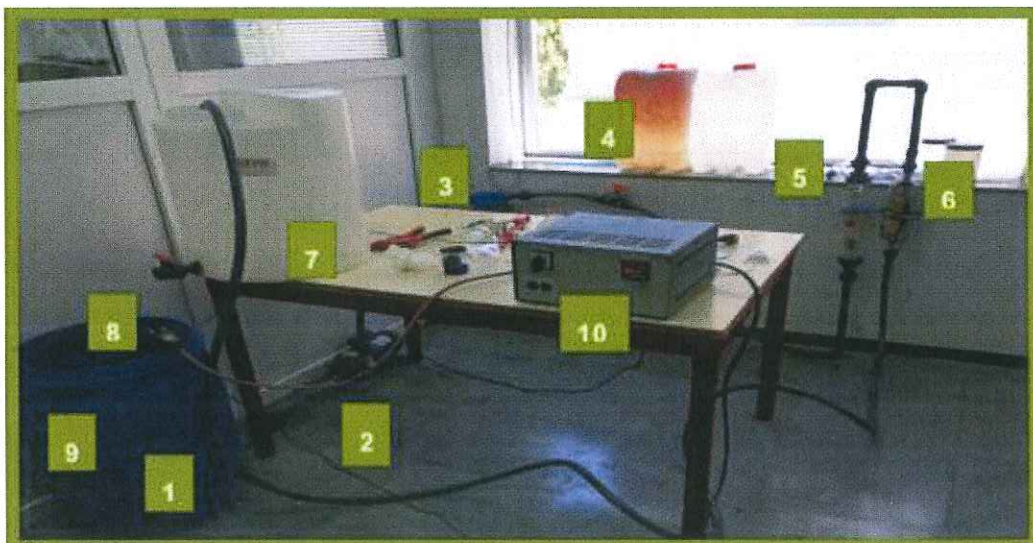


FIGURA 5.- DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LA REALIZACIÓN DEL TRABAJO

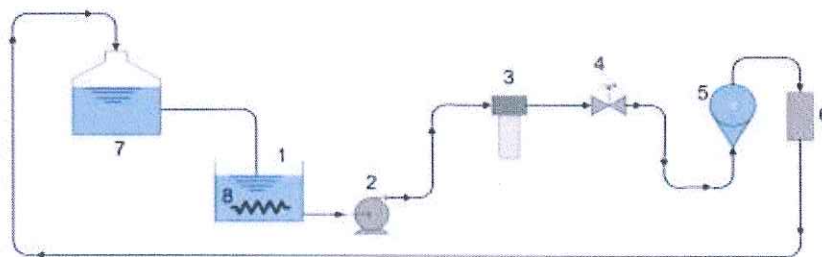


FIGURA 6.- ESQUEMA DEL CIRCUITO HIDRÁULICO

Los componentes están conectados con tuberías de PVC de 20 mm de \varnothing . Las conducciones son semirrígidas, excepto en el tramo de la salida del bidón 1 a entrada de la bomba, en la entrada del rotámetro, y la salida y entrada del antical RF.

Éste último consta de las siguientes partes:

- Una parte hidráulica constituida por un grupo de bobinas unidas de dos en dos, en contra fase alrededor de la tubería de acero del equipo, ajustada en la línea de alimentación del agua.
- Una parte eléctrica, consistente en un transformador de corriente especial llamado de "Refasamiento Secuencial Obligado" (R.S.O.) que continuamente cambia la frecuencia relativa según las condiciones existentes en el agua.

El funcionamiento del antical RF es el siguiente: el panel de control transmite señales de baja frecuencia a las bobinas y éstas las emiten hacia el caudal del agua que fluye a través del dispositivo con continuidad ininterrumpida. Estas señales son las encargadas de influir en la energía de activación y formar así el aragonito a partir de la calcita.

Para la obtención del mineral, ya sea calcita o aragonito, se tomará una muestra de unos 500 mL, aproximadamente, de agua a analizar.

Se dejarán en un vaso, cuanto más ancho mejor, para tener más superficie de contacto, ya que el siguiente paso es introducir el vaso con el agua en la estufa a 105 °C. El agua se evapora y queda el residuo seco (en torno a 24 horas). Se deja enfriar y con una espátula se rasca hasta tener suficiente muestra para

depositarla en un tubo de ensayo. A continuación se le aplica el test de Meigen (véase Anexo 1) para comprobar la formación o no del aragonito.

Por otra parte, la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) requiere la preparación de la muestra de forma similar: se depositan un par de gotas encima de un porta de vidrio, se introduce en la estufa hasta que se evapore el agua. La preparación de la muestra implica su recubrimiento con polvo de oro superfino, éste le proporciona la conductividad eléctrica necesaria para llevar a cabo la microscopía.

