

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería
Metalúrgica

Profesora Patrocinante:
Dra. Vilma Sanhueza Núñez

Profesor Supervisor:
Sr. Roberto Fustos Toribio

USO DE MATERIALES ZEOLÍTICOS, UNO NATURAL Y OTRO SINTÉTICO EN LA DISMINUCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CATIONES Na, Ca Y Mg EN UNA DISOLUCIÓN SALINA



Felipe Andrés Cid González

Informe de Memoria de Título para optar al Título de
Ingeniero Civil de Minas.

Abril, 2020

Resumen

El rápido crecimiento de la población mundial, el aumento de la demanda de agua en distintos sectores de la industria y, además, el cambio climático que está enfrentando el planeta ha conllevado a que la humanidad afronte un problema y desafío en la actualidad, la escasez de agua dulce. En particular, la desalinización de agua de mar surge como una alternativa para solucionar el déficit de agua dulce que existe, siendo la tecnología de osmosis inversa a base de membranas la mayormente utilizada a nivel mundial para desalinizar agua de mar. Este tipo de tecnología produce un residuo altamente concentrado de sales, que generalmente es descargado directamente al mar si la planta desalinizadora se encuentra cerca de la costa, causando variaciones de salinidad en los puntos de descarga y un posible daño ambiental al medio marino que lo rodea.

El residuo (salmuera) contiene sales disueltas, compuestas mayoritariamente de sodio, calcio y magnesio por lo cual las zeolitas parecen ser indicadas para disminuir la concentración de estos cationes, gracias a las propiedades que presentan, tales como su capacidad de intercambio catiónico y, tamaño de poro microporoso la cual le permite actuar como tamiz molecular. Este trabajo tuvo como fin evaluar el comportamiento y la efectividad de 2 materiales zeolíticos, uno de origen natural y otro sintético en la disminución de Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} de una salmuera preparada en laboratorio que trata de replicar las condiciones de un concentrado de osmosis inversa y, por tanto, de esta forma reducir el impacto ambiental que podrían producir los cationes en el medio marino.

Los objetivos propuestos fueron llevados a cabo mediante la utilización de diversas técnicas de análisis, tales como: difracción de rayos X, fluorescencia de rayos X y microscopía electrónica de barrido para caracterizar los materiales utilizados, además se utilizó la técnica de espectrometría de absorción atómica para cuantificar los cationes de interés presentes en la salmuera.

En cuanto al intercambio catiónico entre los materiales zeolíticos y la salmuera, estos ocurrieron durante los primeros 60 [min] de iniciada la reacción. El material zeolítico sintético retuvo más cationes en su estructura que el material de origen natural, 45,20 [mg/g] de Na^+ durante los primeros 30 [min] de contacto material-salmuera, 5,17 [mg/g] de Ca^{2+} en los primeros 30 [min] y 0,46 [mg/g] de Mg^{2+} durante la primera hora de contacto con la salmuera.

Abstract

The rapid growth of the world population, the increase of water demand in different sectors of industry, and the climate change that the planet is facing has led to that humanity confront a present problem and challenge, the scarcity of fresh water. Desalination of seawater emerges as an alternative to solve the deficit of fresh water that exists, being the membrane-based reverse osmosis technology the most widely used, worldwide to desalinate seawater. This type of technology produces a residue highly concentrated in salts, which is generally discharged directly to the sea if the desalination plant is near the coast, causing variations of salinity at the discharge points and environmental damage to the marine environment that surrounds it.

The residue (the brine) contains dissolved salts, mostly composed of sodium, calcium and magnesium. The zeolites seem to be indicated to decrease the concentration of these cations, thanks to the properties they present, such as their cation exchange capacity and their micro pore size that allows it to act as a molecular sieve. The purpose of this work was to evaluate the behavior and effectiveness of two zeolitic materials, one natural and the other synthetic, in reduction of Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} of a brine prepared in the laboratory which tries to replicate the conditions of a reverse osmosis concentrate; therefore in this way reduce the environmental impact that the cations could produce in the marine environment.

The proposed objectives were carried out through the use of various analysis techniques such as: X-ray diffraction, X-ray fluorescence and scanning electron microscopy to characterize the materials used, in addition to the atomic absorption spectrometry technique was used to quantify the cations of interest present in the brine.

As for the cationic exchange between the zeolitic materials and the brine, these occurred during the first initial 60 [min] of the reaction. The synthetic zeolitic material retained more cations in its structure than the natural origin material, 45,20 [mg/g] of Na^+ during the first 30 [min] of material-brine contact, 5,17 [mg/g] of Ca^{2+} in the first 30 [min], and 0,46 [mg/g] of Mg^{2+} during the first hour of contact with the brine.

Agradecimientos

Porque Jehová da la sabiduría, y de su boca viene el conocimiento y la inteligencia. (Proverbios 2:6). Gracias Dios por haberme ayudado en esta etapa universitaria porque sin ti nada hubiese podido lograr por cuenta propia, duro fue el camino más tú alivianaste mis pasos, muchas horas de estudio, mucho tiempo desvelado, pero tú me diste esa fuerza que necesitaba para seguir adelante y ser alguien en la vida. Gracias por abrir las puertas para que haya podido ingresar a la universidad, por permitir que obtuviera las becas de mantención y gratuidad que permitieron sustentarme durante los años de estudio y así, no ser una carga económica para mis padres.

Quiero agradecer a mis padres y hermano que me apoyaron durante estos años, gracias madre por despertarme cada mañana que entraba temprano para ir a la U, por apagar la luz de mi pieza, sacar el notebook y los cuadernos de encima de la cama cuando me quedaba dormido estudiando. Gracias padre por ir a dejarme al terminal de buses a las 6 am cada día que entraba temprano, sin importar el sueño o el frío que sintieras estuviste ahí. Gracias hermano por motivarme a seguir adelante, por disponer tu hogar para que yo fuese a estudiar english desde la plataforma on line, cuando en ese entonces no tenía internet en mi hogar.

Gracias profesor René por haberme dejado hacer la práctica profesional con usted, ya que sin ella no hubiese podido titularme. Gracias Srta. Mónica Uribe por su gestión y amabilidad para analizar las muestras de DRX y FRX, Srta. Nolvía campos por analizar las muestras con el MEB, gracias Srta. Miriam Oliva y Srta. Evelyn por ayudarme con los materiales que necesitaba y resolver dudas, gracias Sebastián Benedetti por ayudarme en la parte experimental que fue la mayor parte del trabajo y además analizar las muestras con EAA y gracias Dra. Vilma Sanhueza por haberme dado la oportunidad de realizar la memoria con Ud., darme sugerencias sobre el trabajo y ayudarme a corregir el escrito.

Agradecer a mis compañeros más cercanos, que fueron parte importante de este largo recorrido, ayudándome en el ramo de inglés que más me costaba entender, escuchar y hablar, ayudar a revisar los diálogos que creaba para las tareas, a traducir textos, explicarme cuando no entendía la materia y sobre todo hacer grato el paso por la universidad. Finalmente, agradecer a los seres queridos que estuvieron conmigo durante estos años y que siguen siendo parte de mi vida, presentes en los momentos buenos y malos, en la soledad y angustia, en la felicidad y amor.

Contenido

Capítulo 1:	1
Introducción	1
1.1. Generalidades.....	2
1.2. Objetivo(s).....	3
1.2.1. General	3
1.2.2. Específicos.....	3
1.3. Alcances	4
Capítulo 2:	5
Antecedentes	5
2.1. Escasez de agua.....	6
2.2. Desalinización	6
2.2.1. Sistema Térmico	9
2.2.2. Sistemas por Membranas	10
2.3. Osmosis Inversa	11
2.4. Salmuera o Concentrado proveniente de la Osmosis Inversa	14
2.4.1. Características de la salmuera proveniente del agua de mar	15
2.4.2. Impacto medioambiental producto del vertido de salmueras	17
2.4.3. Métodos para el tratamiento de salmueras.....	23
2.5. Zeolitas	28
2.5.1. Clasificación de zeolitas	31
2.5.1.1. Según su estructura.....	31
2.5.1.2. Según el diámetro de poros	33
2.5.1.3. Según su relación Si/Al	34
2.5.2. Propiedades de las zeolitas	35
2.5.2.1. Tamiz Molecular.....	35

2.5.2.2. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)	35
2.5.2.3. Adsorción.....	36
2.5.2.4. Catálisis	37
2.5.3. Usos de la zeolita.....	38
Capítulo 3:	41
Desarrollo Experimental	41
3.1. Metodología analítica	42
3.1.1. Difracción de rayos X (DRX)	42
3.1.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)	43
3.1.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB), Scanning electron microscopy (SEM).....	43
3.1.4. Espectrometría de absorción atómica (EAA).....	44
3.2. Muestra.....	45
3.2.1. Preparación de la disolución salina	45
3.2.2. Zeolita Natural.....	46
3.2.2.1. Caracterización de Zeolita natural.....	46
3.2.3. Material Zeolítico Sintético Sódico	49
3.2.3.1. Caracterización de material zeolítico sintético.....	50
3.3. Metodología Experimental.....	52
3.3.1. Beneficio del material zeolítico sintético	52
3.3.2. Intercambio Catiónico entre ZN y Salmuera	52
3.3.3. Intercambio Catiónico entre K-MZ y Salmuera	54
Capítulo 4:	55
Resultados	55
4.1. Beneficio del material zeolítico sintético	56
4.2. Intercambio Catiónico de la zeolita natural (ZN) de Quinamávida	57
4.3. Intercambio Catiónico del material zeolítico sintético (K-MZ).....	59

4.4. Comparación de resultados entre la zeolita natural (ZN) y el material zeolítico sintético potásico (K-MZ)..... 65

Conclusiones y recomendaciones..... 69

Referencias..... 72

Anexos 80

Anexo A: Beneficio del material zeolítico sintético (de Na-MZ a K-MZ) 80

Anexo B: Ajuste de pH 84

Anexo C: Procedimiento de Intercambio catiónico de material zeolítico con la salmuera 85



Índice de Figuras

Figura 2.2–1: Distribución de la capacidad de desalinización de instalaciones operativas en función del agua de alimentación. (Fuente: Modificado de [15]).	8
Figura 2.2–2: Representación de un sistema de desalinización [18].	9
Figura 2.2–3: Distribución de la capacidad de desalinización de instalaciones operativas en función de la tecnología usada (Fuente: Modificado de [15]).	11
Figura 2.3–1: Principio de la Osmosis Natural y la Osmosis Inversa [23].	12
Figura 2.3–2: Esquema básico de una planta de Osmosis Inversa que desaliniza agua de mar [18].	13
Figura 2.4–1: Volumen en [$Mm^3/día$] de salmuera producida a una distancia de: a) Menos de 10 [km] de la línea de la costa y b) Más de 50 [km] de la línea de la costa (Fuente: Modificado de [15]).	23
Figura 2.5–1: Estructura básica de una zeolita, (Fuente: Modificado de [66,67]).	29
Figura 2.5–2: Formación natural de las zeolitas (Fuente: Obtenida con permiso de Zeo, inc. Y modificada de [68]).	30
Figura 2.5–3: Unidades de Construcción Secundarias y sus símbolos. El número entre paréntesis indica la frecuencia de ocurrencia [57].	32
Figura 2.5–4: Formación de una zeolita a partir de a) PBU de tetraedros de Sílice o Aluminio, b) SBU, c) CBU y d) Estructura de zeolita (Fuente: Modificado de [57]).	33
Figura 2.5–5: Ejemplo conceptual del proceso de adsorción de una molécula en una zeolita [75].	37
Figura 3.1–1: Equipo de DRX Bruker axs D4 Endeavor, ubicado en el instituto GEA de la UdeC. Vista de equipo completo (figura izquierda), vista de porta muestras (figura derecha).	42
Figura 3.1–2: Equipo de FRX Rigaku ZSX Primus II, ubicado en el instituto GEA de la UdeC. Vista de equipo completo (figura izquierda), vista de porta muestras (figura derecha).	43
Figura 3.1–3: Microscopio electrónico de barrido modelo Vega LSH, ubicado en el instituto GEA de la UdeC.	44
Figura 3.1–4: Equipo de Espectrometría Agilent Technologies 200 Series AA, ubicado en el instituto GEA de la UdeC.	45
Figura 3.2–1: Difractograma de la zeolita natural.	47
Figura 3.2–2: Micrografía de zeolita natural obtenida mediante MEB, clinoptilolita y heulandita (figura izquierda) [82], y mordenita (figura derecha).	49
Figura 3.2–3: Difractograma del material zeolítico sintético sódico [83].	50

Figura 3.2–4: Micrografía de material zeolítico Na-MZ obtenida mediante MEB.....	51
Figura 4.2–1: Intercambio catiónico del primer ensayo entre la ZN y la salmuera N°1 para los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+}	58
Figura 4.2–2: Intercambio catiónico del primer ensayo entre la ZN y la salmuera N°1 para el catión sodio.	59
Figura 4.3–1: Intercambio catiónico del primer ensayo entre el K-MZ y la salmuera N°1 para los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+}	60
Figura 4.3–2: Intercambio catiónico del primer ensayo entre el K-MZ y la salmuera N°1 para el catión sodio.	61
Figura 4.3–3: Intercambio catiónico del segundo ensayo entre K-MZ y muestra de salmuera N°2 para los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+}	63
Figura 4.3–4: Intercambio catiónico del segundo ensayo entre K-MZ y muestra de salmuera N°2 para el catión sodio.	64
Figura A- 1: Beneficio del material zeolítico sintético.....	81
Figura A- 2: Filtración al vacío.....	81
Figura A- 3: Nitrato de plata.	82
Figura A- 4: Eliminación de exceso de cloruro, antes de eliminar el exceso (figura izquierda), después de eliminar el exceso (figura derecha).	82
Figura A- 5: Secado de muestra luego de la limpieza y filtración al vacío.	83
Figura A- 6: Muestra sólida molida después del secado en la estufa.	83
Figura B- 1: Ajuste de pH, pH inicial (figura izquierda), pH final (figura derecha).....	84
Figura C- 1: Agitación mezcla salmuera-zeolita.....	85
Figura C- 2: Micropipeta graduada de 5 [mL].	86
Figura C- 3: Alícuotas tomadas de la solución en agitación.....	86
Figura C- 4: Jeringa con membrana para filtrar la solución.....	87
Figura C- 5: Filtrado luego de realizar el ensayo N°2.	87

Índice de Tablas

Tabla 2.4–1: Concentraciones de SDT para la Osmosis Inversa según tipo de fuente de agua. (Fuente: Modificado de [11]).....	15
Tabla 2.4–2: Caracterización de agua de mar y salmuera de RO (Fuente: Modificado de [31,33]).....	16
Tabla 3.2–1: Concentración de las disoluciones salinas.	46
Tabla 3.2–2: Resultados de FRX para la muestra de ZN.....	48
Tabla 3.2–3: Resultados de FRX para la muestra Na-MZ.....	51
Tabla 4.1–1: Composición química de material zeolítico sintético sin beneficiar y beneficiado.	56
Tabla 4.2–1: Resultados del primer ensayo de intercambio catiónico entre la ZN y la salmuera N°1.....	57
Tabla 4.3–1: Resultados del primer ensayo de intercambio catiónico entre el K-MZ y la salmuera N°1.	60
Tabla 4.3–2: Resultados del segundo ensayo de intercambio catiónico entre el K-MZ y la salmuera N°2.	63
Tabla 4.4–1: Retención de cationes en ZN y en K-MZ para el ensayo N°1 obtenidos de Tabla 4.2-1 y 4.3-1.....	65
Tabla 4.4–2: Retención de cationes en el K-MZ para el ensayo N°2.	67
Tabla 4.4–3: Resultados de FRX del beneficio de Na-MZ para obtener K-MZ.	67
Tabla 4.4–4: Resultados de FRX del K-MZ después de realizados los ensayos de intercambio catiónico.....	68

Índice de Ecuaciones

Ecuación (1): Retención de cationes en zeolita.....	53
--	----

Nomenclatura

UNIDADES DE MEDIDA:

[ppm]	Partes por millón
[mg/L]	Miligramos por litro
[mg/g]	Miligramos por gramo
[g/L]	Gramos por litro
[L/s]	Litros por segundo
[Mm ³ /día]	Millones de metros cúbicos por día
[m]	Metro
[µg/L]	Microgramos por litro
[km]	Kilómetro
[Å]	Ángstrom
[m ² /g]	Metros cuadrados por gramo
[g]	Gramo
[mL]	Mililitro
[meq]	Miliequivalente
[meq/L]	Miliequivalentes por litro
[meq/g]	Miliequivalentes por gramo
[M]	Molar
[min]	Minuto
[h]	Hora

TÉCNICA:

ZN	Material Zeolítico Natural
Na-MZ	Material Zeolítico Sódico
K-MZ	Material Zeolítico Potásico
SDT	Sólidos disueltos Totales
MSF	Multi-Stage Flash
MVC	Mechanical Vapour Compression
MED	Multi-Effect Distillation
DS	Destilación Solar
RO	Reverse Osmosis
ED	Electrodialisis
NF	Nanofiltración
VP	Vapour Compression
EDI	Electrodeionization
FO	Forward Osmosis
HYB	Hybrid
MD	Membrane Distillation
VMD	Vacuum Membrane Distillation
EDR	Electrodialysis Reversal
CCD	Circuito Cerrado de Desalinización
SAR	Sodium Adsorption Ratio
CO ₂	Dióxido de Carbono
PBU	Primary Building Unit
SBU	Secondary Building Unit
CBU	Composite Building Unit

CIC	Capacidad de Intercambio Catiónico
FCC	Fluid Catalytic Cracking
HC	Hidro craqueo
MTH	Methanol-to-Hydrocarbons
DRX	Difracción de Rayos X
FRX	Fluorescencia de Rayos X
SEM	Scanning electron microscopy
MEB	Microscopía electrónica de barrido
EAA	Espectrometría de Absorción Atómica

INSTITUCIONES:

UdeC	 Universidad de Concepción
GEA	Geología Económica Aplicada
OMS	Organización Mundial de la salud
IZA	International Zeolite Association
IDA	International Desalination Association
USEPA	United States Environmental Protection Agency

Capítulo 1:



Introducción

1.1. Generalidades

El agua es esencial para la vida humana, la producción de alimentos, producción de energía, mantenimiento de los ecosistemas saludables y para el desarrollo socioeconómico del planeta [1]. Sin embargo, hoy en día se está sufriendo una escasez que afecta ya a todo el planeta y se verá agravada a medida que crece la población mundial, las demandas de bioenergía y el cambio climático [2]. Debido a esto, surge la necesidad de obtener agua dulce de otras fuentes, por la cual el agua de mar nace como una alternativa para solucionar esta problemática. La forma de obtener agua dulce desde el agua de mar radica en la desalinización de esta, el cual puede realizarse mediante diferentes tecnologías dentro de las cuales se encuentra la evaporación y el uso de membranas, de esta última se encuentra la osmosis inversa, tecnología que ha sido ampliamente utilizada en Chile y alrededor del mundo producto de la eficiencia que presenta en cuanto a consumo energético y a capacidad selectiva, reteniendo más del 99,5% de sales disueltas [3].

Esta tecnología se basa en la purificación del agua mediante membranas semipermeables, el cual separa el agua de las sales obteniendo 2 corrientes, una corriente de permeado, que contiene una baja cantidad de sales (agua limpia recuperada del proceso) y un concentrado salado (salmuera) que contiene una mayor concentración de sales que es rechazada [4]. La vía regular de gestión de la salmuera proveniente de plantas desalinizadoras depende de la localización de estas, donde el concentrado de plantas ubicadas junto a aguas superficiales es descargado directamente al mar mientras que, en plantas ubicadas tierra adentro, sus concentrados salinos son tratados previamente antes de ser vertidos [5]. Ahora bien, existe evidencia que demuestra que hay organismos marinos que son sensibles a variaciones de salinidad, por tanto, la salmuera provoca un daño ambiental al medio marino que yace en los lugares de descarga, debido al aumento de la salinidad en zonas locales costeras del océano [6].

Los materiales zeolíticos sintéticos al igual que los naturales son aluminosilicatos que poseen propiedades catalizadoras, capacidad de intercambio catiónico, propiedades de adsorción, son estables en condiciones de temperatura extremas, además, de su funcionamiento como tamiz molecular y gran área superficial interna [7]. Por ende, el uso de zeolitas permitirá disminuir la concentración de sales contenidas en la salmuera antes de ser vertidas al mar, con el fin de reducir al mínimo el impacto ambiental que pueda ocasionar esta descarga de concentrado en la flora y fauna marina.

1.2. Objetivo(s)

1.2.1. General

Contribuir al conocimiento científico, evaluando la disminución de la concentración de los cationes Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} de una salmuera, a través del uso de dos materiales zeolíticos, con el fin de reducir el impacto ambiental que podrían producir los cationes en el medio marino.

1.2.2. Específicos

- Caracterizar los materiales zeolíticos, uno natural (ZN) y el otro sintético (K-MZ) incluyendo la mineralogía, composición química y morfología de las partículas.
- Beneficiar con potasio el material zeolítico sintético (Na-MZ) para potenciar el intercambio catiónico con los metales en solución, enriqueciendo el material zeolítico con potasio (K-MZ) y empobreciéndola de sodio.
- Realizar ensayos de laboratorio con 2 tipos de materiales zeolíticos, uno sintético (K-MZ) y otro natural, con el fin de determinar la efectividad de cada una en el tratamiento de la salmuera.
- Cuantificar a distintos tiempos la concentración de sodio, calcio y magnesio en la salmuera en contacto con el material zeolítico.

1.3. Alcances

El presente trabajo es un estudio preliminar que busca explorar una alternativa de tratamiento de salmuera proveniente de plantas desalinizadoras que usan la tecnología de osmosis inversa, en el cual sus vertidos de salmuera son descargadas directamente al mar.

El estudio se realizó a escala de laboratorio con el uso por separado de dos materiales zeolíticos, uno sintético y otro natural. El material zeolítico sintético fue facilitado por la Dra. Vilma Sanhueza y sintetizado en el Laboratorio de Zeolitas perteneciente al Instituto de Geología Económica Aplicada (GEA) de la Universidad de Concepción y, la zeolita natural proviene de un yacimiento ubicado en Quinamávida, Región del Maule, Chile.



Capítulo 2:



Antecedentes

2.1. Escasez de agua

Uno de los problemas y desafíos que está enfrentando el mundo entero es la escasez de agua dulce, producto del rápido crecimiento de la población, el impacto del cambio climático y estrés hídrico debido a nuevas demandas de agua en la agricultura, industrias, usos urbanos y sector turístico [8]. Sin embargo, la demanda de agua en el mundo seguirá aumentando significativamente durante las próximas 2 décadas, donde la demanda para uso industrial y doméstica tendrán un crecimiento más rápido que el sector agrícola, aunque la agricultura seguirá siendo el mayor usuario del recurso. A comienzos de la década del 2010, aproximadamente el 27% de la población mundial (1.900 millones) vivía en zonas con potencial escasez severa de agua; para el 2050 esta cantidad podría aumentar a valores entre 2.700 y 3.200 millones de personas [9]. En el caso de Chile, existen 2 problemas naturales que causan la situación déficit del recurso hídrico, anualmente en invierno, ocurre una gran cantidad de flujo de escorrentía cuando la agricultura no lo necesita y, el segundo problema es la distribución territorial del agua de forma desigual a lo largo del país, lo cual hace que la zona norte y centro que cuentan con un clima especial para la agricultura no dispongan de suficiente agua [10].

Para abatir la problemática de la escasez de agua es necesario buscar nuevas fuentes de alimentación, procedimientos de gestión sustentable y eficiente de este recurso con alternativas para dar solución a largo plazo, tales como infiltración artificial de acuíferos, construcción de embalses y desalinización del agua de mar [6].

2.2. Desalinización

La desalinización se define como un proceso de eliminación de sales disueltas del agua de mar o agua salobre de tal forma de convertirlas en aguas aptas para el consumo humano, industrial o agrícola [11]. En Chile, este término puede definirse como un proceso por el cual el agua de mar que contiene 35.000 [ppm] (o 35 [g/L]) de sales disueltas y el agua salobre que contiene entre 5.000 y 10.000 [ppm] (o 5 [g/L] y 10 [g/L]) son convertidas en aguas adecuadas para el consumo humano, productivo e industrial, por tanto, debe ser agua dulce y potable. La Organización Mundial de la Salud (OMS) identifica el agua dulce como una solución acuosa que contiene menos de 500 [ppm] de sólidos disueltos totales (SDT), mientras que el agua potable, sería la misma que el agua dulce, pero agregándole las condiciones de ser inodora, insípida, incolora y libre de bacterias contaminantes [12].

Según la información más reciente proporcionada por la Asociación Internacional de Desalinización (IDA), el número de países que actualmente practica la desalinización es de 150 con una cantidad de plantas desalinizadoras existentes de 19.744 en todo el mundo produciendo más de 99,7 [Mm³/día] de agua desalinizada, debido a que más de 300 millones de personas dependen del agua desalinizada para alguna o todas sus necesidades diarias [13].

En 2015, la cantidad de plantas desalinizadoras que existían eran aproximadamente 18.000, desde entonces se han construido cerca de 2.000 plantas nuevas, crecimiento cercano al 10%. Arabia Saudita genera la mayor cantidad de agua desalinizada que se produce en el mundo con aproximadamente un quinto del total, luego lo sigue Estados Unidos, los Emiratos Árabes Unidos, China, España y Kuwait [14].

El agua de alimentación de una planta desalinizadora puede provenir de distintas fuentes, clasificadas según la cantidad de SDT que contienen, siendo: agua de mar (20.000 - 50.000 [ppm] de SDT), agua salobre (3.000 - 20.000 [ppm] de SDT), agua de río (500 - 3.000 [ppm] de SDT), agua pura (< 500 [ppm] de SDT), salmuera (> 50.000 [ppm] de SDT) y aguas residuales. A pesar de que la calidad del agua de río es típicamente alta y presenta una baja salinidad, se practica la desalinización para su uso en diferentes sectores, tales como agua potable y agua de riego, razón por la cual se reduce su salinidad por debajo de los umbrales específicos de cada sector. El agua pura como fuente de alimentación en una planta desalinizadora se utiliza generalmente en aplicaciones industriales que requieren agua de muy alta calidad y con baja salinidad, como las industrias farmacéuticas y las de producción de alimentos [15]. La distribución de la capacidad de desalinización de instalaciones operativas en función del agua de alimentación es presentada en la Figura 2.2-1:

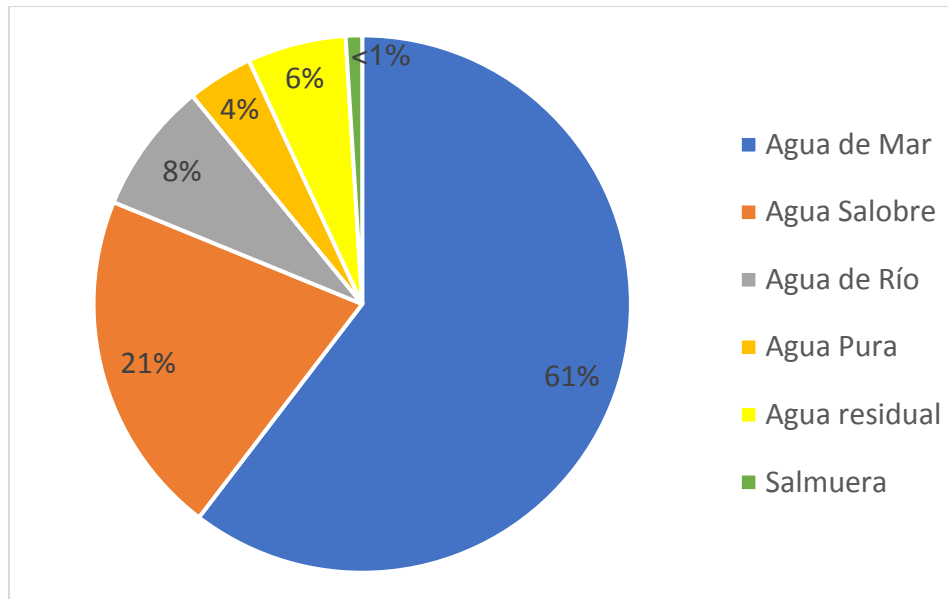


Figura 2.2-1: Distribución de la capacidad de desalinización de instalaciones operativas en función del agua de alimentación. (Fuente: Modificado de [15]).

