

ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN DE CARBONATO DE CALCIO EN UN DESTILADOR SOLAR EXPERIMENTAL

Saúl I. ARMENDÁRIZ¹, Miguel A. PORTA-GÁNDARA², Robert E. FOSTER³, Petros G. KOUTSOUKOS⁴, Raúl G. BAUTISTA-MARGULIS⁵, Juan A. GRADO⁶ y Gabriel ALONSO¹

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Miguel de Cervantes Saavedra 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua 31109, México. Correo electrónico: saul.armendariz@cimav.edu.mx. Tel: (614) 439 4839

²Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, Apartado Postal 128, La Paz 23000, BCS, México.

³Southwest Technology Development Institute, New Mexico State University, MSC 3 SOLAR, P. O. Box 30001, Las Cruces, Nuevo Mexico, 88003-8001, EUA

⁴Department of Chemical Engineering, University of Patras, University Campus, GR 26500 Patras, Grecia

⁵Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Biológicas, C. P. 86039

⁶Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Zootecnia, Periférico Francisco R. Almada km. 1. Admón. de correos 4-28, Chihuahua, Chihuahua 31031, México

(Recibido agosto 2003, aceptado agosto 2004)

Palabras clave: precipitación, destilador solar, calcio soluble, bicarbonatos solubles, calcita

RESUMEN

Un factor limitante para la obtención de agua purificada en destiladores solares es la precipitación de sales en la base del evaporador. El objetivo de este trabajo es el estudio isotérmico a 60 °C de la precipitación de CaCO₃ en un destilador solar experimental, utilizando como afluente agua subterránea con alto contenido de calcio, bicarbonatos y sulfatos solubles. Se efectuaron tres experimentos de la reacción entre el calcio con los iones bicarbonato. El primer experimento se siguió durante 5 horas con el destilador libre de incrustaciones; el segundo durante 9 horas con incrustaciones y el tercero por un periodo de 8 horas con un tiempo previo de 72 horas de contacto entre el precipitado y la solución. Durante las dos primeras horas en los tres experimentos se precipitaron 71.7, 253.0 y 400.7 mg de CaCO₃ respectivamente. En el precipitado se encontró calcita como única fase cristalina.

Keywords: precipitation, solar still, soluble calcium, bicarbonates, calcite

ABSTRACT

A limiting factor in solar stills for the production of purified water is the precipitation of salts in the still basin. The objective of this work was the study of isothermic precipitation of CaCO₃ in a experimental solar still using groundwater as water supply with high concentrations of soluble calcium and sulfates. Three experiments of calcium and bicarbonates reaction were performed. The first experiment was followed during 5 hours with incrustations free still, the second, during 9 hours with incrustations and the third experiment in a 8 hours period with 72 hours of previous contact between the solution

and the precipitate. During the first two hours in the three experiments, 71.70, 273.00 and 400.70 mg of CaCO_3 were formed respectively. In the precipitate was found calcite as only crystalline phase.

INTRODUCCIÓN

El agua es una necesidad básica para la producción de alimentos y la conservación del medio ambiente. El hombre ha sido dependiente de ríos, lagos y depósitos de agua subterránea para sus requerimientos de agua de calidad aceptable para consumo, tareas domésticas, agricultura e industria. Sin embargo, el uso del agua de tales fuentes no es siempre posible debido a la presencia de altas concentraciones de sales y/o microorganismos patógenos. El impacto de muchas enfermedades que sufre la humanidad debido al consumo de agua sin tratar puede ser drásticamente reducido si se suministra agua apta para consumo humano. Además, el rápido crecimiento de la industria, la agricultura y la población en el mundo, ocasiona que exista una demanda cada vez más grande de agua (Mowla y Karimi 1995).

El agua siempre contiene impurezas que son de origen natural o antrópico. Así, la presencia de altas concentraciones de impurezas químicas en las aguas subterráneas, tales como los iones calcio y magnesio (Ca^{+2} y Mg^{+2}) que son constituyentes de origen natural, se debe a la disolución de estos minerales a partir de las rocas del suelo y subterráneas. Sin embargo, la presencia de los compuestos de nitrógeno y nitrógeno amoniacal (NH_4), nitrito (NO_2^-) o nitrato (NO_3^-) en agua subterránea se debe a la contaminación procedente de fertilizantes agrícolas, de residuos líquidos agrícolas y de aguas residuales domésticas o industriales. En cualquiera de los casos estos agentes químicos impiden el uso del agua para consumo humano.

La dureza del agua es causada por la presencia de cualquier catión polivalente pero principalmente Ca^{+2} y Mg^{+2} y en menor medida Fe^{+2} y Mn^{+2} , se suelen asociar con las aguas subterráneas.

Por otra parte, cuando el agua subterránea llega a contaminarse, no puede depurarse por sí misma. Debido a que los flujos de agua freática son lentos y no turbulentos, los contaminantes no se diluyen y dispersan efectivamente. Así mismo, hay poca descomposición por bacterias aeróbicas, porque el agua subterránea está privada del suministro de oxígeno de la atmósfera y tiene poblaciones bastante pequeñas de bacterias aeróbicas y anaerobias degradadoras. La baja temperatura del agua subterránea también hace

más lentas las reacciones de descomposición. Esto significa que se pueden necesitar cientos de miles de años para que el agua subterránea contaminada se libere a sí misma de estos desechos (Miller 1992).

En el suroeste de los Estados Unidos de América, norte de México y otras áreas del mundo (América Latina y África), pequeñas comunidades localizadas en áreas remotas tienen problemas críticos con respecto a suministros adecuados de agua apta para consumo. Estas localidades pueden depender de pozos de agua, de cisternas o de fuentes que son inapropiadas o de calidad marginal.