Esta técnica permite observar la estructura de la muestra y se podrá afirmar así con más precisión cuál es el efecto de la temperatura en la formación del aragonito.

5

Resultados

5.1 Estudio del tiempo de transformación del aragonito a calcita en agua de abastecimiento a 25 °C.

El primer estudio que se realizó fue comprobar el tiempo que transcurre en revertir la formación calcita-aragonito, ya que en estas condiciones de temperatura y presión (atmosférica) la forma más estable es la calcita.

Para ello se llenó el bidón de alimentación al sistema (1 de la Figura 5) con agua de red de la localidad de San Vicente del Raspeig (Alicante), que presenta una dureza de 426 mg de CaCO_3/L (véase Anexo 2), lo cual es un valor elevado propio de la zona del Levante español, y por tanto es idónea para la realización de este estudio. Además, el agua presenta un pH de 7.82 y una conductividad eléctrica de 906 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a una temperatura de 25 °C.

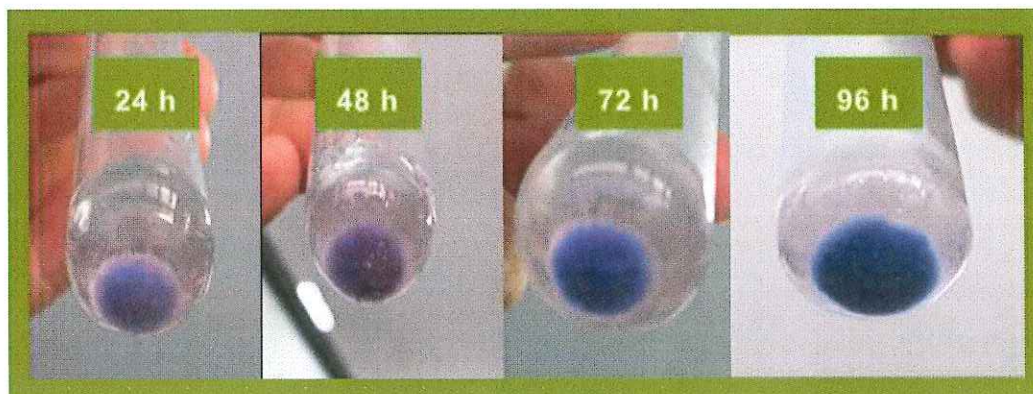


FIGURA 7.- EVOLUCIÓN DE LA REVERSIBILIDAD DEL MINERAL ARAGONITO FORMADO POR EL ANTICAL RF A LA ESTRUCTURA MÁS ESTABLE CALCITA

Una vez lleno el bidón, se pone en marcha el equipo con el antical RF apagado. Se deja circular el agua un par de minutos, pasado este tiempo para que el caudal se estabilice, se enciende el antical RF, dejando circular el agua unos 5 minutos. A continuación se extraen 3 L de muestra. Esta se deja en reposo, para que se extraigan las muestras con el paso del tiempo. Cada día se extraen 500 mL, los cuales se llevan a la estufa a 105 °C, donde el agua se evapora, quedando el residuo seco tras 24 h. Este se recoge con la ayuda de una espátula, para depositarla posteriormente en un tubo de ensayo. A este residuo seco se le aplicará el test de Meigen.

En la Figura 7 se pueden observar los resultados obtenidos:

Se puede afirmar que el aragonito formado tiene una duración de menos de 72 h, es decir, a partir del tercer día, el aragonito vuelve a su estructura más estable, formando el mineral calcita, ya que el color obtenido del test de Meigen no es tan violeta como el de los dos primeros días.

5.2 Estudio de la influencia de la temperatura en agua de abastecimiento

5.2.1 Análisis de muestras con el test de Meigen

Se llevarán a cabo tres experimentos a las siguientes temperaturas del agua: 25, 50 y 75 °C. Se procede de forma similar que para el caso de la reversibilidad del aragonito en calcita. Con la diferencia de que se extraen 500 mL de agua de red con el antical RF apagado y otros 500 mL con el antical encendido. Dichas muestras son llevadas a la estufa donde tras 24 h se extraerán ya secas para rascar con una espátula el sólido formado. A este sólido se le aplica el test de Meigen.