De la Figura 2.2-1 se puede observar que el agua de mar representa el mayor porcentaje de la capacidad global de desalinización con un 61%, seguido del agua salobre con 21% y el agua de río con un 8%. Estas representan el 90% del volumen total de agua desalinizada, sin embargo, la desalinización del agua de mar es el proceso de desalinización dominante.

En Chile, la desalinización mediante el uso de agua de mar es la fuente de agua que más se utiliza y, surge de la progresiva escasez y sequía del recurso hídrico en la zona norte y centro del país, afectando al sector industrial ya que el agua es prioridad para el consumo humano de la población. Otra causa, es la mayor conciencia social y medioambiental que las comunidades afectadas tienen por proteger los recursos naturales. A nivel nacional, el sector minero es el que más aprovecha el uso de agua de mar siendo el primero en hacer uso de este, con plantas desalinizadoras ubicadas en la zona norte del país, principalmente en las regiones de Antofagasta y Atacama [16]. Este sector, cuenta con 11 plantas desalinizadoras en operación, con una capacidad total instalada de agua desalinizada de 4.471 [L/s] y se pronostican por lo menos 22 proyectos más, aumentando esta capacidad total de agua desalinizada de 4.741 [L/s] a 9.046 [L/s] aproximadamente [17].

El esquema de un sistema de desalinización es presentado en la Figura 2.2-2:

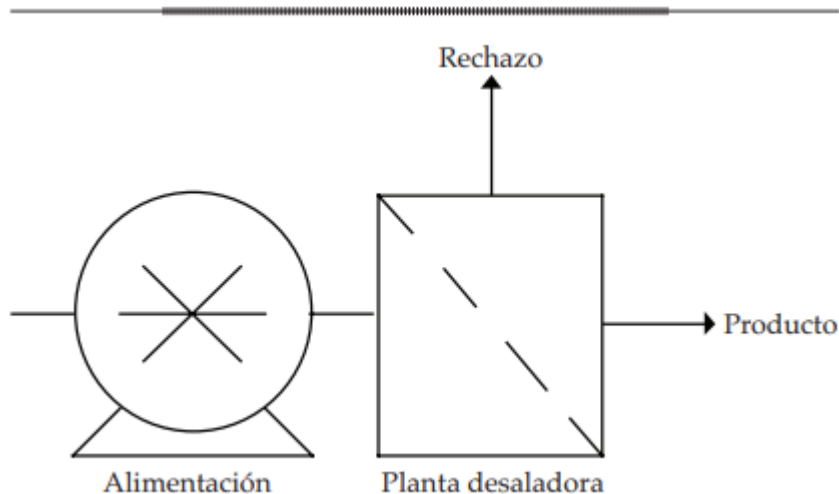


Figura 2.2-2: Representación de un sistema de desalinización [18].

De la Figura 2.2-2 se observa que, el sistema de desalinización consiste básicamente en alimentar agua salobre o marina a una planta desaladora, la cual tiene como función separar el agua de entrada en dos corrientes, una con baja concentración de sales disueltas llamada “agua fresca” que es el producto de la planta desaladora y, una corriente con una alta concentración de sales llamada “salmuera” que sería el rechazo de la planta. Estos equipos utilizan 2 procesos muy generales, los que hacen uso de energía térmica mediante el uso de combustibles fósiles y, los que utilizan membranas y alta presión [18,19].

En la actualidad, existen distintos tipos de tecnologías para desalinizar agua de mar con diferentes características, dependiendo del tipo de energía que utilizan, producción y diseño que cada una requiera, sin embargo, tienen el mismo fin, reducir la concentración de sales disueltas, ya sea, separando el agua de las sales o separando las sales del agua [18].

2.2.1. Sistema Térmico

Este sistema de desalinización necesita de calor para calentar el agua de alimentación hasta evaporarla y luego, condensar el vapor y formar agua dulce, en pocas palabras, lo que hace este sistema es imitar el ciclo natural del agua. Del mismo modo, este sistema aparte de generar agua dulce, también genera agua sobrante que se desecha como salmuera concentrada.

Los sistemas térmicos que destacan son: Destilación Flash Multi-Etapas (MSF), Destilación por Compresión Mecánica de Vapor (MVC) o Compresión de Vapor (VP), Destilación Multi-Efecto (MED) [18,19] y Desalinización Solar o Destilación Solar (DS) [11,18].

2.2.2. Sistemas por Membranas

Este sistema hace uso de membranas que tienen la función de restringir el paso de determinadas especies y, permitir el transporte preferencial a través de ella de uno o más componentes de la corriente de alimentación, generando el permeado de la operación correspondiente a una corriente de agua potable con baja concentración de sales disueltas, mientras que, los componentes sin posibilidad de atravesar esta barrera generan la corriente llamada concentrado o “salmuera” enriquecidas en una o más especies. La selectividad de este sistema se debe a diferencias o similitudes en las propiedades físicas y/o químicas entre la membrana y las especies a separar [18,20].

Los sistemas por membranas que destacan son la Osmosis Inversa (RO), Electrodiálisis (ED) y Nanofiltración (NF) [18-20].

Otras tecnologías de desalinización que se pueden utilizar para la eliminación de sales son: Electrodeionización (EDI), Osmosis Directa (FO), Desalinización Híbrida (HYB), Destilación de Membrana (MD) [15] y Congelación [21]. La distribución de la capacidad de desalinización de instalaciones operativas en función de la tecnología usada es presentada en la Figura 2.2-3 donde la categoría de “Otros” contempla las tecnologías de: FO, HYB, MD, VP y las que no se tiene conocimiento:

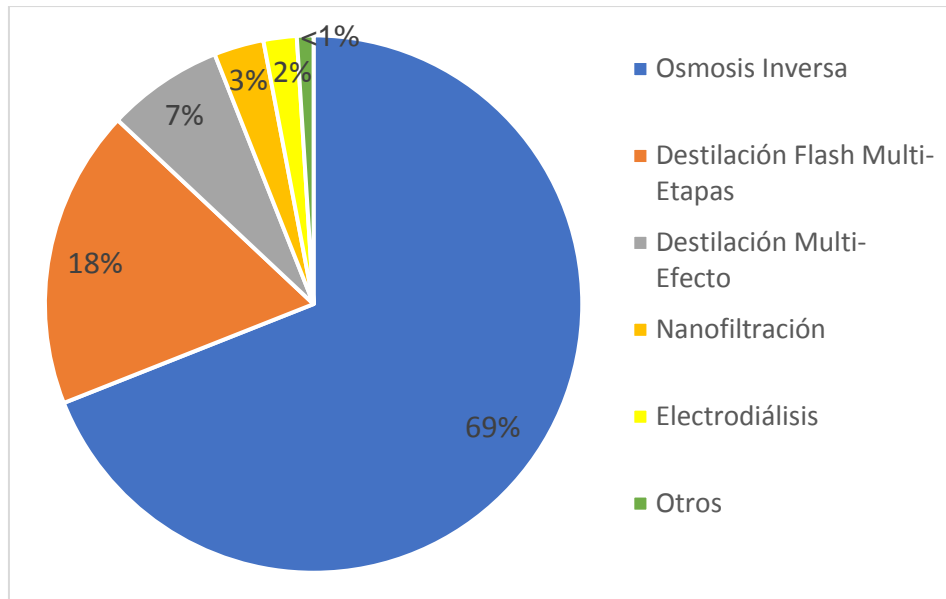


Figura 2.2–3: Distribución de la capacidad de desalinización de instalaciones operativas en función de la tecnología usada (Fuente: Modificado de [15]).

De la Figura 2.2-3 se observa que la tecnología de desalinización más dominante y que produce más agua desalinizada a nivel global es la Osmosis Inversa, produciendo el 69% (65,5 [Mm³/día]) del total y, las que poco contribuyen son aquellas que están bajo el nombre de “otros” debido a que aportan menos del 1% del total de agua desalinizada producida en todo el mundo. El uso de la RO representa el 84% del número total de plantas de desalinización operativas [15] y se debe a la superioridad que tiene en su menor costo, simplicidad de procesos, variabilidad en las fuentes de abastecimiento y ser energéticamente eficiente en la desalinización del agua de mar debido a sus constantes mejoras [5,18].

2.3. Osmosis Inversa

La Osmosis Inversa es una tecnología de desalinización a base de membranas y, es la más utilizada en Chile y el mundo para desalinizar agua. Esta tecnología utiliza el principio natural de la osmosis que ocurre en animales y plantas, en forma natural, cuando se tienen 2 fluidos en contacto que tienen diferentes concentraciones de sólidos disueltos, estos se van a mezclar hasta que la concentración sea igual en ambos fluidos. Cuando estos dos fluidos con diferente concentración están separados por una membrana semipermeable que permite el paso del solvente, el líquido o el

solvente que tiene menor concentración pasa espontáneamente hacia el fluido con mayor concentración de sólidos disueltos a través de la membrana, este proceso se conoce como osmosis. A medida que avanza el tiempo, el nivel de fluido de uno de los lados de la membrana será mayor y aumentará hasta alcanzar el equilibrio en la concentración, esta diferencia de altura se conoce como presión osmótica [19,22].

La RO implica aplicar una presión externa mayor a la presión osmótica del agua a tratar, con el fin de lograr el efecto inverso a lo anteriormente descrito, es decir, forzar que la solución más concentrada pase hacia la solución menos concentrada a través de la membrana, permitiendo que pase el solvente (agua) y queden retenido en la membrana los sólidos disueltos, eliminándolas así del agua. De esta forma, se logra obtener agua pura a partir de una solución concentrada de sólidos disueltos [19,22]. En la Figura 2.3-1 se aprecia un esquema que muestra el principio de la osmosis natural y la osmosis inversa:

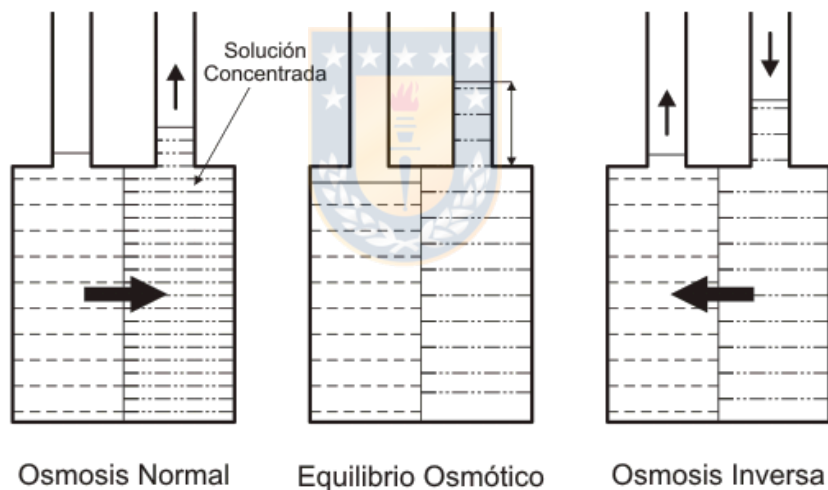


Figura 2.3-1: Principio de la Osmosis Natural y la Osmosis Inversa [23].

La RO se ha convertido en la tecnología más eficiente en cuanto a costos y a requerimientos energéticos para desalar. Este sistema es utilizado para desalinizar agua de mar, salobre y, además, para depurar aguas residuales. Los costos van disminuyendo a medida que aumenta la capacidad instalada de la planta [24]. En la Figura 2.3-2 se muestra el esquema básico de una planta de RO donde el agua de mar es la fuente de alimentación:

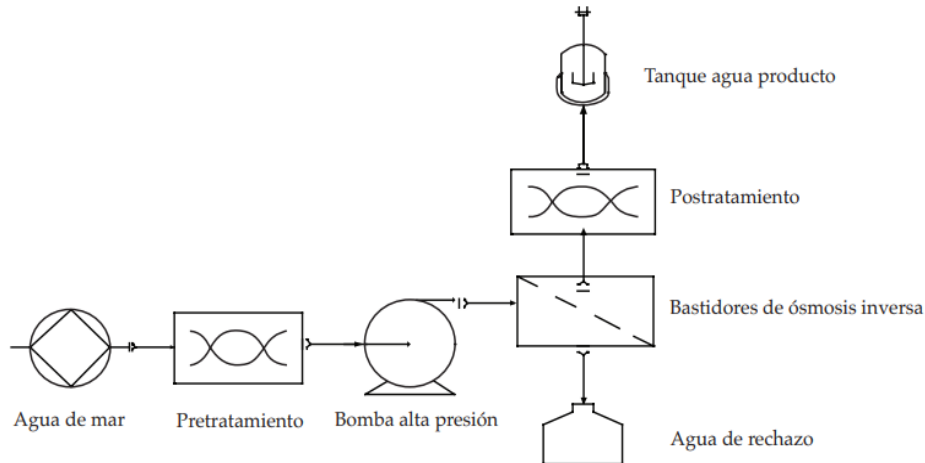


Figura 2.3–2: Esquema básico de una planta de Osmosis Inversa que desaliniza agua de mar [18].

De la Figura 2.3-2 se observa que la fuente de alimentación es el agua de mar, captada mediante colectores ubicados en el fondo marino, luego lo sigue un sistema de pretratamiento físico y químico, que consiste en filtros de arena para eliminar partículas de tamaño superior a 0,1 [mm] y filtros de cartucho de carbón activado para eliminar partículas superiores a 0,005 [mm] tales como el cloro, compuestos orgánicos volátiles y algunos metales pesados [25], además, se efectúa una dosificación (química) con el fin de regular el pH del agua alimentada y se adiciona antiincrustantes para evitar que las sales se depositen sobre las membranas. Luego, se encuentran las bombas de alta presión que tienen como función impulsar el agua hacia las membranas de RO, que es donde se desarrolla el proceso que permite la separación del agua a tratar en 2 corrientes de salida: permeado, que contiene el agua pura que pasa a través de las membranas y otra corriente de agua que se rechaza denominada “concentrado” o “salmuera” que contiene las sales y compuestos retenidos en la membrana y que habitualmente es descargado en el mar [26]. A su vez, el agua desalinizada recibe un postratamiento para desinfectarla el que incluye ajustar el pH y eliminar algunos gases tales como el ácido sulfhídrico en caso de que esté presente y, el dióxido de carbono [5,18,22,26].

Como fue descrito anteriormente, el agua de mar es la fuente de alimentación más utilizada por las plantas de desalinización, sin embargo, a lo largo del proceso de desalinización se producen ciertas externalidades ambientales negativas que pone en la palestra las tecnologías de desalinización. Una de estas externalidades negativas es la corriente de salmuera que es devuelta al mar o en aguas superficiales [5]. Por lo general, las plantas de desalinización basadas en

membranas de RO tienen una recuperación agua desalada más alta que las plantas de destilación, no obstante, implica concentraciones de sal más altas en el concentrado [27].

2.4. Salmuera o Concentrado proveniente de la Osmosis Inversa

Según la Real Academia Española (RAE) la salmuera se define de 3 formas: 1) Agua que está cargada de sal, 2) Agua que sueltan las cosas saladas y, 3) Líquido que se prepara con sal y otros condimentos utilizado para conservar carnes, pescados, etc. [28]. En términos del proceso de desalinización, la salmuera o concentrado, es una corriente de descarte obtenida como subproducto de la desalinización, el cual contiene las sales existentes en el agua de alimentación de la planta y, además, productos químicos, metales tóxicos y residuos procedentes de los diferentes procesos de tratamiento que son incorporados en la salmuera antes de su vertido, por lo que su salinidad es más alta que la del agua de alimentación. Las características y salinidad que posee la salmuera, dependen del agua de alimentación, la tecnología utilizada para desalar, porcentaje de recuperación de agua desalada respecto a la cantidad total de agua alimentada y de los aditivos químicos utilizados [29-31]. Los aditivos son productos químicos como el cloro, utilizados para el control de la contaminación biológica, control de incrustaciones (antiincrustantes), reducción de la espuma e inhibición de la corrosión. Dichos aditivos se añaden a la salmuera durante el proceso de desalinización y se descargan en las aguas costeras como contaminantes [11].

Siendo el agua de mar la fuente de alimentación que produce mayor concentrado en el proceso de desalinización y, la RO como la tecnología más utilizada [15] se tiene que, la salmuera de la RO corresponde al agua de rechazo que contiene sales propias del agua de mar y compuestos que quedan retenidos en la membrana [31]. Debido a ello, la concentración de la salmuera es mayor a la del agua de mar provocando así que la salmuera tienda a depositarse en el fondo marino. La tasa de conversión de la RO con agua de mar como fuente de abastecimiento está entre 40 – 50% [15,31,32], por tanto, la concentración de sales en el agua de rechazo suele ser el doble de la concentración del agua de mar o incluso mayores [5,11,31].

2.4.1. Características de la salmuera proveniente del agua de mar

La composición de la salmuera es caracterizada por tener una alta cantidad de SDT entre los cuales se pueden encontrar los elementos propios del agua de mar (Na, Mg, Ca, K, P, Cloruros, Sulfatos, entre otros) que, desde el punto de vista químico, son similares en todo el mundo con sus respectivas diferencias y características locales, así también, se pueden encontrar químicos utilizados en el proceso de desalinización para el tratamiento previo y posterior [28,31].

Dentro de los elementos propios del agua de alimentación de una planta desalinizadora se pueden encontrar ciertos iones que en el caso del agua de mar corresponden a: Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^- , Sr^{2+} , Br^- , BO_3^{3-} , F^- , SiO_3^{2-} y I^- , alcanzando una composición aproximada de 35.000 [mg/L] de SDT [33,34]. Estos iones en forma de sales son devueltos al mar formando parte del concentrado, con aproximadamente el doble de concentración o incluso más que cuando ingresaron al sistema (concentraciones superiores a 65.000 [mg/L] de SDT). En la Tabla 2.4-1 son presentadas las concentraciones de SDT para la RO según tipo de fuente de abastecimiento, observándose que las concentraciones de la salmuera proveniente del agua mar varían entre 65.000 – 80.000 [mg/L] de SDT, mientras que, las concentraciones del agua salobre varían entre 2.000 – 20.000 [mg/L]



Tabla 2.4–1: Concentraciones de SDT para la Osmosis Inversa según tipo de fuente de agua. (Fuente: Modificado de [11]).

Concentración de agua de alimentación (mg/L de SDT)		Concentración de salmuera según RO (mg/L de SDT)
Agua de Red	1 – 1.000	2 – 2.000
Agua Salobre	1.000 – 10.000	2.000 – 20.000
Agua Salina	10.000 – 35.000	20.000 – 60.000
Agua de Mar	> 35.000	65.000 – 80.000

En adición, en la Tabla 2.4-2 son mostradas las características del agua de mar y de una salmuera proveniente de RO, donde se puede apreciar que los 3 cationes que se encuentran en mayor concentración en la salmuera son Na^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} :

Tabla 2.4–2: Caracterización del agua de mar y salmuera de RO (Fuente: Modificado de [31,33]).

Parámetro	Agua de mar	Salmuera Mantoverde
pH	8	7,8
Ca ²⁺ [mg/L]	400	845
Mg ²⁺ [mg/L]	1.262	2.550
Na ⁺ [mg/L]	10.556	21.070
K ⁺ [mg/L]	380	784
Sr ²⁺ [mg/L]	13	15
Cloruros [mg/L]	18.980	38.014
Sulfatos [mg/L]	2.649	5.342
Bicarbonatos [mg/L]	140	274
Fluoruros [mg/L]	1	1,8
SDT [mg/L]	~34.483	~63.000

En adición, la salmuera contiene aditivos químicos usualmente utilizados en los procesos de limpieza en el pre y postratamiento del agua.

El pretratamiento es aplicado al agua de alimentación con el fin de minimizar y prevenir el crecimiento biológico, la precipitación de carbonato de calcio, la corrosión y la formación de incrustaciones en la planta desalinizadora. El tratamiento previo consta de cloración, clarificación, coagulación – floculación, filtración, acidificación y desgasificación [5,27]. Los productos químicos típicamente utilizados en el pretratamiento del agua de alimentación son [5,27,29,35,36]:

Hipoclorito de Sodio (NaOCl) o Cloro libre: Utilizado para la cloración con el fin de prevenir el crecimiento biológico marino (por ejemplo, algas y bacterias).

Cloruro Férrico (FeCl₃), Cloruro de Aluminio (AlCl₃) o Sulfato de Hierro (FeSO₄): Utilizado para la coagulación y floculación con el objeto de eliminar la materia suspendida del agua.

Hexametáfosfato de Sodio (NaPO₃)₆ y materiales similares: Aditivos antiincrustantes utilizado para prevenir la formación de incrustaciones (scaling) en tuberías y membranas.

Bisulfito Sódico (NaHSO₃): Utilizado para neutralizar cualquier resto de cloro en el agua de alimentación.

Ácido Sulfúrico (H_2SO_4) o Ácido Clorhídrico (HCl): Utilizados para ajustar el pH del agua de mar y así evitar la precipitación de carbonato de calcio, que es la principal especie formadora de incrustaciones en sistemas de RO con agua de mar.

Para la limpieza de membranas de RO cuando se han ensuciado u originado incrustaciones en ellas, los agentes químicos de limpieza utilizados se llevan a cabo en 2 etapas, primero el uso de soluciones ácidas con pH entre 2 y 3 para eliminar incrustaciones, óxidos metálicos y disolver inorgánicos, mientras que, la segunda etapa consiste en soluciones alcalinas con pH entre 11 y 12 con la finalidad de remover sedimentos depositados y compuestos orgánicos. Algunos de estos agentes de limpieza son detergentes cuya función es poner de nuevo en suspensión el material particulado y disolver el material orgánico que halla, también, biocidas para eliminar bacterias, perborato de sodio como oxidante, entre otros [27,35].

Además, en el concentrado producido por las plantas de RO se encuentran algunos metales que, producto del proceso de desalinización y su tasa de conversión, pueden aumentar las concentraciones naturales de los iones metálicos en el concentrado, sumado la corrosión de metales que pueden ocurrir dentro de la planta según sea el caso, ya que la mayoría de los procesos de RO utilizan equipos no metálicos y aceros inoxidable resistentes a la corrosión [27,35]. Los concentrados pueden tener trazas de cobre, hierro, níquel, molibdeno, cromo y zinc dependiendo del tipo de acero utilizado [27,35,37].

El proceso de postratamiento es llevado a cabo para oxigenar la falta de oxígeno en el concentrado de descarga y tratar el exceso de dióxido de carbono (CO_2), este tratamiento consiste en adicionar oxígeno al concentrado con el objeto de remover el ácido sulfhídrico (H_2S) y tratar condiciones hipóxicas, además, realizar una desgasificación del CO_2 y ajustar el pH como protección contra la corrosión [27].

2.4.2. Impacto medioambiental producto del vertido de salmueras

La necesidad de agua dulce en los procesos industriales de las minas del Norte de Chile [38] y en gran parte del mundo debido a la sequía que se vive, ha conllevado a buscar el recurso hídrico de otras fuentes tal como el agua de mar, a través del proceso de desalinización y el uso de la tecnología de RO. Sin embargo, estos procesos para obtener agua dulce conllevan una gran carga ambiental al medio marino afectando, por ejemplo: al oxígeno disuelto, pH del agua, temperatura, sólidos en suspensión, nutrientes y, así también a la concentración de materia orgánica [31], todo

esto producido por las altas cantidades y concentraciones de salmuera que, junto con los productos químicos utilizados en el proceso son vertidos al mar. Eliminar la salmuera es costosa y técnicamente difícil, a causa de los componentes que presenta y de los grandes volúmenes que deben manejarse [15, 30].

Según un estudio reciente, la producción mundial de salmuera es de 141,5 [Mm³/día] cuyo valor es aproximadamente 1,42 veces la producción de agua desalinizada a nivel mundial que es de 99,7 [Mm³/día]. La mayor producción de salmuera se concentra en el Medio Oriente y el Norte de África, con una producción cercana a 100 [Mm³/día] representando el 70,3% de la producción global. Arabia Saudita, los Emiratos Árabes Unidos, Kuwait y Qatar producen juntos el 32% del agua desalinizada global y generan el 55% de la salmuera global [14,15]. Además, se tiene que la gran mayoría de la salmuera que se produce (cerca de 124,5 [Mm³/día]) que equivalen al 87,9% del total, proviene de plantas de desalinización que utilizan agua de mar [15].

La salinidad natural del Mar Mediterráneo varía entre 36 y 40 [g/L], entre 30 y 37 [g/L] en el Océano Atlántico y, entre 37 y 43 [g/L] en el Mar Rojo, mientras que en lugares naturalmente salinos del Golfo, la salinidad puede llegar hasta los 60 [g/L] [35]. En Chile, la salinidad natural ha sido entre 34,8 y 35 [g/L] en Arica e Iquique entre los años 2015 a mayo de 2019, en Mejillones la salinidad varió desde los 34,6 a 34,8 [g/L] entre 2018 a mayo de 2019 pero, entre 34,8 a 35 [g/L] de 2015 a 2017. En el centro sur de Chile (Corral y Coliumo), la salinidad desde los años 2015 a mayo de 2019 ha sido en torno a los 34,4 [g/L], todos los valores de salinidad para una profundidad entre 0 y 50 [m] [39]. Caldera (Región de Atacama) presenta una salinidad entre 34,4 y 34,6 [g/L], mientras tanto en Coquimbo la salinidad varía entre 34,3 a 34,5 [g/L] [40]. Para el Sur de Chile, la salinidad fluctúa entre 32 a 32,5 [g/L] en Reloncaví (Puerto Montt) y entre 32,5 y 34,1 [g/L] en la boca del Guafo (Región de Aysén del General Carlos Ibáñez del Campo) [41].

Los impactos generados por la descarga de salmuera en el medio marino dependen de las características biológicas e hidrológicas del medio ambiente receptor, además de las propiedades físicas y químicas de la corriente de rechazo de la planta [29]. Estos suelen ser causados por cambios en la salinidad, en la temperatura, por disminución del oxígeno disuelto, concentración del cloro libre y, presencia metales pesados.

La salinidad es un parámetro fundamental para conservar la vida marina, no obstante, cambios de salinidad pueden influir en la preservación de las especies marinas y, por ende, afectar su desarrollo y tasa de crecimiento [42].