Algunos problemas específicos en cuanto a la calidad pueden incluir la salinidad excesiva debida a la alta concentración de hierro, calcio, magnesio, manganeso y fluoruros. También por la presencia de metales pesados, así como la contaminación por bacterias o virus y residuos de plaguicidas (herbicidas o fungicidas). En este sentido, la destilación solar es una tecnología que se utiliza para producir agua con características aceptables para consumo a partir de aguas contaminadas y ha sido utilizada en varias partes del mundo por muchos años, ya que puede eliminar sales, bacterias, metales pesados, organismos patógenos, así como plaguicidas (Zachrytz *et al.* 2000). Sin embargo, esta tecnología se restringe a la producción de pequeñas cantidades de agua potable, ya que un destilador con un área superficial de 2 m² proporciona entre 15 y 20 litros de agua diarios, dependiendo de la época del año, la intensidad de la radiación solar, la velocidad del viento, la temperatura ambiental y la altura de la lámina de agua, por lo que se emplea en localidades rurales con pequeña cantidad de habitantes (Foster y Cormier 1999).

En la literatura, pocas investigaciones tratan sobre aspectos químicos tales como la formación de incrustaciones en el evaporador o de capas de sal sobre la salmuera y si lo hacen es de forma muy somera. Si bien en la literatura se han reportado trabajos relacionados con la determinación de los coeficientes de transferencia de calor, balances energéticos, la visualización de la convección del fluido, el análisis numérico para el cálculo de celdas de circulación y sus velocidades, así como el efecto de diferentes parámetros en la producción, tales como intensidad de la radiación solar, temperatura ambiental, ángulo de inclinación del condensador,

velocidad del viento, cantidad inicial de salmuera con o sin aislamiento térmico bajo la charola, adición de colorantes en la salmuera, distancia óptima entre el evaporador y condensador cuando la longitud del destilador es la mitad, área del evaporador, etc. (Dunkle 1961, Lof 1961, Baum 1964, Cooper 1973, Dickinson y Cheremisinoff 1980, Malik *et al.* 1982, Maalej 1991, Porta 1997), entre otros, existe también carencia de información relacionada con la formación de capas de sal sobre la salmuera y de incrustaciones en el evaporador. Así, por ejemplo, uno de los problemas críticos en la operación de los destiladores solares de Puerto Lobos, Sonora, fueron las incrustaciones de sales y el crecimiento de las mismas (Cabanillas *et al.* 1995), a pesar de un adecuado lavado de la salmuera (Cabanillas y Montaña 1995). Asimismo, Armendáriz (1999), menciona que empleando agua subterránea con alto contenido de calcio como afluente en estos sistemas, la formación de incrustaciones en la base del evaporador es un factor limitante en la producción de agua purificada en destiladores solares.

Por otro lado, una de las principales características en la zona de Matehuala es que el agua presentó un alto contenido en sales disueltas. Debido a eso, se formaron rápidamente incrustaciones en la base del evaporador, por lo que fue necesario un servicio de mantenimiento para limpiar tales sales acumuladas. Por esto, se ha recomendado a los usuarios lavar diariamente el destilador con agua (Ojinaga y Foster 2001).

Recientemente, Zachritz *et al.* (2000) mencionan que durante el transcurso del tiempo y especialmente cuando se usa agua con alta concentración de iones en los destiladores, los minerales empiezan a depositarse en la base durante el proceso de destilación. Esto cambia el color de la base de negro brillante a blanco mate. Por lo tanto, la energía solar usada para evaporar el agua no se absorbe eficientemente. Asimismo, señalan que un destilador con gran cantidad de sedimento de sales refleja cerca del 39 % de energía, mientras que una base negra y limpia refleja sólo el 6 %. Este fenómeno afecta en la disminución de la producción en aproximadamente 20 %.

Por otra parte, las cinéticas de precipitación de CaCO_3 , han estado bajo intensa investigación por más de tres décadas, sin embargo, aún existen varios aspectos que necesitan ser investigados. El análisis de la precipitación de calcio con otras sales solubles es un aspecto muy importante, del cual se sabe poco, más aún en agua subterránea, donde existen varios iones en solución (Kladi *et al.* 2000). El efecto de estos en la precipitación y en su cinética es desconocido. Se pueden hacer aproximaciones teóricas me-

dante el uso de sistemas de equilibrio termodinámico entre especies (Parkhurst y Appelo 2001) pero la interrogante es conocer que tan reales serían tales cálculos, especialmente en sistemas donde el polimorfismo es un importante factor, como es el caso del carbonato de calcio (Koutsoukos y Kontoyannis 1984, Xyla *et al.* 1989). Sin embargo, para efectuar el análisis cinético, primero es necesario conocer el comportamiento de la reacción de precipitación del CaCO_3 , con la finalidad de conocer el lapso de tiempo donde la reacción ocurre con mayor rapidez y de ahí, extraer muestras a tiempos regulares hasta obtener suficientes datos y de esta manera, efectuar los cálculos para determinar el orden de la reacción.

PARTE EXPERIMENTAL

Este trabajo de investigación tuvo como objetivo principal comprender el comportamiento de la reacción de precipitación del CaCO_3 en un destilador solar somero a escala experimental, bajo condiciones isotérmicas a 60 °C. En estos experimentos se utilizó agua subterránea como afluente. Se presentan tres tipos de experimentos para conocer la influencia del precipitado previamente formado en el destilador, comparado con el uso de un evaporador limpio de incrustaciones sobre la cantidad de CaCO_3 precipitado. Asimismo se determinan las cantidades precipitadas de la sal a través del tiempo, así como el efecto de la influencia del tiempo de contacto entre la solución y el precipitado. También se presenta un estudio teórico con el programa PHREEQC usando los datos de la composición química del agua subterránea. Por último, se muestra la mezcla óptima de destilado y agua subterránea para elevar el rendimiento, manteniendo la concentración de sales por debajo de los límites permisibles de calidad de agua para consumo humano.