Este es el resultado obtenido:

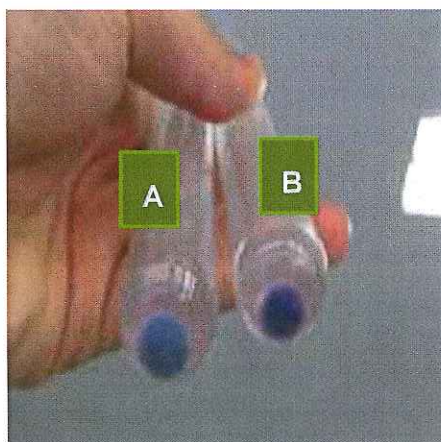


FIGURA 8.- DIFERENCIA ENTRE EL AGUA NO TRATADA CON EL ANTICAL RF (A) Y EL TRATADO (B) A 25 °C

Se puede apreciar la diferencia de color entre las dos muestras de la Figura 8. El tono del agua no tratada con el antical RF (A) es azulado mientras que el del agua tratada (B) es violeta. Atendiendo al test de Meigen, el aragonito se tintaba de violeta, por lo que podemos afirmar que sí se está formando este mineral.

Una vez puesta a punto la determinación experimental del aragonito con el test de Meigen, se repitió el procedimiento para las otras temperaturas: 50 y 75 °C. Antes de iniciar cada experimento, el bidón se vaciaba y limpiaba para luego volverlo a llenar con agua de red.

En la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos para el agua a 50 °C con y sin tratamiento y del mismo modo en la Figura 10 para la temperatura de 75 °C.

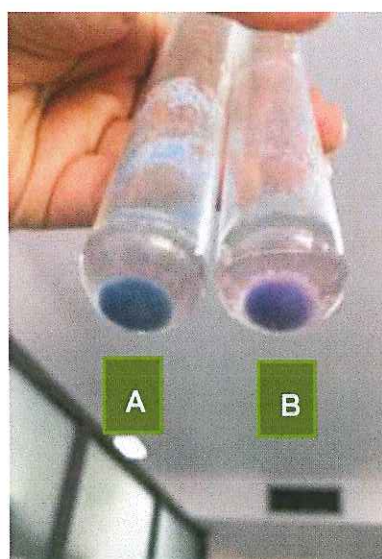


FIGURA 9.- DIFERENCIA ENTRE EL AGUA NO TRATADA CON EL ANTICAL RF (A) Y EL TRATADO (B) A 50 °C

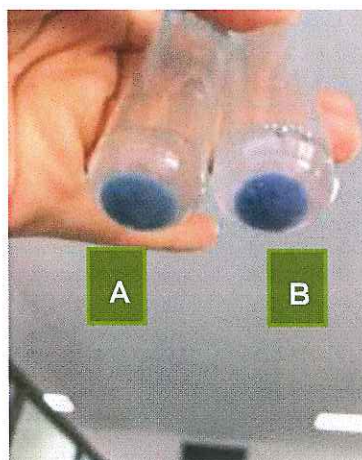


FIGURA 10.- DIFERENCIA ENTRE EL AGUA NO TRATADA CON EL ANTICAL RF (A) Y EL TRATADO (B) A 75 °C

Como se puede observar, para las temperaturas de 25 y 50 °C, se obtiene una coloración similar, y se podría afirmar que el comportamiento es prácticamente el mismo, con una conversión similar de aragonito.

Para la tercera temperatura, 75 °C, se observa una coloración violeta más tenue y por tanto hay una menor conversión de calcita a aragonito. Este comportamiento es el esperado, ya que la formación de calcita está más favorecida en las aguas calientes a presión atmosférica (Figura 4).

5.2.2 Análisis de muestras con Microscopia de Barrido Electrónico (SEM)

A continuación se presentan los resultados obtenidos por medio de la técnica del SEM. Gracias a ésta, es posible observar la estructura de los cristales formados, viendo así si se forma aragonito (tronco central con ramificaciones en las puntas, parecido a un tridente) o calcita (columna cuadrada que puede acabar en punta) y se podría tratar de cuantificar en la proporción en que se encuentran. Las figuras 12 y 14 muestran claras estructuras de aragonito obtenidas después del tratamiento con antical RF, mientras que la figura 16 muestra mezcla de estructuras de aragonito y calcita, para el ensayo realizado a 75 °C.

- T = 25 °C en las figuras 11 y 12.



FIGURA 11.- T = 25 °C SIN ANTICAL RF

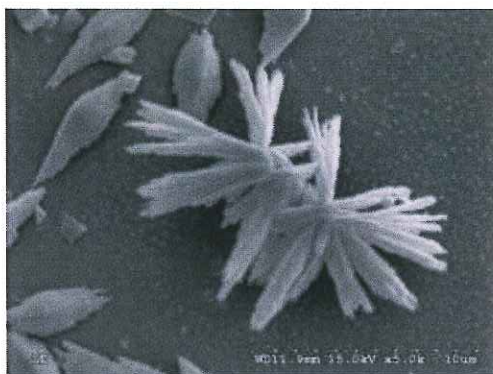


FIGURA 12.- T = 25 °C CON ANTICAL RF

- T = 50 °C en las figuras 13 y 14.