El proceso de desalinización mediante RO, conlleva la generación de salmuera capaz de afectar localmente ecosistemas sensibles del medio marino que sea encuentran alrededor de la

zona de descarga, puesto que las descargas de salmuera del proceso de RO aumentan hasta dos veces o más la salinidad del agua de mar [35,42]. El vertido extenso de esta salmuera ocurre desde la línea de la costa hasta una profundidad de 30 [m] aproximadamente, generalmente descargada sobre fondos blandos [37]. Dado que la salmuera presenta una densidad más alta que la del agua de mar, esta forma una capa hipersalina (llamada pluma salina), que tiende a depositarse y extenderse más allá del fondo marino que en la superficie si no es disipada adecuadamente [35,42], la mezcla y propagación de la pluma salina están influenciados por las condiciones oceanográficas del sitio [35]. Estudios realizados revelan que los efectos de la pluma salina se extienden desde decenas y cientos de metros a partir de la planta de desalinización hasta varios kilómetros en casos extremos [43].

Las comunidades más comunes en fondos blandos de arena y fangos del Mediterráneo son las praderas de angiospermas marinas, las cuales son sistemas que presentan una estructura compleja e importantes en la protección de la línea de la costa y en la retención de sedimentos, siendo la endémica *Posidonia Oceánica* la especie de angiosperma más abundante en estas costas [37]. Esta especie constituye uno de los hábitats marinos de aguas de baja profundidad más importantes desde el punto de vista ecológico, no obstante, sus prados han ido disminuyendo en las últimas décadas [36,37,46], por lo que sus formaciones están protegidas actualmente por diferentes regulaciones ambientales y, catalogada como un ambiente prioritario por las directivas de la Unión Europea [31,37].

Esta planta endémica ayuda a oxigenar el agua, produciendo y exportando carbono orgánico, además de estabilizar sedimentos, reducir la erosión costera, apoyar a las pesquerías comerciales a través de su papel como viveros [31,36] y, ser un hábitat primordial para muchas especies, sin embargo, esta especie es sensible a cambios de salinidad en zonas próximas a emisarios submarinos reduciendo el tamaño de sus hojas, la abundancia de tallos y otras alteraciones en concentraciones cercanas a 38,4 y 39,8 [g/L] [44].

Un estudio de salinidad realizado en las *Posidonias Oceánicas* del Mediterráneo señaló que una salinidad de 45 [g/L] puede ocasionar una mortalidad del 50% de estas especies en solo 15 días, mientras que una salinidad de 43 [g/L] puede reducir el crecimiento de esta especie en un 50%. A pesar de ello, estudios indican que algunas especies relacionadas de Australia Occidental tales como la *Posidonia Australis* y la *Posidonia Amphibolis*, pueden tener diferentes tolerancias a las condiciones hipersalinas, no obstante, pocas especies toleran altas concentraciones de sal durante largos periodos de tiempo [35]. Otros estudios mostraron que, incrementos de salinidad a partir de los 39,1 [g/L] [45,48], causan el envejecimiento y disminución significativa en el crecimiento de las hojas, aumento prematuro de la mortalidad de células en tejidos y órganos [36,37,45], considerando

solo el aumento de la salinidad de 1 [g/L] por encima del rango natural y causando una mortalidad total a una salinidad de 50 [g/L] [36].

Otras investigaciones estudiaron los carbohidratos, aminoácidos, iones, fotosíntesis de las plantas, respiración, fluorescencia, clorofila, crecimiento, morfología de las hojas, y la mortalidad de las plantas, después de exponer a la *Posidonia oceánica* a un nivel de salinidad de 43 [g/L] durante 1 y 3 meses seguidos. Los resultados al mes mostraron efectos subletales como reducción en el crecimiento de las hojas, cambios en los mecanismos foto-protectores, a pesar de ello, se recuperaron luego de retirarlas de la exposición con la solución salina. La exposición prolongada durante los 3 meses reveló efectos más agudos en las plantas, mostrando exclusión iónica excesiva, menor equilibrio del carbono, un mayor envejecimiento de las hojas, descomposición y aumento de la mortalidad de las plantas, indicando que las plantas entraron en una etapa de estrés fisiológico severo y, además, no pudieron recuperarse, concluyendo entonces que la *Posidonia oceánica* no pudo aclimatarse a las condiciones de salinidad expuestas luego de una exposición crónica de 3 meses [47]. Esto lleva a pensar el impacto que puede generar verter de forma continua y a largo plazo esta corriente de rechazo con tan altas concentraciones de sal sobre el medio marino, sin antes realizar un eficiente y eficaz tratamiento de ello.

Otra de las praderas de angiospermas marinas que se ven afectadas por los cambios de salinidad son la *Cymodocea nodosa* y la *Zostera noltii* [32,36,37]. En experimentos a corto plazo de 10 días, mostraron ser sensibles a los aumentos de salinidad, con una reducción importante de su tasa de crecimiento en presencia de soluciones salinas superiores a 41 [g/L] y con una mortalidad total a una concentración de 56 [g/L] [36].

Además de las especies de angiospermas, hay otros organismos que son afectados por la desalinización, tales como comunidades bentónicas y equinodermos (por ejemplo: erizos y estrellas de mar) [26,35,45,48], en el cual los embriones y jóvenes erizos se consideran más sensibles que los adultos [35], con salinidades entre 40 y 45 [g/L] pueden aumentar la mortalidad de equinodermos, lo mismo ocurre con ostras adultas y jóvenes, afectadas por elementos tóxicos atribuidos principalmente al cobre contenido en la salmuera [43,44]. También, son afectados crustáceos, moluscos, plancton, algas e invertebrados sésiles (ascidias, también conocidos como chorros marinos) [43,48]. Estos organismos pueden sufrir una caída de presión osmótica, también llamado choque osmótico letal, por la deshidratación irreversible de sus células [32,45]. Observaciones hechas en ambientes naturalmente hipersalinos del Golfo, señalan que salinidades por sobre los 45 [g/L] alteran significativamente la comunidad bentónica [35]. Con respecto a la fauna piscícola, estas no se verían afectadas directamente porque tienden a alejarse de la turbidez existente en los lugares de descarga de salmuera y, en las operaciones de mantenimiento de la planta [32,35,37], sin

embargo, estas especies son afectadas por la reducción de sus fuentes de alimentación [45] y por la extinción de larvas [32]. Además, hay un estudio que describe pequeñas heridas en la piel y también lesiones en el hígado de algunos tipos de peces, causados probablemente por altas concentraciones de cobre presentes en la salmuera [37].

Como ejemplo, cerca del desagüe de la planta de desalinización de agua de mar Dhekelia ubicada en Chipre y que utiliza RO, se han informado aumentos de salinidad provocando así la disminución de bosques de macroalgas y, además, se divisó que las especies de equinodermos desaparecieron del sitio de descarga de salmuera [35].

Dado los problemas que puede causar cambiar la salinidad del medio que recibe las descargas de salmuera, es importante destacar la importancia que tiene la salinidad como agente controlador del medio marino. Quizás sea probable que especies marinas se familiaricen con estas fluctuaciones de salinidad, sin embargo, cabe la posibilidad que no sobrevivan a aumentos repentinos de salinidad producto de las descargas [42].

Como la RO es un proceso a base de membranas y no mediante sistemas térmicos como los procesos de destilación, la RO no altera mucho la temperatura del medio receptor siendo semejantes a los valores naturales del ambiente [35,42].

Con respecto a los aditivos químicos utilizados en el pre y postratamiento del agua en el proceso de desalinización, estos también pueden generar efectos negativos en el medio receptor, tales como:

El uso de biocidas como el cloro libre, es utilizado para prevenir el crecimiento biológico y su concentración en la descarga de salmuera depende de la dosificación utilizada para la cloración del agua de mar, pese a ello, el aumento de la concentración del cloro residual puede afectar el sistema ecológico y la calidad del agua [29,35]. El cloro residual reacciona rápidamente con el agua de mar formando componentes orgánicos que contienen nitrógeno y complejos tóxicos con la presencia de bromuro, los cuales pueden afectar al medio marino [36]. A pesar de la carga ambiental generado por el cloro residual, se han considerado distintas alternativas para su tratamiento, como ocurre en el caso del uso de bisulfito sódico [29].

El hierro, elemento natural del agua de mar, nutriente para el crecimiento de algas y parte de los coagulantes utilizados en el proceso, es a menudo limitado en el océano abierto pero, habitualmente no a lo largo de zonas costeras, surgiendo preocupaciones sobre una posible eutroficación de estas aguas [35].

El uso de antiincrustantes como polifosfatos, ácido sulfúrico, polímeros y agentes antiespumantes como poliglicoles, ácidos grasos, etc. afectan a especies del medio marino alrededor de los sitios de descarga de salmuera [36]. Los antiincrustantes de polifosfato tienden a hidrolizarse fácilmente, formando ortofosfato que tiene la particularidad de ser nutriente para productores primarios, pero, debido a las grandes cantidades que se descargan a diario puede resultar en un exceso de nutrientes y aumento de estos productores en los lugares de descarga, provocando así la muerte de plantas a causa del agotamiento del oxígeno [35].

El aumento de la concentración de los metales en los puntos de descarga, en primer lugar, debido a la concentración natural de iones metálicos presentes en el agua de mar, ya que producto del factor de conversión de la planta esta concentración es elevada y, en segundo lugar, a la posible corrosión que pueda haber dentro de la planta por metales como el cobre y el níquel, ocasionan la contaminación del concentrado; se han observado concentraciones elevadas de cobre en las descargas de salmuera de 15 a 100 $\mu\text{g/L}$ [29,35]. La concentración natural de cobre varía en un fondo oceánico de 0,1 $\mu\text{g/L}$ a 100 $\mu\text{g/L}$ en desembocaduras de ríos al mar. Esto dificulta la distinción entre las concentraciones naturales y los posibles efectos que puedan causar en el ecosistema [29,35]. Muchos estudios afirman que el cobre no tiene un efecto negativo en los ecosistemas ya que se encuentra en estado natural, sin embargo, un estudio de laboratorio encontró que el cobre afectaba a los equinodermos, los tunicados y praderas marinas de Florida, además, este metal es usado como biocida en pinturas antiincrustantes y se encontró que produce daños a microorganismos [36].

La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (USEPA) recomienda una concentración de cobre máxima en agua de mar de 4,8 $\mu\text{g/L}$ para exposiciones de corto plazo, mientras que, para periodos de largo plazo la concentración máxima es de 3,1 $\mu\text{g/L}$ [35]. Una revisión efectuada a las descargas de 28 plantas desalinizadoras mostró que el 60% de las plantas, superaron los límites de calidad del agua para las concentraciones de cobre expresadas por la USEPA [43].

En el caso de Chile, la Norma de Emisión Decreto Supremo N° 90 del año 2000, establece la concentración máxima de contaminantes permitida para residuos líquidos descargados por las fuentes emisoras a los cuerpos de agua marinos y continentales superficiales de la República de Chile [49], sin embargo, no regula la salinidad del efluente, por tanto, una alta concentración en la zona de descarga puede tener efectos adversos sobre el medio marino circundante; es por esto por lo que no basta con cumplir dicha norma para autorizar la descarga de salmueras de una planta desalinizadora, sino que dependerá del ecosistema vecino a la zona de descarga, la circulación hidrodinámica del medio receptor, entre otros factores [50]. Las directivas de calidad del agua de la

Unión Europea fijan límites críticos para la descarga de efluentes sobre aguas receptoras, de tal forma de garantizar el cuidado del medio acuático, pese a ello, no estipulan límites sobre las propiedades físicas y químicas que deben poseer las salmueras, por tanto, ha causado la realización de diversos estudios sobre el impacto que pueden generar las salmueras sobre el medio marino [5].

2.4.3. Métodos para el tratamiento de salmueras

A causa del aumento de la desalinización a nivel mundial para obtener agua desalada de consumo humano, agrícola e industrial y, producto que la tecnología más usada sea RO con tasas de conversión entre 40 – 50%, estas plantas desalinizadoras descargan grandes cantidades de salmuera al medioambiente, ya sea directamente al mar o en aguas superficiales [12,15,31,32]. La ubicación de las plantas desalinizadoras influye económica y técnicamente en la disposición de las salmueras [15]. En la Figura 2.4-1 se muestra la producción de salmuera a nivel global a diferentes distancias de la línea de la costa.

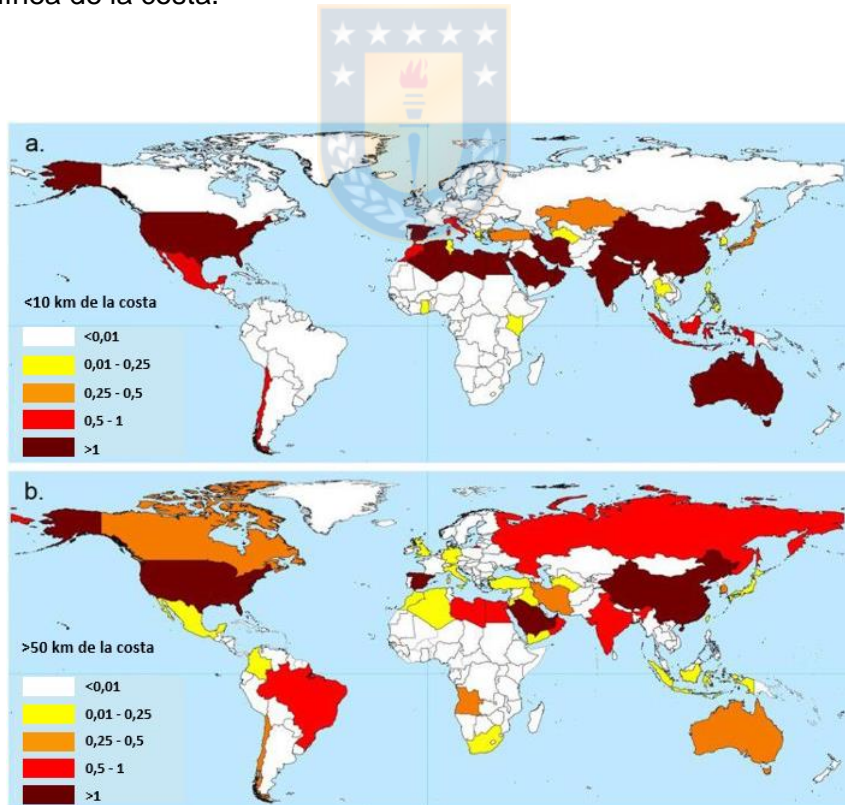


Figura 2.4–1: Volumen en [Mm³/día] de salmuera producida a una distancia de: a) Menos de 10 [km] de la línea de la costa y b) Más de 50 [km] de la línea de la costa (Fuente: Modificado de [15]).

Las plantas ubicadas cerca de la costa descargan normalmente su salmuera sin tratar al océano [5,15,30]. En la Figura 2.4-1 se observa que la mayor cantidad de salmuera que se produce en el mundo (cerca del 50%) ocurre a menos de 1 [km] de la línea de la costa más cercana, con una producción cercana a los 69 [Mm³/día] de salmuera, además, junto con aquellas que generan salmueras a una distancia entre 1 y 10 [km] de la línea de la costa más cercana producen aproximadamente el 80% del total, donde la descarga directa al océano es el dominante [15]. No obstante, descargar directamente al océano puede perjudicar la flora y fauna existente, ya que eliminando la salmuera lejos de la costa, aumentaría innecesariamente los costos asociadas a ella [30].

Por otro lado, cerca de 22 [Mm³/día] de salmuera se producen a una distancia mayor a 50 [km] de la línea de la costa más cercana, siendo un problema particular para países como China, Estados Unidos y España [15], ya que aquellas plantas desalinizadoras ubicadas al interior generalmente no tienen la opción de descargar directamente al océano o en aguas superficiales [5,15], siendo más difícil el tratamiento de la salmuera y su disposición a fin de respetar el medioambiente [30], existiendo pocas opciones económicamente factibles para realizar la descarga en estas masas de agua [15]. Las opciones de tratamiento tradicional consisten en reducir el volumen de salmuera antes de ser vertido [5].

Resulta complicado poder eliminar la salmuera del proceso, puesto que los costos que conlleva hacer esto se encuentran entre el 5 y el 33% de los costos totales de desalinización [5,51], siendo el costo de eliminación dependiente de varios factores, tales como las características geológicas de la zona, cantidad y calidad del concentrado, proximidad al lugar de descarga, el método de eliminación del concentrado, entre otros [5,51]. En el caso de las plantas ubicadas al interior, estos costos de eliminación son incluso más altos que las plantas ubicadas cerca de la costa que descargan su salmuera al mar [51].

En cuanto a los métodos de disposición, se encuentran distintas técnicas convencionales para tratar las salmueras, dentro de ellas, las más comunes son [5,11,31,51]:

- ❖ **Eliminación en aguas superficiales:** Consiste en verter directamente la salmuera a una masa de agua superficial, ya sea al mar u océano cercano, estuarios, ríos, bahías o lagos.
- ❖ **Inyección en pozos profundos:** Consiste en la introducción de la salmuera en un acuífero profundo y confinado, por debajo de un acuífero de agua dulce.

- ❖ **Descargas al alcantarillado municipal:** Consiste en eliminar la salmuera a través del alcantarillado sanitario, adecuado para plantas de agua salobre con pequeña capacidad.
- ❖ **Estanques de evaporación:** Consiste en evaporar el concentrado de forma natural mediante la energía solar.
- ❖ **Riego de plantas tolerantes a la alta salinidad:** Es una aplicación a suelos que permite reutilizar los efluentes de la desalinización para el riego de cultivos tolerantes a la alta salinidad.
- ❖ **Descarga líquida cero:** Consiste en obtener agua altamente purificada desde la salmuera y un agua de rechazo como producto sólido, donde es posible recuperar sales valiosas de ellas o descargarlas en vertederos.
- ❖ **Granja acuícola:** Consiste en instalaciones dedicadas al cultivo y producción de recursos acuícolas, donde permite reutilizar salmueras provenientes de aguas salobres que contienen un cierto rango de salinidad.

Pese a lo anterior, estos métodos poseen desventajas ya que en el caso de descarga en aguas superficiales, si se excede el límite de capacidad de asimilación natural, este puede causar efectos negativos en el medio marino, en el caso de descargas al alcantarillado ellos poseen una capacidad restringida, además de la obligación de cumplir con los estándares de calidad para descargar al alcantarillado, en el caso de inyección en pozos profundos, tienen una capacidad limitante, también se requiere una adecuada estructura del acuífero y considerar el peligro de contaminación de aguas subterráneas. Los estanques de evaporación tienen una capacidad altamente restringida, cabe la posibilidad de contaminar suelos y aguas subterráneas y, además, es necesario eliminar las sales inutilizables. La aplicación en suelos está restringida sólo para flujos pequeños y, existe la posibilidad de contaminar la flora y fauna terrestre, para el caso de la descarga de líquido cero, esta requiere de alta energía y de un costo elevado, y para el uso en granjas acuícolas, se requiere de una instalación rigurosa con un alto costo económico y posibles fugas en su instalación [5,11].

Como la mayoría de las plantas desaladoras de agua de mar descargan sus salmueras en el mar a través de emisarios submarinos [31], estas utilizan programas para simular sus descargas. Programas como CORMIX, VISUAL PLUMES y VISJET son ampliamente utilizados para simular descargas y son aplicables a efluentes flotantes como la salmuera [52], no obstante, estos programas presentan limitaciones. VISUAL PLUMES y VISJET están limitados al modelado del campo cercano, CORMIX es un modelo de estado estacionario, por tanto, simulación de escenarios que cambian con el tiempo y análisis estadísticos no se pueden considerar, cada ejecución corresponde a un único escenario de descarga, a pesar de que el modelo hace una aproximación

de la región del campo lejano, en adición, los autores del programa no presentan datos de validación para efluentes hiperdensos [52].

Otros métodos para tratar los concentrados tienen que ver con concentrar las salmueras, a fin de reducir el volumen de estas aumentando la conversión del sistema, es decir, producir más agua desalada a partir de la misma cantidad de agua alimentada, sin embargo, está limitada químicamente por las sales insolubles que precipitan en las membranas como ocurre con el sulfato de calcio, bario y estroncio, así también bicarbonatos, fluoruros y sílices que se encuentran comúnmente en las salmueras [31].

Dentro de los métodos asociados a incrementar la conversión se encuentra la Destilación de Membrana (MD) con sus diferentes configuraciones, tales como destilación con membranas al vacío (VMD), destilación con membranas de contacto directo y una combinación entre ambas, el cual tienen la ventaja de reducir la temperatura de trabajo; Electrodiálisis Reversible (EDR) o ED que permite una mayor recuperación de agua desalada, sin embargo, necesita de muchas etapas sucesivas para hacer la limpieza y requiere de mucho consumo energético; Concentración por Evaporación con uso de energía artificial; Osmosis Directa cuya ventaja es un menor consumo de energía respecto a la RO, no obstante, necesita de una disolución extractora que sea regenerada fácilmente para que resulte económico. También se encuentra la doble etapa de RO; Circuito Cerrado de Desalinización (CCD), entre otras [5,31,51]. A pesar de ello, la mayoría de estos métodos son costosos por el alto consumo energético necesario para llevarlos a cabo.

Asimismo, otro tratamiento que se le da a la salmuera es la dilución de ellas con aguas de refrigeración de plantas termoeléctricas, agua de mar o aguas residuales urbanas para reducir su salinidad, a pesar de sus ventajas como la simplicidad y bajo costo, está limitado por la capacidad de mezcla de la salmuera [5] o, como solución más conveniente desde el punto de vista ambiental, técnico y económico es la valorización de las salmueras dentro de las cuales se tiene la recuperación de la energía residual, gracias a la presión aplicada al agua de alimentación que permanece en la salmuera, permite reducir el consumo energético; el uso de las salmueras como corrientes de limpieza para los sistemas de filtración, gracias a su poder bactericida debido a la alta presión osmótica que provoca el choque osmótico en los microorganismos y, en la producción de productos químicos por medio de tecnologías para producir por ejemplo, hipoclorito sódico, ácido clorhídrico o hidróxido de sodio, aunque solo está en etapa de investigación [31]. También se encuentra SAL-PROC Process, proceso integrado para la extracción secuencial de elementos disueltos en aguas salinas inorgánicas y transformarlos en productos químicos valiosos, tales como yeso, cloruro de sodio, cloruro de calcio, etc. el estudio de este método mostró que es económicamente factible para tratar aguas salobres de interior, pero no ha sido probado a escala industrial [51].

Por otra parte, hay estudios que han utilizado zeolitas para tratar los concentrados de la desalinización, entre ellos se encuentra un estudio experimental para reducir la salinidad mediante la Relación de Adsorción de Sodio (SAR) de un concentrado de RO proveniente de una refinera de gas que produce aguas residuales saladas concentradas, a través del uso de zeolitas naturales correspondiente a clinoptilolita y toba riolítica. Los resultados mostraron que ambas zeolitas pueden ser usadas para tratar un concentrado de RO, siendo más efectiva la toba riolítica que la clinoptilolita, con una reducción del SAR de 153,9 [meq/L] a 40,5 [meq/L] para 7 [g] de toba riolítica por 50 [mL] de concentrado durante 48 [h] de contacto, es decir, hubo una reducción en la salinidad del concentrado de un 73,7% [53].

Otro estudio experimental realizado, corresponde al uso de un material zeolítico sintetizado a partir de ceniza volante de carbón en el tratamiento de una salmuera, proveniente de la etapa 3 de una planta de recuperación de agua, ubicada en un yacimiento de carbón en Witbank, provincia sudafricana de Mpumalanga. Este estudio optimizó las condiciones de síntesis para preparar el material zeolítico Na-P1 con el fin de eliminar oligoelementos de la salmuera. Así, los resultados arrojaron que la Capacidad de Intercambio Catiónico del material zeolítico fue de 4,11 [meq/g], además, este material zeolítico fue eficaz para eliminar un gran porcentaje de B, As, V, N y Mn. Los experimentos se estudiaron en modo discontinuo, utilizando 0,5 [g] de material zeolítico en contacto con 10 [mL] de salmuera durante una hora, en el cual luego del tratamiento inicial, el producto zeolítico sólido fue reutilizado 2 veces más, siguiendo el mismo procedimiento [54].

En adición, otro estudio llevado a cabo de forma experimental utilizó un adsorbente comercial de zeolita Y, además, el uso de ceniza volante, un material zeolítico P sintetizado a partir de la ceniza volante y, un residuo sólido formado por la neutralización del drenaje ácido de mina con ceniza volante. Este estudio se centró en el tratamiento del sodio, potasio, magnesio, calcio y silicio de una salmuera recogida de una central eléctrica de carbón en la provincia de Gauteng, Sudáfrica. Los resultados mostraron mejor eficiencia de remoción de estos elementos para 1 [g] de adsorbente con 10 [mL] de salmuera en contacto durante 120 [min] para el Na⁺ y el K⁺, y 60 [min] para el Ca²⁺ y el Mg²⁺. La ceniza volante mostró una mayor eficiencia en la remoción de sodio, con una disminución desde 4.603,55 [mg/L] a 3.093,94 [mg/L]; en el caso del calcio, la zeolita comercial Y mostró ser la más eficiente, con una disminución de calcio desde 135,79 [mg/L] a 22,68 [mg/L]. Para el magnesio, la mayor eficiencia de remoción fue obtenida por el material zeolítico P, con una eficiencia de remoción de magnesio del 95% disminuyendo su concentración desde 209,22 [mg/L] a 9,58 [mg/L], en cuanto a la remoción del silicio, esta no fue muy buena para los adsorbentes, ya que estos percolaron a través de la salmuera. Finalmente, en la eliminación del potasio, el material zeolítico P

mostró una mayor eficiencia de remoción de este, con un porcentaje de eliminación del 69%, disminuyendo su concentración desde 126,86 [mg/L] a 87,65 [mg/L] [30].

A pesar de los estudios realizados para tratar salmueras y, además de la literatura revisada, no se encontró información acerca de que se haya implementado el uso de zeolitas en plantas desalinizadoras para tratar sus concentrados de rechazo. A causa de los efectos negativos que produce el vertido de salmueras directamente al océano u otro tipo de descarga, además de los costes asociados al tratamiento y eliminación de estas, es necesario realizar más investigaciones acerca del manejo de las salmueras, es por eso que la investigación actual explora y contribuye al conocimiento científico la opción de un método alternativo para reducir impacto que provocan los concentrados de RO sobre el medio receptor.

2.5. Zeolitas

La palabra “zeolita” viene del griego y está compuesta por dos palabras, “zeo” que significa “hervir” y “lithos” que significa “piedra”, por tanto, se definía como “piedra que hierve”; este término fue utilizado por primera vez en 1756 por el químico y mineralogista sueco Friedrich Axel Cronstedt quien le dio ese nombre cuando observó que al calentar esta piedra, liberaba vapor, lo cual parecía que la piedra estuviera hirviendo, aunque en realidad, el vapor que liberaba era debido al agua que contenía la piedra, la cual se estaba evaporando [55,57,58,63-65]. Este fenómeno fue la clave para descubrir una de las propiedades principales de la zeolita, la capacidad de hidratarse y deshidratarse de agua u otros líquidos [63].

Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos microporosos, perteneciente a la familia de tectosilicatos, cuya estructura cristalina está compuesta por tetraedros de aluminio (AlO_4) y sílice (SiO_4) unidos en los vértices por átomos de oxígeno [56-64]. Esta estructura cristalina tiene canales y cavidades abiertas de dimensiones moleculares, que suelen ser ocupados por elementos de los grupos I y II (alcalino y alcalinotérreos) de la tabla periódica, a fin de balancear las cargas negativas que pueden producirse por los tetraedros (por ejemplo, los más comunes son: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , además se pueden encontrar Li^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+}) [57] o también, pueden ser ocupados por átomos neutros o moléculas lo suficientemente pequeñas para ingresar en los microporos, por ejemplo, moléculas de agua [56-64]. En la Figura 2.5-1, se presenta la estructura de una zeolita:

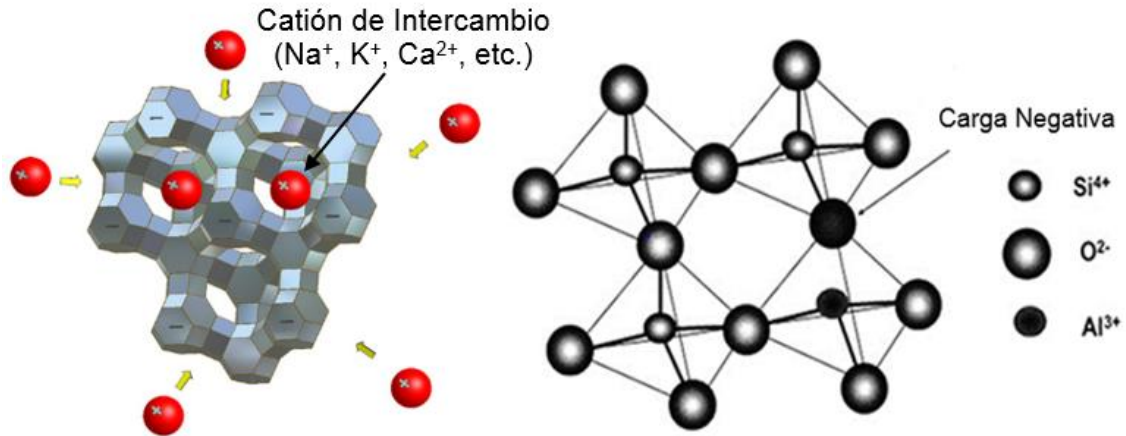


Figura 2.5-1: Estructura básica de una zeolita, (Fuente: Modificado de [66,67]).

En la estructura cristalina de la zeolita, algunos iones de silicio (Si^{4+}) están sustituidos por iones de aluminio (Al^{3+}) resultando en un desbalance de cargas (ya que el aluminio es trivalente). Los tetraedros de aluminio (AlO_4^{5-}) inducirán cargas negativas a la estructura compuesta por tetraedros de silicio (SiO_4^{4-}) y, por ende, para contrarrestar el desbalance de cargas y mantener el equilibrio, es ingresado a la estructura un contraión de compensación [56,57,60-62,65], unido con los tetraedros de aluminio mediante enlaces débiles, ubicándose en la superficie externa de la zeolita [57].

Esta estructura microporosa permite el traspaso libre de materia entre el espacio intracristalino y el medio que los rodea [60,65] facultando el intercambio iónico y la deshidratación reversible [59], no obstante, esta transferencia está acotada por el diámetro de los microporos de la zeolita, lo que significa que sólo podrán ingresar o salir del espacio intracristalino, aquellas moléculas cuyo tamaño sea inferior al diámetro de poros de la zeolita [60,65]. Generalmente el tamaño de los microporos que poseen las zeolitas está comprendido entre los 3 y 13 [Å] de diámetro [57,61,63,65]. Además, las zeolitas poseen una superficie interna considerablemente grande (entre 500 y 1.000 [m^2/g]) en relación a su superficie externa, debido a la estructura microporosa que presentan [60,61]. En la Figura 2.5-2 se describe la formación de las zeolitas en forma natural:

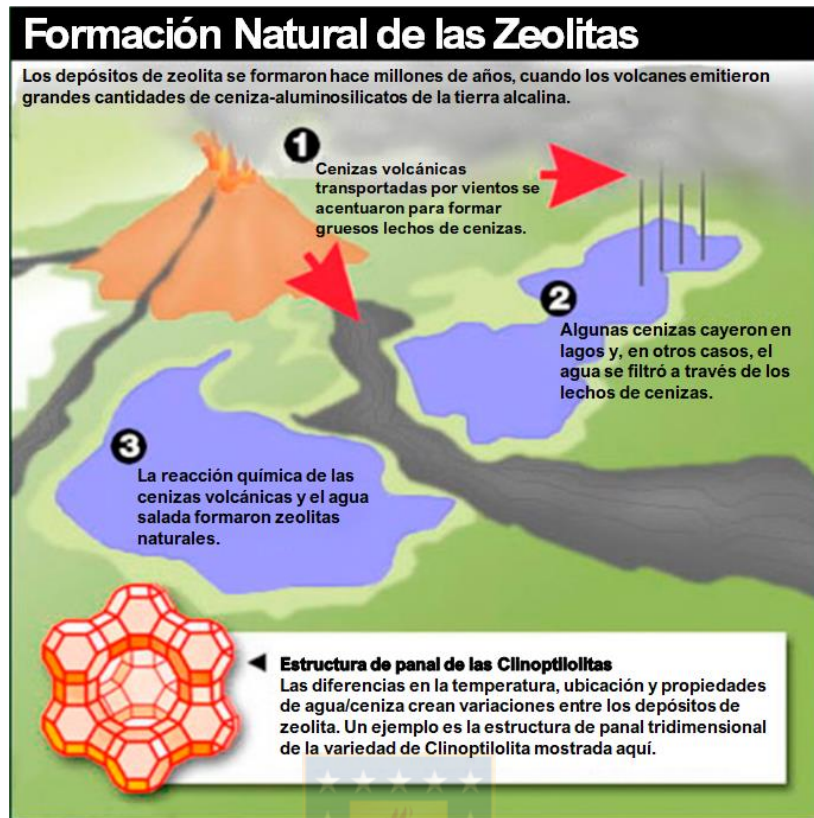


Figura 2.5–2: Formación natural de las zeolitas (Fuente: Obtenida con permiso de Zeo, inc. Y modificada de [68]).

Las zeolitas se encuentran en la naturaleza como minerales, resultado de la actividad volcánica como se aprecia en la Figura 2.5-2, pero también, se pueden sintetizar en laboratorio [56-58,63-65] para uso comercial o para estudios científicos [57] que permitan entender más sobre el proceso de cristalización y así obtener nuevas estructuras [56,57]. Naturalmente, las zeolitas se forman principalmente por la alteración de magmas basálticos ricos en vidrio volcánico (SiO_2), o también se forman en rocas volcanoclásticas alteradas, o en diferentes ambientes geológicos tales como ambientes metamórficos de enterramiento o geotérmicos, de temperaturas y de circunstancias geoquímicas variables [64,65], además pueden formarse mediante procesos de alteración física, química o biológica de los sedimentos de aguas profundas, a temperaturas y presiones relativamente bajas [57].

La forma en que la lava o ceniza llega al agua, la alcalinidad, el tipo y la concentración de iones que presenta el agua es crucial en la formación de zeolitas [57], es decir, cuando el magma fundido escapa de un volcán a través de sus respiraderos, la lava volcánica solidificada y las capas de ceniza producidos por la erupción, pueden transformarse (cristalizarse) en una zeolita si reaccionan al

entrar en contacto con el agua, de lagos salinos/alcalinos pocos profundos, aguas subterráneas, lagos de agua dulce o agua de mar [57,63,64]. La génesis de ellas es controlada por la composición, porosidad, permeabilidad de la roca caja, el tamaño de grano, pH, alcalinidad y salinidad del agua, la edad de la formación geológica y la profundidad del enterramiento, en ese contexto, por ejemplo, la temperatura es clave en la formación de las zeolitas ya que, esta puede controlar la velocidad de reacción y el tipo de zeolita a formarse [64].

En la actualidad se conocen más de 57 especies de zeolitas naturales [63-65], y según información recientemente obtenida de la Asociación Internacional de Zeolitas (IZA), existen alrededor de 248 códigos de tipos de estructuras y cerca de 1.053 tipos de materiales relacionados, creados en laboratorio [69]; los cuales pueden ser diseñados para realizar funciones específicas y, además, presentan una composición más homogénea que las naturales, ya que estas últimas, rara vez son puras porque están asociadas con otros minerales como cuarzo, albita y anortita o una mezcla de tipos de zeolitas [63]. Las zeolitas naturales más comunes que se encuentran en los depósitos son: clinoptilolita, heulandita, mordenita, phillipsita, natrolita, sodalita, analcima, erionita, estilbita, chabazita y ferrierita [63,65], sin embargo, las zeolitas naturales económicamente explotables son la clinoptilolita, mordenita y la chabazita [64].

2.5.1. Clasificación de zeolitas

Las zeolitas se pueden clasificar de distintas formas, a continuación, se presentan algunas clasificaciones:

2.5.1.1. Según su estructura

La estructura de una zeolita se forma a partir de unidades de construcción primarias (PBU) y unidades de construcción secundarias (SBU). La unidad de construcción básica de una zeolita o también llamada "Unidad de Construcción Primaria" [57,62] es el tetraedro, el cual consiste de 4 átomos de oxígeno alrededor de un átomo central que puede ser silicio o aluminio generalmente [60,61]. La unión de tetraedros adyacentes mediante los átomos de oxígeno compartidos entre sí, dan origen a un arreglo espacial de formas geométricas sencillas como anillos simples, dobles, poliedros o incluso unidades más complejas formando sistemas únicos de canales [57], esta unidad sencilla es llamada "Unidad de Construcción Secundaria", la combinación de estos arreglos da forma a todas y cada una de las diferentes estructuras cristalinas de zeolita [56,57,60]. Estas unidades de

construcción se pueden observar en la Figura 2.5-3, en el cual hay 23 tipos diferentes de SBU [56,57]:

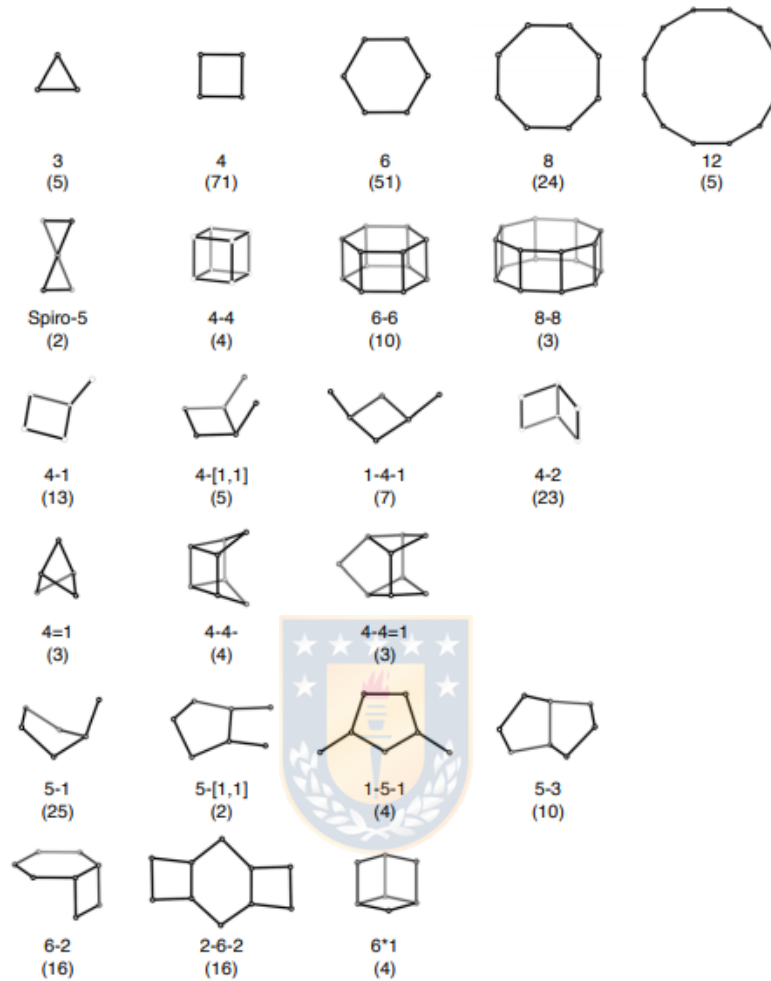


Figura 2.5-3: Unidades de Construcción Secundarias y sus símbolos. El número entre paréntesis indica la frecuencia de ocurrencia [57].

La interconexión de las SBU genera poliedros [57,61] llamados “Unidades de Construcción Compuestas” (CBU), que a su vez se conectan para formar la estructura infinitamente extendida de las diferentes estructuras de las zeolitas [57]. Esto es observado en la Figura 2.5-4 la cual resume la formación de las estructuras de una zeolita:

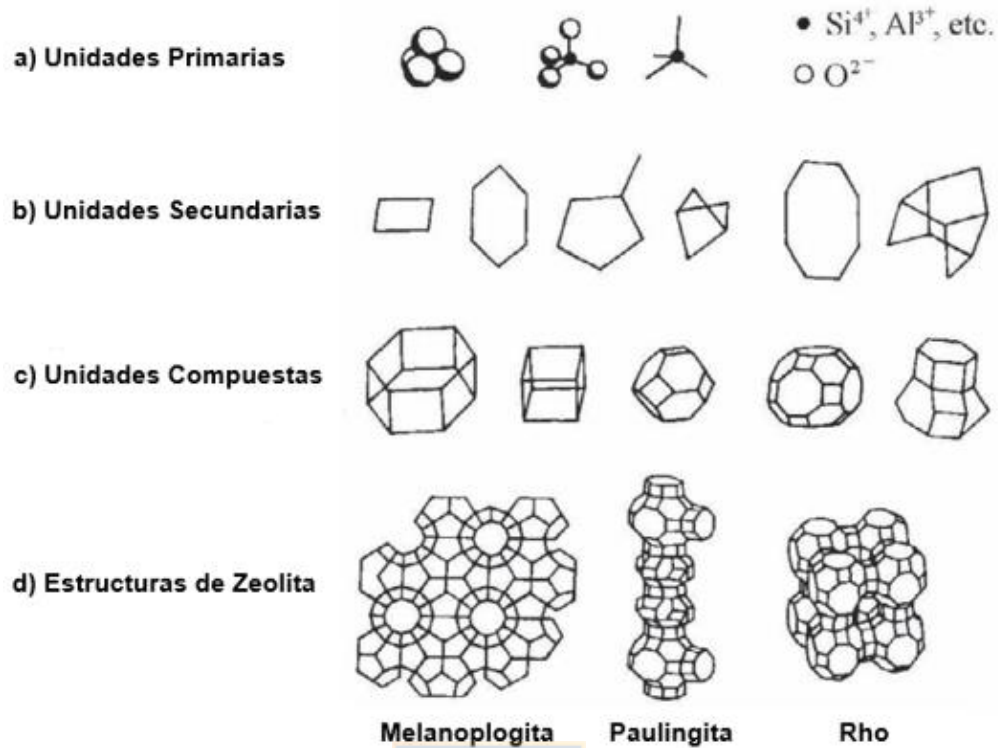


Figura 2.5–4: Formación de una zeolita a partir de a) PBU de tetraedros de Sílice o Aluminio, b) SBU, c) CBU y d) Estructura de zeolita (Fuente: Modificado de [57]).

Las esquinas de los poliedros representan los átomos de silicio o aluminio y las líneas de conexión representan los átomos de oxígeno compartidos [57].

2.5.1.2. Según el diámetro de poros

Como las SBU van creando poros y cavidades [56] entonces, considerando el número de átomos de oxígeno que forman los poros y anillos por los cuales se penetra al espacio intracristalino [60,61], el tamaño de canal de los poros que controlan el acceso molecular a ellos se proporciona en términos del tamaño del anillo limitante. Es así que las zeolitas se pueden clasificar en [56,60-62]:

- Tamaño de poro pequeño: Canales delimitados por anillos de 8 tetraedros, cuyo diámetro de poro es entre 3 y 5 [Å].
- Tamaño de poro medio: Canales delimitados por anillos de 10 tetraedros, cuyo diámetro de poro es entre 5 y 6 [Å].

- Tamaño de poro grande: Canales delimitados por anillos de 12 tetraedros, cuyo diámetro de poro es entre 6 y 9 [Å].
- Tamaño de poro extra grande: Canales delimitados por anillos de 18 tetraedros, cuyo diámetro de poro es mayor a 9 [Å].

Dada la estructura con diferentes tamaños de poro según la zeolita considerada, esta presenta una característica importante, la acción como tamiz molecular [57,61]. Los tamices moleculares solo admiten el paso a través de los canales a aquellas moléculas con un cierto tamaño, iguales o menores al tamaño de poro, a su vez, las moléculas de tamaño mayor al poro quedan excluidas y no traspasan el tamiz [57].

2.5.1.3. Según su relación Si/Al

Las zeolitas también pueden clasificarse según su relación Si/Al presente en su estructura, separadas en relación Si/Al bajas, relación Si/Al intermedias y relación Si/Al altas, el cual sirve para saber cuáles son más alúminas o más silíceas. Esta característica es importante ya que, el desbalance de cargas producto de la presencia de aluminio en la estructura de las zeolitas determina, en gran parte, las propiedades de intercambio catiónico de estas [70].

Esta relación silicio/aluminio es directamente proporcional a la estabilidad térmica de la zeolita, es decir, mientras más grande es la relación Si/Al más estable es térmicamente, a su vez es inversamente proporcional al contenido del catión de intercambio, además, la selectividad de la superficie de la zeolita puede cambiar de ser hidrofílicas (afín con el agua) a hidrofóbicas (no afín con el agua) cuando la relación Si/Al aumenta [70]. Entonces, las zeolitas se pueden clasificar de la siguiente forma [61,70,71]:

- Zeolitas ricas en Aluminio: Relación Si/Al entre 1 y 2, por ejemplo, las zeolitas A y X; estas son saturadas por aluminio en la composición de su estructura y como consecuencia, contienen la mayor cantidad de sitios de intercambio catiónico con el fin de poder equilibrar el desbalance de cargas que hay, sin embargo, son menos estable frente a ataques con agentes ácidos o corrientes de vapor.
- Zeolitas intermedias: Relación Si/Al entre 2 y 10 como las zeolitas Y, L y mordenita; estas son preferidas a las ricas en aluminio por el mejoramiento que han desarrollado en su estabilidad tanto térmica como ácida.
- Zeolitas ricas en Silicio: Relación Si/Al mayor a 10 que tiende a infinito, por ejemplo, las zeolitas beta y ZSM-5 que son capaces de adsorber más fuertemente las moléculas

menos polares y orgánicas, además de interactuar débilmente con el agua y otras sustancias polares.

2.5.2. Propiedades de las zeolitas

Las zeolitas se han estudiado desde hace tiempo aplicándolas en la industria petroquímica, farmacéutica, de detergentes, entre otras. Se han encontrado diversas propiedades que varían en función del tipo de zeolita, ya que dependen de su composición química y mineralógica, pese a ello, comparten ciertas propiedades. A continuación, algunas de las propiedades más importantes de las zeolitas:

2.5.2.1. Tamiz Molecular

La estructura de una zeolita contiene canales abiertos por el cual moléculas o iones pueden ingresar o salir del espacio intracristalino, debido a eso la zeolita actúa como un tamiz molecular ya que el diámetro de sus canales abiertos controla el tamaño de entrada y salida, permitiendo el paso de partículas de tamaño inferior al diámetro de poros de la zeolita y, excluyendo aquellas partículas que su tamaño sea mayor al diámetro de poros de ella [59-61].

Gracias a esta propiedad, la zeolita como tamiz molecular es usada en la eliminación de trazas de agua de otros solventes [63], en la separación de gases e hidrocarburos, purificación de gas natural, control de efluentes, en sensores químicos [57,61,75], etc. Además, el efecto de tamiz molecular es capaz de eliminar y purificar el oxígeno, separándolo del nitrógeno del aire y así, producir oxígeno de grado médico [71].

2.5.2.2. Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC)

La capacidad de intercambio catiónico de una zeolita es la medición del número de cationes intercambiables presentes en una solución de iones de saturación por unidad de peso o volumen de la zeolita [60,62]. Esta propiedad es importante, ya que permite el reemplazo de un catión por otro según necesidad y sin alteración de su composición sílice-aluminio, siendo propiedad característica de una zeolita, además, ésta varía de una estructura a otra ya sea en términos de selectividad como en el grado del intercambio [60-62]. La CIC está estrechamente ligada con el aluminio presente en la estructura de la zeolita y por ende a la composición química [72].

Cuando un átomo de silicio es reemplazado por un átomo de aluminio, se generan cargas negativas en la estructura de la zeolita, induciendo un desbalance de cargas que son compensados por cationes. Estos cationes de intercambio, están unidos débilmente a la estructura de los tetraedros y pueden ser removidos e intercambiados fácilmente lavando la zeolita con una solución concentrada de otros cationes [61,73]. La CIC también se entiende como la cantidad de cationes necesarios para compensar las cargas negativas producidas por los átomos de aluminio [57,61], entonces, cuanto mayor sea la sustitución de aluminio, más cationes se necesitarán para mantener la neutralidad [73], por ejemplo, las zeolitas con baja relación Si/Al tienen una alta CIC [72]. La CIC generalmente se expresa en miliequivalentes [meq] de metal por cada 100 [g] de zeolita [57,60].

En la práctica, el comportamiento real/operativo de intercambio de iones depende también de otros factores, tales como [57,60,61,72,73]:

- Topología de la estructura de la zeolita (configuración y dimensión de los canales).
- Fuerza del campo electrostático de la estructura de la zeolita.
- Tamaño y forma de los iones (polarizabilidad).
- Carga de los iones.
- Composición de la solución de contacto.
- Concentración de las especies catiónicas en solución.
- Aparato de proceso y condiciones de operación (por ejemplo, el tanque agitado de forma continua frente a una capa de lecho fijo).
- Temperatura.
- Especies aniónicas asociadas al catión en solución.
- pH de la solución de contacto (el pH es una medida de protones, que también son cationes y son intercambiables).
- Composición química de la zeolita utilizada.
- Solvente – agua.

2.5.2.3. Adsorción

La adsorción se entiende como un proceso en el cual átomos o moléculas se acumulan en la capa interfacial de una sustancia y, la desorción denota el proceso inverso [71]. El fenómeno de adsorción crea una fuerza atractiva que hace que las moléculas queden adheridas a la superficie de una sustancia [72] sin que haya transferencia de masa entre las fases [74]. Los átomos que se encuentran en la superficie de un sólido, no tienen compensada la fuerza de cohesión como sucede

con los átomos que se encuentran en el centro del sólido, la cual es responsable de las propiedades de adsorción [72]. En la Figura 2.5-5 se aprecia el fenómeno de adsorción:

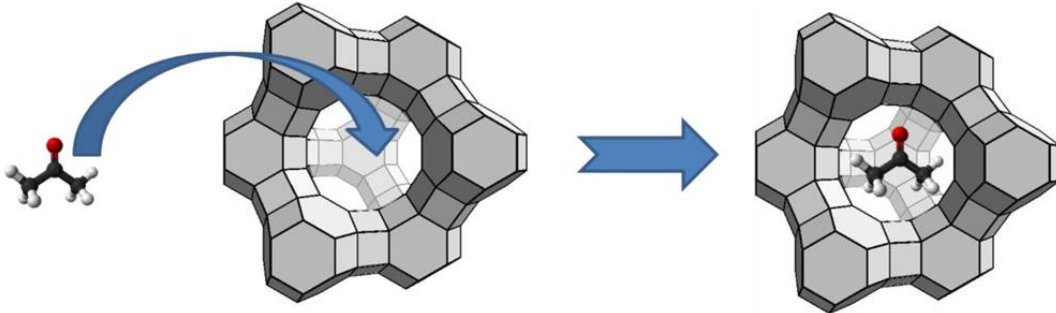


Figura 2.5-5: Ejemplo conceptual del proceso de adsorción de una molécula en una zeolita [75].

Cuando una molécula se encuentra lejos de la superficie del sólido, la energía del sistema es prácticamente cero, ya que no hay una interacción importante entre la molécula y la superficie, pero, cuando la molécula empieza a acercarse a la superficie, la energía del sistema disminuye debido a que las fuerzas de cohesión de los átomos de la superficie del sólido comienzan a compensarse, ocurriendo el fenómeno de adsorción [72]. Cuando ocurren fenómenos de sorción, comúnmente suelen presentarse dos tipos, adsorción y absorción, este último se refiere al fenómeno en el cual los átomos, moléculas o iones pasan de una fase fluida a una fase sólida o también fluida, existiendo transferencia de masa de una fase a otra, además de un cambio de volumen [74]. Cuando la adsorción y la absorción ocurren de forma simultánea, resulta difícil distinguir cuál de los 2 predomina [71]. Las zeolitas tienen una alta capacidad de adsorción gracias a su área superficial interna y volumen de poros causada por sus canales y cavidades, por lo cual pueden ser utilizadas como adsorbentes de sustancias con tamaño molecular [56,72]. La interacción de una molécula con las paredes de los poros de la zeolita es mayor cuanto menor es el tamaño del poro, ya que logra un mejor confinamiento de la molécula adsorbida [72].

2.5.2.4. Catálisis

Las zeolitas han sido ampliamente utilizadas como catalizadores en el refinamiento del petróleo, en la industria petroquímica, removiendo agua y dióxido de carbono de los gases hidrocarburos y, además, en la producción de compuestos químicos de alto valor añadido [56,61,76]. El uso de la zeolita como catalizador se debe a las propiedades únicas que presenta, como lo es su

gran área superficial, tamaño de poro único, cristalinidad, estabilidad térmica, capacidad de adsorción y, en el caso de materiales zeolíticos sintéticos, el tamaño de sus canales y cavidades pueden ser ajustados para el tamaño de muchas moléculas de interés [56,57]. Las zeolitas son naturalmente intercambiadoras catiónicas, por lo que, si los cationes de intercambio son protones o iones de amonio, entonces les permitirá funcionar como ácidos Bronsted y ser usados en reacciones catalíticas que requieran una alta presión de hidrógeno [57]. De las propiedades que presenta la zeolita, el tamaño de poro tiene influencia directa con el proceso de catálisis, ya que se ha encontrado que tamaños de poro grandes resultan ser poco estables como catalizadores [57].

Además del tamaño de poro, la estructura porosa que presenta la zeolita determina la capacidad de catalizar ciertas reacciones hacia el producto deseado, evitando que ocurran reacciones secundarias no deseadas [56]. Esta relación fue denominada como “Catálisis Selectiva de Forma”, categorizada en tres tipos según su mecanismo de acción. El primer tipo es la selectividad del reactivo, en el cual algunas moléculas reactantes son excluidas de la reacción, no consiguiendo entrar en los poros debido a su gran volumen. El segundo tipo es la selectividad del producto, donde productos de reacción formados dentro de los poros de la zeolita no pueden difundirse a través de ellos producto de diferencias provocadas por su forma y/o tamaño. El tercer tipo es la selectividad de estado de transición restringida, donde ciertas reacciones son evitadas producto de la formación de productos intermedios y/o estados de transición provocados por limitaciones de tamaño y/o forma de la red microporosa [57].

Por tanto, las zeolitas son de gran interés en la catálisis puesto que brindan una alta selectividad del producto esperado y una conversión elevada de los reactivos [56].

2.5.3. Usos de la zeolita

Gracias a las diferentes propiedades que presentan las zeolitas de origen natural y de origen sintético, es que han sido ampliamente utilizadas en la disminución de la contaminación ambiental del suelo, agua y aire provocado por el ser humano producto de la actividad industrial.