Diseño del prototipo

El prototipo experimental que se muestra en la **figura 1** se basó en un destilador solar de una pendiente que tiene un ángulo de inclinación de 4 grados. El evaporador es de acero inoxidable (0.61 m de largo, 0.32 m de ancho y 0.055 m de altura media), alcanzando un área superficial de 0.195 m². El condensador es vidrio comercial de 3 mm de espesor. El destilador experimental fue calentado con una parrilla eléctrica marca Thermolyne de 0.33 m x 0.61 m con el fin de mantener constante la temperatura en la salmuera. La parrilla y la base del evaporador están aislados por una caja de

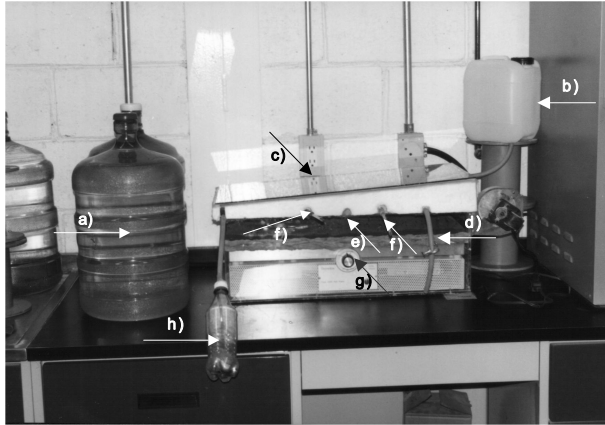


Fig. 1. Esquema del destilador solar experimental. Vista lateral. a) Garrafones con agua subterránea; b) entrada del afluente; c) vidrio; d) manguera de lavado de salmuera; e) orificio de muestreo; f) termómetros; g) control de temperatura y h) receptor del destilado

policarbonato transparente. En cuanto al diseño, las dimensiones (ancho y largo) del prototipo son proporcionales a las empleadas en destiladores solares de campo, esto es 2 x 1 m (Foster y Cormier 1999). En el caso de la altura media d (la distancia entre la base del evaporador y el condensador cuando la longitud es la mitad) fue establecida con base en los estudios efectuados por Porta (1997), en los que encontró la menor distancia d que es posible tener desde el punto de vista constructivo para un destilador solar de una pendiente, al notar un incremento en la velocidad del fluido cuando d disminuye hasta 55 mm, con lo que se obtuvieron las producciones

máximas reportadas. De igual manera encontró que el ángulo más adecuado para el condensador es de 4 grados, suficiente para crear una inestabilidad entre las distintas celdas convectivas porque sólo la periferia del vórtice participa en la transferencia de masa debido a que las partes centrales de los vórtices nunca tocan ni al evaporador ni al condensador. Por esta razón, se utilizó el ángulo de 4 grados en el diseño del prototipo y la distancia entre el condensador y el evaporador fue de 55 mm.

Material de trabajo

En este estudio las concentraciones de los iones en solución son las del agua subterránea de la ciudad de Ojinaga, Chihuahua (misma con la que se alimentaría a los destiladores solares de campo). Por lo tanto, en el experimento sólo varían la temperatura y las condiciones de trabajo.

Esta ciudad está localizada en el noreste del estado de Chihuahua en una zona semi-desértica y tiene las condiciones climáticas ideales para la implementación de la tecnología de destilación solar, ya que en verano las temperaturas fluctúan entre 20 y 50 °C y la intensidad de la radiación solar llega hasta 900 W/m² (Armendáriz 1999)

Las características de la composición química del agua utilizada en estos experimentos se muestran en el **cuadro I**. En el **cuadro II** se muestra la clasificación de la escala de la dureza (Kiely 1999) y se observa que el afluente empleado queda en las clasificación de muy dura.

De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana relativa a límites permitidos de calidad del agua (Secre-

CUADRO I. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL AGUA SUBTERRÁNEA

Parámetro Físicoquímico	Unidades	Resultado (muestra de agua subterránea)	Límites máximos permitidos según la NOM-127-SSA
pH		7.50	6.5 – 8.5
Sólidos totales	mg/L	2036	1000
Conductividad	µmhos/cm	2010	1000
Dureza total	mg/L	682	500
Dureza magnésica	mg/L	75	125
Calcio soluble	mg/L	243 mg/L (607 mg/L como CaCO ₃)	175
Magnesio soluble	mg/L	30 (75 mg/L como CaCO ₃)	125
Alcalinidad total	mg/L	292	-
Sulfatos	mg/L	1025	400
Sodio	mg/L	382	200
Potasio	mg/L	28	-
Fluoruros	g/L	3.0	1.5
Cloruros	mg/L	167	250

CUADRO II. CLASIFICACIÓN DE LA DUREZA

Dureza(mg/L como CaCO ₃)	Descripción
0 - 75	Blanda
75 - 150	Moderadamente dura
150 - 300	Dura
> 300	Muy dura

taría de Salud 1996), se puede observar que los parámetros correspondientes a la conductividad eléctrica, dureza total, calcio soluble, sulfatos, conductividad, sodio y fluoruros sobrepasan el límite establecido. De ahí que sea necesario desalar el agua para la obtención de agua con características aceptables par el consumo humano.

Metodología

De acuerdo con trabajos efectuados por Mc Cracken (1990) y Almanza (1994), la máxima producción de destilado se obtiene empleando una altura de agua no mayor de 1 cm en el evaporador. En este trabajo se utilizan 2 litros de salmuera para cubrir un espesor de 1 cm de altura en este prototipo. Luego, se elevó la temperatura de la salmuera con la parrilla eléctrica, partiendo de la temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura de trabajo. La temperatura de operación fue establecida considerando que la producción importante de los destiladores someros se encuentra entre 50 y 75 °C (Foster y Comier 1999, Zachrytz *et al.* 2000), por lo que la temperatura de trabajo propuesta en este estudio queda dentro de este rango.

Se llevaron a cabo tres tipos de experimentos a condiciones isotérmicas de 60 °C. Cada uno fue repetido 6 veces con el propósito de determinar la confiabilidad de los resultados y obtener un promedio de estos. El primer experimento se llevó a cabo con el evaporador libre de incrustaciones por un periodo de 5 horas. El segundo experimento se llevó a cabo por un periodo de 9 horas en el evaporador con incrustaciones formadas previamente. El tercer experimento se realizó por un periodo de 8 horas, después de 72 horas de contacto entre la solución y la incrustación previamente formada. El lapso de muestreo fue establecido con base en resultados previos obtenidos del grado de avance de la reacción. Por ejemplo, el primer experimento se llevó a cabo con el evaporador libre de incrustaciones por un periodo de 5 horas, dado que en este tiempo la reacción prácticamente concluye. Lo mismo se efectuó con el segundo y el tercer experimento.