FIGURA 13.- T = 50 °C SIN ANTICAL RF



FIGURA 14.- T = 50 °C CON ANTICAL RF

- T = 75 °C en las figuras 15 y 16.

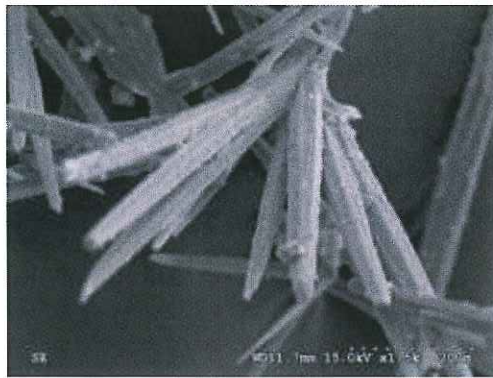


FIGURA 15.- T = 75 °C SIN ANTICAL RF

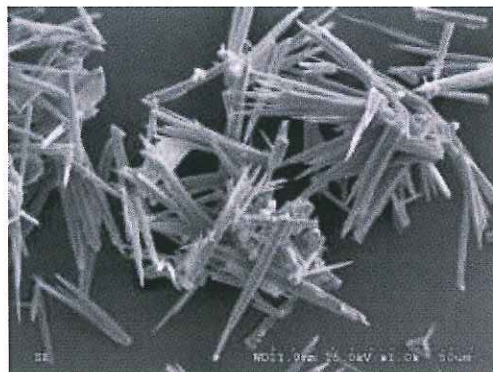


FIGURA 16.- T = 75 °C CON ANTICAL RF

5.3. Aplicación del test de Meigen a aguas sintéticas

Se ha contemplado la posibilidad de que ciertos iones pueden crear interferencias en el test de Meigen, dando lugar a coloraciones diferentes a la obtenida con carbonato cálcico puro. En la figura 18 se muestra el color blanco obtenido en este caso.



FIGURA 18.- CaCO_3 PURO CON EL TEST DE MEIGEN

Se llevaron a cabo ensayos con agua sintética, preparada con agua destilada y CaCO_3 puro, disuelto con distintos ácidos.

Para ello se preparó una disolución de 50 L con 500 ppm de CaCO_3 (Anexo 3), acidificando hasta que desapareciera la turbidez.

5.3.1. Ensayo con ácido clorhídrico

El primer ensayo fue llevado a cabo con HCl 1 M (Anexo 3). Una vez se consigue que la disolución se quede transparente ($\text{pH} = 5-6$) se deja reposar 4 días hasta que se consigue una estabilización del pH a 7.7.

Se procede de la misma forma que para el agua de red, con y sin antical RF, con análisis de muestras con el test de Meigen (Figura 19),

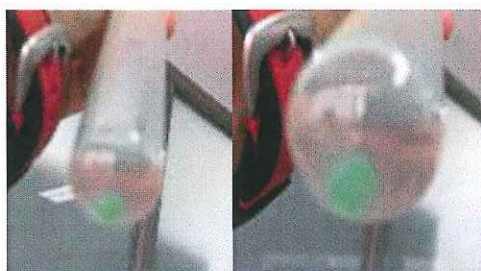


FIGURA 19.- RESULTADO DEL TEST DE MEIGEN PARA AGUA DESTILADA CON CaCO_3 ACIDIFICADA CON HCL 1M. MUESTRA SIN ANTICAL RF (IZQUIERDA) Y MUESTRA CON ANTICAL RF (DERECHA)

Se puede observar que no hay diferencia entre las dos muestras, y que en este caso presentan coloración verde. El cobalto forma complejos con el cloro (Burriel et al., 1983), por lo que posiblemente el test de Meigen no podría ser válido para sistemas donde haya cloruro en exceso, ya que interfiere en el test.

5.3.2. Ensayo con ácido nítrico

En el test de Meigen se utiliza nitrato de cobalto (II), y por ello se utilizó para acidificar HNO_3 1 M (Anexo 3), para obtener una disolución de CaCO_3 de 500 ppm con agua destilada.