El uso de zeolitas en la industria de detergentes, ha sido una de las principales aplicaciones que se le ha dado, actuando como un aditivo químico para atrapar y eliminar Ca^{2+} y Mg^{2+} , cationes responsables de la dureza del agua [58,63], también sustituye a los polifosfatos que causan la floración de algas en ríos y lagos, por tanto, evita que esto ocurra y, además, permite que los detergentes sean más eficientes [63], siendo la zeolita NaA la más utilizada en esta industria. En

base a estudios toxicológicos, la zeolita no es peligrosa para el medio ambiente ni para el ser humano [56,60].

Gracias a las propiedades de adsorción e intercambio iónico que posee la zeolita, ésta puede capturar y eliminar metales pesados desde aguas residuales, por ejemplo, Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Hg^{2+} , etc. [60,63,70,77].

Las zeolitas son también utilizadas para el tratamiento de aguas residuales naturales, agrícolas, municipales e industriales debido a la creciente demanda de agua potable. Las diferentes corrientes de aguas residuales provenientes de la industria, pueden tener distintas características físico-químicas y contener distintos iones metálicos pesados como los descritos anteriormente, además de iones como Sb^{2+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} [60,77] y líquidos de desechos. Estos iones pueden encontrarse en concentraciones superiores a las del límite permitido por la Norma, por tanto, no deben ser descargados directamente al alcantarillado o en aguas superficiales ya que pueden dañar al sistema acuático [57].

Las zeolitas naturales y modificadas, han sido objeto de estudio como adsorbentes e intercambiadoras iónicas de aguas de desecho, en donde se han encontrado zeolitas naturales alrededor del mundo que presentan buenas propiedades de intercambio catiónico para el ion de amonio y metales pesados [77]. Estudios han evidenciado que la zeolita clinoptilolita y la heulandita presentan diferentes grados de remoción para ciertos iones, la clinoptilolita sigue el orden, $Pb^{2+} > NH_4^+ > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+}$ y la heulandita sigue el orden, $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+} > NH_4^+$ [60], por lo tanto, el grado de remoción de los diferentes iones que pueda haber en las corrientes de agua depende de la zeolita a utilizar. El uso de zeolitas en el tratamiento de aguas residuales municipales busca reducir la carga de contaminantes que esta genera, debido al amonio contenido en los detergentes de cocina, producto de la orina descargada en los baños, también los contaminantes presentes en los suavizantes de tela y en agentes desinfectantes de ropa que son utilizados en la lavandería [57].

Otra de las aplicaciones importantes de la zeolita es su uso como material catalizador en la refinación del petróleo e industria petroquímica [56,58,60,76,63,65], donde procesos como el Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC) e Hidrocraqueo (HC), son los líderes comerciales en la industria de la refinación del petróleo, siendo el FCC el responsable de producir la mayoría de la gasolina usada durante décadas [58,76]. También, existen otras aplicaciones en la refinación del petróleo tales como Isomerización de parafinas, alquilación, desparafinado y el reformado [56,58,60,76].

Por otro lado, la industria petroquímica es otro sector importante en el mundo, donde la zeolita es usada para catalizar reacciones aromáticas en la producción de isopropilbenceno (cumeno),

benceno, tolueno, etilbenceno, en la isomerización de xilenos, producción de monómeros de estireno [58,60,76] y, gas de síntesis o Sintegas [76], además, con el uso de la tecnología de conversión de metanol a hidrocarburos (MTH), las zeolitas se han comercializado para la producción de gasolina, aromáticos, propileno y olefinas [58,76]. Los convertidores catalíticos cargados con zeolita son usados en el tratamiento de los gases de escape de vehículos ya que ayudan a descomponer los óxidos nitrosos (NO_x) [58,60,63,75].

En la agricultura, las propiedades de intercambio iónico y gran porosidad hacen que la zeolita sea usada como portador de nutrientes y, como medio para liberar nutrientes [56,70]. Un ejemplo es el suministro de K^+ , NH_4^+ u otros nutrientes necesarios a plantas que no tienen suelos, mediante el uso de zeolitas ricas en estos nutrientes, formando lo que se conoce como suelos “Zeopónicos” [60,63]. En adición, las zeolitas son usadas en la remediación de suelos, en fertilizantes, en cultivos de cañas de azúcar, como adsorbente de pesticidas y metales pesados en suelos, fungicidas, herbicidas y como portadores de fertilizantes de liberación lenta e insecticidas [60,61,70].

Otros usos son en el tratamiento de efluentes mineros, tales como el drenaje ácido de mina, efluentes metalúrgicos y en contaminaciones por mercurio [72]. También en la acuicultura, eliminando el amonio de las peceras, en el tratamiento de desechos nucleares, donde se ha estudiado la eliminación de Cesio (Cs) y Estroncio (Sr) mediante el uso de clinoptilolita [60,73], en la producción de cementos puzolánicos usando zeolitas naturales, como materia prima para cerámicas, recubrimiento de superficies, productos antidiarreicos, sirve como agente antibacteriano y microbicida al incorporarle iones metálicos como plata, zinc, cobre o níquel, también es usada en la limpieza de gases de las chimeneas, en el tratamiento del excremento animal y en la nutrición de aves de corral por medio de suplementos dietéticos, además, en la industria del papel, en el control del mal olor en la crianza de cerdos, en cosméticos y desodorantes [60,61], entre otros.

Las propiedades y características que presentan las zeolitas, el amplio rango de aplicaciones que estas pueden tener y el efecto negativo que causa el vertido directo al mar de una salmuera proveniente de una planta de desalinización, junto con los costos asociados para tratar el agua residual, es planteada la idea de usar zeolita para evaluar la disminución de la concentración de Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , presentes en mayor medida en una salmuera de rechazo.

Capítulo 3:



Desarrollo Experimental

3.1. Metodología analítica

3.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X corresponde a una técnica analítica aplicada a materiales sólidos, el cual permite la identificación de fases cristalinas, la semi - cuantificación de fases minerales, la determinación de grupos minerales específicos como arcillas y estudios de cristalinidad de muestras sólidas, siempre y cuando los minerales se encuentren presentes en un porcentaje mayor al 1%. El equipo utilizado en este trabajo corresponde a un Bruker axs D4 Endeavor (ver Figura 3.1-1) el cual está formado por una fuente de rayos X, un porta muestras y, un detector de rayos X montado sobre un brazo. El porta muestras gira respecto al ángulo de incidencia de la radiación según la trayectoria que sigue el haz de rayos X, a su vez, el detector gira alrededor de las muestras captando las señales difractadas en ellas. Las señales captadas, son proyectadas en un gráfico denominado difractograma, que muestra una serie de peaks en función de un ángulo determinado. Estos gráficos son únicos para cada tipo de sustancia cristalina y permite identificar cada fase presente en la muestra [61].



Figura 3.1–1: Equipo de DRX Bruker axs D4 Endeavor, ubicado en el instituto GEA de la UdeC. Vista de equipo completo (figura izquierda), vista de porta muestras (figura derecha).

3.1.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica analítica que permite realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de elementos de la tabla periódica (elementos entre el flúor (F) y el uranio (U)) presentes en muestras sólidas o líquidas. El equipo utilizado corresponde a un Rigaku ZSX Primus II (ver Figura 3.1-2) y, su principio se basa en captar la energía emitida por los rayos X fluorescentes o secundarios, generados al excitar la muestra con una fuente de radiación X. Esto permite medir la longitud de onda y la intensidad de los rayos X emitidos por los átomos energizados [78].



Figura 3.1–2: Equipo de FRX Rigaku ZSX Primus II, ubicado en el instituto GEA de la UdeC. Vista de equipo completo (figura izquierda), vista de porta muestras (figura derecha).

3.1.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB), Scanning electron microscopy (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica analítica que permite observar y caracterizar superficialmente sólidos orgánicos e inorgánicos, utilizando la interacción entre los electrones y la materia. El equipo utilizado corresponde a un microscopio electrónico de barrido modelo Vega LSH con un detector Bruker XFlash 6|30 (ver Figura 3.1-3) perteneciente al instituto GEA y, su fin es la obtención de imágenes a través del procesamiento de señales que resultan de la interacción entre un haz de electrones de alta energía con la materia. Estas señales emitidas por la muestra van formando las imágenes a medida que el haz de electrones barre una parte de

superficie de la muestra. La interacción entre el haz y la materia permiten obtener información acerca de la composición química elemental y topográfica de la muestra. Las muestras a estudiar con un microscopio electrónico de barrido convencional deben estar limpias, secas, ser buenas conductoras eléctricas y resistentes al alto vacío del instrumento, pero, si la muestra no es o es mala conductora del calor y la electricidad, regularmente se recubren de una capa metálica por ejemplo oro, para asegurar una continua descarga a tierra y obtener una mejor imagen [79].

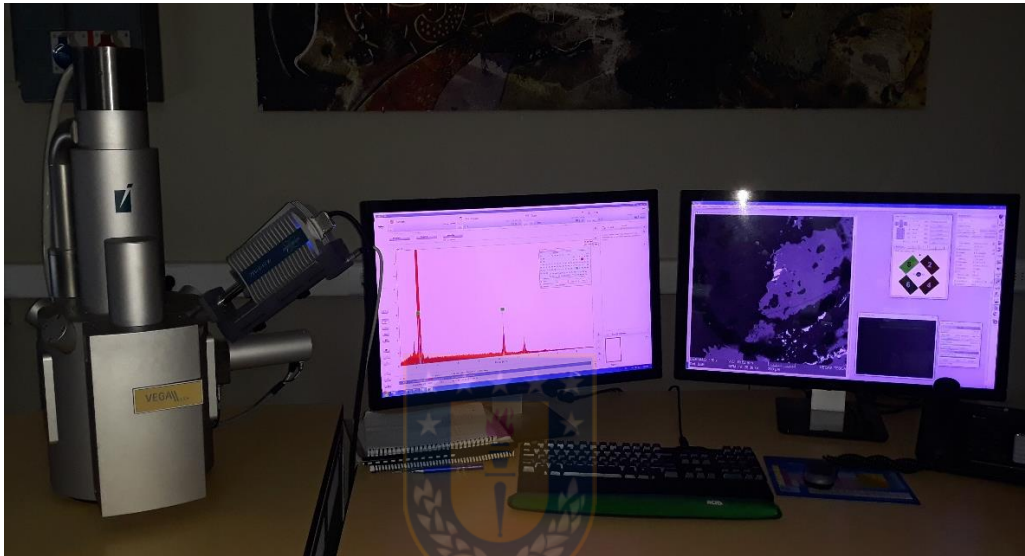


Figura 3.1–3: Microscopio electrónico de barrido modelo Vega LSH, ubicado en el instituto GEA de la UdeC.

3.1.4. Espectrometría de absorción atómica (EAA)

La espectrometría de absorción atómica es una técnica que permite la cuantificación de elementos químicos presentes en soluciones acuosas y, tiene como principal función la absorción de radiación de una determinada longitud de onda. El equipo utilizado para realizar la EAA corresponde a un Agilent Technologies 200 Series AA (ver Figura 3.1-4) perteneciente al instituto GEA, este equipo permite medir concentraciones específicas de más de 70 elementos diferentes de una muestra. La técnica requiere que la muestra en consideración sea destruida debido al proceso de quema de la misma. Las moléculas en la solución acuosa son llevadas a un estado de excitación a través del uso de energía térmica (en este caso, una llama) y luego, la muestra calentada es irradiada con una luz que tiene una cierta longitud de onda con el fin de que el elemento que se

quiere medir absorba energía para que finalmente, un detector de haz luminoso interprete la señal mediante un sistema de lectura [80,81].



Figura 3.1–4: Equipo de Espectrometría Agilent Technologies 200 Series AA, ubicado en el instituto GEA de la UdeC.

3.2. Muestra

3.2.1. Preparación de la disolución salina

Se prepararon 2 muestras de salmuera (disolución salina) en laboratorio, simulando las condiciones de un concentrado proveniente de una planta desalinizadora que utiliza como tecnología la Osmosis Inversa. Esta disolución se enfocó en contener los cationes de interés para el estudio que son el sodio, magnesio y calcio, los cuales se encuentran en mayor cantidad dentro del concentrado y, además, mantener el pH de este. Puesto que la tasa de conversión de la RO está entre el 40 – 50%, entonces se replicaron las concentraciones de los cationes de interés para una conversión aproximada del 50%, en otras palabras, la disolución presenta una concentración aproximadamente el doble de los cationes presentes en el agua de mar y, en cuanto al pH, este se

encuentra en valores cercanos a 8. Cabe decir que los valores de concentraciones y pH, fueron corroborados con los de varios trabajos [5,29,31]. En un comienzo, la primera disolución fue preparada con una concentración menor a la proveniente de la RO con el fin de obtener los tiempos óptimos para el intercambio y así disminuir el tiempo de contacto, posteriormente, la segunda disolución preparada simula las concentraciones del concentrado. La Tabla 3.2-1 muestra las concentraciones de los cationes de interés de las disoluciones salinas preparadas en el laboratorio:

Tabla 3.2–1: Concentración de las disoluciones salinas.

Elementos	Salmuera N°1 Concentración [mg/L]	Salmuera N°2 Concentración [mg/L]
Na ⁺	6.800	20.920
Mg ²⁺	318	1.912
Ca ²⁺	178	874

Las disoluciones salinas preparadas fueron almacenadas en un refrigerador hasta el momento de ser usadas en los ensayos de laboratorio, en cuanto al pH y temperatura, estos son ajustados antes de ser utilizadas.

3.2.2. Zeolita Natural

La zeolita natural (ZN) fue obtenida del yacimiento de Quinamávida, ubicado en la Región del Maule, provincia de Linares y comuna de Colbún, Chile. Este yacimiento está compuesto principalmente de las zeolitas clinoptilolita/heulandita y mordenita, con una baja proporción de plagioclasa, cuarzo y esmectita [82] y su granulometría se encuentra bajo #200 mallas.

3.2.2.1. Caracterización de Zeolita natural

La ZN se analizó con el objetivo de caracterizar su mineralogía, esta caracterización se llevó a cabo con el uso de DRX, en la Figura 3.2-1 es observado el difractograma correspondiente a ella:

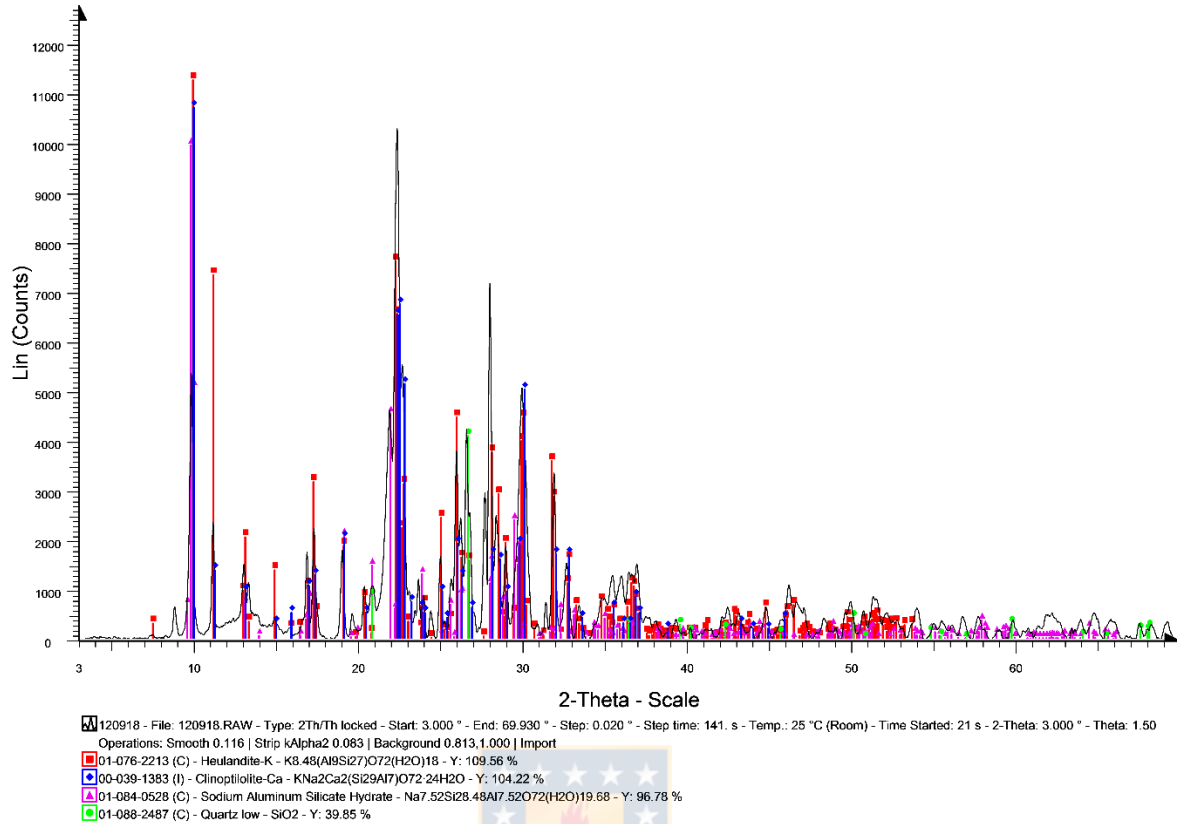


Figura 3.2–1: Difractograma de la zeolita natural.

El difractograma de la Figura 3.2-1 muestra la mineralogía principal que compone la muestra de ZN y corresponde a heulandita, clinoptilolita-Ca, silicato hidratado de aluminio y sodio, además de la presencia de cuarzo. Esta ZN proviene directamente de un yacimiento que no consta de pretratamiento, por tanto, esta coexiste con otros minerales, por lo cual no se encuentra en un estado completamente puro.

La determinación elemental expresada como óxidos de la ZN se realizó mediante FRX y es presentada en la Tabla 3.2-2, donde es posible apreciar que la ZN está compuesta mayoritariamente de SiO_2 y Al_2O_3 con un porcentaje en peso de 74,96 y 13,34% respectivamente. Además, se encuentra la presencia de otros elementos igualmente importantes tales como K_2O , CaO , Fe_2O_3 y MgO con 4,24, 3,68, 1,85 y 1,04% en peso respectivamente. Conjuntamente a estos elementos presentes en mayor proporción se encuentran elementos traza, con un porcentaje en peso menor al 1%.

Tabla 3.2–2: Resultados de FRX para la muestra de ZN.

Elementos	Resultado (% en peso)
Na ₂ O	0,29
MgO	1,04
Al ₂ O ₃	13,34
SiO ₂	74,96
P ₂ O ₅	0,03
SO ₃	0,02
K ₂ O	4,24
CaO	3,68
TiO ₂	0,26
MnO	0,03
Fe ₂ O ₃	1,85
NiO	*
CuO	*
ZnO	*
Ga ₂ O ₃	*
Rb ₂ O	0,02
SrO	0,07
Y ₂ O ₃	*
ZrO ₂	0,02
BaO	0,15
%	99,98

* : Se observa presencia del elemento, se recomienda otra técnica de análisis.

La morfología de las partículas presente en la ZN puede ser evidenciado en la Figura 3.2-2, el cual fue efectuado a través del análisis de imágenes a través del uso de un microscopio electrónico de barrido.

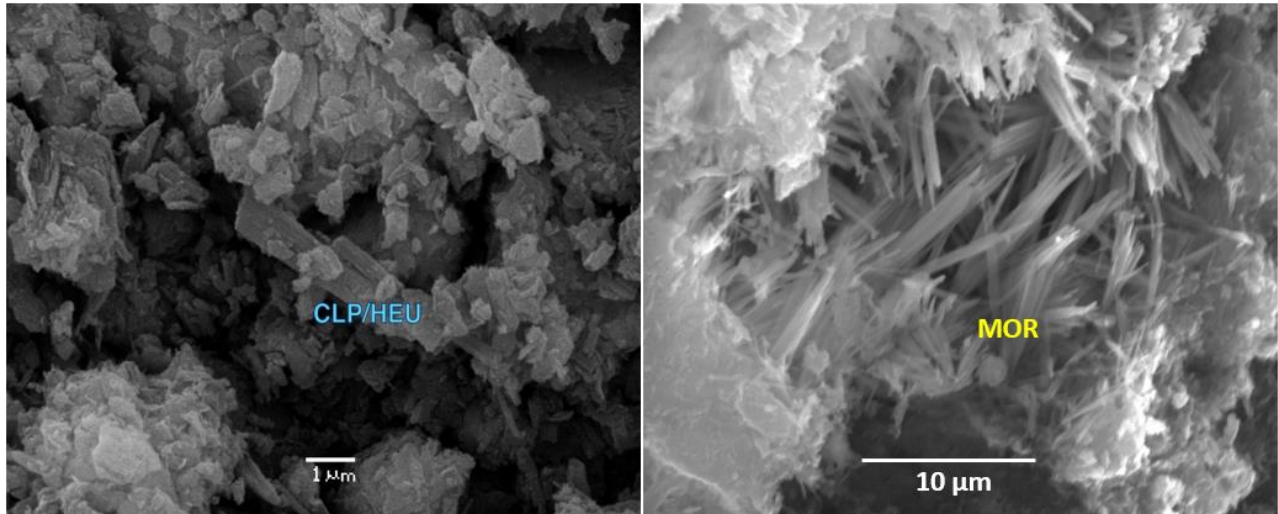


Figura 3.2-2: Micrografía de zeolita natural obtenida mediante MEB, clinoptilolita y heulandita (figura izquierda) [82], y mordenita (figura derecha).

La micrografía mostrada en la Figura 3.2-2 expone el hábito de cristalización de las zeolitas que componen la muestra de ZN. Siendo así, en la figura de la izquierda se aprecia la clinoptilolita/heulandita con un hábito tabular, mientras que la figura de la derecha muestra cristales con un hábito acicular característico de la mordenita.

3.2.3. Material Zeolítico Sintético Sódico

El material zeolítico sintético (Na-MZ) que se dispone para ser utilizado en este trabajo, corresponde a una patente de la Dra. Vilma Sanhueza [83], sin embargo, debido a que el material dispuesto es sódico, es necesario llevar a cabo un beneficio a este, enriqueciéndolo de potasio y empobrecerlo de sodio para el posterior uso.

3.2.3.1. Caracterización de material zeolítico sintético

El DRX del Na-MZ se aprecia en la Figura 3.2-3 y corresponde a la zeolita tipo NaA.

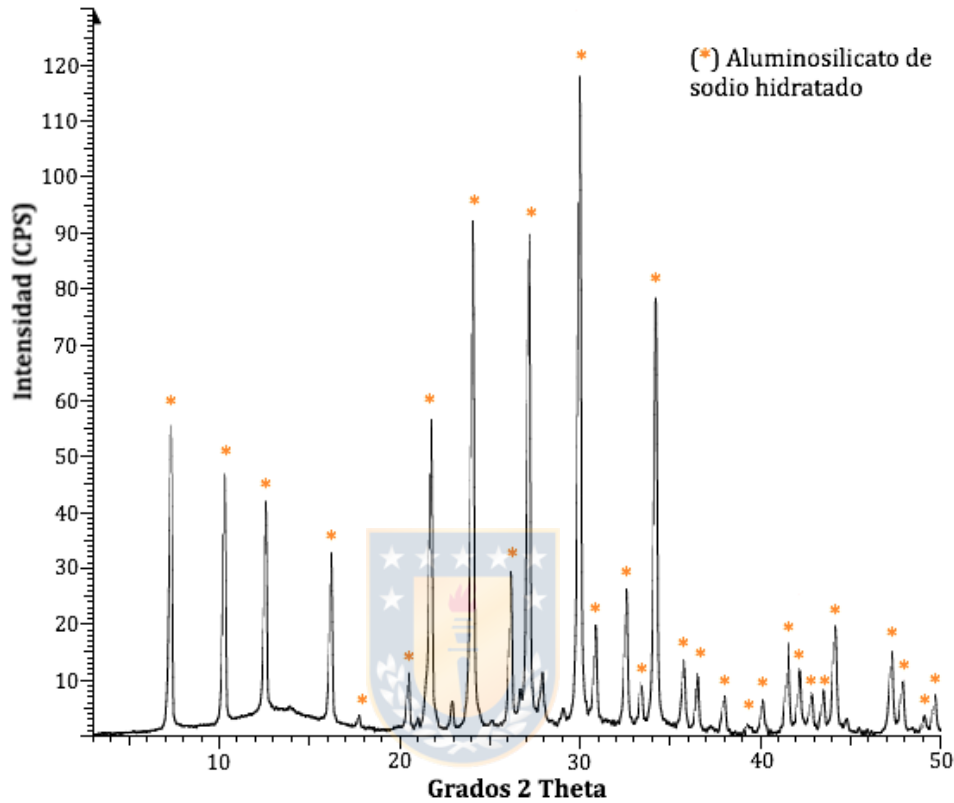


Figura 3.2–3: Difractograma del material zeolítico sintético sódico [83].

La cuantificación mineralógica del Na-MZ se realizó con FRX la cual es presentada en la Tabla 3.2-3, en ella es posible apreciar que el Na-MZ está compuesto mayoritariamente de SiO_2 y Al_2O_3 al igual que la ZN, pero, con un porcentaje en peso de 50,93 y 29,04% respectivamente. Además, se encuentra la presencia de otros elementos igualmente importantes, tales como Na_2O y Fe_2O_3 con 16,78 y 1,81% en peso respectivamente, además de estos elementos en mayor cantidad se encuentran elementos traza que presentan un porcentaje menor al 1% en peso.

Tabla 3.2-3: Resultados de FRX para la muestra Na-MZ.

Elementos	Resultado (% peso)
Na ₂ O	16,78
MgO	0,28
Al ₂ O ₃	29,04
SiO ₂	50,93
P ₂ O ₅	*
SO ₃	*
K ₂ O	0,16
CaO	0,57
TiO ₂	0,33
MnO	*
Fe ₂ O ₃	1,81
NiO	*
ZrO ₂	*
V ₂ O ₅	0
%	99,91

* : Se observa presencia del elemento, se recomienda otra técnica de análisis

La morfología de las partículas del material zeolítico Na-MZ es observada en la Figura 3.2-4.

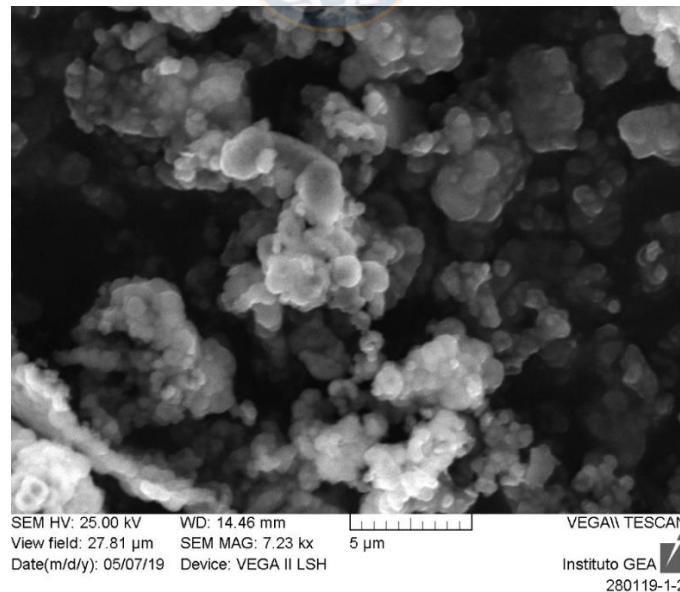


Figura 3.2-4: Micrografía de material zeolítico Na-MZ obtenida mediante MEB.