Para determinar el avance de la reacción de pre-

cipitación de CaCO₃ a través del tiempo se colectaron muestras de salmuera de 15 ml cada hora. Este volumen se suma al volumen de destilado correspondiente para hacer el balance de calcio precipitado.

Medición de la concentración de calcio

Las muestras de salmuera fueron digeridas con 5.5 ml de HCl concentrado (grado analítico) en la parrilla eléctrica a 65 °C por una hora. Después la solución se llevó a un matraz aforado de 100 ml y se le adicionó 0.3 gr. de KCl a cada una de las muestras. Por último, la concentración de calcio soluble fue medida en un espectrofotómetro de absorción atómica (EAA) y se realizaron tres repeticiones por muestra, de las cuales se obtuvo un promedio de cada una.

Determinación de las cantidades de CaCO₃ precipitado

Tomando en cuenta que el destilado presenta < 1 ppm de calcio soluble se realizó un balance de calcio precipitado mediante la ecuación 1.

$$Ca_p = Ca_i - Ca_t \quad (1)$$

donde Ca_p es la cantidad de calcio precipitado a un tiempo t ; Ca_i es la cantidad inicial de calcio soluble y Ca_t es la cantidad de calcio en solución. El balance de calcio proporciona la cantidad precipitada como calcio iónico, pero este se puede transformar a carbonato de calcio por medio de la ecuación 2, usando el peso molecular del Ca soluble (PM Ca) y del carbonato de calcio (PM CaCO₃).

$$mg \text{ CaCO}_3 = \frac{mg \text{ Ca soluble}}{\frac{(PM \text{ Ca})}{PM \text{ CaCO}_3}} \quad (2)$$

Desviación estándar de los datos experimentales

La desviación estándar media, s_p , para los tres experimentos fue calculada usando la ecuación (3), con los datos de 6 corridas independientes, tal y como se describe en la literatura (Brownlee 1965):

$$\sigma_n = \sqrt{\frac{\sum x^2 - (\sum x)^2 / n}{n}} \quad (3)$$

donde x son datos y n es el número de muestras analizadas. La desviación estándar media de la variación de la concentración de calcio en el afluente, las cantidades remanentes de calcio soluble en la salmuera y las cantidades precipitadas como carbonato de calcio fue de $\pm 2\%$.

Las técnicas empleadas en la fase experimental para la interpretación de los resultados, se muestran a continuación:

Determinación de Ca. La concentración de calcio soluble a través del tiempo fue medida con un espectrofotómetro de absorción atómica marca Avanta GBC, mediante la flama de óxido nitroso-acetileno.

Identificación del precipitado y de los cristales depositados sobre la solución. Para identificar las especies precipitadas y su fase cristalina se utilizó la técnica de difracción de rayos x (DRX), con un difractor Siemens D5000, equipado con un monocromador curvo de grafito que emplea radiación $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, el cual opera a 43 kV y 30 mA.

Morfología del precipitado y de los cristales depositados sobre la solución. La morfología del precipitado y de los cristales depositados sobre la salmuera fueron observadas mediante un microscopio electrónico de barrido (MEB) modelo JEOL JSM5800 LV.

Predicción teórica de los sólidos termodinámicamente más estables. Se empleó el programa de cómputo PHREEQC (Versión 2), el cual está escrito en lenguaje de programación C y está diseñado para desarrollar una amplia variedad de cálculos geoquímicos a bajas temperaturas. Se basa en un modelo de asociación de iones en soluciones acuosas. Para esto se emplearon los datos de la composición química del agua utilizada en este trabajo (**Cuadro I**).

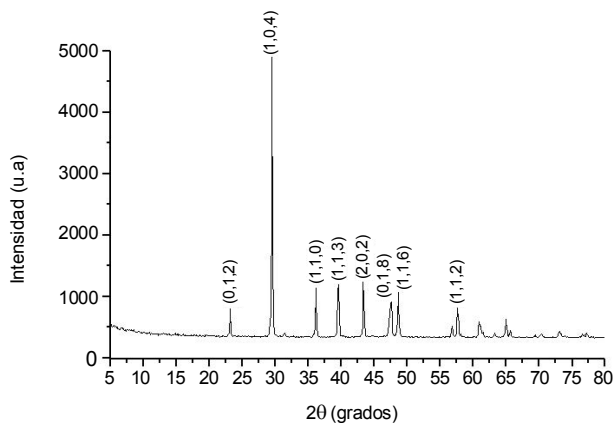


Fig. 2A. Patrón de difracción de rayos X de la calcita

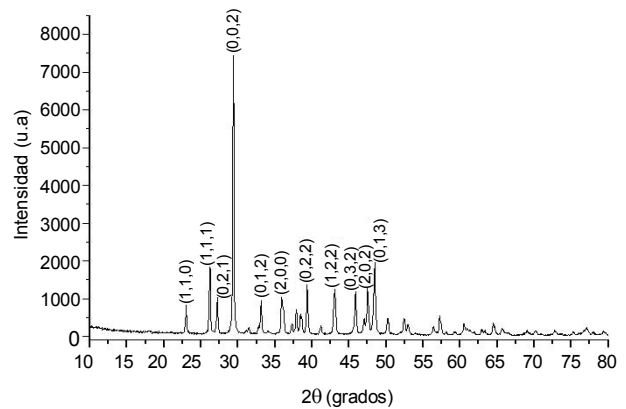


Fig. 2B. Patrón de difracción de rayos X de la aragonita

RESULTADOS

Caracterización del precipitado por DRX

El patrón de difracción que se muestra en la **figura 2a** presenta la fase cristalina de carbonato de calcio correspondiente a calcita. Esta fase aparece tanto en el precipitado que se formó en la base del destilador, como en el depósito sobre la solución y la misma en los tres experimentos (5, 9 y 8 horas). La calcita fue la única fase encontrada en esta investigación. En la **figura 2b** se presenta el patrón de difracción de rayos X de la fase aragonita tomada de Kontoyannis *et al.* (1997), esto con el propósito de mostrar las diferencias entre las fases cristalinas del CaCO_3 .