Los resultados obtenidos, Figura 20, son los siguientes:

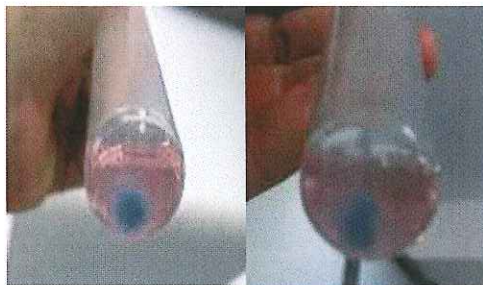


FIGURA 17.- RESULTADO DEL TEST DE MEIGEN PARA AGUA DESTILADA CON CaCO_3 ACIDIFICADA CON HNO_3 1 M. MUESTRA SIN ANTICAL RF (IZQUIERDA), MUESTRA CON ANTICAL RF (DERECHA)

Se observa el mismo color azulado para los dos casos, igual que ocurría con el agua de abastecimiento sin tratar, por tanto no se ha conseguido obtener el color blanco de la calcita ni el violeta del aragonito. Este comportamiento se puede explicar de la siguiente forma:

Una disolución acuosa de nitrato de cobalto (II) es de color rosa porque existe en disolución el ión complejo $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, pero si a la disolución se le añaden iones cloruros o nitratos, pueden desplazar las moléculas de H_2O y formar parte de un nuevo complejo, dando otra tonalidad diferente (Anexo 5). Este mecanismo podría explicar la tonalidad verde de la figura 19 y azul de la figura 20, así como de la del agua de red sin tratar con el antical RF (www.heurema.com).

6

Conclusiones

Las aguas de abastecimiento sometidas al antical RF han sido analizadas con test de Meigen, que muestra un apreciable cambio de color de azul a violeta.

La coloración azul que muestra el test, diferente al color blanco obtenido con calcita pura, podría ser debida a la presencia de otros iones presentes en el agua de abastecimiento. El cambio estructural de la calcita a aragonito se detecta con la aparición de color violeta, como se indica en el test de Meigen.

Para asegurar que los resultados obtenidos con el anterior test son fiables, se ha llevado a cabo análisis con la técnica instrumental de Microscopía de Barrido Electrónico.

Las estructuras de los cristales formados concuerdan con los resultados obtenidos en el test de Meigen. Se observa un comportamiento muy similar para las temperaturas de 25 y 50 °C, ya que se forman prácticamente las mismas cantidades de cristales aragonito. Para la temperatura de 75 °C, la formación de estos cristales es menor en cantidad. Por lo que se puede afirmar que para temperaturas menores a 75 °C, se crea una gran cantidad de aragonito, y por tanto, la temperatura desempeña un papel importante en el rendimiento del antical RF. Por otra parte, se ha demostrado que el test de Meigen es válido para analizar aguas donde haya formación de aragonito.

La reversibilidad del aragonito en calcita en menos de 72 h ha sido corroborada en este trabajo, como había sido indicado en experiencias realizadas por la empresa ESALTIA, S.L. En último lugar, el estudio con aguas sintéticas diferentes utilizando el test de Meigen indica que las coloraciones observadas pueden ser debidas a la formación de complejos de cobalto, a partir de iones presentes y en distintas condiciones de pH.

Líneas de investigación

Presenta gran interés el estudio del gradiente de temperaturas para obtener una temperatura límite, en la cual el rendimiento del antical RF empieza a disminuir. La variación de caudales podría ser un importante factor a tener en cuenta, así como modificar las frecuencias y las amplitudes de las ondas generadas en el antical RF, con la función de intentar mejorar el rendimiento a altas temperaturas. Incluso cuantificar cuánta cal se está inhibiendo en el sistema.

Por otra parte, el test de Meigen se muestra útil para este dispositivo. Es fácil y bastante rápido, y proporciona un diagnóstico del comportamiento del antical RF.

Nuevas investigaciones con este equipo podrían ser realizadas en este caso en sentido biológico, puesto que se utiliza la resonancia, y es posible que también

afecte a las membranas de ciertas bacterias o algas, y se puede usar como bactericida.

7

Bibliografía

- Catli, Y. (January 2009). *Studying electric field effect on wáter by analysing the instrument "hydronic"*.
- Rice, E. W., Baird, R. B., Eaton, A. D., Clesceri, L. S. (22 nd Edition, 2016). *Standard Methods for the examination of water and wastewater*.
- Boluda N. (2016). *Determinación de parámetros en aguas implicadas en procesos de desalación*. <http://hdl.handle.net/10045/37077>
- Ayan, T. (April 1, 1965). *Chemical staining methods used in the identification of carbonate minerals*.
- Kato, K., Wada, H., Fujioka, K. (August 5, 2002). *The application of chemical staining to separate calcite and aragonite minerals for micro-scale isotopic analyses*.
- Burriel Martí, F., Lucena Conde, F., Arribas Jimeno, S., Hernández Méndez, J. (1983). *Química analítica cualitativa*.
- Páginas web:
 - www.facsa.com
 - www.heurema.com
 - www.esaltia.com (Miguel Escortell)
 - www.aquasonic.es
 - www.anseros.de
 - <http://www.esaltia.com/servicios-y-equipos/equipos-de-ozono/otras-tecnologias/sistemas-antical-mediante-emision-de-ondas-radio-electromagneticas-variables-de-baja-frecuencia/>