La micrografía mostrada exhibe aglomerados de cristales con tendencia esferoidal.

3.3. Metodología Experimental

3.3.1. Beneficio del material zeolítico sintético

El beneficio del material zeolítico sintético se realizó sólo porque se disponía de un material sódico (Na-MZ), el cual, para los fines de este estudio, era necesario tener un material zeolítico potásico (K-MZ) y poder efectuar los ensayos de intercambio catiónico. Este beneficio fue llevado a cabo utilizando la metodología propuesta por PERCY [82], el cual en este caso, el tratamiento consistió en incorporar mediante intercambio catiónico potasio al material zeolítico, con el fin de pasarlo de Na-MZ a K-MZ, de esta forma, se pretende que el material zeolítico sólo tenga cationes de potasio o, en su defecto, la mayor cantidad de estos para que el material pueda ser utilizado posteriormente como intercambiador catiónico y así, atrapar sodio, magnesio y calcio desde una disolución salina.

El beneficio consistió en agregar el Na-MZ a una solución de KCl de concentración 2 [M], en una proporción de 175 [mL] de solución por cada 20 [g] de material zeolítico. Enseguida, la mezcla se agitó de forma constante en un agitador orbital, a 200 rpm durante 24 [h] y a temperatura ambiente. Luego de cumplido el tiempo, la mezcla se retiró del agitador y se realizó la separación de las fases mediante filtración al vacío, a su vez se agregó agua bidestilada para lavar el material zeolítico y así eliminar el exceso de iones cloruro. La presencia de cloruro en el material zeolítico se comprobó agregando gotas de nitrato de plata (AgNO_3) a una gota de la fase líquida que se fue filtrando en el filtro al vacío. Una vez lavado el material zeolítico y eliminado el exceso de cloruro, el sólido fue secado en una estufa a 120 [°C] durante 24 [h]. Finalmente, el material zeolítico seco fue analizado por FRX para conocer semi cuantitativamente la composición elemental del material zeolítico beneficiado.

El beneficio se realizó sólo con el Na-MZ para dejarlo potásico (K-MZ), ya que el material zeolítico natural (ZN) es más potásico (4,24% K_2O en peso) que sódico (0,29% Na_2O en peso), por tanto, no requiere de un beneficio.

3.3.2. Intercambio Catiónico entre ZN y Salmuera

El ensayo de intercambio catiónico para la ZN de Quinamávida fue realizado con la salmuera N°1 (Tabla 3.2-1), además, antes de realizar el ensayo el pH fue ajustado a valores cercanos a 8 y

la temperatura de trabajo fue la ambiental de 18 [°C] aproximadamente. A continuación, la zeolita fue mezclada con la salmuera y agitada constantemente durante 48 [h] a 200 rpm y en una proporción de 1:10, en este caso, 5 [g] de ZN fueron agregados en 50 [mL] de salmuera. Para conocer el tiempo en que se logra el mayor intercambio catiónico, se tomaron alícuotas de 5 [mL] de la disolución a los 5, 15 y 30 [min] y a 1, 2, 24 y 48 [h] de iniciado el contacto de la disolución con la zeolita. Luego, cada alícuota fue filtrada con un filtro de membrana que tiene un tamaño de poro de 0,45 [µm] y, fue enviada al laboratorio de espectrometría de absorción atómica junto con la muestra inicial para determinar la concentración de los cationes sodio, calcio y magnesio. La retención de cationes en la zeolita se determinó usando la ecuación N°1.

$$Q \cdot M = V \cdot (C_i - C_f) \quad (1)$$

Donde,

Q = Concentración del catión en el mineral (zeolita) [mg/g]

M = Masa del mineral (zeolita) [g]

V = Volumen de la solución [L]

C_i = Concentración inicial del catión en solución [mg/L]

C_f = Concentración final del catión en solución [mg/L]

De la ecuación N°1 es posible determinar la concentración del catión de interés en la zeolita expresada en [mg/g], es decir, la cantidad en miligramos del catión que se incorpora en la zeolita por gramo de zeolita utilizada.

La medición de la concentración de los cationes de interés fue realizada mediante absorción atómica en la muestra inicial de salmuera y en cada una de las alícuotas tomadas en el ensayo.

3.3.3. Intercambio Catiónico entre K-MZ y Salmuera

El intercambio catiónico entre el K-MZ y la salmuera se realizó en 2 ensayos, uno con la salmuera N°1 y otro con la salmuera N°2 (Tabla 3.2-1), los cuales han sido denominados ensayos 1 y 2 respectivamente, además, el material K-MZ utilizado corresponde al beneficio N°1 mostrado en la Tabla 4.1-1. Antes de realizar el ensayo, el pH fue ajustado a valores cercanos a 8 y la temperatura de trabajo fue la ambiental 18 [°C] aproximadamente. En seguida, el K-MZ fue mezclado con la salmuera y agitado constantemente durante 48 [h] para la salmuera N°1, mientras que para la salmuera N°2 la mezcla y agitación fue durante 1 [h]. Ambos ensayos fueron realizados a 200 rpm en una proporción de 1:10, es decir, 1 [g] de material zeolítico fueron agregados por cada 10 [mL] de salmuera.

En el ensayo N°1, 5 [g] de K-MZ fueron agregados en 50 [mL] de salmuera, mientras que en el ensayo N°2, 30 [g] de K-MZ fueron agregados en 300 [mL] de salmuera. Para conocer el tiempo en que se logra el mayor intercambio catiónico, se tomaron alícuotas de 5 [mL] de la disolución a los 5, 15 y 30 [min] y a 1, 2, 24 y 48 [h] de iniciado el contacto de la disolución con el K-MZ para la salmuera N°1 y alícuotas a los 2, 5, 15, 30 y 60 [min] para el ensayo N°2. Luego, cada alícuota fue filtrada con un filtro de membrana que tiene un tamaño de poro de 0,45 [µm] y, fue enviada al laboratorio de espectrometría de absorción atómica para determinar la concentración de los cationes sodio, calcio y magnesio. La retención de los cationes en el material zeolítico se determinó usando la ecuación N°1.

Capítulo 4:

Resultados

4.1. Beneficio del material zeolítico sintético

La incorporación del potasio en el Na-MZ fue analizado mediante la comparación entre los resultados entregados por FRX de la muestra inicial (Na-MZ) y la muestra final (K-MZ), estos resultados son entregados como porcentaje en peso de la muestra de cada óxido presente en cantidad mayor al 0,01%. De los resultados obtenidos y presentados en la Tabla 4.1-1 se observa que, para el primer beneficio, se logró un aumento notable de potasio al igual que una disminución notable de sodio. Por tanto, el enriquecimiento del Na-MZ con potasio fue muy bien logrado, con un aumento del potasio (K_2O) de 0,16 a 23,31% en peso, por otro lado, en el caso del sodio (Na_2O) este disminuyó de 16,78 a 1,03% en peso. El aumento del potasio se debe prácticamente a la disminución del sodio y, en menor medida la disminución de magnesio y calcio. Para el segundo y tercer beneficio la concentración de sodio (Na_2O) disminuyó a 0,29% y 0,22% respectivamente, mientras que para el catión potasio (K_2O), este aumentó a 24,49% en el segundo beneficio y se mantuvo igual en el tercer beneficio.

Tabla 4.1-1: Composición química de material zeolítico sintético sin beneficiar y beneficiado.

Elementos	Sin beneficiar Na-MZ (% en peso)	Primer Beneficio K-MZ (% en peso)	Segundo Beneficio K-MZ (% en peso)	Tercer Beneficio K-MZ (% en peso)
Na_2O	16,78	1,03	0,29	0,22
MgO	0,28	0,25	0,25	0,24
Al_2O_3	29,04	26,39	26,26	26,24
SiO_2	50,93	46,27	46,08	46,10
P_2O_5	*	*	*	*
SO_3	*	*	?	*
K_2O	0,16	23,31	24,49	24,49
CaO	0,57	0,52	0,44	0,46
TiO_2	0,33	0,32	0,33	0,32
MnO	*	*	*	*
Fe_2O_3	1,81	1,81	1,79	1,83
NiO	*	0	*	0
ZrO_2	*	*	?	*
V_2O_5	0	0,02	0	?
%	99,91	99,93	99,93	99,89

* : Se observa presencia del elemento, se recomienda otra técnica de análisis.

? : En el límite de detección.

4.2. Intercambio Catiónico de la zeolita natural (ZN) de Quinamávida

En la Tabla 4.2-1 se muestran los resultados del primer ensayo de intercambio catiónico entre la ZN y la salmuera N°1, inicialmente en tiempo 0 [min] la concentración de calcio, magnesio y sodio es de 178 [mg/L], 318 [mg/L] y 6.800 [mg/L] respectivamente. A medida que aumenta el tiempo de contacto entre la ZN y la salmuera, se aprecia un aumento de la concentración de calcio, contrario a lo esperado, ya que durante los primeros 5 [min] de reacción la concentración de calcio ascendió desde 178 [mg/L] a 352 [mg/L], aproximadamente el doble de su concentración inicial, luego, esta siguió incrementando alcanzando concentraciones por sobre los 1.000 [mg/L] a las 24 y 48 [h].

En el caso del magnesio, a medida que avanza el tiempo de contacto entre la salmuera y la ZN, su concentración más baja fue alcanzada a los 15 [min] de iniciada la reacción, disminuyendo a 242 [mg/L], lo cual indica que sí hubo retención del catión en la ZN. Luego, a los 30 [min], la concentración del magnesio aumentó a 305 [mg/L], sin embargo, comenzó a disminuir nuevamente alcanzado un valor de 270 [mg/L] a las 2 [h] de contacto. Finalmente, su concentración alcanzó los 295 [mg/L] a las 48 [h] de iniciado el proceso de intercambio. Para el sodio, al igual que el calcio ocurrió lo contrario a lo esperado, ya que en los primeros 5 [min] mostró un aumento de concentración desde 6.800 [mg/L] hasta los 7.390 [mg/L]. Luego, a los 15 [min] de contacto hay una disminución hasta los 7.310 [mg/L] la cual sigue bajando hasta llegar a 6.204 [mg/L] a las 48 [h] de iniciada la reacción.

Tabla 4.2–1: Resultados del primer ensayo de intercambio catiónico entre la ZN y la salmuera N°1.

Tiempo	Ca ²⁺ [mg/L]	Mg ²⁺ [mg/L]	Na ⁺ [mg/L]
0 [min]	178	318	6.800
5 [min]	352	243	7.390
15 [min]	368	242	7.310
30 [min]	371	305	7.120
1 [h]	383	273	6.475
2 [h]	490	270	6.301
24 [h]	1.100	301	6.481
48 [h]	1.065	295	6.204

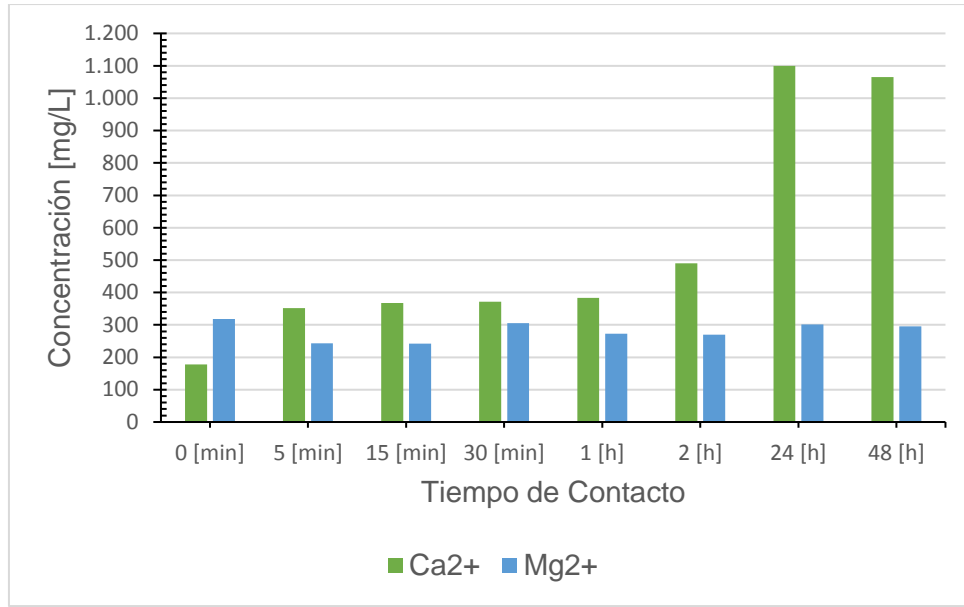


Figura 4.2-1: Intercambio catiónico del primer ensayo entre la ZN y la salmuera N°1 para los cationes Ca²⁺ y Mg²⁺.

Al graficar los datos de Ca²⁺, y Mg²⁺ de la Tabla 4.2-1 se obtiene la Figura 4.2-1 donde se aprecia el comportamiento del intercambio catiónico durante el ensayo N°1, en esta se observa que la concentración de Ca²⁺ aumentó inmediatamente al momento de entrar en contacto la ZN con la salmuera, lo cual significa que la ZN no retuvo calcio en su estructura, más bien liberó calcio a medida que aumentaba el tiempo de contacto.

El intercambio catiónico de la ZN con el magnesio presente en la salmuera, muestra la disminución de su concentración durante los primeros 15 [min] de contacto, alcanzando su valor más bajo, obteniendo la mayor retención de magnesio por parte de la ZN. A partir de los 15 [min] en adelante, la concentración de magnesio disminuía y aumentaba, sin embargo, a pesar de aumentar su concentración, ésta no sobrepasó la inicial.

En resumen, la ZN liberó calcio en vez de incorporarlo a lo largo de todo el ensayo, mientras que, para el magnesio, la mayor retención de este en la ZN ocurrió durante los primeros 15 [min] de reacción.

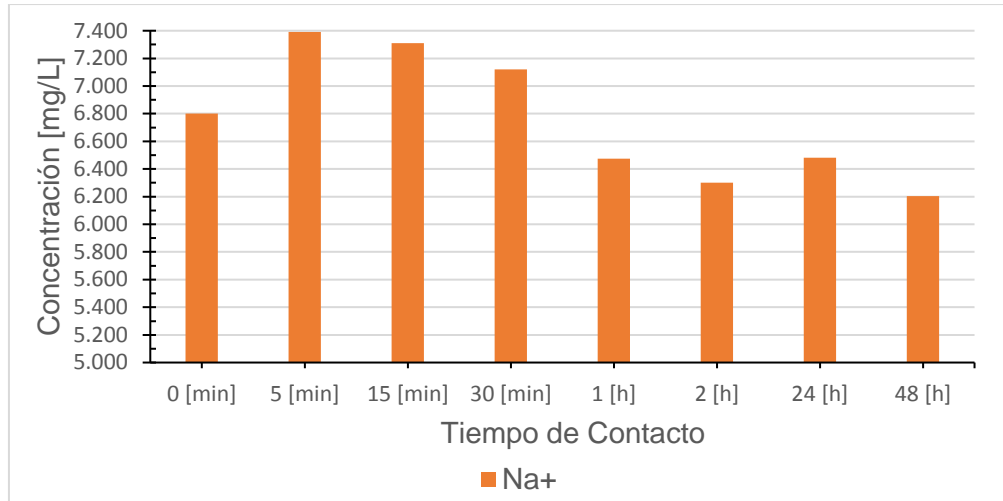


Figura 4.2-2: Intercambio catiónico del primer ensayo entre la ZN y la salmuera N°1 para el catión sodio.

Al igual que la Figura 4.2-1, la Figura 4.2-2 se elaboró a partir de la Tabla 4.2-1, ella muestra el comportamiento del intercambio catiónico durante el ensayo N°1 entre el sodio presente en la salmuera N°1 y la ZN. El catión sodio mostró un claro aumento en su concentración durante los primeros 30 [min] de iniciada la reacción, lo que indica que la ZN liberó sodio de su estructura. Luego de cumplida la media hora, la concentración de sodio en general comenzó a decrecer hasta alcanzar su valor más bajo de 6.204 [mg/L] una vez terminado el ensayo.

4.3. Intercambio Catiónico del material zeolítico sintético (K-MZ)

En la Tabla 4.3-1 se muestran los resultados del primer ensayo de intercambio catiónico entre el K-MZ y la salmuera N°1. En tiempo 0 [min] las concentraciones iniciales de los cationes de interés Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ son 178, 318 y 6.800 [mg/L], respectivamente. Con respecto al calcio, se observa una disminución considerable de él una vez comenzado el ensayo, alcanzando una concentración de 19 [mg/L] a los 5 [min] de iniciado la reacción, es decir, una reducción de un 89% con respecto a la inicial. Luego de este tiempo, la reacción se mantuvo prácticamente estable, con variaciones de 1, 2 y 3 [mg/L] en su concentración, finalizando con 17 [mg/L]. En el caso del magnesio, hubo una disminución de más de 100 [ppm] en los primeros 5 [min] de iniciada la reacción, alcanzando una concentración de 207 [mg/L], luego a los 15 [min] su concentración aumentó a 234 [mg/L] y, a partir de los 30 [min], la concentración de magnesio comenzó a descender hasta alcanzar los 164 [mg/L] terminado el ensayo.

En el caso del sodio, este a los primeros 5 minutos de reacción presentó una disminución desde los 6.800 [mg/L] a 5.655 [mg/L], es decir, esta descendió 1.145 [ppm] lo que significa que el K-MZ sí retuvo sodio en su estructura. A continuación de este tiempo, el K-MZ comenzó a liberar sodio que ya estaba incorporado en él, aumentando su concentración a 5.702 [mg/L] una vez cumplido 15 [min] de reacción. Pasado este tiempo, la concentración comenzó a disminuir paulatinamente hasta llegar a los 5.670 [mg/L] cumplido una hora de contacto entre el material zeolítico y la solución, posterior a ello, la concentración de sodio nuevamente empezó a aumentar hasta llegar a 5.805 [mg/L], a las 24 [h] de reacción. Terminado el ensayo a las 48 [h], la concentración de sodio en la solución de salmuera finalizó con 5.720 [mg/L].

Tabla 4.3–1: Resultados del primer ensayo de intercambio catiónico entre el K-MZ y la salmuera N°1.

Tiempo	Ca ²⁺ [mg/L]	Mg ²⁺ [mg/L]	Na ⁺ [mg/L]
0 [min]	178	318	6.800
5 [min]	19	207	5.655
15 [min]	18	234	5.702
30 [min]	16	214	5.700
1 [h]	17	210	5.670
2 [h]	18	204	5.790
24 [h]	18	184	5.805
48 [h]	17	164	5.720

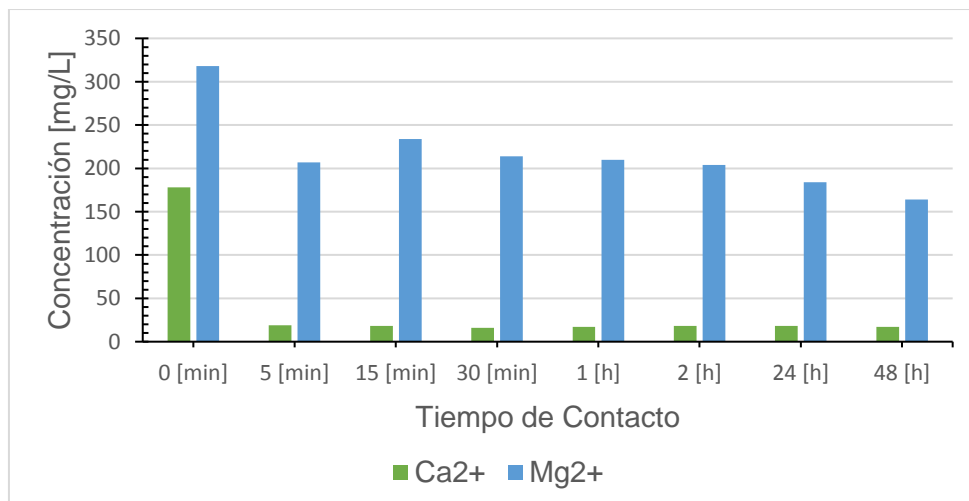


Figura 4.3–1: Intercambio catiónico del primer ensayo entre el K-MZ y la salmuera N°1 para los cationes Ca²⁺ y Mg²⁺.

Al graficar los datos de la Tabla 4.3-1 se obtiene la Figura 4.3-1 donde se observan los resultados del primer ensayo de intercambio catiónico entre el K-MZ y la salmuera N°1, en ella es posible apreciar notoriamente la reducción de la concentración de calcio en la solución y, por tanto, se asume que cationes calcio fueron incorporados en el material zeolítico K-MZ. La caída de la concentración ocurrió prontamente iniciado el ensayo en los primeros 5 [min], luego de este tiempo la concentración del calcio se mantuvo similar con pequeñas variaciones a lo largo del ensayo.

El intercambio catiónico entre el K-MZ y el magnesio en la salmuera N°1 mostró una disminución de su concentración a los primeros 5 [min] de iniciada la reacción, luego esta aumentó ligeramente a los 15 [min] liberando magnesio que ya se encontraba retenido en el K-MZ. A partir de este tiempo de contacto, la concentración del catión comenzó a disminuir y una vez terminado el ensayo a las 48 [h] de reacción, el magnesio quedó con la concentración más baja de todo el ensayo.

En resumen, el K-MZ retuvo el calcio casi en su totalidad durante los primeros minutos de reacción y, también hubo una tendencia a retener el magnesio.

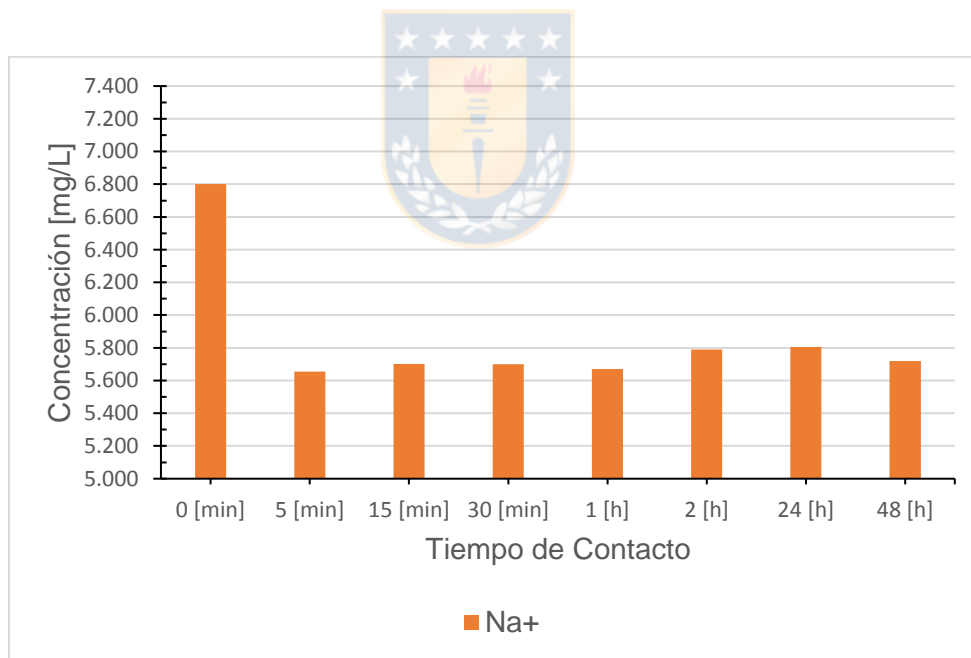


Figura 4.3–2: Intercambio catiónico del primer ensayo entre el K-MZ y la salmuera N°1 para el catión sodio.

Al igual que la Figura 4.3-1, la Figura 4.3-2 se elaboró a partir de la Tabla 4.3-1, ésta muestra el comportamiento del intercambio catiónico del primer ensayo entre el sodio presente en la salmuera N°1 y el K-MZ. El catión sodio mostró una notoria reducción en su concentración durante

los primeros 5 [min] de reacción, alcanzando su valor más bajo durante todo el ensayo. Luego de transcurrido este tiempo y hasta finalizar el ensayo ocurrieron ligeros ascensos y descensos en su concentración, liberando e incorporándolo en el K-MZ, sin embargo, no sobrepasó la concentración inicial ni tampoco estuvieron por debajo del valor mínimo obtenido a los 5 [min] de reacción. Cabe destacar que la reducción de sodio en la salmuera supera las 1.000 [ppm].

Dado que los resultados obtenidos en el primer ensayo de intercambio catiónico entre la ZN y la salmuera N°1 no fueron los esperados, no se estudió el intercambio catiónico entre la ZN con la salmuera N°2 y, éste sólo se llevó a cabo con el material K-MZ el cual presentó mejores resultados en el primer ensayo (con la salmuera N°1).

En la Tabla 4.3-2 se muestran los resultados del segundo ensayo de intercambio catiónico entre el K-MZ y la salmuera N°2. Inicialmente en tiempo 0 [min] la concentración de calcio, magnesio y sodio es de 874 [mg/L], 1.912 [mg/L] y 20.920 [mg/L] respectivamente. En ella se aprecia una disminución importante de calcio prontamente iniciado el ensayo (a los 2 [min] de reacción), disminuyendo a 370 [mg/L], es decir, una reducción de un 57,7% de la concentración inicial y equivalente a 504 [ppm]. Luego de pasado este tiempo, la concentración de calcio aumentó a 387 [mg/L] y disminuyó a 385 [mg/L] a los 5 y 15 [min] respectivamente, luego a los 30 [min] disminuyó a 357 [mg/L] y finalizó con 396 [mg/L] a la hora de iniciada la reacción.

Lo mismo ocurrió con el sodio el cual disminuyó desde 20.920 [mg/L] a 16.740 [mg/L] a los 2 [min] de reacción, luego subió 100 [ppm] a los 5 [min] y comenzó a disminuir hasta alcanzar su concentración mínima de 16.400 [mg/L] a los 30 [min]; una vez terminado el ensayo, la concentración de sodio acabó con 16.520 [mg/L].

Sin embargo, no sucedió lo mismo con el magnesio ya que este disminuyó poco durante todo el segundo ensayo. Comenzando con un aumento de concentración hasta los 1.930 [mg/L] a los 2 [min] de ensayo, luego ésta descendió a 1.866 [mg/L] a los 15 [min], pero, nuevamente aumentó sutilmente a los 30 [min] y finalizó con un descenso de su concentración hasta 1.868 [mg/L] cumplida la hora de reacción.

Tabla 4.3–2: Resultados del segundo ensayo de intercambio catiónico entre el K-MZ y la salmuera N°2.