Morfología de los cristales por MEB

En la **figura 3a** se muestra la micrografía de una muestra de los cristales de calcita depositados sobre la salmuera. En ésta se muestra la nucleación de los cristales en dirección longitudinal. En la micrografía de la **figura 3b** se observan con mayor acercamiento los cristales formados. En los tres experimentos se observó la misma morfología de los cristales. Asimismo, una observación a los cristales en las primeras etapas de la precipitación, mostró la misma morfología y dimensiones de la calcita.

Comportamiento de la precipitación de calcio

Los **cuadros III-V** muestran la variación de la concentración de calcio soluble en la salmuera, las cantidades remanentes de calcio soluble, las cantidades precipitadas como carbonato de calcio y el porcentaje precipitado en cada hora, que se determinó dividiendo la cantidad precipitada en cada hora entre la cantidad precipitada total. Cada cuadro resultó de promediar 6 corridas bajo las mismas condiciones de

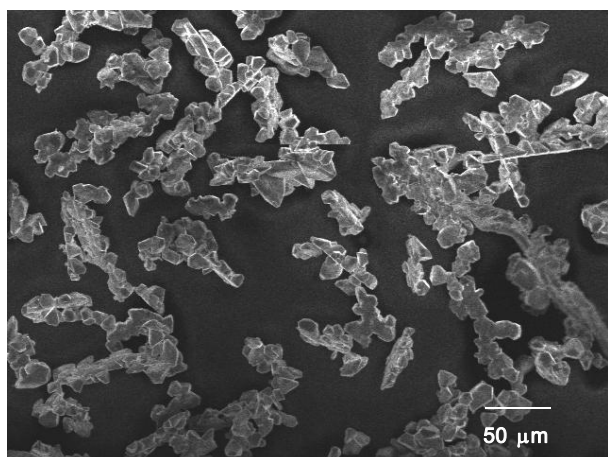


Fig. 3A. Micrografía electrónica de barrido de la formación longitudinal de la calcita

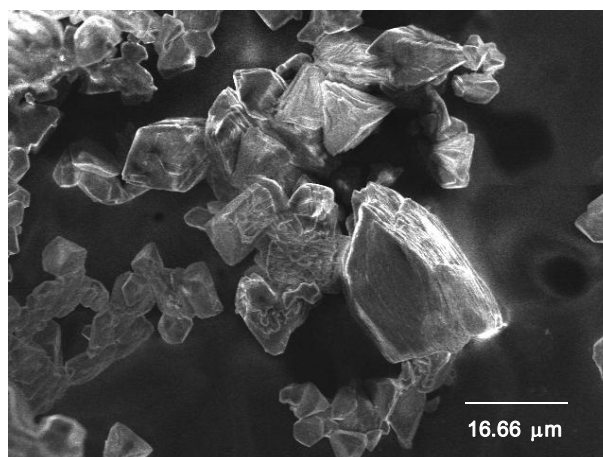


Fig. 3B. Micrografía electrónica de barrido de la nucleación de la calcita

trabajo. Los cálculos de las cantidades precipitadas están en función del volumen total del afluente. Asimismo, se muestran las variaciones de la desviación estándar de los valores obtenidos, los cuales se calcularon en porcentaje de error experimental y con esto se obtuvo la media de cada uno de los experimentos.

Formulación de la mezcla óptima para consumo humano de agua destilada y subterránea

El destilador solar de una pendiente produce agua con muy baja concentración iónica. Un análisis al destilado por espectrofotometría de absorción atómica mostró dureza cálcica < 1 ppm, por lo que se trató de encontrar la mezcla óptima de destilado y agua subterránea (si es higiénica) con la finalidad de aumentar el rendimiento y proporcionarle concentra-

ciones adecuadas de sulfatos, dureza, sodio y fluoruros de acuerdo con la Norma Oficial Mexicana. La mezcla adecuada fue de 70 % en volumen de agua destilada y 30 % en volumen de agua subterránea. El **cuadro VI** muestra los resultados de los análisis físicoquímicos de la mezcla.

DISCUSIÓN

Investigaciones realizadas por Koutsoukos y Kontoyannis (1994), con el programa WATEQ4F diseñado por Ball y Nordstrom (1987), usando agua equivalente a la de mar, demostraron que a temperaturas entre 50 y 90 °C se forma aragonita como única fase cristalina. Por otro lado, Dana (1981) menciona que la aragonita cristaliza a temperaturas por

CUADRO III. RESULTADOS DE LA PRECIPITACIÓN DE CaCO₃ DURANTE 5 HORAS DE OPERACIÓN (4 HORAS A 60 °C) CON EVAPORADOR LIBRE DE INCRUSTACIONES

Muestra	Salmuera (ml)	Destilado (ml)	Total extraído(ml)	Ca Ppm		Ca _t soluble (mg)		Ca _p CaCO ₃ (mg)			% CaCO ₃
				σ _n =	± 2%	σ _n =	± 2%	σ _n =	± 2%		
Ca _i	2000	0	0	243	± 4.86	486.00	± 9.72				
M 1	1942	58	58	242	± 4.84	470.00	± 9.4	40	± 0.8		11.48
M 2	1835	92	165	249.20	± 4.98	457.30	± 9.14	31.75	± 0.63		9.11
M 3	1744	76	256	254.00	± 5.08	443.00	± 8.86	35.80	± 0.71		10.28
M 4	1653	76	347	235.96	± 4.72	390.04	± 7.80	132.40	± 2.64		38.02
M 5	1566	72	434	221.43	± 4.42	346.76	± 6.93	108.25	± 2.16		31.08
						Total		348.20	± 6.96		99.97

Concentración del afluente a tiempo inicial Ca_i, Mt 1= muestra tomada al alcanzar 60 °C (1 hora). Total extraído = destilado + 15 ml de muestra. M2 – M5 = muestras tomadas de la 2a. a la 5a. hora. σ_n = Desviación estándar.