Anexo 1

Test de Meigen

Procedimiento

Con este test es posible diferenciar las dos formas alotrópicas del carbonato cálcico (CaCO_3), es decir, calcita y aragonito. Para ello será necesario preparar una disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 N. Ésta se hierve 2 minutos con el polvo de CaCO_3 que se extraiga de la muestra, dicho polvo debe estar cubierto por la disolución de nitrato de cobalto. Se deja enfriar hasta que decante el carbonato en el fondo de un tubo de ensayo. Si el carbonato decantado es de una tonalidad:

- Blanca: será calcita
- Violeta: será aragonito

(Ayan, 1965).

Fundamento teórico

Esta diferencia de color es debida a las diferentes características cristalográficas del carbonato. Por una parte la calcita tiene una estructura hexagonal-romboédrica, mientras que el aragonito presenta una estructura ortorrómbica "pseudo-hexagonal". Gracias a esta estructura, el Co es capaz de depositarse y quedar retenido en la red cristalina del aragonito, tiñendo así el mineral, por lo que se produce el proceso físico-químico de adsorción, que no es capaz de darse en la estructura de la calcita. (Ayan, 1965).

Preparación de la disolución de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0.1 N

El reactivo del que se dispone es $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en estado sólido, con un peso molecular, P_M , de 291.03 g/mol.

$$P_{M \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \text{ puro}} = 182.95 \text{ g/mol}$$

La Normalidad (N) viene expresada por: $N = \frac{N^\circ \text{ equivalentes}}{L}$

Se desea preparar una disolución de Volumen (L) 0.1 L y de Normalidad 0.1. Por tanto:

$$N^\circ \text{ equivalentes} = 0.1 * 0.1 = 0.01$$

$$\text{Equivalente} = \frac{P_{M \text{ puro}}}{\text{Carga catión } (\text{Co}^{2+})} = \frac{182.95}{2} = 91.475$$

$$N^\circ \text{ equivalentes} = \frac{\text{masa}}{\text{equivalente}} \rightarrow \text{masa} = 0.01 * 91.475 = 0.915 \text{ g}$$

Se deberían diluir 0.915 gramos de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ en 100 mL de agua destilada si el reactivo fuera puro. Al estar hidratado se debe tener en cuenta:

$$0.915 \text{ g puro} = \frac{291.03 \frac{\text{g hidratado}}{\text{mol}}}{182.95 \frac{\text{g puro}}{\text{mol}}} = 1.456 \text{ g}$$

Se deberán pesar 1.456 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y diluir con 100 mL de agua destilada.

Anexo 2

Dureza del agua

Método

El método para determinar la dureza del agua es calcular ésta a partir de los resultados de las valoraciones aisladas de calcio y magnesio, (Rice et al., 2016). Relacionados entre sí por la siguiente expresión:

$$\text{Dureza, [mg equivalentes CaCO}_3\text{/L]} = 2.497[\text{Ca, mg/L}] + 4.118[\text{Mg, mg/L}]$$

Las analíticas para estos dos cationes estarán determinadas por valoraciones (Boluda, 2016), las cuales se presentan a continuación:

Calcio (Ca²⁺)

1. Verter 100 mL de agua problema (agua de red de San Vicente del Raspeig, extraída en el IUACA el 09/06/2016) en un Erlenmeyer.
2. Añadir 2 mL de KOH (25% en peso).
3. Adicionar de 5 a 10 gotas de indicador ácido calconcarboxílico.
4. Valorar con EDTA 0.1 M.

La concentración de Ca²⁺ (mg/L) viene expresada por la siguiente expresión:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{(V_1 - V_2) * 4.008 * 1000}{V_m}$$

Siendo:

V₁: volumen consumido por la muestra de EDTA

V₂: volumen de EDTA consumido por el blanco

V_m: volumen de muestra

Volúmenes expresados en mL

Magnesio (Mg²⁺)

1. Verter 100 mL de agua problema (agua de red de San Vicente del Raspeig, extraída en el IUACA el 09/06/2016) en un Erlenmeyer.
2. Añadir 2 mL de disolución amortiguadora NH₄Cl/NH₄OH (*).
3. Adicionar 2 gotas de indicador Merck (obteniendo un color rojizo).
4. Valorar con EDTA 0.1 M hasta viraje (hasta un color verdoso).