Tiempo	Ca ²⁺ [mg/L]	Mg ²⁺ [mg/L]	Na ⁺ [mg/L]
0 [min]	874	1.912	20.920
2 [min]	370	1.930	16.740
5 [min]	387	1.893	16.840
15 [min]	385	1.866	16.540
30 [min]	357	1.897	16.400
1 [h]	396	1.868	16.520

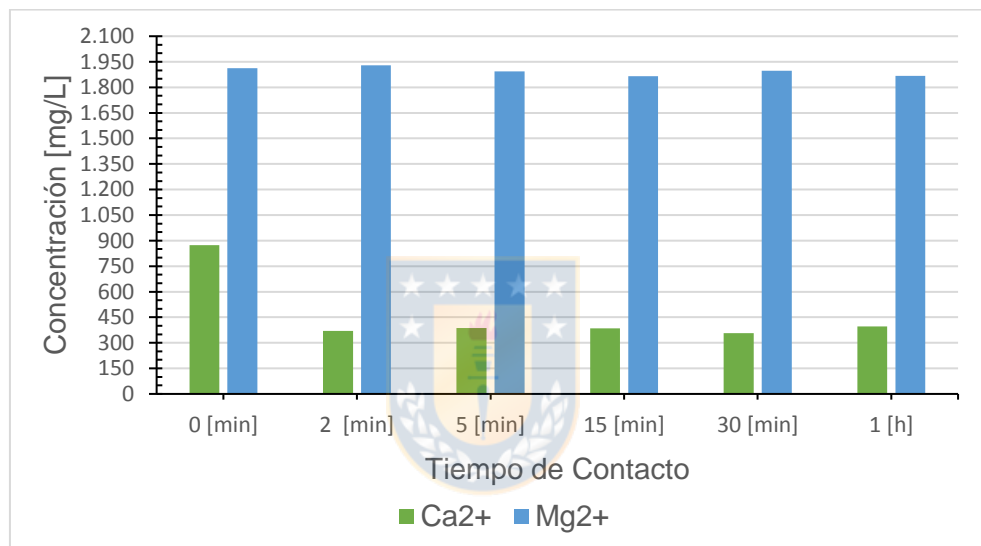


Figura 4.3–3: Intercambio catiónico del segundo ensayo entre K-MZ y muestra de salmuera N°2 para los cationes Ca²⁺ y Mg²⁺.

Al graficar los datos de la Tabla 4.3-2 se obtiene la Figura 4.3-3 donde se observan los resultados del segundo ensayo de intercambio catiónico entre el K-MZ y la salmuera N°2. En ella se observa notoriamente la disminución de la concentración de calcio en la solución prontamente a los 2 [min] de iniciado el ensayo. Seguido de esto, la concentración aumentó y disminuyó levemente a los 15 y 30 [min] respectivamente. Posterior a ello, el calcio alcanzó su concentración mínima de todo el ensayo a los 30 [min] de tiempo de contacto de la solución con el K-MZ y, luego de este tiempo, la concentración de calcio aumentó ligeramente hasta terminar el ensayo.

Para el caso del magnesio, el intercambio catiónico fue bajo ya que durante los primeros 2 [min], su concentración aumentó ligeramente, luego, ésta comenzó a descender hasta los 15 [min] donde alcanzó su concentración más baja de todo el ensayo. Transcurrido este tiempo y hasta el

final del ensayo, la variación en la concentración de magnesio no fue muy significativa, con ligeros aumentos y disminuciones de este.

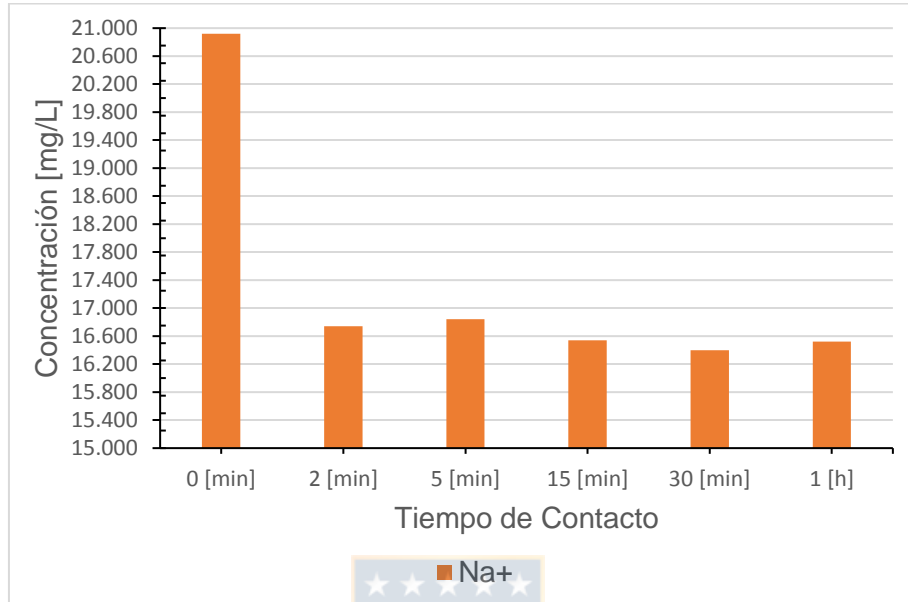


Figura 4.3–4: Intercambio catiónico del segundo ensayo entre K-MZ y muestra de salmuera N°2 para el catión sodio.

Al igual que la Figura 4.3-3, la Figura 4.3-4 fue elaborada a partir de la Tabla 4.3-2, la cual muestra el comportamiento del intercambio catiónico del segundo ensayo entre el sodio presente en la salmuera N°2 y el K-MZ. En ella se aprecia notoriamente la caída inmediata de la concentración de sodio a los 2 [min] de iniciado la reacción, con un descenso de más de 4.000 [ppm] de sodio en la salmuera. Luego, la concentración aumentó levemente a los 5 [min], sin embargo, esta descendió lentamente a los 15 y 30 [min] de contacto logrando alcanzar su mínima concentración a los 30 [min]. A partir de aquí y hasta terminar el ensayo, el K-MZ liberó lentamente cationes de sodio.

El intercambio catiónico ocurrió de forma muy rápida durante los primeros minutos de contacto de la zeolita con la solución, lo cual hace hincapié a la propiedad excelente que tienen las zeolitas como intercambiadoras de cationes, siempre y cuando se den las condiciones principales respecto a la zeolita, como el tamaño de poro acorde con el tamaño del catión y una baja relación Si/Al, entre otras.

4.4. Comparación de resultados entre la zeolita natural (ZN) y el material zeolítico sintético potásico (K-MZ)

La comparación de resultados entre la ZN y el K-MZ fue realizada en el ensayo N°1, y se llevó a cabo comparando la capacidad de retención que tuvo cada material con el catión de interés. Esta capacidad de retención de cationes fue obtenida utilizando la ecuación N°1 en cada uno de los tiempos de reacción. En la Tabla 4.4-1 se muestran los resultados (en [mg/g]) de la incorporación de cationes en la ZN y en el K-MZ para el ensayo N°1, en ella se puede observar que la ZN no incorporó calcio, por el contrario, lo liberó a la solución, debido a que la ZN es prácticamente cálcica (3,68% CaO) con muy poco contenido de Mg^{2+} (1,04% MgO) y Na^+ (0,29% Na_2O). Por otro lado, el comportamiento del K-MZ fue positivo y mostró que el intercambio catiónico no es necesario llevarlo a cabo durante un tiempo prolongado ya que la mayor cantidad retenida, ocurrió durante los primeros minutos de contacto entre la solución y el material.

Tabla 4.4-1: Retención de cationes en ZN y en K-MZ para el ensayo N°1 obtenidos de Tabla 4.2-1 y 4.3-1.

Tiempo	Ca^{2+} [mg/g]		Mg^{2+} [mg/g]		Na^{2+} [mg/g]	
	ZN	K-MZ	ZN	K-MZ	ZN	K-MZ
5 [min]	-1,74	1,59	0,75	1,11	-5,90	11,45
15 [min]	-1,90	1,60	0,76	0,84	-5,10	10,98
30 [min]	-1,93	1,62	0,13	1,04	-3,20	11,00
1 [h]	-2,05	1,61	0,45	1,08	3,25	11,30
2 [h]	-3,12	1,60	0,48	1,14	4,99	10,10
24 [h]	-9,22	1,60	0,17	1,34	3,19	9,95
48 [h]	-8,87	1,61	0,23	1,54	5,96	10,80

- : Representa la liberación del catión de la estructura del material zeolítico.

Considerando las mismas condiciones de trabajo para la ZN y el K-MZ se tiene que este último atrapó más calcio, magnesio y sodio en comparación a la ZN. En el caso del calcio, la retención en el K-MZ varió desde 1,59 a 1,62 [mg/g] durante las 48 [h] de reacción, opuesto al comportamiento de la ZN que liberó calcio en vez de retenerlo. En cuanto a los resultados del K-MZ con el magnesio, estos son similares a los del calcio, con retenciones que van desde 0,84 a 1,54 [mg/g] a lo largo de todo el ensayo, sin embargo, en este caso la ZN si retuvo magnesio con retenciones que van desde 0,13 a 0,76 [mg/g] en las 48 [h].

Con respecto al sodio, la retención en el K-MZ alcanzó su máximo a los 5 [min], logrando retener 11,45 [mg/g]. En el caso de la ZN, durante los primeros 30 [min] de reacción liberó entre 3,2 y 5,9 [mg/g] de sodio, no obstante, después de este tiempo la ZN comienza a retener sodio en su estructura, con retenciones entre 3,19 y 5,96 [mg/g].

El comportamiento de la ZN durante el ensayo resultó ser irregular, liberando Ca^{2+} y capturando Mg^{2+} y Na^+ , no ocurrió así con el K-MZ, el cual manifestó la tendencia a capturar Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ . En cuanto al comportamiento irregular que tuvo la ZN, este se debe a que no es un material homoiónico, es decir, dispone de los iones Mg^{2+} (1,04% MgO) y Ca^{2+} (3,68% CaO) los cuales aporta al medio de reacción, interfiriendo con el proceso de intercambio catiónico. Por el contrario, no ocurre lo mismo con el K-MZ ya que este sí es homoiónico, es potásico (23,31% K_2O) con concentraciones de Mg^{2+} y Ca^{2+} por debajo del 1%. Esto indica que la composición química de la zeolita es un factor que afecta la CIC [72].

Además, otro aspecto importante a considerar para entender la incorporación de los cationes en la zeolita es su relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, el cual indica la CIC que tendrá esta ya que a medida que la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ se acerca a 1,0 mayor CIC se espera de la zeolita [72]. El K-MZ presenta una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,0 aproximadamente, determinado a partir del análisis de FRX, mientras que en el caso de la ZN la cual contiene 3 tipos de zeolita, clinoptilolita, heulandita y mordenita presenta una relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 9,5 aproximadamente, determinado de igual forma que el K-MZ. Por tanto, se tiene que el material K-MZ contiene una mayor cantidad de sitios activos para realizar intercambio catiónico en comparación con la ZN, ya que su relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es menor a la ZN. Así, se espera un mayor CIC para el material K-MZ que para la ZN y, por ende, se considera un buen intercambiador iónico.

La retención de cationes (en [mg/g]) en la estructura del K-MZ para el ensayo N°2 son mostrados en la Tabla 4.4-2 los cuales se obtuvieron a partir de los datos de la Tabla 4.3-2, en ella es posible evidenciar la incorporación de sodio, magnesio y calcio en el K-MZ. La mayor retención que tuvo el K-MZ en el ensayo N°2 fue con el catión sodio, el cual presentó una retención mínima de 40,8 [mg/g] a los 5 [min] y un máximo de 45,2 [mg/g] a los 30 [min], por otro lado, la retención de calcio y magnesio fue en menor medida, con un mínimo de 4,78 [mg/g] y un máximo de 5,17 [mg/g] para el calcio y con un mínimo y máximo de 0,15 [mg/g] y 0,46 [mg/g] respectivamente, para el magnesio.

Tabla 4.4–2: Retención de cationes en el K-MZ para el ensayo N°2.

Tiempo	Ca ²⁺ [mg/g]	Mg ²⁺ [mg/g]	Na ²⁺ [mg/g]
2 [min]	5,04	-0,18	41,80
5 [min]	4,87	0,19	40,80
15 [min]	4,89	0,46	43,80
30 [min]	5,17	0,15	45,20
1 [h]	4,78	0,44	44,00

- : Representa la liberación del catión de la estructura del material zeolítico.

Para corroborar la incorporación de Na⁺, Mg²⁺ y Ca²⁺ en el K-MZ (denotado como Na,Ca,Mg-MZ), este fue lavado, secado y enviado a FRX para conocer semi cuantitativamente la composición elemental del material y así, evidenciar tanto el beneficio como la incorporación de los cationes en él, durante los ensayos. En la Tabla 4.4-3, se muestra el beneficio del Na-MZ para dejarlo como K-MZ, en ella se observa la disminución de sodio (Na₂O) desde 16,78 a 1,03% en peso y, el aumento de potasio (K₂O) desde 0,16% a un 23,31% en peso. Luego, en la Tabla 4.4-4 se muestran los resultados de FRX del K-MZ después de realizados los ensayos de intercambio catiónico, en ella se puede evidenciar el aumento de sodio desde 1,03 a 9,47% (Na₂O) en peso, el aumento de magnesio desde 0,25 a 0,48% (MgO) en peso y el aumento de 0,52 a 1,13% (CaO) en peso para el calcio, siendo el sodio el mayoritariamente incorporado. También cabe destacar que ocurre no sólo intercambio iónico, sino que también puede que ocurra adsorción dentro y fuera (superficie) de la estructura de la zeolita.

Tabla 4.4–3: Resultados de FRX del beneficio de Na-MZ para obtener K-MZ.

Elementos	Na-MZ (% en peso)	K-MZ (% en peso)
Na ₂ O	16,78	1,03
MgO	0,28	0,25
Al ₂ O ₃	29,04	26,39
SiO ₂	50,93	46,27
P ₂ O ₅	*	*
SO ₃	*	*
K ₂ O	0,16	23,31
CaO	0,57	0,52
TiO ₂	0,33	0,32
MnO	*	*

Continuación de la Tabla 4.4-3: Resultados de FRX del beneficio de Na-MZ para obtener K-MZ.

Fe ₂ O ₃	1,81	1,81
NiO	*	0
Rb ₂ O	0	0
Y ₂ O ₃	0	0
ZrO ₂	*	*
V ₂ O ₅	*	0,02
%	99,91	99,93

* : Se observa presencia del elemento, se recomienda otra técnica de análisis.

? : En el límite de detección.

Tabla 4.4-4: Resultados de FRX del K-MZ después de realizados los ensayos de intercambio catiónico.

Elementos	K-MZ (% en peso)	Na,Ca,Mg-MZ (% en peso)
Na ₂ O	1,03	9,47
MgO	0,25	0,48
Al ₂ O ₃	26,39	28,13
SiO ₂	46,27	49,06
P ₂ O ₅	*	0,011
SO ₃	*	*
K ₂ O	23,31	9,48
CaO	0,52	1,13
TiO ₂	0,32	0,34
MnO	*	*
Fe ₂ O ₃	1,81	1,84
NiO	0	*
Rb ₂ O	0	*
Y ₂ O ₃	0	?
ZrO ₂	*	*
V ₂ O ₅	0,02	*
%	99,93	99,93

* : Se observa presencia del elemento, se recomienda otra técnica de análisis.

? : En el límite de detección.

Conclusiones y recomendaciones

La escasez de agua dulce a nivel mundial para abastecer el consumo humano, la industria, entre otros, ha significado un duro golpe para la humanidad el cual ha llevado al ser humano a buscar nuevas fuentes de abastecimiento de agua dulce, siendo el agua de mar una alternativa para solucionar este déficit. La transformación de agua de mar en agua dulce se realiza a través de la desalinización, proceso que elimina la sal del agua, sin embargo, este proceso origina un residuo denominado salmuera o concentrado con un contenido de sales que depende de la tecnología utilizada para desalinizar. En este trabajo se estudió el comportamiento de 2 materiales zeolíticos, uno natural y otro sintético en la disminución de la concentración de los cationes sodio, calcio y magnesio presentes en una salmuera preparada en laboratorio que simula las condiciones de un concentrado proveniente de una planta desalinizadora que utiliza la tecnología de Osmosis Inversa.

En primer lugar, se llevó a cabo el beneficio del material zeolítico sintético Na-MZ para enriquecerlo de potasio (K-MZ) y empobrecerlo de sodio. Los resultados mostraron un descenso en la concentración del sodio durante el primer beneficio, disminuyendo de 16,78 a 1,03% (Na_2O) en peso y, por otro lado, un aumento de potasio de 0,16 a 23,31% (K_2O) en peso. Para el segundo beneficio no hubo un aumento significativo de potasio, de 23,31% a 24,49% en peso y, en el tercer beneficio se mantuvo constante respecto al segundo, manteniendo la concentración de potasio en 24,49% (K_2O) en peso. Esto indica que para este caso no es necesario realizar 3 beneficios como lo sugiere la metodología propuesta por PERCY [82].

Los resultados obtenidos de los ensayos de intercambio catiónico con el uso del K-MZ y la zeolita natural ZN con la salmuera para los cationes de interés (Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) y, con una proporción 1:10 son los siguientes:

El K-MZ retuvo 45,20 [mg/g] de Na^+ durante los primeros 30 [min], disminuyendo su concentración inicial desde 20.920 [mg/L] hasta los 16.400 [mg/L], además cabe destacar que el K-MZ retuvo el Na^+ (41,80 [mg/g]) inmediatamente a los 2 [min] de iniciada la reacción.

La mayor retención de Ca^{2+} fue obtenida con el K-MZ alcanzando los 5,17 [mg/g] en los primeros 30 [min], disminuyendo su concentración inicial desde los 874 [mg/L] hasta los 357 [mg/L] y, al igual que con la retención de Na^+ , el K-MZ retuvo el Ca^{2+} (5,04 [mg/g]) a los 2 [min] de iniciada la reacción, por el contrario, la ZN no retuvo Ca^{2+} ya que en vez de retenerlo lo liberó de su estructura, comportamiento predecible debido a su composición química rica en calcio.

El K-MZ retuvo 0,46 [mg/g] de Mg^{2+} durante la primera hora de contacto con la salmuera, disminuyendo su concentración desde los 1.912 [mg/L] hasta los 1.866 [mg/L].

La ZN no retuvo Ca^{2+} y, con el Na^+ y el Mg^{2+} su retención fue menor a la retenida por el K-MZ. Por lo tanto, el K-MZ retuvo más cationes en su estructura que la ZN con una buena eficiencia para el catión sodio, disminuyendo la concentración en la salmuera de 20.920 a 16.400 [mg/L] a los 30 [min] de iniciado la reacción.

De la información revisada en las bases de datos científicas, no se encontraron trabajos donde hayan hecho uso de un material zeolítico y una salmuera con tan altas concentraciones como las que fueron utilizadas en este trabajo. Lo que si se encontró fue un trabajo [30] cuyas concentraciones iniciales de Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en la salmuera fueron de 4.603,55 [mg/L], 135,79 [mg/L] y 209,22 [mg/L] respectivamente y, al tratar la salmuera con diferentes materiales, la concentración de ellos se comportó de la siguiente forma: la concentración de Na^+ disminuyó a 3.093,94 [mg/L] a los 120 [min] de reacción, utilizando ceniza volante proveniente de una empresa termoeléctrica, el Ca^{2+} disminuyó a 22,68 [mg/L] a los 60 [min] de reacción utilizando zeolita comercial Y y, el Mg^{2+} disminuyó a 9,58 [mg/L] a los 60 [min] de reacción utilizando zeolita P. Sin embargo, debido a las concentraciones iniciales de los cationes en la salmuera, no es posible realizar una comparación con los resultados obtenidos en este trabajo.

En base a los resultados obtenidos en este trabajo por el K-MZ se puede concluir que, no es necesario que el tiempo de contacto entre el material zeolítico y la solución sea extendido (mayor a 5 [min]), ya que el intercambio catiónico ocurrió de forma muy rápida durante los primeros minutos de reacción. Esto corrobora la excelente propiedad de las zeolitas como buenas intercambiadoras de cationes, siempre y cuando se den las condiciones primordiales de la zeolita, como la baja relación Si/Al, el tamaño de poro más grande que el tamaño del catión que se desea incorporar, entre otras.

Se aconseja en futuros trabajos realizar nuevos ensayos de intercambio catiónico con otras proporciones de zeolita-salmuera. Con la proporción zeolita:salmuera 1:10 utilizada en este estudio disminuyó la concentración del Na^+ en un 22%, se recomienda aumentar la cantidad de material zeolítico unas 4,5 veces por el mismo volumen de solución, con ello se esperaría una disminución de Na^+ mayor al 22%.

Como este trabajo se realizó con muestras de salmuera preparadas en un laboratorio, se sugiere realizar ensayos de intercambio con muestras de salmuera que provengan directamente de una planta desalinizadora. También se sugiere que en futuras investigaciones se sintetice (elabore) un material zeolítico potásico (K-MZ) para utilizarlo en estos ensayos, de tal forma que se pueda evitar la etapa de beneficio.

Finalmente, considerando los resultados obtenidos en este estudio, se recomienda estudiar la posibilidad de crear una membrana con el material zeolítico K-MZ para ser utilizada no para tratar la salmuera sino para el proceso de desalinización propiamente tal.



Referencias

- [1] UN-Water. *Water Scarcity* [en línea] [fecha de consulta: 19 marzo 2019]. Disponible en: <http://www.unwater.org/water-facts/scarcity/>
- [2] Un.org. *Agua* [en línea] [fecha de consulta: 19 marzo 2019]. Disponible en: <http://www.un.org/es/sections/issues-depth/water/index.html>
- [3] MARTINS, A. ¿Puede la desalinización ser la solución para la crisis mundial del agua?. *BBC Mundo*. Marzo, 2017.
- [4] TEJEDOR, C. *Introducción a la Desalación por ósmosis inversa. Conceptos Básicos* [en línea]. Enero 2008 [fecha de consulta 20 marzo 2019] Disponible en: <https://static.eoi.es/savia/documents/componente45425.pdf>
- [5] PÉREZ GONZÁLEZ, A. *Tratamiento Integrado y Valorización de Concentrados Salobres de Ósmosis Inversa*. 2015. Tesis Doctoral, Universidad de Cantabria.
- [6] URTUBIA SKEWES, Fernanda. Autorización ambiental para actividades de desalinización de agua de mar. *Revista de Derecho Ambiental*, 2017, no 7, p. 35-59.
- [7] F. LINARES, C., et al. Zeolitas sintéticas versus zeolitas naturales como catalizadores básicos. *Revista de la Sociedad Venezolana Química*, 1999, vol. 22, no 4, p. 9-13.
- [8] BAEZA GÓMEZ , E. *Sequía y Escasez Hídrica: conceptos relacionados, situación actual y experiencia comparada en varios países para abordar el problema* [en línea]. Marzo 2018 [fecha de consulta 21 marzo 2019] Disponible en: <https://www.camara.cl/pdf.aspx?prmID=128268&prmTIPO=DOCUMENTOCOMISION>
- [9] WWAP, TNB. Informe Mundial de las Naciones Unidas sobre el Desarrollo de los Recursos Hídricos 2018: Soluciones basadas en la naturaleza para la gestión del agua. 2018.
- [10] DIRECCIÓN DE OBRAS HIDRÁULICAS (DOH). *Evaluación Programa Obras de Riego* [en línea]. Agosto 2018 [fecha de consulta 27 marzo 2019] Disponible en: http://www.dipres.gob.cl/597/articles-177363_informe_final.pdf
- [11] DÉVORA-ISIORDIA, Germán Eduardo, et al. Comparación de métodos de descarga para vertidos de salmueras, provenientes de una planta desalinizadora en Sonora, México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 2017, vol. 33, p. 45-54.

- [12] CNR (Chile). *Manual para el desarrollo de grandes obras de riego*. [en línea]. Abril 2011 [fecha de consulta 27 marzo 2019] Disponible en: <http://bibliotecadigital.ciren.cl/handle/123456789/9721>
- [13] Idadesal. *Desalination by the Numbers* [en línea] [fecha de consulta: 27 marzo 2019]. Disponible en: <https://idadesal.org/>
- [14] STANLEY, B. Why Making Seawater Drinkable Doesn't Thrill Everyone. *The Washington Post* [en línea]. Marzo 2019. [fecha de consulta 27 marzo 2019]. Disponible en: https://www.washingtonpost.com/business/why-making-seawater-drinkable-doesnt-thrill-everyone/2019/03/07/294c875e-4141-11e9-85ad-779ef05fd9d8_story.html?noredirect=on&utm_term=.f33675516d68
- [15] JONES, Edward, et al. The state of desalination and brine production: A global outlook. *Science of the Total Environment*, 2019, vol. 657, p. 1343-1356.
- [16] Minería Chilena. *Agua de mar y desalinización: Una solución más amigable, pero a mayores costos* [en línea]. Enero 2016 [fecha de consulta: 27 marzo 2019]. Disponible en: <http://www.mch.cl/informes-tecnicos/agua-de-mar-y-desalinizacion-una-solucion-mas-amigable-pero-a-mayores-costos/>
- [17] Minería Chilena. *Plantas desaladoras: Una solución con pros y contras* [en línea]. Diciembre 2018 [fecha de consulta: 27 marzo 2019]. Disponible en: <http://www.mch.cl/reportajes/una-solucion-con-pros-y-contras/>
- [18] DÉVORA-ISIORDIA, Germán Eduardo; GONZÁLEZ-ENRÍQUEZ, Rodrigo; RUIZ-CRUZ, Saúl. Evaluación de procesos de desalinización y su desarrollo en México. *Tecnología y ciencias del agua*, 2013, vol. 4, no 3, p. 27-46.
- [19] VIVANCO FONT, E. *Impacto Ambiental de Desalinización de Agua de Mar* [en línea]. Mayo 2017 [fecha de consulta 25 marzo 2019] Disponible en: <https://www.bcn.cl/obtienearchivo?id=repositorio/10221/24441/2/Impacto%20Ambiental%20de%20Desalinizaci%C3%B3n%20de%20Agua%20de%20Mar.pdf>
- [20] SAAVEDRA, A.; ROMERO, J. Aspectos generales sobre procesos y tecnologías de membranas (Documento 1). *Grupo de procesos de membranas*, 1999.
- [21] VIVANCO FONT, Enrique, MORALES, Pablo, ARANCIBIA, Leonardo. *Desalinización de Aguas. Casos de España e Israel* [en línea]. Junio 2015 [fecha de consulta 4 abril 2019] Disponible

- en: <https://www.portalchilenodelagua.cl/informe-oficial-sobre-desalinizacion-de-agua-en-chile-congreso-nacional/>
- [22] ACUÑA BRAVO, S. J., et al. *Plantas desalinizadoras de agua de mar. Aplicación en Chile* [en línea]. 2011 [fecha de consulta 4 abril 2019] Disponible en: [http://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4_uibd.nsf/59B9B951B2F96DF80525811A0071E7FE/\\$FILE/A73439405-PLANTAS-DESALINIZADORAS-DE-AGUA-DE-MAR-APLICACION-EN-CHILE.pdf](http://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4_uibd.nsf/59B9B951B2F96DF80525811A0071E7FE/$FILE/A73439405-PLANTAS-DESALINIZADORAS-DE-AGUA-DE-MAR-APLICACION-EN-CHILE.pdf)
- [23] Textoscientificos.com. *Osmosis inversa* [en línea]. Enero 2007 [fecha de consulta: 4 abril 2019]. Disponible en: <http://www.textoscientificos.com/quimica/osmosis/inversa>
- [24] MONTAÑO SANZ, Borja. *Análisis Económico de la Desalinización* [en línea]. Tesis Doctoral. Universidad de Alicante, 2011. [Fecha de consulta: 4 abril 2019]. Disponible en: https://www.fundacionaqua.org/sites/default/files/tesis_borja_montano_1.pdf
- [25] Hidroagua.com.mx. *Filtros de Cartucho* [en línea] [fecha de consulta: 4 abril 2019]. Disponible en: <https://www.hidroagua.com.mx/filtros-de-cartucho.html>
- [26] SKEWES URTUBIA, Fernanda. *Régimen jurídico de la desalación de agua de mar en Chile: el carácter de bien de dominio público del agua de mar y del borde costero*. 2017. Tesis Doctoral. Universidad de Chile.
- [27] TULARAM, Gurudeo Anand; ILAHEE, Mahbub. Environmental concerns of desalinating seawater using reverse osmosis. *Journal of Environmental monitoring*, 2007, vol. 9, no 8, p. 805-813.
- [28] ESPAÑOLA, Real Academia. *Salmuera. Diccionario de la Lengua Española (23. aed.)* [en línea]. 2014 [fecha de consulta: 10 abril 2019]. Disponible en: <https://dle.rae.es/?id=X4v4Fww>
- [29] DAWOUD, Mohamed A. Environmental impacts of seawater desalination: Arabian Gulf case study. *International Journal of Environment and Sustainability*, 2012, vol. 1, no 3, p. 22-37.
- [30] SONQISHE, Thantaswa Millecent. *Treatment of brines using commercial zeolites and zeolites synthesized from fly ash derivative*. 2008. Tesis Doctoral. University of the Western Cape.
- [31] MARTÍNEZ, Domingo Zarzo. *Problemática y soluciones para la gestión y tratamiento de salmueras procedentes de desaladoras*. 2017. Tesis Doctoral. Universitat d'Alacant-Universidad de Alicante.