CUADRO IV. RESULTADOS DE LA PRECIPITACIÓN DE CaCO₃ DURANTE 9 HORAS DE OPERACIÓN (8 HORAS A 60 °C) CON INCRUSTACIONES EN EL EVAPORADOR

Muestra	Salmuera (ml)	Destilado (ml)	Total extraído(ml)	Ca Ppm		Ca _s soluble (mg)		Ca _p CaCO ₃ (mg)		% CaCO ₃
				σ _n =	± 2%	σ _n =	± 2%	σ _n =	± 2%	
Ca _i	2000	0	0	243	± 4.86	504	± 10.08			
M 1	1950	50	50	228.30	± 4.56	445.20	± 8.90	102.0	± 2.04	18.95
M 2	1840	95	160	209.13	± 4.18	384.80	± 7.70	151.00	± 3.02	28.06
M 3	1745	80	255	197.55	± 3.95	344.72	± 6.89	100.20	± 2.00	18.62
M 4	1654	76	346	192.00	± 3.84	317.60	± 6.35	67.80	± 1.35	12.60
M 5	1563	74	437	190.00	± 3.80	296.97	± 5.93	51.57	± 1.03	9.58
M 6	1474	74	526	192.00	± 3.84	283.00	± 5.66	34.90	± 0.069	6.48
M 7	1383	75	616	198.30	± 3.96	274.00	± 5.48	22.50	± 0.45	4.18
M 8	1294	75	706	210.66	± 4.21	272.00	± 5.44	3.50	± 0.07	0.65
M 9	1202	77	798	224.75	± 4.49	270.15	± 5.40	4.62	± 0.09	0.85
						Total		538.09	± 10.76	99.97

Concentración del afluente a tiempo inicial Ca_i, Mt 1= muestra tomada al alcanzar 60 °C (1 hora). Total extraído = destilado + 15 ml de muestra. Total extraído= destilado + 15 ml de muestra. M 2 – M 9 = muestras tomadas de la 2a. a la 9a. horas. σ_n = Desviación estándar.

debajo de los 90 °C y que por arriba de ésta, se forma calcita. Lo anterior concuerda con los resultados encontrados por Koutsoukos y Kontoyannis (1994). De acuerdo con lo anterior, en este trabajo también se realizó un estudio teórico con los datos de la composición química del **cuadro I** para predecir los sólidos termodinámicamente más estables mediante el programa de cómputo PREEQC (Versión 2) diseñado por Parkhurst y Appelo (2001) y se encontró calcita, aragonita y fluorita. Es importante señalar que los precipitados de las fases cristalinas que se obtienen dependen fuertemente de la composición química afluente. Sin embargo, experimentalmente, en este

trabajo se encontró únicamente calcita como precipitado tanto en la incrustación como en los cristales depositados en la solución, tal como se muestra en el patrón de difracción de rayos X de la **figura 2a**. Asimismo, en un estudio anterior, pero a temperatura de 75 °C (Armendáriz 2001) utilizando el mismo afluente de la presente investigación, se encontró la misma fase y morfología del CaCO₃.

El hecho de que la calcita se deposite sobre la solución es un problema desde el punto de vista de la eficiencia, debido a que en operación real (utilizando energía solar como fuente de energía), la reflectividad de la radiación solar comienza aún antes de llegar al

CUADRO V. RESULTADOS DE LA PRECIPITACIÓN DE CaCO₃ DURANTE 8 HORAS DE OPERACIÓN (7 HORAS A 60 °C), DESPUÉS DE 72 HORAS DE CONTACTO ENTRE LA SOLUCIÓN Y LA INCRUSTACIÓN

Muestra	Salmuera (ml)	Destilado (ml)	Total extraído(ml)	Calcio Ppm		Ca _s soluble(mg)		Ca _p CaCO ₃ (mg)		%CaCO ₃
				σ _n =	± 2%	σ _n =	± 2%	σ _n =	± 2%	
Ca _i	2000	0	0	243	± 4.86	486	± 9.72			
M 1	1950	50	50	168.45	± 3.72	328.47	± 6.57	393.82	± 7.87	83.48
M 2	1848	87	152	172.82	± 3.45	319.37	± 6.38	22.75	± 0.45	4.82
M 3	1767	81	233	176.67	± 3.53	312.17	± 6.24	18.00	± 0.36	3.81
M 4	1673	79	327	182.43	± 3.64	305.27	± 6.10	17.25	± 0.34	3.65
M 5	1579	79	421	190.45	± 3.80	300.72	± 6.01	4.55	± 0.09	0.96
M 6	1485	79	515	198.30	± 3.96	294.47	± 5.88	6.25	± 0.12	1.32
M 7	1389	81	611	207.75	± 4.15	288.56	± 5.77	5.91	± 0.11	1.25
M 8	1291	83	709	221.05	± 4.42	285.37	± 5.70	3.19	± 0.06	0.67
						Total		471.72	± 9.43	99.96

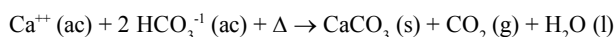
Concentración del afluente a tiempo inicial Ca_i, M 1= muestra tomada al alcanzar 60 °C (1 hora). Total extraído = destilado + 15 ml de muestra M 2 – M 8= muestras tomadas de la 2a. a la 8a. hora. σ_n = Desviación estándar

CUADRO VI. RESULTADOS DE LOS ANÁLISIS FISCO-QUÍMICOS DE LA MEZCLA DE DESTILADO Y DE AGUA SUBTERRÁNEA

Parámetros analizados	Mezcla 70-30
pH	6.97
Alcalinidad total (mg/L)	97.50
Dureza total	218.90
Dureza cálcica	195.80
Sulfatos	226.16
Cloruros	58.50
Sodio	115.00
Fluoruros	0.45
Conductividad eléctrica(μmhos/cm)	784

fondo del evaporador. Esto, aunado a la formación de incrustaciones en el fondo del evaporador, ocasiona que se disminuya considerablemente la absorción de la radiación en la base del evaporador.