La concentración de Mg²⁺ (mg/L) viene expresada por la siguiente expresión:

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[(V_1 - V_2) - V_3] * 2.431 * 1000}{V_m}$$

Siendo:

V_1 : volumen consumido por la muestra de EDTA

V_2 : volumen consumido de EDTA por la muestra en el análisis del calcio

V_3 : volumen de EDTA consumido por el blanco

V_m : volumen de muestra

Volúmenes expresados en mL

Resultados

La analítica se hizo por triplicado, por tanto se tienen tres muestras. El blanco se hizo con agua destilada:

TABLA 1.- RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL CALCIO

	Calcio		
	V EDTA (mL)	V_m	$[Ca^{2+}]$ mg/L
Blanco	0	100	
Muestra 1	2.70		108.2
Muestra 2	2.64		105.8
Muestra 3	2.68		107.4

TABLA 2.- RESULTADOS OBTENIDOS PARA EL MAGNESIO

	Magnesio		
	V EDTA (mL)	V_m	$[Mg^{2+}]$ mg/L
Blanco	0	100	
Muestra 1	4.26		37.9
Muestra 2	4.24		38.9
Muestra 3	4.28		38.9

TABLA 3.- RESULTADO DE LA DUREZA DEL AGUA

	Dureza [mg de CaCO ₃ /L]	Promedio
Muestra 1	426.4	426.4
Muestra 2	424.4	
Muestra 3	428.4	

Como se puede ver en la Tabla 3, se ha obtenido una dureza de 426 mg de CaCO₃/L, es decir, 42.6 °fH.

(*)Preparación de la disolución amortiguadora NH₄Cl/NH₄OH:

Disolver 16.9 g de NH₄Cl en 143 mL de NH₄OH al 25% en peso. Añadir 1.179 g de EDTA*Na₂ y 0.644 g de MgCl₂*6H₂O. Diluir con agua destilada hasta 250 mL.

Anexo 3

Preparación de disoluciones

Ácido clorhídrico (HCl)

Se desea preparar una disolución de HCl 1 M a partir del concentrado al 37% en peso.

Dicho concentrado tiene una densidad, $\rho = 1.19 \text{ g/cm}^3$. El peso molecular del HCl, $P_M = 36.46 \text{ g/mol}$. Por tanto:

$$1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 36.46 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 36.46 \frac{\text{g}}{\text{L}} \rightarrow \text{se desea preparar un 1 L de HCl 1 M} \\ \rightarrow 36.46 \text{ g}_{\text{HCl}}$$

Como el concentrado de partida no está al 100%:

$$1.19 \frac{\text{g}_{\text{disolución}}}{\text{mL}_{\text{disolución}}} * \frac{37 \text{ g}_{\text{HCl}}}{100 \text{ g}_{\text{disolución}}} = 0.4403 \frac{\text{g}_{\text{HCl}}}{\text{mL}_{\text{disolución}}}$$

El volumen a extraer del concentrado será:

$$36.46 \text{ g}_{\text{HCl}} * \frac{1}{0.4403} \frac{\text{mL}_{\text{disolución}}}{\text{g}_{\text{HCl}}} = 82.81 \text{ mL}_{\text{disolución}} \approx 83 \text{ mL}_{\text{disolución}}$$

Por tanto serán necesarios 83 mL de disolución y adicionar agua destilada hasta enrasar a 1 L.

Ácido Nítrico (HNO₃)

Se desea preparar una disolución de HNO₃ 1 M a partir del concentrado al 65% en peso.

Dicho concentrado tiene una densidad, $\rho = 1.39 \text{ g/cm}^3$. El peso molecular del HNO₃, $P_M = 63.01 \text{ g/mol}$. Por tanto:

$$1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 63.01 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 63.01 \frac{\text{g}}{\text{L}} \rightarrow \text{se desea preparar un 1 L de HNO}_3 \text{ 1 M} \\ \rightarrow 63.01 \text{ g}_{\text{HNO}_3}$$

Como el concentrado de partida no está al 100%:

$$1.39 \frac{\text{g}_{\text{disolución}}}{\text{mL}_{\text{disolución}}} * \frac{65 \text{ g}_{\text{HCl}}}{100 \text{ g}_{\text{disolución}}} = 0.9035 \frac{\text{g}_{\text{HNO}_3}}{\text{mL}_{\text{disolución}}}$$

El volumen a extraer del concentrado será:

$$63.01 \text{ g}_{\text{HNO}_3} * \frac{1}{0.9035} \frac{\text{mL}_{\text{disolución}}}{\text{g}_{\text{HNO}_3}} = 69.74 \text{ mL}_{\text{disolución}} \approx 70 \text{ mL}_{\text{disolución}}$$

Por tanto serán necesarios 70 mL de disolución y adicionar agua destilada hasta enrasar a 1 L.