- [32] PALOMAR, Pilar; LOSADA, Iñigo J. Impacts of Brine Discharge on the Marine Environment. Modelling as a Predictive Tool. En *Desalination, Trends and Technologies*. IntechOpen, 2011.
- [33] BALASUBRAMANIAN, A. *Properties of Seawater – Documentary* [en línea]. Junio 2011 [fecha de consulta 10 abril 2019] Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/309785723>
- [34] MILLERO, Frank J. The physical chemistry of seawater. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1974, vol. 2, no 1, p. 101-150.
- [35] LATTEMANN, S. *Development of an environmental impact assessment and decision support system for seawater desalination plants*. 2010. Tesis Doctoral. IHE Delft Institute for Water Education.
- [36] KRESS, Nurit; GALIL, Bella. Impact of seawater desalination by reverse osmosis on the marine environment. *Efficient desalination by reverse osmosis*. IWA, London, 2015, p. 175-199.
- [37] GACÍA, Esperança; BALLESTEROS, Enric. El impacto de las plantas desalinizadoras sobre el medio marino: la salmuera en las comunidades bentónicas mediterráneas. En *Conferencia Internacional: El Plan Hidrológico Nacional y la Gestión Sostenible del Agua. Aspectos Medioambientales, Reutilización y Desalación*. 2001. p. 10.
- [38] DONOSO, Guillermo. *Desalación de Agua para la minería en Chile* [en línea]. Septiembre 2015 [fecha de consulta: 10 abril 2019]. Disponible en: <https://www.iagua.es/blogs/guillermo-donoso/desalacion-agua-mineria-chile>
- [39] AROS, J., et al. *Boletín mensual de monitoreo bio-oceanográfico de la zona norte de Chile, mes de Abril 2019* [en línea]. Mayo 2019 [fecha de consulta 12 junio 2019] Disponible en: <https://www.ifop.cl/comunicaciones/boletines-e-informes/monitoreo-bio-oceanografico-de-la-region-norte-de-chile/>
- [40] BRAUN, M., et al. Monitoreo de las condiciones bio-oceanográficas entre la I y IV Regiones, año 2008. Informe Final. 2009
- [41] CARRASCO, Cristina; SILVA, Nelson. Distribución de temperatura, salinidad, oxígeno disuelto y nutrientes entre Puerto Montt y Boca del Guafo. *Resumen crucero CIMAR fiordos*, 2008, vol. 10.

- [42] AHMED, Musfique; ANWAR, Rifat. An assessment of the environmental impact of brine disposal in marine environment. *International Journal of Modern engineering Research*, 2012, vol. 2, p. 2756-2761.
- [43] ROBERTS, David A.; JOHNSTON, Emma L.; KNOTT, Nathan A. Impacts of desalination plant discharges on the marine environment: A critical review of published studies. *Water research*, 2010, vol. 44, no 18, p. 5117-5128.
- [44] BERNÁ SIGÜENZA, Laura. *Estimación del Impacto Ambiental de la salmuera procedente del rechazo de una desaladora sobre praderas de Posidonia oceánica*. Tesis Doctoral inédita. Universidad Miguel Hernández. 2017.
- [45] ECHEVERRÍA RIQUELME, Kim Steven, et al. *La desalinización del agua de mar ante el derecho chileno*. 2017. Tesis Doctoral. Universidad de Concepción. Facultad de Ciencias Jurídicas y Sociales.
- [46] FERNÁNDEZ-TORQUEMADA, Yolanda; SÁNCHEZ-LIZASO, José Luis; GONZÁLEZ-CORREA, José Miguel. Preliminary results of the monitoring of the brine discharge produced by the SWRO desalination plant of Alicante (SE Spain). *Desalination*, 2005, vol. 182, no 1-3, p. 395-402.
- [47] MARÍN-GUIRAO, Lázaro, et al. Responses of the Mediterranean seagrass *Posidonia oceanica* to hypersaline stress duration and recovery. *Marine environmental research*, 2013, vol. 84, p. 60-75.
- [48] GACIA, Esperança, et al. Impact of the brine from a desalination plant on a shallow seagrass (*Posidonia oceanica*) meadow. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2007, vol. 72, no 4, p. 579-590.
- [49] MINISTERIO SECRETARÍA GENERAL DE LA PRESIDENCIA MINISTERIO SECRETARÍA GENERAL DE LA PRESIDENCIA. *ESTABLECE NORMA DE EMISION PARA LA REGULACION DE CONTAMINANTES ASOCIADOS A LAS DESCARGAS DE RESIDUOS LIQUIDOS A AGUAS MARINAS Y CONTINENTALES SUPERFICIALES*. 182637. Santiago: 2001.
- [50] DIRECTEMAR. *Directrices para la evaluación ambiental de proyectos industriales de desalación en jurisdicción de la Autoridad Marítima* [en línea]. Mayo 2017 [fecha de consulta 24 abril 2019] Disponible en: <https://www.directemar.cl/directemar/intereses-maritimos/medio->

ambiente-acuatico/archivos-destacados-medio-ambiente-acuatico/directrices-para-la-evaluacion-ambiental-de-proyectos-industriales-de

- [51] MORILLO, José, et al. Comparative study of brine management technologies for desalination plants. *Desalination*, 2014, vol. 336, p. 32-49.
- [52] PALOMAR, P., et al. Near field brine discharge modelling part 1: Analysis of commercial tools. *Desalination*, 2012, vol. 290, p. 14-27.
- [53] TAHERIFAR, Hossein, et al. Treatments of reverse osmosis concentrate using natural zeolites. *Journal of Water and Land Development*, 2015, vol. 25, no 1, p. 41-46.
- [54] MUSYOKA N., et al. Removal of Toxic Elements from Brine Using Zeolite Na-P1 Made from a South African Coal Fly Ash. *International Mine Water Conference*, 2009. Pretoria: p. 680-687. ISBN 978-0-9802623-5-3.
- [55] CRONSTEDT, A.F. Om en Obekant bergart, som Kallas zeolite. *Kongl. Vetenskaps Akad. Handl.* Stockholm, 1756, vol. 17: p. 120-123.
- [56] BENAVENT OLTRA, N. *Verificación de los procedimientos de síntesis de las zeolitas ZSM-10, ZSM-57 y SSZ-82 para su incorporación en la base de datos " Verified Synthesis of Zeolitic Materials" de la Asociación Internacional de Zeolitas.* Tesis Doctoral inédita. Universitat Politècnica de València. 2015.
- [57] MOSHOESHOE, Mohau; NADIYE-TABBIRUKA, M. S.; OBUSENG, V. A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *Am. J. Mater. Sci*, 2017, vol. 7, no 5, p. 196-221.
- [58] WECKHUYSEN, Bert M.; YU, Jihong. Recent advances in zeolite chemistry and catalysis. *Chemical Society Reviews*, 2015, vol. 44, no 20, p. 7022-7024.
- [59] SMITH, J. V. Structural classification of zeolites. *MSA Spec. Pap*, 1963, vol. 1, p. 281-290.
- [60] RODRÍGUEZ VALDIVIA, M. *Evaluación de la capacidad de adsorción de Nh_4^+ y metales pesados Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} y Mn^{2+} empleando zeolitas naturales y sintéticas.* Tesis Doctoral. Universidad Nacional de San Agustín. 2017.
- [61] LEIVA PEREIRA, E. A. *Caracterización Geotécnica de la Zeolita Proveniente de las Tobas de Quinamávida, Colbún, Región del Maule, Chile.* Memoria de Pregrado, Universidad Católica de la Santísima Concepción, Concepción. 2013.

- [62] WRIGHT, P. A., & LOZINSKA, M. Structural Chemistry and Properties of Zeolites. En: C. MARTÍNEZ, & J. PÉREZ PARIENTE, eds. *Zeolites and Ordered Porous Solids: Fundamentals and Applications*. Valencia: Universitat Politècnica de València, 2011, pp. 1-36. ISBN 978-84-8363-719-7.
- [63] RHODES, Christopher J. Properties and applications of zeolites. *Science progress*, 2010, vol. 93, no 3, p. 1-63.
- [64] MARANTOS, Ioannis; CHRISTIDIS, George E.; ULMANU, Mihaela. Zeolite formation and deposits. *Handbook of natural zeolites*, 2012, p. 28-51.
- [65] JIMÉNEZ, M. *Caracterización de minerales zeolíticos mexicanos*. 2004. Tesis Doctoral. tesis de pregrado). Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca, México.
- [66] The Clay Cure. *Zeolite : The Alchemy Of Water, Air, Fire And Earth* [en línea]. Mayo 2016 [fecha de consulta: 29 abril 2019]. Disponible en: <https://www.theclaycure.co.uk/2016/05/22/zeolite-the-alchemy-of-water-air-fire-and-earth/>
- [67] Cmzeolites.com.au. *What Is Zeolite* [en línea] [fecha de consulta: 29 abril 2019]. Disponible en: <http://www.cmzeolites.com.au/what-is>
- [68] ZEO inc. *Natural Zeolite Formation* [en línea] [fecha de consulta: 29 abril 2019]. Disponible en: <https://zeoinc.com/resources/about-zeolites/zeolite-formation/>
- [69] America.iza-structure.org. *Zeolite Framework Types* [en línea] [fecha de consulta: 30 abril 2019]. Disponible en: https://america.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php
- [70] RAMESH, Kulasekaran; REDDY, Dendi Damodar. Zeolites and their potential uses in agriculture. En *Advances in agronomy*. Academic Press, 2011. p. 219-241.
- [71] CHMIELEWSKÁ, Eva. *Environmental Zeolites and Aqueous Media: Examples of Practical Solutions*. Bentham Science Publishers, 2014.
- [72] CURI, Adilson, et al. Las Zeolitas y su Aplicación en la descontaminación de efluentes Mineros. *Información tecnológica*, 2006, vol. 17, no 6, p. 111-118.
- [73] PABALAN, Roberto T.; BERTETTI, F. Paul. Cation-exchange properties of natural zeolites. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 2001, vol. 45, no 1, p. 453-518.
- [74] Curiosoando. *¿Qué diferencia absorción y adsorción?* [en línea]. Septiembre 2017 [fecha de consulta: 30 abril 2019]. Disponible en: <https://curiosoando.com/que-diferencia-absorcion-y-adsorcion>

- [75] ZHENG, Yangong; LI, Xiaogan; DUTTA, Prabir K. Exploitation of unique properties of zeolites in the development of gas sensors. *Sensors*, 2012, vol. 12, no 4, p. 5170-5194.
- [76] MILLINI, Roberto. 2011. Zeolites in refining and petrochemistry. En: C. MARTÍNEZ, & J. PÉREZ PARIENTE, eds. *Zeolites and Ordered Porous Solids: Fundamentals and Applications*. Valencia: Universitat Politècnica de València, 2011, pp. 211-244.. ISBN 978-84-8363-719-7.
- [77] MARGETA, Karmen, et al. Natural zeolites in water treatment—how effective is their use. *Water treatment*, 2013, vol. 5, p. 81-112.
- [78] Sstti.ua.es. *Espectroscopía de Fluorescencia de Rayos X* [en línea] [fecha de consulta: 28 junio 2019]. Disponible en: <https://sstti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/espectroscopia-de-fluorescencia-de-rayos-x.html>
- [79] IPOHORSKI, M.; BOZZANO, P. Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*, 2013, vol. 63, no 3, p. 43-53.
- [80] JORDA, M. *La Absorción Atómica en Chile* [en línea]. Abril 2014 [fecha de consulta: 3 julio 2019]. Disponible en: <https://www.revistaquimica.cl/?p=2291>
- [81] Fcq.uach.mx. *Espectrometría de Absorción Atómica* [en línea]. Marzo 2016 [fecha de consulta: 3 julio 2019]. Disponible en: <http://fcq.uach.mx/index.php/docencia/columna-2/material-de-estudio/category/15-analisis-instrumental>
- [82] ESCALANTE SALCEDO , P. *Estudio de incorporación de cobre en zeolitas de la localidad de Quinamávida de la Región del Maule y en un material zeolítico del tipo NaA*. Tesis Doctoral inédita, Universidad de Concepción. 2016.
- [83] SANHUEZA, V.; CID, R. Proceso para obtención de la zeolita NaA de bordes biselados a partir de diatomita en presencia de NaOH, aluminato de sodio y agua. Chile, patent, 2005, no 46732.

Anexos

Anexo A: Beneficio del material zeolítico sintético (de Na-MZ a K-MZ)

El procedimiento de intercambio catiónico del sodio por el potasio fue llevado a cabo en varios pasos, en primer lugar, se preparó una solución de KCl con una concentración 2 [M], luego se mezcló la solución de KCl con el material zeolítico sintético en una proporción de 175 [mL] por cada 20 [g] de material zeolítico y se dejó en agitación constante a 200 rpm durante 24 [h] y a temperatura ambiente (ver Figura A-1). Transcurrido el tiempo, se retiró la mezcla y fue llevada a una etapa de filtrado al vacío para separar la fase líquida de la sólida, en esta etapa la mezcla es vaciada en la parte superior de un matraz de Erlenmeyer el cual tiene un filtro, además de un papel filtro para mejorar su separación (ver Figura A-2), en adición, se agregó agua bidestilada para limpiar la muestra y retirar el exceso de iones cloruro. La forma de controlar la cantidad de cloruro en la muestra se realizó mediante el uso de nitrato de plata (AgNO_3) (ver Figura A-3) el cual reacciona rápidamente con el cloruro en solución, precipitando como cloruro de plata de color blanquecino (ver Figura A-4), así es posible evidenciar a simple vista la presencia de cloruro en la muestra y, por tanto, controlarlo. Una vez eliminado el exceso de cloruro, la fase sólida es retirada del matraz y puesta en una estufa a 120 [°C] durante 24 [h] para secar la muestra (ver Figura A-5). Finalmente transcurrido el tiempo, la muestra sólida fue molida en un mortero de ágata con el fin de eliminar las costras formadas al secarse (ver Figura A-6) y, una vez molida, la muestra fue envasada y enviada a FRX con el fin de identificar y semi-cuantificar los elementos de la muestra y de esa forma, determinar la efectividad del proceso de intercambio catiónico.



Figura A- 1: Beneficio del material zeolítico sintético.



Figura A- 2: Filtración al vacío.

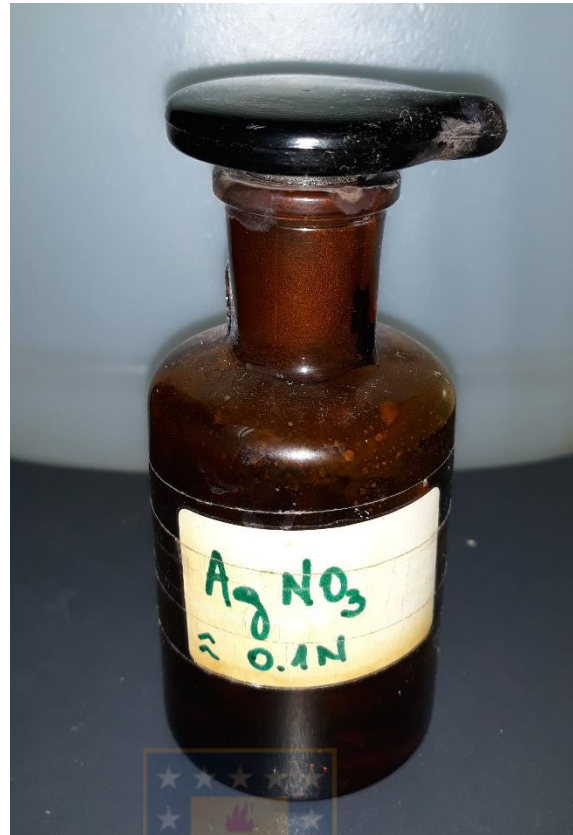


Figura A- 3: Nitrato de plata.

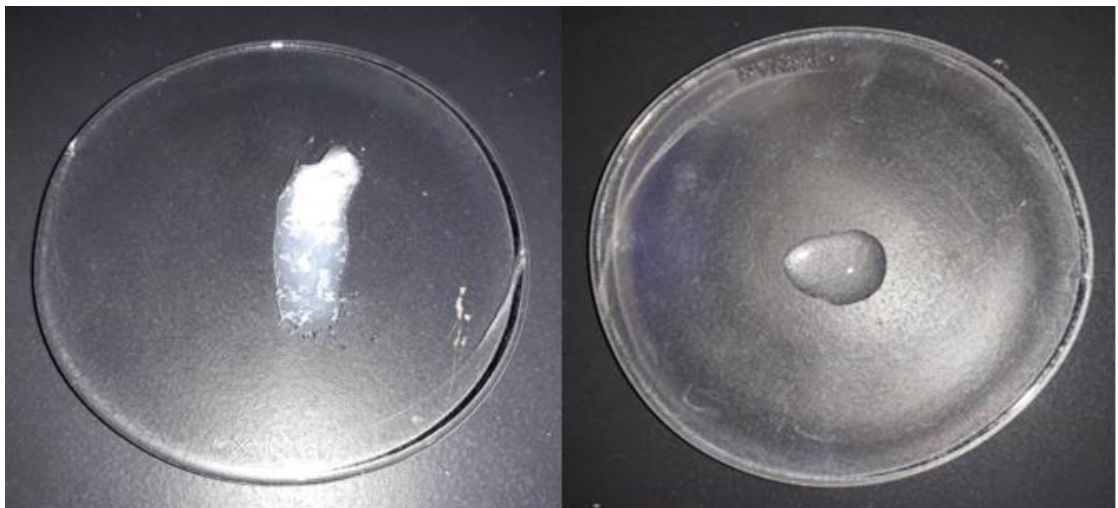


Figura A- 4: Eliminación de exceso de cloruro, antes de eliminar el exceso (figura izquierda), después de eliminar el exceso (figura derecha).



Figura A- 5: Secado de muestra luego de la limpieza y filtración al vacío.



Figura A- 6: Muestra sólida molida después del secado en la estufa.

Anexo B: Ajuste de pH

Mediante el uso de una base y de un ácido se reguló el pH de la salmuera con el fin de alcanzar el valor necesario para realizar los ensayos de intercambio. Gota a gota se agregó la base para aumentar el pH que inicialmente se encontraba a un pH aproximado de 5,6 (ver Figura B-1) y en caso de sobrepasar el pH necesario se agregaron las gotas de ácido para disminuir el pH quedando finalmente a un pH de 8,04. La base que se utilizó fue amoníaco mientras que el ácido utilizado fue ácido clorhídrico.



Figura B- 1: Ajuste de pH, pH inicial (figura izquierda), pH final (figura derecha).

Anexo C: Procedimiento de Intercambio catiónico de material zeolítico con la salmuera

Como la proporción para realizar el ensayo es 1:10 se tiene que por cada 1 [g] de material zeolítico 10 [mL] de salmuera son agregados, así se tiene que la salmuera fue mezclada con el material zeolítico en un recipiente con tapa y fue puesto en un agitador orbital (ver Figura C-1) a 200 rpm durante el tiempo determinado. Entre tanto, se tomaron alícuotas de la disolución a distintos tiempos con una micropipeta graduada a 5 [mL] (ver Figura C-2) y fueron vaciadas en tubos de ensayo (ver Figura C-3) para que el sólido decantara por gravedad. Una vez decantado el sólido se tomó una muestra de solución con una jeringa que tiene un filtro de membrana con tamaño de poro de 0,45 [μm] (ver Figura C-4) para filtrar la solución. Finalmente, la muestra líquida fue colocada en un envase (ver Figura C-5) el cual posteriormente fue enviado a espectrometría de absorción atómica.



Figura C- 1: Agitación mezcla salmuera-zeolita.

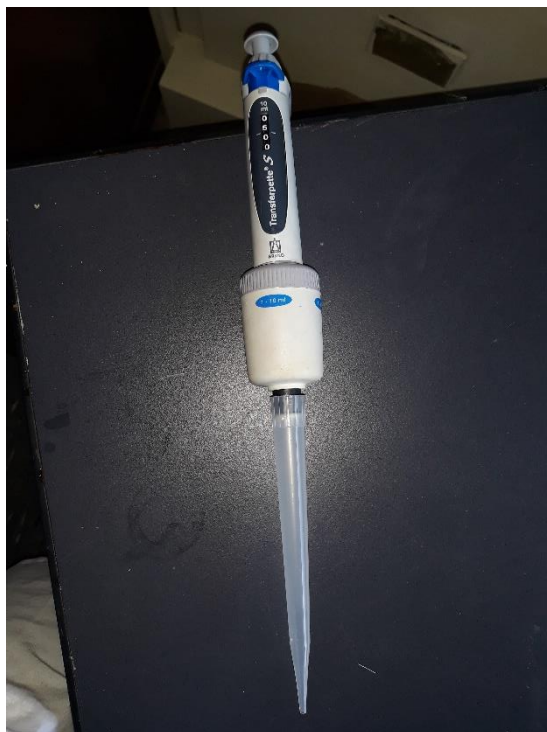


Figura C- 2: Micropipeta graduada de 5 [mL].

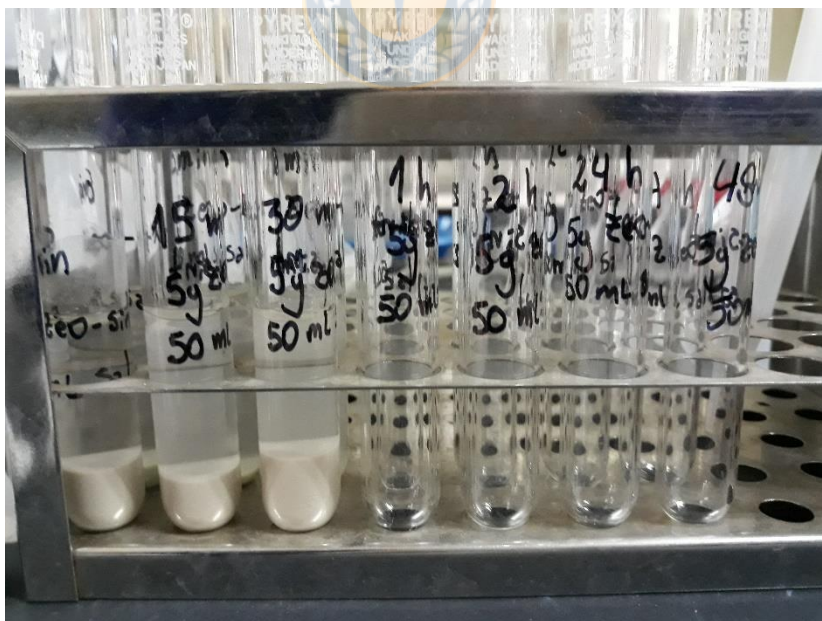


Figura C- 3: Alícuotas tomadas de la solución en agitación.

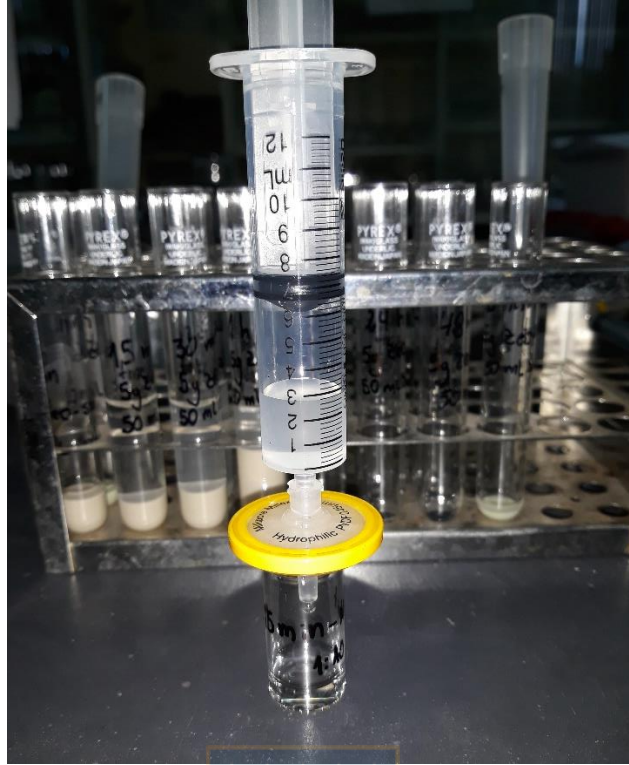


Figura C- 4: Jeringa con membrana para filtrar la solución.

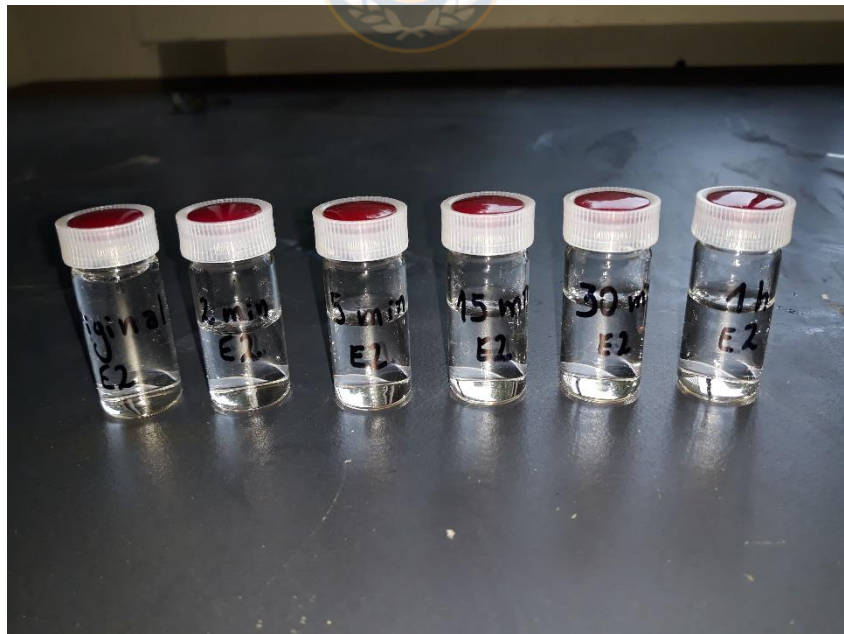


Figura C- 5: Filtrado luego de realizar el ensayo N°2.