La solución al inicio del experimento presenta un pH de 7.2 y de acuerdo con Snoeynik (1995), a este pH la especie aniónica predominante son los bicarbonatos (HCO_3^{-1}). Al aumentar la temperatura de la salmuera se altera el equilibrio y reaccionan los iones calcio con los bicarbonatos de acuerdo con la siguiente ecuación química:



Cuando el evaporador está libre de incrustaciones (experimento 1, **Cuadro III**), la cantidad total precipitada como carbonato de calcio es de 348.20 mg, de los cuales, el 11.48 % se forma al alcanzar la temperatura de trabajo (60 °C), es decir, en la primera hora de tratamiento térmico. A la segunda hora de operación se alcanza el 20.59 % de la reacción. Como se muestra en el **cuadro III** la mayor cantidad de precipitado se presenta entre la segunda y la cuarta horas de operación. Al término del experimento el 28 % de los iones totales de calcio reaccionaron.

En el experimento 2 (**Cuadro IV**), se muestra que en total se formaron 538.09 mg de CaCO_3 , de los cuales 253 mg (47 %), precipita después de la segunda hora de tratamiento térmico, por lo que se sugiere que la reacción de precipitación entre el calcio y los bicarbonatos es rápida. La mayor parte de la reacción sucede hasta la séptima hora, sin embargo, la reacción prosigue hasta el final del tratamiento térmico. Al final del experimento reacciona el 44.25 % del total de los iones de calcio.

A diferencia de los resultados obtenidos a 75 °C (Armendáriz 2001), donde la reacción se estabiliza a la tercera hora de tratamiento, en este trabajo a 60 °C,

la reacción continúa por lo menos hasta el término del experimento.

En el experimento 3 (**Cuadro V**), se muestra el promedio de los resultados del experimento a 72 horas de contacto entre la solución y el precipitado. Se observa que el 83.48 % del CaCO_3 precipita justo al alcanzar la temperatura de operación, esto es, una cantidad de 393.82 mg de CaCO_3 . Sin embargo, la reacción se estabiliza hasta la sexta hora de operación. En este caso, el 38.82 % de los iones de calcio totales reaccionaron hasta el término del experimento.

La cantidad total precipitada de CaCO_3 de los experimentos sin incrustaciones (**Cuadro III**) fue de 348.20 mg, mientras que en el experimento con precipitado en el evaporador (**Cuadro IV**) la cantidad de CaCO_3 fue de 472.57 mg para el mismo tiempo de operación (5 horas), por lo que la cantidad aumentó aproximadamente en un 35.71 %, atribuyendo este incremento a la formación de los primeros cristales en el fondo del evaporador, los cuales actúan como semillas de crecimiento. En las corridas de las pruebas sin precipitado en el evaporador (**Cuadro III**), sólo el 28.65 % de los iones totales reaccionaron, mientras que en los experimentos con incrustaciones (**Cuadro IV**), reacciona el 38.89 %, aumentando en un 10.23 % la cantidad de iones de calcio totales reaccionan para el mismo tiempo de operación.

Comparando los experimentos 2 y 3 se observa una diferencia importante en las cantidades precipitadas de CaCO_3 . En el experimento 2 se forman 102 mg de CaCO_3 justo al alcanzar los 60 °C, es decir en la primera hora, mientras que en el experimento 3, se forman a este mismo tiempo 393.82 mg de CaCO_3 , esto es, un incremento de 291.82 mg. Con esto se demuestra que el porcentaje mayor de la reacción de precipitación, se lleva a cabo a temperatura ambiente, ya que el efecto del contacto entre la solución y el precipitado durante 72 horas es más importante en la precipitación del CaCO_3 que la temperatura isotérmica de 60 °C.

Estos resultados muestran que la precipitación de CaCO_3 sucede rápidamente y se acelera por acción de los cristales aún sin tratamiento térmico, por lo que debe buscarse una alternativa de solución al problema de la formación de incrustaciones en el evaporador.

Por otra parte, es necesario que el agua contenga cierta cantidad de iones disueltos para satisfacer las necesidades corporales de sales, sobre todo en la época de primavera-verano, cuando las temperaturas en la región oscilan entre 30 y 50 °C. En tal

caso, las temperaturas altas ocasionan pérdida de sales, lo que provoca deshidratación, debilidad muscular y fatiga, entre otros problemas de salud. En este sentido, se recomienda mezclar el agua destilada con agua subterránea (si es higiénica) en una relación de 70 % de volumen de destilado con 30 % de volumen de agua salada para incrementar el rendimiento de agua con características aceptables para consumo humano. En este caso los parámetros de dureza total, dureza cálcica, sulfatos, cloruros, sodio, fluoruros y conductividad eléctrica (mostrados en el **Cuadro VI**), quedan dentro de los límites permitidos de calidad de agua para consumo. No obstante, para mayor seguridad, se deberá agregar cloro al agua mezclada para eliminar en lo posible la contaminación por manejo. Para esto, es suficiente agregar de 0.5 a 1.0 ml de hipoclorito de sodio a un garrafón de 20 litros. Lo anterior puede beneficiar a pequeñas comunidades alejadas de la ciudad que carecen de agua potable, pero cuentan con pozos de agua con alto contenido de minerales y las condiciones climáticas idóneas para la instalación de destiladores solares, como es el caso de Ojinaga, Chihuahua.

CONCLUSIONES

En los tres experimentos de 60 °C se encontró solamente CaCO_3 en el precipitado. La única fase cristalina formada fue calcita.

En las dos primeras horas de operación se formó la mayor cantidad de CaCO_3 ; esto es, en el experimento 1 se formaron 71.75 mg, en el experimento 2 precipitaron 253 mg y en el experimento 3 416.57 mg, por lo que se sugiere que la reacción es rápida.

En este tipo de afluente la reacción entre los iones Ca^{++} y los HCO_3^{-1} , se lleva a cabo en mayor porcentaje a temperatura ambiente, ya que el efecto del contacto entre la solución y el precipitado durante 72 horas (tercer experimento), es más importante en la precipitación del CaCO_3 que la temperatura isotérmica de 60 °C.

En el experimento 2 la reacción de precipitación de CaCO_3 no se estabiliza en 9 horas de tratamiento térmico, mientras que en el experimento 3, se estabiliza hasta la sexta hora.

Los experimentos demuestran que se puede seleccionar la precipitación de calcita a 60 °C.