Disolución de 500 ppm de CaCO_3

En el laboratorio se dispone de CaCO_3 puro, por lo que si se desea preparar una disolución de 500 ppm, o lo que es lo mismo, ppm = mg/L, se deberá saber para cuánto volumen es la disolución y con una multiplicación se obtendrá la masa a pesar de CaCO_3 . Por ejemplo:

Para una disolución de 50 L:

$$500 \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 50 \text{ L} = 25000 \text{ mg} = 25 \text{ g de } \text{CaCO}_3$$

Anexo 4

Especificaciones del dispositivo experimental

- Bomba encargada de la circulación del agua a razón de 22 L/min: bomba de arrastre magnético modelo TMB-65U con junta vitón y rosca de salida BST con rosca de salida bifásica.
- Filtro de seguridad de tamaño de poro de 5 micras.
- Rotámetro corto FC. Rango de caudal de 200 a 2500 L/h. Conexión rosca PVC hembra de ½". Tubo en trogamí. Flotador de acero inoxidable.
- Resistencia modelo 01351NM2 de 2000 vatios de potencia. Longitud de la misma de 60 cm de acero inoxidable. 1.5 metros de cable de silicona.
- Bomba para la agitación del bidón de alimentación: bomba de pecera sumergible Syncra de 950 L/h.
- Termopar tipo K. Vaina de acero inoxidable de 3 x 300 mm. Aislamiento mineral, unión aislada. Casquillo. 3 metros de cable aislado con PVC.
- Caja de control PID de la marca Desin modelo BS2100. Con protección térmica e interruptores de encendido y apagado.

Anexo 5

Complejos del Co (II)

Los compuestos de coordinación del cobalto(II), no tan conocidos como los de Co(III) que fueron los primeros estudiados, son también importantes, dado que el ion dispone de 7 electrones en los orbitales 3d, ello hace que el desdoblamiento de esos orbitales en función de la interacción con los ligandos, grupos con pares de electrones solitarios, permita saltos electrónicos por absorción de energía luminosa en el espectro visible, que provoca que el compuesto tome colores complementarios espectaculares, muy apropiados para ser visionados en foto digital.

La serie espectroquímica de Tsuchida, clasifica los ligandos por su interacción con los iones centrales, en este caso el Co(II), sería $I^- < Br^- < Cl^- < F^- < R-OH < H_2O < NCS^- < NH_3 < CN^-$.

Radiación absorbida	UV	Violeta	Indigo	Azul	Azul verdoso	Verde	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Púrpura
λ (nm)	<400	410	430	480	500	530	560	580	610	680	720
Energía (cm ⁻¹)	25000	24400	23200	20800	20000	18900	17900	17300	16400	14700	13900
Color del compuesto	Incoloro	Amarillo limón	Amarillo	Naranja	Rojo	Púrpura	Violeta	Indigo	Azul	Azul verdoso	Verde

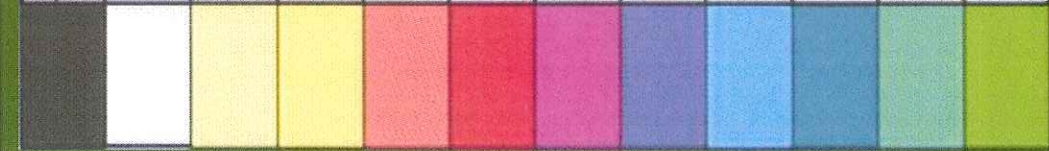


FIGURA 18.- COLORES POSIBLES DE LOS COMPUESTOS DEL Co (II)

Cuanto mayor sea la interacción con los orbitales d, según su orientación espacial, mayor desdoblamiento, y por lo tanto, mayor será la diferencia energética, mayor la frecuencia de la radiación absorbida, menor su longitud de onda. En función de eso la radiación absorbida, los colores que se observan vienen dados en la Figura 21.

Sin embargo todavía pueden producirse modificaciones en las energías absorbidas, en este caso, dado que los ligandos, pueden tomar una disposición alrededor del Co(II), octaédrica y si la distorsión de los ligandos es grande, tetraédrica e incluso cuadrado plana, dando lugar a diferentes desdoblamientos orbitales.