La mezcla de 70 % de volumen de destilado con 30 % de agua subterránea incrementa el rendimiento, manteniendo la calidad adecuada para consumo humano.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la asistencia técnica de Silvia Miranda, Miriam Moreno, Obed Chimal, Luis de la Torre, Hilda Esparza, Armando Reyes, Luis Fernando Licón y Enrique Torres para la realización de este estudio.

REFERENCIAS

- Almanza R. y Muñoz F. (1994). *Ingeniería de la energía solar*, El Colegio Nacional, México D. F, 163 p.
- Armendáriz S.I. (1999). Desalinización de agua subterránea con alto contenido iónico, mediante un sistema piloto de destilación solar. En: *Congreso de Investigadores del Estado de Chihuahua*. SEP- CONACYT. Chihuahua, México, Vol 8, pp. 167-172.
- Armendáriz R.S.I., Alonso G., Bautista R., Foster R. y Koutsoukos P. (2001). Behaviour of salts precipitation in a single solar basin distiller. En: 2001 Solar World Congress. Biennial Congress of International Solar Energy Society, Adelaide, Australia. Wysaman and WWS Charters. Vol. 2, pp. 871-876.
- Ball J.W. y Nordstrom D.K. (1987). WATEQ 4F. Program for calculation of species concentration in seawater. USGS: Washington, DC,
- Baum V. A. y Bairanov R. B. (1964). Heat and mass transfer process in solar stills of the heat-box type. *Solar Ener.* 8, 78-64.
- Cabanillas R.E. y Montaña J. (1995). Seguimiento técnico de la planta desaladora solar de Puerto Lobos. En: Reporte Técnico (Grupo de Energía). División de Ingeniería, Universidad de Sonora, Hermosillo.
- Cabanillas R.E. y Montaña J. (1995). Planta de destilación solar en Puerto Lobos, Sonora. En: Memorias del XIX Congreso de ANES, La Paz, Baja California. Vol. 19. pp 47-55.
- Cooper P.I. (1969). Digital simulation of transient solar still processes. *Solar Ener.* 12, 313-331.
- Cooper P.I. (1973). The maximum efficiency of single effect solar stills. *Solar Ener.* 15, 205-217.
- Dana W. y Ford E. (1981). *Tratado de mineralogía*. CECSA, México, 560 p.
- Dickinson W.C. y Cheremisinoff P.N. (1980). *Solar energy technology handbook*. American Section of the International Solar Energy Society, Nueva York, 208 p.
- Dunkle R.V. (1961). Solar water distillation: the roof type still and a multiple effect diffusion still. En: *International Heat Transfer Conference*, Boulder, CO, Vol. 5, pp. 895-902.
- Foster R.E. y Cormier M. (1999). Solar still construction and operation manual. El Paso Solar Energy Association.

- Texas State Energy Conservation Office. El Paso, Texas.
- Brownlee K. (1965). *Statistical theory and methodology in science and engineering*. Wiley, Nueva York, 590 p.
- Kiely G. (1999). *Ingeniería ambiental. Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión*. Mc Graw Hill/ Interamericana de España, S. A. U, Madrid, 602 p.
- Kladi A., Pavlos G., Kepletsanis P.G., Ostvold G. Kontoyiannis G. y Koutsoukos P. (2000). Crystal growth of calcium carbonate in seawater. The effect of temperature and of the presence of inhibitors. En: *Advances in crystal growth inhibition technologies*. (A. Kluwer, Ed.). Academic/Plenum Publishers, Nueva York, Vol. 13, pp. 85-106.
- Kontoyannis G.C., Orkoulas G.M. y Koutsoukos P. (1997). Quantitative analysis of sulfated calcium carbonates using Raman spectroscopy and X-ray power diffraction. *Analyst*. 122, 33-38.
- Koutsoukos P. y Kontoyannis C. (1984). Precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 80, 1181-1192.
- Koutsoukos P. y Spanos N. (1998). Kinetics of precipitation of calcium carbonate in alkaline pH at constant supersaturation. spontaneous and seeded growth. *J. Phys. Chem.* 102, 6679-6684.
- Lof G. O.G., Eibling J.A. y Bloemes J.W. (1961). Energy balances in solar distillers. *AIChE J.* 7, 641-649.
- Maalej A.Y. (1991). Solar still performance. *Desal.* 82, 207-219.
- Miller T. (1992). *Ecología y medio ambiente*. Grupo Editorial Iberoamericano, Barcelona, 687 p.
- Malik M.A.S., Tiwari G.N., Kumar A. y Sodha M.S. (1982). *Solar distillation*. Pergamon Press, Oxford.
- McCracken H. (1990). Distillate production of a simple direct solar still. *SunWorld*. 14, 83-87.
- Mowla D. y Karimi G. (1995). Mathematical modelling of solar stills in Iran. *Solar Ener.* 55, 389-393.
- Ojinaga L. y Foster R.E. (2001). Experiencias en el uso de destiladores solares en San Luis Potosí y Chihuahua, México. En: *Memorias del XXV Congreso de ANES*, San Luis Potosí, México.
- Parkhurst D. y Appelo C.A.J. (2001) PHREEQC. Version 2. A Computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations.
- Porta M.A. (1997). Mecanismos de Transferencia en Destiladores Solares Someros. Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería, UNAM.
- Secretaría de Salud (1996). Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA-1996. Diario Oficial de la Federación.
- Snoeyink V.L. y Jenkins D. (1995). *Química del agua*. Limusa, México, 183 p.
- Thomas E. K. (April 1997). Overview of village scale, renewable energy powered desalination, Internal Report of National Renewable Energy Laboratory (NREL). Merrifield, VA.
- Xyla A., Klepetsanis P. y Koutsoukos P. (1989). Calcium carbonate-calcium sulfate scale formation at elevated temperatures. *Corr. Paper No.* 177.
- Zachritz H., Mimbela L., Polka R., Stevens K., Cisneros L., Floyd H. y Hanson A. (2000). Application of solar stills for drinking water in border colonias. SWTDI-NMSU, EDA Project No. 08-39-03086, Austin, Texas.